

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA POROSA
DE CATALIZADORES A BASE DE V_2O_5

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a n

RAMIRO A. TERAN FLORES

FELIPE DE JESUS OLMOS GARCIA

México, D. F.

1973



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.

CLAS _____
ASO TCSA
FECHA 1973
DIA Mit 20 **4**



AL MAESTRO MARTIN HERNANDEZ LUNA.

CUYA VALIOSA AYUDA Y COLABORACION
HIZO POSIBLE EL DESARROLLO DE ESTE
TRABAJO.



A LA MEMORIA DE MI MADRE

A MI PADRE

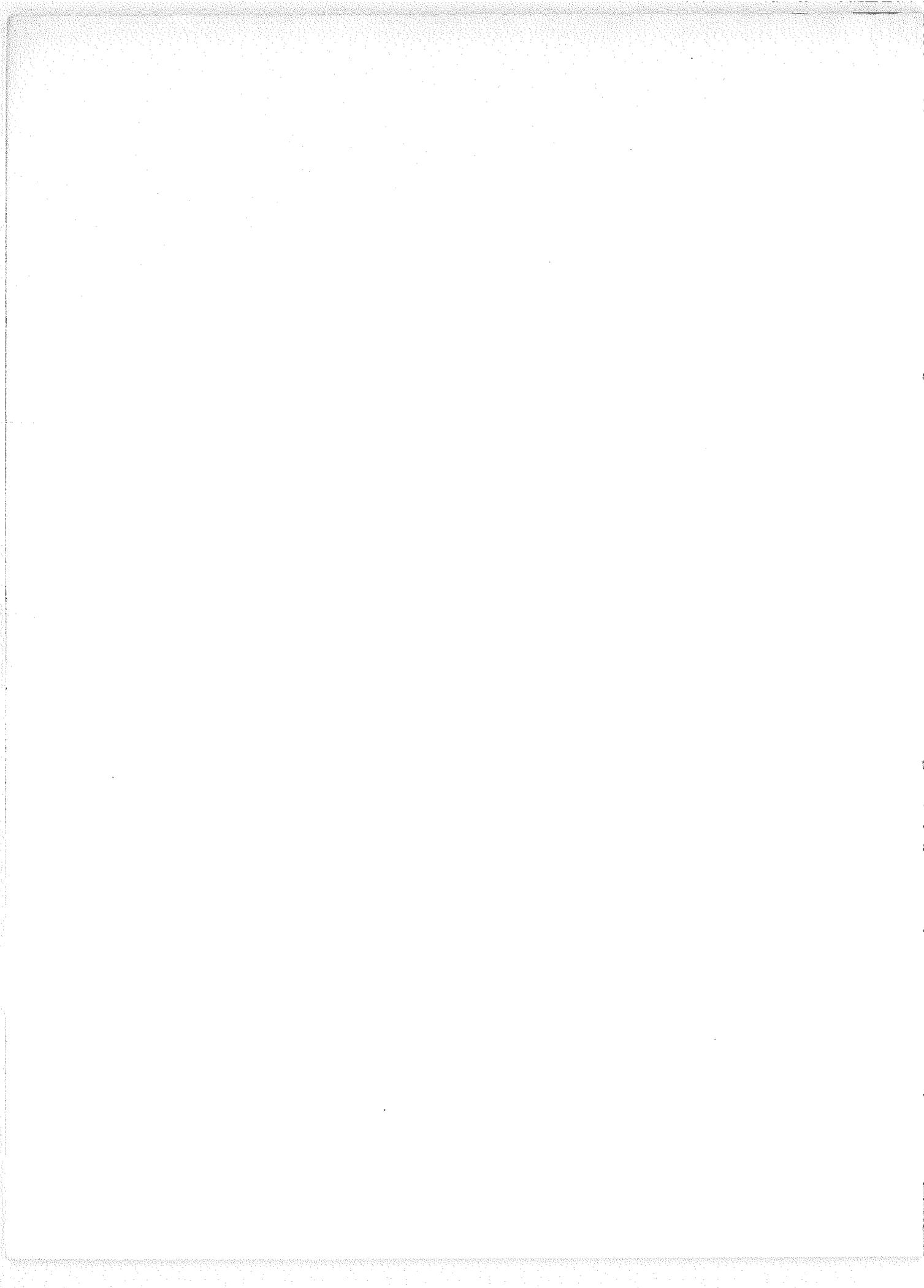
A MIS HERMANOS



A MIS PADRES :

MARGARITA

Y ARISTEO



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE

ING. ENRIQUE GARCIA LOPEZ.

VOCAL

ING. MAYO MARTINEZ KAHN.

SECRETARIO

DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA.

1er. SUPLENTE

ING. FELIPE KELLER TORRES.

2do. SUPLENTE

ING. MANUEL F. RUBIO ARROYO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

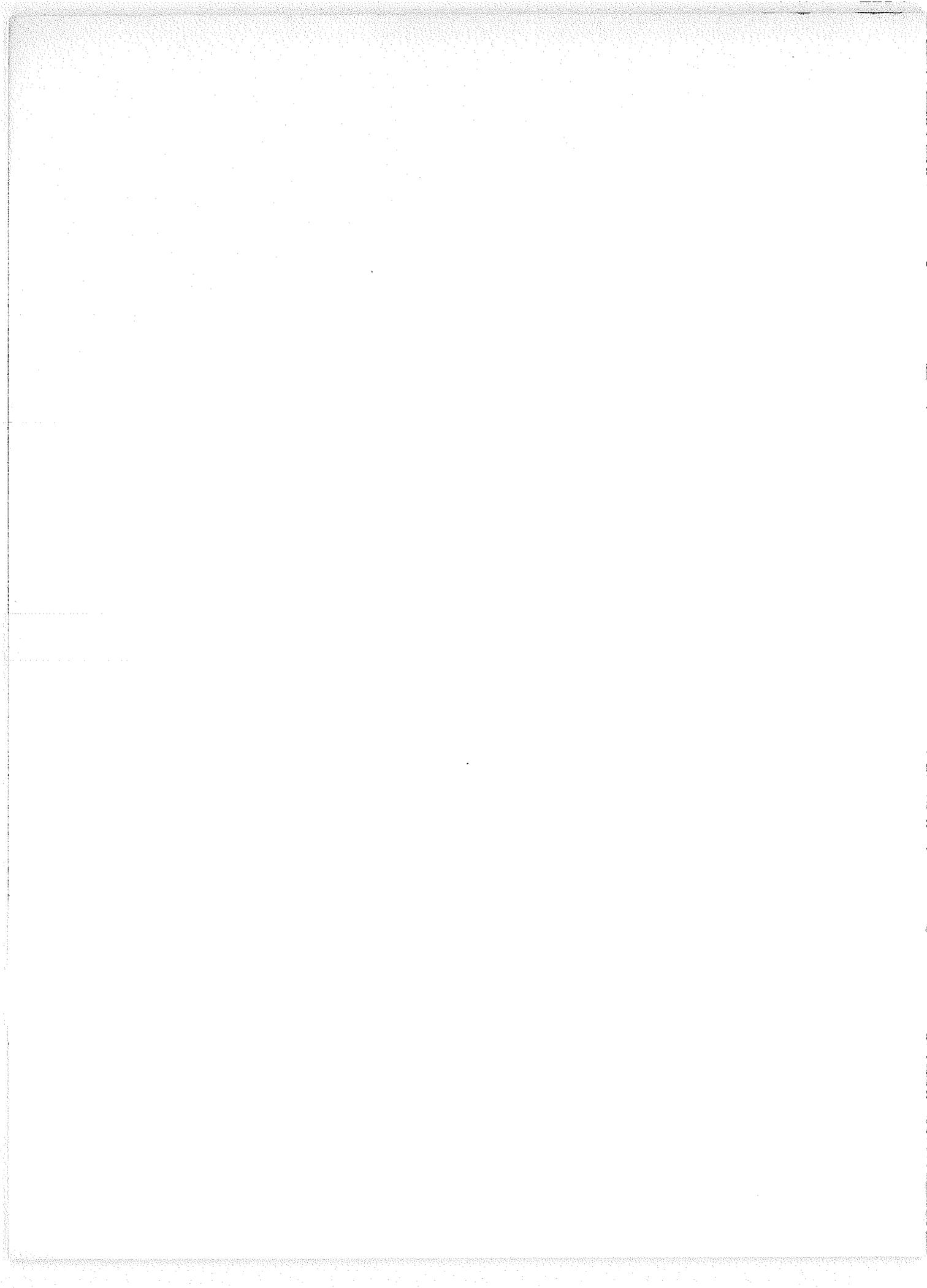
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA.

NOMBRE DE LOS SUS:ENTANTES:

FELIPE DE JESUS OLMOS GARCIA .
RAMIRO A. TERAN FLORES.

ASESOR DEL TEMA

DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA.



I N D I C E

INTRODUCCION

CAPITULO I.- ASPECTO TEORICO.

- 1.1 Descripción de estructura porosa.
- 1.2 Métodos para la determinación de la estructura porosa.
- 1.3 Catalizadores de V_2O_5 para la oxidación del SO_2 . Soportes , fases activas utilizadas.
- 1.4 Trabajos realizados donde se pone de manifiesto la existencia de la capa líquida.
- 1.5 Difusión en la estructura porosa de un sólido catalizador.
- 1.6 Difusión en la capa líquida.

CAPITULO II.- CONSTRUCCION DEL BET ESTATICO.

- 2.1 Descripción
- 2.2 Funcionamiento.

CAPITULO III.- ASPECTO EXPERIMENTAL.

- 3.1 preparación de los catalizadores.
- 3.2 Determinación de la superficie específica de algunos soportes y catalizadores.
- 3.3 Determinación de la estructura prosa de algunos soportes catalizadores, incluyendo sus isothermas de Adsorción-Desorción.

CAPITULO IV.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS.

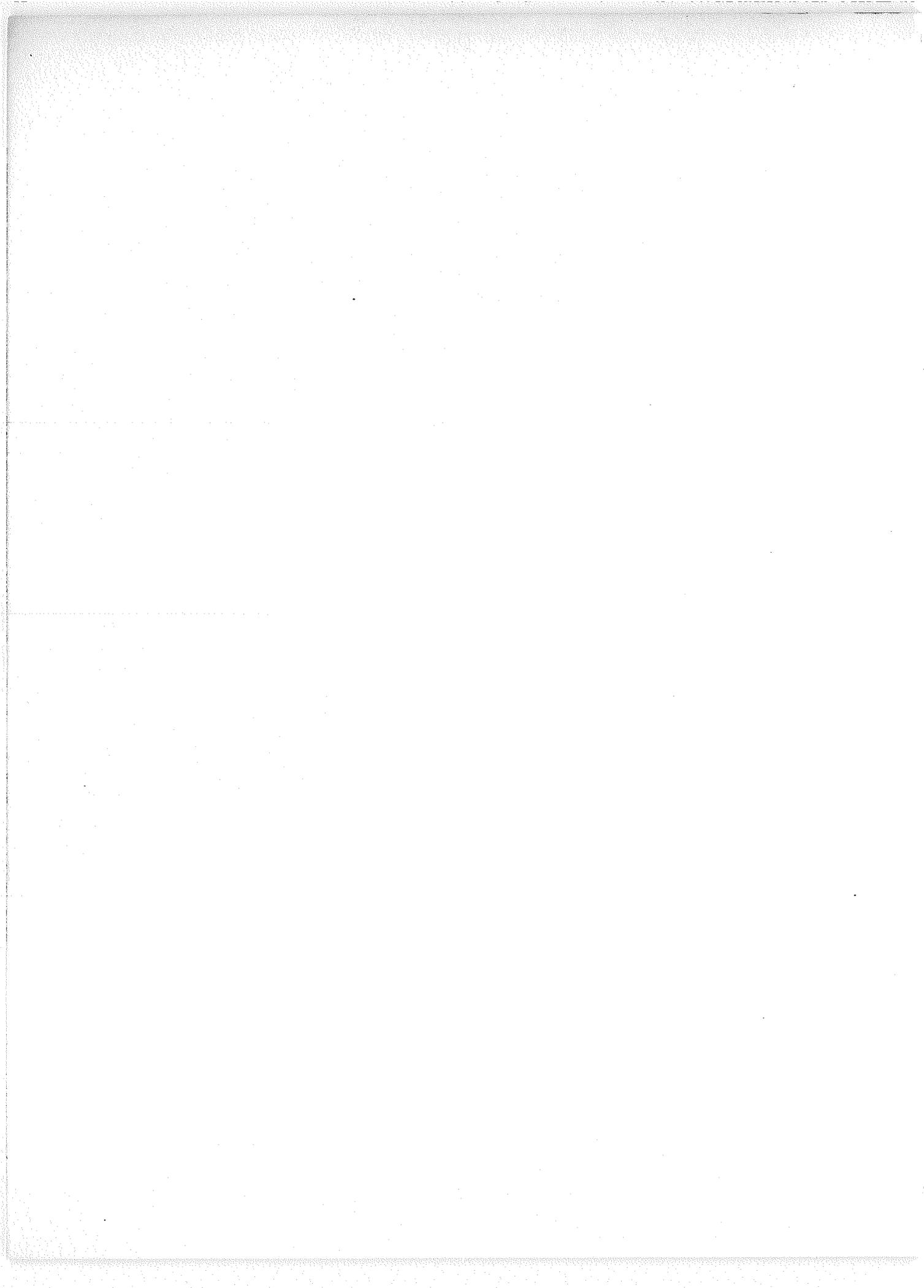
- 4.1 Gráficas para determinar la superficie de los sólidos.
- 4.2 Isothermas de Adsorción-Desorción.
- 4.3 Gráficas de distribución de tamaño de poro.

CAPITULO V.- SIMULACION DE LA REACCION CATALITICA DE OXIDACION DEL- SO_2 .

- 5.1 Establecimiento del modelo.
- 5.2 Resultados de la simulación.
- 5.3 Discusión y conclusión de los resultados.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.



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

En los últimos treinta años, los datos proporcionados por la adsorción física, principalmente de gases sobre sólidos a baja temperatura, han venido desempeñando un papel cada vez más importante en el conocimiento sobre la textura de catalizadores sólidos.

La función más importante de un catalizador consiste en proporcionar un camino con una energía de activación menor que la de aquel que seguiría una reacción química no catalizada. Esto significa que el catalizador sólido debe su actividad a la presencia de una superficie catalíticamente activa, en una fase líquida ó gaseosa. De aquí que se trate, con el fin de conseguir los mejores resultados, de obtener generalmente la mayor superficie por unidad de volumen o peso de catalizador.

Sin embargo, no cabe esperar una relación lineal entre la actividad catalítica y la superficie del catalizador; sino únicamente en el caso en el que la velocidad de reacción esté determinada por la reacción misma (que los fenómenos difusionales y de transferencia de calor involucrados en el proceso heterogéneo, sean despreciables).

De cualquier manera, la determinación de la superficie específica, es esencial en la reproductibilidad de la preparación y comparación sistemática de catalizadores.

Otras aplicaciones prácticas desprendidas del conocimiento del área de los sólidos catalíticos, son las siguientes:

- Predicción del envenenamiento de los catalizadores.- Si debido

al uso continuo, la actividad decrece más rápidamente que la superficie, se puede sospechar que se trata de un envenenamiento; mientras que si la disminución en la actividad es concomitante con la de la superficie, es señal de una desactivación térmica (modificación de la textura del catalizador).

- Estimación de la eficacia de soportes y promotores.- Un soporte o un promotor pueden incrementar la actividad catalítica por unidad de superficie disponible para la adsorción.

Por estas razones, es necesario disponer de métodos confiables para determinar el área de un sólido. Entre los existentes basados en la adsorción de gases a baja temperatura, tenemos: El método del punto "B", el de Harkins y Jura, el procedimiento de Askey y Feachem y el de Brunauer, Emmett y Teller, el cual, dice Herman E. Ries Jr.: Ha venido a ser un factor importante en la transición de un arte a una ciencia, en lo que respecta a preparación de catalizadores.

No es propósito de este trabajo la descripción detallada de estos métodos, ya que su desarrollo se encuentra extensamente presentado en la literatura adecuada; baste mencionar que el adoptado en el presente trabajo para la determinación del área específica de catalizadores y soportes será el desarrollo por Brunauer, Emmett y Teller, (30).

Por otra parte, es obvio que las cuestiones concernientes a la difusión, hacia y dentro del sistema poroso del catalizador, son importantes. En los estudios en los que se considere el mecanismo de las reacciones catalíticas, debe ponerse especial atención a la for-

ma y el tamaño de los poros, así como en la evaluación de las eficiencias de los catalizadores.

Debemos distinguir la diferencia existente entre la difusión en poros cilíndricos, poros de forma rectangular o esférica, ya que de aquí podemos concluir que la eficiencia de un catalizador estará determinada por su textura.

Como ya se mencionó, la superficie específica por sí sola, no es suficiente para caracterizar a un catalizador. Para estudiar la accesibilidad de los reactivos a la superficie de un sólido, es necesario conocer la forma y dimensiones de los poros.

A este respecto, la adsorción de gases a baja temperatura, nos provee también de valiosa información.

En el presente trabajo, se determinará la estructura porosa de algunos catalizadores y soportes, incluyendo la superficie específica de cada uno, por medio de la adsorción de gas nitrógeno a su temperatura de ebullición de -195.8°C .

Cabe citar que los catalizadores estudiados aquí son los empleados para la oxidación del SO_2 a base de pentóxido de Vanadio. Estos catalizadores bastante utilizados en la industria, para producir ácido sulfúrico, presentan la particularidad de que su compuesto activo pasa al estado líquido en las condiciones de trabajo.

El compuesto activo de estos catalizadores es una mezcla fundida de pentóxido de vanadio en piro-sulfato de potasio. El potasio puede ser sustituido por otros metales alcalinos, excepto el litio que no forma piro-sulfatos. Esta mezcla se encuentra distribuida sobre un so

porte poroso e inerte, el cual puede ser sílica gel, aluminosilicatos y tierras diatomitas. La estructura porosa de estos soportes se modifica por la presencia de la fase líquida y también por la temperatura.

Respecto a la estructura de los catalizadores de vanadio, esta se ve afectada por el método de preparación. Es decir, en el proceso de elaboración existen variables independientes cuyo cambio afecta, de manera importante, la estructura porosa de los catalizadores producidos.

Así, por ejemplo, en partículas catalíticas obtenidas por mezclado, la estructura porosa está determinada por la sílica gel inicial, la concentración del compuesto activo y por el contenido de humedad. Por consecuencia, dependiendo de la naturaleza de la sílice gel inicial, la temperatura de secado, contenido de componente activo y de la cantidad de humedad, tendremos estructuras homoporosas o bidispersas y menores o mayores superficies específicas.

En la fase final del trabajo, se lleva a cabo una simulación de la reacción de oxidación del dióxido de azufre, en el interior de la partícula catalizadora, tomando en consideración la difusión ordinaria y tipo Knudsen en los poros, y la difusión a través de la capa líquida formada cuando la fase activa se funde, a la temperatura de trabajo.

Mediante el modelo de interpretación propuesto, se hace un análisis de la sensibilidad de algunas propiedades del catalizador sobre su actividad, dando así oportunidad al establecimiento de ciertos criterios para la preparación de este catalizador sólido soportado.

C A P I T U L O I

1.1 ESTRUCTURA POROSA.

Todo sólido poroso posee una conformación interna especial que lo distingue de los demás sólidos. Esta forma singular de su estructura interna la proporciona el tamaño, la forma y la distribución de los poros.

Como la gran mayoría de los poros presentes en un sólido tiene forma irregular, es decir, no geométrica, para su estudio se han adoptado formas idealizadas, tales como cilindros, esferas, conos o los llamados poros en forma de botella.

Aunque los poros no presentan un tamaño uniforme a través del sólido, sino que sus dimensiones varían en intervalos muy amplios (van desde aquellos que pueden apreciarse a simple vista, 10^6 Å de diámetro, hasta aquellos cuyos diámetros están entre 4 y 5 Å) puede obtenerse, no obstante, una distribución de dicha variación.

precisamente una de las finalidades de las experimentaciones de este trabajo, es la construcción de gráficas que muestran la distribución del tamaño de los poros de algunos catalizadores y soportes.

Es obvio que los poros grandes contribuyen muy poco a la superficie total del material. Por ejemplo, Wicke(44) estimó que la superficie proporcionada por poros de 20 Å de diámetro promedio en una muestra de carbono, es de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la superficie contribuida por un volumen practicamente igual de poros con 20000 Å de diámetro promedio es solamente 1.7 M^2 por gramo. Claro que esta rela---

ción de contribución a la superficie por poros grandes y pequeños - variará de un material a otro, dependiendo de la distribución de tamaño de poro.

Aunque los poros grandes o macroporos, radios mayores de 100 Å (38), contribuyan pobremente a la superficie total, desempeñan una función muy importante como arterias distribuidoras a poros más pequeños (radios menores de 100 Å (38) microporos). La velocidad de adsorción está íntimamente ligada a la velocidad de difusión de los reactantes dentro de los poros, y esta última es gobernada en parte, por la cantidad y la distribución del tamaño de los macroporos.

A este respecto, técnicas tales como rayos X, y difracción electrónica, proporcionaban información, a escala atómica, sobre la estructura de un sólido. Posteriormente, se han desarrollado una serie de técnicas nuevas, entre las cuales descuellan las de adsorción de gases a baja temperatura y que provee información sobre la estructura física de catalizadores. Estas últimas técnicas han mostrado que los catalizadores sólidos, en general, contienen una red de poros finos interconectados, la cual es, como ya dijimos antes, constituyente de la actividad catalítica.

La alta porosidad en los catalizadores, aparece debido a varios procedimientos de preparación.

Los mecanismos más importantes por medio de los cuales se produce la porosidad, son los siguientes:

a).- En catalizadores precipitados, se forma primero el precipitado como partículas diminutas, las cuales se congregan para dar una

masa porosa. Las partículas iniciales están relativamente cementadas entre sí, viniendo a ser los poros resultantes, el espacio entre estas partículas primarias. Un ejemplo de este método es la sílice gel.

b).- Un segundo factor es la eliminación de agua u otro compuesto bajo la acción del calor. La descomposición térmica de varios compuestos como hidróxidos, hidratos o carbonatos, puede desalojar uno de los productos de disociación. Si el compuesto formado sinteriza en conjunto, el producto sólido resultante de esta descomposición -- puede ser compacto; sin embargo, la sinterización es frecuentemente despreciable y de este modo se obtiene una red de capilares.

Así tenemos que la combustión del hidrato de alúmina o de la sílice gel fresca, causa un marcado reacomodo de la estructura sólida, lo cual produce una gran superficie.

c).- Por medio del ataque químico, para remover ciertos constituyentes. Así por ejemplo, catalizadores de óxido de fierro en su forma de magnetita (Fe_3O_4), para síntesis de amoníaco, son no-porosos antes de la reducción; pero después de reducirlos con hidrógeno, se produce la porosidad y una gran superficie específica.

El carbón activado, de inmensa superficie interna ($500-1500 \text{ m}^2/\text{g}$) se obtiene por el ataque corrosivo de vapor y/u oxígeno a altas temperaturas sobre estructuras vegetales o coke.

d).- Otro método es por sublimación de sales inorgánicas o metales, y la consecuente condensación sobre el sustrato, tales como vidrio o cuarzo; lo cual puede conducir a la forma de estructuras con gran superficie específica.

Por último, es de interés destacar una vez más, la importancia - que tiene la superficie proporcionada por los poros, es decir, la su perficie interna y la necesidad de un alto valor de ella para casi - todos los catalizadores sólidos de importancia.

Esta superficie interna es generalmente mucho mayor que la geométrica observable y más aprovechable durante la reacción catalítica.

Algunas razones para aclarar esta afirmación, son las siguientes:

Aún cuando la pequeña porción de la superficie externa fuese inmensamente activa, su actividad sería rápidamente abatida aún por pequeñas trazas de veneno.

Todavía más, aún cuando una reacción ocurriera muy rápido y utilizase únicamente las capas periféricas de un catalizador poroso, la superficie disponible en estas capas externas es despreciable comparada con la superficie interna.

Sin embargo existen casos en los que el contar con poros muy pequeños es perjudicial a la reacción. En los catalizadores de vanadio por ejemplo, es deseable contar con poros cuyo diámetro exceda el - espesor de la capa líquida formada en las condiciones de trabajo. Es obvio que los poros de diámetro pequeño, en estas condiciones, se -- llenarían o se bloquearían por el compuesto activo en estado líquido, disminuyendo así, la superficie disponible para la reacción.

Lo anterior nos indica que, con frecuencia, es deseable contar - con poros de un determinado tamaño y no con los más pequeños posi---bles.

1.2. METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA POROSA.

Desde la segunda guerra mundial, ha venido ha ser de gran interés el cálculo de las funciones de distribución para substancias porosas. Entre los métodos más utilizados, tenemos el del porosímetro de mercurio y aquellos basados en las isothermas de "sorción" (adsorción y desorción) preferentemente las de nitrógeno, las cuales son más ampliamente usadas.

En este inciso, describiremos primeramente el método del porosímetro de mercurio, a continuación el método basado en las isothermas de "sorción" desde la aplicación de la ecuación de Kelvin hasta llegar a la modificación de Broekhoff y de Boer; después el fenómeno de histéresis y por último el análisis de la forma de los poros por medio de las curvas de histéresis.

1.2.1 El porosímetro de Mercurio.

Este método, aunque experimentalmente presenta más dificultad -- que el de adsorción física a baja temperatura, tiene la ventaja de poder medir poros mayores de 300 \AA . Su principal desventaja radica en el hecho de que para medir poros entre 10 y 40 \AA es necesario un aparato que proporcione presiones muy altas. (ver tabla 1).

PRESION PSI	RADIO DEL PORO MEDIDO \AA
100	10 000
1000	1 000
10000	100
100000	10

TABLA 1

Experimentalmente, el problema esencial es medir los pequeños -- cambios en volumen de la masa de mercurio, en el que se sumerge el -- material poroso bajo investigación, estando el mercurio sujeto a una presión externa variable.

Washburn(2) apuntó el hecho de que la tensión superficial (σ) -- se opone a la entrada, hacia un poro pequeño, de cualquier líquido -- que tenga un ángulo de contacto(θ) mayor de 90° , y que esta oposición puede vencerse aplicando una fuerza externa. Esta presión requerida -- para llenar un poro dado, representa una medida del tamaño del poro. La relación dada por Washburn, es:

$$pr = -2 \sigma \cos\theta \quad (1-1)$$

donde p = presión; r = radio del poro.

En un poro de sección transversal circular, la tensión superfi-- cial actúa a lo largo del círculo. Esta fuerza es $2 \pi r \sigma$. Normal al plano del círculo de contacto, la fuerza tendiente a impedir la en-- trada del líquido al poro es $-2 \pi r \sigma \cos\theta$.

Opuesta a esta fuerza, está la presión aplicada, que actúa sobre el área del círculo de contacto, con una fuerza igual a $\pi r^2 p$. En -- el equilibrio, estas fuerzas opuestas son iguales:

$$-2 \pi r \sigma \cos\theta = \pi r^2 p$$

de aquí se obtiene la ecuación (I-1).

De la ecuación (I-1) se ve que un material poroso bajo una presión-- cero, no absorberá nada de líquido (que no moje) en el que se sumer-- ja. Cuando la presión se eleve a un valor finito, el líquido penetra -- rá y llenará todos los poros con radios mayores al calculado por la--

ecuación (I-1). Al incrementarse la presión, la cantidad de líquido absorbida se incrementa a una velocidad proporcional al volumen diferencial del poro, debido a poros de tamaño correspondiente a la presión instantánea. Así una distribución dada del tamaño de poro, da lugar a una curva única de presión e inversamente, una curva dada de presión, proporciona una única determinación de la distribución de tamaño de poro.

Distribución de Tamaño de Poro.

El volumen total de todos los poros que tengan un radio entre r y $r+dr$, es:

$$dV = D(r)dr = \pi r^2 L(r)dr \quad (1-2)$$

donde $D(r)$ es la función de distribución del tamaño de poro; de la ecuación (I-1), suponiendo σ y θ constantes y derivando:

$$pdr + rdp = 0 \quad (1-3)$$

eliminando r y dr de las ecuaciones (I-1), (I-2), (I-3):

$$dV = D(r) \frac{2 \sigma \cos \theta}{p^2} dp = - D(r)r/p dp \quad (1-4)$$

ya que $r = - 2 \sigma \cos \theta / p$

El volumen medido por el dilatómetro, es el volumen de todos los poros con un radio mayor que r ; por ejemplo, el volumen total de los poros V_0 , disminuido por el volumen V de todos los poros menores que r . Así, la curva de presión expresa $V_0 - V$ como una función de p .

La pendiente de la curva de presión, $d(V_0 - V)/dp = dV/dp$, es entonces una cantidad experimentalmente determinable y la ecuación (I-4) se puede escribir en la forma:

$$D(r) = \frac{p}{r} \frac{d(V_0 - V)}{dp} \quad (1-5)$$

En la cual todos los términos del lado derecho son conocidos. - Los valores de $d(V_0 - V)/dp$ requeridos para evaluar $D(r)$ se obtienen por una diferenciación gráfica. Para un número de valores de p , la curva de presión se deriva para obtener $d(V_0 - V)/dp$; r se calcula de la ecuación (I-1), y $D(r)$ de la ecuación (I-5).

Finalmente, se construye la gráfica de $D(r)$ contra r , obteniéndose así, la curva de distribución.

La confiabilidad de cualquier método experimental está siempre supeditada a las suposiciones consideradas en el desarrollo teórico y a los inevitables errores experimentales; en el método del porosímetro de mercurio, se tienen:

a).- Los poros son cilíndricos; la desviación de la sección circular es un factor importante de error.

b).- Que el ángulo de contacto se toma como igual a 140° .

Ritter y Drake(1) usaron como líquido de trabajo, el mercurio, - el cual tiene un ángulo de contacto mayor de 90° para la mayoría de los sólidos. Las medidas del ángulo de contacto del mercurio, con -- una gran variedad de materiales, arrojaron valores entre 135 y 142° (3).

Los autores tomaron un ángulo de contacto promedio de 140° .

Si θ está en la vecindad de 140° , el error acarreado para el radio, si la diferencia del ángulo de contacto es de 1° , es de 1.5% y opera sobre la curva de distribución.

Si θ no está en la vecindad de los 140° , el único efecto es la ampliación o reducción en la escala de los valores del radio del poro.

c).- Que cada poro está conectado cuando menos a un poro mayor;- un poro en forma de cuello de botella rodeado por poros pequeños, no se llenaría con mercurio de acuerdo a la ecuación(I-1), sino que se llenaría a presiones más altas, correspondientes al radio de los poros más pequeños. Es decir, el radio del poro calculado por este método, es el radio de la boca del poro. Si existen en el material poros que sean considerablemente más grandes que su respectiva entrada, la medición de estos poros, se hará como el tamaño de la entrada.

Sin embargo, desde el punto de vista de la disponibilidad de la superficie interna, esto viene a ser una ventaja, ya que aquella está determinada por el tamaño de la abertura del poro.

d).- La tensión superficial del mercurio en poros muy pequeños - es la misma e igual a la del líquido en condiciones normales.

1.2.2. Determinación de la Distribución de Tamaño de Poro por Mediciones de Adsorción a Baja Temperatura.

En la mayoría de los casos, una cuidadosa interpretación de las isotermas completas de "sorción", obtenidas cuando un vapor condensable se adsorbe sobre un sólido poroso, provee de suficiente información sobre la forma y el tamaño de los poros. A este respecto se ha hecho común y corriente el uso de las leyes de capilaridad, en varias modificaciones y formulaciones.

Ya que la cantidad de condensación capilar a una presión dada, - depende del tamaño del poro, con una interpretación adecuada de este fenómeno, podemos determinar distribuciones de tamaño de poro exactas. A la presión de saturación, toda la estructura porosa se llena con condensación capilar, así que el volumen adsorbido en este punto,

nos da una medida del volumen total de los poros. La condensación capilar ocurre, porque la presión de saturación sobre un menisco cóncavo es menor que la del seno del líquido.

Esta caída de presión está dada por la ecuación de Kelvin:

$$RT \ln \frac{p_0}{p} = \frac{2 \sigma V}{r} \quad (1-6)$$

En 1914, Anderson(39) sugirió que la ecuación de Kelvin podría aplicarse para determinar el tamaño de los poros.

Anderson supuso que toda la adsorción se debía a la condensación capilar. También supuso que a una presión dada (sobre la rama de desorción de la isoterma) todos los poros con radios menores al radio de Kelvin, estaban llenados por condensación capilar. De esta manera si usamos la ecuación (1-6) para calcular el radio del poro, a una presión dada, podemos reconstruir la isoterma, como volumen adsorbido contra radio, y de esta gráfica, la pendiente de la curva en cualquier punto es igual a la frecuencia del tamaño de poro.

Aunque este procedimiento da resultados de orden de magnitud correcta, proporciona valores de tamaño de poros muy pequeños. Por ejemplo, las superficies de algunos materiales, calculadas por medio de estas distribuciones de poros, son muy grandes comparadas con las obtenidas por métodos más confiables (por un factor de dos aproximadamente). También la forma de la distribución del tamaño del poro para varios materiales, es más bien rara y anormal.

Para remediar estas deficiencias, en 1945, Wheeler(40) desarrolló una teoría más perfeccionada, la cual tomaba en cuenta los efec-

tos de adsorción en multicapas.

Fueron hechas dos nuevas suposiciones:

a).- Que a cualquier punto sobre la rama de desorción de la isoterma, todos los poros mayores que un cierto radio r_c , estaban cubiertos con una multicapa adsorbida, de espesor t . Mientras que todos los poros menores que r_c estaban llenos de condensado capilar.

b).- Ya que las paredes de todos los poros no llenos, tienen una capa adsorbida de espesor t , sobre ellas, se supuso que el radio del menisco en un poro lleno, cuando este une a un poro más grande, no será el poro de radio r_c , sino uno más pequeño $r_c - t$. Es decir, bajo la condensación capilar, no estamos ante poros de un verdadero radio físico r_c sino con poros cuyo radio ha sido disminuido efectivamente, por el espesor de la multicapa adsorbida.

De esta manera, Wheeler concluyó que la ecuación de Kelvin no se aplica al radio del poro, sino al tubo interior que permanecía después de que la adsorción en multicapas había tomado lugar.

Entonces, el tamaño verdadero de los poros que serán llenados de condensado capilar, a una presión p , está dado por la ecuación:

$$r_c = t + \frac{2 \sigma v}{RT} \ln \frac{p}{p_0} \quad (1-7)$$

Si conocemos t como una función de la presión, entonces la ecuación (I-7) nos dice que a una cierta presión, todos los poros más pequeños que r_c , estarán llenos de condensado capilar. Wheeler supuso que el equilibrio termodinámico implicado por esta ecuación, se establece sobre la rama de desorción de la isoterma.

Con esta suposición, puede desarrollarse la ecuación para las isotermas de adsorción.

El volumen adsorbido en cualquier punto de la isoterma es:

$$V_a = V_c + V_t \quad (1-8)$$

donde V_t = volumen de la multicapa adsorbida.

V_c = volumen del condensado capilar en los poros.

En seguida se introduce la función de distribución de tamaño de poro, $L(r)dr$, definida como la longitud de los poros cuyos radios están entre r y $(r+dr)$. Con esta definición, el volumen $V_c(<r_c)$ de todos los poros con radios menores que r_c , está dado por:

$$V_c(<r_c) = \int_0^{r_c} \pi r^2 L(r) dr \quad (1-9)$$

Mientras que las relaciones para la superficie y la longitud de los poros, en poros mayores de r_c , están dadas por:

$$S(>r_c) = \int_{r_c}^{\infty} 2 \pi r L(r) dr \quad (1-10)$$

$$L(>r_c) = \int_{r_c}^{\infty} L(r) dr \quad (1-11)$$

Ahora bien, V_t , el volumen de la multicapa adsorbida, para un sólo poro cilíndrico, es el volumen del cuerpo cilíndrico de radio exterior r , menos el volumen con un radio $(r-t)$; denominando $L(r)$ como la longitud, entonces la relación queda así (ver figura 1):

$$V = \pi \left[r^2 - (r-t)^2 \right] L(r) \quad (1-12)$$

quitando el paréntesis:

$$V = \pi (2rt - t^2) L(r) \quad (1-12a)$$

Por lo tanto, el volumen de la adsorción en multicapas sobre to dos los poros mayores de r_c , es la integral de (I-12a):

$$V_t = t \int_{r_c}^{\infty} 2 \pi r L(r) dr - \pi t^2 \int_{r_c}^{\infty} L(r) dr \quad (1-13)$$

Sustituyendo (I-10) y (I-11) en (I-13):

$$V_t = tS(>r_c) - \pi t^2 L(>r_c) \quad (1-13a)$$

al sustituir V_t y V_c en la ecuación (I-8), obtenemos la ecuación de isoterma:

$$V_a = V_c(<r_c) + tS(>r_c) - \pi t^2 L(>r_c) \quad (1-14)$$

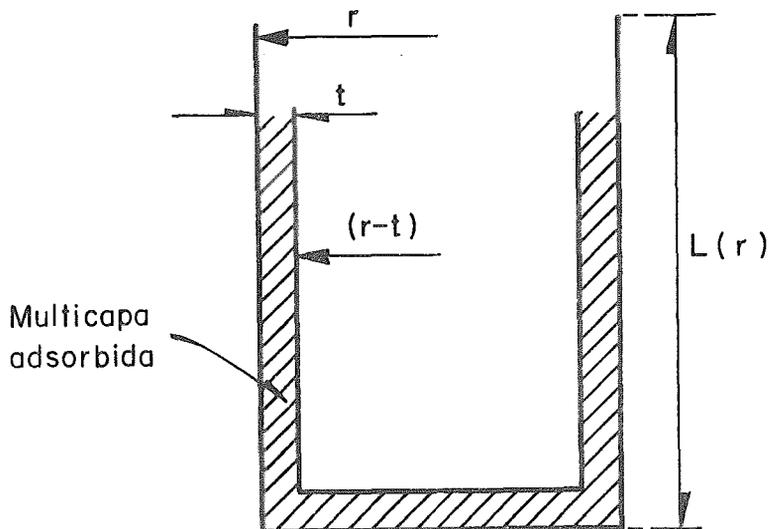


FIGURA 1

Esta ecuación establece que el volumen adsorbido a cualquier pre

sión, es igual al volumen condensado capilarmente más el volumen de la multicapa de espesor t , adsorbida sobre una superficie de capilares todavía no llenados por la condensación capilar, menos un término de corrección que toma en cuenta el hecho de que los poros son cilíndricos; de modo que el volumen de la capa adsorbida de espesor t , no es tS , sino un valor más pequeño.

La ecuación (I-14), puede escribirse también en términos de $L(r)$, haciendo:

$$V_g - V_a = \int_{r_c}^{\infty} \pi (r-t)^2 L(r) dr = \int_0^{\infty} \pi r^2 L(r) dr - V_a \quad (1-15)$$

donde V_g es el volumen total de los poros.

$$V_g - V_a = \int_0^{\infty} \pi r^2 L(r) dr - \int_0^{r_c} \pi r^2 L(r) dr - \int_{r_c}^{\infty} 2 \pi r t L(r) dr + \int_{r_c}^{\infty} \pi t^2 L(r) dr \quad (1-15a)$$

sumando el término, en ambos lados de la ecuación, $\pi \int_{r_c}^{\infty} r^2 L(r) dr$:

$$\begin{aligned} V_g - V_a + \int_{r_c}^{\infty} \pi r^2 L(r) dr &= \int_0^{\infty} \pi r^2 L(r) dr - \int_0^{r_c} \pi r^2 L(r) dr - \int_{r_c}^{\infty} (2 \pi r t - \pi t^2) L(r) dr + \\ &+ \int_{r_c}^{\infty} \pi r^2 L(r) dr \end{aligned} \quad (1-15b)$$

agrupando términos:

$$V_g - V_a = \int_0^{\infty} \pi r^2 L(r) dr - \int_0^{r_c} \pi r^2 L(r) dr - \int_{r_c}^{\infty} \pi (r^2 - 2rt + t^2) L(r) dr \quad (1-15c)$$

y por último:

$$V_g - V_a = \int_{r_c}^{\infty} \pi (r-t)^2 L(r) dr \quad (1-16)$$

Esta ecuación establece que el volumen de los poros aún no llenados, es simplemente la suma de todos los "tubos interiores" de los poros no llenados, cuyas paredes están cubiertas con la multicapa. Es obvio que las ecuaciones (I-14) y (I-16) son matemáticamente iguales.

Cabe notar que el método original de Anderson corresponde a las ecuaciones (I-14) y (I-16), con $t=0$.

En la ecuación (I-16), la única incógnita es $L(r)$, la función de distribución de tamaño de poro, ya que el espesor de la multicapa, t , es conocido como función de la presión y V_a y V_g son determinados experimentalmente.

para resolver la ecuación se pueden aplicar varios métodos. El propuesto originalmente por Wheeler, consiste en suponer una función de distribución de tamaño de poro, $L(r)$.

Este método fue posteriormente ampliado y mejorado por Shull y por el mismo Wheeler, los cuales supusieron, para la resolución de la ecuación (I-16), dos tipos de formas para la función de distribución de tamaño de poro.

$$\text{La Gaussiana: } L(r) = A_G \exp \left\{ - \beta^2 (r/r_0 - 1)^2 \right\} \quad (1-17)$$

$$\text{La Maxwelliana: } L(r) = A_m (r/r_0) \exp(-r/r_0) \quad (1-18)$$

donde r_0 es el radio de poro más probable, A_G y A_m son constantes adimensionales que nos dan la frecuencia de ocurrencia del tamaño de los poros. Para la distribución Gaussiana, β es un factor de agudeza o escarpamiento de la curva de distribución.

