

27
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**"ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS
QUE INTERVIENEN EN LA CATALISIS
HETERÓGENEA"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
VALENTÍN VELÁZQUEZ RODRÍGUEZ

ASESOR: I.Q.P SALVADOR GALLEGOS



MEXICO, D.F.

1997.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

Agradecimientos

*Para mi Madre y Padre a los
que le debo lo que soy*

*Para mis hermanos Susana,
Pepe y Pepita por todo su
apoyo.*

*A mi tía Lupe por su
apoyo incondicional.*

*Y muy en especialmente a
todas las personas que
creyeron en mi.*

Valentín Velázquez R.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *ZARAGOZA*
JEFATURA DE INGENIERIA QUIMICA
OF/082/024/97**

**C. Valentín Velázquez Rodríguez
P r e s e n t e .**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

Presidente: Dr. Sergio Trejo Martínez

Vocal: I.Q. Salvador Gallegos Ramales

Secretario: M. en C. Roberto Mendoza Serna

Suplente: I.Q. Esteban Minor Pérez

Suplente: I.Q. Gabriel Cruz Zepeda

**A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 15 de Agosto 1997**


**Ing. Magin Enrique Juárez Villar
Jefe de la Carrera**

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-------|
| Introducción | i, ii |
| Objetivos | iii |
| Capítulo 1 Generalidades. | 1 |
| 1.1 Catálisis. | 1 |
| 1.2 Definición de Catálisis. | 1 |
| 1.3 Teorías de Catálisis. | 5 |
| 1.4 Clasificación de Catálisis. | 7 |
| 1.4.1 Catálisis Homogénea. | 8 |
| 1.4.2 Catálisis Heterogénea. | 11 |
| 1.4.3 Catálisis Enzimática. | 14 |
| 1.5 Fundamentos de Ingeniería de Reactores. | 16 |
| 1.5.1 Definiciones Básicas. | 16 |
| 1.5.2 Ecuación General de Balance Molar. | 19 |
| 1.5.3 Definición de la Velocidad de Reacción. | 22 |
| 1.5.3.1 Avance de Reacción. | 22 |
| 1.5.3.2 Fracción de Conversión. | 24 |
| 1.5.3.3 Velocidad de Reacción. | 25 |
| 1.5.3.4 Técnicas de Interpretación de Datos Cinéticos. | 30 |
| Capítulo 2 Teorías Relacionadas a la Catálisis. | 33 |
| 2.1 Termodinámica. | 33 |
| 2.2 Fenómenos de Transporte. | 36 |
| 2.2.1 Transferencia de Masa (Difusión). | 37 |
| 2.2.1.1 Difusión en Gases. | 38 |
| 2.2.1.2 Difusión en Líquidos. | 42 |
| 2.2.1.3 Difusión en Catalizadores Porosos. | 42 |
| 2.2.1.4 Adsorción. | 49 |
| 2.2.1.4.1 Tipos de adsorción (quimisorción y fisisorción) | 50 |
| 2.2.1.4.2 Isotermas de adsorción. | 55 |
| 2.2.2 Transferencia de Calor y Masa en Catalizadores Porosos | 59 |

| | |
|---|------------|
| 2.2.2.1 Efectos de los gradientes de temperatura y concentración. | 61 |
| 2.2.2.2 Conductividad térmica en catalizadores porosos. | 74 |
| 2.3 Modelos Cinéticos. | 76 |
| 2.3.1 Reaccion y difusion en catálisis heterogénea. | 76 |
| 2.3.2 Modelos cinéticos. | 88 |
| 2.3.3 Limitaciones de los modelos. | 99 |
| 2.4 Envenenamiento. | 100 |
| 2.5 Caída de Presion. | 101 |
| Capítulo 3. Tipos de catalizadores sólidos. | 104 |
| 3.1 Catalizadores metalicos soportados. | 105 |
| 3.1.1 Actividad metalica. | 107 |
| 3.1.2 Soportes. | 108 |
| 3.1.2.1 Soportes Cataliticos Activos. | 109 |
| 3.1.2.2 Soportes Inertes. | 114 |
| 3.2 Zeolitas. | 114 |
| 3.2.1 Definiciones. | 114 |
| 3.2.2 Estructura de las Zeolitas. | 117 |
| 3.2.3 Sintesis de Zeolitas. | 119 |
| Capítulo 4. Manufactura y preparación. | 121 |
| 4.1 Método de Precipitación. | 124 |
| 4.2 Método de Impregnación | 127 |
| 4.3 Proceso de Lechado. | 129 |
| 4.4 Promotores | 129 |
| Capítulo 5. Métodos de Caracterización. | 132 |
| 5.1 Medición del área superficial y volumen del poro. | 132 |
| 5.2 Distribución del tamaño del poro. | 136 |
| 5.3 Propiedades mecánicas. | 139 |
| 5.4 Métodos instrumentales. | 140 |

| | |
|--|------------|
| Procedimiento para el diseño de un catalizador. | 142 |
| Conclusiones. | 144 |
| Bibliografía. | 149 |

◆ **Resumen:**

El presente trabajo expone los principales parámetros que participan en la catálisis heterogénea. La definición, la clasificación y las teorías de catálisis se presentan en el primer capítulo, además, se analizan los fundamentos de Ingeniería de Reactores sus conceptos y definiciones.

El segundo capítulo presenta algunas de las teorías relacionadas a la catálisis heterogénea, como son, Termodinámica (equilibrio), Transferencia de masa y calor, su interdependencia y el efecto que tienen en el proceso global, adsorción (química y física) y Cinética en catalizadores sólidos y porosos, etc. En el capítulo tercero se explican los tipos de catalizadores sólidos más empleados en la industria y sus principales características. En el cuarto capítulo, por otro lado, se muestran los métodos de manufactura y preparación de catalizadores sólidos, más comunes y de mayor uso. Por último, en el capítulo cinco se globalizan los métodos de caracterización como son, el área superficial, el volumen y distribución del poro, y los métodos instrumentales de análisis de catalizadores, así como, las propiedades mecánicas.

Se propone un procedimiento de evaluación preliminar de catalizadores sólidos en la parte final del trabajo.

INTRODUCCIÓN

En el futuro, la catálisis tendrá, posiblemente un campo de aplicación mayor en nuevos procesos de síntesis de combustibles y productos sintéticos. En la actualidad las áreas de aplicación están creciendo en diversas ramas del conocimiento humano.

Alrededor del 90% de los procesos químicos son catalíticos (24). Los procesos catalíticos son de tal importancia en las industrias químicas y petroquímicas que grandes sumas de capital se gastan principalmente en laboratorios industriales para el desarrollo de nuevos procesos de síntesis química que dependan de la catálisis.

La mayoría de las más importantes reacciones químicas utilizadas en la industria petroquímica y química son catalíticas y una gran parte de los catalizadores empleados son sustancias sólidas debido a que proporcionan un sin número de ventajas sobre los catalizadores homogéneos.

La catálisis es empleada en un gran número de procesos químicos, por ejemplo, en la oxidación del etileno para formar óxido de etileno, naftaleno u orto-xileno para formar anhídrido ftálico, el estireno es producido por la deshidrogenación catalítica del etil-benceno, el butadieno por deshidrogenación de butano o butileno, la hidrodesulfuración, el "cracking", "hidrocracking", y el reformado entre otros. Por otro lado, para que una reacción química proceda sobre un catalizador es necesario que se estudien los fenómenos de superficie, y de cómo distribuyen los reactivos en el catalizador.

Este intercambio se ve afectado por la transferencia de masa o difusión entre el catalizador sólido y el fluido (ambiente). Y en algunos casos la velocidad total del proceso de reacción está limitada por la velocidad de difusión.

El diseño eficiente de un reactor, la selección y uso de un catalizador y la obtención de la mayor selectividad posible, requieren de un adecuado entendimiento de la interacción entre la transferencia de masa y la cinética intrínseca de la reacción.

Lo anterior no es sino una muestra de la gran necesidad que existe en la carrera de ingeniería química de incrementar en cantidad y calidad los temas relacionados a la catálisis heterogénea. En los cursos actuales de ingeniería de reactores este tema es tratado con cierta generalidad y de manera superficial. Este proyecto expone un conjunto de conceptos, teorías, vínculos con otros fenómenos presentes durante la reacción, métodos de evaluación y caracterización, con el fin de contribuir en la formación de profesionistas en ingeniería química que cuenten con los conocimientos básicos necesarios para enfrentar los retos que la industria química actual requiere.

La catálisis heterogénea probablemente representa el sistema reactivo más complejo, no obstante es el tipo de procesos industriales más comunes y utilizados. En vista de la complejidad e importancia, este trabajo, además, presenta brevemente un análisis de los factores de mayor importancia que se deben considerar en el desarrollo de la catálisis heterogénea.

El trabajo está compuesto en la primera parte por los conceptos generales de la ingeniería de reactores, definiciones, clasificaciones, etc. En el segundo capítulo se exponen las diversas teorías relacionadas con la catálisis heterogénea, así como un análisis de los efectos que tienen la transferencia de energía y masa en la velocidad de reacción sobre un catalizador sólido. Se presentan también algunos modelos cinéticos para reacciones catalíticas. En el tercer capítulo se clasifican los principales tipos de catalizadores existentes en la industria; no se presenta toda la gama de catalizadores debido a la extensión de esta, no obstante, se encuentran los más importantes y algunas de sus características. El capítulo cuatro resume los métodos de manufactura de mayor empleo en la industria de los catalizadores sólidos. Se presenta la definición de promotor en catálisis heterogénea, sus aplicaciones y algunos ejemplos. Por último, en el capítulo cinco se presentan algunos de los métodos más comunes en la evaluación de las características generales de un catalizador sólido y una lista de las fuentes bibliográficas para el lector que desee profundizar a fondo con los métodos de análisis de las características de los catalizadores sólidos. También se considera el

envenenamiento de catalizadores causado por diversos factores y la caída de presión en lechos fijos y fluidizados

OBJETIVOS

- I. Definir los conceptos básicos necesarios para un mayor entendimiento de la catálisis heterogénea**
- II. Analizar los conceptos y teorías relacionados a la catálisis**
- III. Definir los diferentes tipos de catálisis sus características, ventajas y desventajas**
- IV. Revisar los métodos más importantes de evaluación y caracterización que aplican a los catalizadores heterogéneos**
- V. Analizar las relaciones y efectos que tienen algunos fenómenos físicos y químicos que se presentan en el proceso catalítico, y con el proceso mismo**
- VI. Definir los diversos procesos de manufactura de los catalizadores heterogéneos y la relación que existe entre las propiedades mecánicas y las características del catalizador.**
- VII. Proponer un procedimiento de evaluación preliminar para catalizadores heterogéneos.**

1. GENERALIDADES

1.1 CATÁLISIS

El concepto de catálisis como un método de control de la velocidad y dirección de una reacción química se basa en las numerosas observaciones de transformaciones realizadas por Berzelius en 1835 (1) quien las atribuyó a una "fuerza catalítica" que ocasiona la "descomposición de cuerpos". A este proceso lo denominó catálisis simultáneamente Mitscherlich al estudiar fenómenos similares introdujo el término *acción de contacto* (1)

Actualmente la catálisis práctica es una tecnología en la que se requieren diversos campos del conocimiento tales como Química Orgánica, Química de Superficies, Cinética Química, Termodinámica, Física del estado sólido, Cerámica y Metalurgia Física.

En catálisis no se cuenta con una teoría unificada, existen tres grupos de teorías desarrolladas con base en conceptos como adsorción transitoria (casi siempre llamada quimisorción) de uno o más reactivos sobre la superficie del catalizador, el rearreglo de los enlaces, y la desorción de los productos.

1.2 DEFINICIÓN DE CATÁLISIS

La palabra Catálisis tiene su origen en dos palabras griegas, el prefijo $\kappa\alpha\tau\alpha$ - (*kata*) que significa abajo y $\lambda\upsilon\sigma\eta\iota\nu$ (*lysein*) que significa abrir o romper, un catalizador rompe en la parte inferior las fuerzas normales que inhiben las reacciones entre las moléculas (2). Esta palabra fue usada por los antiguos griegos para referirse a un disturbio social o ético, quizá esta fue una de las razones por las que Berzelius utilizara esta palabra.

Lo anterior lleva a diversas definiciones de catalizador de las que solo se mencionarán algunas

"Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de reacción sin ser apreciablemente consumido en el proceso" (1)

"Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción pero sale del proceso sin cambios", es decir, cambia la velocidad promoviendo diferentes trayectorias moleculares ("mecanismos") para que se lleve a cabo la reacción". (3)

Un catalizador afectará la velocidad de reacción sin modificar la **condición de equilibrio** determinada por la termodinámica, este solo acelerará la aproximación al equilibrio, pues las velocidades de formación y descomposición son aceleradas de igual manera (1,7)

Entonces, se dice que la catálisis es la ocurrencia, estudio y uso de los catalizadores y procesos catalíticos

Empero, en el presente no solo es suficiente tener un catalizador que acelere una reacción, sino también es necesario conocer las características de éstos que son:

1. Selectividad
2. Actividad
3. Rendimiento

La *selectividad* de un catalizador se refiere a la cantidad de producto deseado que forma con respecto a la cantidad formada de producto no deseado, esta mide el avance en una reacción acelerada de uno o más productos deseados que frecuentemente son intermedios (1). La selectividad varía con la presión,

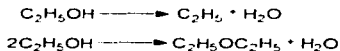
temperatura, composición del reactivo, avance de la reacción y con la naturaleza del catalizador (1).

Para referir con más precisión la selectividad de una reacción catalizada se deben conocer las condiciones específicas a las que se lleva a cabo la reacción. Por ejemplo, la selectividad de un catalizador en la descomposición del etanol (1)

Sobre cobre la reacción procede así:



Sobre Alumina procede de la siguiente manera:



La selectividad es determinada por la funcionalidad del catalizador, las reacciones anteriores están asociadas al hecho de que el Cu adsorbe Hidrógeno y la Alumina adsorbe agua.

Por lo tanto la selectividad es la velocidad de generación r_B de un producto deseado sobre la velocidad de generación r_C de algún producto indeseable (4).

$$S = \frac{r_B}{r_C} \quad (1.1)$$

La selectividad es, entonces, la relación del rendimiento de un producto y el de un subproducto. Los efectos de la selectividad están íntimamente relacionados a la quimisorción selectiva característica de un catalizador.

La *actividad* de un catalizador se refiere a la velocidad a la cual la reacción procede hacia el equilibrio químico. (1) En otras palabras, la definición de la actividad de un catalizador en un tiempo t , $a(t)$ es la relación de la velocidad de reacción sobre un catalizador que ha sido usado durante un tiempo t y la velocidad de reacción sobre un catalizador fresco

$$a(t) = \frac{-r_1(t)}{-r_1(t=0)} \quad (12)$$

El *rendimiento* es un término empleado para referir la cantidad de producto formado por la cantidad de reactivo consumido en la operación total del reactor. es reportado frecuentemente basándose en el peso (w/w), en la producción de combustibles se reporta en base a volumen (1) Es decir, se define como la velocidad de generación de un producto deseado relacionado a la velocidad de consumo de un reactivo clave (5)

Debido a que el rendimiento y la selectividad son definidos en términos de relaciones de velocidad, los factores que afectan local y totalmente son precisamente aquellos que gobiernan la velocidad de reacción per se: temperatura, concentraciones, tiempo de exposición y la mecánica de fluidos que dicta las velocidades de transferencia de masa y de energía térmica

1.3 TEORÍAS DE CATÁLISIS

1 Las *teorías geométricas* enfatizan la importancia de la correspondencia entre la configuración geométrica de los átomos activos en la superficie del catalizador y el arreglo de los átomos en la parte reaccionante de la molécula reactiva que es adsorbida en el catalizador. Esta porción algunas veces es llamada *grupo índice*. En cierto sentido la utilidad de esta aproximación está limitada por que difícilmente se puede cambiar el arreglo geométrico de los átomos en la superficie del catalizador sin modificar alguna característica de estos.

Un aspecto debido a la aproximación geométrica es la gran utilidad en la observación de selectividad de reacción la cual es alterada marcadamente por el número y arreglo de los lugares de reacción ("sites") requeridos para las reacciones competentes. Lo cual nos lleva al concepto de la importancia de los "ensambles" o el agrupamiento de átomos en la superficie del catalizador y al efecto que tiene el tamaño de partícula sobre la sensibilidad de la estructura y otras variables.

2 Las *teorías electrónicas* parten del hecho de que la quimisorción involucra la distorsión o desplazamiento de nubes de electrones obedeciendo a la actividad relativa de las propiedades electrónicas del catalizador. En la teoría de catálisis de transferencia de carga se postula que la velocidad de reacción es controlada por la disponibilidad de portadores de carga visualizada como un mar de electrones o huecos en el catalizador, por lo que la quimisorción es relacionada a las propiedades electrónicas del mismo, por ejemplo, la facilidad o dificultad para remover o donar un electrón a/o desde una latitud. Esto puede ser predicho aplicando la teoría de las bandas desarrollada para metales y semiconductores. Esta aproximación fue de considerable interés pero ahora es muy general, es inadecuada e inaplicable en muchos casos. Más recientemente la atención se ha enfocado a las propiedades de los átomos como entidades individuales y a los efectos electrónicos causados por los átomos cercanos en el sólido y no como un sólido lleno de huecos. En muchos casos es difícil separar los efectos

geométricos de los efectos electrónicos localizados, la relativa importancia de los dos probablemente varía de caso a caso

3 Las teorías anteriores representan principalmente una aproximación física a lo que a catalizador se refiere. lo considera como un material estático que tiene la propiedad de convertir reactivos en productos. La *teoría química*, por otro lado, considera al catalizador como un intermedio químico que forma un complejo transitorio, superficial e inestable con los reactivos. Estos se descomponen en productos finales regresando al catalizador a su estado inicial. Las velocidades de estos procesos y las estructuras formadas se suponen regidas por los principios químicos. Si la energía de formación del intermedio inestable es baja, la afinidad entre el catalizador y los reactivos será débil y la velocidad total estará limitada por la velocidad de formación del intermedio. Si la energía de formación es alta el compuesto intermedio será estable y la velocidad estará limitada por la velocidad de rompimiento de este intermedio.

Este concepto es útil pero limitado pues las energías generalmente son desconocidas cuando se involucra un intermedio. Por lo general el interés está enfocado más a la selectividad que a la actividad.

Es deseable conocer los puntos de vista químicos y físicos, sobre la naturaleza de los catalizadores, para poder relacionar la actividad de un catalizador con ciertas propiedades específicas de la superficie del catalizador, lo cual nos lleva a un conocimiento del mecanismo de acción y así a un desarrollo exitoso de catalizadores nuevos y más efectivos. La cuestión fundamental es conocer como la estructura de la superficie de un catalizador causa que los reactivos sean absorbidos, los enlaces químicos se reordenen y los productos sean desorbidos. Se señala que no hay un "buen" catalizador *per se*, una sustancia es buen catalizador, o no sólo con respecto a una reacción determinada.

1.4 CLASIFICACIÓN DE CATÁLISIS

Los sistemas catalíticos se pueden dividir en tres grupos o categorías

(6).