El radio promedio del poro definido por $\bar{r} = 2 \frac{V_g}{S_g}$ está relacio-

nado con r_0 el más probable radio del poro, por las ecuaciones obtenidas al integrar (I-17) y (I-18), (4):

$$\bar{r} = r_0 \left[1 + \frac{1}{2\beta^2} \right] \equiv \frac{2V_g}{S_g} = \frac{2V_g}{\int_0^{\infty} 2\pi r L(r) dr} \quad (1-19)$$

y para la distribución Maxwelliana:

$$\bar{r} = 3r_0 \equiv 2 \frac{V_g}{S_g} = \frac{2V_g}{\int_0^{\infty} 2\pi r L(r) dr} \quad (1-20)$$

Los pasos a seguir para resolver la ecuación de la isoterma por este método, son:

Usando por ejemplo una distribución Gaussiana con un valor dado de β y r_0 , se calculan los diferentes valores de las ecuaciones 9, 10, 11 y 17 con valores seleccionados de r_c . Todos estos valores incluirán el factor no determinado A_G . Como para cada valor de r_c corresponde uno de t y otro de p/p_0 , al calcular un punto dado de la isoterma, fijamos un valor de r_c y se sustituyen los correspondientes valores de $V_c (< r_c)$, $S (> r_c)$, $L (> r_c)$ y t en la ecuación 14.- Esto nos dará el volumen adsorbido expresado como un determinado número de veces el factor A_G .

Este parámetro A_G puede ser eliminado en términos del volumen total de los poros, usando la siguiente expresión (4):

$$A_G = \frac{V_g \beta}{\bar{r}} \left[1 + \frac{1}{2\beta^2} \right]^2 \quad (1-21)$$

En caso de haber supuesto una distribución Maxwelliana, la ecuación-

será:

$$A_m = \frac{9V_g}{2\pi(\bar{r})^3} \quad (1-21a)$$

De aquí, la única incógnita es A_G ; ya que r_0 lo habíamos fijado de antemano, por la ecuación (1-19) obtenemos \bar{r} ; V_g nos lo proporciona la isoterma y β es un valor supuesto.

Teniendo todo esto, calculamos V_a/V_g como una función de r_c , y como a r_c le corresponde un valor de p/p_0 , se construye la isoterma V_a/V_g versus p/p_0 para una distribución gaussiana.

En la práctica, se han desarrollado varios métodos para resolver numericamente la ecuación (1-16), uno de los más conocidos es el ideado por Barret, Joyner y Halenda(5).

De acuerdo con el procedimiento de estos autores, la isoterma se divide en un número determinado de intervalos, realizando una integración numérica por pasos, que principia en el extremo de altas presiones de la isoterma.

Sobre el intervalo enésimo, el decremento en la cantidad adsorbida, ΔV_n se atribuye a dos fenómenos:

- 1.- vaciado de la condensación capilar de los poros más grandes.
- 2.- Reducción del espesor de la capa adsorbida.

Relacionando las ecuaciones que expresan estas contribuciones, los autores llegaron a la siguiente fórmula:

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} C_j A_j p_j \quad (1-22)$$

$$\text{donde } c = \frac{(r_p - t_r)}{r_p} \quad (1-23)$$

$$\text{y } R_n = \frac{r_p^2 n}{(r_{K_n} + \Delta t_n)^2} \quad (1-24)$$

donde r_p es el radio más grande; t es el espesor estadístico de la capa físicamente adsorbida sobre las paredes del poro con radio r_p ; r_K es el radio del capilar interno que se encuentra entre la capa físicamente adsorbida. Cuando p/p_0 se disminuye se desorbe un cierto volumen, ΔV_K de este capilar interno.

La ecuación (1-22) nos proporciona una base práctica para el cálculo de la distribución del volumen del poro con respecto al radio y sólo depende de dos suposiciones fundamentales:

1).- Los poros son cilíndricos (más precisamente, que el volumen de los poros y el volumen de los capilares formados por la capa adsorbida están relacionados uno con otro, por medio del cuadrado de una cantidad adecuada de sus secciones transversales; por ejemplo, $V_p = V_K r_p^2 / r_K^2$).

2).- Que la cantidad de adsorbato, en equilibrio con la fase gaseosa, está retenida por el adsorbente, por medio de dos mecanismos:

a).- Adsorción física sobre las paredes del poro.

b).- Condensación capilar

Ahora bien, si se acepta que puede tomarse, para cualquier adsorbente un valor constante de C ; el cual dependerá del radio promedio del poro del sistema bajo consideración, la ecuación (1-22) se reduce a:

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n C \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{pj} \quad (1-25)$$

La cual es la ecuación con la que se trabaja.

En 1954, Wheeler(4) sugirió un nuevo método para la resolución de la ecuación (1-14) ó (1-16) en su defecto.

Si se deriva la ecuación (1-14) con respecto a r_c y se omite el último término, resulta:

$$\frac{dV_a}{dr_c} = \pi r_c (r_c - 2t) L(r_c) - \frac{\partial t}{\partial r_c} S(>r_c) \quad (1-26)$$

De acuerdo con la ecuación (1-9), la derivada de $S(>r_c) = 2\pi rL(r)$, sustituyendo este valor en la ecuación anterior:

$$\frac{dV_a}{dr} = 1/2 (r_c - 2t) \frac{dS(>r_c)}{dr_c} - \frac{dt}{dr_c} S(>r_c) \quad (1-27)$$

donde dV_a/dr_c es la pendiente de la gráfica V_a vs r_c .

Llamando, $dV_a/dr_c = f(x)$; $r_c = x$; $S(>r_c) = y$; la solución de la ecuación (1-27) es:

$$y \equiv S(>r_c) = \left[g(x) \right]^{-1} \left[\int_{r_c}^{\infty} g(x) \frac{2}{x-2t} \frac{dV_a}{dx} dx \right] \quad (1-28)$$

donde $g(x)$ es el factor de integración:

$$g(x) = \exp \left\{ \int_0^t \frac{dt}{dx} \frac{2}{x-2t} dx \right\} \quad (1-29)$$

La integral de la ecuación (1-28) es el área bajo la curva $g(x)$ vs. $V_a(x)$ y la integral de la ecuación (1-29), es el área ba

jo la curva $2/x-2t$ vs. t .

Broekhoff y De Boer (6) derivaron las siguientes ecuaciones para la distribución de tamaño de poro, para diferentes formas de poros.

Para poros cilíndricos: Siendo L_K la longitud total de los poros pertenecientes al grupo k ésimo, llenados o vaciados a presión relativa entre x_K y $x_{(k-1)}$, con un radio medio de poro, correspondiente a r_K ; S_K es el área total y V_K el volumen total de los poros; entonces el cambio en el volumen adsorbido en el sistema poroso, está dado por:

$$\Delta V_R^c = \pi (r_K - t_{r_K, x_K})^2 L_K + \pi \sum_{i=1}^{K-1} L_i \left[(r_i - t_{r_i, x_K})^2 - (r_i - t_{r_i, x_{(k-1)}})^2 \right] \quad (1-30)$$

donde t_{r_i, x_K} es el espesor de la capa adsorbida en un poro de radio r_i , a una presión relativa x_K .

La primera parte del miembro de la derecha de la ecuación representa el cambio en volumen debido al llenado o vaciado del poro, y el segundo término corresponde al cambio en el espesor de la capa adsorbida en los poros que aún no están llenos de condensación capilar.

La ecuación (1-30) se puede reorganizar con la ayuda de las siguientes ecuaciones:

$$S_K = 2 \pi r_K L_K \quad (1-31)$$

$$V_K = \pi r_K^2 L_K \quad (1-32)$$

La ecuación 30 se puede escribir entonces:

$$\frac{2r_k}{(r_k - t_{r_k, x_k})^2} \left[\Delta V_k^c - \sum_{i=1}^{k-1} S_i(t_{r_i, x^{(k-1)}} - t_{r_i, x_k}) + \sum_{i=1}^{k-1} \frac{S_i}{2r_i} (t_{r_i, x^{(k-1)}} - t_{r_i, x_k}^2) \right] \quad (1-33)$$

donde r_k se calcula por medio de las siguientes expresiones para la adsorción:

$$27.98/t^2 = 2.025/(r - t)^2 \quad (1-33a)$$

para $t < 10 \text{ \AA}$

$$32.22/t^3 - 0.1682 \times 0.1137 \exp(-0.1137 t) = 2.025/(r-t)^2 \quad (1-33b)$$

para $t > 5 \text{ \AA}$

y para la desorción:

La presión relativa P_d/P_o de evaporación capilar, a partir de cilindros de diámetro uniforme, abiertos en ambos extremos o cerrados en uno, está relacionada a t_e y r , por

$$r - t_e = \frac{4.05}{\log(P_o/P_d)} + \frac{27.98 \left[r/t_e - 1 - \ln(r/t_e) \right] - 0.034(r - t_e)^2}{(r - t_e) \log(P_o/P_d)} ; t_e < 10 \text{ \AA} \quad (1-33c)$$

Y:

$$r - t_e = \frac{4.05}{\log(P_o/P_d)} + \frac{32.22 \left[r/t_e - 1 - \ln(r/t_e) \right] - 2.9 \exp(-0.1137 t_e) \left[r - t_e - 8.79 \right]}{(r - t_e) \log(P_o/P_d)} - \frac{26.068 \exp(-0.1137 r)}{(r - t_e) \log(P_o/P_d)} ; t_e > 5 \text{ \AA} \quad (1-33d)$$

t_e = espesor de la capa adsorbida.

Esta ecuación (1-33) puede aplicarse tanto a la rama de adsorción como a la de desorción, si el cálculo se empieza en ambos casos, de la presión de saturación, cuando todos los poros están llenos de condensado capilar. Así el primer intervalo, por ejemplo, corresponde al rango de 1.000 a 0.9950 de presión relativa.

Los mismos investigadores derivaron una ecuación análoga a la (1-33) para poros de forma esferoidal:

$$S_k = \frac{3r_k^2}{(r_k - t_{r_k}, x_k)} \left\{ \Delta V_k^c - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{S_i}{3r_i^2} \left[(r_i - t_{r_i}, x_x)^3 - (r_i - t_{r_i}, x_{(k-1)})^3 \right] \right\} \quad (1-34)$$

En este caso únicamente se utiliza la rama de adsorción.

r_k se calcula por las ecuaciones:

$$27.98/t^3 = 4.05/(r-t)^2 \quad \text{para } t < 10\text{\AA}$$

$$32.22/t^3 - 0.1682 \times 0.1137 \exp(-0.1137t) = 4.05/(r-t)^2; \quad t > 5\text{\AA}$$

Y t_{r_i}, x_k por medio de:

$$\log(P_o/P) - 13.99/t_e^2 + 0.034 = 4.05/(r-t_e) \quad \text{para } t < 10\text{\AA}$$

$$\log(P_o/P) - 16.11/t_e^2 + 0.1682 \exp(-0.1137t_e) = 4.05/(r-t_e); \quad t < 5\text{\AA}$$

t_e = espesor de equilibrio

y por último, la ecuación análoga para poros en forma de placas paralelas, es la siguiente:

$$V_k = r_k \left\{ \Delta V_k^a - (t_{k-1} - t_k) \sum_{i=1}^{k-1} S_i \right\} \quad (1-35)$$

donde $R_K = d_K / (d_K - 2t_K)$ y t_K es el espesor de la capa adsorbida al final del intervalo kaésimo.

d_K es el diámetro medio del poro, el cual puede estimarse por la ecuación:

$$d = 2 \sigma V / RT \ln(p_0/p_d) + 2t \quad (1-36)$$

Este método para calcular la distribución de los poros adaptada especialmente a poros de forma de placas paralelas fue desarrollado independientemente por Innes y por Steggerda. La isoterma se divide en un número determinado de intervalos y el cambio en el volumen adsorbido sobre el intervalo kaésimo, ΔV_K^a , está relacionado al volumen de los poros, del grupo de los poros con diámetro medio d_K , al volumen de los poros V_K , y a la superficie S_K por la ecuación (1-35).

1.2.3. EL FENOMENO DE LA HISTERESIS.

La histéresis se refiere simplemente a la diferencia que existe entre la isoterma de adsorción y la de desorción (figura 2).

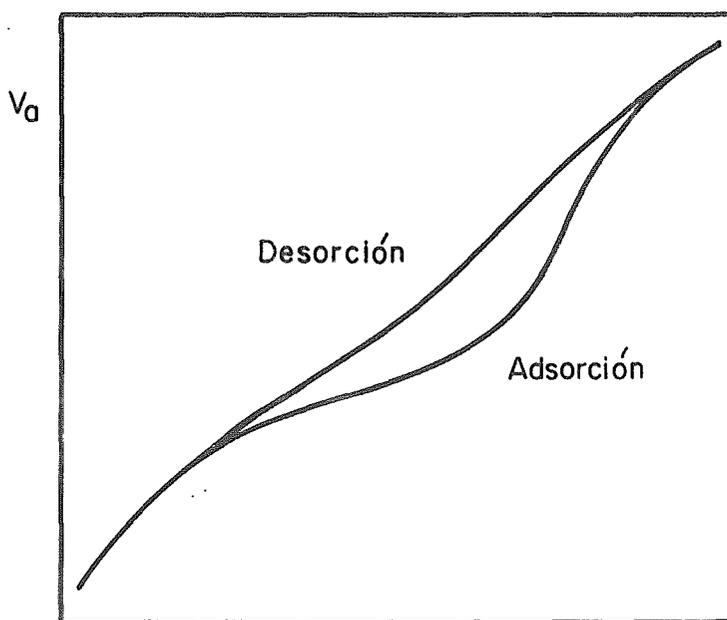


FIGURA 2 P/P_0

Zsigmondy (7) interpretó la histéresis como un fenómeno debido a las diferencias en el ángulo de contacto θ , causadas por la contaminación de la superficie. Durante la adsorción, el ángulo de contacto tenía un valor determinado, debido a la presencia de una capa de aire adsorbida en las paredes de los poros. Esta contaminación era desplazada parcial o totalmente, antes de iniciarse la desorción, y la diferencia en el ángulo de contacto podía causar la histéresis, de acuerdo con la ecuación de Kelvin, (I-6). Esta interpretación se deshechó al encontrarse que la histéresis continuaba aún cuando no hubiese contaminación en la superficie.

Gleysteen L.F. y Deitz V.R. (8) sugirieron posteriormente, que la teoría BET de multicapas, podía contar para la histéresis, si se suponía que el calor de desorción era mayor que el de adsorción. Esta sugerencia se refiere en parte al concepto de Mayer y Mayer (9) de la formación de un conglomerado. Estos últimos postularon que durante la adsorción se agrupaban las moléculas de adsorbato, formando agregados o aglomerados que eran difíciles de romper en la desorción.

Kraemer E. D. y Mac Bain J. W. (10) han tratado de explicar la histéresis por medio de la geometría de los poros, más bien que por las características "de mojado" del adsorbato.

En su teoría de la histéresis, suponen un poro en forma de cuello de botella, el cual tiene una entrada estrecha (r_1) y un cuerpo relativamente más ancho (r_2); figura 3.

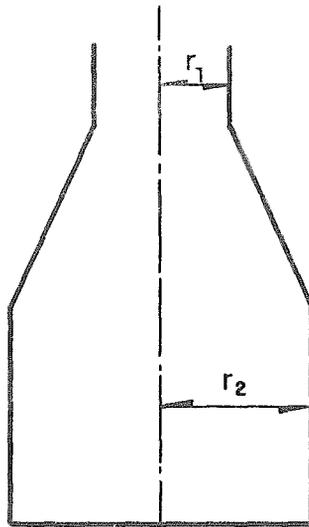


FIGURA 3

Durante el proceso de adsorción, es necesario llegar a presiones relativas altas para que los cuerpos de radio de curvatura grande se llenen. Una vez que los poros y sus cuellos estrechos se llenen, se requerirá una presión mucho más baja para la desorción, de acuerdo a la ecuación de Kelvin, debido a que el proceso de vaciado se inicia en los cuellos del poro. El vaciado de un orificio "abre" el cuerpo mayor, el cual libera su contenido rápidamente. Sin el "cuello" este vaciado o desorción procedería a una presión mayor.

De acuerdo con esta hipótesis, los poros en forma de V, orientados con sus aberturas grandes hacia la superficie no presentarían -- histéresis; obviamente la orientación invertida, sí daría lugar a la histéresis.

Cohan L. H. y Foster A. G. (11) han presentado una teoría más general para explicar el fenómeno de la histéresis. Sus interpretacio-

nes están basadas en una estructura abierta del adsorbente; la idealización de los poros como tubos cilíndricos de diámetro uniforme y abiertos en ambos extremos. En forma somera, esta teoría, sostiene - que la adsorción toma lugar en capas, sobre la pared del poro, de manera que los espesores formados sobre cada una de las paredes del poro, se unen en un punto o en toda su longitud. La condensación ocurre cuando los espesores se tocan en un punto.

La rama de adsorción de la isoterma se completa cuando el poro - está completamente lleno. En seguida se lleva a cabo la desorción, - la cual toma lugar del menisco formado en ambos extremos del capilar, y para que se inicie, debe disminuirse la presión. Consecuentemente, aquí no se requiere el concepto del poro en forma de tintero, sino - que este es un caso especial.

De acuerdo con estas teorías (la del tintero y la de los poros - abiertos) podemos esperar que los adsorbentes no porosos debilmente-empacados, no presenten histéresis. Para sistemas con poros extremadamente pequeños, los cuales se llenan con una o dos capas adsorbidas, la histéresis no se presenta o es despreciable. Esto se debe seguramente, a que estos poros se llenan sin intervención de la condensación capilar, es decir, la adsorción y la desorción involucran - - fuerzas similares.

Al aumentar el tamaño de los poros, dentro de un rango razonable, empieza a manifestarse la histéresis, ya que la condensación y la -- evaporación en el capilar, involucran diferentes contornos de superficie y por ende fuerzas diferentes.

Sin embargo, en sistemas de poros muy grandes o de forma V, la histéresis comienza de nuevo a desaparecer, ya que en cierto sentido, los extremos de poros muy grandes, no se consideran como poros.

1.2.4. ANALISIS DE LAS FORMAS DE LOS POROS.

Barrer y colaboradores (12) investigaron la influencia que podía ocasionar las distintas formas o configuraciones de los poros sobre la forma de la isoterma y la histéresis.

Siguiendo el procedimiento inverso, De Boer (13) mostró que a partir de la isoterma Adsorción-Desorción, se puede inferir un esquema más o menos detallado de la forma de los poros.

Pueden distinguirse cinco diferentes tipos de histéresis:

Tipo A: Sus ramas de adsorción y desorción son muy pronunciadas, casi verticales, a presiones relativas intermedias; y en su forma más simple implica poros cilíndricos abiertos en ambos extremos (figura 4).

Si los poros tubulares contienen partes más anchas a lo largo de su longitud, resulta también una curva de histéresis de este tipo, aunque sus ramas de adsorción y desorción estarán menos separadas que cuando se trate de poros ideales abiertos.

Si las partes anchas del poro tienen forma esferoidal, la rama de adsorción estará gobernada por estas partes, mientras que la desorción estará controlada por las entradas estrechas de estas esferas. Si el volumen de estos "cuellos" se desprecia, la única rama estable es la de adsorción y a partir de esta se pueden determinar las

funciones acumulativas de distribución (Figura 5).

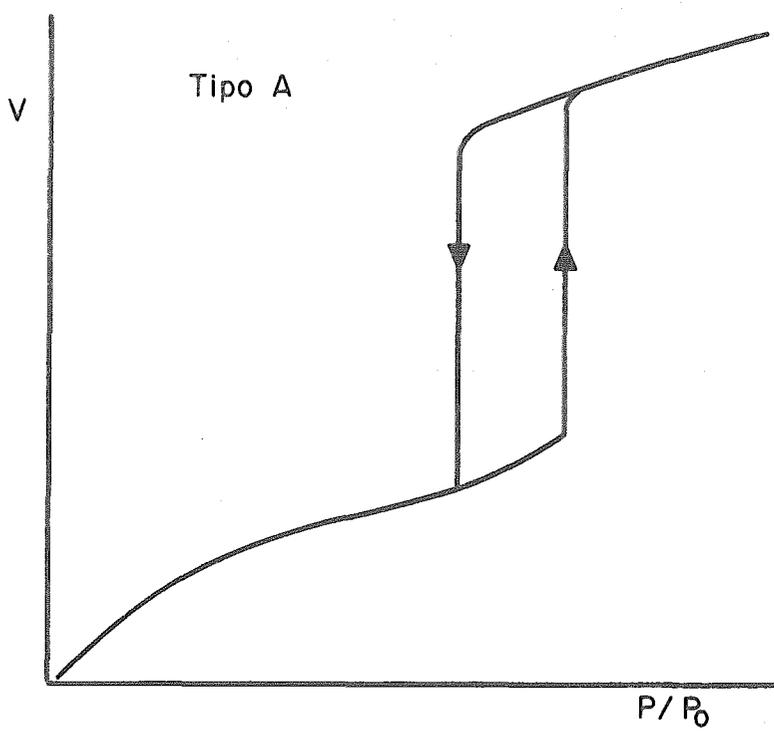
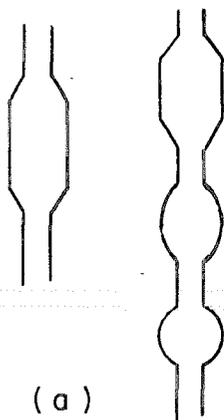
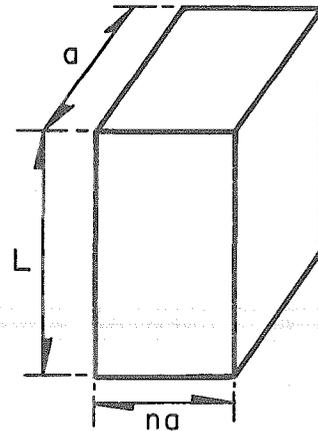


FIGURA 4



(a)



(b)

FIGURA 5

Por otro lado, si el capilar tubular abierto, tiene una sección transversal rectangular, cuyas dimensiones son a y na ($n > 1$) y longitud $L > a$, se obtiene también una curva de histéresis tipo A (figura-

5b).

La condensación capilar se inicia a lo largo de los ejes internos hasta que se forma un menisco de radio $a/2$; cuando n es muy grande, la rama de adsorción y desorción coinciden, y por lo tanto no aparece el fenómeno de la histéresis.

Los capilares en forma de tintero, supuesta por Mac Bain para explicar la presencia de la histéresis y vista en la sección anterior, también producen este tipo de curva.

Tipo B: Este tipo de curva se caracteriza porque la isoterma de adsorción se hace vertical a $p/p_0 = 1$, y porque la rama de desorción es inclinada a presiones relativas intermedias (Figura 6).

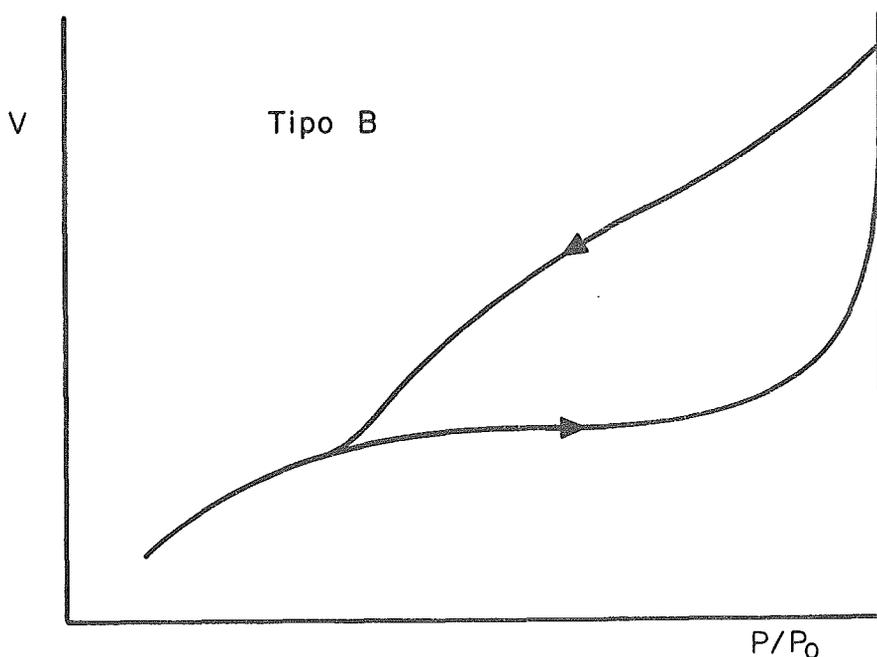


FIGURA 6

Este tipo de histéresis puede ser causado por estructuras en forma de tintero con cuerpos muy anchos (1000 \AA) y cuellos muy estre-

chos; o bien por poros en forma de placas paralelas abiertas por to
dos sus lados (Figura 7a).

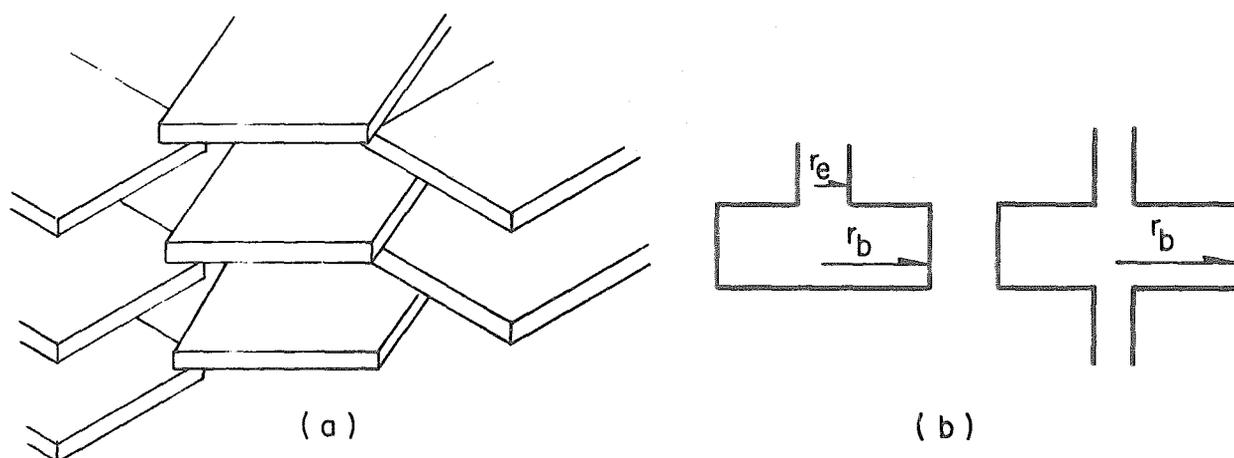


FIGURA 7

El llenado de los poros en forma de tintero (figura 7b) con - -
cuerpos muy grandes, toma lugar a presiones relativas muy altas (cer-
canas a la unidad) mientras que la desorción es bloqueada por el --
cuello de estos poros, cuyo condensado capilar tiene una presión de-
vapor muy baja.

Aquí, la rama de adsorción es la única estable, y la distribu---
ción del tamaño de los poros se hará a partir de ella y con ayuda de
una formulación apropiada, por ejemplo: suponer cavidades esferoida-
les o cilíndricas.

En cambio, el llenado en poros formados por placas paralelas, to
ma lugar a través de la formación de una multicapa, que en cierto mo
mento llena completamente el espacio entre las placas; en ese momen-
to se forma un menisco, el cual controla la evaporación durante la-
desorción. para este caso, la rama estable es la de desorción, la --

cual deberá usarse para calcular la distribución de tamaño de poro.

Tipo C: Este tipo puede ser característico de materiales con poros esferoidales, todos con una cavidad de radio circular, pero con diferentes tamaños de entrada. También pueden causar este tipo de histéresis los poros en forma de tintero, abiertos y cerrados, con una distribución heterogénea en los radios de sus cuellos (Figura 8).

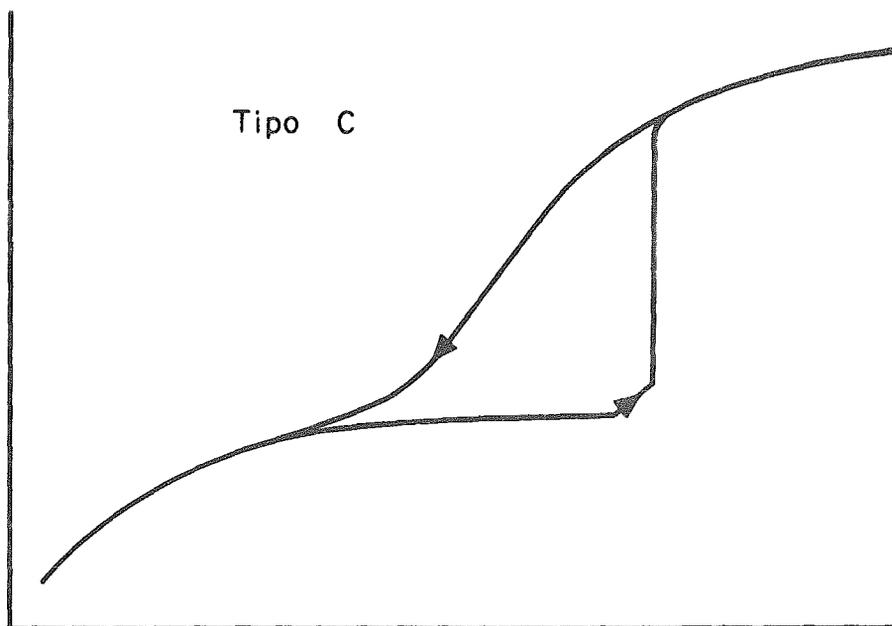


FIGURA 8

Tipo D: En este caso, la parte vertical de la rama de adsorción que presenta el tipo anterior, se desplaza a valores muy altos de presión relativa, debido a la distribución tan dispar de los poros con cuerpos de diámetro muy grande y a los cuellos estrechos cuyos radios varían dentro de un rango muy amplio (Figura 9).

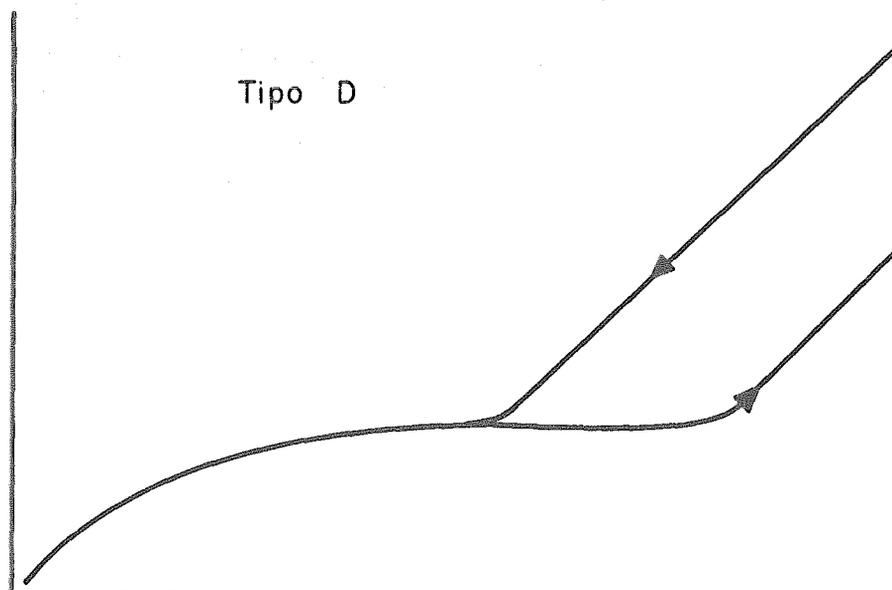


FIGURA 9

Tipo E: Este tipo es intermedio entre el A y el B; la rama de adsorción es inclinada y la de desorción es escarpada a presiones re--
lativas intermedias.

Los causantes de este tipo de histéresis pueden ser poros con entrada de diámetro pequeño y uniforme, pero con cuerpos anchos de diá--
metro variable (Figura 10).

Este mismo tipo de histéresis puede aparecer también, debido a --
cavidades esferoidales cuyas entradas sean de tamaño uniforme. Para--
este tipo de isoterma, la distribución de tamaño de poro se calcula--
a partir de la rama de adsorción.

Limitaciones en la interpretación de las curvas de Histéresis.

La interpretación de estas curvas se complica, fundamentalmente--
por dos factores:

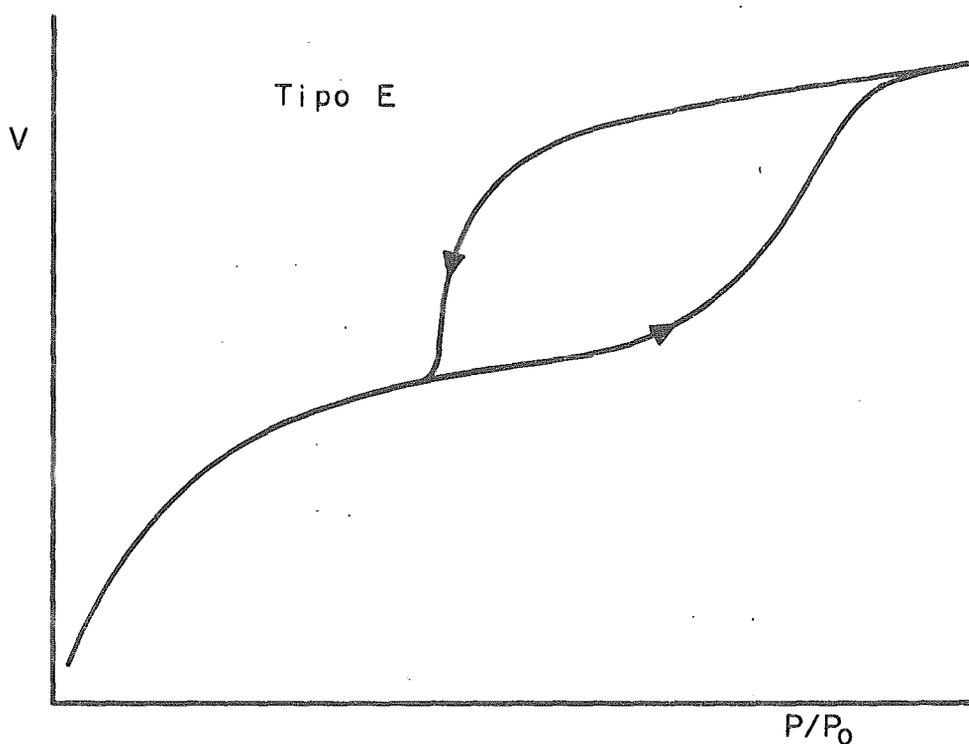


FIGURA 10

- o- La existencia de poros cuya forma se considera ideal, pero -- que en realidad sus características de diámetro difieren; y - la existencia de poros de todas formas en un mismo adsorbente.
- o- Que los conceptos de capilaridad no funcionan en poros muy pequeños (15 \AA), en los cuales (como ya se vió anteriormente) - no se observa el fenómeno de la histéresis.

1.3. CATALIZADORES DE V_2O_5 PARA LA OXIDACIÓN DEL SO_2 . SOPORTES Y FASES ACTIVAS UTILIZADAS.

A partir de la década de los años 20, el vanadio empezó a sustituir al platino en los catalizadores empleados en las plantas de producción de ácido sulfúrico.

Desde entonces se han hecho infinidad de investigaciones para -- tratar de mejorar la actividad de los catalizadores de vanadio.

El pentóxido de vanadio por sí solo, distribuido sobre algún soporte, tiene una actividad muy baja. Pero cuando se le combina con -- algún metal alcalino (Na, K, Rb, Cs) o alcalino-terreo (Ca, Ba, Sr, -- Mg) su actividad aumenta notablemente.

Como ya se mencionó anteriormente, los soportes más utilizados -- en este tipo de catalizadores, son: tierras diatomitas (celites), si lica-gel, y aluminosilicatos.

El pentóxido de vanadio, mezclado con algún metal alcalino, pasa al estado líquido a la temperatura de reacción. En esta fase líquida se encuentra disuelto el V_2O_5 en el piro sulfato del metal alcalino -- ($M_2S_2O_7$, donde M=Na, K, Rb o Cs o una combinación entre dos de ellos). Esta situación no se presenta cuando el pentóxido de vanadio se com -- bina con alguno de los metales alcalino-terreos.

Los catalizadores comerciales generalmente contienen V_2O_5 , K_2O , Na_2O y el soporte, en diferentes proporciones. Pero hay catalizado -- res de composición muy variada.

Para ilustrar la gran variación en la composición de los catali -- zadores de vanadio, proporcionamos una lista de algunos catalizado -- res que han sido preparados por distintos investigadores.

$6.5\%V_2O_5$, $10.1\%K_2O$, $17.2\%SO_3$, $66.2\% SiO_2$ Tarasova, Boreskov, Dzis'ko

(20)

$2SnO_2.K_2O.BaO.V_2O_5.8SiO_2$ Boreskov y Pligunov (21)

$2K_2O.BaO.0.5Al_2O_3.V_2O_5.12SiO_2$ Boreskov y Sokolova (22)



12% V_2O_5 + 2% Na sobre sílica-gel Calderbank (23)

6.2% V_2O_5 , $3K_2O/V_2O_5$, 3% MnO_2 sobre celite Šimeček (24)

$Rb_2SO_4 \cdot V_2O_5$ y $Cs_2SO_4 \cdot V_2O_5$ sobre sílica-gel Tandy (25)

Se ha usado también el Cromo, el molibdeno, el plomo, el fierro, el tungsteno, el cobre, el antimonio, el boro, el bismuto y otros metales como activadores de este tipo de catalizadores (26).

Por regla general, la inclusión de los metales alcalinos en la fase activa del catalizador se debe a la propiedad que tienen de abatir el punto de fusión de la mezcla $M_2S_2O_7-V_2O_5$.

La presencia de los metales alcalino-terreos, inhibe el cambio de estado, es decir, en este caso no existe una capa líquida en donde se disuelvan los reactivos y se lleve a cabo la reacción, sino que a la temperatura de reacción, el componente activo permanece en estado sólido y la reacción se realiza en los centros activos del sólido. El uso de estos metales proporciona una mayor superficie específica que la obtenida en el caso de emplear metales alcalinos, ya que la mezcla activa, al no pasar a la fase líquida, no bloquea ni llena los poros pequeños del soporte; además le proporciona al catalizador una mayor dureza y resistencia a la abrasión.

A continuación se presentan algunos métodos para la preparación de catalizadores a base de pentóxido de vanadio:

Preparación de un catalizador de V_2O_5 . (41)

El sistema catalítico (soporte) se impregna con una solución -- que contiene $K_2V_4O_9$. y Na_2SO_4 obtenida por reacción de KOH con sulfato de vanadilo ($VOSO_4$), previamente preparado por suspensión de V_2O_5 en un flujo de SO_2 y homogeneizando por adición de una solución de sulfato de vanadilo.

Se homogeneizan 500 g de cada uno de los dos reactivos con 1.5-lt. de H_2SO_4 al 38%, añadiendo 1.2 lt. de H_2O y agitando durante 6 horas a 80-90°C, y posteriormente se añaden 44 ml de H_3PO_3 al 85% - agitando durante 30 min.

La solución se neutraliza con NH_3 a un pH entre 4 - 4.5 y 47.8g. de V_2O_5 más 212 g de KOH en solución, preparada por reacción de KOH con $VOSO_4$, previamente obtenido por la suspensión de V_2O_5 ó NH_3VO_3 - en SO_2 .

Después de la homogeneización se agrega sulfato de vanadilo conteniendo 47.8 g de V_2O_5 , mezclando y neutralizando con NH_3 a pH de 8-8.5.

El sistema se seca a 5% de humedad, se agrega agua hasta una humedad de 18 a 22% y se forman cilindros que se secan y calcinan en un flujo de aire a 630°C.

El catalizador obtenido tiene de 8 a 11 m^2/g , y una densidad de 470 a 530 g/lt.

Catalizadores granulares.- Shunichi Hara (1957) (42)

Se expande una mezcla granular de un catalizador, un soporte, un

adhesivo, SiO_2 coloidal y agua, todo en una autoclave para mejorar el efecto de contacto del catalizador.

Por ejemplo, una mezcla de 0.5 lt de agua, 1.5 Kg de K_2CO_3 , 0.1 Kg de ácido algínico, 0.1 Kg de NH_3VO_3 , 0.1 Kg de SiO_2 coloidal y 0.8 Kg. de tierra diatomita, se moldea en forma granular en una autoclave.

Cuando la presión y la temperatura se incrementan a 2 atm y a 200°C respectivamente, se abre rápidamente la autoclave para expandir los gránulos, los cuales se retiran y se enfrían en aire. Posteriormente estos gránulos se calcinan a $500-700^\circ\text{C}$ durante una hora para desalojar la goma (el adhesivo), y así se obtiene un catalizador V_2O_5 que contiene también K_2O como promotor y ácido silícico y tierra diatomita como soportes. Este catalizador es adecuado para la manufactura de H_2SO_4 .

Catalizadores de Cromo-Vanadio para la manufactura de ácido sulfúrico.- A.N. Tseitlin y V.G. Fedorchenko (1958) (26).

Los mejores resultados obtenidos por los autores en la preparación de sus catalizadores, fue cuando siguieron el siguiente procedimiento: Se añade lentamente una solución caliente de NH_3VO_3 a un crisol calentado entre $70-75^\circ\text{C}$ el cual contiene una determinada cantidad de silicato de sodio. Después con una agitación constante se le vierte lentamente una solución de nitrato de amonio por medio de un embudo. Se filtra el precipitado y se lava bien con agua tibia; este pre

cipitado se pasa a unas placas de vidrio en capas de 6 a 8 mm de espesor. Se seca a temperatura ambiente durante tres días, pasados -- los cuales se colocan en un horno cuya temperatura se eleva gradualmente a 110-120°C y se dejan ahí durante 10 horas.

Finalmente se rompe la pasta en pequeños pedazos y se ponen en los tubos de contacto. Se continúa el secado en una corriente de aire mientras se eleva lentamente la temperatura a 450°C.

Se probó el K_2O como un coactivador, en cantidades de 0.01%, -- 0.5%, 1% y 6% para los catalizadores de Cr-V. El óxido de potasio - activó fuertemente el catalizador, la cantidad óptima de K_2O fue 6%.

Los mejores resultados se obtuvieron cuando los catalizadores - fueron coprecipitados. Los peores fueron los catalizadores prepara- dos por medio del mezclado de los óxidos. La máxima fuerza térmica- la mostraron los catalizadores precipitados en solución neutra o ligeramente ácida.

El mejor catalizador obtenido tiene la siguiente composición:
 SiO_2 80% CrO_3 10%, V_2O_5 10%, + 6% $Al_2O_3.K_2O$.

Preparación de la estructura porosa de un catalizador de V_2O_5 - para oxidación de SO_2 . (20)

El soporte del catalizador, silica-gel, se trató con una solu- ción de H_2SO_4 , V_2O_5 , y $KHSO_4$ y el producto se sinterizó a una temperatura de 500 ó 900°C, durante 2 horas.

A 500°C dió una superficie específica mucho más pequeña que la- del soporte inicial. El ingrediente activo obstruye los poros del -

soporte, haciéndolos más pequeños.

Cuando se calienta a una temperatura igual o mayor de 700°C, la superficie específica decrece de 200 a 13.5 m²/g y el radio del poro se incrementa de 50 a 1200 Å.

Sin embargo el volumen del poro permaneció constante, como el del soporte original. Aparentemente, la estructura de la sílica-gel cambia a temperaturas sinterizadoras de 700°C.

Este artículo se comenta un poco más en la sección siguiente.

Catalizadores adecuados para reacciones en fase gaseosa.

Los catalizadores aquí preparados son especialmente útiles para la oxidación del SO₂, y están depositados sobre soportes de sílice de macrodimensiones; 80 cm de largo y tubulares, con diámetro interno de 3-15 cm, con un arreglo paralelo al eje horizontal del lecho.

Se usa una solución (pH 6.5 - 9) que contiene V₂O₅ y KOH 1:2 molar más un exceso de solución alcalina para elevar la relación a 1:4, para impregnar los "tubos", los cuales se secan con aire caliente; el lecho da conversiones efectivas de SO₂ a SO₃ de 98.5% con una caída de presión mínima (o mínimo riesgo de rompimiento). Ejemplo:

Se disolvieron en agua (1:2), 75 g de V₂O₅ y 46.3 g de KOH; se agregaron 67.8 g de K₂SO₄ (de modo que la relación de V₂O₅/KOH es 1:3.9). La solución se diluyó a 1 lt y el pH ajustado a 7.7. Se bombeó esta solución por 2 ó 3 horas a una temperatura entre 20 y 50°C, a través de los "tubos" de soporte. La solución fue vaciada y los tubos-churretas ya impregnados con esta solución fueron secados con aire caliente a 110-120°C durante 20-30 minutos.

1.4. Trabajos realizados en donde se pone de manifiesto la existencia de la capa líquida.

A continuación se revisan algunos artículos publicados en diferentes revistas en donde se trata directamente con una fase activa de pentóxido de vanadio en piro sulfato de potasio, en estado líquido.

No se pretende abarcar todos los artículos aparecidos desde el descubrimiento del cambio de fase del componente activo distribuido sobre la superficie de un soporte, el cual es generalmente silica -- gel.

Los estudios de varios autores aqui expuestos son muy significativos y su fecha de aparición va desde 1956 hasta 1971.

Aunque la reacción de oxidación del SO_2 sobre catalizadores de vanadio ha sido bastante estudiada, no hay una concordancia ni con mucho definitiva respecto al mecanismo y cinética de la reacción. Es to se debe tanto a la falta de control de la temperatura en las partículas catalizadoras como al cambio de fase sufrido por el componen te activo en las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción (400-600°C).

En seguida se presentan los comentarios sobre algunas publicaciones.

El papel que desempeñan los sulfatos alcalinos en los catalizadores de vanadio para la oxidación del SO_2 , (25)

El objeto de este trabajo es determinar la composición química de la mezcla sulfato de metal alcalino/óxido de vanadio en equili---

brio con mezclas de aire-SO₂-SO₃ en el rango de temperaturas 380-600 °C.

Como metales alcalinos se usaron Na, K, Rb, Cs.

En el desarrollo de este estudio, el autor obtuvo otros datos -adyacentes muy interesantes, tales como:

1).- La extensión en la reducción del vanadio pentavalente decrece con el aumento en el peso atómico del metal alcalino utilizado; y así tenemos que el potasio es más efectivo para estabilizar el vanadio en su estado pentavalente, que el sodio, y el cesio es todavía mejor.

2).- En general, el punto de fusión de la mezcla piro-sulfato-pentóxido de vanadio decrece al incrementarse el peso atómico del metal alcalino. Por ejemplo, el piro-sulfato del potasio/pentóxido de vanadio tiene una viscosidad menor y es líquido a temperaturas en donde la mezcla con sodio es un sólido pastoso (390-430°C).

3).- Tanto el potasio como el rubidio y el cesio son capaces de absorber una cantidad adicional de SO₃ que la correspondiente a un piro-sulfato normal (esto sugiere la formación de un sulfato mayor, - el compuesto M₂S₃O₁₀). La mezcla Na₂SO₄-V₂O₅ sólo toma el SO₃ necesario para formar Na₂S₂O₇ y el supuesto compuesto VOSO₄.

Mecanismo y condiciones óptimas de oxidación del dióxido de azufre en los catalizadores de vanadio. (29)

Es Boreskov uno de los científicos que más ha contribuido al estudio de la reacción de oxidación del SO₂ realizada sobre catalizado

res a base de vanadio. En este trabajo propone mecanismo de reacción y en base a ese mecanismo establece la ecuación cinética de velocidad de reacción, o más bien, menciona las diferentes expresiones cinéticas que en compañía de otros investigadores ha encontrado. Las más conocidas son, la que el autor derivó en 1937:

$$V_{SO_3} = k p_{O_2} (p_{SO_2}/p_{SO_3})^n$$

donde $n=0.8$, aunque de acuerdo a Rzaev y colaboradores (17) sería -- más correcto tomar $n=0.4$; la ecuación anterior cuenta únicamente para la reacción directa y en caso de tomar en cuenta la reacción inversa, el miembro del lado derecho deberá multiplicarse por:

$$\left[1 - \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0.5} K_p} \right)^M \right]$$

En 1967, en compañía de Buyanov e Ivanov, Boreskov deriva la siguiente fórmula:

$$V_{SO_3} = k p_{O_2} \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2} + A p_{SO_3}} \left[\left(1 - \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} K_p} \right)^2 \right]$$

donde $A=0.8$ y M es la molecularidad de la reacción igual al número de moles de SO_2 que entran en la reacción. Los resultados de las mediciones muestran que $M=2$.

En este trabajo, Boreskov señala que la prueba directa de la presencia de la fase líquida en los catalizadores de vanadio, la consti

tuyen los espectros de resonancia paramagnética electrónica.

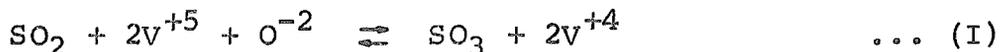
El autor estima el espesor de la capa líquida respecto a la reacción total y encuentra que a 485°C el espesor es aproximadamente de 1000 Å pero inferior a 100 Å a 420°C y para una tasa de conversión del 30%.

Recomienda también emplear catalizadores de poca área, 3 a 5 m²/g, en el campo de temperaturas altas, ya que la actividad depende más que de la superficie, de la cantidad de componente activo en la unidad de volumen del catalizador. La porosidad deberá ser del orden de 0.5.

Para las regiones de bajas temperaturas, inferiores a 460°C, indica que el área debe ser de varias decenas de m²/g, ya que el espesor de la película líquida a estas temperaturas es pequeño (±50 Å). Aconseja usar soportes con estructura bidispersa y una relación K₂O/V₂O₅ entre 3.5 a 4.0.

El mecanismo y la cinética de la oxidación del dióxido de azufre sobre catalizadores que contienen vanadio y óxidos alcalinos. (31)

En esta publicación se discute el mecanismo descrito por los mismos autores en un estudio anterior:



La reacción (I) nos indica que siempre se establece el equilibrio entre los iones de vanadio disueltos en la mezcla de piro-sulfatos fundidos y las presiones parciales de los óxidos de azufre.

La reacción (II) es la que controla la reacción total.

En seguida presentan un reporte de las mediciones cinéticas sobre dos catalizadores, y una confrontación de los resultados con la expresión cinética:

$$V_{SO_3} = k p_{O_2} \frac{K p_{SO_2} / p_{SO_3}}{\left[1 + (K p_{SO_2} / p_{SO_3})^{0.5} \right]^2}$$

esta ecuación describe la velocidad de formación del SO_3 a temperaturas elevadas.

Los autores encuentran que la velocidad de la reacción no es influenciada por la difusión de los reactivos gaseosos tanto en la estructura porosa como en la capa líquida.

También cotejan los valores de K derivados a partir de determinaciones analíticas con los calculados de los experimentos cinéticos; resultando que coinciden bastante bien.

La cinética de la oxidación del SO_2 sobre sales fundidas. (32)

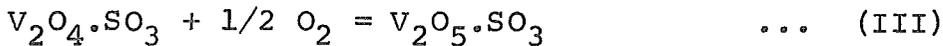
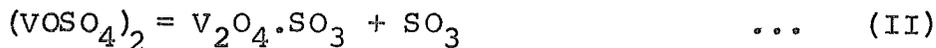
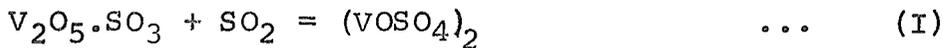
Los autores reportan los resultados de un estudio cinético preliminar de la oxidación del SO_2 sobre mezclas fundidas no soportadas de piro-sulfato de potasio-pentóxido de vanadio a temperaturas inferiores a $380^\circ C$.

para llevar a cabo los experimentos emplearon un reactor diferencial en el cual el gas era pasado continuamente sobre la sal fundida (sin agitación) colocada en un pequeño recipiente poco profundo, montado horizontalmente en un horno tubular.

Encontraron que la velocidad total de la reacción es independiente de la presión parcial del oxígeno; la expresión es:

$$\frac{d(\text{SO}_3)}{dt} = k_p \text{SO}_2$$

Los autores postulan un posible mecanismo para la oxidación del SO_2 que consiste de tres etapas:



La existencia del compuesto intermedio es puramente especulativa y ya anteriormente ha sido considerada por otros autores como Neumann (18) y Flood y Kleppa (19).

Se plantea por último, en este artículo, la existencia de una zona de reacción, la cual se extiende una distancia de dimensiones moleculares, apreciable, por debajo de la superficie de la mezcla fundida.

Formación de la estructura porosa de catalizadores de Vanadio para la oxidación del SO_2 . (20).

Aunque se sabe que la estructura porosa de los catalizadores de vanadio debe estar determinada por la estructura porosa del soporte, no se han hecho investigaciones sistemáticas para determinar los efectos de las características del soporte y las condiciones de su preparación sobre la estructura porosa de un catalizador de vanadio,

y por esto los autores abordan su estudio en el presente trabajo.

Estas investigaciones revelan que:

a).- Los catalizadores calentados a 500°C poseen una superficie menor que la del soporte original (1er. caso) y que su fuerza es cuatro veces mayor que la del soporte (2do. caso).

Esto se debe al estado líquido del componente activo; en el primer caso, el componente activo bloquea los poros finos del soporte - haciéndolos inaccesibles durante las mediciones de la estructura porosa y de superficie. En el segundo caso, el componente activo líquido llena los "poros" formados por los huecos entre los gránulos del soporte; haciendo así que aumente la dureza de el catalizador.

b).- Los catalizadores calentados a 700°C poseen estructuras macroporosas homogéneas y su superficie específica es menor en relación con la del soporte y con la del catalizador calentado a 500°C .

En este caso, el componente activo no bloquea los poros finos del soporte, sino que, debido a su baja viscosidad, se observa una distribución uniforme sobre la superficie del soporte. Sin embargo, ocurre algo curioso, a esta temperatura la estructura porosa del soporte se modifica de manera irreversible. Esto puede deberse al hecho de que las partículas más finas de la sílica-gel se disuelvan en el componente activo líquido.

Efecto del método de preparación sobre la estructura porosa y la dureza de los catalizadores y soportes. (33)

Los autores estudian el efecto que produce las condiciones de preparación, sobre la estructura y la dureza de los catalizadores de

vanadio, preparados con dos diferentes clases de sílica-gel, una en polvo de 35 m²/g y otra llamada KSK con 250 m²/g. Encuentran que la superficie específica del catalizador es menor que la de la sílica-gel inicial, cualquiera que esta sea.

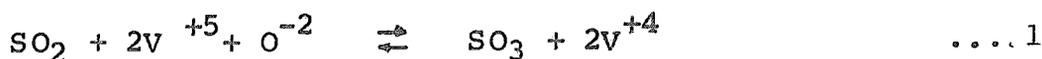
Los resultados nos muestran que la estructura porosa depende de la cantidad de masa activa (solución de piro-sulfavanadato de potasio en piro-sulfato de potasio) que contenga el catalizador.

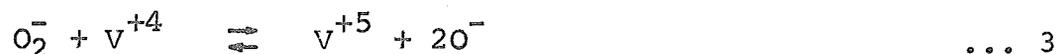
Estudian también el efecto que produce el contenido de humedad sobre la estructura porosa y la dureza del catalizador. Los resultados revelan que este factor aunque tiene un efecto pequeño sobre la superficie específica, es, en cambio, determinante en las propiedades antes mencionadas, de tal modo que un aumento en la humedad del 30 al 43%, incrementa el radio de los poros de 1700 a 4000 Å y el volumen de los poros de 0.23 a 0.6 cc/g, mientras que la resistencia del catalizador cae de 270 a 15 Kg/cm².

De todo esto se deduce que, la estructura porosa de un catalizador de vanadio (obtenido por mezclado) está determinada por la estructura de la sílica-gel inicial, por el contenido del componente activo y por la humedad de la pasta.

El mecanismo de reducción-oxidación en la oxidación del dióxido de azufre sobre catalizadores de vanadio. (34)

El objeto de este estudio es verificar la validez del siguiente mecanismo de reducción-oxidación:





Este mecanismo, cuyo paso determinante es el 3, concuerda con la siguiente expresión cinética:

$$r = C_2 \frac{K_M \text{P}_{\text{SO}_2} / \text{P}_{\text{SO}_3}}{1 + (K_M \text{P}_{\text{SO}_2} / \text{P}_{\text{SO}_3})^{1/2}} \cdot \left(\text{P} - \frac{\text{P}_{\text{SO}_3}^2}{K_P^2 \cdot \text{P}_{\text{SO}_2}^2} \right)$$

donde $C_2 = k_3 K_2 c_{\text{Vt}}$

Se estudia la dependencia de la velocidad de oxidación del SO_2 de la concentración total de vanadio.

Las gráficas proporcionadas por los investigadores nos muestran claramente la influencia que tiene el contenido de vanadio en los catalizadores, a determinada temperatura. Pudiendo decirse que conforme aumenta la concentración de V_2O_5 , a una temperatura dada, se tiene una mayor actividad del catalizador.

De los resultados de las correlaciones de los experimentos, se concluye que el mecanismo propuesto es válido.

Por último, por medio de las mismas gráficas ya mencionadas - - arriba se ve que a mayor temperatura (de hasta 500°C) corresponde - también una mayor actividad del catalizador.

El efecto de la adición de óxido de sodio y dióxido de mangane-

so sobre la actividad de un catalizador de vanadio para oxidación de dióxido de azufre. (24).

Šimeček muestra que a bajas temperaturas (380-410°C) la adición del sodio tiene un efecto favorable en la actividad del catalizador.

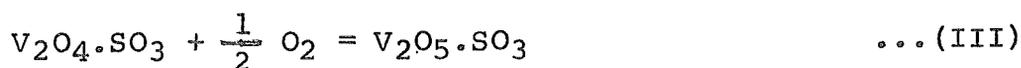
La cantidad de sodio agregada va de 0 a 7% en peso.

El efecto producido al agregar MnO₂ a catalizadores, ayuda en -- cuanto que acelera la reoxidación del vanadio tetravalente, siempre y cuando se añada en cantidades pequeñas (1%). Su adición en cantidades mayores de 3% en peso, causa un deterioro en la actividad del catalizador, ya que aumenta la viscosidad del componente activo.

Los datos experimentales se ajustan a la misma ecuación de velocidad obtenida en el artículo anterior.

La cinética de la oxidación del SO₂ sobre sales fundidas: La absorción del SO₂ en mezclas fundidas de pentóxido de vanadio/piro sulfato de potasio. (35)

Tomando como base el mecanismo de oxidación propuesto por Glueck y Kenney en un artículo anterior (ya mencionado):



Los autores miden la velocidad de absorción del SO₂ sobre mez--- clas fundidas de V₂O₅-K₂S₂O₇ no soportadas. para este efecto, miden-

el cambio en la presión parcial del SO_2 con el tiempo, en un sistema cerrado por donde se hace pasar el gas ($\text{SO}_2 + \text{N}_2$) sobre una muestra fundida y con agitación, a una temperatura constante y a una atmósfera de presión.

Los resultados de las medidas se correlacionan con la siguiente ecuación:

$$R = A e^{-E/RT} (P_{\text{SO}_2})^m (V_{2\text{O}_5})^n$$

donde $m=1$, $n=0.69$, $E=46.2$ KJ/gmol.

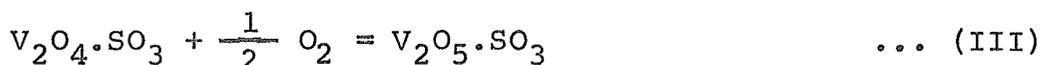
Los autores encuentran que la velocidad de absorción es independiente tanto de la masa de compuesto activo como de la velocidad de agitación, pero proporcional a la superficie de la mezcla fundida.

por último, calculan el espesor de la zona de reacción, encontrando que es del orden de 9000 \AA a 450°C . Este valor debe ser tomado con las reservas necesarias, ya que los datos a partir de los cuales es calculado no corresponde a los estrictamente adecuados.

Los autores al no disponer de datos de solubilidad y de coeficientes de difusión del SO_2 en la mezcla fundida, toman, para el coeficiente de difusión, el del ión cloro en CdCl_2 y PbCl_2 a 500°C ; y para el de solubilidad se toman los de gases inertes (helio y xenón) en fluoruros fundidos.

Cinética de la oxidación del SO_2 : La absorción del oxígeno en mezclas fundidas de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. (36)

Basándose en el mismo mecanismo ya propuesto:



Holroyd y Kenney estudian la cinética de la reacción de reoxidación (III), la velocidad de absorción de oxígeno por mezclas fundidas de $K_2S_2O_7$ con vanadio parcialmente reducido por SO_2 .

El aparato empleado para las determinaciones experimentales es el mismo que se usó en el estudio de la absorción del SO_2 (reacción I) y se encontró que las velocidades de reacción medidas se equipararan a las del SO_2 .

Los autores estiman el espesor de la zona de reacción a $440^\circ C$, suponiendo que la reacción de reoxidación es homogénea, de orden cero respecto a la concentración del O_2 y de segundo orden respecto a la del vanadio tetravalente, pero lo suficientemente rápida para ser controlada por la difusión.

La ecuación que expresa la velocidad de la reacción a régimen permanente, es:

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = k(V^{+4})^2$$

tomando condiciones frontera (a $x=0$, $c=C_s$; a $x=\delta$, $c=0$ y $dc/dx=0$) se resuelve la ecuación y con los valores de solubilidad y de coeficientes de difusión de otros sistemas, encuentran que el espesor es del orden de 900 \AA .

Este dato, al igual que el encontrado en el artículo anterior, - debe verse con las reservas que imponen las suposiciones hechas y el empleo de datos no adecuados. Por último diremos que la suposición - de que $c=0$ cuando $x=\delta$ no es estrictamente cierta, sino que la con-- centración, aunque mínimo, tiene un cierto valor.

1.5. DIFUSION EN UN CATALIZADOR POROSO.

Se tratará ahora el problema de como las moléculas de reactivos-- se transportan hacia dentro y entre la estructura porosa de una par-- tícula catalítica.

Ya que las condiciones bajo las que puede llevarse a cabo una -- reacción catalizada son muy numerosas, es de esperarse que estas con-- diciones puedan afectar la forma en que las moléculas gaseosas se -- transportan a través de la textura porosa e influenciar la cinética observada, si la velocidad de transporte es semejante a la velocidad de la reacción química. Por lo tanto, es pertinente considerar las-- posibles formas en que se transportan las moléculas gaseosas a tra-- vés del medio poroso. Son posible tres mecanismos; pero con mucho, - es la difusión el más importante. La difusión, es el proceso al a-- zar, por el cual las moléculas fluyen desde puntos de alta concen-- tración a puntos de baja concentración, en la ausencia de una dife-- rencia de presiones totales.

La velocidad a la cual las moléculas se difunden a través de la estructura porosa es mucho menor que aquella que va asociada con la velocidad translacional de las moléculas. Esto se debe a que las mo-- léculas chocan con las paredes del poro y con otras moléculas duran

te su paso por el medio poroso, resultando así un movimiento molecular completamente al azar. No obstante esto, se puede determinar la velocidad neta de transporte molecular a través de un plano imaginario, en el que se tiene un gradiente de concentración dC_a/dx y una superficie S . Entonces, el número neto de moléculas que cruzan esa superficie por difusión, es:

$$dn/dt = SD \, dC_a/dx \quad (\text{moléculas/segundo}) \quad (\text{I-37})$$

donde D = coeficiente de difusión.

Esta velocidad neta, dependerá de la magnitud del radio del poro, comparada con la trayectoria libre media, y de la posible presencia de una diferencia de presión total a lo largo del poro.

Los diferentes tipos de transporte de masa, en un sólido poroso, son:

I).- Flujo Knudsen o difusión Knudsen- Ocorre siempre que la trayectoria libre media de las moléculas es mayor que el diámetro del poro, o si la densidad del gas es baja.

Bajo las condiciones del flujo Knudsen, las moléculas chocan con las paredes del poro con mucha más frecuencia que con otra molécula.- Es decir, las colisiones intermoleculares son despreciables, y la verdadera resistencia a la difusión se debe a los choques de las moléculas gaseosas con las paredes del poro y su consecuente "rebote" al azar.

Evidentemente, la molécula que golpea las paredes del poro es momentáneamente adsorbida, y después de un breve instante de adsorción, la molécula se evapora de la superficie en un ángulo completamente im

previsto. Knudsen mostró que bajo estas condiciones la constante de difusión por unidad de área de sección transversal, está dada por:

$$D_K = \frac{2}{3} r \bar{u} = 9\,700 r \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (\text{I-38})$$

donde \bar{u} = velocidad molecular promedio cm/seg.

r = radio del poro cm.

M = peso molecular.

Se ve que D_K es proporcional al radio del poro. El flujo es independiente de la presión total y solamente depende de la diferencia de las presiones parciales de las especies que se difunden.

2).- Difusión Ordinaria.- Ocurre cuando la trayectoria libre media es menor en relación al diámetro del poro. por lo tanto, este tipo de difusión tiene lugar cuando los poros son grandes y el gas relativamente denso (o si los poros están llenos de líquido).

La velocidad de difusión es ahora independiente del radio del poro.

El coeficiente de difusión está expresado por:

$$D_B = \frac{1}{3} \lambda \bar{u} \quad (\text{I-39})$$

donde λ = trayectoria libre media cm.

En esta clase de difusión la resistencia de las paredes del poro es despreciable.

3).- Flujo Forzado.- Este mecanismo menos importantes que los anteriores, se debe a una diferencia de presiones dentro del sólido catalítico. Esta diferencia puede aparecer, por ejemplo, debido al cambio de volumen en una reacción en fase gaseosa. Así, en una

hidrogenación o una polimerización, la contracción de volumen puede dar lugar a que en el interior de la partícula exista una presión - menor que en el exterior, y por lo tanto habrá un flujo forzado de reactivos hacia dentro del sólido poroso debido a esta diferencia - de presión.

El coeficiente de difusión para flujo forzado puede escribirse:

$$D_F = \frac{r^2 C_T RT}{8\mu} \quad (1-40)$$

donde C_T = concentración molar de todas las moléculas (reactivos y productos presentes).

μ = viscosidad.

1.5.1. Difusión y reacción en Catalizadores Porosos.

Hasta aquí, hemos considerado ya la naturaleza de la estructura porosa y el mecanismo de transporte de masa en los catalizadores porosos. Volvamos ahora a nuestro problema principal: transferencia - de masa en los poros acompañada simultáneamente por reacción. El objetivo es obtener una ecuación para la velocidad de reacción sobre un catalizador poroso, el cual es lo suficientemente activo como para que la concentración de los reactivos dentro de la pastilla catalítica, sea menor que la concentración en la fase gaseosa que rodea a la pastilla. O de otra manera, se trata de derivar la expresión - que proporcione la fracción de la superficie interna disponible para una reacción dada (el llamado factor de efectividad), en la que existe un gradiente de concentración. Ya que la superficie interna está así expuesta a reactivos de menor concentración que los presen

tes en la superficie externa; la velocidad de la reacción total a través de toda la partícula, bajo condiciones isotérmicas, es menor que la que se tendría si no hubiese limitaciones de transferencia de masa.

Por otra parte, es necesario mencionar que la estructura porosa puede afectar otras características importantes de una reacción, como son la energía de activación, el orden de reacción, y la selectividad y efectos de envenenamiento del catalizador.

Los efectos de la transferencia de masa dentro de un medio poroso, sobre las características de una reacción, fueron estudiados por Thiele (14), quien desarrolló unas ecuaciones diferenciales, cuya solución describe la variación de la concentración de los reactivos a lo largo de los poros de partículas de formas diferentes. Su trabajo lo amplió Wheeler (4), Weisz y Prater (15) y otros investigadores. El resultado de estos análisis es la descripción cuantitativa de los factores que determinan la efectividad de un catalizador poroso. El factor de efectividad está definido como la relación entre la velocidad de la reacción, real o medible y la velocidad que existiría si las concentraciones al interior de todas las interfases fuesen las mismas que aquellas de la interfase exterior (16), es decir, si toda la superficie interna del catalizador estuviese expuesta a reactivos de la misma temperatura y concentración que los existentes en la superficie externa.

1.5.1.1. perfiles de Concentración en poros de Geometría Definida.

Antes de entrar en la deducción de las ecuaciones de velocidad -

de reacción, para una partícula esférica, revisaremos rápidamente -- los perfiles de concentración presentes en los poros.

Si la difusión dentro del catalizador sólido poroso, es rápida -- comparada con la reacción química (catalizador relativamente inactivo), es obvio que toda la superficie interna accesible del catalizador, estará disponible para la reacción, ya que los reactivos habrán alcanzado el interior de la estructura porosa antes de que hayan tenido tiempo de reaccionar. En tal caso, aunque exista solamente un pequeño gradiente de concentración entre el exterior y el interior de la partícula, hay un flujo finito de moléculas reactivas hacia adentro, y moléculas producidas (después de haber reaccionado las primeras) hacia afuera.

En este tipo de reacción química (lenta) es probable que la superficie toda sea utilizada. Esta aparente uniformidad en la concentración de los reactivos, se muestra como una línea punteada en la figura 11.

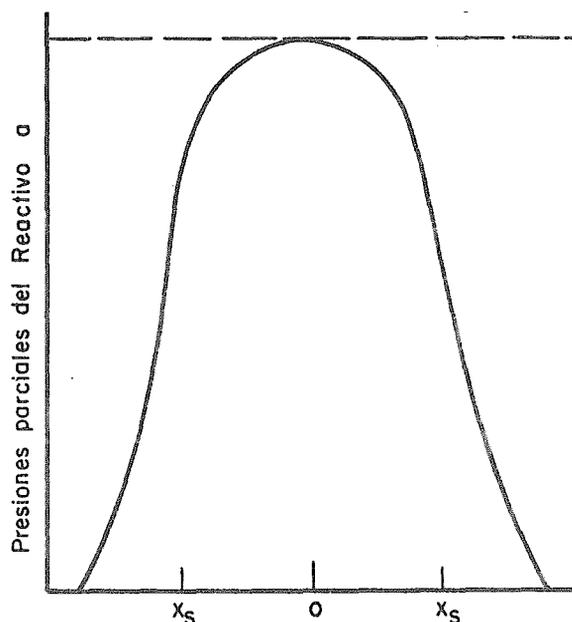


FIGURA 11

En la gráfica aparece la concentración de los reactivos en la ordenada, y en el eje de las abscisas la distancia desde el centro de la corriente gaseosa. A $x=0$, corresponde al centro de la corriente gaseosa, mientras que a x_g corresponde la orilla externa del catalizador.

En contraste con una reacción química lenta, tenemos un catalizador altamente activo. En este caso, los reactivos habrán sido convertidos en producto, antes de que hayan tenido tiempo de difundirse una distancia pequeña a lo largo de los poros. Existirá un fuerte gradiente de concentración tanto de reactivos como de productos cerca de la periferia de la pastilla catalítica; y por lo tanto las moléculas de reactivos recorrerán una corta distancia (su concentración cae rápidamente a cero) dentro del poro, y las moléculas de producto se difundirán rápidamente hacia afuera. Se acostumbra decir entonces, que tal tipo de catalizador tiene solamente una pequeña fracción de su superficie disponible para la reacción.

Como casi toda la reacción toma lugar en la periferia (entradas externas de los poros) del catalizador, el centro de la partícula porosa estará lleno de moléculas inertes de producto, y en consecuencia la estructura porosa interna no se aprovecha.

Este comportamiento se ilustra en la misma figura 11, como la curva en forma de campana.

1.5.1.2. Derivación de las Ecuaciones de Velocidad de Reacción para una Partícula Esférica.

Se considerará un catalizador poroso de forma esférica de radio R en donde ocurre una reacción de primer orden. Se trabajará especialmente con una "cáscara" esférica imaginaria dentro de la partícula y contenida entre dos esferas de radio r y $(r+dr)$ cuyo espesor es dr ; sobre la cual se hace un balance de materiales. Se supone -- que las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción son iso-- térmica y que los fenómenos difusionales dentro de la estructura po-- rosa se pueden representar por un coeficiente de difusión efectivo-- y total, llamado D_{ef} .

La ecuación que será resuelta para la difusión en la estructura porosa a régimen permanente y acompañada por reacción, se plantea -- de la siguiente manera: El flujo de reactivos que entran a la "cás-- cara" diferencial esférica menos el flujo de productos que sale de-- la misma debe ser igual a la velocidad de la reacción que se lleva-- a cabo sobre el catalizador contenido en la "cáscara" esférica.

El esquema de la partícula esférica de catalizador se muestra -- en la figura 12.

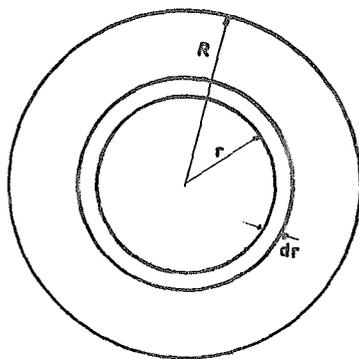


FIGURA 12

Se considerará una reacción irreversible $A \rightarrow B$, en la cual no hay cambio en el número de moles durante la reacción; se supone también que la velocidad (g-mol/seg.cm² de superficie porosa) de reacción puede ser expresada como una función de potencia de la concentración. Entonces tendremos:

$$(\text{velocidad de la reacción}) = k_s C_A^m$$

El balance de masa sobre la "cáscara" diferencial interna, como ya se mencionó será:

$$\text{velocidad de difusión en } (r+dr) - \text{velocidad de difusión en } r = \text{velocidad de reacción en la cáscara (1-41)}$$

Esta ecuación puede escribirse también de la siguiente manera:

$$4 \pi (r+dr)^2 (dc/dr)_{r+dr} D_{ef} - 4 \pi r^2 D_{ef} (dc/dr)_r = S_v k_s C^m (4 \pi r^2 dr) \quad (1-42)$$

donde $4 \pi r^2$ es el área de la esfera, dc/dr es el gradiente de concentración en la superficie esférica y S_v es el área del poro cm²/cm³ de volumen de estructura porosa.

El término $(dc/dr)_{r+dr}$ es igual a $(d^2c/dr^2)dr + (dc/dr)$; y esto se puede ver más claramente con la ayuda de la figura 13.

Tomando la pendiente entre los puntos r y $(r+dr)$, tenemos:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{dc}{dr} \right) = \frac{\left(\frac{dc}{dr} \right)_{r+dr} - \left(\frac{dc}{dr} \right)_r}{dr} \quad (1-43)$$

y de aquí, despejando $\left(\frac{dc}{dr} \right)_{r+dr}$ tenemos:

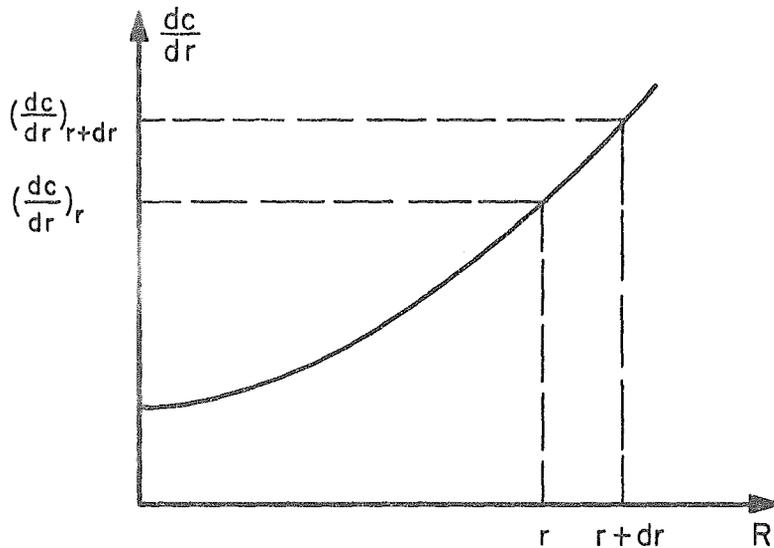


FIGURA 13

$$\left(\frac{dc}{dr}\right)_{r+dr} = \left(\frac{d^2c}{dr^2}\right) dr + \left(\frac{dc}{dr}\right)_r \quad (1-44)$$

y sustituyendo esta ecuación en la (I-42), resulta:

$$4\pi(r+dr)^2 D_{ef} \left[\frac{dc}{dr} + \frac{d^2c}{dr^2} dr \right] - 4\pi r^2 D_{ef} \frac{dc}{dr} = (4\pi r^2 dr) \times S_v k_s c^m \quad (1-45)$$

eliminando términos y desarrollando el binomio al cuadrado, la ecuación (1-45) queda:

$$D_{ef} r^2 \frac{dc}{dr} + 2rdr^2 \frac{d^2c}{dr^2} D_{ef} + D_{ef} 2rdr \frac{dc}{dr} + r^2 D_{ef} \frac{d^2c}{dr^2} dr + dr^2 D_{ef} \frac{dc}{dr} +$$

$$+ dr^2 D_{ef} \frac{d^2c}{dr^2} dr - r^2 D_{ef} \frac{dc}{dr} = r^2 dr S_v k_s c^m \quad (1-46)$$

y simplificando esta ecuación por los medios conocidos y despreciando las diferenciales al cuadrado, vemos que la ecuación (1-46) se puede escribir sencillamente como:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = \frac{S_v k_s c^m}{D_{ef}} \quad (1-47)$$

Antes de proseguir, es conveniente definir una cantidad adimensional conocida como el módulo de Thiele, la cual es:

$$\phi_s = R \frac{S_v k_s c_s^{m-1}}{D_{ef}} = R \sqrt{\frac{k_v c_s^{m-1}}{D_{ef}}} \quad (1-48)$$

donde m es el orden de reacción que en nuestro caso vale 1, ya que habíamos mencionado que la reacción que se llevaría a cabo era de primer orden. En la misma expresión (1-48), k_v es la constante de velocidad de la reacción intrínseca, por unidad de volumen de la partícula catalizadora (seg^{-1}). El módulo de Thiele viene a ser aquí, independiente de la concentración y la ecuación (1-47) puede expresarse como:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = \frac{\phi_s^2}{R^2} c \quad (1-49)$$

ya que $m = 1$ y $S_v k_s = k_v$.

Ahora bien, haciendo $b = \phi_s/R$, y sustituyendo este valor en la ecuación (1-49), y dándole la forma de x y y , tenemos:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = b^2 y \quad (1-50)$$

En seguida se hace $yx=v$ por razones de simplificación, convirtiéndose la ecuación anterior en:

$$\frac{d^2v}{dx^2} = b^2v \quad (1-51)$$

Esto se logra derivando la expresión $yx=v$ con respecto a x , resultando:

$$y + \frac{dy}{dx} x = \frac{dv}{dx} \quad (1-52)$$

a su vez la segunda derivada de esta ecuación es:

$$\frac{dy}{dx} + \frac{dy}{dx} + x \frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d^2v}{dx^2} \quad (1-53)$$

de donde despejando la segunda derivada de y con respecto a x :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \left(\frac{d^2v}{dx^2} - 2 \frac{dy}{dx} \right) \frac{1}{x} \quad (1-54)$$

Sustituyendo la ecuación (1-50) en la (1-54):

$$b^2y - \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = \frac{1}{x} \frac{d^2v}{dx^2} - \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} \quad (1-55)$$

y por último, simplificando y eliminando términos, se llega a:

$$\frac{d^2v}{dx^2} = b^2y x = b^2v$$

La cual es la ecuación que quería deducirse.

La solución de esta ecuación es:

$$y = C_1 e^{bx} + C_2 e^{-bx} \quad (1-56)$$

y como $v=yx$:

$$y = \frac{1}{x} (C_1 e^{bx} + C_2 e^{-bx}) \quad (1-57)$$

y sustituyendo x y y por sus correspondientes de r y C , resulta:

$$C = \frac{1}{r} (C_1 e^{br} + C_2 e^{-br}) \quad (1-58)$$

resolviendo esta ecuación para las condiciones de frontera, tenemos cuando $r=0$, $dc/dr = 0$ y

$$C_1 e^{br} + C_2 e^{-br} = 0 \quad (1-59)$$

y como $r=0$:

$$C_1 e^0 + C_2 e^0 = 0 \quad (1-59a)$$

por lo tanto:

$$C_1 = -C_2 \quad (1-60)$$

Sustituyendo el valor de C_1 en la ecuación (1-58), tendremos:

$$C = \frac{C_1}{r} (e^{br} - e^{-br}) \quad (1-61)$$

y ayudándonos de la siguiente función:

$$\sinh br = \frac{e^{br} - e^{-br}}{2} \quad (1-62)$$

resulta entonces:

$$C = \frac{2C_1}{r} \sinh br \quad (1-63)$$

Ahora bien, aplicando las condiciones de frontera siguientes:

cuando $r = R$, $C = C_s$; por lo tanto:

$$C_s = \frac{2C_1}{R} \sinh bR \quad (1-64)$$

combinando C y C_s de las ecuaciones (I-63) y (I-64):

$$C = \frac{C_s R \sinh br}{r \sinh bR} \quad (1-65)$$

o, ya que $b = \frac{\phi_s}{R}$:

$$C = \frac{C_s R \sinh \frac{\phi_{sr}}{R}}{r \sinh \phi_s} \quad (1-66)$$

Esta ecuación describe el perfil de concentraciones en la partícula catalizadora, y muestra que éste sólo depende del módulo de Thiele y de la distancia reducida r/R .

La ecuación de la velocidad total de la reacción a través de la partícula, puede obtenerse sabiendo que la velocidad de la reacción en el interior de la partícula debe ser igual a la transferencia de masa en la partícula, así que:

$$\text{Velocidad de la reacción} = 4\pi R^2 D_{ef} \left(-\frac{dC}{dr} \right)_{r=R} \quad (1-67)$$

para determinar el valor del gradiente de concentración en la superficie externa del sólido poroso, se diferencia la ecuación (1-66) con respecto a r :

$$\frac{dC}{dr} = \frac{C_s R}{\sinh \phi_s} \left[\frac{r \cosh \frac{\phi_{sr}}{R} \left(\frac{\phi_s}{R} \right) - \sinh \frac{\phi_{sr}}{R}}{r^2} \right] \quad (1-68)$$

En la superficie externa, es decir cuando $r=R$, la (I-68) viene a ser:

$$\left(-\frac{dC}{dr}\right)_{r=R} = \frac{C_s [\phi_s \cosh \phi_s - \sinh \phi_s]}{R \sinh \phi_s} \quad (1-69)$$

$$= \frac{C_s}{R} \left[\frac{\phi_s \cosh \phi_s}{\sinh \phi_s} - \frac{\sinh \phi_s}{\sinh \phi_s} \right] \quad (1-69a)$$

$$\left(-\frac{dC}{dr}\right)_{r=R} = \frac{C_s \phi_s}{R} \left[\frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right] \quad (1-70)$$

sustituyendo $(-dC/dr)_{r=R}$ en la ecuación de velocidad:

$$\text{velocidad} = 4 \pi R^2 D_{ef} \frac{C_s \phi_s}{R} \left[\frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right] \quad (1-71)$$

Esta ecuación representa la velocidad de la reacción a través de una partícula esférica porosa, correspondiente al perfil de concentraciones descrito por la ecuación (I-66).