- Catálisis Homogénea, donde los reactivos y catalizadores están en la misma fase
- Catálisis Heterogénea, donde el catalizador y los reactivos están presentes en diferentes fases
- Catálisis Enzimática, las enzimas son catalizadores producidos en células vivas que provocan y controlan una gran variedad de reacciones bioquímicas. Esto es explicado por la característica que tienen las enzimas de mantener su actividad independientemente de los organismos vivos. Es por esto por lo que pueden ser usadas como catalizadores en sistemas hechos por el hombre

Christoffel (6), señala que independientemente de estas categorías, la mayoría de las reacciones catalíticas pueden ser asociadas a dos tipos de reacciones

- Transferencia de electrón, donde el paso característico es la transferencia de un electrón, de los reactivos hacia el catalizador y *vice versa*
- Transferencia de Protón, aquí el paso característico es la transferencia de protones o la formación de pares heteropolares donador - receptor

Se explicará brevemente cada uno de los tipos de catálisis mencionados, algunas de sus características y aplicaciones

1.4.1 CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Las reacciones catalíticas homogéneas son usadas en cerca de 20 grandes procesos industriales y en numerosas reacciones a pequeña escala, en las reacciones homogéneas catalíticas el catalizador y los reactivos están en la misma fase. Las *ventajas* de los catalizadores homogéneos son su especificidad y bajos requerimientos de temperatura y presión (7). Sus principales inconvenientes son la dificultad de recuperación del fluido de proceso tanto del producto como el catalizador, su usualmente rápida degradación y su relativamente alto costo.

| Reactivos | Catalizador | Productos | Condiciones de Reacción |
|--|---|------------------------------------|---------------------------|
| <i>Proceso Ziegler-Natta</i> | | | |
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ | Polietileno | 10-160 atm. 130-270 °C |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$ | Polipropileno | 20-40 atm 50-85 °C |
| <i>Proceso Wacker</i> | | | |
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2$ | $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{HCl}_{aq}$ | CH_3CHO | 4 atm. 120-130 °C |
| <i>Procesos Oxo</i> | | | |
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ | $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ | 100-200 atm 140-170 °C |
| $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ | $\text{RhCl}_3/\text{CH}_3\text{J}$ | CH_3COOH | 30-40 atm 180 °C |
| p-Xileno + Aire | $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{NaBr}$ | Ac Tereftálico | 15 atm 225 °C |

Tabla 1.1. Algunas reacciones catalíticas homogéneas industriales. (6)

Las reacciones homogéneas catalíticas están clasificadas de acuerdo al tipo de especies catalíticamente activas. El interés de la investigación científica se centra en el conocimiento de los mecanismos de transición de los complejos metálicos de las reacciones catalizadas.

Los catalizadores homogéneos a menudo son complejos metálicos que son solubles en el medio de reacción, aunque de la misma manera los ácidos y bases tienen una larga historia conocida de acción catalítica. La acción específica de un complejo metálico particular puede ser alterada por la variación de los ligandos o número de coordinación del complejo, el estado de oxidación del átomo metálico central.

Aunque existen algunas reacciones en fase gaseosa como por ejemplo, la oxidación de SO_2 en presencia de NO_2 o la descomposición de acetaldehído en presencia de Yodo, la mayoría de las reacciones son realizadas en fase líquida (6). Algunos ejemplos clásicos son la inversión del azúcar con ácidos minerales, la alquilación de olefinas con ácido fluorhídrico, el uso de amoníaco en el proceso Solvay y el uso de óxidos de Nitrógeno en el proceso Chamber. Un moderno desarrollo es, la síntesis de ácido acético a partir del Metanol y CO en presencia de complejos de Rodio homogéneos, entre otros (7).

Una de las características de las reacciones homogéneamente catalizadas procede del hecho de que las especies catalíticamente activas pueden primero ser formadas en la mezcla de reacción a través de una serie de reacciones precatalíticas y con frecuencia se requiere un período de inducción antes de iniciar la conversión.

Para describir y explicar la reactividad - la velocidad a la cual las reacciones homogéneamente catalizadas proceden - es necesario un cuadro detallado que tome en consideración factores estéricos y eléctricos como la estereoquímica alrededor de un átomo o ion particular y las interacciones de intercambio entre metal y orbitales ligantes así como también las interacciones generalizadas.

donador-receptor durante la transferencia de electrones desde el orbital molecular altamente ocupado del donador hacia el orbital molecular escasamente ocupado del receptor. Esta es una manera de discutir cualitativamente la reactividad individual de diferentes sistemas catalíticos. hasta ahora estos conceptos no han sido usados para modelar cuantitativamente el comportamiento dinámico de las reacciones homogéneas catalíticas. Por lo cual, para este propósito se puede emplear el concepto de velocidad de los pasos elementales, el cual refuerza la velocidad de cambio de concentraciones de especies estables medidas en la fase líquida, o un concepto menos sofisticado donde la velocidad de desaparición de reactivo es expresado por medio de funciones de la concentración de especies estables en la mezcla de reacción. En casos donde la concentración del catalizador permanece constante la velocidad de una simple reacción homogénea catalizada es medida como una función de la concentración de reactivos.

Los desarrollos futuros en catalisis homogénea son, por un lado, relacionados con las demandas de las industrias químicas y de la transformación de energía y otros con la continua investigación de catalizadores más activos, más selectivos y la combinación de las ventajas de los diferentes sistemas catalíticos (6), como por ejemplo, para resolver el problema de separación del catalizador al final de la operación es facilitado en algunos casos por la inmovilización del catalizador en un soporte sólido, el ácido fosfónico es fijado en los poros de un soporte sólido para la síntesis en fase gas del cumeno y la muy amplia aplicación de enzimas que son inmovilizadas por varios medios a polímeros sólidos, algunos ligandos metálicos también han sido combinados con polímeros sólidos (7)

1.4.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los sistemas reacción con catálisis heterogénea los reactivos son fluidos y pasan sobre un catalizador sólido, estos son ampliamente utilizados en la manufactura de químicos sintéticos algunos ejemplos se muestran en la tabla 1.2

| Procesos/Reactivos | Catalizador | Productos | Condiciones de Reaccion |
|--|--|--|------------------------------|
| <u>Refinamiento de petróleo</u> | | | |
| Reformado catalítico/Nafta | Pt/Al ₂ O ₃ - Cl o Pt/Re/Al ₂ O ₃ - Cl | Nafta con un incremento en el número de octano | 15 - 30 bar 470 - 510 °C |
| Hidrodesulfuración/ fracciones de petróleo | Co - Mo/Al ₂ O ₃ sulfurado o Ni - W/Al ₂ O ₃ sulfurado | Fracciones del Petróleo libres de Azufre | 30 - 200 bar 300 - 430 °C |
| Cracking Catalítico, grandes moléculas del petróleo. | Zeolita/Silica - alumina | Pequeñas Moléculas del Petróleo | 3 - 5 bar 500 - 550 °C |
| <u>Procesos Petroquímicos</u> | | | |
| Etileno, O ₂ | Ag soportado | Oxido de Etileno | 10 - 20 bar 250 - 300 °C |
| H ₂ C=CH ₂ , HCl, O ₂ | CuCl ₂ soportado | ClCH ₂ -CH ₂ Cl | 2 - 4 bar 220 - 240 °C |
| <u>Químicos inorgánicos</u> | | | |
| N ₂ , H ₂ | Fe/Al ₂ O ₃ /K ₂ O/CaO | NH ₃ | 200 bar 380 - 550 °C |
| SO ₂ , O ₂ | V ₂ O ₅ | SO ₃ | 500 °C, 1 bar |

Tabla 1.2. Ejemplos de procesos catalíticos y sus condiciones de operación. (1, 6)

Los catalizadores son materiales baratos y fácilmente separables del medio de reacción y son adaptables a reactores continuos y reactores "Batch" Los inconvenientes que tienen este tipo de materiales son deficiencia en su especificidad y a menudo altos requerimientos de temperatura y presión
 Los *principales componentes* de un catalizador son

1. Una sustancia o mezcla catalíticamente activa
2. Un soporte de una superficie específica mas o menos grande sobre la cual el propio catalizador sea depositado como una delgada capa, ya sea por economía cuando el catalizador es demasiado caro o cuando el catalizador mismo no pueda ser preparado con una adecuada superficie específica
3. Promotores, normalmente presentes en pequeñas cantidades, los cuales mejoran la actividad o retardan la degradación

Los catalizadores están clasificados de acuerdo a su naturaleza química en

| T I P O | REACCIONES CATALIZADAS | E J E M P L O S |
|------------------------|--|---|
| Metales | Hidrogenación Deshidrogenación Hidrogenólisis Isomenzación Ciclización | Pt, Pd, Fe, Ni |
| Semiconductores | Oxidación Deshidrogenación Desulfuración Desnitrogenación | NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂ , NiS, CoS, MoS ₂ |
| Aislantes | Deshidratación | Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO |
| Ácidos Sólidos | Polimerización Cracking Isomerización Alkilación | Zeolitas SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Amorfo |

Tabla 1.3. Tipos de catalizadores y reacciones catalizadas. (6)

Los cuatro tipos de reactor básicos para reacciones catalíticas heterogéneas son:

- *Reactor de Lecho Fijo*
- *Reactor de Lecho Fluidizado*
- *Reactor de Escurrimiento en el lecho ("Trickle Bed")*
- *Reactor de Suspensión ("Slurry reactor")*

En estos sistemas el intercambio de materia y energía está acoplado a las reacciones catalíticas que ocurren sobre los centros activos de la superficie del catalizador, por lo tanto, un análisis cinético de estos sistemas debe incluir la convergencia de velocidades de reacción en la superficie, las velocidades de adsorción y desorción de las moléculas de reactivos y productos respectivamente, sobre los centros activos de la superficie y las velocidades de los procesos físicos de transporte de masa y energía (6)

El proceso total por el que proceden las reacciones catalíticas heterogéneas se muestra en la tabla 1.4

-
1. Transferencia de masa (difusión) de reactivo (s) desde el flujo hacia la superficie externa de la partícula de catalizador
 2. Difusión del reactivo (s) desde la entrada del poro hasta la vecindad inmediata de la superficie interna del catalizador
 3. Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador
 4. Reacción en la superficie del catalizador
 5. Desorción de los productos de la superficie
 6. Difusión de los productos desde el interior de la partícula de catalizador hasta la superficie externa
 7. Transferencia de masa de la superficie externa hacia el flujo total

Pasos en una reacción catalítica.

Tabla 1.4. Procesos que intervienen en una reacción catalítica (3-6)

La velocidad total de reacción es igual a la velocidad del paso más lento en el mecanismo; cuando los pasos de la difusión (1, 2, 6 y 7) son muy rápidos comparados con los pasos de la reacción (3, 4 y 5) las concentraciones en la vecindad inmediata de los centros activos es indistinguible de las del flujo total. En este caso, los pasos de la difusión o de transporte no afectan la velocidad total de la reacción. En otros casos, si los pasos de la reacción (3, 4 y 5) son muy rápidos comparados con los de difusión el transporte de masa afectará la velocidad total. Para corregir el efecto del transporte de masa se cambian las condiciones de flujo que pasan a través del catalizador cambiando así la velocidad de reacción total. Por otro lado, en catalizadores porosos la difusión dentro de los poros puede limitar la velocidad total, en estas condiciones, la velocidad total no es alterada por las condiciones del flujo externo, pero si por la difusión interna (3).

1.4.3 CATÁLISIS ENZIMÁTICA

Las más importantes características de estos biocatalizadores, que son los responsables de todas las reacciones químicas en los sistemas, es su excepcional selectividad y actividad. Las enzimas son proteínas, razón por la cual se explica lo anterior, la principal estructura de una proteína está especificada por enlaces covalentes de péptidos, que enlazan aminoácidos simples con enlaces covalentes de disulfuro que a su vez unen diferentes partes de la cadena proteica. Las funciones de muchas enzimas están soportadas por grupos prostéticos (coenzimas) las cuales son generalmente iones metálicos o moléculas orgánicas complejas y además, estas pueden romperse o enlazarse covalentemente a la estructura de la proteína. Los centros catalíticamente activos de una enzima están especificados por centros enlazantes que tienen una forma geométrica - muy a menudo bolsos o canales - que complementan las formas de los reactivos (sustratos) convertidos por determinada enzima. Así, además del principio de catálisis la forma molecular juega un importante papel en las reacciones bioquímicas, esto también es responsable de la alta selectividad de estas reacciones.

La alta velocidad alcanzada por las reacciones catalizadas por enzimas es conseguida por la adaptabilidad conformacional de la enzima en cada uno de los pasos intermedios a través de los cuales los reactivos se transforman en productos

Los catalizadores enzimáticos no son clasificados como tales con respecto a su naturaleza química sino de acuerdo a su acción catalítica. Los sistemas donde se emplean los catalizadores enzimáticos son procesos de fermentación, esta puede ser vista como una reacción química catalizada por enzimas, donde el material celular es el soporte catalítico.

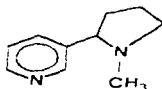
Las principales aplicaciones de estos sistemas de reacción son en la producción de antibióticos como Penicilina, Estreptomycin, Clorafenicol, Eritromicina y Nystatin; vitaminas como Riboflavina, Ácido Ascórbico, Cianocobalamina y enzimas. Además un número continuamente creciente de cambios muy específicos en moléculas químicas complicadas que realizan los catalizadores enzimáticos. Otras importantes áreas futuras para el uso de microorganismos en sistemas hechos por el hombre son

- ↳ La producción de proteínas para resolver problemas de alimentación en el mundo.
- ↳ Tratamiento de desechos industriales y urbanos
- ↳ Reemplazamiento de catalizadores menos selectivos en reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas por enzimas altamente selectivas que han sido inmovilizadas en polímeros insolubles o en membranas o en geles
- ↳ Almacenamiento y transformación de energía

1.5 FUNDAMENTOS DE INGENIERÍA DE REACTORES

1.5.1 DEFINICIONES BÁSICAS

El término *especie química* se refiere a cualquier compuesto químico o elemento con identidad propia. La identidad de una especie química es determinada por la *clase, número y configuración* de los átomos de las especies. La siguiente estructura muestra un número específico de elementos en un arreglo molecular definido. La estructura mostrada ilustra la clase, el número y configuración en un nivel molecular



Nicotina

Aunque dos compuestos químicos tengan exactamente el mismo número de átomos de cada elemento, estos pueden ser diferentes especies debido a sus diferentes configuraciones. Por ejemplo, el 2-buteno tiene cuatro átomos de carbono y ocho átomos de Hidrógeno, sin embargo, los átomos en este compuesto pueden formar dos diferentes arreglos

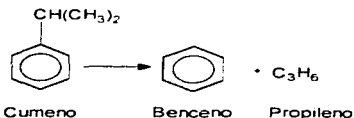
Como consecuencia de las dos diferentes configuraciones, estos isómeros tienen diferentes propiedades químicas y físicas. Por lo cual se consideran como dos especies diferentes aunque tengan el mismo número de átomos de cada elemento.

Una *reacción química* tiene lugar cuando un número detectable de moléculas de una o más especies pierden su identidad y asumen una nueva forma debido a un

cambio en el número de átomos en el compuesto y/o por un cambio en la estructura o configuración de estos átomos

Considerando las especies individuales involucradas en una reacción particular, la velocidad de desaparición de una especie, por ejemplo A, será el número de moléculas de A que pierden su identidad química por unidad de tiempo por unidad de volumen a causa del rompimiento y subsecuente unión de los enlaces químicos durante el curso de la reacción

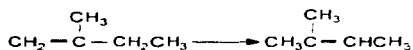
Existen tres maneras básicas en las que una especie química puede perder su identidad química. Una de ellas es la *descomposición*, en la cual una molécula se rompe para dar como resultado moléculas más pequeñas, átomos o fragmentos de átomos. Por ejemplo, una molécula de cumeno es descompuesta para dar propileno y benceno.



La molécula de cumeno pierde su identidad (desaparece) por el rompimiento de sus enlaces para formar estas moléculas.

La segunda manera en la cual una molécula pierde su identidad es la *combinación* con otra molécula o átomo. En el ejemplo anterior, la molécula de propileno pierde su identidad si la reacción se lleva a cabo en dirección contraria, se combina con el Benceno para producir Cumeno.

La tercera forma en la que una especie pierde su identidad es a través de la *isomerización*, como en la reacción



Aquí, a la molécula no se le adiciona otras moléculas o esta misma no se rompe en otras más pequeñas, pierde su identidad a través de un cambio en su configuración

Resumiendo este punto, una molécula o un número dado de moléculas (p e un mol) de una especie química en particular reacciona o desaparece cuando sus moléculas han perdido su identidad química

La velocidad en la que una reacción procede es expresada de varias maneras, ya sea por la velocidad de desaparición de los reactivos o la velocidad de formación de los productos. En un sistema de reacción heterogéneo, la velocidad es expresada en otras medidas diferentes al volumen, como el área de reacción o peso del catalizador. Por ejemplo, para una reacción catalítica sólido-gas, las dimensiones de la velocidad de reacción ($-r_A$) será, *el número de moles de A (desaparece) que reaccionan por unidad de tiempo por unidad de masa de catalizador. (mol/s·g catalizador)*

1.5.2 ECUACIÓN GENERAL DE BALANCE MOLAR

Para realizar un balance molar a cualquier sistema, las fronteras se deben especificar. El volumen cerrado por estas fronteras se refiere al volumen del sistema. El balance molar de la especie j en el volumen del sistema, donde la especie j representa una especie química en particular esta representado por la siguiente figura.



Figura 1.1: Balance Molar

El balance molar de la especie j en cualquier instante en el tiempo da lo siguiente

| | | | |
|---|---|---|--|
| Velocidad de flujo de j al entrar al sistema (moles / tiempo) | Velocidad de generación de j por reac. química dentro de sistema (moles / tiempo) | Velocidad de flujo de j que sale del sistema (moles / tiempo) | Velocidad de acumulación j dentro del sis (moles / tiempo) |
| $F_{j,0}$ | G_j | F_j | $\frac{dN_j}{dt}$ |

Ec (1.3)

donde N_j representa el número de moles de las especies j en el sistema en un tiempo t . Si todas las variables del sistema (temperatura, actividad catalítica, concentración de las especies químicas) son uniformes a través de todo el volumen del sistema G_j es la velocidad de generación de las especies j , V es el volumen de reacción y r_j es la velocidad de formación de las especies j

$$G_j = r_j \cdot V \quad (1.4)$$

$$\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{moles}}{\text{tiempo} \cdot \text{volumen}} \cdot \text{volumen}$$

Si la velocidad de formación de las especies j para una reacción varía con la posición en el volumen del sistema. Es decir, existe un valor $r_{j,1}$ en la posición 1, el cual está rodeado por un pequeño volumen ΔV_1 , dentro de este la velocidad es uniforme, en la posición 2 hay un valor $r_{j,2}$ asociado con un volumen ΔV_2 . La velocidad de generación $G_{j,r}$, en términos de $r_{j,r}$ y el subvolumen ΔV_r es:

$$\Delta G_{j,r} = r_{j,r} \cdot \Delta V_r$$

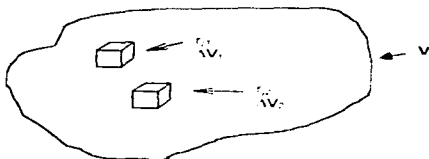


Figura 1.2: Representación de subvolúmenes en un volumen de reacción.

La velocidad total de generación dentro del volumen del sistema es la suma de todas las velocidades de generación de cada uno de los subvolúmenes. Si el volumen del sistema está dividido en n subvolúmenes la velocidad de generación total será:

$$G_j = \sum_{r=1}^n \Delta G_{j,r} = \sum_{r=1}^n r_{j,r} \cdot \Delta V_r \quad (1.5)$$

Tomando los límites apropiados (n tiende a ∞ y ΔV_r tiende a 0) y utilizando la definición de integral se obtiene:

$$G_j = \int_V r_{j,r} \, dV \quad (1.6)$$

De esta ecuación se deduce que r_i es una función indirecta de la posición, es decir, las propiedades de los materiales reaccionantes (concentración y temperatura) que tienen diferentes valores en las diversas posiciones del reactor.