Por otro lado, si no hubiese resistencia a la difusión, es decir, si toda la superficie interna estuviese expuesta a la concentración de los reactivos en la superficie, C_s , entonces la velocidad de la reacción sería $k_v C_s$; y ya que el volumen poroso interno de la partícula es $\frac{4}{3} \pi R^3$, entonces la velocidad de la reacción es:

$$\text{velocidad} = \frac{4}{3} \pi R^3 k_v C_s \quad \text{gmol/seg} \quad (1-72)$$

Y por último, la relación de las ecuaciones (1-71) y (1-72) nos proporciona el "factor de efectividad" ya mencionado y definido lí-

neas arriba, el cual se representará como f (4) :

$$f = \frac{3}{\phi_s} \left[\frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right] \quad (1-73)$$

La función representada en esta ecuación es para una reacción de primer orden la cual ocurre sobre una partícula esférica.

La ecuación (1-73) tiene importantes deducciones prácticas. La efectividad de la superficie interna de un catalizador poroso se aproxima a la unidad en forma asintótica al ir disminuyendo el radio de la partícula y la velocidad de la reacción, o al ir aumentando el coeficiente de difusión. Esto se puede apreciar más claramente en la figura 14 en donde se muestra la dependencia de la fracción de la superficie disponible (f), del módulo de thiele.

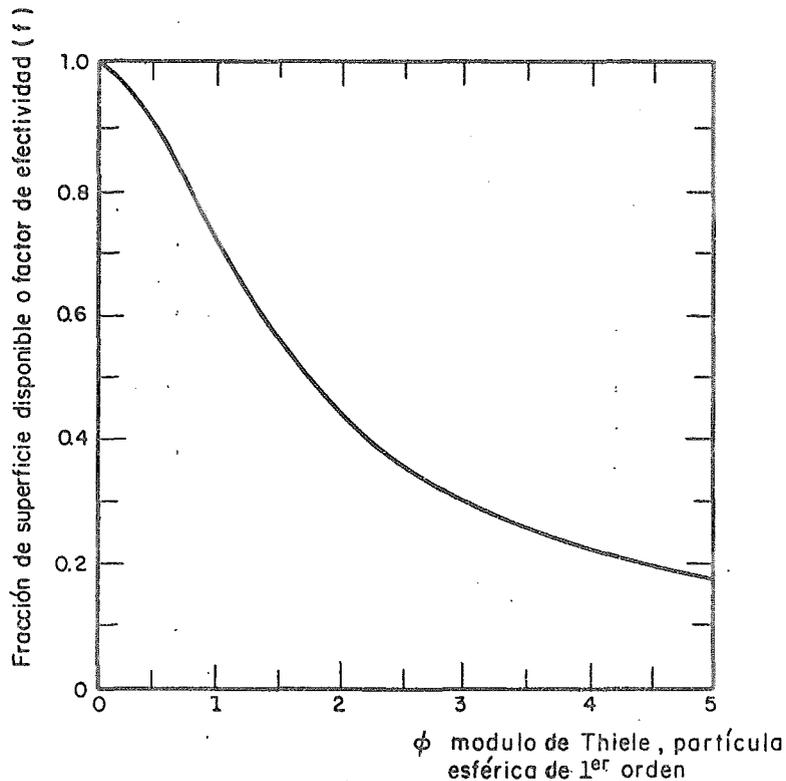


FIGURA 14

Cuando los reactivos y/o los productos retardan la velocidad de la reacción, el factor de efectividad puede diferir considerablemente de aquel calculado sobre la base de que la reacción es de primer orden.

1.6. DIFUSION EN LA CAPA LIQUIDA.

Los catalizadores industriales de Vanadio, empleados para la oxidación del dióxido de azufre, se basan generalmente en mezclas de piro sulfato de potasio y pentóxido de Vanadio ($K_2S_2O_7-V_2O_5$) distribuidas sobre una partícula inerte y porosa.

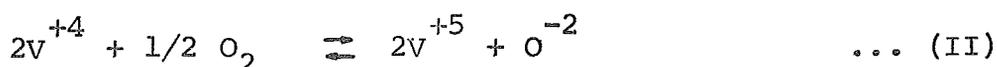
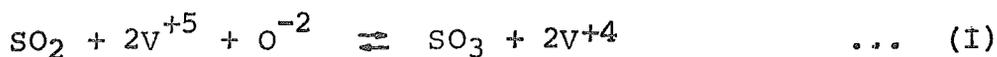
Estos catalizadores así preparados, muestran un comportamiento complejo el cual no ha sido totalmente comprendido aún después de varias décadas de estudio. El resultado de estas investigaciones es la proposición de varias expresiones de velocidad que difieren entre sí. Esto se debe probablemente, al hecho de que el sistema $K_2S_2O_7 - V_2O_5$ sufre un cambio de fase en el rango de temperaturas de 400 a 500°C, en el cual operan las plantas de ácido sulfúrico.

Hasta hace unos cuantos años, no había respuesta a una pregunta fundamental respecto a la oxidación del dióxido de azufre sobre catalizadores de vanadio ¿Ocurría la reacción en la interfase gas-líquido, similar a la catálisis gas-sólido o por el contrario, se llevaba a cabo la reacción dentro de la fase líquida como reactivos disueltos, seguidos por la desorción de los productos, como en la catálisis homogénea?.

En la actualidad, se sabe que el sistema catalítico $K_2S_2O_7-V_2O_5$

empleado industrialmente, presenta el problema de difusión con reacción, en el cual, los reactivos no solamente se difunden a través de la estructura porosa del soporte inerte, sino que también recorren distancias considerables, a escala molecular, en el seno de la mezcla fundida de componentes activos, por lo tanto, la reacción química se verá acompañada de la difusión de los reactantes en la fase líquida.

La reacción de oxidación del dióxido de azufre en los catalizadores de vanadio, se lleva a cabo por etapas, con la participación del oxígeno del catalizador y la variación correspondiente del grado de oxidación del vanadio. Estas etapas, como ya se vió anteriormente en los artículos citados, son:



Así pues, la etapa controlante (II) se lleva a cabo por la disolución y la difusión del oxígeno a través de la película líquida del componente activo.

Entonces, la velocidad de reacción depende del espesor de la capa líquida, como lo muestra la figura 15, proporcionada por Boreskov (29).

Un aumento muy considerable en el valor de k , se produce entre los 100 y los 1000 Å de espesor de la película líquida.

El espesor del componente activo en estado líquido cambia al variar la superficie del soporte y la concentración del compuesto actiu

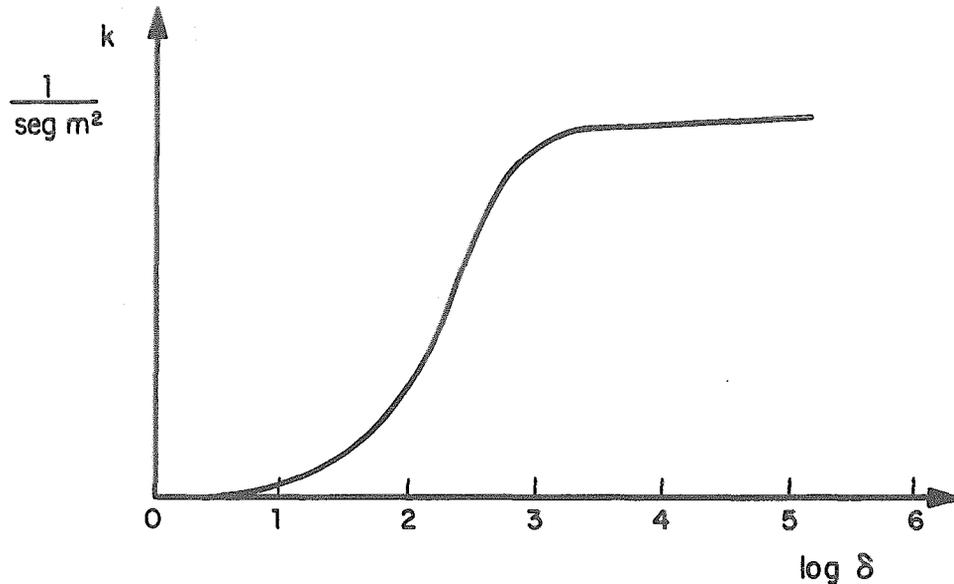


FIGURA 15

vo ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$).

El valor constante que adquiere la actividad con el aumento del espesor de la capa líquida, significa que se ha alcanzado el espesor máximo, para el cual, el volumen de la película es utilizado todavía por la reacción. Es decir, un aumento ulterior en el espesor de la capa, no afectaría favorablemente la actividad del catalizador.

La concentración del oxígeno disuelto y la velocidad de reacción decrecen con la profundidad de la capa líquida. Es decir, el alejarse los reactivos de la superficie de la película líquida, su concentración va disminuyendo, ya que van reaccionando en su recorrido en la fase líquida.

La curva que representa el perfil de las concentraciones de los reactivos, dentro de esta fase líquida, se muestra en la gráfica 16.

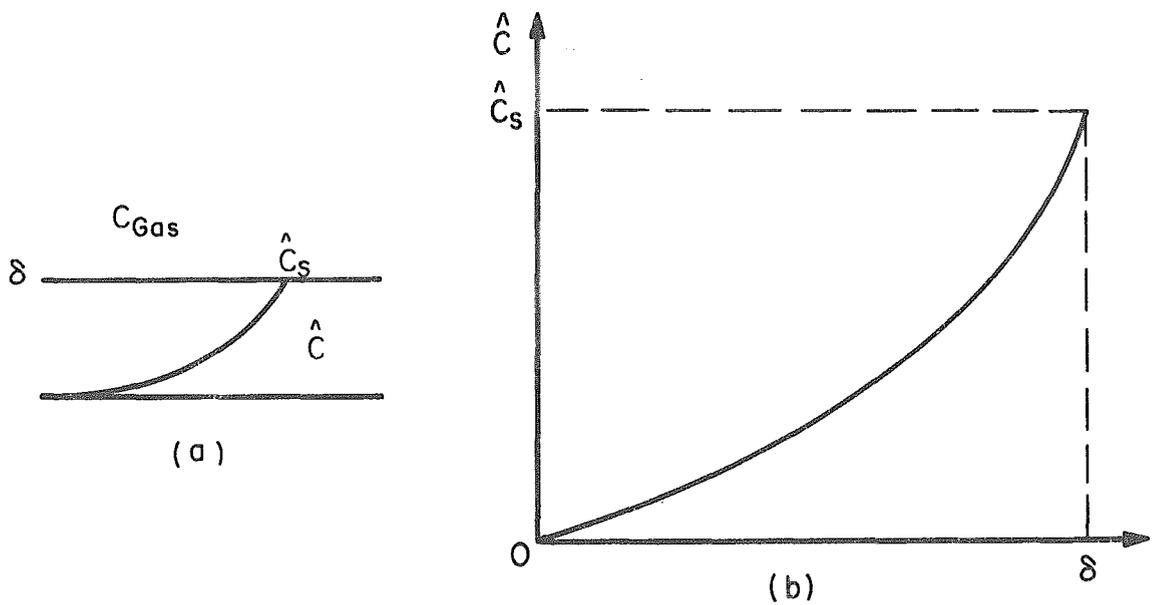


FIGURA 16

donde \hat{C} - concentración de los reactivos dentro de la mezcla fundida.

\hat{C}_s - concentración de los reactivos en la superficie de la mezcla fundida.

El parámetro ϕ_L da cuenta de esta disminución en la concentración:

$$\phi_L = l \sqrt{\frac{K_v}{D_p}} \quad \dots \text{(III)}$$

donde ϕ_L = módulo de Thiele.

K_v = constante de velocidad de reacción, etapa (II).

D_p = coeficiente de difusión al interior de la película.

l = distancia a la superficie de la película líquida

Se puede ahora derivar con la ayuda del esquema presentado en la figura 17, la expresión de la velocidad de reacción que tiene lugar en el seno de la capa del componente activo, en estado líquido.

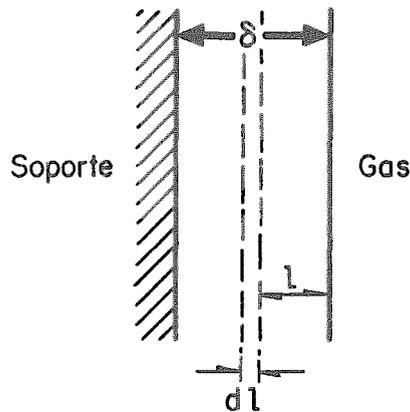


FIGURA 17

La derivación es análoga a la que se hizo para una partícula esférica y así tenemos que el balance de materiales hecho sobre la diferencial de la capa líquida es:

(Lo que se difunde por l) - (lo que se difunde por $l+dl$) = velocidad de reacción en la diferencial imaginaria de la capa líquida.

Expresado este balance con símbolos, queda:

$$SD_p \left(\frac{dc}{dl} \right)_l - SD_p \left(\frac{dc}{dl} \right)_{l+dl} = sk_v \hat{C} dl \quad (1-74)$$

por el mismo procedimiento seguido en el inciso 1.6 tenemos que:

$$\left(\frac{dc}{dl} \right)_{l+dl} = \left(\frac{dc}{dl} \right)_l - \left(\frac{d^2c}{dl^2} \right) dl \quad (1-75)$$

y sustituyendo este valor en la ecuación (1-74), y eliminando términos resulta:

$$\frac{d^2c}{dl^2} = \frac{k_v \hat{C}}{D_p} \quad (1-76)$$

donde D_p es el coeficiente de difusión en la capa líquida y \hat{C} es la

concentración de los reactivos en la capa líquida.

El módulo de Thiele empleado para este caso se halla definido -- por la ecuación III. Introduciéndolo en la ecuación (1-76), esta queda:

$$\frac{d^2C}{dl^2} = \frac{l^2}{l^2} \frac{k_v \hat{C}}{D_p} = \phi_L^2 \frac{\hat{C}}{l^2} \quad (1-77)$$

Definiendo $A = \phi_L/l$, la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{d^2C}{dl^2} = A^2 \hat{C} \quad (1-78)$$

La solución resultante al integrar la ecuación (1-78) es:

$$\hat{C} = C_1 e^{Al} + C_2 e^{-Al} \quad (1-79)$$

Una de las condiciones de frontera para este caso es:

cuando $l = \delta$, $\hat{C} = \hat{C}_s$; y por lo tanto:

$$\hat{C}_s = C_1 e^{A\delta} + C_2 e^{-A\delta} \quad (1-80)$$

La siguiente condición es:

cuando $l = 0$, $\frac{d\hat{C}}{dl} = 0$ y entonces:

$$\frac{d\hat{C}}{dl} = 0 = C_1 A e^0 + C_2 (-A) e^0 \quad (1-81)$$

de donde:

$$C_1 = C_2 \quad (1-82)$$

sustituyendo el valor de C_1 en la ecuación (1-80), queda:

$$\hat{C}_s = C_1 (e^{A\delta} + e^{-A\delta}) \quad (1-83)$$

Sustituyendo el mismo valor de C_1 pero ahora en la ecuación (1-79):

$$\hat{C} = C_1 (e^{Al} + e^{-Al}) \quad (1-84)$$

Con la ayuda de la función:

$$\cosh Al = \frac{e^{Al} + e^{-Al}}{2} \quad (1-85)$$

hacemos de las ecuaciones (1-83) y (1-84), lo siguiente:

$$\hat{C}_s = 2C_1 \cosh A\delta \quad (1-86)$$

Y

$$\hat{C} = 2C_1 \cosh Al \quad (1-87)$$

Relacionando \hat{C} y \hat{C}_s :

$$\frac{\hat{C}}{\hat{C}_s} = \frac{\cosh Al}{\cosh A\delta} ; \hat{C} = \hat{C}_s \frac{\cosh Al}{\cosh A\delta} \quad (1-88)$$

La velocidad de la reacción en la capa líquida, por unidad de área será:

$$\text{velocidad} = D_p \left(\frac{d\hat{C}}{dl} \right)_{l=\delta} \quad (1-89)$$

para obtener el gradiente de concentración se deriva la ecuación -

(1-88) con respecto a l para $l=\delta$:

$$\left(\frac{d\hat{C}}{dl} \right)_{l=\delta} = \frac{\hat{C}_s A \sinh A\delta}{\cosh A\delta} \quad (1-90)$$

$$= \hat{A} \hat{C}_s \tanh A\delta \quad (1-91)$$

y por último al sustituir el valor del gradiente de concentración en la ecuación de velocidad, se concluye que:

$$D_p \left(\frac{dC}{dl} \right)_{l=\delta} = AD_p \hat{C}_s \tanh A\delta \quad (1-92)$$

Nótese que la velocidad de reacción está considerablemente influenciada por el coeficiente de difusión al interior de la película.

C A P I T U L O II

2.1. DESCRIPCION DEL BET.

A continuación se describe el aparato usado para el desarrollo del presente trabajo. El manejo del mismo se proporciona en un inciso aparte de este capítulo.

El aparato en su conjunto, excepto los aditamentos propios para su fijación y funcionamiento, está hecho de vidrio y se sostiene en un soporte de fierro por medio de pinzas.

Es necesario señalar que se utilizó nitrógeno como gas de trabajo, es decir, gas adsorbato, el cual se absorbe a su temperatura de ebullición (aproximadamente -196°C) sobre el sólido en estudio.

El gas empleado para calibrar el aparato, fue el helio, debido a que su adsorción a la temperatura de nitrógeno líquido, es cero para casi todos los sólidos.

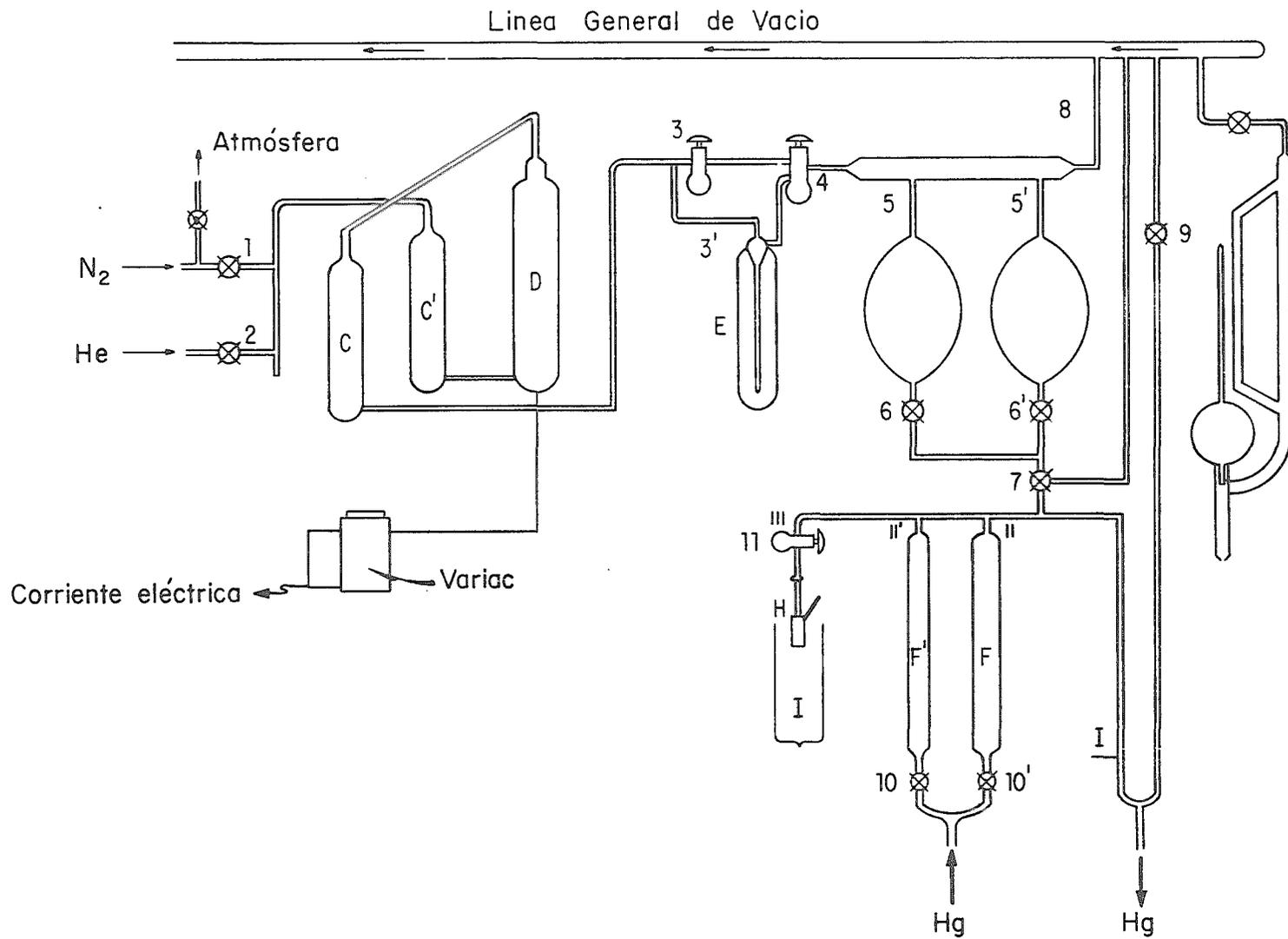
El esquema del equipo es el mostrado en la siguiente página -- (figura 18)

Todas las válvulas (de la 1 a la 12) son de alto vacío, de 4mm de diámetro en su paso diagonal.

Las válvulas 1 y 2 permiten el paso de los gases nitrógeno o helio, según se trate, al interior del aparato.

Los gases están envasados en tanques de acero a una presión de 210 Kg por cm^2 .

Los recipientes C y C', contienen silica-gel con indicador azul, cuya finalidad es eliminar el agua que puedan llevar los gases. --- Cuando el indicador empiece a tomar un tono rosa, hay que cambiar--



la silica.

El recipiente D contiene virutas de cobre y está rodeado por una resistencia eléctrica, controlada por un variac, y aislada con cordón de asbesto. Al conectar la resistencia a la corriente eléctrica, el cobre empieza a calentarse hasta una temperatura en la que sea posible la reacción con el oxígeno del gas en turno. De esta manera se retiene al posible oxígeno que pueda llevar el gas con el que se está trabajando. En el frasco E se tiene carbón activado para eliminar la materia orgánica que contengan los gases nitrógeno y helio.

Los recipientes de almacenamiento están marcados con las letras A y B.

Durante el uso del equipo, nosotros almacenamos nitrógeno en A y helio en B.

G es un manómetro de McLeod para medir presiones muy bajas. Como el aparato opera al vacío, es conveniente conocer a que presiones se trabaja.

Las buretas F y F', de diámetro constante, en las cuales se introduce mercurio, nos proporciona un cambio de volumen en el sistema de adsorción-desorción y por ende un cambio en la presión del mismo.

La muestra sólida, objeto de estudio, se coloca en el bulbo H, y este se sumerge en un baño de nitrógeno líquido por medio del vaso de Dewar marcado con I.

2.1.1. SISTEMA DE VACIO.

El vacío es proporcionado por dos bombas: Una mecánica que se utiliza en el arranque, cuya capacidad de vacío no es menor de 10^{-1} mm de mercurio; y una bomba de difusión de mercurio, cuyo funcionamiento se efectúa cuando se tiene un vacío pequeño y que llega a vacíos de 10^{-5} mm de mercurio aproximadamente.

2.1.2. CALIBRACIONES DEL BET.

2.1.2.1. Calibración de buretas.

Las buretas, como ya se mencionó anteriormente, son de diámetro constante, para que las lecturas de volúmenes medidos sean lo más exactas posibles (F y F' en el esquema).

Para determinar la sección transversal de cada una de ellas, se hace lo siguiente:

Se llenan las buretas con mercurio hasta una altura h , determinada; se hace descender el nivel del mercurio a una altura h_2 , el mercurio desalojado por esta operación se recibe en un recipiente, pesado de antemano. Este procedimiento se repite de 15 a 20 veces para asegurar un mínimo de error.

Una vez que se tiene la serie de datos, obtenidos por medio de esta operación, se hace uso de las siguientes relaciones:

$$V = Sh \quad (2-1)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (2-2)$$

Sustituyendo 2.2 en 2.1 y despejando para S:

$$S = \frac{m}{\rho h} \quad (2-3)$$

De esta relación conocemos la densidad del mercurio para una -
cierta temperatura; la altura h se determina practicamente por me--
dio de un catetómetro y la masa m corresponde a aquella desalojada-
por un cierto decremento de altura.

Los valores resultantes, con un error de 0.10, fueron para la -
bureta F (la de diámetro menor) de 2.1724 cm^2 ; y para F' de $3.138 -$
 cm^2 .

2.1.2.2. Medida de los Espacios Libres.

El sistema de espacios libres o muertos, está comprendido en--
tre la referencia en el manómetro (I), la referencia en las buretas
(II, II') y la válvula 11 (III)..

Este espacio muerto sumado al volumen en las buretas, nos da -
el volumen de gas alimentado inicialmente al sistema.

Para determinar este volumen, se sigue el mecanismo enseguida-
explicado:

Se toma una referencia en la parte superior de las buretas (II,
II') y una referencia en el manómetro (I). Se llenan las buretas de
mercurio hasta la referencia marcada. El sistema está al vacío. Se
admite cierta cantidad de helio al sistema, el cual nos produce una
cierta presión p_0 , que registra el manómetro.

Se hace descender el nivel del mercurio, en una o en ambas bu-
retas, tomándose el dato de la altura final y su correspondiente -
presión p_1 .

Se vuelve a descender el nivel y se toma la nueva presión p_2 .

Este procedimiento se repite determinado número de veces, bas-

tando cinco o seis para construir la gráfica de calibración.

Una vez que se tienen estos datos, en la ecuación $PV = nRT = K$, se sustituyen los diferentes valores de presión y a V se le suma el volumen que queda, cuando se hace descender el nivel del mercurio, - en las buretas y que corresponde a cada presión.

Entonces tendremos:

$$p_0 V = K \quad \dots 1$$

$$p_1 (V + V_{B1}) = K \quad \dots 2$$

$$p_2 (V + V_{B2}) = K \quad \dots 3$$

.

$$p_n (V + V_{Bn}) = K \quad \dots n$$

de aquí:

$$0 = K - p_0 V \quad \dots 1'$$

$$p_1 V_{B1} = K - p_1 V \quad \dots 2'$$

$$p_2 V_{B2} = K - p_2 V \quad \dots 3'$$

.

$$p_n V_{Bn} = K - p_n V \quad \dots n'$$

Las ecuaciones anteriores (1' a n') tienen la forma $y = mx + b$; entonces si construimos la gráfica $p_n V_{Bn}$ vs. p_n , obtendremos una -- línea recta cuya pendiente será V y cuya ordenada al origen será K .

El valor obtenido por este procedimiento, de volumen de espacios libres es:

$$6.36 \text{ cm}^3$$

La gráfica que muestra la recta obtenida se ilustra en la figu

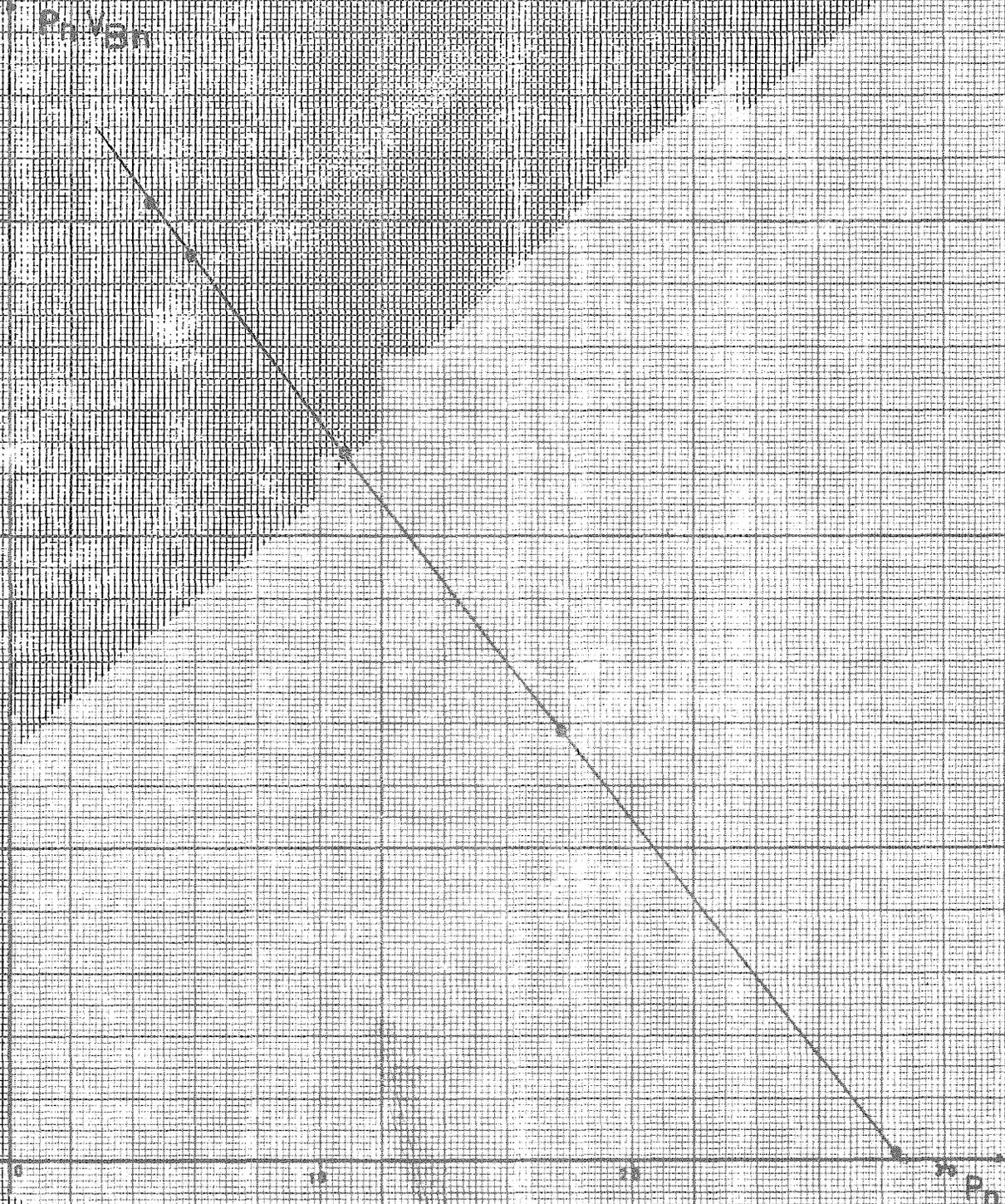
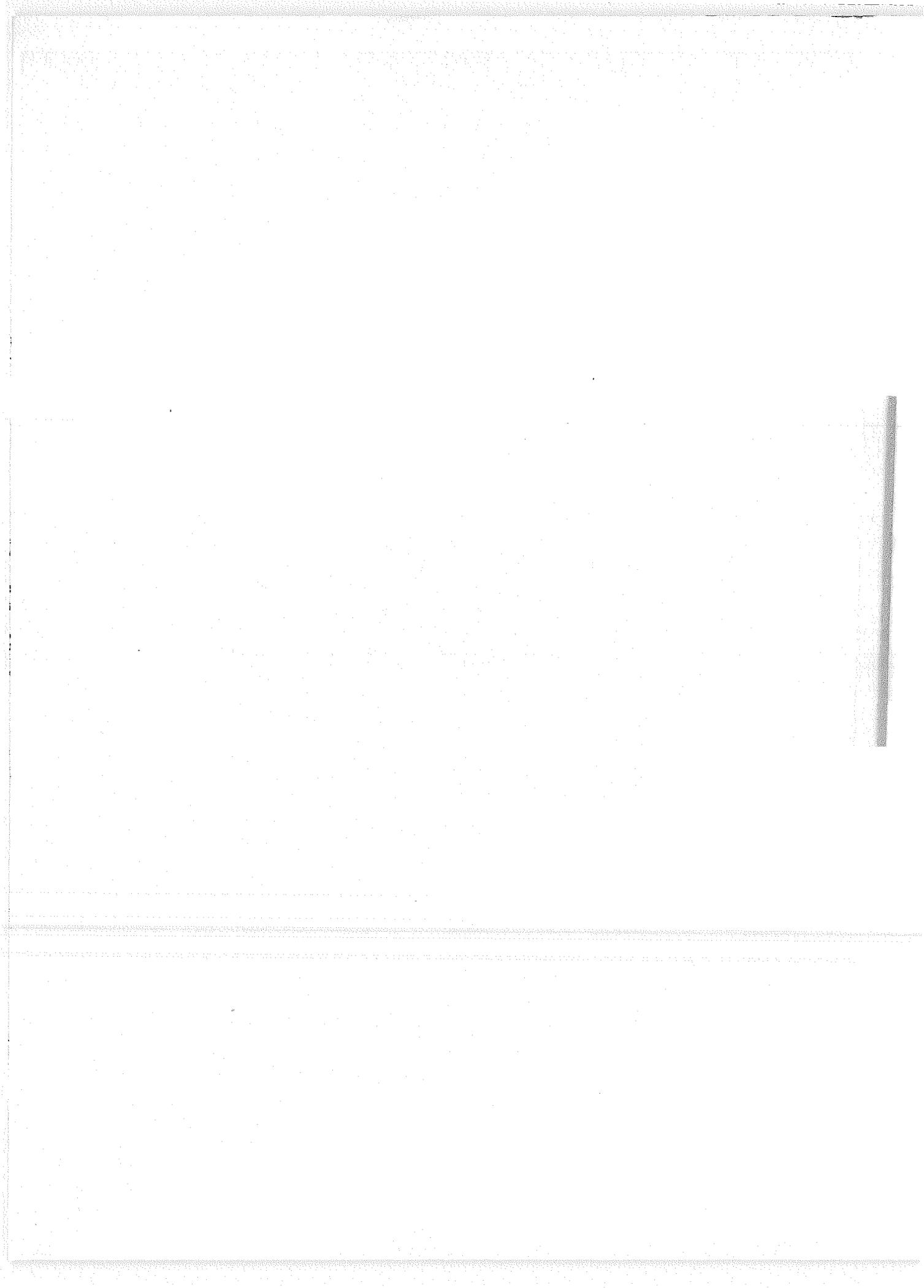


FIGURA N° 19



existirá una diferencia de altura entre los dos niveles de mercurio (el del capilar del McLeod y el de la rama adjunta). Esta diferencia viene a ser una de las presiones. Como conocemos V_B , V_C , A_C :

$$p_1 V_R = p_2 (V_B + V_C) \quad (2-4)$$

donde V_R - volumen remanente en el capilar.

despejando p_1 de 2.4:

$$p_2 = \frac{p_1 V_R}{V_B + V_C} \quad (2-5)$$

Esta última relación nos da la presión de vacío, proporcionado por el sistema de dos bombas.

2.2 MANEJO DEL BET.

El propósito fundamental del aparato, es proporcionar la cantidad de volumen adsorbido sobre la muestra de un sólido poroso a determinada presión.

El volumen adsorbido a cada presión será: el volumen alimentado inicialmente menos el volumen remanente en las buretas sumado -- tanto al volumen de espacios libres como al volumen muerto del bulbo de adsorción.

2.2.1. Operación.

Como primer paso, se hace funcionar la bomba mecánica de vacío por espacio de quince a veinte minutos y a continuación se pone en marcha la bomba de difusión de mercurio.

La muestra del sólido en estudio, ha sido triturada en partícu

las pequeñas, pesada en balanza electrónica y colocada en el bulbo de adsorción.

Una vez que se ha alcanzado un vacío adecuado, se abre la válvula 11 (ver figura 18), para desalojar el gas contenido en el bulbo de adsorción. Esta operación se hace cuidadosamente ya que las partículas finas del sólido pueden ser atraídas si se abre bruscamente la válvula que comunica al vacío.

El siguiente paso es desorber la muestra con la ayuda de una resistencia o un mechero y con el propio vacío.

Nos queda por último, antes de empezar a trabajar con el nitrógeno, medir el volumen del espacio libre dentro del bulbo. Al efecto, se admite helio al sistema I, II, II', III, es decir, hasta la válvula 11, la cual se mantiene cerrada. Todo esto se logra haciendo subir el mercurio hasta la referencia de las buretas, la cual está establecida de antemano. Se registra la presión que marca el manómetro, correspondiente al volumen de helio dentro del sistema. A continuación se abre la válvula 11, dando paso al helio hacia el bulbo, el cual se encuentra sumergido en un baño de nitrógeno líquido. Se toma la nueva presión y se procede a evacuar el sistema, de manera que quede al vacío en el momento en que se vaya a correr el experimento en sí.

Los cálculos para obtener el volumen de espacios muertos dentro del bulbo con todo y muestra, son los siguientes:

p_0 = presión inicial del gas helio a la entrada.

p_1 = presión del gas helio después de haber abierto la válvula 11.

V_e = volumen de espacios libres, comprendido entre I, II, II', III.

V_b = volumen de espacios libres dentro del bulbo.

T_a = temperatura ambiente.

T_N = temperatura del nitrógeno líquido.

entonces:

$$V_e \frac{P_o}{760} \cdot \frac{273}{T_a} = V_{eo} \text{ a S.T.P.}$$

$$V_e \frac{P_1}{760} \cdot \frac{273}{T_a} = V_{e1} \text{ a S.T.P.}$$

$$V_{eo} - V_{e1} = V_b \text{ a S.T.P.}$$

por lo tanto:

$$V_b \frac{760}{P_1} \frac{T_N}{273} = V_{bulbo} \text{ condiciones reales.}$$

Una vez que hayan pasado treinta minutos después de haberse -- evacuado el helio, se prepara el aparato para admitir el nitrógeno. Los gases de trabajo se hacen pasar, desde su entrada por las válvulas 1 y 2, lentamente, con el fin de que haya suficiente tiempo de contacto con los descontaminantes (silica-gel, carbón activado, cobre). El nitrógeno así alojado, se almacena en el recipiente A.

Antes de abrir las llaves 6 y 7 que comunican al depósito A -- con el sistema de adsorción, se baja el nivel del mercurio en las -- buretas, a la altura mínima permitida; se cierra la llave de acceso al bulbo de adsorción y se sumerge éste en nitrógeno líquido.

Todo está listo ya para empezar la corrida.

Se da entrada al nitrógeno hacia el sistema de buretas y manó-

metros. Anotándose la presión inicial p_0 . Se abre la válvula 11, y se toma la presión p_1 , a la cual ocurre la primera adsorción.

Antes de variar la presión por medio del mercurio en las buretas, se deja pasar un tiempo mínimo, diez o quince minutos, para -- que la adsorción alcance el equilibrio.

Una vez transcurrido este tiempo mínimo, se eleva el nivel de mercurio de las buretas, trabajando por comodidad, primero con una y después con otra.

Se registra así, p_2 , a una altura H_{F1} o $H_{F'1}$. Se dejan pasar -- otros diez o quince minutos y se vuelve a aumentar el nivel del mercurio hasta H_{F2} o $H_{F'2}$, con un correspondiente valor de p_3 ; esta ope ración se repite hasta alcanzar la máxima altura en las buretas.

2.2.2. Cálculos

El mecanismo seguido para calcular el volumen adsorbido a una-- determinada presión, es:

p_0 = presión de nitrógeno a la entrada.

p_1 = presión de nitrógeno después de abrir la válvula 11.

H_{F0} = altura mínima de la bureta F al iniciarse la corrida.

$H_{F'0}$ = altura mínima de la bureta F' al iniciarse la corrida.

H_{F1} = altura del mercurio en la bureta F, correspondiente a la pre-- sión p_2 .

$H_{RII} = H_{RII}'$ = altura máxima de referencia en las buretas.

$S_{F'}$ = área de la sección transversal de la bureta F' (2.1724)

S_F = área de la sección transversal de la bureta F (3.138)

T_a = temperatura ambiente.

T_N = temperatura del nitrógeno líquido.

$$(H_{RII} - H_{FO})S_F = V_{BF} = \text{volumen de la bureta F (cc)}.$$

$$(H_{RII'} - H_{FO'})S_{F'} = V_{BF'} = \text{volumen de la bureta F' (cc)}.$$

$$V_{BF} + V_{BF'} = V_{TB} = \text{volumen total en las buretas (cc)}.$$

$$V_{TB} \frac{P_0}{760} \cdot \frac{273}{T_a} = V_{TBO} \text{ cc a S.T.P.}$$

$$V_{EL} \frac{P_0}{760} \cdot \frac{273}{T_a} = V_{ELO} = \text{volumen de espacios libres cc S.T.P.}$$

Para calcular el volumen adsorbido a p_1 :

$$V_{TB} \frac{P_1}{760} \cdot \frac{273}{T_a} = V_{TB_1} \text{ a S.T.P.}$$

$$V_{EL} \frac{P_1}{760} \cdot \frac{273}{T_a} = V_{EL_1} \text{ a S.T.P.}$$

$$V_b \frac{P_1}{760} \cdot \frac{273}{T_N} = V_{b_1} \text{ a S.T.P.}$$

$$\text{Volumen adsorbido} = V_{TIO} - (V_{TB_1} + V_{b_1} + V_{EL_1}) = \text{cc S.T.P.}$$

donde:

$$V_{TIO} = V_{TBO} + V_{ELO} = \text{volumen alimentado inicialmente S.T.P.}$$

$$V_{TB_1} = \text{volumen remanente en las buretas S.T.P.}$$

$$V_{b_1} = \text{volumen en el bulbo S.T.P.}$$

$$V_{EL_1} = \text{volumen de espacios libres S.T.P.}$$

Estos mismos pasos se repiten para cada presión, producida por el aumento en el nivel del mercurio en las buretas (V_{TBO} es constante).

La forma lineal de la ecuación BET, es la siguiente. (30).

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2-6)$$

p , V , y p_0 se determinan experimentalmente, y V_m y C por medio de la curva $p/V(p_0-p)$ vs. p/p_0 , elaborada con los resultados experimentales.

Esta curva es una recta en el rango de presiones relativas bajas (p/p_0 de 0 a 0.34) cuya pendiente y ordenada al origen son:

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad ; \quad b = \frac{1}{V_m C}$$

de aquí:

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad \text{y} \quad C = \frac{m}{b} + 1$$

donde:

V_m = volumen del gas a 0°C y 1 atmósfera de presión, necesario para cubrir la superficie con una monocapa.

Para el nitrógeno se ha encontrado que el área total está relacionada con V_m , por la expresión:

$$\text{Area (m}^2\text{)} = 4.38 V_m \quad (2-7)$$

Queda por mencionar únicamente, la forma de encontrar el valor de p_0 .

En una tabla de presiones de vapor para nitrógeno y oxígeno, vemos que una presión atmosférica de 580 mm de mercurio (en la ciudad de México) la temperatura de nitrógeno líquido corresponde a --198.0°C (75.13°K) y observamos también que un cambio de un grado --Kelvin, en el intervalo de temperatura de 75.68-74.85, equivale a -- un cambio en la presión de vapor de 80 mm de mercurio.

Es obvio entonces, que se debe contar con un termómetro que --

proporciones medidas de temperatura muy exactas. Por tal razón se trabajó con un termómetro de oxígeno, el cual suministra datos de temperatura a partir de la presión de vapor del oxígeno líquido.

El esquema del termómetro de oxígeno se presenta en la figura 21.

El bulbo B del termómetro se sumerge en el mismo baño de nitrógeno líquido en que se encuentra el bulbo de adsorción. Como el oxígeno se licúa a una temperatura mayor ($87.69^{\circ}\text{K} = 185.47^{\circ}\text{C}$) que la del nitrógeno.

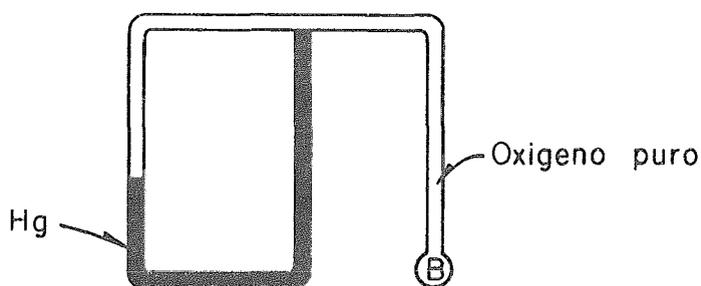


FIGURA 21

Tenemos que el oxígeno del bulbo del termómetro, se encuentra en estado líquido y en equilibrio con su vapor, a la temperatura del baño. La presión que ejerce este vapor se mide en el manómetro del termómetro.

En las tablas ya citadas anteriormente, se encuentra la presión de vapor, correspondiente a cada temperatura, para el oxígeno, la cual viene a ser la misma que para el baño de nitrógeno líquido y bajo la columna de la tabla de nitrógeno, se lee la presión correspondiente a esta temperatura y que viene a ser la presión de vapor (p_0) del nitrógeno en estado líquido, la cual aparece en la relación p/p_0 .

3.1 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

Los catalizadores preparados en el laboratorio, tienen como componentes principales de la fase activa, el sodio y el potasio, y el pentóxido de vanadio. Su inclusión puede ser combinada (sodio y potasio) o individual (sodio o potasio).

El método seguido fué el siguiente:

1.- Se prepara la solución alcalina en base a un litro. En esta ilustración la fase activa llevará sodio y potasio. La relación de Na/K se hizo variar de 1/3 a 1/5.

En este caso los componentes de la solución serían:

- a) Agua.
- b) NaOH.
- c) KOH.
- d) V_2O_5 .

2.- Mezcla de sólidos. Este paso se lleva a cabo aparte de la solución, y los únicos componentes son:

- a) Celite.
- b) Goma.

Otros adhesivos comunmente utilizados son el almidón, el ácido algínico y la caseína.

3.- Llevados a cabo los pasos anteriores, se agrega la solución alcalina a la mezcla de sólidos, agitando continuamente. En seguida se añade ácido sulfúrico para neutralizar parcialmente la alcalinidad de esta solución resultante.

La agitación se continúa hasta obtener el punto adecuado para

empastillar en húmedo. Este punto óptimo, se determina mediante --- pruebas experimentales.

4.- Se procede a la formación de pastilla de la masa de catalizador.

5.- Se secan las pastillas en aire con una temperatura aproximadamente de 100°C, hasta alcanzar una humedad del 2%.

6.- Se realiza el calcisulfatado del catalizador. Primeramente se eleva la temperatura hasta 450°C en aire. Aquí se quema completamente la goma, cuya combustión ocurre a una temperatura de --- 200°C aproximadamente.

7.- Se alimenta al catalizador, SO_2 más aire. Se lleva a cabo el ciclo catalítico. Es decir, la reducción y la reoxidación de las especies de vanadio existentes. El SO_3 producido es absorbido por el catalizador, proporcionándole un mayor grado de dureza y formando los piro-sulfatos alcalinos.

Una vez ocurrida la saturación del catalizador por el SO_3 , comienza la producción normal del trióxido de azufre.

La composición del gas alimentado en esta última etapa es:

Composición	gasto (l/min)	base
10% SO_2	19.5	1 lt. cat \approx 1 Kg.
11% O_2	21.5	
79% N_2	154.0	

Este paso del gas sobre el catalizador dura 1 hora.

3.2. DETERMINACION DE LAS SUPERFICIES ESPECIFICAS DE ALGUNOS SOPORTES Y CATALIZADORES.

En el primer capítulo de este trabajo, se comentó el método -- desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, relativo al cálculo de -

superficies específicas de sólidos porosos, a partir de datos de adsorción de gases a baja temperatura.

La ecuación proporcionada por estos autores, es:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2-6)$$

p = presión a la cual se lleva a cabo la adsorción.

p_0 = presión de saturación del adsorbato.

V = volumen de gas adsorbido en cc(STP)

V_m = volumen de gas necesario para cubrir con una capa la superficie del sólido en estudio.

La determinación de estas variables es experimental, excepto el valor para V_m , el cual se calcula combinando la pendiente y la ordenada al origen de la ecuación (2-6), ya visto en el capítulo II.

Una vez que se tiene el valor de V_m , se sustituye este en la ecuación:

$$S_{BET} = 4.38 V_m (m^2/g) \quad (2-7)$$

Las gráficas construidas a partir de la ecuación (2-6) se -- presentan a continuación, y los valores de m , b , V_m , y S_{BET} para -- cada sólido se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

Gráfica No.	Sólido	m	b	V_m	S g
22	Celite 270	1.48	0.018	0.665	2.90
23	Celite 281	1.41	0.05	0.685	2.80
21	Superfloss	1.323	0.01	0.750	3.26
24	Muestra B	1.31	0.05	0.763	3.32
25	Muestra C	1.14	0.038	0.848	3.688
26	Reprocesado	2.08	0.017	0.476	2.070
27	K/Na = 3	1.26	0.136	0.714	3.00
28	K/Na = 4	0.827	0.056	1.132	4.90
29	K/Na = 5	1.47	0.045	0.65	2.83
30	K/Na = 5 (Sulfatado)	1.14	0.10	0.806	3.506

3.3. DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA POROSA DE ALGUNOS SOPORTES Y - CATALIZADORES, INCLUYENDO SUS ISOTERMAS DE "SORCION".

3.3.1. Construcción de las Isotermas.

Las gráficas que se muestran más adelante figuras 32 a 41, representan las isotermas de adsorción-desorción para los diferentes sólidos estudiados. En la ordenada al origen se tiene el volumen ad sorbido (cc de gas STP), y la presión relativa p/p_0 se encuentra en el eje de las abscisas.

La presión de saturación del gas adsorbato, se determinó por medición directa en el manómetro del equipo; cuando se alcanza la presión de saturación ya no es posible aumentar más la presión en el sistema de adsorción, puesto que al introducir más gas en el bul bo de adsorción (haciendo subir el nivel del mercurio en las buretas), este se condensa dentro del bulbo, permaneciendo el líquido condensado en equilibrio con el gas, a la presión de saturación.

3.3.2. Construcción de las curvas de distribución de tamaño de poro.

El análisis de la forma y tamaño de los poros a partir de las isotermas de adsorción-desorción, involucra tres consideraciones im portantes:

a).- Reducción de la forma verdadera de los poros a una forma idealizada, por ejemplo: cilindros, esferas o láminas planas.

b).- Identificación de la fase adsorbida con líquido normal, retenido en los capilares.

c).- Aplicación de la ecuación de Kelvin al líquido presente en los poros ideales.

La aplicación de la ecuación de Kelvin, implica el hecho de aplicar relaciones de termodinámica macroscópica a un número relativamente pequeño de moléculas dentro de un poro, ya que hasta ahora no se han desarrollado tratamientos satisfactorios de termodinámica estadística, para la adsorción en poros.

El tratamiento del equilibrio líquido-vapor para fases adsorbidas en poros, se basa en las siguientes suposiciones:

1).- Es permisible el uso de métodos de termodinámica macroscópica para poros pequeños.

2).- La densidad y la tensión superficial de la fase adsorbida, no difiere de la del líquido normal a la misma temperatura.

3).- El potencial termodinámico de la fase adsorbida, está determinado por la distancia de la interfase adsorbato-vapor a la superficie del adsorbente; su dependencia de la geometría del poro es despreciable para propósitos prácticos.

De esta última suposición, podemos escribir:

$$\mu_a = \mu_l - F(t) \quad (3-1)$$

donde, μ_a = potencial termodinámico de la fase adsorbida de espesor (t) .

μ_l = potencial termodinámico del líquido normal a la misma temperatura.

$F(t)$ = función de (t) que puede ser determinada a partir de la curva de adsorción en multicapas.

Considerando un poro cilíndrico abierto, de radio uniforme r , en contacto con vapor a presión relativa p/p_0 , a una misma temperatura T , el grosor de la película adsorbida a esta presión, puede denotarse por t_e . Este espesor t_e difiere de aquel medido en --

una superficie plana del mismo adsorbente, a las mismas condiciones de presión y temperatura, debido a la curvatura de la interfase adsorbato-vapor. La magnitud de esta diferencia puede ser estimada como sigue:

Considerando la transferencia de dN moles de vapor a la fase adsorbida, el equilibrio requiere que no haya cambio en la energía libre del sistema. El cambio de la energía será:

$$dG_{p,T} = (\mu_a - \mu_g) dN + \sigma dA \quad (3-2)$$

donde μ_g es el potencial termodinámico de la fase gaseosa, la tensión superficial del adsorbato, y dA es el cambio en el área de la interfase adsorbato-vapor, asociado con la transferencia de dN moles de vapor a la fase adsorbida.

La relación dA/dN , determinada por la curvatura de la interfase y por el volumen molar del adsorbato, está dada por:

$$\frac{dA}{dN} = V_L (1/R_1 + 1/R_2) \quad (3-3)$$

donde V_L es el volumen molar del adsorbato y R_1 y R_2 son los dos radios de curvatura principales, y son positivos para un menisco que es convexo, visto desde la fase vapor.

Para la interfase dentro de un cilindro abierto en ambos extremos, la ecuación (3-3) se reduce a:

$$\frac{dA}{dN} = - \frac{V_L}{r-t} \quad (3-4)$$

Combinando las ecuaciones (3-1), (3-2) y (3-4) y haciendo uso de las siguientes relaciones:

$$\partial G_{P,T} = 0 \quad \text{para el equilibrio.} \quad (3-5)$$

y

$$\mu_l - \mu_g = RT \ln p_o/p \quad (3-6)$$

se tiene que:

$$\frac{dG}{dN} \Big|_{P,T} = (\mu_l - F(t) - \mu_g) \frac{dN}{dN} + \frac{\sigma dA}{dN}$$

simplificando y reorganizando:

$$\frac{dG}{dN} \Big|_{P,T} = \mu_l - \mu_g - F(t) - \frac{\sigma V_L}{r-t}$$

y utilizando las ecuaciones (3-5) y (3-6):

$$\frac{dG}{dN} = 0 = RT \ln (p_o/p) - F(t) - \sigma V_L / r-t \quad (3-7)a$$

y por último:

$$RT \ln(p_o/p) - F(t) = \sigma V_L / (r-t) \quad (3-7)b$$

Hay una restricción sobre los valores de t , correspondientes a un equilibrio estable de la interfase adsorbato-vapor. Esta condición establece que:

$$\partial^2 G_{P,T} \geq 0 \quad (3-8)$$

para todo cambio infinitesimal en el estado del sistema a presión y temperatura constantes. En el caso considerado, la condición de la ecuación (3-8) es equivalente a:

$$\frac{d^2 G}{dN^2} \geq 0 ; \text{ o bien } \frac{d}{dt} \left(\frac{dG}{dN} \right) \geq 0 \quad (3-9)$$

de la ecuación (3-7)a, se sigue que:

$$-\frac{dF(t)}{dt} - \frac{\sigma V_L}{(r-t)^2} \geq 0 \quad (3-10)$$

Esta relación se satisface para valores pequeños de t , pero hay un valor t_{cr} tal que:

$$\left[-\frac{dF(t)}{dt} \right]_{t=t_{cr}} = \frac{\sigma V_L}{(r-t_{cr})^2} \quad (3-11)$$

con el cual la fase adsorbida en un poro cilíndrico se hace inestable. En este punto, el poro se llena espontáneamente con condensado capilar.

Ha sido demostrado que la relación entre p/p_0 y t , para superficies planas, se puede escribir:

$$\log(p_0/p) = 13.99/t^2 - 0.034 \quad \text{para } 0.8 > p_0/p > 0.1 \quad (3-12)$$

y

$$\log(p_0/p) = 16.11/t^2 - 0.1682 \left[\exp(-0.1137t) \right] \quad \text{para } p_0/p > 0.4 \quad (3-13)$$

Consecuentemente, se puede expresar $F(t)$ como:

$$F(t) = 2.3026RT(13.99/t^2 - 0.034) \quad \text{para } t < 10 \text{ \AA} \quad (3-14)$$

$$F(t) = 2.3026RT \left[16.11/t^2 - 0.1682 \exp(-0.1137t) \right] \quad t > 5 \text{ \AA} \quad (3-15)$$

Siempre y cuando tomemos los siguientes valores para la tensión superficial y volumen molar del nitrógeno líquido, a su punto normal de ebullición, como:

$$\sigma = 8.72 \text{ dinas/cm}$$

$$V_L = 34.68 \text{ cc/mol}$$

y sustituyendo las ecuaciones (3-14) y (3-15) en la ecuación (3-7)b;

$$\log(p_0/p) - 13.99/t^2 + 0.034 = \frac{2.025}{r-t} ; t < 10 \text{ \AA} \quad (3-16)$$

$$\log(p_0/p) - 16.11/t^2 + 0.1680\exp(-0.1137t) = \frac{2.025}{r-t} ; t > 5 \text{ \AA} \quad (3-17)$$

De acuerdo con la ecuación (3-11), el límite de estabilidad durante la adsorción, será:

$$27.98/t_{cr}^3 = 2.025/(r-t_{cr})^2 \quad \text{para } t < 10 \text{ \AA} \quad (3-18)$$

$$32.22/t_{cr}^3 - (0.1682) 11.37 \exp(-0.1137t_{cr}) = 2.025/(r-t)^2 ; t > 5 \text{ \AA}; \quad (3-19)$$

Las ecuaciones (3-18) y (3-19) pueden resolverse para t_{cr} y r ; y estos valores sustituidos en las ecuaciones (3-16) y (3-17) nos proporcionan el radio del poro correspondiente a cada presión relativa.

Con esto último, la isoterma de adsorción V_{ads} vs. p/p_0 , se puede transformar a V_{ads} vs. r .

La distribución del tamaño del poro, se encuentra derivando en cada punto, la isoterma, para obtener los valores de $\Delta V/\Delta r$ correspondientes a cada r , es decir, el volumen que presentan los poros de determinado radio.

Estas gráficas, (figuras 42 a 51), se encuentran en seguida de las isotermas de "sorci6n".

Es necesario aclarar que el desarrollo descrito para llegar a las ecuaciones que se emplean en este inciso, las últimas cuatro, se encuentra perfectamente explicado en el Linsen (37).

P
 $V(P_0 - P_1)$

SUPER FLOSS

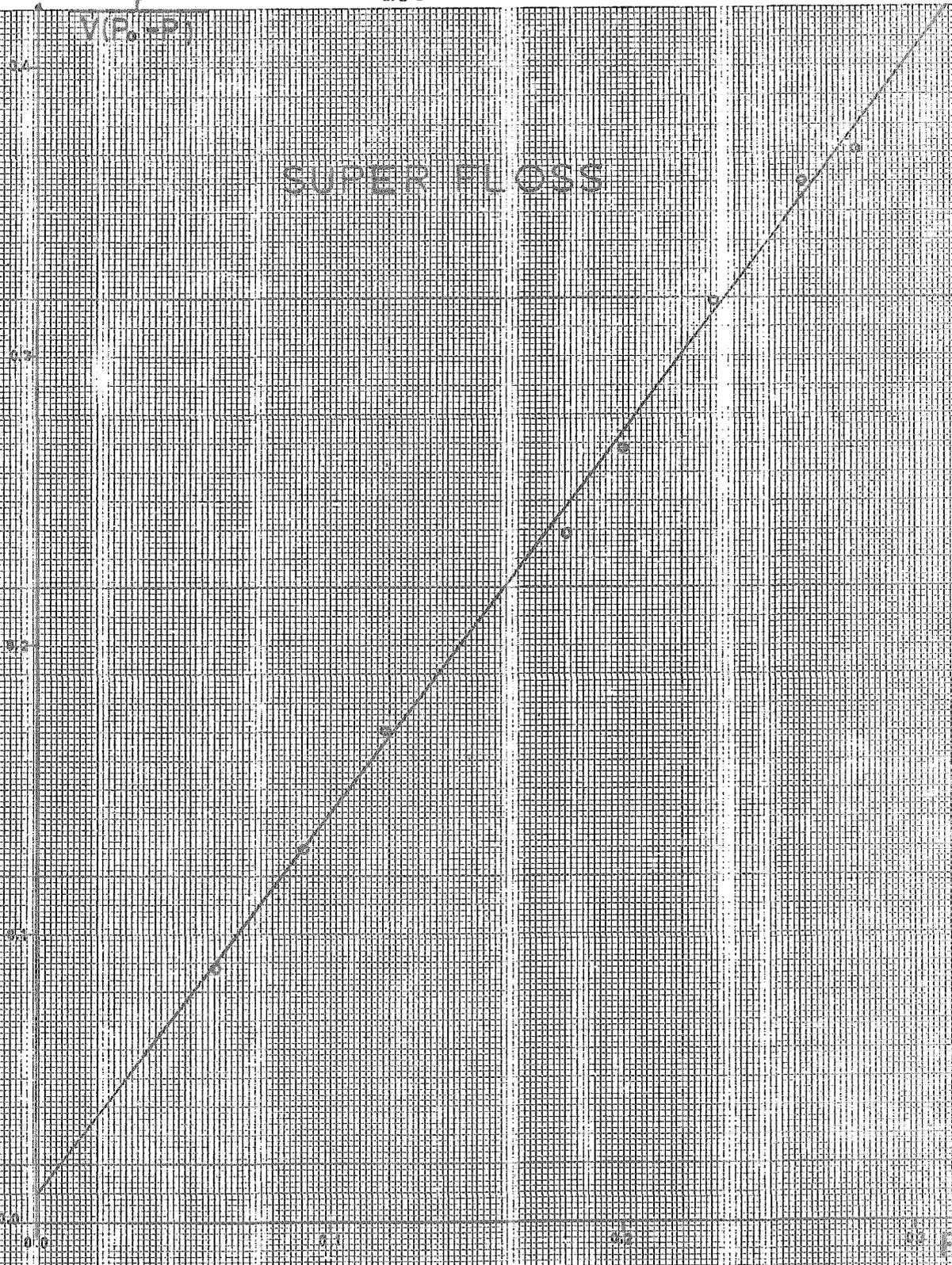


FIGURA Nº 22

V(P, P)

CELITE 270

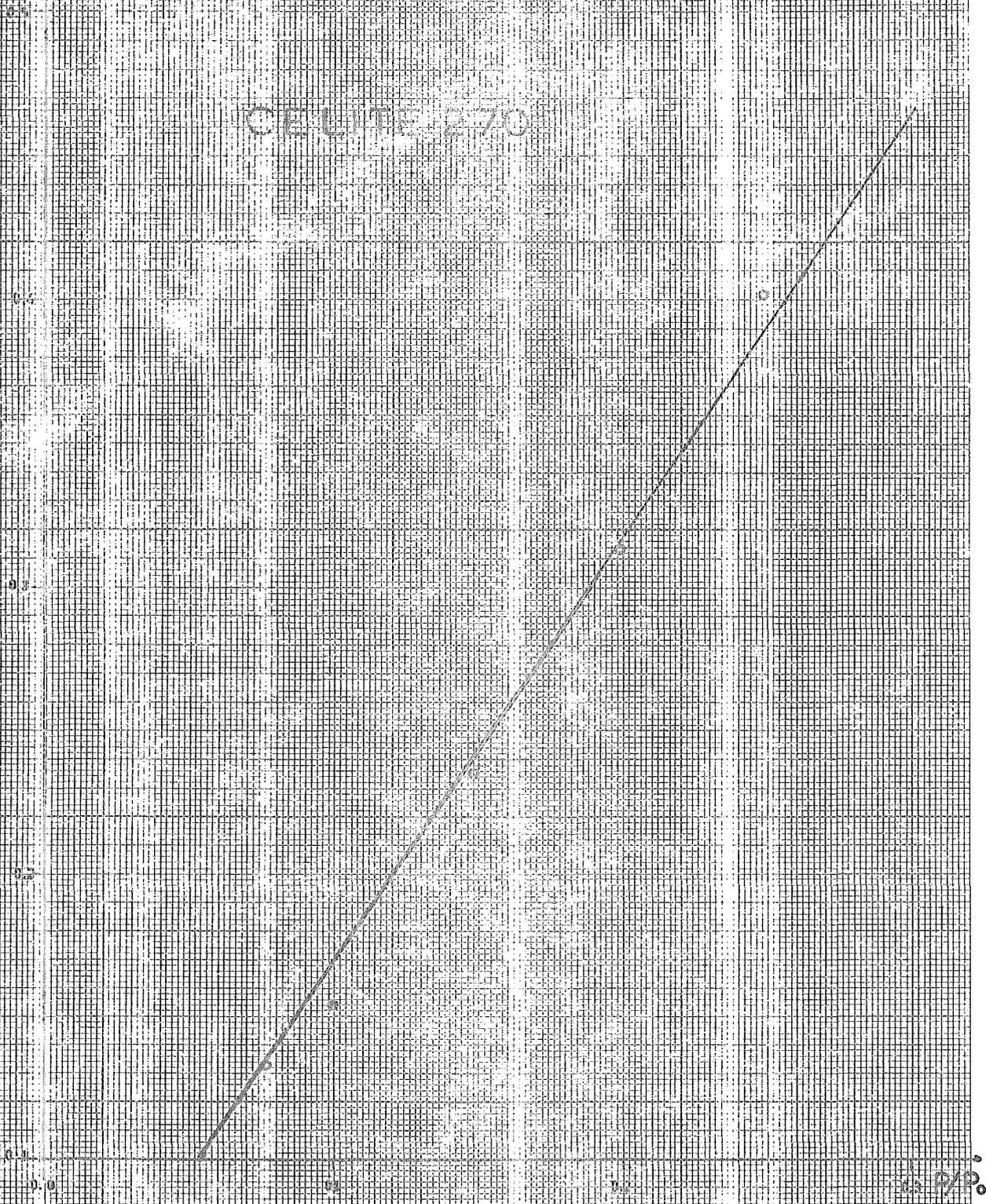
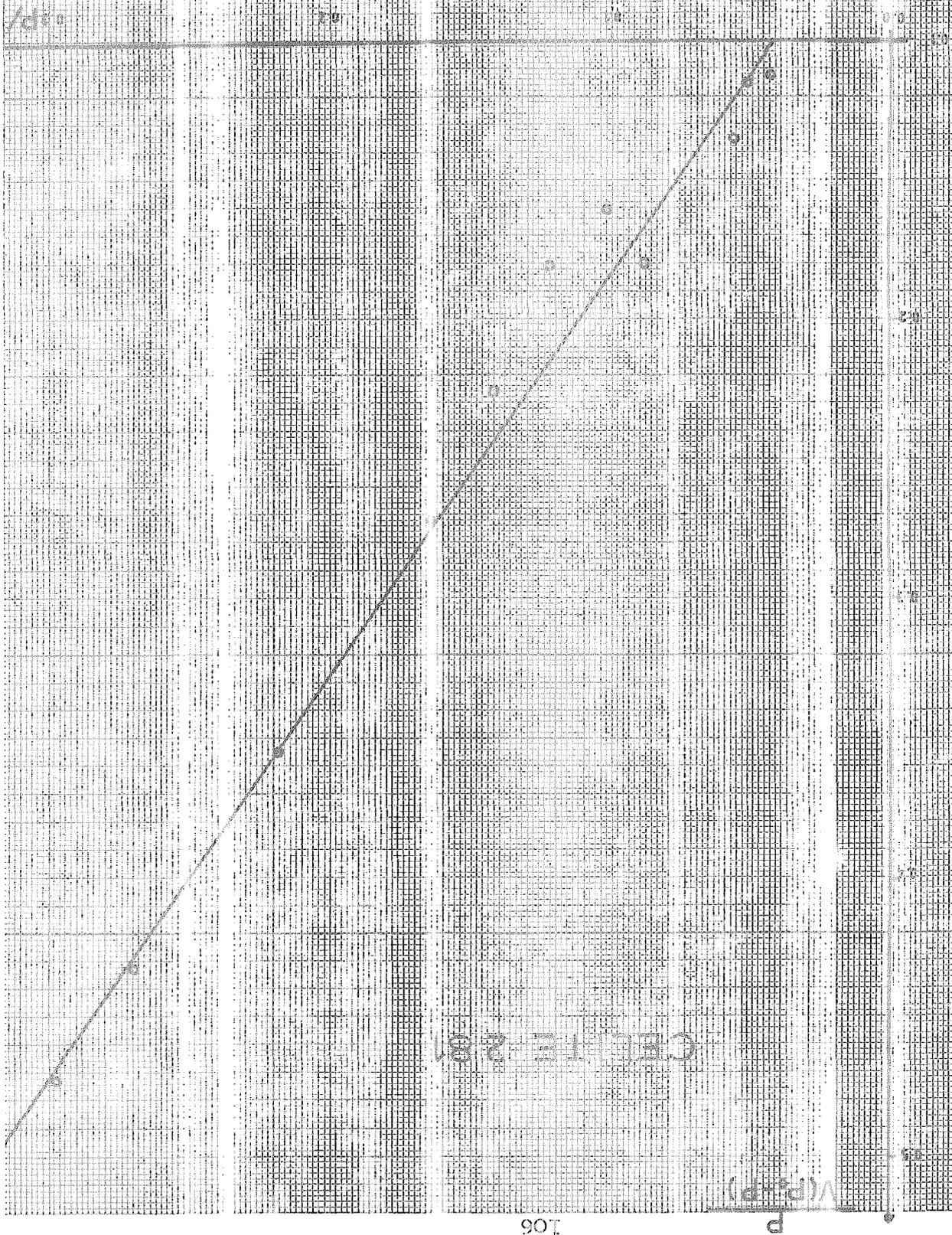


FIGURA Nº 23

FIGURE No 24



CHEMIE 281

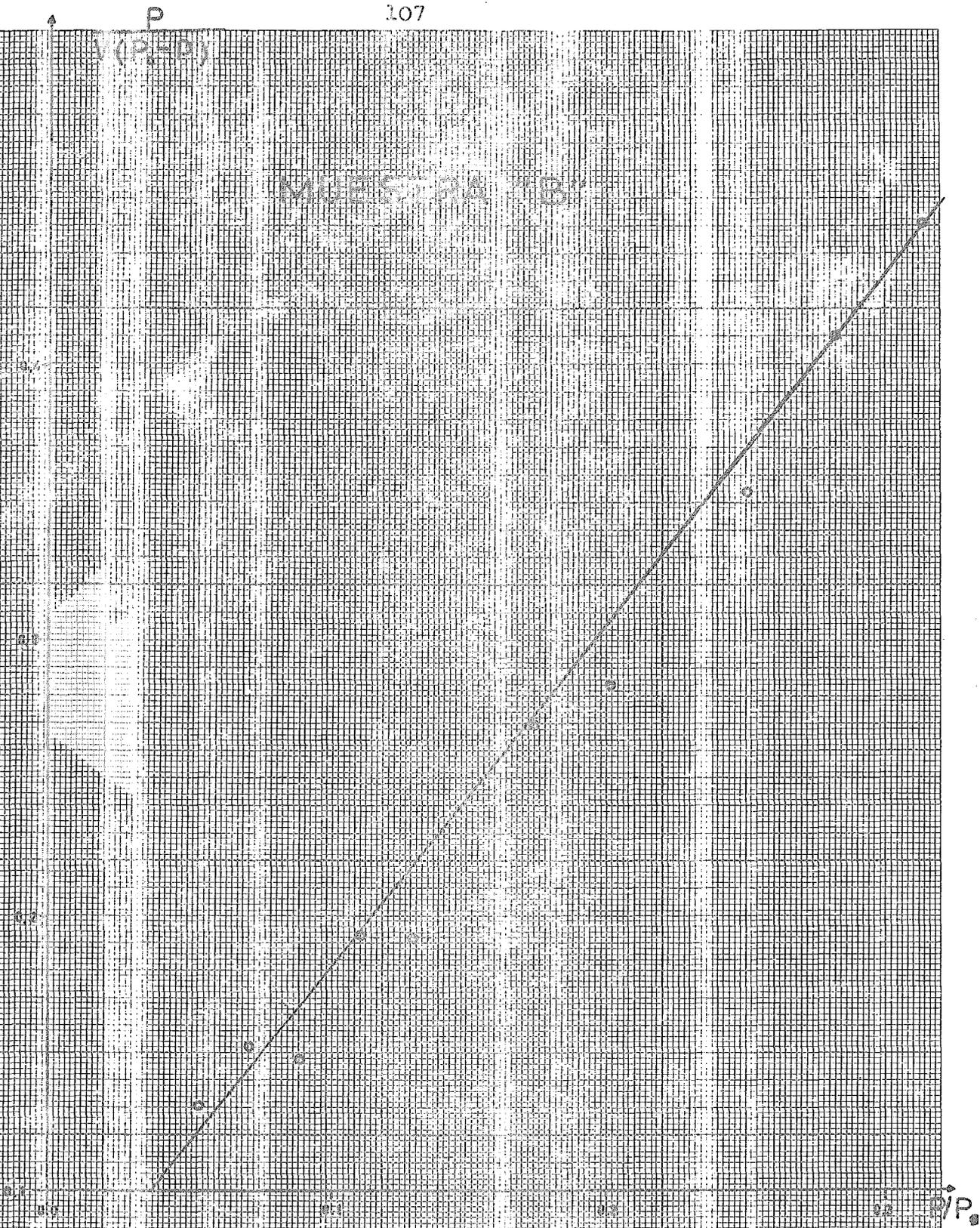


FIGURA Nº 26

VP. (P)

MUESTRA (C)

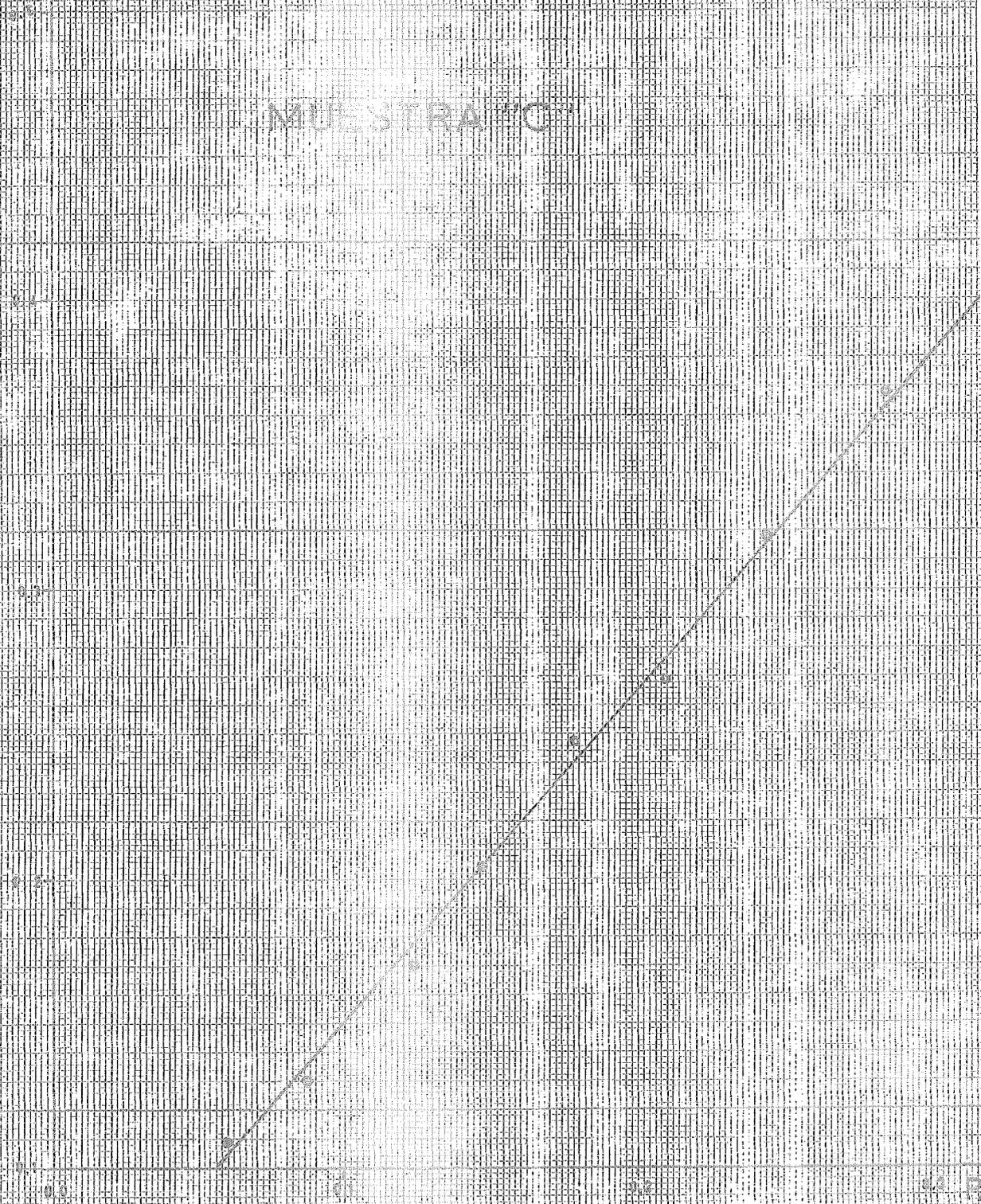


FIGURA Nº 26

$V(P_2 - P_1)$

REPROCESADO

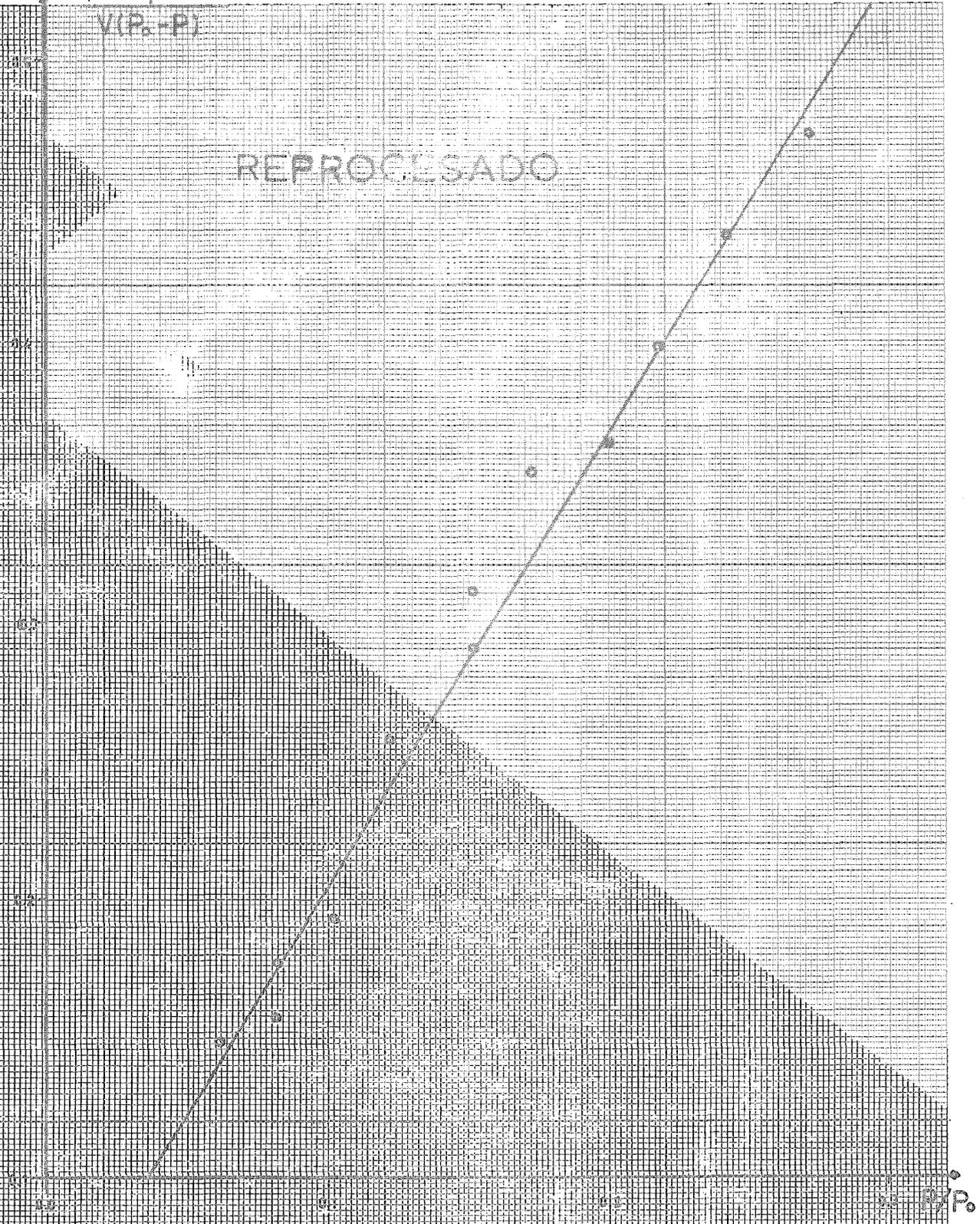
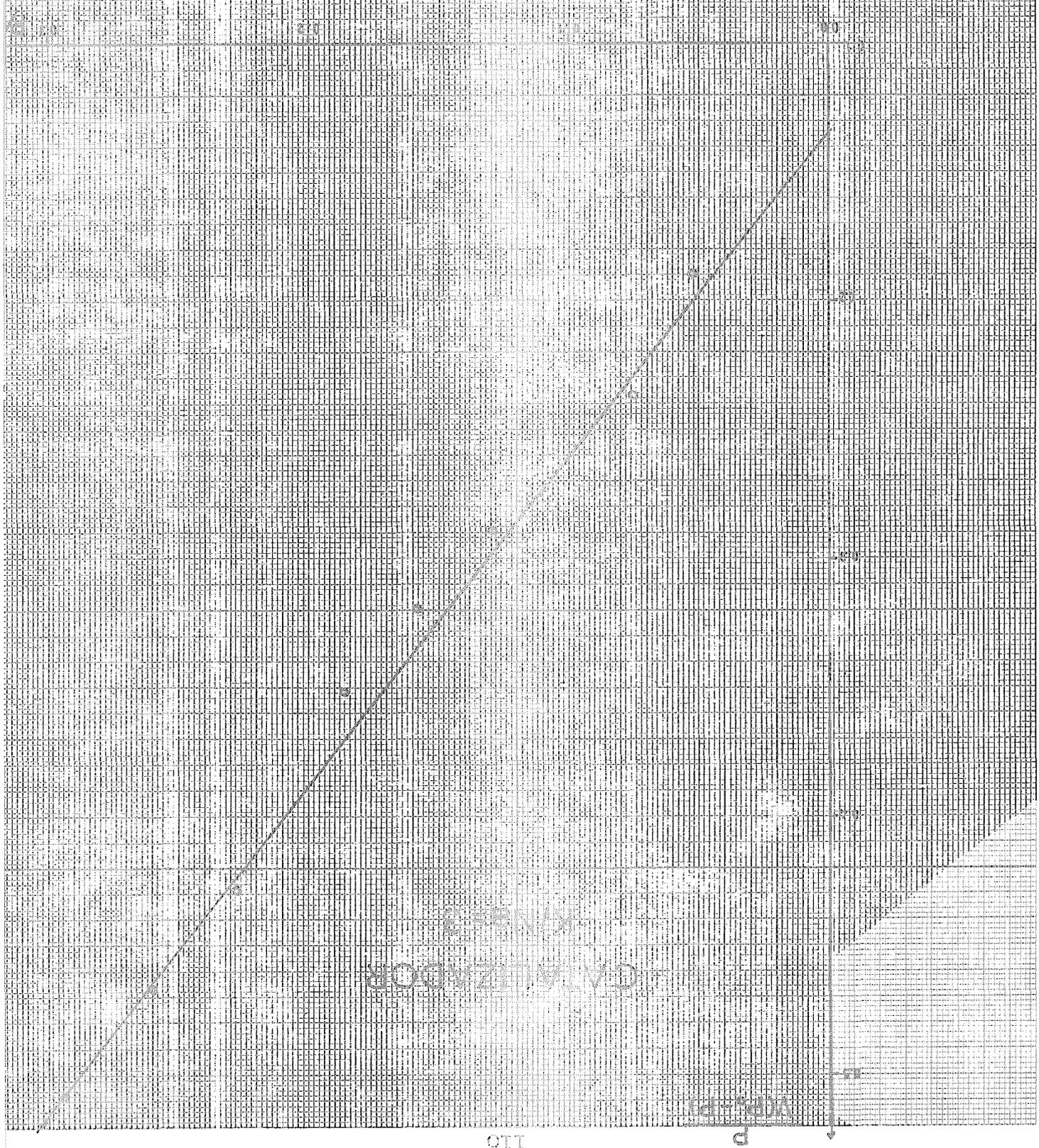