Remplazando G en la ecuación

$$F_{i,0} - F_i = G_i \frac{dN_i}{dt} \quad (1.7)$$

se obtiene

$$F_{i,0} - F_i = \int_V r_i dV \frac{dN_i}{dt} \quad (1.8)$$

Ecuación Básica de Ingeniería de Reactores.

La ecuación anterior es empleada tanto para el diseño de reactores con reacción homogénea y heterogénea, en el caso específico de catálisis heterogénea también aplica, cambiando el volumen del sistema por el área de contacto o el peso de catalizador presente en el reactor.

1.5.3 DEFINICIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

1.5.3.1 AVANCE DE REACCIÓN

Antes de iniciar con una definición formal de velocidad de reacción se debe conocer las variables que están relacionadas a esta

Los cambios en el número de moles n_i de las especies en una reacción están relacionados al **avance de reacción** por

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (19)$$

donde v ; se define de la siguiente manera. Considere la reacción general



b , c , s y t son los coeficientes estequiométricos de las especies B , C , S , y T respectivamente; entonces los coeficientes estequiométricos se definirán de la siguiente manera:

$$0 = \nu_B B + \nu_C C - \dots + \nu_S S + \nu_T T + \dots$$

Aquí:

$$\nu_B = -b \quad \nu_C = -c$$

$$\nu_S = s \quad \nu_T = t$$

Estos coeficientes están definidos como cantidades positivas para productos y negativos para reactivos en cualquier reacción (Los coeficientes de las especies que no son producidas o consumidas toman el valor de cero)

La ecuación generalizada es

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (1.10)$$

La suma se toma para todos los componentes A_i presentes en el sistema

La ecuación que define el avance de reacción (ξ) es válida para todas las especies presentes. Esta ecuación es una consecuencia de la ley de proporciones definidas (Ley de Acción de masas)

Las características del avance de reacción son las siguientes

♦ *Ventajas:*

1. Como se menciona es válido para todas las especies existentes en la reacción
2. Es una útil medida del progreso de una reacción debido a que no está limitado a alguna especie en particular
3. El cambio en el número de moles de dos especies j y k se pueden relacionar eliminando ξ de ambas expresiones, derivando así la siguiente ecuación

$$n_k - n_{k,0} = \left(\frac{\nu_k}{\nu_j} \right) (n_j - n_{j,0}) \quad (1.11)$$

4. Cuando se tiene más una reacción química, el avance de reacción se definirá para cada una de ellas. Si ξ_k es el avance de la k 'sima reacción y ν_{ik} el coeficiente de la especie i en la reacción k entonces el cambio total del número de moles de las especies A_i debido a la reacción R es

$$n_i - n_{i,0} = \sum_{k=1}^R \nu_{ik} \xi_k \quad (1.12)$$

5. Permite especificar únicamente la velocidad de una reacción determinada.

◆ **Desventajas:**

La mayor desventaja del concepto de avance de reacción es el hecho de que esta es una variable extensiva dependiente del tiempo y como consecuencia es proporcional a la masa del sistema analizado

1.5.3.2 FRACCIÓN DE CONVERSIÓN

La fracción de conversión χ es una medida intensiva del progreso de una reacción, tiene una relación simple con el avance de reacción. La fracción de conversión de una especie A_i , cuando ocurre una reacción es

$$\chi = \frac{n_{i,t} - n_{i,0}}{n_{i,0}} \quad (1.13)$$

La variable χ depende de la especie particular elegida como sustancia de referencia. Por lo general, la cantidad inicial de moles de reactivos no constituyen relaciones estequiométricas simples, por lo cual la cantidad de producto formado esta limitada por la cantidad de un reactivo existente en el sistema. Si el avance de reacción no esta limitado por el equilibrio termodinámico este *reactivo limitante* es el que determina el máximo valor posible del avance de reacción ($\xi_{máx}$)

Normalmente, la fracción de conversión (también llamado conversión) se refiere a este reactivo estequiométricamente limitante, la conversión (χ) por lo tanto, se mantiene entre cero y la unidad, es decir, la fracción de conversión esta definida en términos del reactivo limitante

La relación del avance de reacción y la conversión se deduce de las ecuaciones que los definen, despejando los moles de reactivo limitante n_{lim} e igualando las expresiones resultantes.

$$n_{lim} = n_{lim,0} - V_{lim} \xi = n_{lim,0} (1 - x) \quad (1.14)$$

o

$$x = \frac{\lambda n_{lim,0}}{V} \quad \text{y} \quad \xi_{max} = \frac{n_{lim,0}}{V_{lim}} \quad (1.15)$$

En algunos casos el avance de reacción está limitado por la posición del equilibrio químico y ξ_{max} es menor que $\xi_{max,0}$.

De lo anterior, se deduce que las **reacciones irreversibles** se presentan cuando ξ_{eq} es aproximadamente igual a $\xi_{max,0}$, es decir, el equilibrio de la reacción favorece la formación de productos y solo una cantidad extremadamente pequeña de reactivo limitante permanece en el sistema.

Las **reacciones reversibles** se presentan cuando el avance de reacción en el equilibrio (ξ_{eq}) difiere apreciablemente del avance de reacción máximo ($\xi_{max,0}$).

1.5.3.3 VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de reacción es una variable intensiva, su definición es independiente de cualquier reactivo o producto. La velocidad de reacción tiene las unidades de moles transformados por unidad de tiempo por unidad de volumen y para reacciones catalizadas por unidad de masa del catalizador, en un proceso así la expresión de velocidad considera el factor de efectividad (η), visto en el capítulo 2. Es importante mencionar que la velocidad de reacción tiene diversas definiciones e interpretaciones (7) Cuando la velocidad de reacción se refiere a la descomposición se tiene

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad [\quad] \quad \text{mol}/(\text{tiempo})(\text{volumen}) \quad (1.16)$$

La velocidad de formación tiene el signo opuesto. Cuando el volumen es constante la velocidad es derivada de la concentración

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} \quad \text{a } V = \text{Cte} \quad (1.17)$$

En sistemas homogéneos, la velocidad se expresa por la ley de acción de masas en términos de potencias de concentraciones de las sustancias reactivas

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = k C_A^{\beta_A} C_B^{\beta_B} C_C^{\beta_C} \quad (1.18)$$

Ampliando la definición de velocidad debido a la conveniencia, se tiene que, la manera en la que la velocidad de reacción varía con respecto a las concentraciones tanto de reactivos como de productos se indica por los órdenes de reacción, es decir,

$$r = k C_A^{\beta_A} C_B^{\beta_B} C_C^{\beta_C} \quad (1.19)$$

la reacción será de orden β_A con respecto a A, de β_B con respecto a B, etc. El orden total de la reacción (n) es:

$$n = \beta_A + \beta_B + \beta_C + \dots \quad (1.20)$$

Los exponentes β_i pueden ser enteros o fracciones pequeñas, positivos, negativos, o cero. En la mayoría de los casos estos exponentes son independientes de la temperatura.

Debe de quedar claro que, en general, los órdenes individuales de reacción (β_i) *no están relacionados* con sus correspondientes coeficientes estequiométricos (ν_i). **Los órdenes de reacción individuales, β_i 's son cantidades que deben ser determinadas experimentalmente.**

Es importante mencionar que no todas las reacciones tienen este orden, por ejemplo, la reacción fase gaseosa entre H_2 y Br_2 para formar HBr tiene la siguiente expresión de velocidad

$$r = \frac{k(H_2)(Br_2)^{1/2}}{1 + k'(HBr)(Br_2)} \quad (1.21)$$

donde k y k' son constantes a una cierta temperatura las especies moleculares en los paréntesis se refieren a las concentraciones de estas especies (8)

La *velocidad de reacción* con respecto al avance de reacción (ξ) se define como

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (1.22)$$

Donde:

V = Volumen del sistema

ξ = Avance de reacción

t = Tiempo

Las *velocidades de reacciones de fluidos*, catalizadas con sólidos también pueden ser aproximadamente representadas por potencias de las concentraciones. Una aproximación fundamental, toma en cuenta los mecanismos de adsorción y de reacción en la superficie del catalizador.

La velocidad de procesos catalizados por sólidos también son influenciados por las velocidades de difusión en las superficies interna y externa. En este caso, la ecuación de velocidad se modifica incluyendo la efectividad del catalizador,

$$r = k_p f(C_i)$$

(1.23)

La efectividad es una medida de la utilización de la superficie interna del catalizador, esta depende de las dimensiones de la partícula de catalizador y sus poros. Para una clase determinada de catalizador, la efectividad es proporcional al tamaño de partícula. Por otro lado, es necesario relacionar la efectividad y la caída de presión para un diseño adecuado, en casos simples el factor de efectividad (η) se relaciona matemáticamente a sus parámetros, pero en situaciones prácticas importantes (como en la síntesis de Amoníaco) la dependencia es compleja y estrictamente empírica (7), como se verá en el capítulo 2.

En los procesos de reacción que se llevan a cabo bajo condiciones de flujo estable o por lotes, la velocidad de reacción es afectada por diversas variables, la influencia y características de estas se generalizan en los siguientes puntos (8)

1. La velocidad de una reacción depende de la temperatura, presión y composición del sistema bajo investigación.
2. Ciertas especies que no aparecen en la ecuación estequiométrica de la reacción en estudio pueden afectar determinadamente la velocidad de reacción, aunque éstos estén en muy pequeñas cantidades. Estos materiales son conocidos como catalizadores o inhibidores, dependiendo de si incrementan o disminuyen la velocidad de reacción.
3. A temperatura constante, la velocidad de reacción decrece monótonamente con respecto al tiempo o al avance de reacción.

4. Si se consideran las reacciones que ocurren lejos del equilibrio la velocidad de reacción puede ser expresada por

$$r = k f(C_i) \quad (1.24)$$

donde $f(C_i)$ es una función que depende de las concentraciones (C_i) de las especies presentes en el sistema (reactivos, productos, catalizadores e inhibidores) también depende de la temperatura k es la constante de velocidad de reacción

5. La constante de velocidad k es independiente de las concentraciones pero depende principalmente de la temperatura T del sistema, la naturaleza y concentración del catalizador

La dependencia de la temperatura se representa de acuerdo a la ley de Arrhenius.

$$k = A e^{-E/RT} \quad (1.25)$$

Donde :

E = Energía de activación aparente de reacción

R = Constante de los gases.

A = Factor preexponencial algunas veces llamado factor de frecuencia, el cual se supone que es independiente de la temperatura.

Las constantes de velocidad de interés práctico no pueden ser encontradas por medio de métodos teóricos ni correlaciones en términos de los reactivos. Estas deben ser halladas empíricamente en cada caso, junto con la dependencia completa de la velocidad de reacción con respecto a las concentraciones, temperatura y demás factores pertinentes.

6. La función $\psi(C_i)$ es independiente de la temperatura y con alto grado de aproximación se puede escribir como

$$\psi(C_i) = \prod_i C_i^{j_i} \quad (1.26)$$

donde el producto \prod considera todos los componentes del sistema. Los exponentes j_i son los *ordenes de reacción* con respecto a cada uno de los i componentes existentes en el sistema. La suma algebraica de los exponentes es llamado el orden total de la reacción.

7. Si se considera un sistema donde tanto la reacción hacia productos y la descomposición de productos hacia reactivos son importantes, la velocidad neta de reacción es expresada generalmente como la diferencia entre la velocidad hacia productos y la velocidad hacia reactivos

$$r = r_p - r_r \quad (1.27)$$

1.5.3.4 TÉCNICAS DE INTERPRETACIÓN DE DATOS CINÉTICOS

La interpretación de datos cinéticos es uno de los pasos más importantes en el proceso de diseño de un reactor, ya sea homogéneo o heterogéneo (catalítico). Es decir, si los datos de concentración de un reactivo o de un producto, en función del tiempo, están disponibles, pero ¿Cómo se procede a determinar la expresión de la velocidad de reacción?

La determinación de esta expresión involucra un procedimiento dividido en dos pasos. El primero la dependencia de la concentración con respecto a la temperatura se determina a temperatura constante. Es decir, la dependencia de la constante de velocidad de reacción se evalúa con una expresión completa de velocidad de reacción, la ecuación que relaciona esta dependencia es

$$k = A e^{-E/RT} \quad (1.28)$$

Así, el problema se reduce a determinar el modelo del comportamiento de la dependencia de la concentración y el valor de la constante de velocidad a la temperatura del experimento, así como también el efecto que tiene el catalizador sobre esta constante

Desafortunadamente no existe un método completamente general para determinar la expresión de velocidad de reacción o el valor exacto del orden de reacción

Normalmente se emplea el procedimiento de ensayo y error basado en estimados adecuados y experiencia pasada en sistemas similares. Con frecuencia la estequiometría de reacción y el conocimiento de, si la reacción es *reversible* o *irreversible*, ofrecen una idea de la forma de la ecuación de velocidad para el primer ensayo. Cuando la primera apreciación falla se debe intentar con otros modelos sugeridos por las suposiciones hechas sobre el mecanismo de reacción. Cada reacción representa un problema único, y el éxito en la obtención de la expresión de velocidad a partir de los datos experimentales depende de la habilidad del experimentador.

El análisis de datos experimentales es muy breve, debido principalmente a que el enfoque es sobre el uso y conocimiento de las ecuaciones de velocidad, no obstante se mencionan los métodos generales de análisis.

Las técnicas utilizadas para determinar las funciones de velocidad de reacción pueden ser divididas en tres categorías.

1. *Métodos Integrales*, están basados en la integración de la expresión de velocidad. En estas aproximaciones se analizan los datos graficando alguna función de las concentraciones de reactivo versus tiempo. La integración de la ecuación de velocidad se realiza para relacionar la composición en el tiempo de reacción y el tamaño del equipo. A partir de una ecuación de la siguiente forma,

$$\frac{dC_a}{dt} = k C_a^m C_b^n C_c^p \quad (1.29)$$

Las concentraciones C_b y C_r primero son eliminadas con la ayuda de la ecuación estequiométrica del proceso. Cuando se presentan varias reacciones simultáneamente, la velocidad total de un participante en particular es la suma algebraica de sus velocidades en cada una de las reacciones individuales.

2. *Métodos Diferenciales*, están basados en la diferenciación de los datos de concentración experimental versus tiempo con el fin de obtener la velocidad de reacción real. Aquí se analizan los datos postulando varias relaciones funcionales entre la velocidad de reacción y las concentraciones de varias especies en la mezcla de reacción y probando estas hipótesis utilizando gráficos apropiados.

3. *Métodos basados en la simplificación de la expresión de velocidad de reacción*. En estas aproximaciones se usa un enorme exceso de uno o más de los reactivos o de la relación estequiométrica de los reactivos con el fin de permitir una evaluación parcial de la forma de la expresión de velocidad. Estos pueden ser usados en conjunción con cualquiera de los anteriores.*

* Para ampliar el conocimiento y uso de estos métodos se recomienda explorar la referencia 8 y Chaceff W. Stuart (1974) "The Interpretation and Use of Rate Data, The Rate Concept" McGraw-Hill USA. Este último ofrece un amplio tratado sobre la determinación de ecuaciones de velocidad a partir de datos experimentales.

2. TEORÍAS RELACIONADAS A LA CATÁLISIS.

Es importante evaluar el catalizador, si es posible libre de gradientes de concentración y temperatura dentro y entre los "pellets" del catalizador en el reactor. Esto no es fácil de realizar, debido a que por lo general, los catalizadores porosos son muy empleados por su gran área de contacto (y por tanto una alta actividad) por unidad de volumen del reactor y normalmente elevados calores de reacción. Lo anterior ubica la necesidad de establecer la relación de diversas teorías y ciencias con respecto a la catalisis.

2.1 TERMODINÁMICA

Un catalizador solo afecta la velocidad de reacción no cambia la *condición de equilibrio* determinada por la termodinámica, solo acelera la aproximación a este, debido a que las velocidades de formación y descomposición son aceleradas igual manera (1,7).

El principal efecto de un catalizador sobre una reacción química es el incremento de la velocidad esto significa aumentar su coeficiente de velocidad. La habilidad de un catalizador para la velocidad de reacción se atribuye de manera general a la reducción de la energía de activación (1). Esto es el *principio fundamental de catálisis* y esto aplica a todas las formas de catálisis, Homogénea, Heterogénea y Enzimática (2).

Analizando esto en términos de la Teoría de Colisión o Teoría de la Velocidad Absoluta. De acuerdo a esta teoría el coeficiente de velocidad k esta dado por:

$$k = PZ \exp(-E/RT) \quad (2.1)$$

Donde P es el llamado factor acéntrico, Z es la frecuencia de colisión, R la constante del gas, E es la energía de activación y T la temperatura absoluta

Considerando una transformación simple en fase gaseosa:



La reacción catalizada involucra tres procesos: la adsorción, la formación y rompimiento de un complejo activado y desorción de productos; cada una tiene su propia energía de activación.

La *frecuencia de colisión* es, por lo tanto, el número de colisiones por unidad de tiempo entre las moléculas de reactivo y los centros catalíticos o especies. Es decir, la velocidad está determinada por el área superficial total del catalizador, precisamente por los centros activos y por la concentración de varias especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

Por otro lado, una reacción homogénea tiene una sola energía de activación, y su velocidad está en función de la concentración en la fase y el volumen del fluido.

◆ **TRAYECTORIAS ALTERNAS DE LA CATALISIS**

El efecto más importante de un catalizador es proporcionar una trayectoria alterna donde la energía de activación para la formación del complejo superficial intermedio es considerablemente menor que para la reacción homogénea. Esto se explica debido a que la energía de activación aparece en la ecuación de velocidad como un exponente, así que un pequeño cambio en la energía de activación tiene un gran efecto sobre la velocidad (1).

La máxima relación de velocidad de una reacción catalizada y de una reacción homogénea ocurre cuando se utilizan catalizadores de enorme área superficial (poroso) empacados en un reactor. En la práctica con frecuencia se utilizan catalizadores con un área del orden de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ o más (1).