FIGURA Nº 27

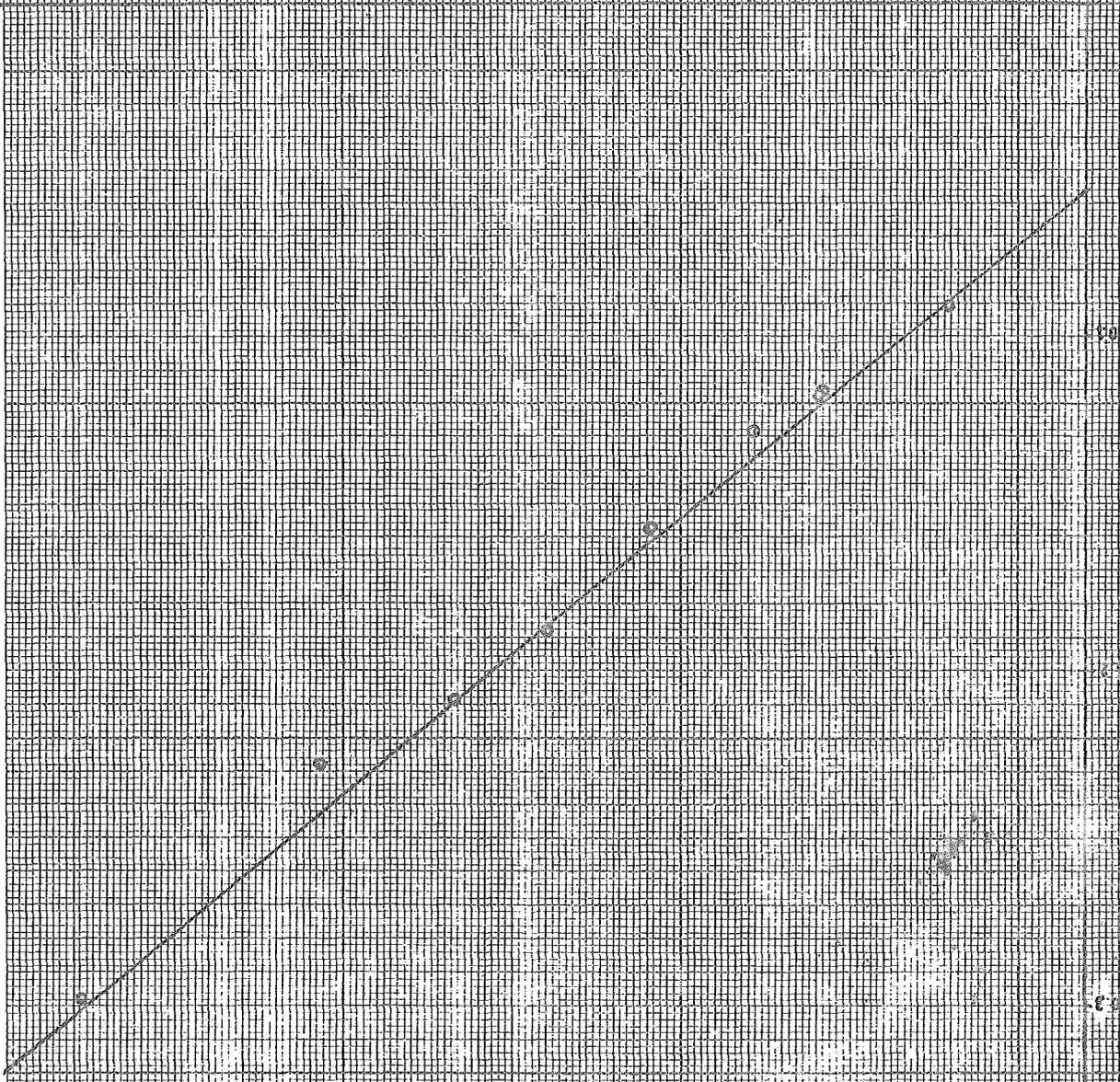
FIGURE NO. 28



CA. ALIZADOR
KINSE

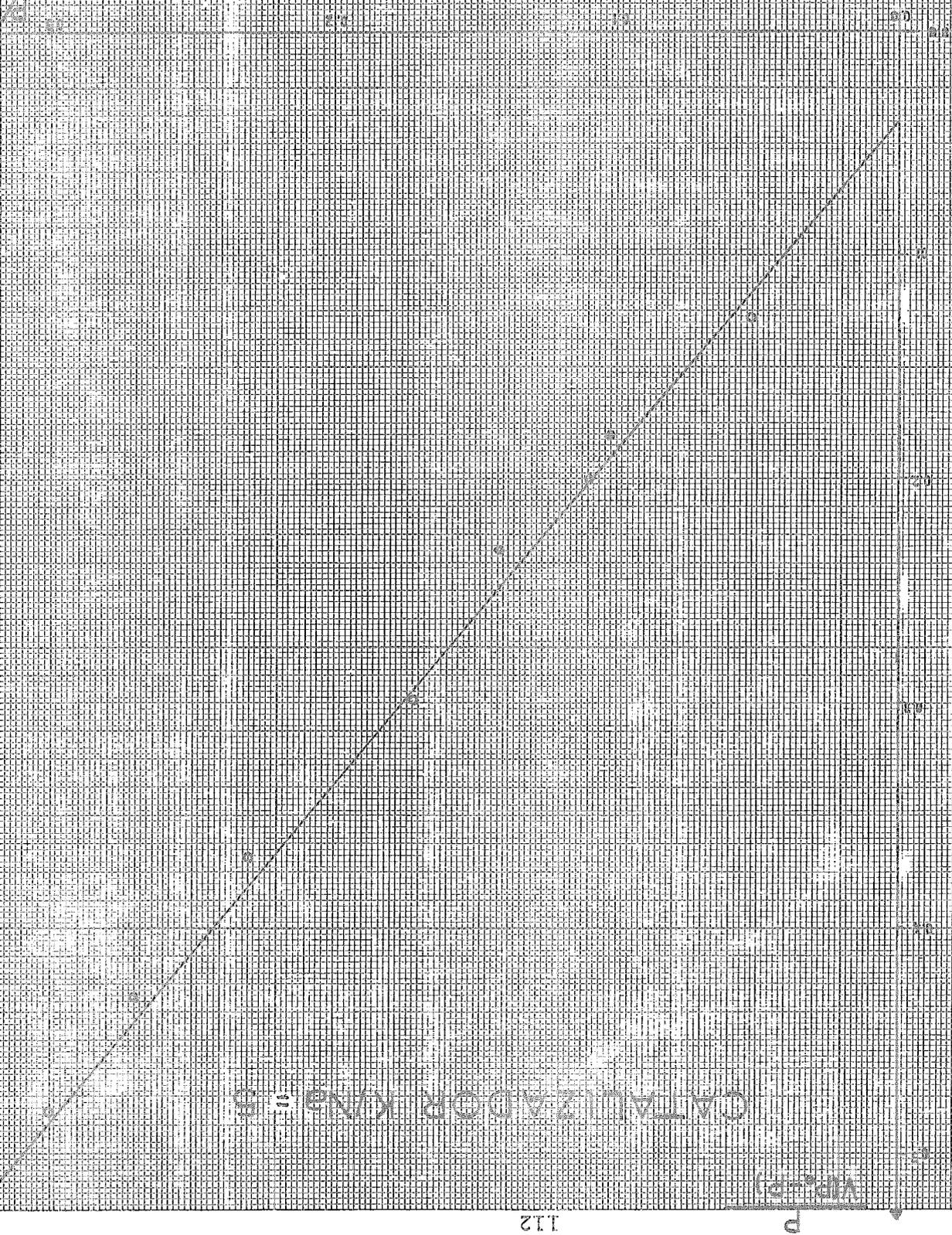
FIGURA N.º 29

$\frac{dP}{dt}$



CATALIZADOR K/NG = 1

FIGURA N.º 30



CATALIZADOR $K_{AB} = 5$



FIGURA N° 1

FIGURA N.º 32

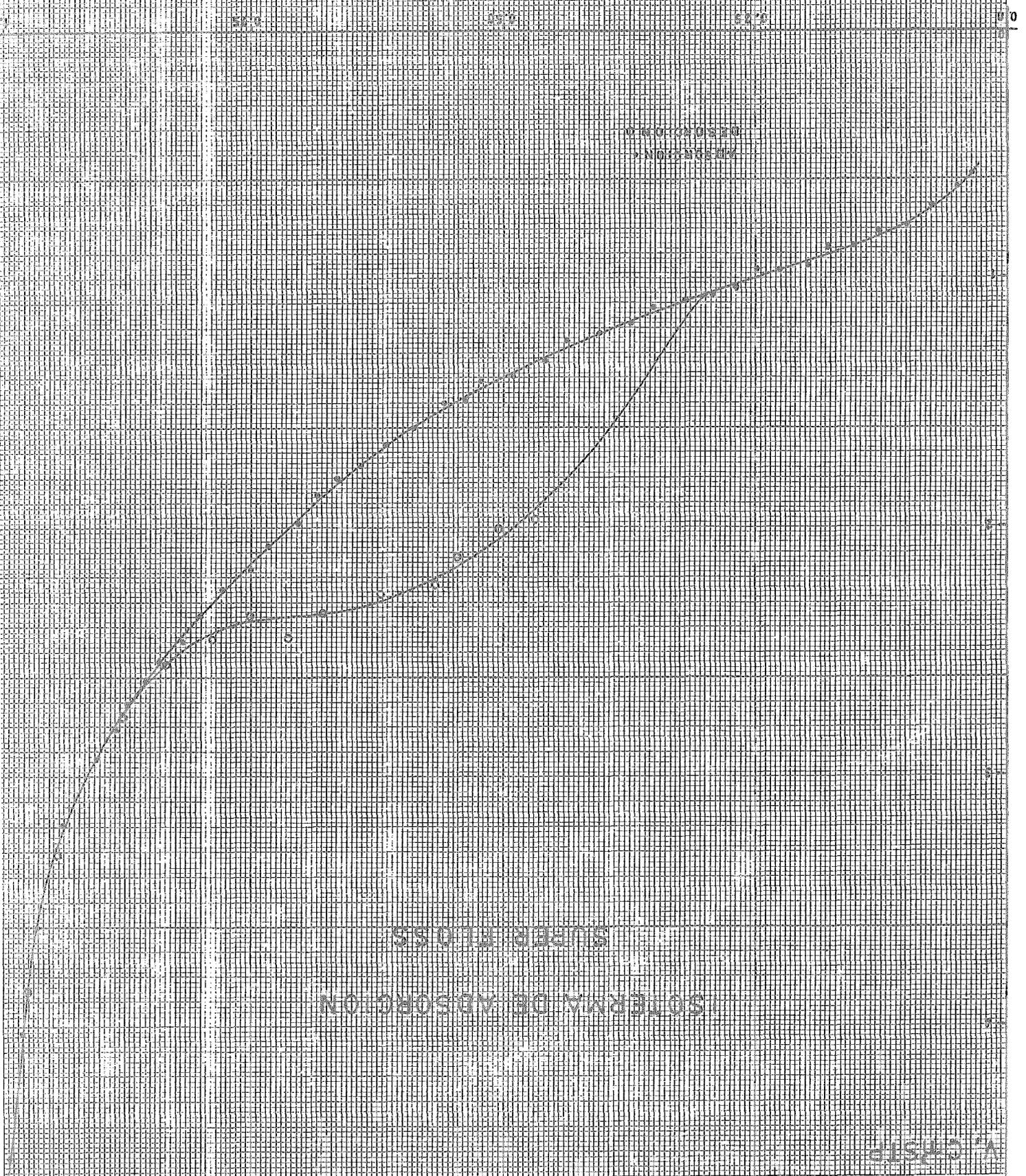


GRÁFICO DE ABSORCION
SUPER FL 055

V. CRISTOP

ISOTERMIA DE ADSORCIÓN

DIÓXIDO DE CARBÓN

ADSORCIÓN
de CO_2 en H_2O

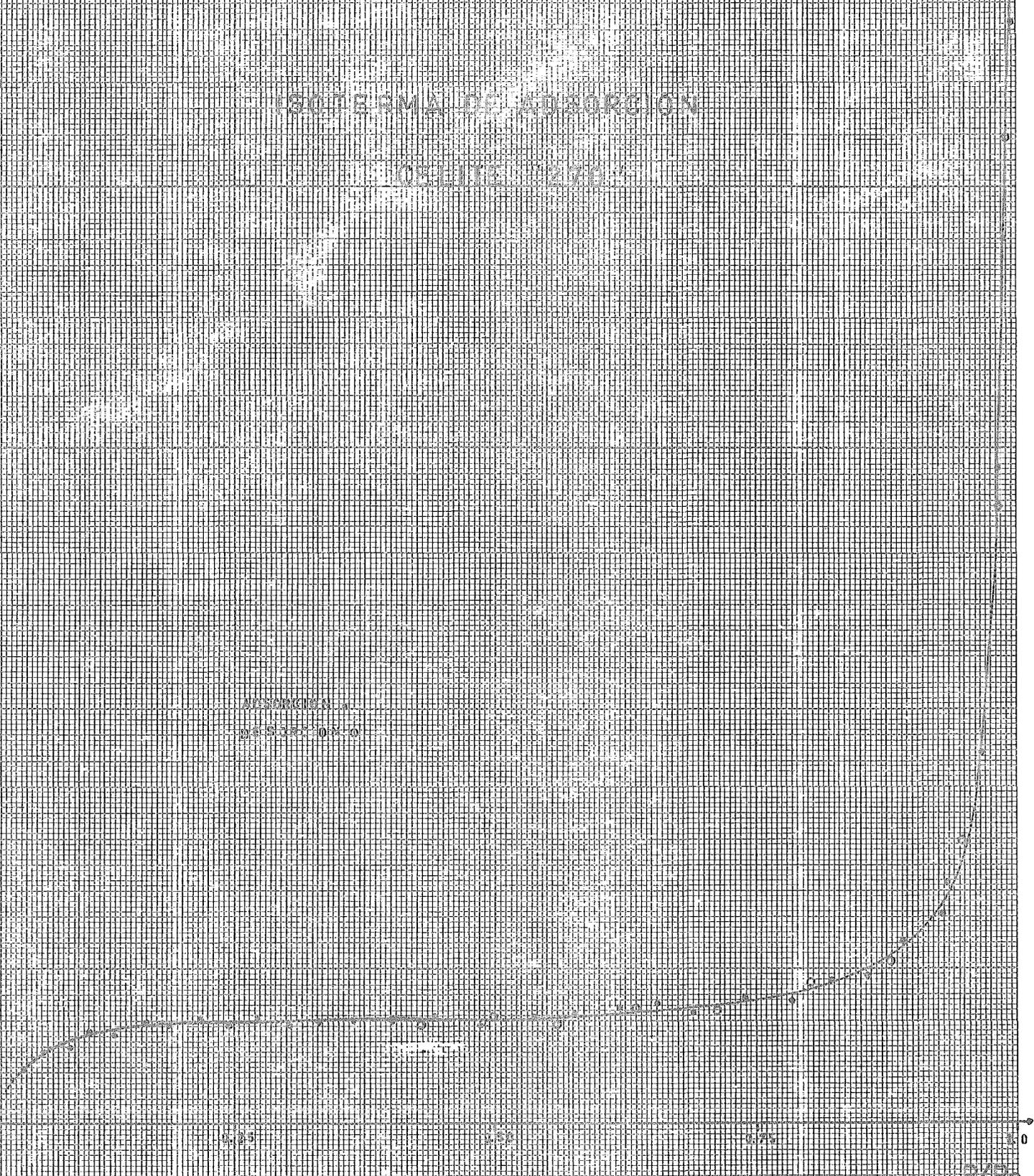


FIGURA N.º 3

P/P0

V. CRISTOP

ISOTERMA DE ADSORCION

CELITE "281"

ADSORCION
DESORCION

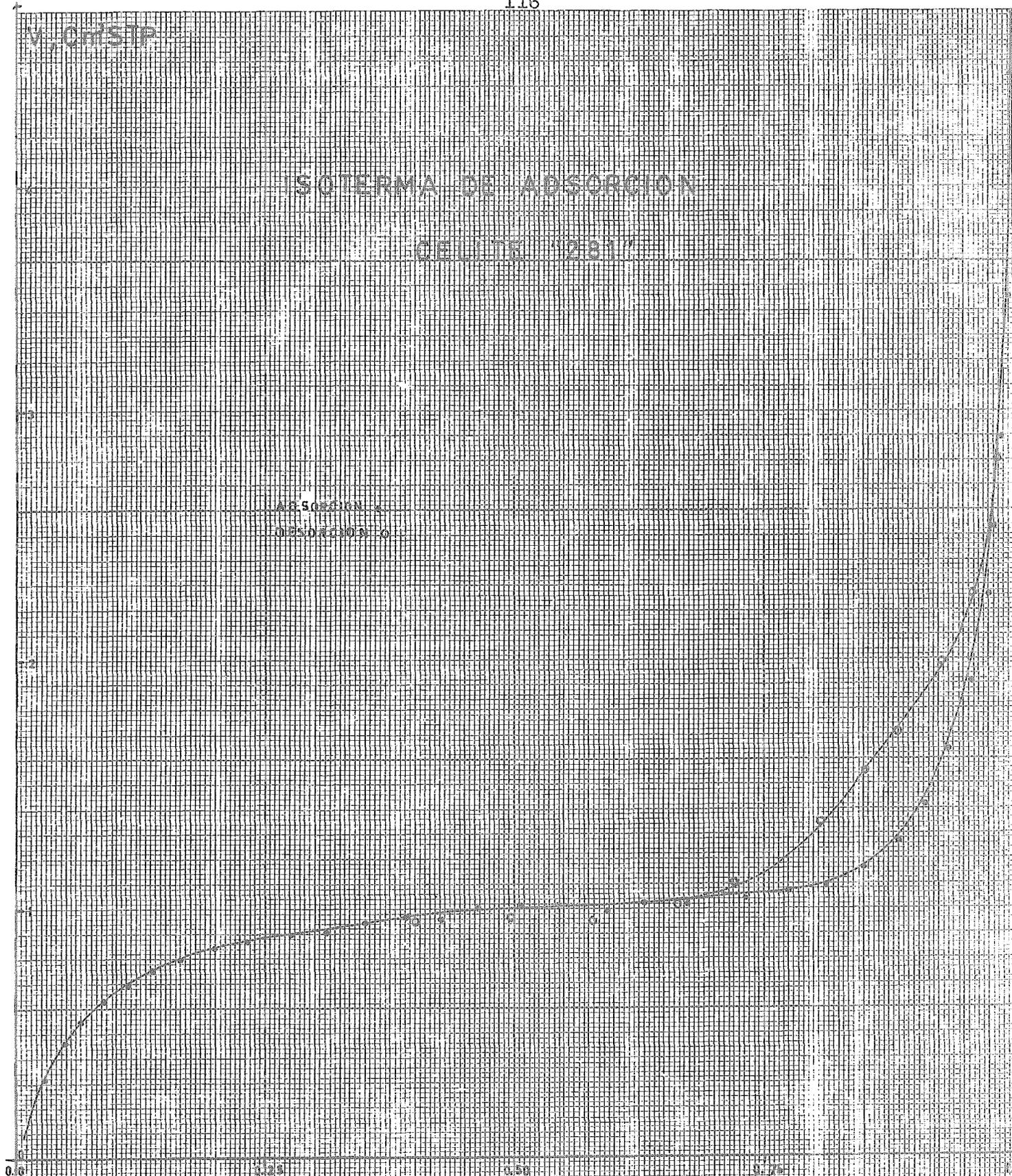


FIGURA N° 34

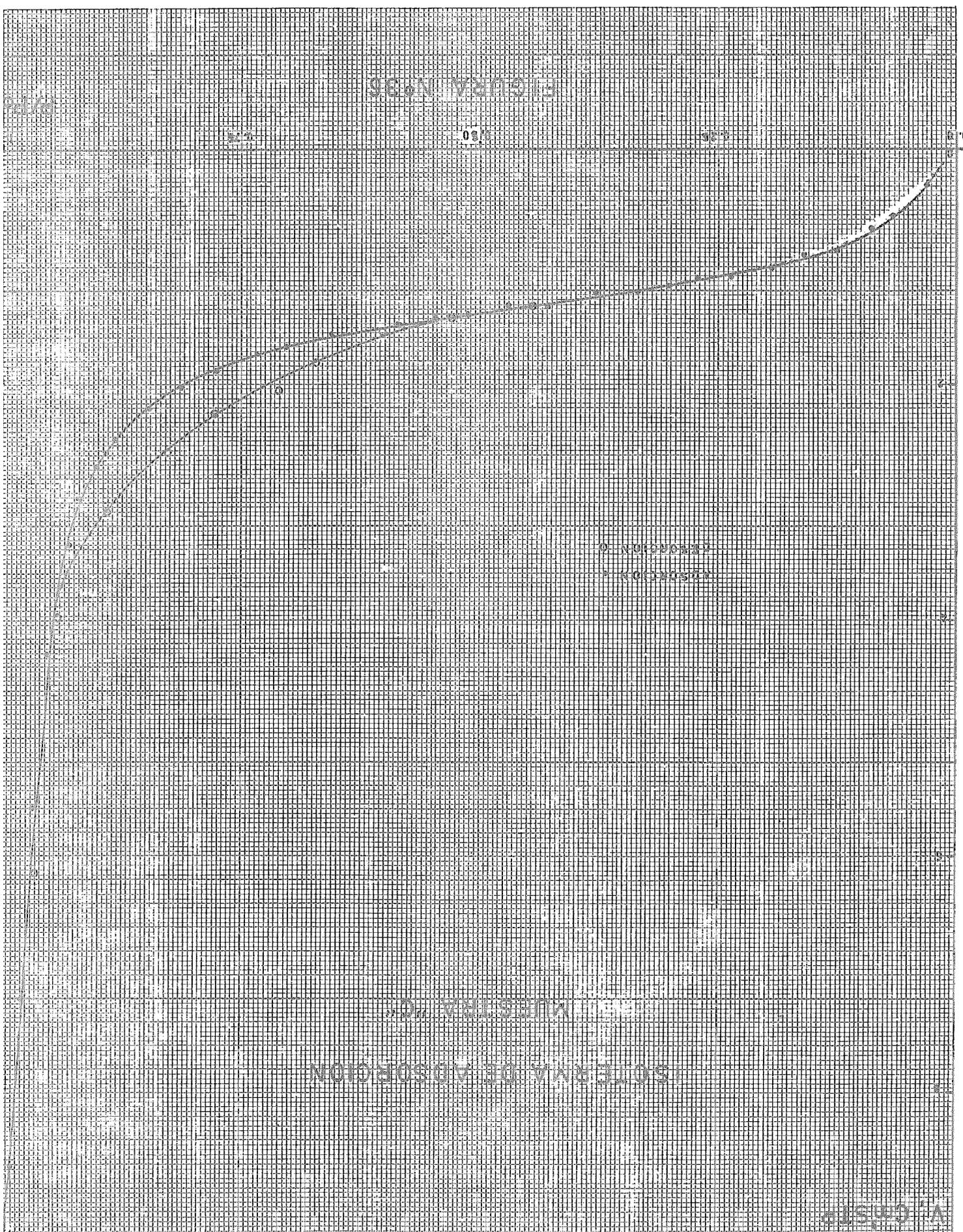
7/20

FIGURA N.º 39

GRÁFICA DE ADSORCIÓN

DE LA MUESTRA N.º 1

V. CRISTÓBAL



ISOTERMA DE ADSORCIÓN REPROCESADO

ABSORCIÓN
DESORCIÓN

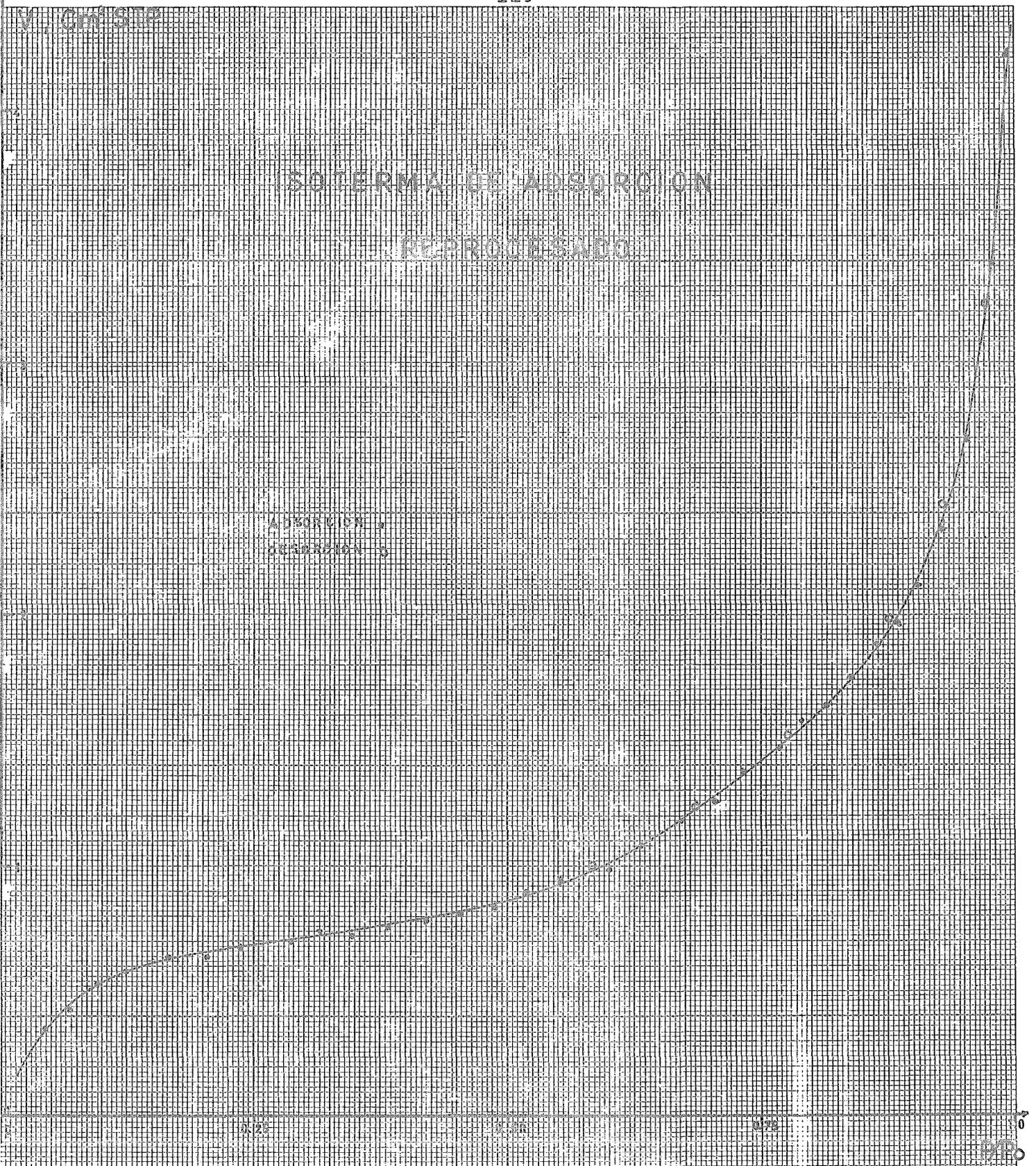


FIGURA N° 17

FIGURE NO. 29

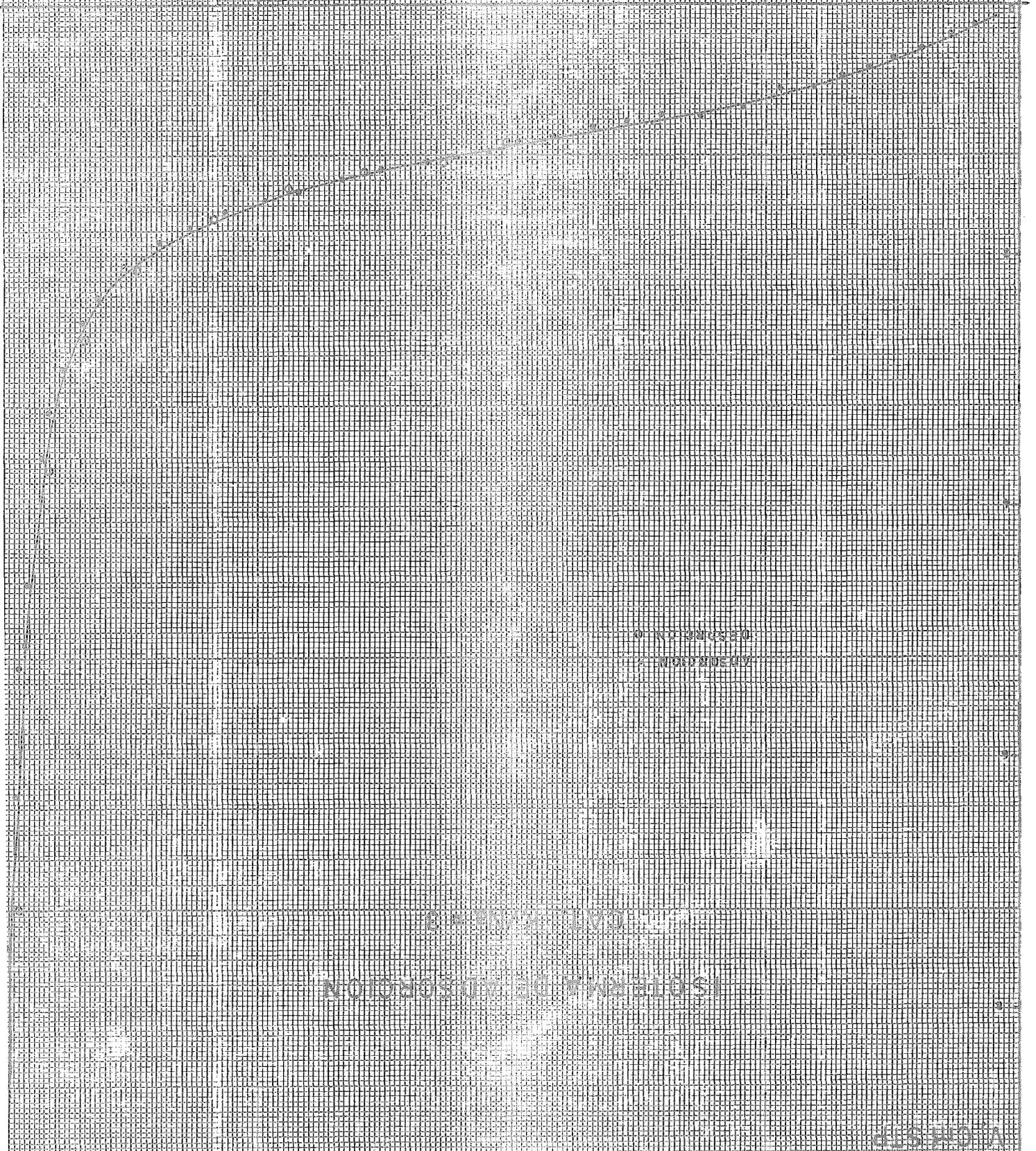
1/2

195

197

199

200



ISOTHERMAL ABSORPTION

EQUILIBRIUM

PERCENTAGE OF ABSORPTION

TIME IN HOURS

V. CH. SEP

V. CRISTO

ISOTERMA DE ADSORCION

DE CALICANTHUS

Figura 120

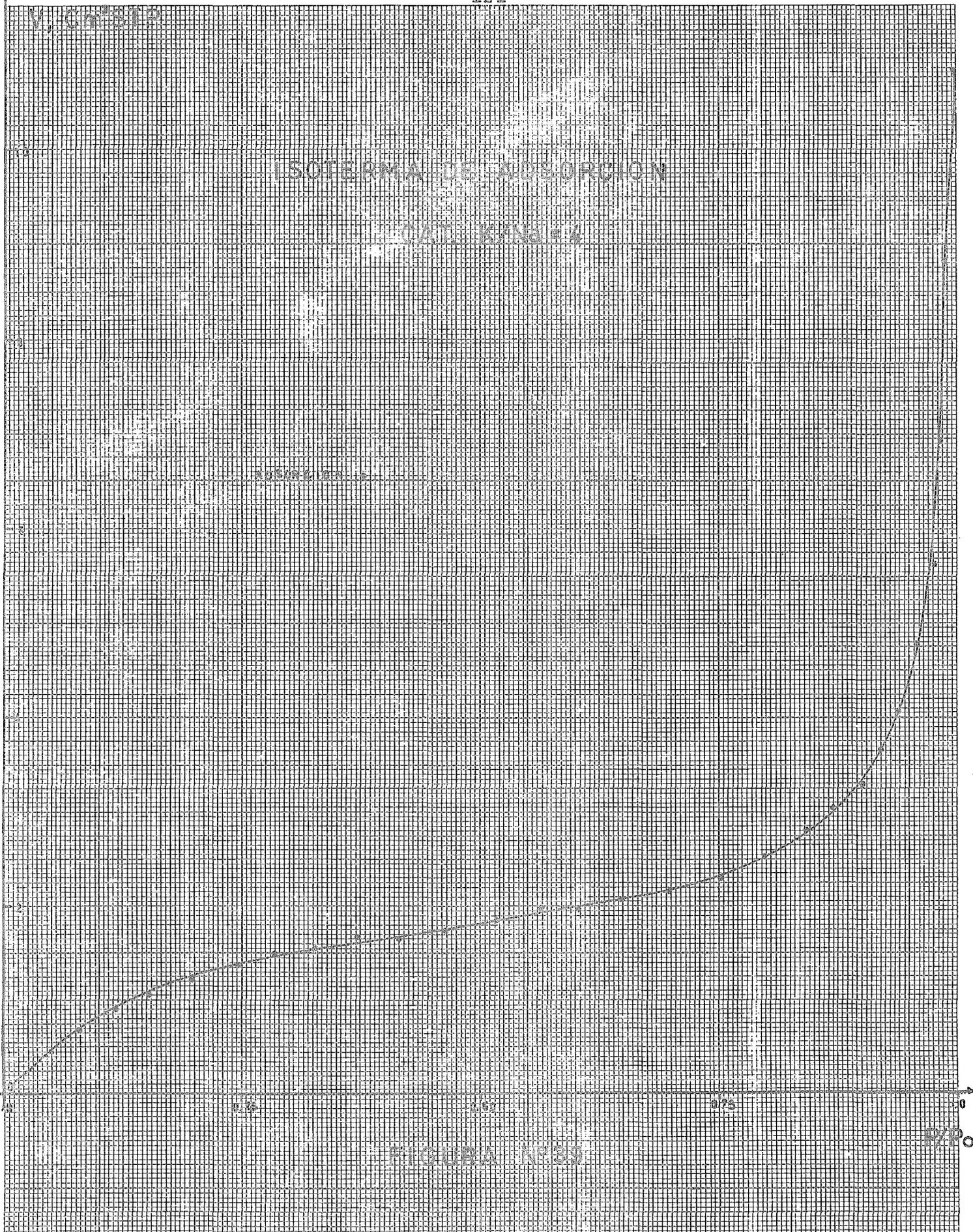
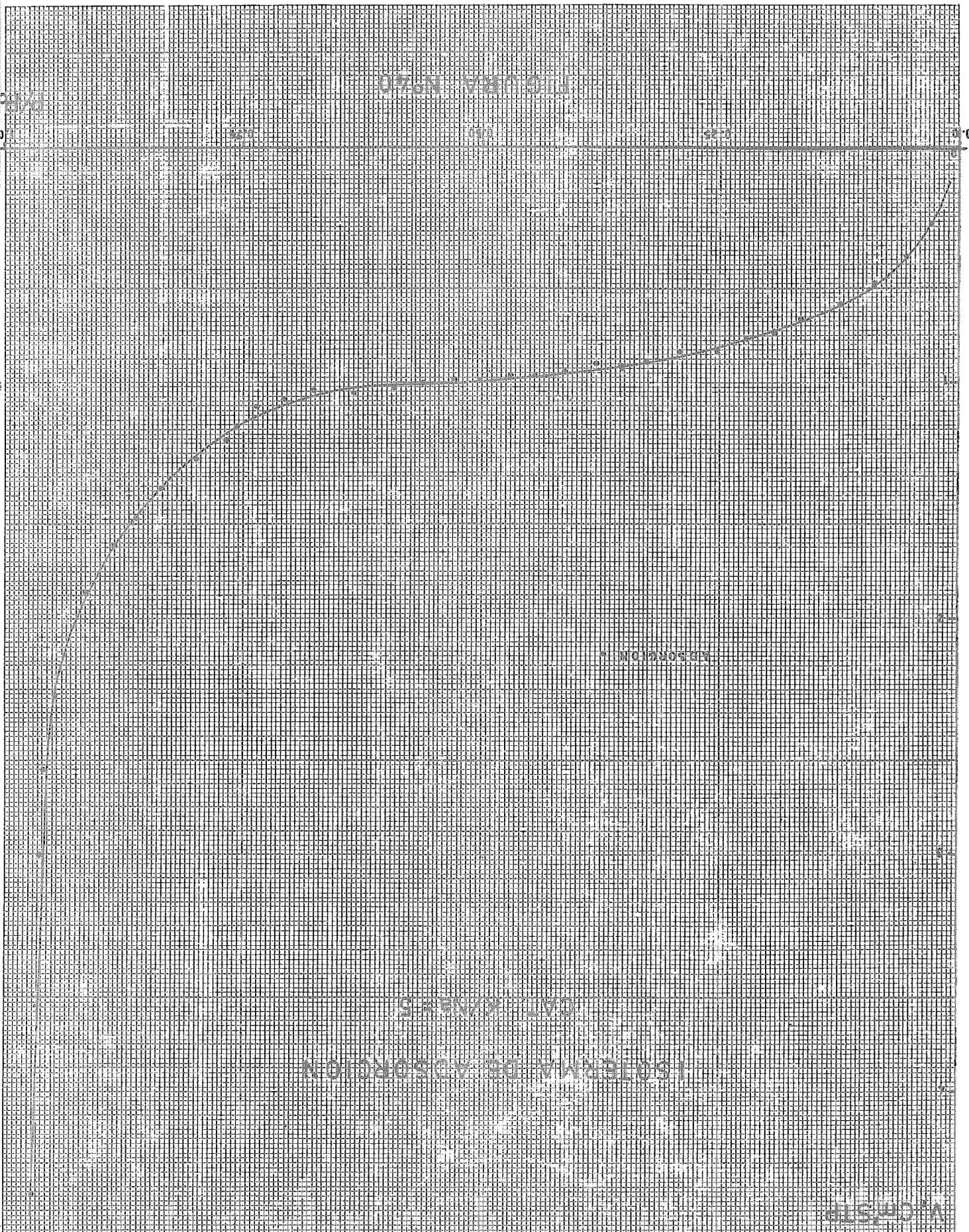


FIGURA 120

P/P₀



V. CRISTÓBAL

ISOTERMA DE ADSORCIÓN

CAL. K/M₂-5 SULFATADO

ADSORCIÓN ○
DESORCIÓN ●

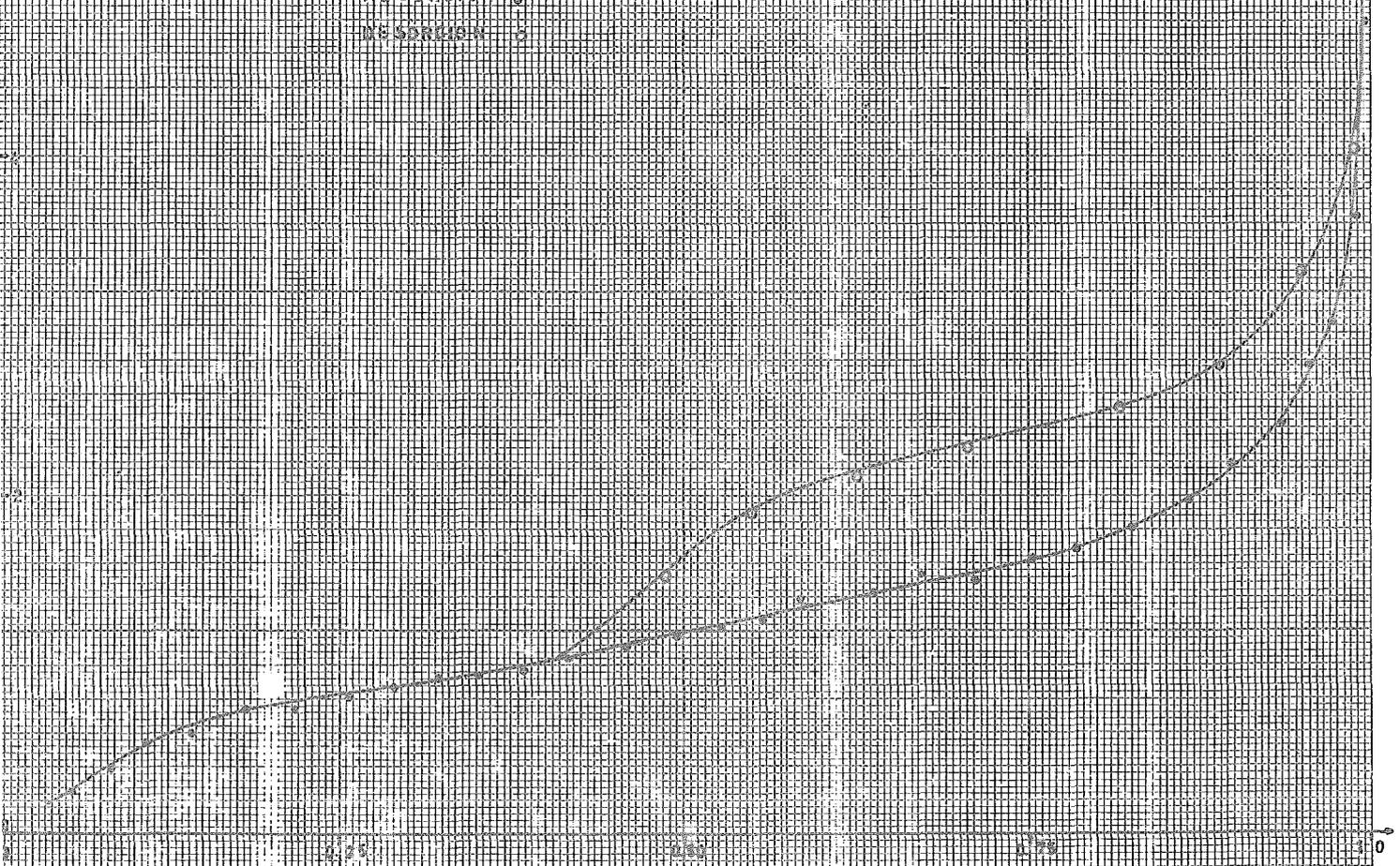
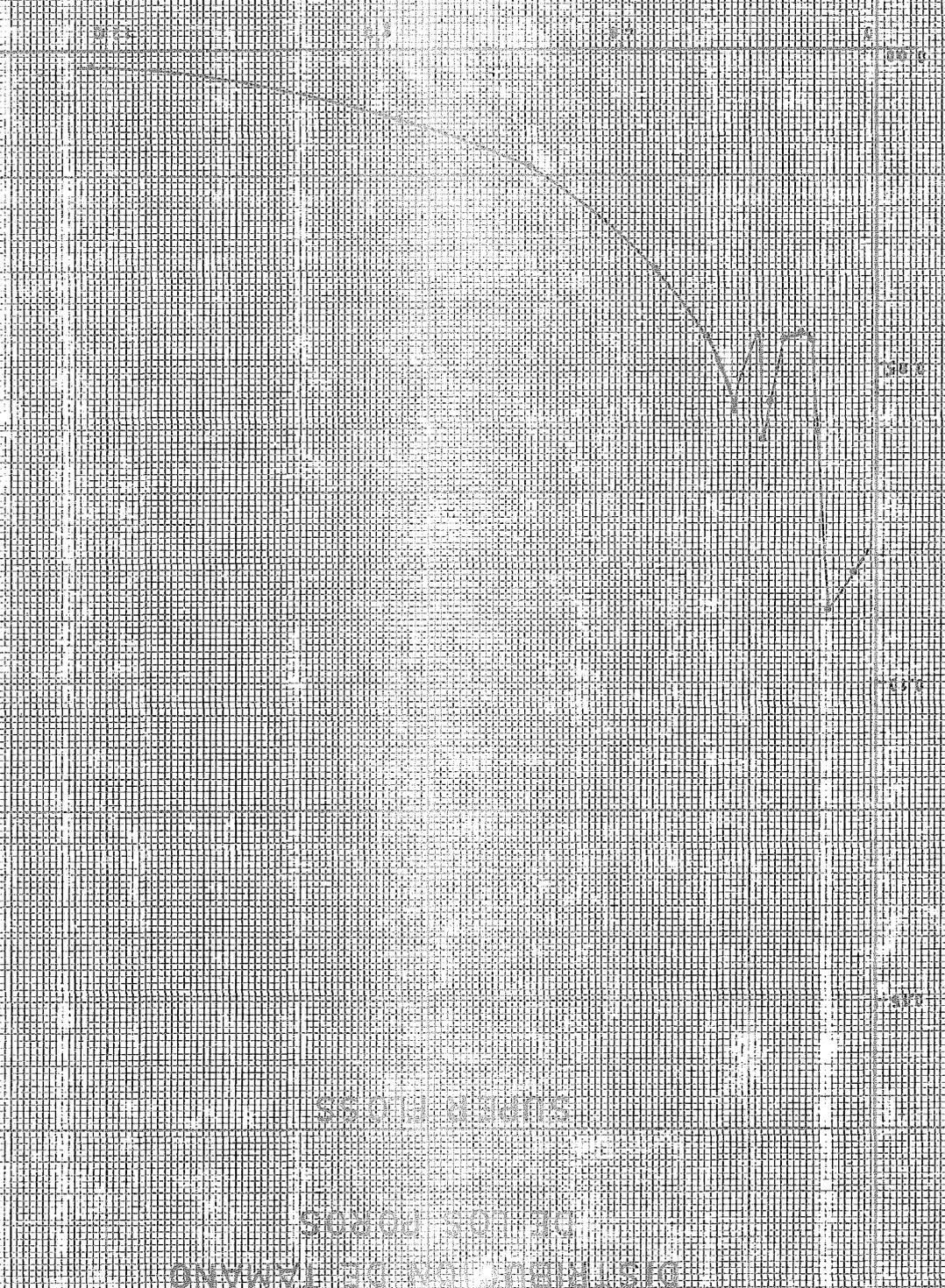


FIGURA N° 61

P/P₀

27.01.78



DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE LOS POROS SUPERFIOS

ΔV. CM
AR. A

AV. 0.17
AR. 0.17

CV. 0.17
CR. 0.17

DISTRIBUCION DE TAMAÑO
DE LOS POROS

CELULITE 270

0.15

0.10

0.05

0.00

0

10

20

30

40

R.A.