Los cambios de energía asociados con los diferentes pasos de una reacción exotérmica simple esta representada en la siguiente figura

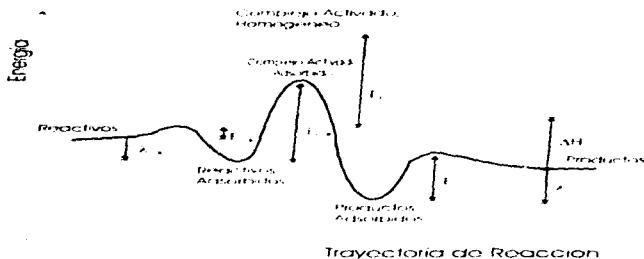


Figura 2.1: Cambios asociados de energía, comparando las reacciones heterogeneas y homogeneas. (1,6,23)

En esta figura $E_{T_{hom}}$ es la energía de activación para la reacción homogénea. E_{cat} es la energía de activación de la reacción catalizada (formación de complejo activado) E_{ads} es la energía de adsorción de reactivos sobre el catalizador. E_{des} es la energía de desorción de productos (E_{ads} y E_{des} son usualmente pequeñas) λ_{ads} es el calor de adsorción de reactivos (tomado como exotérmico) y λ_{des} el calor de desorción (tomado como endotérmico), estos pueden variar de 0 a 100000 cal/mol, los pequeños picos en los extremos representan adsorción de Van der Waals e involucran una pequeña cantidad de energía debido a los efectos de difusión El cambio total de energía de reacción es ΔH y es, claro está, el mismo para las dos trayectorias (1,23)

La entropía de una reacción catalizada normalmente es menor que la correspondiente a una reacción no catalizada debido a que el estado de transición es inmovilizado sobre la superficie del catalizador y como consecuencia pierde

libertad de translación; por lo tanto, corresponde a una disminución en la entalpía de activación compensada por lo anterior

2.2 FENÓMENOS DE TRANSPORTE

Si se coloca una partícula o "pellet" en contacto con un gas o un líquido que contiene los reactivos, la partícula sólida puede estar fija o en movimiento con respecto al fluido (lecho fluidizado con un gas o en un tanque de líquido agitado o reactor de suspensión). los reactivos se transfieren hacia la superficie activa, la reacción se lleva a cabo, los productos se transfieren hacia el fluido. Es preferible utilizar catalizadores porosos, debido a que este tipo de materiales ofrecen cientos de metros cuadrados de superficie catalítica por cada gramo de sólido

En el catalizador poroso, los reactivos deben difundirse primero a la superficie externa de la partícula y entonces pasar a través de un pequeño e irregular poro hacia el interior, el potencial químico decrece en la dirección de difusión a través de la estructura del poro, es decir, la superficie interna del catalizador está en contacto con un fluido de baja concentración de reactivo y alta concentración de producto que difiere de las concentraciones externas

Cuando los gradientes de concentración y temperatura son significativos, es común encontrar una "falsificación de la cinética", en el sentido de que la velocidad y la selectividad de la reacción se afectan con la temperatura y concentración que se obtendrían en ausencia de estos gradientes. En muchos casos la selectividad se ve afectada de manera adversa

La cinética intrínseca se refiere al comportamiento de la reacción en ausencia de los gradientes de temperatura y concentración. El adjetivo *aparente* o *efectivo* es el término usado para lo que realmente se ha observado. Cuando las diferencias de concentración y temperatura son significativas, frecuentemente se emplean los términos, limitación por la transferencia de masa (o calor), limitación de difusión o régimen de transferencia de masa (o calor), los efectos de la transferencia de calor y de masa interactúan, enfatizando que siempre existen gradientes durante la

reacción; el objetivo principal de los investigadores es reducir estos al mínimo en conjunto con otros objetivos

Es difícil eliminar el acoplamiento de los fenómenos físicos y la reacción química, particularmente en reactores industriales, donde se desean altas velocidades de reacción. También es importante desarrollar o investigar experimentos sobre cinética química libres, en lo posible, de limitaciones de transporte físico con el fin de que se interpreten adecuadamente los resultados, el diseño de experimentos debe permitir, que se este consciente de las señales que proporcionan datos, así como también conocer los efectos que tiene un escalamiento sobre la conversión y la selectividad

El fenómeno que ocurre en la superficie del catalizador es poco entendido. Por lo cual la selección y manufactura de catalizadores para un fin específico es muy empírica, se dice que, esto es más un arte que una ciencia (9)

La investigación de procesos y reacciones catalíticas es complicada por el hecho de que involucra tanto la difusión como el fenómeno químico, que no son fácil de separar y así identificar los factores que afectan a cada uno. Además cualquiera de los dos puede dominar alguna reacción heterogénea en particular, la importancia de éstos radica en que determinan la velocidad del proceso

2.2.1 TRANSFERENCIA DE MASA (DIFUSIÓN)

La *transferencia de masa* normalmente se refiere a cualquier proceso en el cual la difusión esta presente. La *difusión* es el mezclado espontáneo de átomos o moléculas mediante un movimiento aleatorio. La resistencia al transporte de masa dentro de un catalizador, reduce la velocidad de reacción total con respecto a la velocidad intrínseca (28)

En procesos que incluyen tanto reacción química y transferencia de masa existen varios tipos de resistencias difusionales (o resistencia debida a la difusión).

Los tipos de resistencia son

1. **Resistencia Externa:** Difusión de los reactivos y/o productos entre el fluido y la superficie externa del catalizador
2. **Resistencia Interna:** Difusión de Reactivos y/o productos desde la superficie externa de la partícula o pellet (boca del poro) hacia el interior del pellet
3. **Difusión en el fluido sobre Catalizadores porosos:** Si los poros son grandes y el gas relativamente denso (o si los poros están llenos de líquido), el proceso de difusión llevado a cabo, es en el fluido, es decir, **difusión ordinaria**.

Con el fin de obtener un umbral de comprensión de mayor alcance se tratará brevemente la difusión ordinaria tanto entre gases como en líquidos

2.2.1.1 DIFUSIÓN EN GASES

La difusión ordinaria en gases (lejos de una superficie de un sólido o un líquido) es resultado de las diferencias de concentración entre regiones de una mezcla, la difusión tiende a uniformar la concentración a través de toda la mezcla

En una mezcla binaria de gases, el "flux" molar j (g-mol/sec cm²) es proporcional al gradiente de concentración en dirección de la difusión

$$J_1 = -D_{12} \frac{dC_1}{dx} = -D_{12} C_1 \frac{dY_1}{dx} \quad (2.2)$$

La constante de proporcionalidad D_{12} es el coeficiente de difusión para el gas 1 difundiéndose en el gas 2. Esta es función de las propiedades moleculares de los gases, y se incrementa con el aumento de la temperatura o la reducción de la presión, varía muy poco con los cambios de las fracciones molares Y_1 o Y_2 de los

gases en la mezcla, pero si varía con los cambios de la concentración total C_T (gmol/cm^3). Esta es la llamada primera *Ley de Fick* (9)

El movimiento se debe relacionar a un sistema de coordenadas, en muchos casos el transporte neto molar relacionado a unas coordenadas fijas como ocurre en un gas estancado como en el caso del experimento de Stefan para la medición de la difusividad de un vapor a partir de un líquido que se evapora en el fondo de un tubo vertical, el vapor se difunde a través del gas estancado que se encuentra en la parte superior del líquido. Por lo anterior, es conveniente definir un flujo molar relativo a un plano que se mueve con el flujo molar, el símbolo J se utiliza para especificar este flujo y N para definir el flujo relacionado a coordenadas estacionarias

Si una mezcla de gas binario de densidad molar uniforme se mueve a una velocidad constante u_m en la dirección x , el flujo de la difusión relativo al gas en movimiento es:

$$J_1 = (u_1 - u_m)C_1 - D_{12}C_T \frac{dY_1}{dx} \quad (2.3)$$

Donde u_1 es la velocidad media molecular de la especie 1 relativo a las coordenadas fijas resultantes del movimiento del fluido y la difusión. El flujo N_1 es $u_1 \cdot C_1$ y por lo tanto, el total de los dos "flux" es $N_1 + N_2$ que es igual a $u_m C_T$ de esto se obtiene:

$$N_1 = u_1 C_1 - (N_1 + N_2) Y_1 - D_{12} C_T \frac{dY_1}{dx} \quad (2.4)$$

un resultado más general, que incluye un término para la variación de C_T con respecto al tiempo, es:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + u_m \frac{\partial C_1}{\partial x} = D_{12} C_T \frac{\partial^2 Y_1}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

o

$$\frac{\partial Y_1}{\partial t} + u_m \frac{\partial Y_1}{\partial x} = D_{12} \frac{\partial^2 Y_1}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

Para el flujo y la difusión en dirección de x , la forma del vector para cualquier dirección es:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} + (u_m \cdot \nabla) Y_i - D_{i2} \nabla^2 Y_i \quad (2.7)$$

En los casos donde la difusión esta acompañada de reacción química, las relaciones se deben modificar permitiendo la formación o desaparición de las especies que se difunden. Q_1 y Q_2 representan la velocidad de formación de las dos especies en un sistema binario de difusión con una C_T constante y solo en la dirección de x , el balance molar sobre un elemento diferencial de volumen queda:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial N_1}{\partial x} = Q_1 \quad (2.8)$$

con una ecuación similar para C_2 , N_2 y Q_2 , y sumando se tiene ($C_1 + C_2 = C_T$)

$$Q_1 + Q_2 = \frac{\partial}{\partial x} (N_1 + N_2) = C_T \frac{\partial u_m}{\partial x} \quad (2.9)$$

Derivando la ecuación 2.4 con respecto a x y la derivada se sustituye en el segundo término de la ecuación 2.8, y combinando esto con la ecuación anterior, 2.9, se obtiene:

$$\frac{\partial Y_1}{\partial t} + u_m \frac{\partial Y_1}{\partial x} = \frac{Q_1}{C_1} - \frac{Y_1}{C_1} (Q_1 + Q_2) + D_{12} \frac{\partial^2 Y_1}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

En esta ecuación u_m se puede reemplazar por $(N_1 + N_2)/C_T$.

Si un mol de la especie 1 desaparece para formar un mol del producto 2 ($Q_1 = -Q_2$), el segundo término de la derecha se anula, la relación general en forma vectorial (para una mezcla binaria con C_T constante) es

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} + (u_m \cdot \nabla) Y_i = \frac{Q_i}{C_i} - \frac{Y_i}{C_i} (Q_1 + Q_2) + D_{i2} \nabla^2 Y_i \quad (2.11)$$

Esta ecuación sólo aplica para sistemas de gases binarios con una densidad molar de mezcla constante. En la mayoría de los casos prácticos están involucrados más de dos componentes. La teoría de la difusión para mezclas multicomponentes es muy compleja (9), pero se ha encontrado que para aproximarse a la solución de este tipo de problemas, se debe considerar la utilización del coeficiente de difusión para la especie i en la mezcla D_{im} , que relaciona a los coeficientes binarios de la siguiente manera

$$D_{im} = (1 - Y_i) \sum_{j \neq i} \frac{Y_j}{D_{ij}} \quad (2.12)$$

Esta relación trabaja bien para la difusión de un componente en una mezcla. El análisis de difusión simultánea de dos o más componentes es complicado. Pero existen diversas teorías de aproximación (10). Cuando los componentes que se difunden están a bajas concentraciones como ocurre en las hidrogenaciones, la sustitución de D_{im} en las ecuaciones de un simple componente no introducen un gran error.

Como se menciona, el análisis de las velocidades de transferencia en sistemas multicomponentes, es sin duda, un problema complicado y es objeto de gran investigación.

Bird propone dos métodos de aproximación teórica

- Soluciones exactas para sistemas sencillos mediante las ecuaciones de variación para varios componentes
- Generalizaciones aproximadas de las correlaciones para sistemas de uno o dos componentes

Estos métodos se complementan⁴

⁴ Ver Bird & Stewart (Fenómenos de Transporte, 1993) Menciona el procedimiento de aplicación de estos métodos 21-45 (Ref. 10) Chem. & Cal. Reactor Modeling Duduković: M. P. & Mills (ref. 11) pp. 218-239

Otra teoría que se aplica al desarrollo teórico del cálculo de difusividades para mezclas multicomponentes es la Teoría del Gas Sucio ("Dusty" Gas) propuesta por Mason et al.^b En el que se considera la mezcla de gases como una mezcla de moléculas de un gas y moléculas de "polvo", que simulan la interacción de un sólido poroso y las moléculas de gas.

2.2.1.2 DIFUSIÓN EN LÍQUIDOS

La teoría molecular de los líquidos no está totalmente desarrollada, por lo cual no es posible tratar la difusión en sistemas líquidos con el mismo rigor que la difusión en gases. En este caso el coeficiente de difusión $D_{L,i}$, varía con la concentración y la densidad másica es casi siempre constante en comparación con la densidad molar. (En la mayoría de los casos)

2.2.1.3 DIFUSIÓN EN CATALIZADORES POROSOS

La difusión de reactivos desde la superficie del catalizador hacia el interior de sus poros constituye una de las resistencias en el sistema de reacción catalizada por una superficie sólida. Ya que la reacción química se lleva a cabo simultáneamente, se presentan gradientes de concentración y temperatura, dentro de los poros. Es importante aumentar la accesibilidad a la superficie interna del catalizador con las condiciones en la entrada del poro; para esto, normalmente se emplea *el factor de efectividad* que se define como la relación de la velocidad de reacción real afectada por la difusión y la velocidad a las condiciones de temperatura y concentración de la superficie (es decir, no hay resistencia al transporte de masa y energía dentro del "pellet"). La difusión en una superficie de un sólido es un fenómeno complejo y lo que se puede hacer es postular varios modelos de difusión y obtener un estimado del coeficiente de difusión.

^b Ver Mason, E. A., Malinauskas, A. P. & Evans, R. B. III J. Chem. Phys. 46, 3199 (1967)

Existen varios modelos para describir el transporte de los reactivos hacia los poros del catalizador, estos se dividen en dos ramas principales

- ▶ El primer tipo modela el medio poroso como una red de capilares interconectados. Las relaciones de "flux" basadas en estos modelos se deducen de los argumentos físicos de los regímenes de difusión global y de Knudsen, la deficiencia que presenta este tipo de modelos es cuando el diámetro de los capilares es similar al de las trayectorias medias de las moléculas difundiendo (la región de transición)

- ▶ Los modelos del segundo tipo, están basados en el concepto del gas con polvo ("Dusty -Gas") Las " n " especies presentes en la mezcla de gas en difusión se complementa por $(n + 1)$ -esimas pseudo especies llamadas "polvo". La interacción entre las moléculas del gas y las moléculas de "polvo" simulan la interacción de matriz de un sólido poroso con las especies gaseosas. El modelo, sin embargo, tiene algunos problemas pues presenta algunas fallas con respecto al medio real, tales como la distribución del poro, ya que no tiene analogías concretas. (22)

La transferencia de masa en catalizadores porosos generalmente procede por alguno o una combinación de los siguientes mecanismos. (11)

- ▶ Difusión ordinaria molecular.
- ▶ Difusión de Knudsen
- ▶ Flujo viscoso.
- ▶ Difusión configuracional
- ▶ Difusión de superficie

De estos mecanismos, los de mayor importancia son la difusión ordinaria y de Knudsen, el *flujo viscoso* (difusión debida al movimiento del fluido, es decir, cuando se presentan gradientes de momentum). Rara vez contribuye a la difusión y

reacción sobre catalizadores porosos, a pesar de que existan gradientes en la presión total (11)

Aún en problemas multicomponentes de difusión y reacción en este tipo de catalizadores, que generalmente muestran elevados gradientes de presión dentro de la partícula de catalizador, es posible con una pequeña pérdida de exactitud, despreciar las contribuciones del flujo viscoso. En valores más realistas, el flujo viscoso no contribuye apreciablemente a la variación de presión o los cálculos del factor de efectividad en partículas porosas (12)

La *difusión configuracional* es importante solo cuando las dimensiones moleculares son comparables en magnitud a las dimensiones del poro esto se presenta frecuentemente en Zeolitas y en el procesamiento de aceites pesados sobre catalizadores no cristalinos (12)

El transporte por movimiento de moléculas sobre una superficie se conoce como *difusión superficial* o de superficie y su dirección es aquella donde la concentración disminuye (hacia la superficie), este tipo de difusión no está bien entendida, pero se argumenta, que los efectos que presenta son pequeños en comparación con el transporte en fase gas a elevadas temperaturas donde muchas reacciones de importancia práctica se llevan a cabo (9)

Si la trayectoria media de las moléculas que se difunden es mucho más pequeña que el diámetro del poro, es decir, que las moléculas colisionan con más frecuencia una con otra que con las paredes del poro, o cuando se tengan poros de grandes dimensiones y/o un gas relativamente denso (o que estos estén llenos de líquido) se llevará a cabo dentro de los poros la *difusión ordinaria* (13)

Si la trayectoria media de las moléculas que se están difundiendo es más grande que el diámetro del poro, es decir, el gas es de relativamente baja densidad y/o el tamaño del poro provoca que las moléculas colisionen con la pared del poro con más frecuencia que entre ellas, se conoce como *difusión de Knudsen* (13)

Los métodos de evaluación del tamaño de poro se tratarán en el capítulo 5

◆ *Difusión Ordinaria.*

La difusión ordinaria en poros de catalizador se constituye de acuerdo a las leyes de la difusión de gases, las paredes de los poros no se ven involucradas en el proceso. Si los poros son grandes (del orden de 1000 Å) o el gas es relativamente denso (o los poros llenos de líquido) se lleva a cabo la difusión ordinaria, el "flux" difusional por unidad de área transversal del sólido poroso será la fracción ϕ de un "flux" similar pero sin sólido presente, ϕ es la porosidad del catalizador, es decir, la relación de volumen del espacio vacío y el volumen total (vacío y sólido) del catalizador. No obstante, la distancia de la trayectoria tortuosa de los poros reales es mayor que la distancia en línea recta en sentido de la difusión, además, los canales a través de los cuales se lleva a cabo la difusión son de forma irregular y varía su área transversal. Ambos factores causan que el "flux" sea menor del que podría ser en un poro uniforme de la misma longitud y radio. Se expresa, entonces, el coeficiente de difusión ordinaria por unidad de sección transversal de masa porosa como

$$D_{1,2,eff} = \frac{D_{1,2} \phi}{\tau} \quad (2.13)$$

Esta ecuación describe la **difusividad efectiva** para difusión ordinaria.

Donde τ es el factor de tortuosidad que cuantifica la variación de dirección de difusión y del área transversal del poro, es un parámetro ajustable, en mediciones experimentales en catalizadores comerciales casi en todos los casos los valores de τ están en un rango de 2 a 7. Los valores mayores se encuentran generalmente en materiales con bajas fracciones de vacíos. Se recomienda, cuando no se tiene otra información una $\tau = 4$ para propósitos de estimación. Los valores de ϕ varían de 0.3 a 0.7, se recomienda para propósitos de estimación un valor $\phi = 0.5$. (1, 21)

◆ **Difusión de Knudsen.**

Las moléculas de gas se difunden en poros de radios mucho menores o la densidad del gas es muy baja, o ambos, la probabilidad de colisión entre las moléculas y las paredes del poro se incrementa con relación a la frecuencia en que colisionan las moléculas mismas, las moléculas que golpean la pared del poro son adsorbidas momentáneamente y después se liberan en direcciones diversas. Este proceso se denomina Difusión de Knudsen. el "flux" de gas se reduce por la resistencia de la "pared". La Difusión de Knudsen no se observa en líquidos (1). A partir de la Teoría Cinética de los gases, Knudsen derivó las siguientes ecuaciones para la difusión de gases en un poro cilíndrico recto

$$N = \frac{D_p}{x_0} (C_1 - C_2) = \frac{D_p}{RT} \left(\frac{p_1}{x_0} - \frac{p_2}{x_0} \right) = \frac{2r_p}{3RT} u \left(\frac{p_1}{x_0} - \frac{p_2}{x_0} \right) \quad (2.14)$$

$$= \frac{2r_p}{3RT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \left(\frac{p_1 - p_2}{x_0} \right)$$

Sustituyendo la segunda ecuación en la primera, se obtiene

$$D_p = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.15)$$

Donde r_p es el radio del poro en centímetros, T es la temperatura en grados Kelvin y M es el peso molecular (1, 21). En una mezcla cada componente se comporta como si estuviera solo. (1)

La geometría interna de un sólido poroso no está bien entendida, por lo cual, se debe utilizar un factor empírico para hacer útil esta teoría, el poro cilíndrico de radio r_p tiene una relación volumen/superficie de $r_p/2$.

lo que define, por lógica, el radio de poro medio como:

$$r_p = \frac{2V_p}{S_p} = \frac{2\phi}{S_p \rho_p} \quad (2.16)$$

Donde S_p es la superficie total en cm^2/g y ρ_p es la densidad del "pellet" en g/cm^3 .
Con esto, el coeficiente de la difusión de Knudsen es:

$$D_{k, \text{eff}} = \frac{D_{k, \text{p}}}{\tau_m} = \frac{8\phi}{3\tau_m S_p \rho_p} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} = 19400 \frac{\phi^2}{\tau_m S_p \rho_p} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.17)$$

El "flux" N calculado con $D_{k, \text{eff}}$ esta basado en el área transversal total del catalizador poroso, no solo para el área transversal del poro siendo esta la difusividad efectiva para la difusión de Knudsen (1, 3, 21)

Como en la difusión ordinaria el factor τ_m comprende la tortuosidad (trayectoria) y los efectos de la variación de la sección transversal del poro. El subíndice m indica que τ_m se obtuvo cuando $D_{k, \text{eff}}$ se determino a partir de un radio medio en las ecuaciones anteriores.

Para un sistema a condiciones específicas de presión, temperatura y concentración, existe un rango de tamaños de poro donde son importantes tanto la colisión molecular y la colisión de las moléculas con las paredes, ésta es la *región de transición*. Desafortunadamente el proceso de difusión en muchos catalizadores porosos, sometidos a las condiciones de reacción, se presenta en la región de transición.

De hecho se presenta el efecto de dos resistencias en serie, como en la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{D_{t, \text{eff}}} = \frac{1}{D_{k, \text{eff}}} + \frac{1}{D_{12, \text{eff}}} \quad (2.18)$$

El "flux" esta limitado por la colisión de las moléculas contra la pared y/o entre ellas mismas. El predominio de la difusión ordinaria o la difusión de Knudsen depende

de la relación $D_{1,2}/D_k$ y no solo del tamaño del poro y la presión $D_{1,2}$ varia inversamente con la presión y no depende del tamaño de poro. es proporcional a $T^{3/2}$ y D_k es proporcional al diametro del poro e independiente de la presión y proporcional a $T^{1/2}$

La mayor parte del "flux" masico es debido a la difusión de Knudsen y en la region de transición (1, 9)

◆ **Difusión Superficial.**

Se cree que es debida al resultado de la desorción, perdiendo los enlaces que se formaron en la adsorción, algunas moléculas contienen la suficiente energía para desplazarse a otro centro activo con el cual formará un enlace más fuerte, en ausencia de un centro cercano la molécula es desorbida hacia el fluido. La difusión superficial es significativa solo en el caso de catalizadores con poros muy pequeños, es decir, donde prevalece la difusión de Knudsen

La siguiente guía puede ser de gran ayuda para determinar si hay ausencia de difusión superficial, para este fin se considera

- a) La presión parcial de las sustancias reactivas debe ser muy baja
- b) Las temperaturas involucradas deben ser lo suficientemente altas
- c) La presión total debe mantenerse lo más baja posible

Si estos puntos no están presentes, la difusión superficial no puede ser ignorada *a priori* y se recomienda que las pruebas se realicen asegurando los puntos anteriores con el fin de simplificar los cálculos. (21,9)

Los valores del coeficiente de difusión para la difusión superficial normalmente están entre 10^{-3} a 10^{-4} cm^2/seg

Con el fin de obtener valores experimentales de coeficientes de difusión para diversos catalizadores se recomienda investigar en las referencias 1, 9, 22, 24 entre otras.

◆ **Difusividad Efectiva.**

El coeficiente de difusión efectivo, definido anteriormente, para cada uno de los modos de difusión, se emplea para describir la difusión promedio en alguna posición r en el "pellet". El coeficiente toma en cuenta que

- 1 No toda el área normal a la dirección del flujo esta disponible para que se difundan las moléculas
- 2 Los conductos son agrestes
- 3 El área transversal de los poros varia

2.2.1.4 ADSORCIÓN

La adsorción es la penetración de un gas o un liquido en un sólido. En este trabajo se ha enfocado hacia las reacciones en fase gas por ser las más comunes y practicas en la industria, por lo cual se analizarán sistemas gas - sólido

Para que una reacción química catalizada pueda ocurrir por lo menos uno (si no es que la mayoría de los reactivos) son atraídos hacia la superficie, esta atracción se conoce como adsorción y se lleva a cabo por dos diferentes procesos, la adsorción física y la adsorción química (o quimisorción)

La adsorción física es debida a las fuerzas atractivas de van der Waals, causadas por interacciones dipolo - dipolo, de polos inducidos y de fuerzas similares a las que están involucradas en la condensación de moléculas de un vapor en un liquido de la misma composición, es decir, entre átomos o moléculas neutrales. El proceso es exotérmico, y el calor de adsorción es relativamente pequeño, del orden de 1 a 15 kcal/g mol (3), conforme la temperatura se eleva la cantidad adsorbida disminuye y cerca de la temperatura critica solo muy pequeñas cantidades se pueden adsorber físicamente (26)

Por otro lado, en la adsorción química o quimisorción, los átomos o moléculas se adsorben debido a fuerzas de valencia, del mismo tipo a las que se presentan entre los átomos enlazados en alguna molécula, involucrando enlazamiento

químico parecido a una reacción, en la que se lleva a cabo una transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato (1), afectando la velocidad de reacción, es también, un proceso exotérmico, con calores de adsorción generalmente de la misma magnitud que el de una reacción, de 10 a 100 Kcal/g mol (3) La quimisorción se lleva a cabo en los centros activos los centros activos son puntos en la superficie del catalizador que pueden formar un enlace químico con el átomo o molécula adsorbido, es decir, comparten o intercambian electrones

2.2.1.4.1 TIPOS DE ADSORCIÓN

◆ Adsorción Física

Como ya se ha mencionado la adsorción física es causada por fuerzas de atracción, de van der Waals, debidas a los dipolos permanentes y/o inducidos presentes en el átomo o molécula adsorbida o a las fuerzas similares a las que participan en la condensación. No obstante, la adsorción física se emplea, también, como un método para medir el área superficial del catalizador y determinar su tamaño de poro promedio y la distribución de poro. En reacciones que se realizan a temperatura y presión moderadamente superiores a la del punto de ebullición de la mezcla reaccionante, la condensación dentro del poro causada por la adsorción física puede llegar a ser apreciable (1)

La adsorción física, como la condensación, no requiere de energía de activación y, por lo tanto, puede ocurrir tan rápido como las moléculas golpean la superficie, en adsorbentes porosos como la Zeolita y algunos carbonos, la velocidad se limita por la velocidad de difusión del gas o vapor a través de las hendiduras y/o poros.

El calor de adsorción por mol para la formación de una capa de vapor adsorbida sobre pasa ligeramente el calor de condensación, pero rara vez arriba de un factor de 2. Los mayores efectos de calor se presentan, quizá, en las Zeolitas y en ciertas formas de carbón, donde los intersticios son un poco mayores que el tamaño molecular del adsorbato (1) El calor de adsorción molar se incrementa

aproximadamente proporcional al peso molecular para compuestos del mismo tipo, por ejemplo, en las parafinas, en las olefinas, etc

La magnitud de los efectos del calor es el criterio más importante para la diferenciación entre la adsorción física y la adsorción química, pues el grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta y por lo general, es muy pequeña por encima de las temperaturas críticas de la sustancia adsorbida. Esto lleva a la comprobación de que la catálisis no es adsorción física (14)

Existe un punto importante concerniente a la adsorción física, depende muy poco de la naturaleza química del sólido (2)

◆ **Adsorción Química**

La quimisorción se define como la interacción entre el adsorbente (sólido) y adsorbato (fluido). Ésta implica la formación de una unión química, es decir, un enlace químico entre el catalizador y el fluido, resultado de la interacción de las moléculas con las valencias libres de los átomos de la superficie sólida (2), y para esto requiere energía superior a la necesaria en la adsorción física.

La adsorción química está presente casi en todas las reacciones catalizadas por sólidos, la adsorción química de uno o más reactivos se considera como un paso intermedio en la reacción total, es comúnmente exotérmica, pero es posible encontrar casos donde es endotérmica, como sucede en algunas reacciones. Según deBoer si una molécula se disocia en dos especies de átomos (o partes) adsorbidos de manera química, la energía de disociación de la molécula debe ser mayor que la energía de formación de los enlaces con el adsorbato (26). Muchos tipos de quimisorción tienen una energía de activación y, por lo tanto, se llevan a cabo a una velocidad apreciable por encima de ciertas temperaturas mínimas, no obstante, algunas superficies son muy activas y la adsorción química se realiza rápidamente a bajas temperaturas.

| Parametro | Adsorción Física | Quimisorción |
|-----------------------------------|---|--|
| Adsorbente | Todos son Sólidos | Algunos son Sólidos |
| Adsorbato | Todos son gases por debajo de la temp. Crítica | Algunos son gases químicamente reactivos |
| Intervalo de Temperatura | Temperaturas Bajas | Temperaturas altas |
| Calor de Adsorción | Bajo | Alto (del orden de los calores de reacción) |
| Velocidad (Energía de Activación) | Muy Rapida (E = Baja) | No activada E = Baja, Activada E = Alta |
| Rango de Acción | Es posible en capas Múltiples | Capa monomolecular |
| Reversibilidad | Altamente reversible | Irreversible |
| Importancia | Determinación del área superficial y tamaño de poro | Para la determinación del área de los centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales |
| Número de capas adsorbidas | No mas de una | Mas de una es posible |

Tabla 2.1: Distinción *cualitativa* entre la adsorción física y la adsorción química (quimisorción) (19)

En muchos casos la adsorción física antecede a la quimisorción, en la siguiente figura se representa gráficamente la energía de una molécula en ambos estados de adsorción, respecto a la distancia entre el centro de aquella y la superficie del sólido (20)

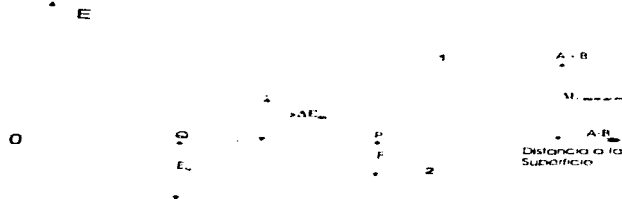


Figura 2.2: Energía de una molécula en función de la distancia a la superficie, cuando es adsorbida de manera física (2) y/o de manera química. (1). [20]

La curva 1 de la figura 2.2 representa la quimisorción de las entidades A y B sin unión entre sí, es decir, que al realizarse ésta, el enlace A-B se rompió para formar un enlace con el sólido. No obstante, lo anterior no es condición necesaria para la separación de A y B para que se realice la quimisorción. El valor de ΔE_{ad} en la gráfica es la energía que debe obtener una molécula A-B para llegar al estado de quimisorción, después de haber pasado por el de la adsorción física (20).

La curva 2 representa la adsorción física de la molécula A-B sobre la superficie, a una distancia P, el sistema alcanza un mínimo de energía E_{ad} , respecto al punto tomado como cero. A distancias menores la energía aumenta de manera pronunciada debido a la repulsión entre la superficie y la molécula adsorbida.

Puede observarse que la curva 1 tiene un mínimo de energía en Q, dos de sus rasgos característicos son, que la disminución de energía es mayor que en la adsorción física y que el mínimo se produce a menor distancia de la superficie. Esto es lógico si se toma en cuenta que la quimisorción implica la formación de un enlace químico, en tanto que la adsorción física es debida a fuerzas de van der Waals.

Los aspectos de la adsorción química de mayor interés en la catálisis son los siguientes:

1. Las velocidades de adsorción química de reactivos o desorción de productos, analizados individualmente, indican la lentitud y por lo tanto, la etapa en donde está la velocidad límite en la reacción catalítica.
2. El calor de quimisorción es la medida de la fuerza de los enlaces formados entre el adsorbente y el adsorbato.
3. La naturaleza de las especies adsorbidas reveladas (por ejemplo, con adsorción infrarroja) proporciona evidencia directa de los posibles intermedios químicos en la reacción.

El comportamiento de un mismo metal puro y cuando esta soportado como en un catalizador comercial es significativamente diferente (1) También en los metales se presenta la adsorción química de una manera más simple que en óxidos. En el desarrollo de modelos cinéticos es útil considerar los tipos de adsorción química.

- Quimisorción No Disociativa. Aquí la molécula es adsorbida sin fragmentación (también llamada quimisorción asociativa) y
- Quimisorción Disociativa. En la cual dos o más fragmentos se forman, y permanecen momentáneamente adsorbidos en la superficie.

El modelo cinético considera los tipos de quimisorción al tomar en cuenta el factor de efectividad y el modulo de Thiele, estudiados más adelante en este capítulo. Las adsorptividades de diferentes especies sobre los catalizadores pueden tener un gran efecto sobre la actividad, selectividad, envenenamiento y la forma de la expresión de velocidad. Si un producto es más fuertemente adsorbido que un reactivo, la velocidad de reacción caerá marcadamente cuando el grado de conversión se incrementa (1)

Con algunas excepciones, dentro del grupo de hidrocarburos, la fuerza de adsorción, comúnmente se presenta en el siguiente orden

Acetilenos > Diolefinas > Olefinas > Parafinas

Las sustancias polares, por lo general, son más fuertemente adsorbidas que las sustancias no polares, como consecuencia en las reacciones de hidrogenación el producto es adsorbido con menor fuerza que el reactivo. Lo opuesto ocurre en el caso de la oxidación parcial. De igual manera el grado de adsorptividad se incrementa con el peso molecular y otras interacciones específicas de cada caso, por ejemplo, para compuestos aromáticos la adsorción es relativamente fuerte sobre metales mediante enlaces. En muchos metales, en general, la fuerza de adsorción para algunos gases y vapores tienen la siguiente secuencia:



2.2.1.4.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción relacionan, a temperatura constante, la cantidad de gas adsorbida y la presión con la cual se establece el equilibrio (2)

Es necesario obtener relaciones cuantitativas entre la cantidad de una sustancia adsorbida sobre la superficie de un sólido y su presión en la fase gas cercana a la superficie, las razones para lo anterior son (2)

1. Proporcionar el marco para describir el avance y la fuerza de la adsorción de las moléculas en la superficie de manera cuantitativa
2. Establecer las bases de un método útil para representar la cinética de las reacciones catalizadas por superficies
3. Proporcionar el inicio de una técnica muy útil para estimar el área superficial de los sólidos

El siguiente análisis puede aplicarse tanto a la adsorción física como a la química, suponiendo que se alcanza el equilibrio y el proceso de adsorción es reversible en el sentido de que no hay cambios en el adsorbato en el ciclo de sorción y desorción. (puede ser adsorción física y química)

La isoterma de Langmuir es la más difundida de las teorías propuestas para explicar el fenómeno de adsorción y de mayor utilidad en la catálisis por su simplicidad y es el punto de partida para desarrollar otras expresiones más elaboradas. Los supuestos empleados en la teoría de Langmuir son

- ~ La adsorción es localizada y las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí. Es decir, las especies adsorbidas permanecen en puntos definidos en la superficie (Esto implica que la máxima adsorción posible corresponde a una sola capa). Cada centro puede acomodar solo una especie adsorbida

→ La energía diferencial de adsorción es independiente de la superficie cubierta (esto implica que la superficie es completamente uniforme así que existe la misma probabilidad de adsorción en todos los centros activos) Las fuerzas atractivas o repulsivas entre las moléculas adsorbidas se toman como despreciables Así que la energía de una especie o de la probabilidad de adsorción en un centro activo vacío es independiente de si o no hay un centro vacío adyacente

Se supone que en el fenómeno de adsorción se alcanza el equilibrio dinámico, es decir, que continuamente que se adsorbe y desadsorbe La velocidad de adsorción dependerá de dos factores

(Considerando un vapor puro a una presión P_A que se adsorbe sin disociación en la superficie)

- El número de moléculas de gas que en la unidad de tiempo chocan con la superficie, lo que será proporcional a la presión del gas
- La probabilidad de que una molécula de gas tenga una colisión con un centro vacío de la superficie Esta probabilidad será igual a $(1-\theta)$, donde θ es la fracción de superficie cubierta La velocidad de adsorción, $\frac{dn_A}{dt}$ es proporcional a la velocidad de colisiones moleculares en los centros activos desocupados

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{ads} = k(1-\theta_A)P_A \quad (2.19)$$

La velocidad de desadsorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas:

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{des} = k'\theta_A \quad (2.20)$$

En el equilibrio, la velocidad de adsorción es igual a la velocidad desadsorción, así que:

$$k(1 - \theta_A)P_A = k'\theta_A$$

$$\theta_A = \frac{kP_A}{k' + kP_A} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.21)$$

Donde, la constante de equilibrio de adsorción es $K_A = k/k'$; que se puede expresar de la siguiente manera, donde λ ($= -\Delta H$) es el calor de adsorción. Valores grandes de K_A implican un enlazamiento fuerte y una mayor fracción de superficie cubierta, a temperatura y presión constantes.

Desarrollos semejantes a este se pueden aplicar para derivar isothermas de adsorción de dos o más gases compitiendo por los mismos centros activos, en la adsorción de diversos tipos de centros activos y para la disociación de gases sobre la adsorción. Para i componentes en un sistema de adsorción, la concentración de A (uno de los componentes), es

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + \sum K_i P_i} \quad (2.22)$$

Esta ecuación es estrictamente válida para superficies ideales (21)



Figura 2.3: Isotherma de adsorción de Langmuir. (3)

La isoterma de Freundlich fue originalmente empírica, es

$$\theta_A = cP_A^n \quad (2.23)$$

Donde $n > 1$, este parámetro como c decrecen cuando la temperatura se incrementa. Esta ecuación representa bien los datos de sistemas que no siguen la isoterma de Langmuir en un amplio intervalo de valores. Esta isoterma se ajusta muy bien a los datos debido a las dos constantes ajustables que presenta la ecuación. El valor de n representa la interacción mutua de las especies adsorbidas, por ejemplo, para un valor de n mayor que la unidad, se entiende que las moléculas adsorbidas se repulsan unas a otras (21).

Las superficies no ideales y sus isotermas: el comportamiento no ideal observado de las superficies reales se puede explicar sobre la base de la *heterogeneidad* de la superficie, o las interacciones entre las especies adsorbidas y la superficie cercana (vecindad).

Las principales consecuencias del comportamiento no ideal son que

- El calor diferencial de adsorción (a una fracción determinada de recubrimiento) varía con la fracción total de cobertura θ .
- La forma funcional de la isoterma cambia^d relacionando θ a la presión y temperatura.

Existe un gran número de métodos para el desarrollo de isotermas de adsorción, las anteriores son las de mayor empleo en la industria como puntos de partida para mayores y más complejos sistemas de aproximación a la isoterma propia del sistema en estudio.

^d Para mayor detalle sobre el desarrollo y cálculos de isotermas de adsorción, vea referencia (21) pag. 15.

2.2.2 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA Y DE MASA EN CATALIZADORES POROSOS

Independientemente de la actividad de una partícula catalítica su efectividad depende de si los reactivos llegan de manera adecuada a la superficie. La transferencia de reactivos hacia la superficie requiere de una fuerza que los impulse, en este caso, es la diferencia de concentraciones, las características de esta diferencia dependen de la velocidad del fluido cerca de la partícula, de las propiedades físicas del fluido, de la velocidad de la reacción química en el catalizador, esto es, depende del coeficiente de transferencia de masa y la constante de velocidad de la reacción catalizada.

Lo anterior sugiere que existirá una diferencia de temperatura entre el fluido y la superficie del catalizador, el valor de esta diferencia dependerá del coeficiente de transferencia de calor entre el fluido y la superficie del catalizador, de la constante de velocidad y del calor de reacción.