FIGURA Nº 10

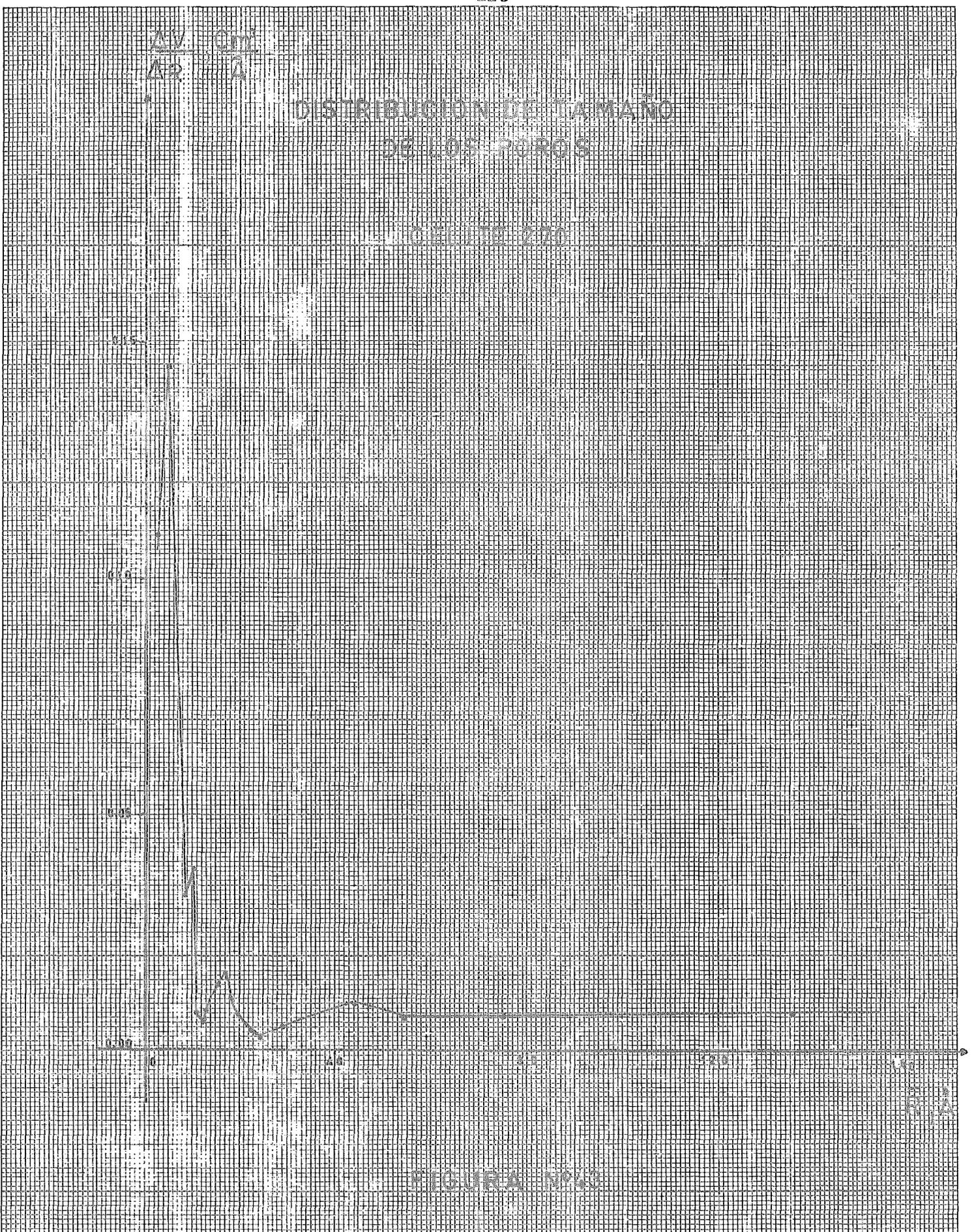
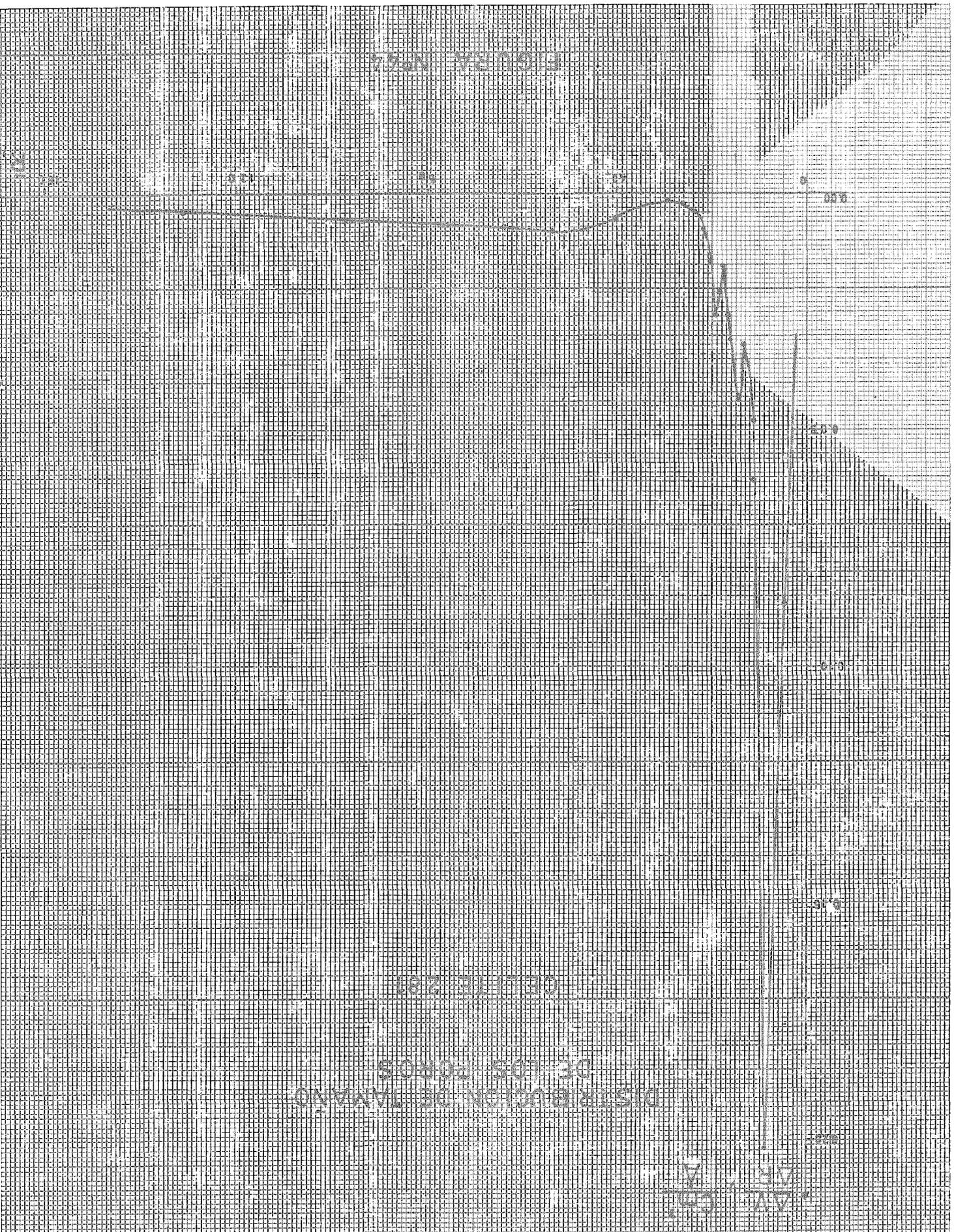


FIGURA N.º 77



CÉLULA 281

DISTRIBUCION DE TAMAÑO
DE LOS POROS

$$\frac{\Delta V}{\Delta V} = \frac{\Delta P}{\Delta P}$$

$\frac{AV}{AR} = \frac{cm}{A}$

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE LOS POROS

MUESTRA "B"

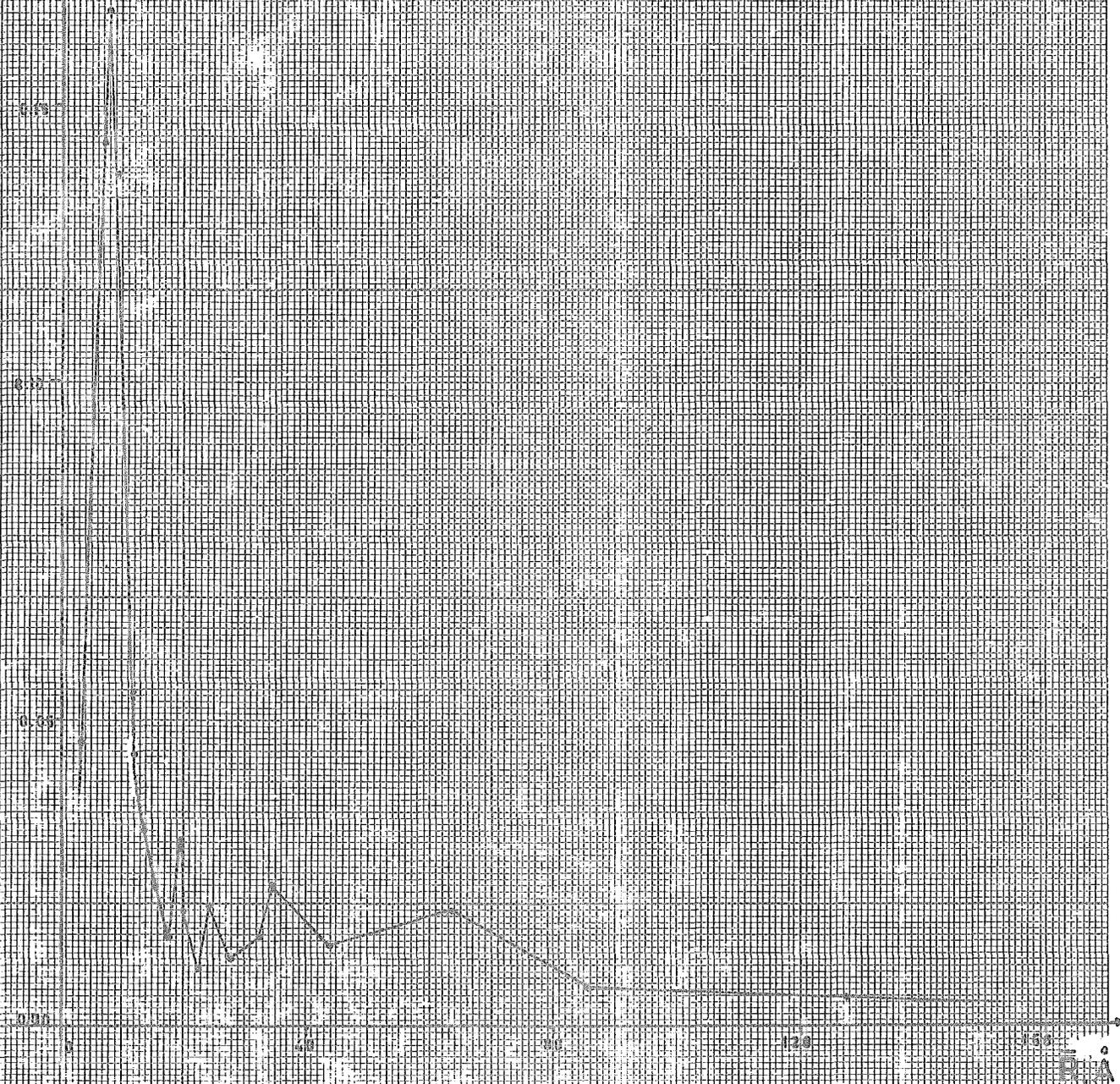
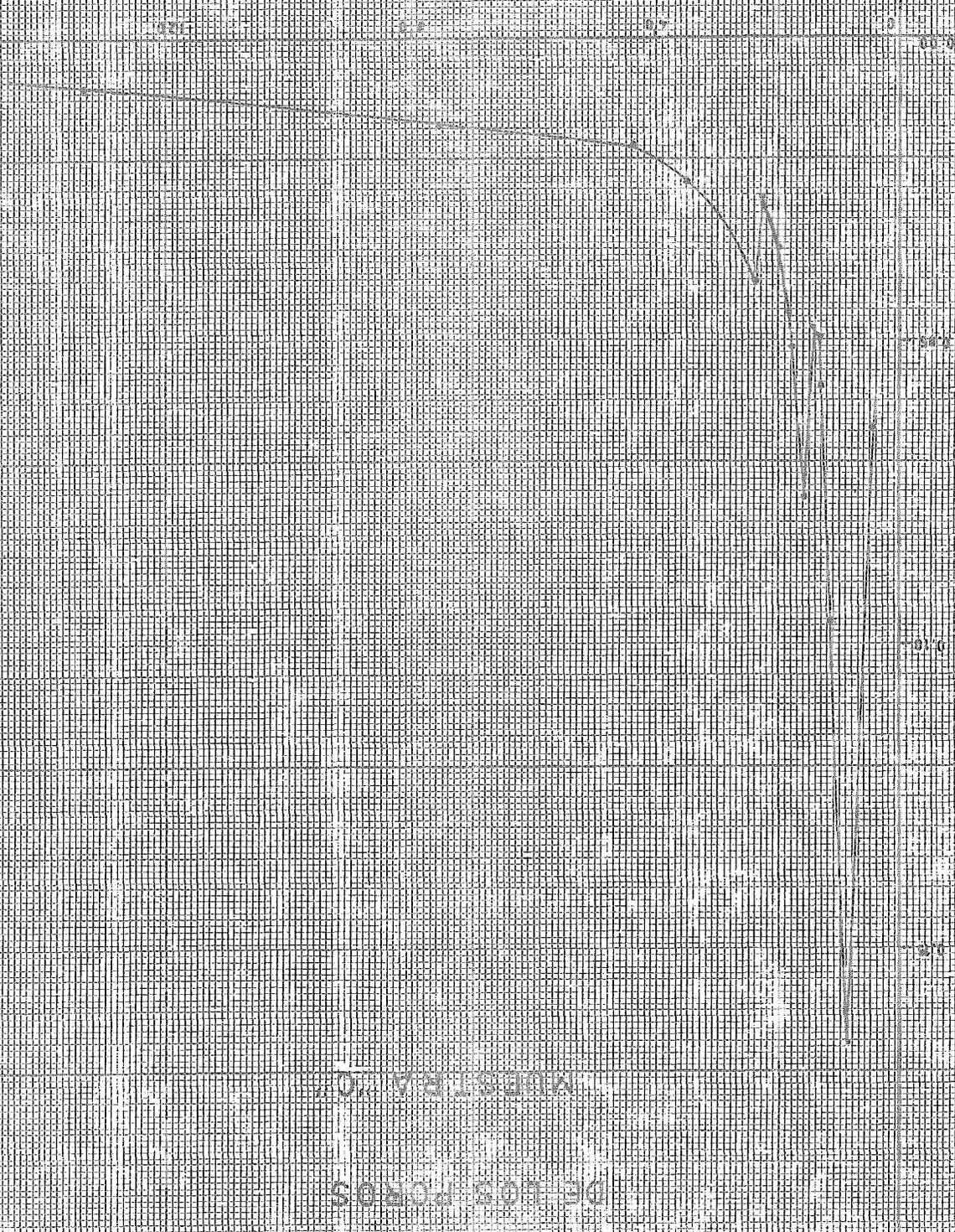


FIGURA N° 13

FIGURA N.º 76



DISTRIBUCION DE TAMAÑO

DE LOS POROS

INVESTIGACION

AV. CUBA
A.P. 114

AV. COE
AR. A

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE LOS PÓRROS

REPROCESADO

0.25

0.10

0.05

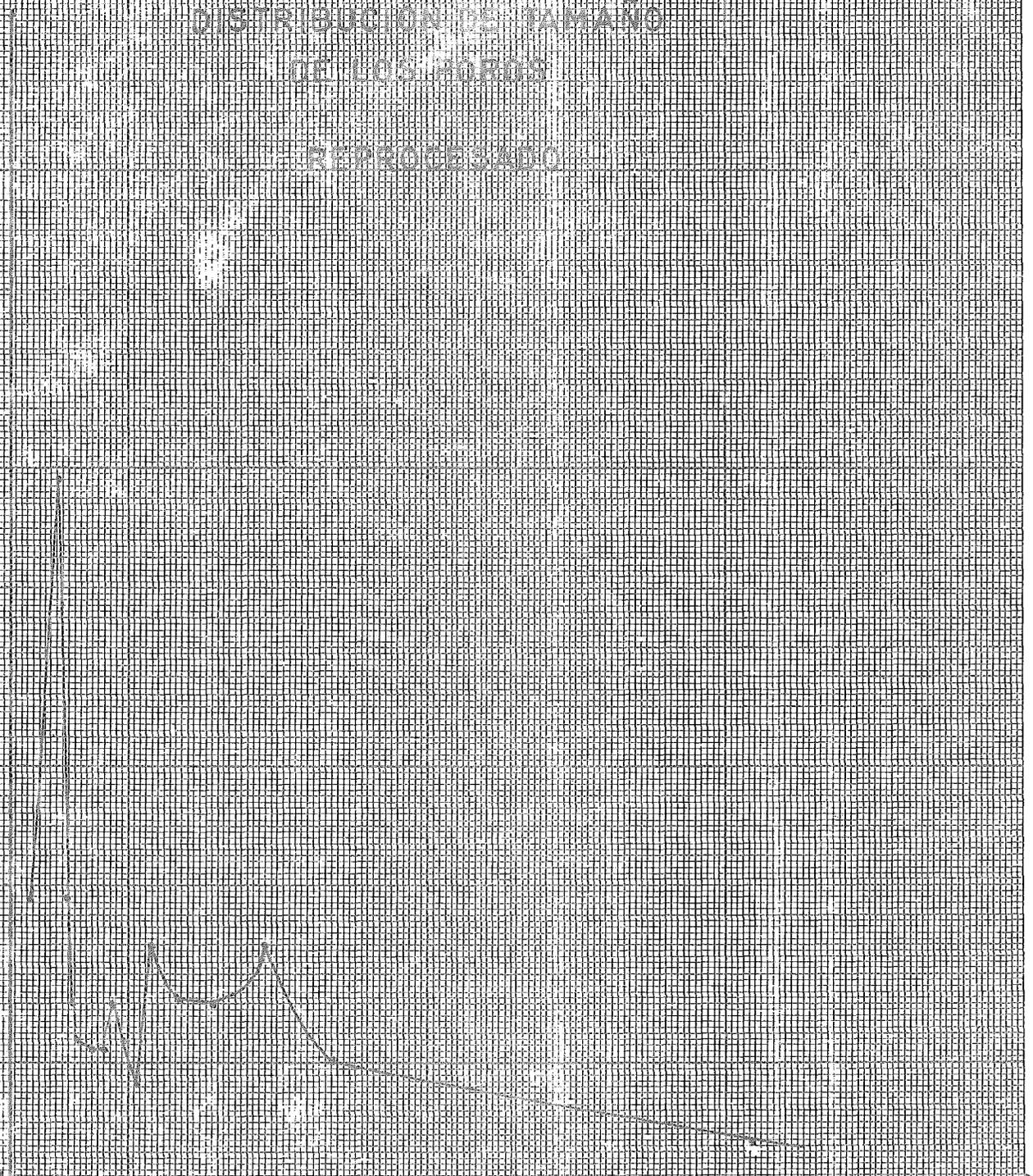
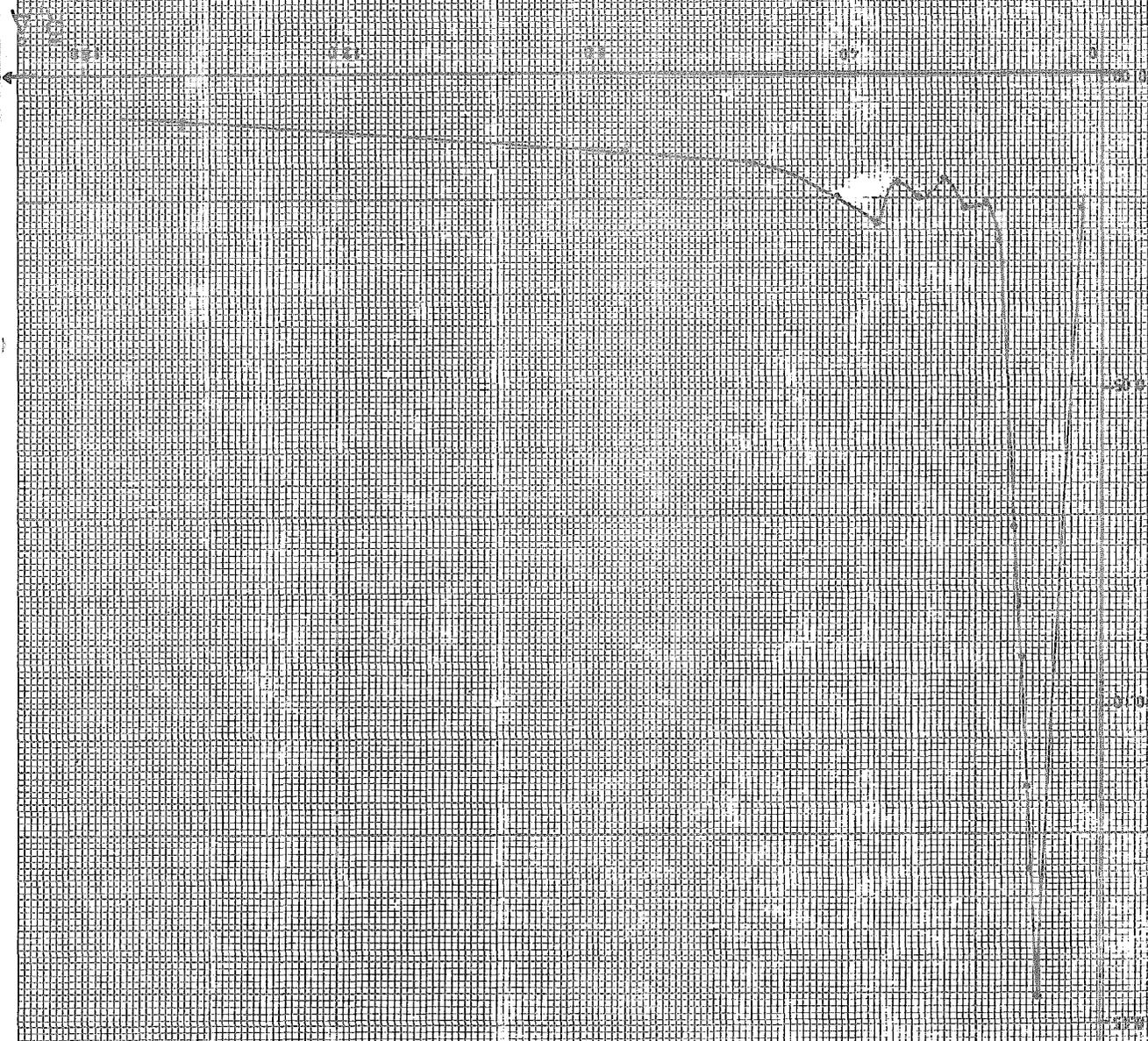


FIGURA N.º 17

FIGURA N.º 3



CATALIZADOR KANES

DE LOS HEROS

DISTRIBUCION DE TAMAÑO

$\frac{\Delta V}{\Delta R}$, $\frac{\Delta T}{\Delta R}$, $\frac{\Delta P}{\Delta R}$
 $\frac{\Delta V}{\Delta R}$, $\frac{\Delta T}{\Delta R}$, $\frac{\Delta P}{\Delta R}$

AV. CR
AR. A

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE LOS POROS

CATALIZADOR K/NE=4

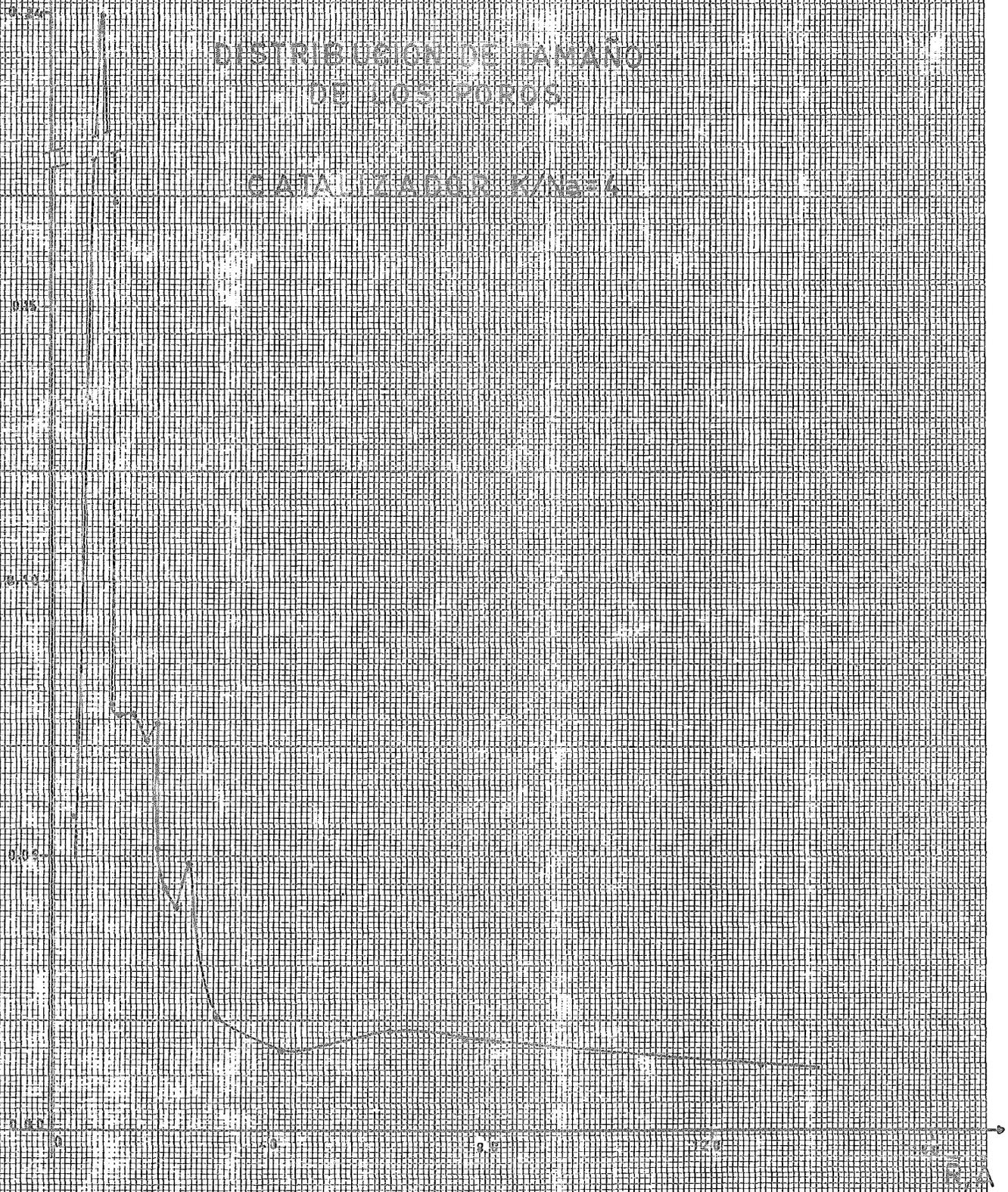
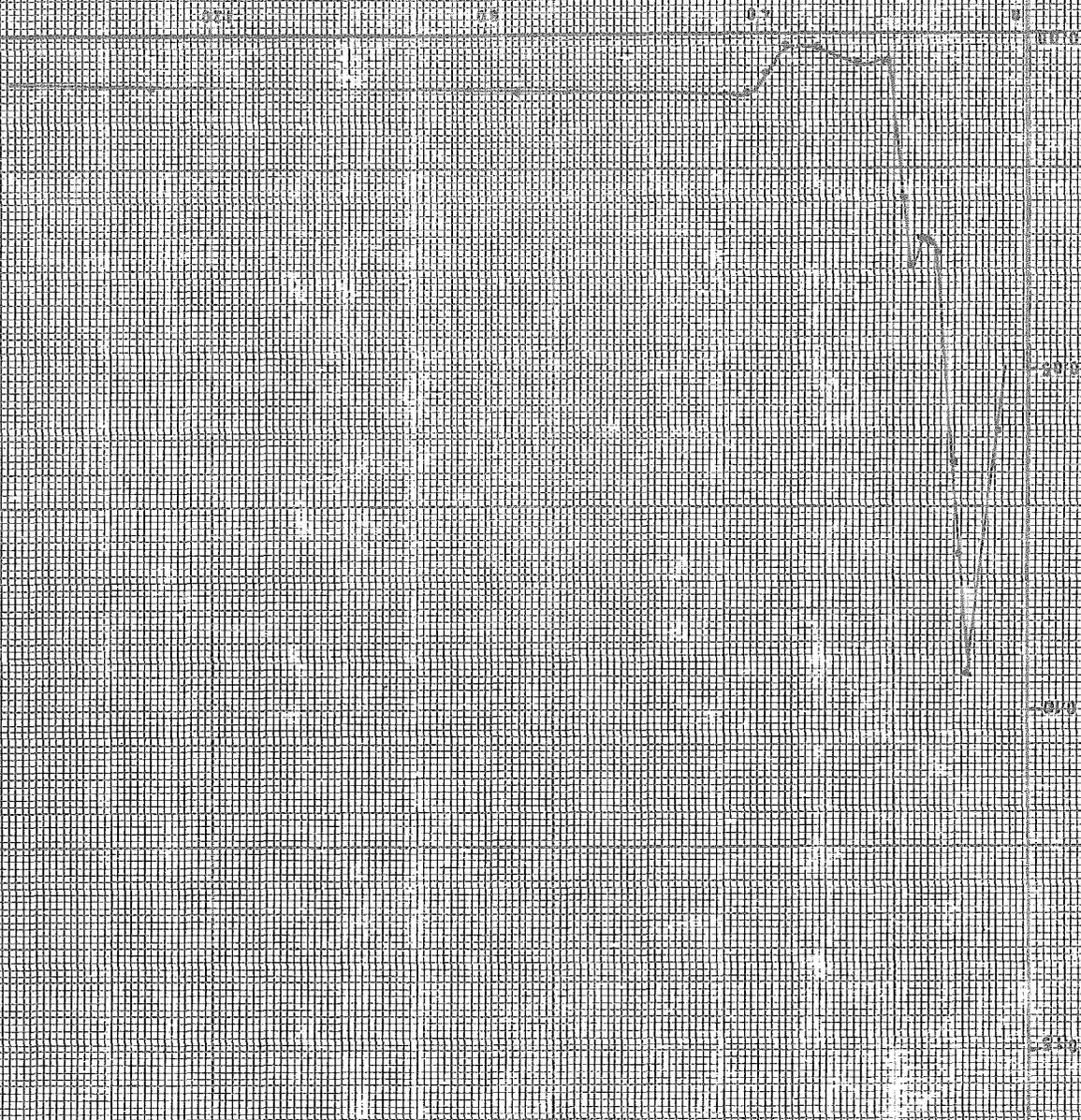


FIGURA N° 43

FIGURA N.º 50



CATALIZADOR KAN ES

DISTRIBUCION DE TAMAÑO
DE LOS POROS

AV
AV
AV

AV Cm^3
AR A^2

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE LOS POROS

CATALIZADOR K/Na=5
SULFATADO

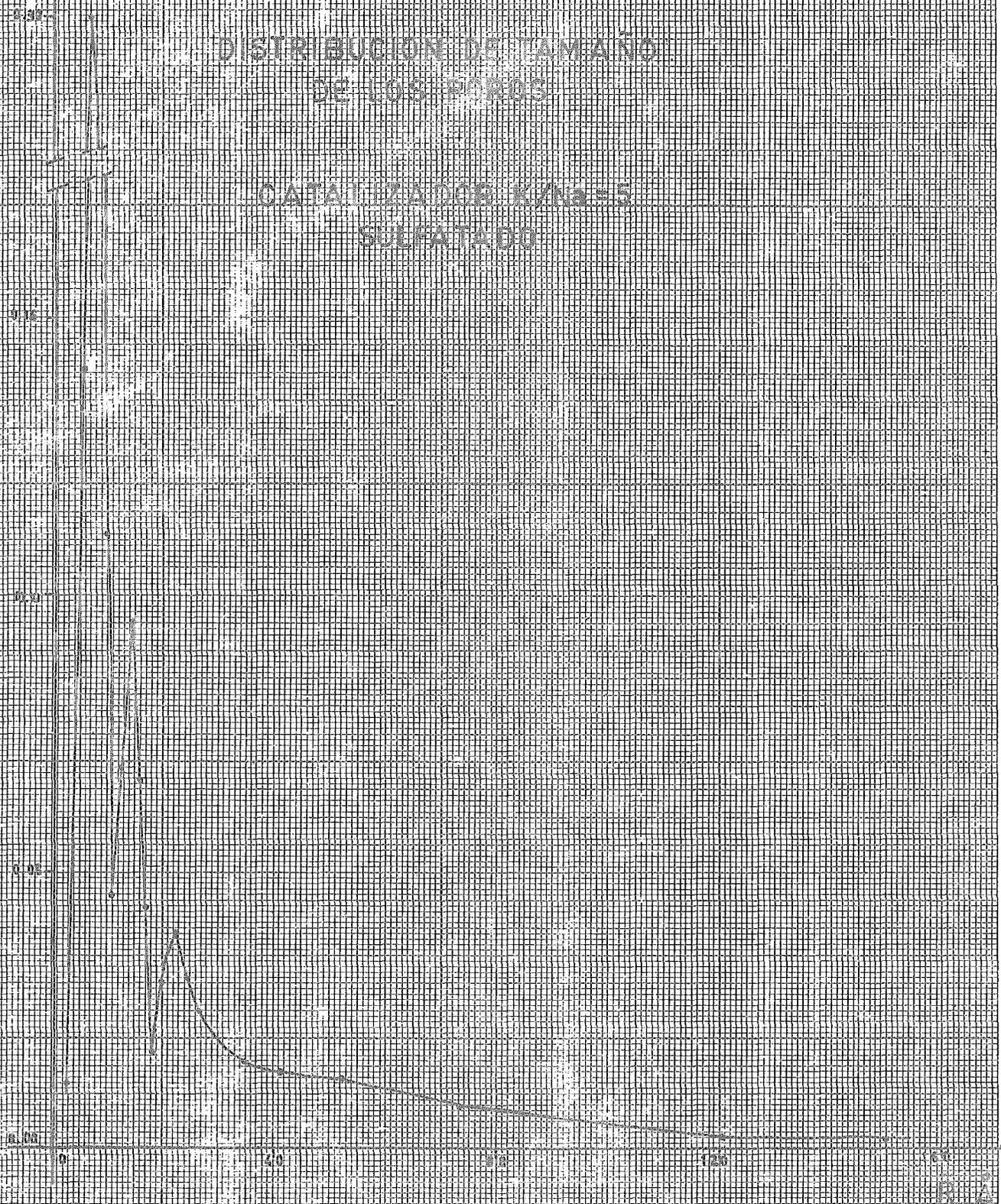


FIGURA N°31

C A P I T U L O IV

4. INTERPRETACION DE RESULTADOS.

En este capítulo se comentarán los resultados obtenidos a partir de los experimentos efectuados en el laboratorio; fijando la atención en las gráficas: rectas para la determinación de superficies específicas, isothermas de adsorción-desorción y curvas de distribución de tamaño de poro, todas ellas expuestas en el capítulo anterior.