Si la reacción es endotérmica, la temperatura de la superficie del catalizador será menor que la del fluido y la velocidad que presente será inferior a la correspondiente a la temperatura del fluido. En el caso de que la reacción sea exotérmica la superficie del catalizador tendrá una temperatura superior a la del fluido y la velocidad puede ser mayor o menor que la correspondiente a las condiciones del fluido, aumentando cuando la temperatura se eleva y disminuyendo cuando se reduce la concentración de reactivos.

Las resistencias a la transferencia de masa y de energía se complementan entre sí. (14)



Figura 2.4: Perfiles externos de Concentración y Temperatura para reacciones catalíticas (14)*

* A estos procesos se les llama externos pues están completamente separados de la reacción, pero en serie con ella.

2.2.2.1 EFECTOS DE LOS GRADIENTES DE TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN

En los catalizadores porosos, la reacción y la transferencia de masa y energía se efectúan en el mismo lugar, el interior de la partícula catalítica (17)

Los coeficientes de transferencia de calor y de masa entre el fluido y el catalizador dependen del fluido, de la distribución geométrica de las partículas y de la manera como el fluido y el catalizador se ponen en contacto, es decir, dependen del tipo de reactor. Los coeficientes de los reactores de lecho empacado donde las partículas están fijas, son diferentes de los coeficientes que presenta un reactor de lecho fluidizado donde las partículas se mantienen en movimiento (27)

Lo anterior se va a tratar de manera más específica y para cada uno de los reactores catalíticos heterogéneos, ya que la manera y forma en que se analizan estos es diferente y van a depender de los gradientes que existan en el proceso

Tanto en la transferencia de masa como la de calor se presentan diferentes gradientes, estos son

a) **Interno** (Intrapartícula, dentro del catalizador)

b) **Externo** (Interfase, entre la partícula y el fluido)².

² Existen otros tipos de gradientes en los reactores heterogéneos, pero estos dependen del tipo de reactor en estudio. El análisis y procedimiento de estudio de estos gradientes ve más allá del alcance de este trabajo, no obstante se recomienda dirigirse a fuentes específicas de cada reactor, vea la lista de referencias.

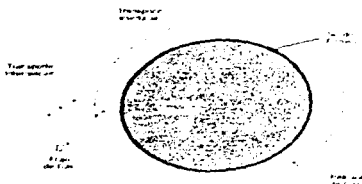
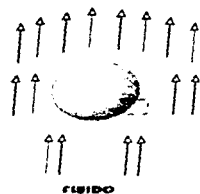


Figura 2.5: Los gradientes y las interfaces en un catalizador poroso (28)

Estos gradientes interactúan de una manera compleja. El grado de divergencia de la identidad normalmente se expresa como el factor de efectividad $[\eta]$ (sección 2.2.3) recordando, se definirá como la relación de la velocidad de reacción real y la que aparecería si toda la superficie del interior de la partícula del catalizador estuviera expuesta a la misma concentración y temperatura de los reactivos y productos existentes en el fluido

Para situaciones ideales η se aproxima a la unidad; en condiciones isotérmicas η decrece y cuando las limitaciones difusionales se hacen importantes, con reacciones altamente exotérmicas η excede la unidad.

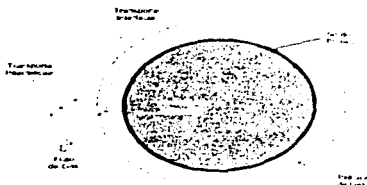
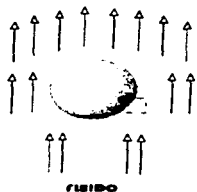


Figura 2.5: Los gradientes y las interfaces en un catalizador poroso (28)

Estos gradientes interactúan de una manera compleja. El grado de divergencia de la identidad normalmente se expresa como el factor de efectividad (η) (sección 2.2.3) recordando, se definirá como la relación de la velocidad de reacción real y la que aparecería si toda la superficie del interior de la partícula del catalizador estuviera expuesta a la misma concentración y temperatura de los reactivos y productos existentes en el fluido

Para situaciones ideales η se aproxima a la unidad, en condiciones isotérmicas η decrece y cuando las limitaciones difusionales se hacen importantes, con reacciones altamente exotérmicas η excede la unidad

◆ *Gradiente intrapartícula*

La resistencia a la transferencia de calor incrementa la velocidad total de reacciones exotérmicas y la disminuye para reacciones endotérmicas. Sin embargo, las características físicas del catalizador son tales que el gradiente de concentración tiene mayor influencia que el gradiente de temperatura (28)

Cuando la conducción de calor intrapartícula es menor comparando con la velocidad de generación de calor, se puede crear un gradiente de temperatura y si es significativo afectará la velocidad de reacción

La máxima temperatura posible dentro de una partícula ha sido estimada por Carberry (5,29)

$$T_M = T_s + \left[(-\Delta H) D_{eff} / K_s \right] C \quad (2.24)$$

Donde:

T_M = Temperatura Máxima del catalizador. [K]

T_s = Temperatura de Superficie [K]

(ΔH) = Calor de Reacción [Cal/g mol]

K_s = Conductividad Térmica de la Partícula [Cal/s cm °C]

D_{eff} = Difusividad Efectiva del componente i [cm²/s]

C_i = Concentración del componente i

También Carberry desarrollo un criterio por el cual se puede evaluar la magnitud del gradiente de temperatura dentro de catalizador para una reacción específica

$$\alpha = -(C_p / T_p) \times (\Delta H / K_p) \times (D_{p,r}) \times (E / RT_p^2) \quad (2.25)$$

Donde

T_p = Temperatura del Fluido [K]

E = Energía de Activación de Arrhenius [Cal/g mol]

R = Constante de los Gases [Cal/g mol K]

Si $\alpha < 1$ no existe un gradiente de temperatura significativo

Carberry y otros determinaron que

1. La mayor resistencia a la transferencia de masa ocurre dentro del catalizador
2. La mayor resistencia a la transferencia de calor toma lugar a través de la película de gas externo y
3. Las partículas esencialmente operan en condiciones isotérmicas, aún cuando las reacciones sean rápidas y altamente exotérmicas

◆ **Gradiente Externo**

El fluido que pasa sobre la superficie de una partícula de catalizador desarrolla una capa límite en la cual la velocidad paralela a la superficie varía rápidamente en una distancia normal al flujo muy corta. La velocidad en la superficie se considera cero y se aproxima a la velocidad del fluido en un plano cercano a la superficie (normalmente, menor a un milímetro). Los reactivos y productos se mezclan en el fluido y la rapidez con que son transportados depende de la naturaleza del flujo (9)

Ha sido necesario desarrollar correlaciones de datos semiempíricas sobre la transferencia entre las partículas y el fluido debido a lo complejo de los sistemas. (9)

Los datos se expresan en términos de un coeficiente de transferencia de masa k_c , definido por

$$N = k_c (C_s - C_\infty) \quad] \text{ g} \cdot \text{mol} / \text{seg} \cdot \text{cm}^2 \quad (2.26)$$

donde N es el flux difusional de la sustancia en cuestión, desde el fluido a la superficie del sólido, C_s es la concentración en la superficie y C_∞ es la concentración en el fluido. Para sistemas en fase gas la diferencia se toma en presiones parciales de la sustancia difundiendo y se define K_G por

$$N = K_G (p_s - p_\infty) \quad (2.27)$$

Donde $K_G = k_c/RT$

Los coeficientes pueden correlacionarse en términos de un análisis adimensional que describa las condiciones del flujo. Para la transferencia de masa se emplea el número de Sherwood

$$N_{Sh} = \frac{k_c d_p}{D_m} = f(N_{Re}, N_{Sc}) \quad (2.28)$$

$$= \frac{\text{Difusividad Masica}}{\text{Difusividad Molecular}}$$

$$N_{Re} = \frac{d_p G}{\mu}$$

$$\frac{\text{Fuerzas Inerciales}}{\text{Fuerzas Viscosas}}$$

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_m}$$

$$\frac{\text{Viscosidad Cinematica}}{\text{Difusividad Molecular}}$$

Donde μ y ρ son la viscosidad y la densidad del fluido D_m el coeficiente de difusión molecular para las especies difundiendo y G es la velocidad másica del fluido (g/seg cm^2 de la sección transversal al sentido de flujo). d_p es el diámetro o "diámetro equivalente" de las partículas de catalizador, para esferas representa su diámetro, para cilindros es (tomando x y d_c como la longitud y el diámetro del cilindro respectivamente)

$$d_p = (d_c x + \frac{1}{2} d_c^2)^{1/3} \quad (2.29)$$

Si el rendimiento de un reactor se estima a partir de k_1 y K_1 , es necesario conocer el área superficial total de la partícula, esto se puede conocer determinandola experimentalmente, para esferas y cilindros en la siguiente tabla se muestran algunos

| d_p | | % de espacio vacío | | |
|-------|---------|--|------|------|
| | | (100i.) | | |
| (cm) | (pulg.) | 30 | 40 | 50 |
| | | Valores de a (cm^2/cm^3) | | |
| 1.27 | 0.5 | 3.31 | 2.8 | 2.36 |
| 1.016 | 0.4 | 4.12 | 3.53 | 2.95 |
| 0.763 | 0.3 | 5.50 | 4.71 | 3.93 |
| 0.508 | 0.2 | 8.25 | 7.07 | 5.9 |
| 0.254 | 0.1 | 16.5 | 14.2 | 11.8 |
| 0.127 | 0.05 | 33.0 | 28.3 | 23.6 |

*Multiplique los valores del área (a) por 30.5 para convertir a ft^2/ft^3

Tabla 2.2: Superficie de esferas y cilindros en lechos fijos. Tomado de Sherwood T. K. & R. L. Pigford *Adsorption and Extraction* McGraw - Hill USA 1952

Chilton Y Colburn en 1934, sugirieron la siguiente relación como base para la correlación de datos:

$$\frac{k_c D^2}{G} N_{Sc}^2 = f(N_{Re}) \quad (2.30)$$

Para mezclas de gases (con tendencia a comportamiento ideal) $C = \frac{P}{RT}$ se obtiene

$$\frac{K_c P}{G_M} N_{Sc}^2 = f(N_{Re}) \quad (2.31)$$

Aquí P es la presión total y G_M la velocidad molar (moles de mezcla/seg cm^2 de la sección transversal total).

El grupo del lado izquierdo se simboliza por j_D , empleado ampliamente para representar diferentes sistemas que involucran varias geometrías y condiciones de flujo.

$$j_D = \frac{k_c D^2}{G} N_{Sc}^2 = \frac{K_c P}{G_M} N_{Sc}^2 \quad (2.32)$$

O

$$j_D = \frac{k_c D^2}{G} \left(\frac{\mu}{\rho D_{m,12}} \right)^{2/3} \quad (2.33)$$

Se han llevado a cabo un sin número de estudios de transferencia de masa en gas y líquidos, estos relacionan j_D o $1/j_D$ con el número de Reynolds (ν representa los espacios vacíos como una fracción del volumen total del lecho).

No obstante, las correlaciones desarrolladas no siempre son comparables debido a las diferencias de los métodos experimentales y algunas a veces, a las mediciones incompletas de las variables involucradas (35) Algunas correlaciones se han difundido y se presentan algunas en los siguientes párrafos

~ Thodos y Petrovic recomiendan, para $3 < N_{Re} < 2000$ la siguiente correlación

$$j_D = \frac{0.357}{N_{Re}^{0.55}} \quad (\text{gases}) \quad (2.34)$$

~ Wilson y Geankoplis reportaron las siguientes correlaciones para líquidos en lechos fijos:

$55 < N_{Re} < 1500$ y μ : entre 0.35 y 0.75

$$j_D = \frac{0.25}{N_{Re}^{0.55}} \quad (2.35)$$

Para $0.0016 < N_{Re} < 55$

$$j_D = \frac{1.09}{N_{Re}^{0.37}} \quad (2.36)$$

~ Dwivedi y Upadhyay propusieron para números de Reynolds mayores a 10, la siguiente correlación:

$$j_D = \frac{0.458}{N_{Re}^{0.407}} \quad (2.37)$$

— Para la transferencia de masa y calor para un flujo alrededor de una partícula esférica, Ranz & Marshall (masa) y Frössling (calor) propusieron las siguientes ecuaciones

$$N_{Nu} = 2 + 0.6 N_{Re}^{1/2} N_{Sc}^{1/3} \quad \text{Calor} \quad (2.38)$$

$$N_{Sc} = 2 + 0.6 N_{Re}^{1/2} N_{Sc}^{1/3} \quad \text{Masa} \quad (2.39)$$

Estas correlaciones se pueden emplear en un rango amplio de números de Reynolds.

— Chu, Kati y Wetteroth desarrollaron las siguientes correlaciones para transferencia de masa (36). Estas correlaciones son útiles para sistemas gas-sólido y líquido-sólido, para casos de lecho fijo y lecho fluidizado. En un rango del número de Schmidt (N_{Sc}) de 0.6 a 1400 y un número de Reynolds modificado (\bar{N}_{Re}) de 1 a 10000 y se pueden aplicar a partículas esféricas y cilíndricas

$$J_D = 5.7(\bar{N}_{Re})^{0.76} \quad \text{Para } 0 < \bar{N}_{Re} < 30$$

$$J_D = 1.77(\bar{N}_{Re})^{0.44} \quad \text{Para } 30 < \bar{N}_{Re} < 10000$$

Ec's 2.40

Donde el número de Reynolds modificado (\bar{N}_{Re}) es igual a $\frac{D_p u \rho_f}{\mu_f (1 - \epsilon)}$

u es la velocidad superficial del fluido, ρ_f y μ_f es la densidad y viscosidad del fluido.

Para partículas de forma irregular en un rango de (\bar{N}_{Re})/ ϕ^* entre 20 y 10000 es:

$$J_D = 2.05 \phi^* \left(\frac{\bar{N}_{Re}}{\phi^*} \right)^{0.468} \quad (2.41)$$

Donde ϕ' se refiere al factor de forma empírico y mide la relación de las áreas específicas efectivas de partículas no esféricas y esféricas (35)

Para profundizar en la transferencia de masa en lechos empacados vea Carberry, Yen y Bradshaw & Benett *

◆ **Transferencia de Calor**

La transferencia de calor y de masa (entre el sólido y el fluido) se realiza mediante un mecanismo similar, por lo que los datos de transferencia de calor se correlacionan de la misma manera

$$J_H = \frac{h}{C_p G} N_{Pr}^2$$

$$h = \frac{q}{T_s - T_o}$$

$$N_{Pr} = \frac{C_p \mu}{k}$$

Donde h es el coeficiente de calor de transferencia de calor, q es el flujo de calor (por unidad de área superficial), C_p es la capacidad de calor por unidad de masa de fluido, N_{Pr} es el número de Prandtl, T_s es la temperatura en la superficie del catalizador, T_o es la temperatura del fluido y k es la conductividad térmica

Para muchas geometrías J_H es aproximadamente igual a J_D , los valores J_D y J_H se pueden determinar simultáneamente e independiente del sistema reaccionante. La relación entre las diferencias de temperatura y de concentración entre el fluido y la superficie del catalizador, se establece combinando las correlaciones para k_c y h . de esta forma, un balance de energía en la partícula de catalizador requiere que, en condiciones estables, se tenga

$$k_c (C_o - C_s) \cdot \Delta H = h (T_s - T_o) \quad (2.42)$$

* Carberry J. J. A. I. Ch. E. J. 6, 460 (1960)

Bradshaw R. D. & C. O. Benett A. I. Ch. E. J. 7, 48 (1961) Yeh, G. C. J. Chem. Eng. Data. 6, 526 (1961)

Empleando la ecuaciones que definen a j_D y j_H , se obtiene:

$$T_s - T_0 = (C_0 - C_s) \frac{-\Delta H}{j C_p} \left(\frac{C_p \mu k}{\mu j D_m} \right)^{1/3} \left(\frac{j_D}{j_H} \right) \quad (2.43)$$

Esta ecuación enfatiza el hecho de que, si el calor de reacción (ΔH) es de consideración, las limitaciones a la transferencia de masa serán pequeñas, es decir, existe menor resistencia a la difusión. Por otro lado, la resistencia a la transferencia de calor puede causar, por lo general, significativos efectos sobre la reacción.

En conclusión, los parámetros más importantes considerados en el análisis de mecanismos térmicos, son los siguientes:

- El calor de reacción, ΔH
- La energía de activación de la reacción E
- La concentración de reactivo (s) en la superficie C_s
- La conductividad térmica efectiva k_{eff}
- La temperatura de la superficie
- La difusividad del reactivo (s) en el medio poroso D_{eff}

Para realizar un análisis más completo de este tipo de sistema se emplean dos números adimensionales que agrupan los parámetros anteriores:

$$\beta_1 = \frac{C_s (-\Delta H) D_{eff}}{k_{eff} T_s} \quad \text{Número de Prater}$$

$$\beta_2 = \frac{E}{RT_s} \quad \text{Número de Arrhenius}$$

R = Constante de gas ideal.

Los rangos de variación de β_1 y β_2 son los siguientes

Reacciones Endotérmicas

$$-0.8 < \beta_1 < 0.8 \\ 10 < \beta_2 < 40$$

Reacciones Exotérmicas

Estos parámetros se emplean en el cálculo del factor de efectividad η para reacción no isotérmicas ([9] pag 167)

Para reacciones altamente exotérmicas se recomienda la utilización de reactores recirculantes. Ya que un incremento en la velocidad lineal del gas a través del lecho incrementa los coeficientes de transferencia de calor y de masa proporcionalmente. Si se tiene una diferencia de concentración pequeña entre el sólido y el fluido, este aumento tendrá un pequeño efecto sobre la concentración en la superficie. El aumento de la velocidad del fluido reduce la temperatura del catalizador acercándola a la del fluido.

Si la velocidad global de la reacción está limitada por la difusión de tal forma que la diferencia de concentraciones entre la superficie y el fluido sea apreciable, es posible que se presenten diferencias de temperaturas importantes, como consecuencia, la transferencia de calor externa afectará la velocidad total aún cuando la transferencia de masa sea insignificante (14)

Por otro lado, los reactores de lecho fluidizado presentan diferentes características a las expuestas, por ejemplo, una característica importante es la casi total uniformidad de la temperatura que se alcanza en todo el reactor, debido principalmente al mezclado y al tamaño de partícula que es menor y presenta una gran área para la transferencia de masa y de calor por unidad de masa de catalizador. (14) Por consiguiente también la diferencia de concentraciones al igual que la de temperaturas, por lo general es insignificante. Los coeficientes de transferencia de calor y de masa son menores que los de lecho fijo, por lo tanto, los efectos externos de concentración y temperatura no son importantes en el diseño de reactores de lecho fluidizado.

— Chu y coparticipes propusieron la siguiente relación basados en los factores j .

$$j_D = 0.74 + 177 \left(\frac{d_p G}{\mu(1 - \epsilon_B)} \right)^{0.44} \quad (2.44)$$

para $30 < d_p G / \mu(1 - \epsilon_B) < 5000$

Donde ϵ_B es la fracción de espacios vacíos en el lecho, G es la velocidad superficial de masa y d_p el diámetro de partícula, j_D y j_M se definen igual que en las ecuaciones anteriores en función de los números de Sherwood y Prantl respectivamente. La correlación anterior está basada tanto para sistemas líquido - sólido como gas - sólido (14)

— Katterring, Manderfield y Smith Sugirieron la siguiente ecuación empírica para sistemas fluidizados de gas

$$\frac{hd_c}{k} = 0.0135 N_{Re}^{1/2} \quad (2.45)$$

Donde k es la conductividad térmica del gas, $9 < N_{Re} < 55$, la definición del número de Reynolds es la misma que para lecho fijo ($d_p G / \mu$). También se puede expresar como:

$$j_M = 0.0135 \left(\frac{N_{Re}}{N_{Sc}} \right)^{1/2} \quad (2.46)$$

Para un análisis más profundo de reactores de lecho fluidizado consulte las referencias 9, 14, 15

2.2.2.2 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN CATALIZADORES POROSOS

Las conductividad térmica de los catalizadores sólidos porosos son muy bajas, por lo que se puede observar gradientes de temperatura intrapartícula considerables, lo que afecta la velocidad total. La conductividad térmica efectiva se define como la energía transferida por unidad de área total de la partícula (perpendicular a la transferencia), la ecuación es

$$q_{eff} = -k_{eff} \frac{dT}{dx} \quad (2.47)$$

Donde q_{eff} es la velocidad de transferencia de energía por unidad de área total

Los bajos valores de la conductividad térmica k_{eff} se atribuyen a

- Al gran número de espacios vacíos que limitan la transferencia
- La trayectoria a través de la fase sólida tiene una considerable resistencia térmica (especialmente las partículas hechas por compactación de material microporoso).
- Los puntos de contacto entre las partículas microporosas son regiones de alta resistencia.

La conductividad térmica k_{eff} depende fuertemente de la fracción de espacios vacíos, aumentando a medida de que ϵ disminuye. Se ve también afectada por la presión y las características del fluido (14)

- ↪ *En líquidos*. La presión no tiene efecto sobre la conductividad térmica, en este caso tiene la misma magnitud que el líquido
- ↪ *En gases*. A presiones bajas, la conducción por medio de moléculas libres controla la transferencia de energía, en este caso k_{eff} aumenta con la presión. A presiones mayores k_{eff} es independiente de la presión.

Cuando se presentan gradientes de temperatura en las partículas, se puede relacionar la conductividad térmica $k_{p,n}$ y la difusividad efectiva $D_{p,n}$ de manera que se puedan conocer los efectos de los gradientes de concentración y temperatura, a partir del conocimiento de estos parámetros

Todavía no es posible predecir con precisión $k_{p,n}$ a partir de las propiedades del sólido y el líquido. No obstante, Woodside* propone un enfoque aproximado considerando a la conductividad térmica $k_{p,n}$ como una función de la fracción de espacio vacío y la conductividad térmica del fluido y del sólido, k_f y k_s , esto es

$$k_{p,n} = k_s \left(\frac{k_f}{k_s} \right)^{\epsilon} \quad (2.48)$$

Esta ecuación predice razonablemente $k_{p,n}$ ya que el intervalo de valores es pequeño. En condiciones estables, el flux difusional de reactivos que atraviesa la capa superficial es igual a la velocidad de reacción dentro de la superficie, por tanto, el calor desprendido (o consumido) por la reacción debe ser transferido a través de la misma capa. Así que

$$D_{p,n} \frac{dC}{dx} = \Delta H \cdot k_{p,n} \frac{dT}{dx} \quad (2.49)$$

Integrando,

$$\Delta T = T - T_s = \frac{(-\Delta H)(D_{p,n})}{k_{p,n}} (C_s - C) \quad (2.50)$$

Donde T es la temperatura en cualquier punto dentro de la partícula, C es la concentración en el mismo punto, T_s y C_s son la temperatura y concentración en la superficie, ΔH es el cambio de entalpia de la reacción. Prater² valido esta ecuación para todas las cinéticas de reacción y para cualquier geometría de partícula.

* W. Woodside & J. H. Mesamer, *J. Appl. Phys.* 32: 1658 (1961)
² Prater, *C. D. Chem. Eng. Sci.* 8: 284 (1958)

2.3 CINÉTICA QUÍMICA EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

El estudio cinético detallado de la reacción de interés es la manera tradicional de entender, aún de manera indirecta, su mecanismo (1)

Cuando se tiene una reacción que se va a llevar a cabo sobre la superficie de un sólido poroso, lo que es necesario para que se realice la reacción es, primero, que los reactivos sean transportados hacia la superficie del sólido, y entonces difundirse a través de los poros del sólido hacia los centros o lugares activos, donde al menos un reactivo será adsorbido químicamente sobre la superficie del sólido. Posteriormente, la reacción se realiza entre las especies adsorbidas químicamente o entre éstas y otras que fueron adsorbidas físicamente o que colisionen con las especies adsorbidas químicamente desde el fluido. Después de la reacción los productos son desorbidos y se difunden a través de los poros del catalizador hacia el fluido global.

2.3.1 REACCIÓN Y DIFUSIÓN EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Cuando una reacción se realiza simultáneamente con la transferencia de masa dentro del poro, se establece un gradiente de concentración y otro de temperatura con lo que las superficies interiores tendrán concentraciones de reactivos y temperaturas diferentes que las externas.

Satterfield indica que la energía de activación aparente, la selectividad, entre otras dependen de la magnitud de estos gradientes (9)

La velocidad promedio de una reacción que se efectúa en una partícula de catalizador es menor que la que se observaría si no existieran limitaciones de transferencia de masa y de calor (9)

En esta sección se analizará cuantitativamente los factores que determinan la efectividad de los catalizadores. La magnitud del factor de efectividad, η (desde 0 a 1) indica la importancia de las limitaciones de difusión y reacción. (secc. 2.2 1.3)

El desarrollo teórico consiste del desarrollo de las ecuaciones matemáticas para la reacción química y la transferencia de masa simultáneas

Considere una partícula de catalizador esférica de radio R y se realiza un balance molar en estado permanente de una especie A que entra sale y reacciona en la capa esférica de radio interno r y radio externo $r + \Delta r$ como se muestra en la siguiente figura

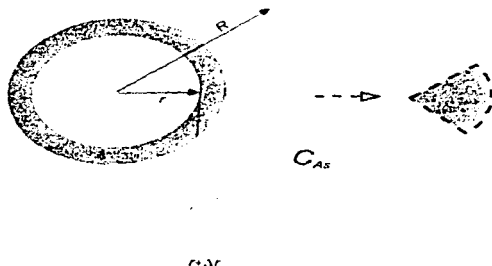


Figura 2.6: Balance molar en una partícula esférica (3, 9)

Para el análisis se consideran las siguientes suposiciones

- 1 La estructura de la partícula es esférica e isotérmica
- 2 La difusión dentro de la estructura del poro se puede representar por la primera Ley de Fick y un Coeficiente Efectivo constante
- 3 Se realiza el balance con respecto a la especie A
- 4 Condiciones estables

El "flux" de A se considera positivo en la dirección en la que se incrementa, pero como en realidad el "flux" de A entra, se consideraran valores negativos, indicando que el "flux" esta en dirección del decremento de r

El área total en la que se realiza el balance considera sólido y vacíos siendo normal al "flux" molar

$$\text{Veloc. de A entrando a } r = W_{A,r} \cdot \text{Area} = W_{A,r} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

$$\text{Veloc. A de salida de } (r + \Delta r) = W_{A,r+\Delta r} \cdot \text{Area} = W_{A,r+\Delta r} \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r + \Delta r)^2$$

$$\left\{ \frac{\text{Veloc. de Generacion de A en una capa } \Delta V}{\text{Unidad de Area Sup}} \right\} = \left[\frac{\text{Veloc. de reaccion}}{\text{Unidad de Area Sup}} \right] \cdot \left[\frac{\text{Superficie Interna}}{\text{Unidad de Volumen del Catalizador}} \right] \cdot [\text{Vol. Capa}]$$

$$= r_p \cdot S_v = 4 \cdot \pi \cdot r_m \cdot \Delta V$$

Donde r_m es el radio medio entre r y $r + \Delta r$, y se utiliza para aproximar el volumen ΔV de la capa

El balance molar es:

$$(\text{entra a } r) - (\text{salida de } r + \Delta r) + (\text{generacion dentro de } \Delta r) = 0$$

$$(W_A + 4 \cdot \pi r^2) - (W_A + 4 \cdot \pi r^2 + \Delta W_A) + (r_A \cdot S_V + 4 \cdot \pi r_m^2 \Delta r) = 0$$

Dividiendo entre $(-4 \pi \Delta r)$ y tomando el limite de Δr tendiendo a cero se obtiene

$$\frac{d(W_A + 4 \cdot \pi r^2)}{dr} = -r_A S_V = 0 \quad (2.51)$$

expresando la superficie interna del catalizador, en términos de S_a , la superficie interna por unidad de masa es

$$S_a = \frac{S_V}{\rho_p} = \frac{m^2}{g \text{ cat}} \quad (2.52)$$

donde ρ_p es la densidad de la partícula. La velocidad de reacción por unidad de masa del catalizador $-r_A'$, y la velocidad de reacción por unidad de superficie se relacionan de la siguiente manera:

$$-r_A' = -r_A S_a \quad (2.53)$$

Suponiendo que la reacción en la superficie es de orden n dentro de la partícula

$$-r_A' = k_n C_A^n \quad (2.54)$$

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

La ecuación del "flux" de masa es:

$$W_A = -D_{eA} \frac{dC_A}{dr} \quad (2.55)$$

sustituyendo las ecuaciones 2.51, 2.52, 2.53, 2.54 en la ecuación diferencial 2.55 se tiene:

$$\left[r^2 \left(\frac{dC_A}{dr} \right) \right]' - r^2 S_0 k_A C_A^n = 0 \quad (2.56)$$

diferenciando el primer término y dividiendo todo por $-r^2$ se tiene

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) - \frac{S_0 k_A C_A^n}{D_{eA}} = 0 \quad (2.57)$$

Las condiciones a la frontera son

$$C_A \text{ es finito en } r=0$$

$$C_A = C_{As} \text{ en } r=R$$

Es decir, $\frac{dC_A}{dr} = 0$: no existen gradientes de concentración en el interior del catalizador

En la superficie externa la concentración es C_{As}

Definiendo φ y λ como variables adimensionales del siguiente modo:

$$\varphi = \frac{C_A}{C_{As}}$$

$$\lambda = \frac{r}{R}$$

Las condiciones a la frontera se convierten en

$$\begin{aligned} \eta = \frac{C_A}{C_{A_s}} &= 1 & \lambda &= 1 \\ \text{y} & & & \\ \frac{d\eta}{dr} &= 0 & \lambda &= 1 \end{aligned}$$

Reescribiendo la ecuación (2.55)

$$W_A = -D_{eff} \frac{dC_A}{dr}$$

en forma adimensional, usando la regla de la cadena

$$\frac{dC_A}{dr} = \left(\frac{dC_A}{d\lambda} \right) \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d\eta}{d\lambda} \left(\frac{dC_A}{d\eta} \right) \frac{d\lambda}{dr} \quad (2.58)$$

Empleando las nuevas condiciones a la frontera, se obtiene:

$$\frac{dC_A}{d\eta} = C_{A_s} \quad \text{y} \quad \frac{d\lambda}{dr} = \frac{1}{R}$$

de la ecuación del gradiente de concentración

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{d\eta}{d\lambda} \frac{C_{A_s}}{R} \quad (2.59)$$

La ecuación del "flux" en términos de variables adimensionales es:

$$W_{A_s} = -D_{eff} \frac{dC_A}{dr} = -\frac{D_{eff} C_{A_s}}{R} \left(\frac{d\eta}{d\lambda} \right) \quad (2.60)$$

Asumiendo que se tienen condiciones permanentes, la cantidad de A que entra en la superficie externa reacciona completamente en el interior del catalizador. Por lo tanto, la velocidad de reacción global es igual al flujo molar de A que entra. La velocidad de reacción (de consumo) de A, M_A , se obtiene multiplicando el "flux" molar en la superficie por el área superficial del catalizador, $4\pi R^2$:

$$M_A = -4\pi R^2 W_{A_s}|_{r=R} = -4\pi R D_{eA} C_{A_s} \left. \frac{d\eta}{dr} \right|_{r=R} \quad (2.61)$$

Para determinar la velocidad de reacción global es necesario convertir a variables adimensionales la segunda derivada de C_A

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{d\eta}{d\lambda} \frac{C_{A_s}}{R} \right) \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d^2 \eta}{d\lambda^2} \left(\frac{C_{A_s}}{R^2} \right) \quad (2.62)$$

Dividiendo por C_{A_s}/R^2 , la ecuación en forma adimensional queda

$$\frac{d^2 \eta}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\eta}{d\lambda} - \frac{k_n R^2 S_v C_{A_s}^{n-1}}{D_{eA}} \eta^n = 0 \quad (2.63)$$

Ordenando,

$$\frac{d^2 \eta}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\eta}{d\lambda} - \Phi_n^2 \eta^n = 0 \quad (2.64)$$

Donde:

$$\Phi_n^2 = \frac{k_n R^2 S_v C_{A_s}^{n-1}}{D_{eA}}$$

La raíz cuadrada de Φ_n^2 es el Modulo de Thiele y está es la medida de la relación de la velocidad de reacción en la superficie y la velocidad de difusión a través de la partícula. Es decir,

$$\Phi_n^2 = \frac{k_n R^2 S_p C_{A_s}^{n-1}}{D_{e,n}} = \frac{k_n R S_p C_{A_s}^{n-1}}{D_{e,n} [(C_{A_s} - 0) R]} = \frac{\text{Veloc. de Reac}}{\text{Veloc. de Dif}} \quad (2.65)$$

Cuando el Modulo de Thiele es grande, la difusión limita la velocidad total de la reacción, cuando Φ_n es pequeño la velocidad de reacción es la limitante (3)

Considerando una reacción de primer orden, la ecuación diferencial se tendrá:

$$\frac{d^2 \eta}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\eta}{d\lambda} - \Phi_1^2 \eta = 0 \quad (2.66)$$

Donde

$$\Phi_1 = R \sqrt{\frac{k_1 S_p}{D_{e,p}}} = R \sqrt{\frac{k_1 r_p S_p}{D_{e,p}}} \quad (2.67)$$

Esta ecuación se puede resolver mediante la transformación $y = \eta \lambda$.

$$\frac{dy}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{dy}{d\lambda} \right) - \frac{y}{\lambda^2}$$

$$\frac{d^2 y}{d\lambda^2} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{d^2 y}{d\lambda^2} \right) - \frac{2}{\lambda^2} \left(\frac{dy}{d\lambda} \right) + \frac{2y}{\lambda^3}$$

Con esto se tiene:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - \Phi_1^2 y = 0 \quad (2.68)$$

Resolviendo esta ecuación*, se tiene

$$y = A_1 \cosh \Phi_1 \lambda + \sinh \Phi_1 \lambda.$$

En términos de φ . . .

$$\varphi = \frac{A_1}{\lambda} \cosh \Phi_1 \lambda + \frac{B_1}{\lambda} \sinh \Phi_1 \lambda.$$

A_1 y B_1 son constantes que se evalúan con ayuda de las condiciones a la frontera, cuando $\lambda=0$ $\cosh \Phi_1 \lambda$ tiende a 1, $1/\lambda$ tiende a infinito y $\sinh \Phi_1 \lambda$ tiende a cero

Debido a que se requiere que φ sea finito en el centro A_1 debe ser cero. Evaluando B_1 ($\varphi=1$ y $\lambda=1$) el perfil de concentración es

$$\varphi = \frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\sinh \Phi_1 \lambda}{\sinh \Phi_1} \right) \quad (2.69)$$

Unos perfiles se muestran en la siguiente figura, para diferentes valores del modulo de Thiele.

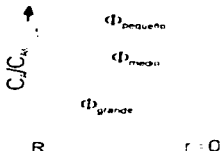


Figura 2.7: Perfil de concentración en un catalizador esférico (3)

* La solución de este tipo de ecuaciones se puede encontrar en *Differential Equations* de F. Ayres U. S. A. 1952. Entre otros.

◆ Factor de Efectividad Interno

El factor de efectividad (variando desde 0 a 1) indica la importancia relativa de las limitaciones de la difusión y de la reacción

A partir de la definición del factor de Efectividad dada anteriormente, se desarrollará una expresión que relacione el Módulo de Thiele y este factor

Si la superficie total de una partícula de catalizador estuviera expuesta a la concentración de la superficie externa C_{A_s} , la velocidad sería

$$\begin{aligned} \text{Veloc} &= (\text{Veloc por Unidad de Área})(\text{Área Superficial}) \\ &= (\text{Veloc por Unidad de Área}) \left\{ \frac{\text{Área superficial}}{\text{Masa de Catalizador}} \right\} (\text{Masa de Catalizador}) \\ &= (k_1 C_{A_s})(S_p) \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p \right) = -r_{A_s} (\text{Masa de Catalizador}) \end{aligned}$$

El subíndice s indica que se está realizando el análisis a las condiciones de la superficie del catalizador.

La velocidad real de reacción es la velocidad a la cual los reactivos se difunden hacia la superficie externa. Es decir,

$$M_A = 4\pi R D_{eA} C_{A_s} \left. \frac{d\eta}{d\lambda} \right|_{\lambda=R} \quad (2.70)$$

haciendo la derivada de la función que define a η (la relación de concentraciones) con respecto a λ (relación de radios) y evaluando en $\lambda=R$

$$\left. \frac{d\eta}{d\lambda} \right|_{\lambda=R} = \left(\frac{\Phi_1 \cosh \lambda_1 \Phi_1}{\lambda_1 \sinh \Phi_1} - \frac{1}{\lambda_1^2} \frac{\sinh \lambda_1 \Phi_1}{\sinh \Phi_1} \right)_{\lambda=R} = \Phi_1 \coth \Phi_1 - 1 \quad (2.71)$$

Sustituyendo la ec. (2.71) en la ecuación (2.70)

$$M_A = 4\pi R D_{eA} C_{A_s} (\Phi_1 \coth \Phi_1 - 1) \quad (2.72)$$

Ordenando las ecuaciones anteriores en la ecuación de la definición del factor de efectividad se tiene

$$\eta = \frac{M_A}{r_{A_s} (\text{masa cat})} = \frac{4\pi R D_{eA} C_{A_s}}{k_1 S_p \rho_p} \frac{(\Phi_1 \coth \Phi_1 - 1)}{\frac{4}{3} \pi R^3} \\ = \frac{3}{k_1 S_p \rho_p R^2} \frac{D_{eA}}{D_{eA}} (\Phi_1 \coth \Phi_1 - 1)$$

Entonces:

$$\eta = \frac{3}{\Phi_1^2} (\Phi_1 \coth \Phi_1 - 1) \quad (2.73)$$

Esta ecuación representa el factor de efectividad interno para una partícula esférica y una reacción de primer orden. Este factor se multiplica en las ecuaciones de velocidad vistas en el capítulo 1, para el cálculo de la velocidad del proceso. Para valores de módulo de Thiele grandes, el factor de efectividad se puede calcular mediante:

$$\eta = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \frac{3}{\Phi_n} = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \frac{3}{R} \sqrt{\frac{D_{eA}}{k_n S_p \rho_p}} C_{A_s}^{1-n} \quad (2.74)$$

Para reacciones de orden mayores a uno, el factor de efectividad decrece cuando la concentración se incrementa en la superficie externa del catalizador (n es el orden de reacción)

El análisis anterior aplica en casos isotérmicos, ya que en casos endotérmicos y exotérmicos el factor de efectividad puede ser mayor que uno.

Para determinación de factores de efectividad de reacciones no isotérmicas se recomiendan las referencias 9,30, 31 y 48

El factor de efectividad se puede determinar experimentalmente a partir de la medición de las velocidades de reacción sobre varios tamaños de partícula bajo las mismas condiciones. El factor de efectividad se aproxima a la unidad cuando no existe incremento de la velocidad por unidad de cantidad de catalizador.