4.1. GRAFICAS PARA DETERMINAR LA SUPERFICIE DE LOS SOLIDOS.

En general, de estas isothermas se desprende que los catalizadores sulfatados tienen un área mayor que la de los soportes originales, y la de estos a su vez, es mayor que la superficie específica de los catalizadores no-sulfatados. Esto puede deberse a que en el catalizador no-sulfatado, los poros del soporte se bloquean debido a la presencia de sólidos no-porosos, los cuales se encuentran depositados sobre la superficie del soporte esto se observa de las gráficas No. 22, 28, 29 y 30. Aquí se presenta un hecho inesperado ya que el catalizador con $K/Na=4$, presenta un área mayor que la del soporte.

Durante el proceso de sulfatación, los sólidos no-porosos, los cuales constituyen la fase activa, se funden, penetrando al interior de los poros, y dejando la entrada de los mismos accesible a los gases que se utilizan en los métodos para la determinación de sus superficies tal y como se ve en las gráficas No. 25 y 31.

Ahora bien, el aumento en el área, experimentado por los catalizadores sulfatados, con respecto a la de su soporte gráficas No. 22, 25 y 31, pudiera deberse a alguna modificación sufrida por éste durante el proceso de preparación de catalizador.

Se llama catalizador reprocesado a aquel catalizador normal - cuyos "pellets" fueron molidos otra vez y las partículas resultantes nuevamente aglutinadas, para formar el catalizador.

La gráfica que representa la superficie de este catalizador - es la figura No. 27, y la del soporte que lo contiene, la figura -- No. 24.

Al comparar ambas figuras, se aprecia que el catalizador re-- procesado tiene un área bastante menor que la del soporte. Esto se debe, probablemente, a que en la segunda aglutinación, las partículas primarias son de mayor tamaño que las presentes en la aglutinación original, por lo tanto los canales entre aquellas partículas - serán mayores, con la consiguiente reducción de la superficie específica.

4.2. ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION.

Aparte de su utilidad en el cálculo de las curvas de distribución de tamaño de poro, algunas de estas curvas presentan el fenómeno de la histéresis, explicado en el primer capítulo.

Las únicas gráficas que podemos comentar son las representadas en las figuras No. 32 y 41 correspondientes al soporte llamado super-floss y al catalizador $K/Na=5$ sulfatado respectivamente. Ade-

más de que son semejantes, el super-floss y al catalizador K/Na=5 - sulfatado respectivamente. Además de que son semejantes, el super--floss es el soporte del mencionado catalizador.

Por el contorno del "vientre" que representa la histéresis, - es probable que los poros del soporte y catalizador presenten una - forma parecida a la de un tintero, figura 7b; es decir, poros con --cuello estrecho y cuerpo grande; las bocas de los poros no libera--rán su contenido a la presión correspondiente al diámetro pertene--ciente al cuerpo que comunican, sino a una presión menor, correspon--diente a su diámetro de entrada.

En cuanto a la histéresis, que se presenta en las gráficas de las figuras 34, 35 y 36, esta es tan ligera que no proporciona la - suficiente información como para deducir conclusiones dignas de crédito.

4.3. GRAFICAS DE DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO.

Al comparar las curvas de distribución de tamaño de poro, per--tenecientes al super-floss, catalizador K/Na=5, sulfatado y no-sul--fatado, figuras No. 42, 50 y 51, se manifiesta que los poros cuyo - radio se encuentra en el intervalo de 20 a 40 Å, presentes en el so--porte, desaparecen en el catalizador no-sulfatado, probablemente de--bido al bloqueo por la fase activa que se encuentra recubriendo al--soporte. Reaparecen, ahora en menor cantidad, en el catalizador sul--fatado; pero a la vez, en éste, la cantidad de poros con radio en--tre 5 y 10 Å es mayor que en la del soporte y en la del catalizador no-sulfatado esto quizás debido a una reducción en el radio de po--

ros más grandes, por la presencia de la fase activa que durante la fusión cubrió las paredes de esos poros.

Para fundamentar más esta explicación, se ve que para una misma presión, corresponde un mayor valor en el volumen de los microporos del soporte, respecto al del catalizador sulfatado. Más todavía, se evidencia que la cantidad de poros en el rango de 20 a 40 Å en el catalizador no-sulfatado es mucho menor que la del soporte original. En consecuencia, el volumen de este último es mayor que el de aquel, debido a que los poros, como ya se mencionó, se bloquean consolidados no-porosos, fortaleciendo la suposición hecha en la sección 4.1 respecto a las superficies específicas de estos sólidos porosos.

Las gráficas de las figuras 42, 43 y 44 nos proveen de base de comparación entre los soportes aquí estudiados. Las curvas nos muestran que el soporte super-floss presenta una mayor homogeneidad en la distribución de sus microporos respecto a la de los otros dos soportes. En cuanto a la de los soportes 270 y 281, la frecuencia de poros en el intervalo de 40 a 150 Å es casi constante.

CAPITULO V

5.- SIMULACION DE LA REACCION CATALITICA DE OXIDACION DEL DIOXIDO DE AZUFRE.

5.1. Establecimiento del Modelo.

Ya hemos visto hasta aquí, la difusión de gases en las estructuras porosas y en películas líquidas, incluyendo sus respectivas expresiones de velocidad de reacción y de factores de efectividad. -- Ahora trataremos de conjugar ambas teorías y llegar a una expresión de velocidad de reacción en donde se incluya tanto la difusión en los poros como la difusión en la capa líquida, por lo tanto se hará referencia a las ecuaciones del primer capítulo correspondientes a las secciones 1.5 y 1.6.

En la sección 1.6 se obtuvo la ecuación de velocidad de reacción en la fase activa líquida.

$$\text{velocidad} = AD_p \hat{C}_s \tanh A\delta \quad \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{seg}} \right) \quad (1-93)$$

para encontrar la ecuación de velocidad de reacción tomando en cuenta los dos tipos de difusión ya mencionados, y haciendo uso de la figura 12, se iguala el miembro de la izquierda de la ecuación (1-42) a lo que reacciona en la película líquida:

$$4\pi D_{ef}(r+dr)^2 (dC/dr)_{r+dr} - 4\pi D_{ef}r^2 (dC/dr)_r = 4\pi r^2 dr S_v \hat{C}_s AD_p \tanh A\delta \quad (5.1)$$

Observando la secuencia seguida para llegar a la ecuación (1-47):

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = S_v \hat{C}_s AD_p / D_{ef} \tanh A\delta \quad (5-2)$$

La concentración en la superficie de la película, C_s , será la-

concentración en cada elemento de volumen al interior del sólido, - multiplicada por una constante K_H ; considerando que siempre se alcanza el equilibrio.

$$K_H = \hat{C}_s / C \quad (5-3)$$

sustituyendo entonces la ecuación anterior en la (5-2)

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = S_v C K_H A \frac{D_p}{D_{ef}} \tanh A\delta \quad (5-4)$$

haciendo $B = AS_v K_H D_p \tanh A\delta$, tenemos

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{B \cdot C}{D_{ef}} \quad (5-4b)$$

Definiendo un módulo de Thiele modificado:

$$\phi_M = R (BC^{m-1}/D_{ef})^{1/2} \quad (5-5)$$

Para una reacción de primer orden ($m=1$), tendremos:

$$\phi_M = R (B/D_{ef})^{1/2} \quad (5-5b)$$

y sustituyendo esta ecuación en la (5-4b):

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{\phi_M^2}{R^2} C \quad (5-6)$$

La solución de esta ecuación es:

$$C = \frac{1}{r} \left(C_1 e^{\frac{\phi_M}{R} r} + C_2 e^{-\frac{\phi_M}{R} r} \right) \quad (5-7)$$

Tomando las siguientes condiciones frontera:

Cuando $r=0$, $dc/dr=0$

cuando $r=R$, $C = C_s$

y siguiendo la misma secuencia para la obtención de la ecuación (1-65):

$$C = C_s \frac{\frac{\phi_M}{\sinh R} r}{(r/R \sinh \phi_M)} \quad (5-8)$$

La velocidad de transferencia de masa, al interior de la partícula, es:

$$\text{velocidad} = 4 \pi R^2 D_{ef} \left(\frac{-dc}{dr} \right)_{r=R} \quad (5-9)$$

Esta velocidad es igual a la velocidad total de la reacción en el interior de la partícula. De la ecuación (5-8), el gradiente de concentración en la superficie externa del sólido poroso, es:

$$\left(\frac{-dc}{dr} \right)_{r=R} = \frac{C_s \phi_M}{R} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi_M} \right] \quad (5-10)$$

Sustituyendo esta ecuación en la (5-9):

$$\text{velocidad} = 4 \pi R D_{ef} \frac{C_s \phi_M}{R} \left[\frac{1}{\tanh \phi_M} - \frac{1}{\phi_M} \right] \quad (5-11)$$

Si la totalidad de la superficie interna de la partícula catalizadora, estuviese expuesta a la concentración C_s , la velocidad de difusión, al interior de la película, y por consiguiente la velocidad de la reacción en el seno del líquido, será:

$$r = \frac{4}{3} \pi R^3 K_H C_s A D_s \tanh A \delta \quad (5-12)$$

introduciendo la constante B, ya definida, quedará:

$$r = \frac{4}{3} \pi R^3 B C_s \quad (5-13)$$

y el factor de efectividad, del cual ya se hizo mención, será:

$$f = \frac{3 D_{ef} \phi_M}{R^2 B} \left[\frac{1}{\tanh \phi_M} - \frac{1}{\phi_M} \right] \quad (5-14)$$

y como ϕ_M está dado por (5-5b), tenemos:

$$f = \frac{3}{\phi_M} \left[\frac{1}{\tanh \phi_M} - \frac{1}{\phi_M} \right] \quad (5-15)$$

Vemos entonces que el módulo de Thiele modificado, es:

$$\phi_M^2 = R^2 \frac{K_H A D_p S_v \tanh A}{D_{ef}} \quad (5-5c)$$

En la sección 1.6 del primer capítulo, se definió A:

$$A = \phi_L/l = 1 (K/D_p)^{1/2}/1 = (K/D_p)^{1/2}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (5-5c):

$$\phi_M = R K_H^{1/2} (K D_p)^{1/4} \left\{ \frac{S_v \tanh(K/D_p)^{1/2}}{D_{ef}} \right\}^{1/2} \quad (5-5d)$$

Distintos valores de ϕ_M se determinan haciendo variar los distintos parámetros que le afectan directamente, como son radio del poro (r_p), R , K , D_p , δ , D_{ef} . Los distintos significados y valores supuestos para estos parámetros son:

r_p - Este radio del poro es en realidad un radio efectivo, radio verdadero del poro- espesor de la capa líquida, es decir, equivaldría al $(r-t)$ de la figura 1. Se le dieron valores de 200 a 3000 armstrongs, con intervalos de 200; posteriormente se le dieron valores de 400 a 3200 Å, con intervalos de 400 Å.

δ - Espesor de la película, se hizo variar de 0 a 3000 Å.

K - Es la constante de velocidad de reacción y tomó los valores de 20, 50, 100, 1000, 4000, seg^{-1} .

K_H - Se desconocen valores de esta relación (\dot{C}_s/C) y para evitar darle valores arbitrarios se despeja pasándola al primer miembro de la ecuación (5-5d).

D_p - Coeficiente de difusión en la película líquida. para esta variable, se desconocen también valores adecuados. Como cantidad de referencia se tomó el valor $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ proporcionado -- por Sundheim referencia (28) y es para el ión cloruro en sales fundidas de CdCl_2 y PbCl_2 a 500°C . por la incertidumbre de valores de coeficientes de difusión de O_2 ó SO_2 en la fase fundida de pentóxido de vanadio en piro sulfatos, se tomaron también valores de 2×10^{-3} , 2×10^{-5} y 2×10^{-7} para ver su influencia en el módulo de Thiele modificado; los valores de f , factor de efectividad, se obtienen directamente de las gráficas de f vs. ϕ . A continuación se muestran las gráficas de $\phi_M / (K_H)^{1/2}$ vs. δ manteniendo constantes determinados parámetros en cada curva.

5.2. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.

Los resultados obtenidos por medio de este modelo se muestran en las gráficas de las figuras No. 52, 53, 54, 55, y 56. Las tres primeras tienen como parámetros constantes el coeficiente de difusión en la capa líquida (D_p) y el radio efectivo del poro (R_p). Cabe mencionar que este radio efectivo no es otro que el radio del "cilindro" -- que se encuentra entre los dos espesores de capa líquida depositados sobre las paredes del poro, es decir, representa el valor del radio del poro al cual se le ha sustraído el valor del espesor de la capa líquida. Como parámetro variable aparece K , la constante de velocidad de reacción, a la que corresponde una curva distinta para cada valor dado (20, 50, 100, 1000 y 4000).

En el eje de las abscisas, de todas las gráficas, δ , el espesor de la película líquida, se hace variar desde 200 \AA hasta 3200 \AA . En --

el eje de las ordenadas se encuentran los valores correspondientes a $\phi_M/(K_H)^{1/2}$. En esta relación, K_H tiene el valor de la unidad, el cual se observa para todas las gráficas.

Revisando estas tres primeras gráficas correspondientes a las figuras No. 52, 53, 54, vemos que a medida que aumenta el radio efectivo del poro, disminuye la pendiente de las curvas; este comportamiento es previsible, ya que de la ecuación (5-5) vemos que $\phi_M/(K_H)^{1/2}$ es inversamente proporcional al coeficiente de difusión efectivo, el cual, ciertamente, aumenta junto con el radio del poro.

Respecto a las dos últimas gráficas, representadas en las figuras No. 55 y 56, vemos que a medida que el coeficiente de difusión en la capa líquida toma valores más pequeños, las pendientes de las curvas con K igual a 1000 y 4000 seg^{-1} tienden a tomar un valor o a permanecer constantes mientras que para valores de K entre 20 y 100 seg^{-1} , la variación del coeficiente de difusión en la fase activa líquida, no afecta, ni con mucho, significativamente a las curvas correspondientes a los valores de K ya mencionados.

5.3. DISCUSION Y CONCLUSION DE LOS RESULTADOS.

5.3.1. Efecto del diámetro efectivo del poro, sobre el módulo de Thiele modificado.

por medio de las gráficas vemos que para valores altos de radio efectivo de poro, entre 1000 y 2000 Å, hay poca variación en las curvas representativas de los diferentes valores de K ; en cambio la variación es más notable para valores entre 200 y 1000 Å, de R_p .

5.3.2. Efecto del espesor de la capa líquida sobre el módulo de Thiele modificado.

La influencia que tiene la variación del espesor de la película-

líquida, δ , sobre el módulo modificado, ϕ_M , se sensibiliza para valores de K entre 1000 y 4000 seg^{-1} ; mientras que para valores de K entre 20 y 100 seg^{-1} , su acción es más leve.

5.3.3. Los valores de K utilizados para obtener las diferentes familias de curvas correspondientes a cada una de las gráficas, se tomaron de resultados experimentales, en los que se eliminó la difusión en los poros únicamente, pero, por otra parte, involucrándose la difusión de los reactivos en la capa líquida.

Cabe aclarar lo anterior, porque la K insertada en las ecuaciones de este capítulo, es la cinética, es decir, es aquella en la que se consideran ausentes los fenómenos de difusión tanto en la capa líquida como en la estructura porosa.

por lo tanto, para hacer una comparación más formal, al cotejar el espesor de la película líquida, δ , con el módulo de Thiele modificado, ϕ_M , deberá hacerse el producto de fK , en donde f es el factor de efectividad, el cual toma en cuenta la difusión en la estructura porosa y en la capa líquida, y la K es la constante cinética de la velocidad de la reacción intrínseca.

5.3.4. Aparentemente existe una contradicción al disminuir D_p , ya que se supondría que ϕ_M debería aumentar, para que el factor de efectividad; f , disminuyera; y no como realmente sucede que ϕ_M disminuye con el consiguiente aumento de f (figura 56).

Esto sucede así ya que al disminuir D_p , el catalizador se hace menos activo y consecuentemente el factor de efectividad tiende a aumentar.

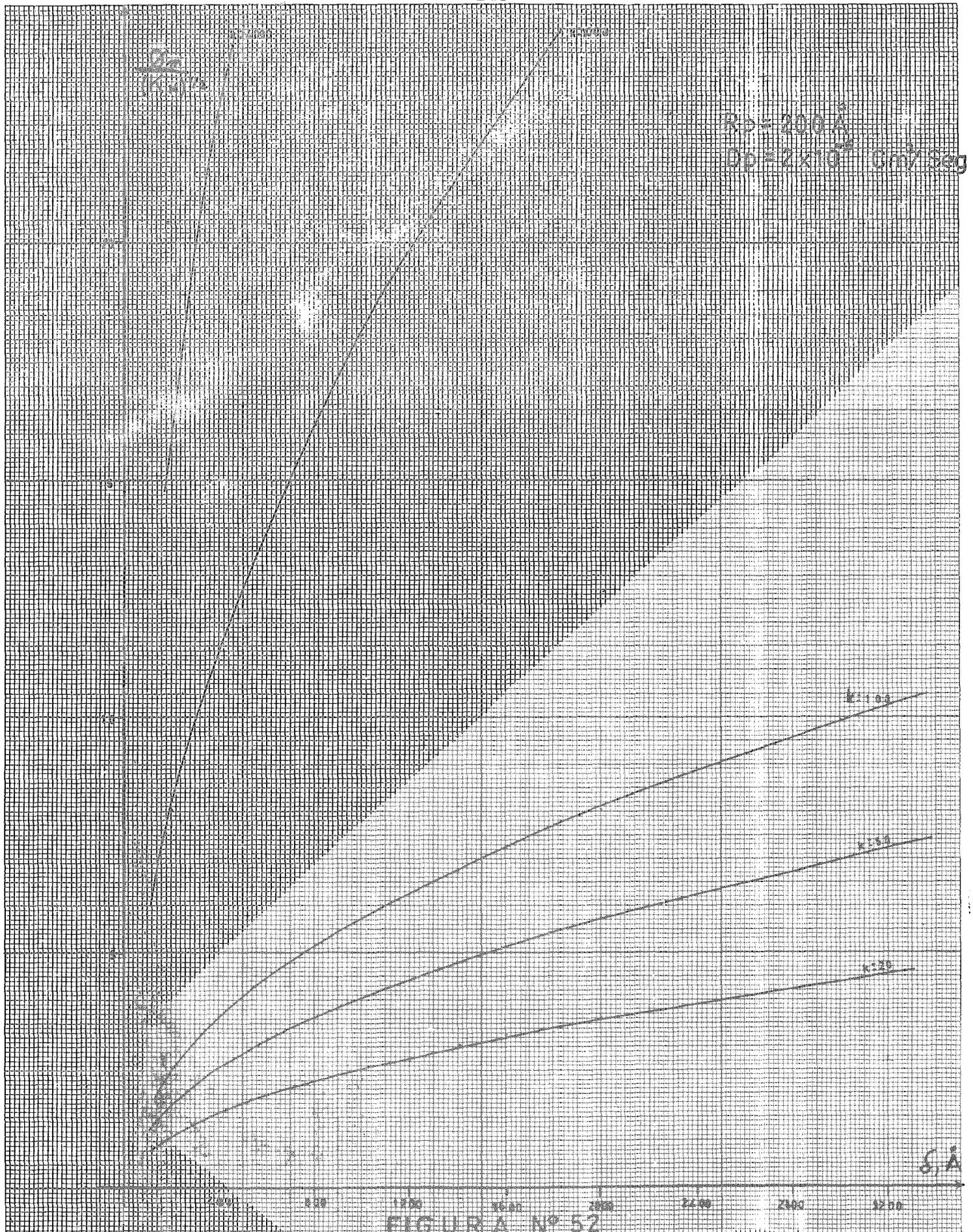
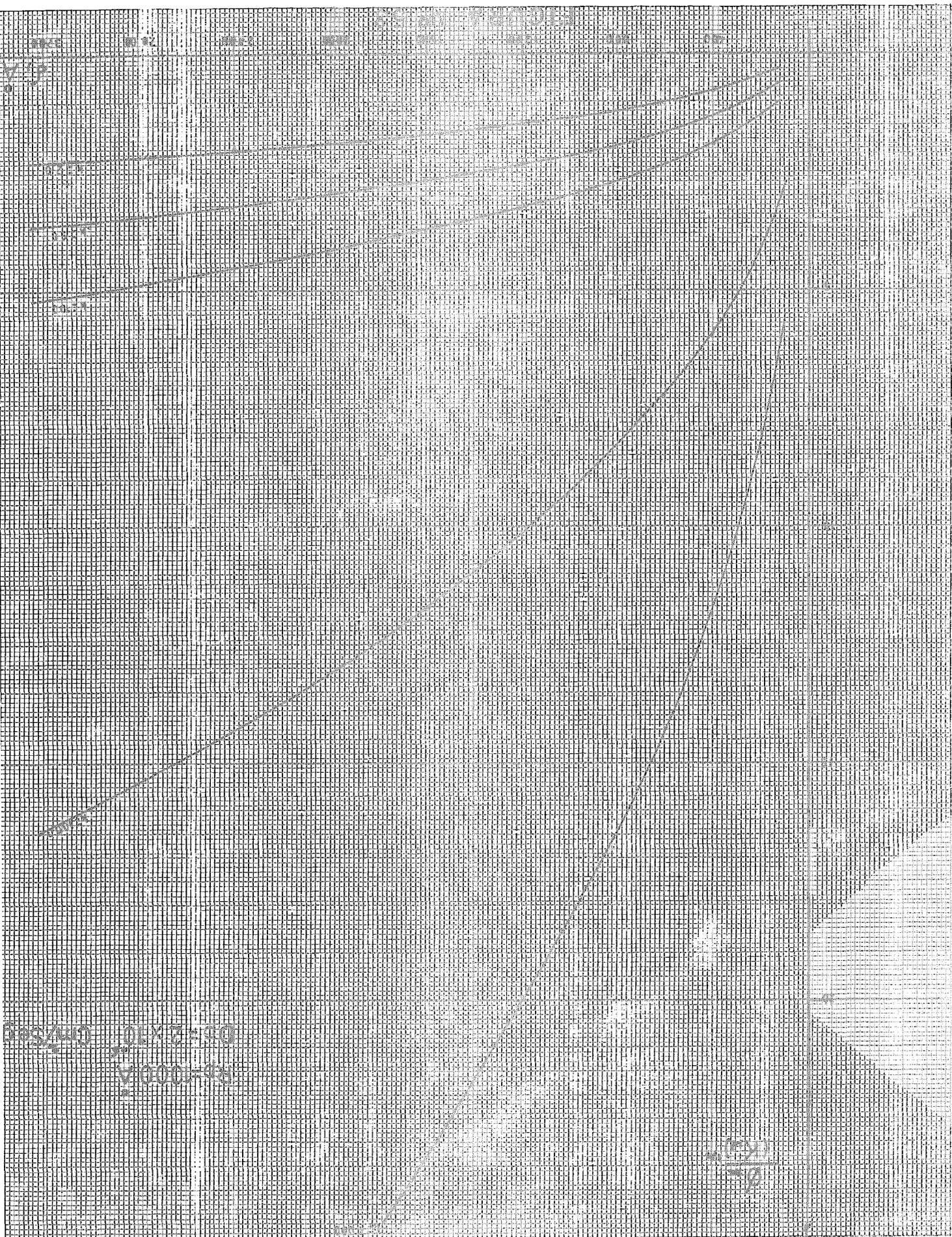


FIGURA Nº 52



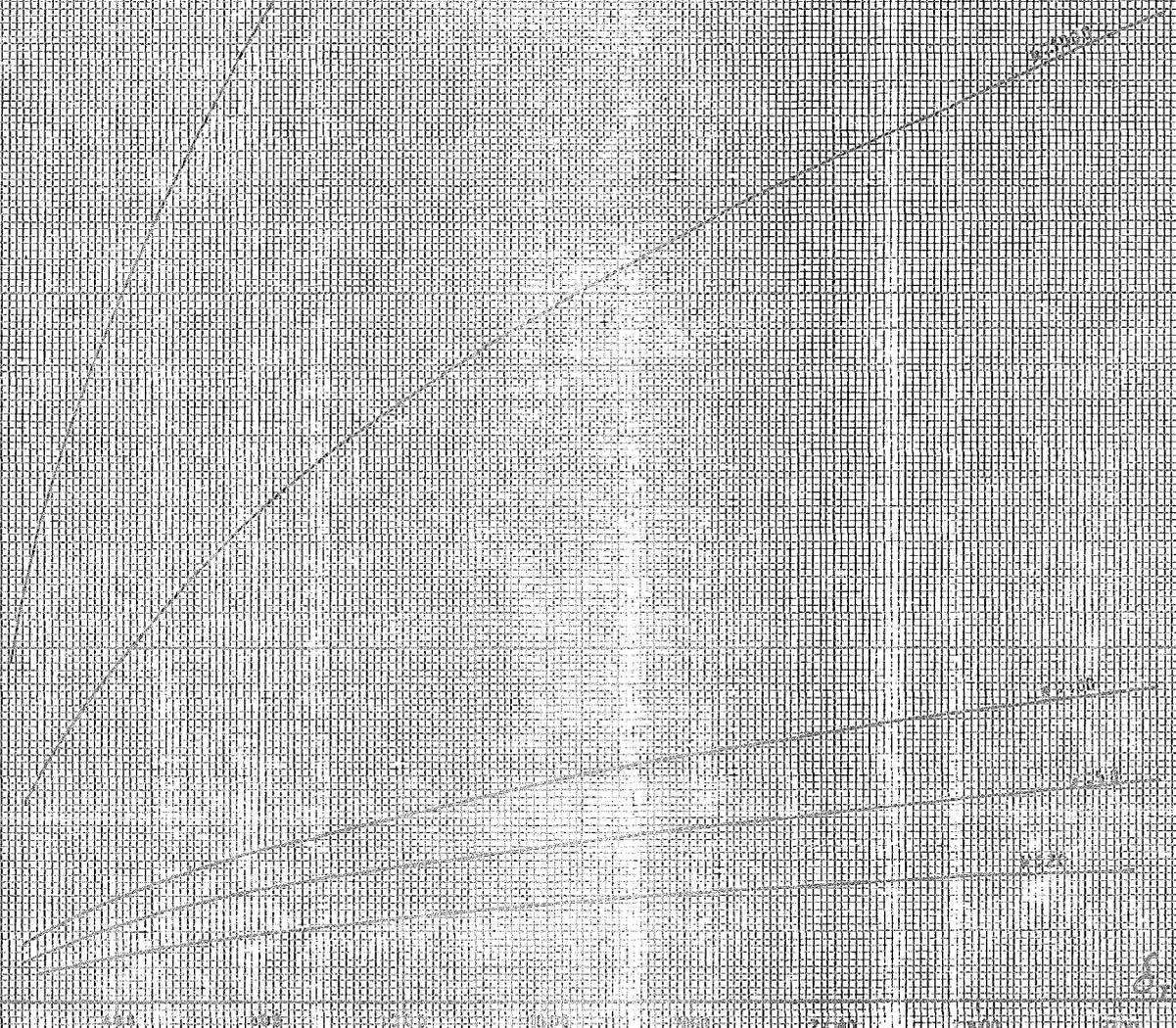
03-1000A
 03-1000A
 03-1000A

$\frac{100}{50}$

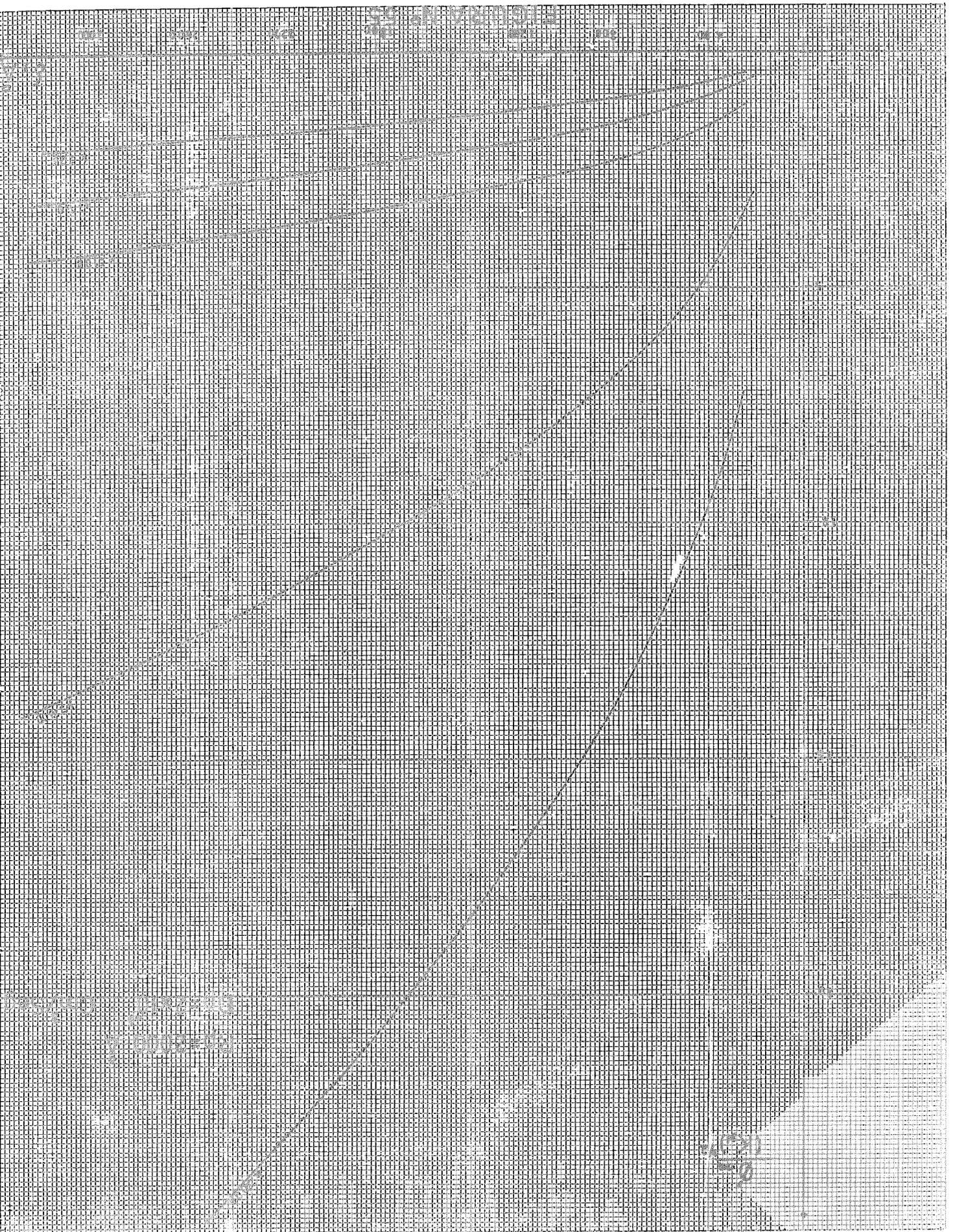
$\frac{d\alpha}{dk}$

$R_0 = 2000 \text{ \AA}$

$D_0 = 2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$



$\frac{d\alpha}{dk}$



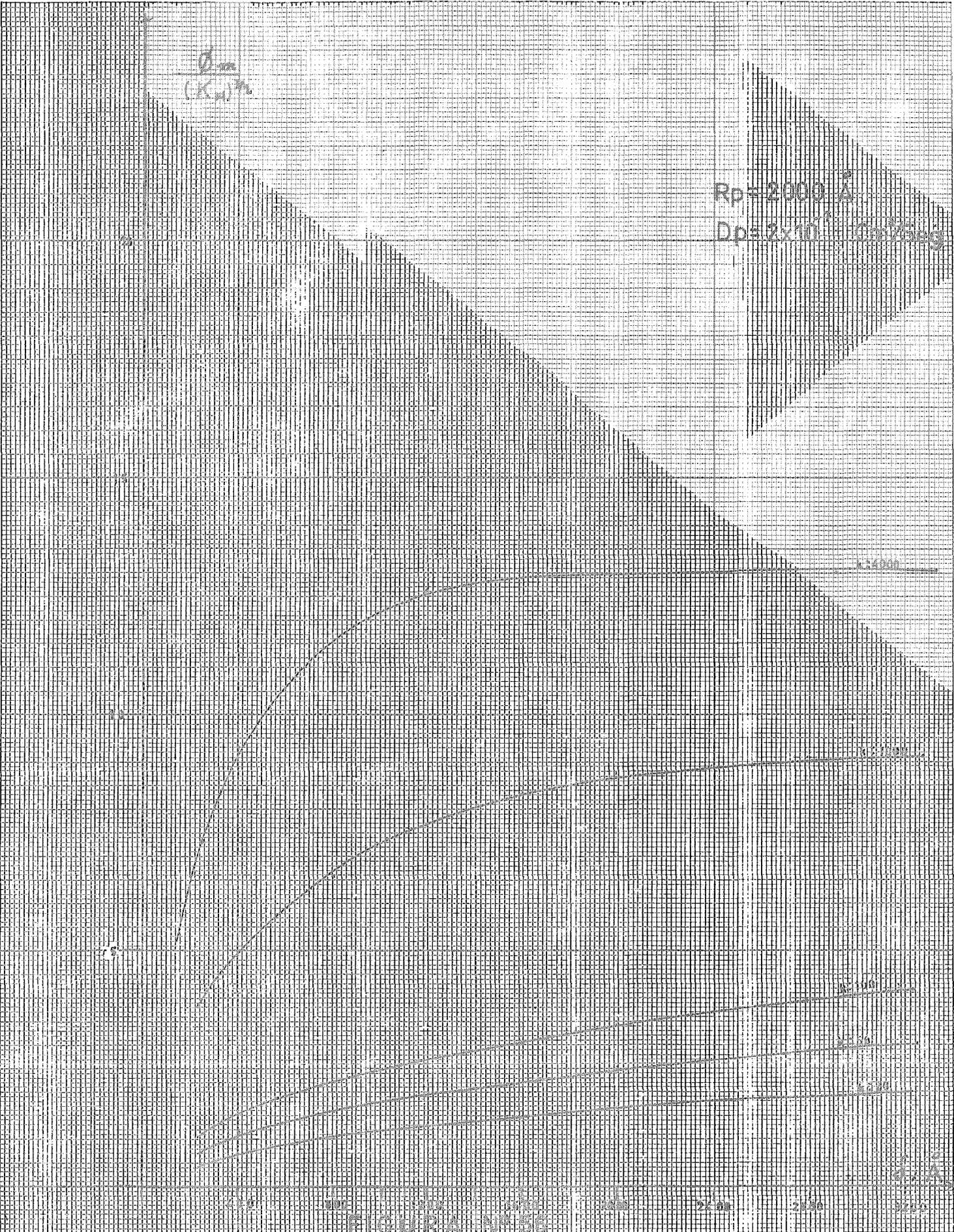


FIGURA Nº 56

6. CONCLUSIONES.

- I.- No obstante haberse empleado el vanadio, desde principio de siglo, y haberse acompañado su utilización por una constante investigación, aún hay aspectos no comprendidos del mecanismo y la cinética de la reacción.
- II.- Una de las mayores limitaciones de los modelos de adsorción física sobre sólidos, es el empleo de termodinámica macroscópica ya que aún no se han desarrollado tratamientos de termodinámica estadística para la adsorción sobre poros.
- III.- El equipo de laboratorio, construido para llevar a cabo las determinaciones experimentales, proporcionó en general, resultados satisfactorios.
- IV.- Una de las mejoras que podría hacerse a este aparato, sería la de tratar de medir más exactamente la temperatura del nitrógeno líquido, o en su defecto, medir directamente la presión de saturación; esto último se lograría mediante la instalación de otro manómetro que fuera directamente al vaso de Dewar, el cual contiene el nitrógeno líquido.
- V.- Debido a su tamaño tan pequeño y a su escasa cantidad, puede decirse que los microporos no participan en la reacción. Para los fines perseguidos, los soportes utilizados son convenientes.
- VI.- El modelo de simulación establecido, está supeditado a la validez o confiabilidad de los valores de K_H , D_p y K .

VII.- La comparación del efecto de la variación de los parámetros, sobre el módulo de Thiele modificado o sobre el factor de --- efectividad, podrá servir para normar criterios en la fabricación o mejoramiento de catalizadores.

VIII.-Aunque ultimamente se ha dado demasiada importancia a la composición de la fase activa, se ha descuidado, en igual forma, la difusión de los reactivos al interior de esta fase activa en estado líquido; es recomendable entonces, prestar una ma--yor atención a éste último fenómeno.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Ritter H.L. y Drake L.C. - Ind. Engng. Chem. 17, 782 (1945).
Ritter H.L. y Drake L.C. - Ind. Engng. Chem. 17, 787 (1945).
- 2.- Washburn E.W. - Proc. Nat. Acad. Sci. 7, 115 (1921);
Washburn E.W. y Bunting E.N. - J. Am. Ceram. Soc. 5, 48 (1922)
- 3.- Adam N.K. "Physics and Chemistry of surfaces" p. 185, London,
Oxford University (1941).
- 4.- Wheeler A. - Catalysis, editado por Paul H. Emmett, Vol. II--
(1955)
- 5.- Barret E.P., Joyner L.G. y Halenda P.P. - J. Am. Chem. Soc. -
73, 3155-8 (1951).
- 6.- Broekhoff y De Boer J.- Journal of Catalysis 9, 15 (1967).
- 7.- Zsigmondy R. - Z. Anorg. Chem. 71, 356 (1911).
- 8.- Gleysteen L.F. y Deitz V.R. - J. Research Natl. Bur. Standards
35, 285 (1945).
- 9.- Mayer J.E. y Mayer M.G. "Statistical Mechanics" New York --
(1940).
- 10.- Kraemer E.D. - A Treatise on Physical Chemistry.
Mc Bain J.W. - J. Am. Chem. Soc. 57, 699 (1935).
- 11.- Cohan L.H. - J. Am. Chem. Soc. 60, 433 (1938).
Foster A.G. - Trans. Faraday Soc. 28, 645 (1932).
- 12.- Barrer R.M., Mc Kenzie N. y Reay S.S. - J. Colloid Sci. 11, -
479 (1956)
- 13.- De Boer J.H. - Colston Res. Symp. Bristol (1958).
De Boer J.H. - The Estructure and Properties of Pourous Mate-

rials.

- 14.- Thiele E.W. - Ind. Engng. Chem. 31, 916 (1938).
- 15.- Weisz P.B. - Chem Engng. Prog. Symp. Series 55, No. 25, 29 -- (1959).
Weisz P.B. y Prater C.D. - Advances in Catalysis VI, p. 143 - (1954).
- 16.- Hougen O.A. y Watson K.M. - Chemical Process Principles, III.
- 17.- Rzaev P.B., Roiter V.A. y Korneichmk G.P. - Ukr. Khim. Zh. - 26, 161 (1960).
- 18.- Newmann B.Z. - Electrochem. 38, 304 (1932).
- 19.- Flood H. y Kleppa O.- J. Am. Chem. Soc. 21, 1191 (1947).
- 20.- Tarasova D.V., Boreskov G.K. y Dzis'ko V.V. - Kinetics and Ca
talysis (URSS) 9, 1111-1115 (1968).
- 21.- Boreskov G.K. y Pligunov V.P. - J. Appl. Chem. (URSS) 6, 785- (1933).
- 22.- Boreskov G.K. y Sokolova F.J. - J. Chem. Ind. (URSS) 14, 1241 (1937).
- 23.- Calderbank P.H. - J. Appl. Chem. (london) 2, 482 (1952).
- 24.- Šimeček A. - J. of Catalysis 18, 83-89 (1970).
- 25.- Tandy G.H. - J. Appl. Chem. 6, 68-73 (1956).
- 26.- Tseitlin A.N. y Fedorchenko - Chrome Vanadium Catalysis for -
the manufacture of H_2SO_4 - Chem. Abs. 54, 16757g.
- 27.- Satterfield N. CH. y Sherwood T.K. - The Role of Difusion in-
Catalysis.
- 28.- Sundheim E. - Fused Salts, Mc Graw-Hill (1964).
- 29.- Boreskov G.K. - Congreso Internacional del Azufre, Toulouse -

- (1967).
- 30.- Brunauer S., Emmett P.H. y Teller E.J. - J. Am. Chem. Soc. - 60, 309 (1938).
- 31.- Mars P y Maessen J.G.H. - J. of Catalysis, 10, 1-12 (1968).
- 32.- Gluck A.R. y Kenney C.N. - Chem. Engng. Sci. 23, 1257-1265 -- (1968).
- 33.- Tarasova D.V., Dzis'ko V.A. y Balaganskaya V.P. - Kinetics -- and Catalysis (URRS) 10, No. 2, 406-410 (1968).
- 34.- Šimeček A., Kadlec B. y Michálek J. - J. of Catalysis 14, --- 287-292 (1969).
- 35.- Holroyd F.P.B. y Kenney C.N. - Chem. Engng. Sc. 26, 1963-1970 (1971).
- 36.- Holroyd F.P.B. y Jenney C.N. - Chem. Engng. Soc. 26, 1971-1975 (1971).
- 37.- Linsen - Physical and Chemical Aspects of adsorbents and Catalysis.
- 38.- Brunauer S. - Adsorption of gases and vapors, vol. 1, p. 376, Princeton, Princeton University Press (1943).
- 39.- Anderson J.S. - Z. Physik Chem. 88, 191 (1914).
- 40.- Wheeler A. - Reporte # S-9829 enviado a la PAW "Recommendation 41 Group" de la Industria Petrolera, junio de 1945.
- 41.- Chemical abstracts vol. 73, 1970; 38142e
- 42.- Chemical abstracts 53, 8482 a.
- 43.- J.M. Thomas y W.J. Thomas - Introduction to the principles of heterogeneous.

44.- Wike E.- Kollord z, 86-167 (1939).