Existen diversos criterios para estimar a grosso modo, cual de los pasos de una reacción es el que limita la reacción heterogénea.

~ *Criterio Weisz-Prater para la difusión interna*

Este criterio utiliza los valores obtenidos de la velocidad de reacción para determinar si la difusión interna está limitando la reacción o no. La ecuación es la siguiente:

$$C_{WP} = \frac{r_{A,obs} \cdot l_p^2 R^2}{D_{eff} C_{As}} \quad (2.75)$$

todos los términos de esta ecuación son conocidos o se pueden medir y así calcular C_{WP} . Entonces si $C_{WP} \ll 1$ no hay limitaciones debidas a la difusión y como consecuencia no pueden existir gradientes de concentración dentro de la partícula de catalizador, y cuando $C_{WP} \gg 1$ la difusión limita de manera importante la reacción. (3)

~ *Criterio de Mears para difusión externa*

Al igual que el anterior emplea las medidas de la velocidad de reacción para conocer si la transferencia de masa desde el fluido (gas) hacia la superficie se puede despreciar.

$$\frac{-r_A n_p n R}{k_c C_A} = 0.15 \quad (2.76)$$

Donde n es el orden de reacción, R el radio de la partícula (m), ρ_c es la densidad del catalizador (kg/m^3), C_A es la concentración de reactivo de interés en el fluido (kmol/m^3), k_c es el coeficiente de transferencia de masa (m/s) y $-r_A$ es la velocidad de reacción observada

2.3.2 MODELOS CINÉTICOS

Las correlaciones de datos cinéticos se emplean para el desarrollo de modelos de reacciones específicas que sean capaces de predecir el efecto de los cambios en las condiciones de operación sobre el rendimiento del reactor (1)

Considerando una reacción química específica entre un fluido y un catalizador poroso, para que la reacción se lleve a cabo los reactivos deben, primero, difundirse a través de los poros del sólido hacia los centros catalíticamente activos, al menos una de las especies es quimisorbida sobre la superficie del sólido, posteriormente la reacción se realiza entre las especies quimisorbidas o entre éstas y otras especies que son adsorbidas físicamente o que colisionan directamente desde el fluido. Después de la reacción, los productos son desorbidos y difundidos hacia el exterior del catalizador

Los mecanismos verdaderos de las reacciones no son bien conocidos, aún para reacciones catalíticas simples. Los modelos que se acercan a los datos experimentales son los más rentables, no obstante, la naturaleza compleja de una reacción heterogénea se facilita empleando parámetros ajustados empíricamente, perdiendo justificación teórica. Es decir, cuando una reacción industrial procede de una manera compleja y tiene un mecanismo poco conocido, es conveniente adecuarla a correlaciones empíricas, empleando expresiones de Arrhenius con funciones de potencias de las concentraciones de los reactivos, los exponentes son constantes ajustadas arbitrariamente

Una expresión simple para la velocidad de una reacción catalítica entre A y B es:

$$\text{Veloc.} = \frac{\text{Molec. Reacc.}}{(\text{tiempo} \times \text{área})} = k_0 e^{-E/RT} f(C_A, C_B) \quad (2.77)$$

donde k_0 se considera independiente de la temperatura y la superficie del catalizador.

La función de las concentraciones consiste de funciones simples de potencias

$$f = k_1 e^{-\alpha_1 C_A} C_A^{\alpha_2} C_B^{\alpha_3} \quad (2.78)$$

Para esta expresión, k_0 y E son solo funciones del catalizador y del sistema reaccionante

El término k_0 no tiene significado teórico, los exponentes pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos o cero. Sin embargo, muchas reacciones catalíticas obedecen a una relación simple de este tipo en un rango suficientemente amplio de condiciones que hacen útil la correlación

De forma general:

$$-r = k \prod C_i^{\alpha_i} \quad (2.79)$$

donde α_i se conoce como el orden de reacción

Existe una serie de sistemas reaccionantes en los que las funciones de concentración permanecen constantes, pero E y k_0 cambian. Si el cambio de cada una de las variables anteriores tienen el mismo signo algebraico, se conoce como *compensación*, la velocidad de reacción se ve menos afectada si varían de manera independiente. Y por consecuencia el sistema no seguirá la correlación anterior. El orden de reacción y la energía de activación aparentes varían con temperatura, por lo que se requerirá un modelo cinético diferente.

Para determinar una expresión cinética de reacciones sobre superficies, es decir, como la velocidad de reacción depende de la concentración de los reactivos, se consideran dos grandes grupos

- ✓ Reacciones entre moléculas adsorbidas
- ✓ Reacciones entre moléculas adsorbidas y moléculas no adsorbidas

Para el primer grupo, el modelo más utilizado es el modelo de Langmuir - Hinshelwood ^o

Cuando la reacción es entre moléculas adsorbidas y no adsorbidas lo que no es tan común, (20) se aplica el modelo de Rideal^o que se basa en considerar como paso determinante la difusión de los reactivos ya sea en la fase sólida o en la fase gas

◆ **Modelo de Langmuir - Hinshelwood**

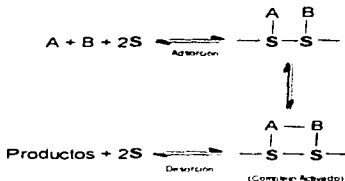
Este modelo retiene las suposiciones del desarrollo de la isoterma de adsorción de Langmuir, además de suponer que el equilibrio de adsorción se establece en todo momento, es decir, se considera que la velocidad de reacción es mucho menor que la velocidad potencial de adsorción o desorción (1, 42) Las concentraciones de las sustancias adsorbidas son, por lo tanto, determinadas por el equilibrio de adsorción de la isoterma de Langmuir Si se presentan dos o más especies, competirán por la adsorción en los centros activos

Se supone que la reacción se realiza entre las especies adsorbidas en el catalizador, si un reactivo se descompone, el proceso podrá ser unimolecular o bimolecular, dependiendo del número de moléculas de producto que se forman por molécula de reactivo y de si los productos son adsorbidos Por ejemplo, para la descomposición simple en la que los productos no son adsorbidos se considera unimolecular.

^o Hinshelwood, C. N. (1940) *Kinetics of the Chemical Change*. Clarendon Press Oxford U.K.
^o Rideal, E. K. Proc. Cambridge Phil. Soc. 35 130 (1939)

Si la reacción se lleva a cabo entre A y B adsorbidos y están inmóviles, éstas se deben adsorber en centros activos cercanos entre sí para que la reacción suceda

Este mecanismo es



Con procedimientos análogos al anterior las expresiones de velocidad se pueden expresar, casi para cualquier tipo de mecanismo postulado (es decir, propuesto), su forma y complejidad depende de las suposiciones tomadas sobre el mecanismo

Para ejemplificar lo anterior se presentan algunos postulados y sus expresiones de velocidad.

✓ **Descomposición:** Se lleva a cabo entre las moléculas de A y los productos no se adsorben.



La velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de moléculas de A adsorbidas, por lo tanto:

$$-r = k[A]_{\text{ads}} \quad (2.80)$$

Como $[A]_{ads}$ es proporcional a la superficie cubierta por las moléculas de A adsorbidas, θ_A se tendrá

$$r = k\theta_A [A] = \frac{\text{moles}}{(\text{tiempo})(\text{Area})} \quad (2.81)$$

El valor de θ_A se determina a partir de la isoterma de Langmuir:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.82)$$

Combinando las ecuaciones 2.81 y 2.82

$$r = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.83)$$

Si el sistema sigue este modelo, la velocidad de reacción será de primer orden con valores suficientemente bajos de P_A . Si P_A se incrementa, el orden de reacción caerá gradualmente y llegará hasta orden cero. De igual manera, la velocidad de reacción será de primer orden si A se adsorbe débilmente (K_A es pequeño) y el orden cero si A es adsorbido fuertemente. Este comportamiento es de hecho, encontrado en un gran número de descomposiciones.

↳ **Descomposición:** Productos adsorbidos



Suponiendo

1. A, B y C están apreciablemente adsorbidos.
2. La velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de moléculas A adsorbidas.
3. No existe disociación de A en la adsorción.
4. La reacción de reversa es despreciable.

Usando la isoterma de Langmuir, la fracción de superficie cubierta por A, B y C se puede derivar de la siguiente manera:

$$K_A [1 - \sum \theta] P_A = K_A \theta_A \quad (2.84)$$

Donde $\sum \theta$ es la fracción de los centros activos cubiertos por A, B y C.

$$\theta_A = K_A P_A [1 - (\theta_A + \theta_B + \theta_C)] = K_A P_A (1 - \sum \theta)$$

$$\theta_B = K_B P_B (1 - \sum \theta)$$

$$\theta_C = K_C P_C (1 - \sum \theta)$$

Ec.'s 2.85

Sumando estas ecuaciones:

$$\sum \theta = (1 - \sum \theta) (K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C) \quad (2.86)$$

Restando 1 en ambos lados de la ecuación 2.86 y ordenando

$$(1 - \sum (i)) = \frac{1}{1 + \{K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C\}} \quad (2.87)$$

Debido a que dos moléculas se forman a partir de una molécula que reacciona, y como se postulo que los productos se adsorben, es necesario que exista un centro activo desocupado adyacente a la molécula que este reaccionando, para acomodar una de las moléculas del producto formado

Aqui se tiene

$$-r = k_{1,2}(1 - \sum (i)) \quad (2.88)$$

Combinando las ecuaciones 2.87 y 2.88

$$-r = \frac{kK_A P_A}{(1 + \{K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C\})^2} \quad (2.89)$$

En el caso de que se presente un material inerte (X) que se adsorba significativamente, el término $K_X P_X$ se adiciona al denominador.

$$-r = \frac{kK_A P_A}{(1 + \{K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_X P_X\})^2} \quad (2.90)$$

↪ **Reacción Bimolecular:**



Se consideran las mismas suposiciones que en el caso anterior, excepto que la velocidad de reacción será proporcional al producto de las concentraciones de las especies A y B adsorbidas. Entonces la expresión de velocidad será

$$-r = k_1 a_A a_B \quad (2.91)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones que definen a θ_A , θ_B , y $(1 - \sum \theta_i)$ definidas anteriormente, y combinando la ecuación de velocidad de arriba se tiene

$$-r = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + \{K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C\})^2} \quad (2.92)$$

↪ **Adsorción y Desorción con Disociación:**



Suponiendo que A se disocia en la adsorción y se asocia en la desorción. Con el fin de que la disociación se lleve a cabo, una molécula de gas debe colisionar en la superficie donde se encuentren dos centros activos adyacentes. El número de pares de sitios activos es proporcional al cuadrado del número de sitios existentes. Por lo tanto, la velocidad de adsorción está dada por:

$$\left. \frac{dn}{dt} \right\}_{\text{Ads}} = k P_A (1 - \theta_A)^2 \quad (2.93)$$

Suponiendo que la desorción involucra la interacción de los átomos adsorbidos y adyacentes,

$$\left\{ \frac{dn}{dt} \right\}_{\text{des}} = k \theta_A^2 \quad (2.94)$$

En el equilibrio, $k P_A (1 - \theta_A)^2 = k \theta_A^2$ entonces,

$$\theta_A = \frac{(K_A P_A)^{1/2}}{1 + (K_A P_A)^{1/2}} \quad (2.95)$$

Esta simple ecuación aplica para átomos móviles adsorbidos para todos los grados de cobertura de la superficie o para átomos inmóviles adsorbidos para valores pequeños de θ_A .

La velocidad de reacción será quizás, de primer orden o de segundo con respecto a A disociado, dependiendo, claro esta de las circunstancias.

Si $-r = k(\theta_A)$, se sustituye en la ecuación 2.95, se obtiene:

$$-r = \frac{k(K_A P_A)^{1/2}}{1 + (K_A P_A)^{1/2}} \quad (2.96)$$

y si $-r = k(\theta_A)^2$:

$$-r = \frac{k(K_A P_A)}{[1 + (K_A P_A)^{1/2}]^2} \quad (2.97)$$

Si dos átomos disociados de A reaccionan simultáneamente con B , y la adsorción de producto es despreciable.

$$-r = k_1^2 \theta_A^2 \theta_B = \frac{kK_A P_A K_B P_B}{\left[1 + \sqrt{K_A P_A} + K_B P_B\right]^2} \quad (2.98)$$

Los ejemplos más comunes de adsorción disociativa se observa con el Hidrógeno en muchos metales. No obstante, se observan reacciones de hidrogenación de primer orden, con más frecuencia, que de orden $\frac{1}{2}$.

↪ **Adsorción de dos Gases en Sitios Separados:**



En este caso, las moléculas A y B se suponen adsorbidas independientemente en diferentes centros activos. Considerando las suposiciones usuales:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B}$$

Si la velocidad de reacción es proporcional al producto de las moléculas A y B adsorbidas y los sitios (centros activos) están aleatoriamente distribuidos, se tiene:

$$-r = \frac{kK_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A)(1 + K_B P_B)} \quad (2.99)$$

Este tipo de comportamiento parece ser menos común que el que se establece cuando se compete por el mismo sitio, sin embargo, el comportamiento de algunos sistemas sugiere una mezcla de adsorción independiente y adsorción competitiva (1. 6)

◆ **Modelo de Rideal**

Rideal propuso en 1939 un mecanismo molecular simple para procesos catalíticos. éste decía que la reacción se realizaba entre un radical o un átomo adsorbido y una molécula, esta última se impactaba directamente desde el fluido o era atraída hacia la superficie con fuerzas de van der Waals. En ambos casos una nueva especie es adsorbida en la superficie. Es decir, una reacción se lleva a cabo entre una molécula de la capa adyacente y un átomo adsorbido químicamente. Para formular un mecanismo de Rideal de una reacción simple entre A y B, reteniendo las suposiciones del modelo anterior y considerando que la reacción ocurre entre moléculas de B adsorbidas y moléculas A en el fluido. La velocidad será

$$-r = k_{1A} P_A \quad (2.100)$$

Realizando las mismas sustituciones del sistema se obtiene

$$-r = \frac{k P_A K_H P_H}{1 + \{K_A P_A + K_B P_H + K_C P_C\}} \quad (2.101)$$

Y si ahora se considera un mecanismo donde la reacción ocurre entre A adsorbido y B en el fluido, se obtiene la siguiente ecuación

$$-r = \frac{k P_H K_A P_A}{1 + \{K_A P_A + K_H P_H + K_C P_C\}} \quad (2.102)$$

2.3.3 LIMITACIONES DE LOS MODELOS

Algunos autores estudiaron varios métodos de discriminación entre los modelos cinéticos y de estimación de valores de parámetros para métodos lineales y no lineales, concluyendo que el diseño estadístico de experimentos proporciona el mejor modelo (1)

Existen diversas discusiones respecto al grado de precisión con el cual se debe analizar o correlacionar los datos cinéticos experimentales (6)

Las expresiones de velocidad para varias reacciones catalíticas específicas de interés industrial, deben ser tratadas con precaución. Rara vez hay suficiente información disponible para desarrollar un modelo matemático apropiado y aplicable en un rango amplio de composición, temperatura y presión. La extrapolación más allá del rango estudiado es peligrosa. Aún para un mismo conjunto de condiciones experimentales, la forma de la ecuación de velocidad cambiará substancialmente con respecto a la naturaleza del catalizador, debido a que se presentan cambios de adsorptividad y reactividad. En algunos casos la velocidad de reacción bajo condiciones de operación a nivel industrial es muy rápida que los gradientes de temperatura y concentración inhibe la validez de los datos. Por lo cual el modelo cinético experimental es muy a menudo útil como punto de partida para el desarrollo de un modelo matemático adecuado al sistema.

Lo más recomendable cuando se desea desarrollar un modelo cinético para una reacción catalítica (heterogénea o de otro tipo) es llevar a cabo un análisis estadístico de los datos obtenidos experimentalmente y de los datos que arroja un reactor a nivel planta piloto, sin olvidar que al extrapolar a sistemas mayores se debe considerar los cambios en dimensiones, cantidades, composiciones, etc. presentes en el nuevo sistema.

Para un análisis más profundo de las limitaciones y usos, dirigirse a las referencias 1, 2, 6, 13, 16, 22, 30, 31, 32.

2.4 "ENVENENAMIENTO" EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Un veneno es cualquier sustancia que disminuye apreciablemente la velocidad de una reacción catalizada. El efecto del envenenamiento toma lugar principalmente en la superficie, y es causado por la adsorción de las siguientes sustancias

- 1 Enmascaramiento de los centros activos
- 2 Cambio de la selectividad del catalizador
- 3 Catálisis de reacciones secundarias indeseables
- 4 Bloque físico de los poros y/o encubrimiento de los centros activos debido a depósitos inertes (como el carbón)
- 5 Cambio de la estructura del catalizador

Para propósitos prácticos se distinguen 3 clases de desactivación catalítica

- Química
- Térmica
- Mecánica.

La desactivación química involucra un cambio químicamente inducido en la actividad del catalizador, debido a:

- ~ Adsorción reversible del "veneno" (Inhibición)
- ~ Adsorción irreversible, depósito o reacción del "veneno" con la superficie (envenenamiento).
- ~ Restricción inducida de la superficie, es decir, bloqueo de los poros del soporte (taponamiento del poro)

En este contexto se puede clasificar el "envenenamiento" en

- Envenenamiento por impurezas
- Envenenamiento por la reacción misma

En el primer caso se presenta debido a sustancias extrañas al proceso reactivo que afectan al catalizador. En el segundo, uno o más de los participantes (reactivos, productos, intermedios, etc.) sirven como precursores para el "envenenamiento", por ejemplo, el envenenamiento del catalizador causado por la formación de coque durante la reacción (39).

Muchos autores han intentado describir la desactivación intrínseca de un catalizador, mediante expresiones, no obstante se recomienda revisar el libro de Levenspiel¹⁰ ahí se presenta un procedimiento simple y generalizado.

La desactivación térmica es, con frecuencia, difícil de separar de la desactivación química, a causa de la sinterización (reducción del tamaño de la partícula), reestructuración, aleación, volatilización y diversas interacciones inducidas entre el metal y el soporte, causadas por su alta sensibilidad al ambiente químico del catalizador.

La desactivación mecánica, se debe a los cambios estructurales del catalizador, (daños físicos) que disminuyen en área superficial y como consecuencia se reduce el número de centros activos disponibles (39).

2.5 CAÍDA DE PRESIÓN

Las ecuaciones que evalúan la caída de presión de un fluido reaccionando en un lecho empacado se deriva de manera similar a la de un tubo. No obstante, el tamaño (en términos del diámetro equivalente de la partícula), la forma de las partículas y fracción de espacio vacío del lecho, son considerados además de los parámetros que se consideran para los tubos. La siguiente ecuación presentada por Ergun (35) se puede emplear para el cálculo de la caída de presión ΔP en flujo

¹⁰ Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed. New York: Wiley & Sons, 1972.

turbulento y flujo laminar, considera que el lecho empacado esta formado por partículas del mismo tamaño y forma, despreciando los efectos de la pared

$$\frac{\Delta P}{L} = \left[\frac{150(1-\epsilon)\mu}{D_p} + 175G \right] \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{G}{D_p} \quad (2.103)$$

Esta ecuación se puede emplear como una buena aproximación para el cálculo de la caída de presión en lechos fluidizados (con las mínimas condiciones de fluidización) con condiciones de fluidización mas criticas las correlaciones para el ΔP son considerablemente mas complejas. Los factores que mas afectan el valor de ΔP son

- El comportamiento de lecho fluidizado (fluidización moderada, "slug" y la formación de canales)
- La distribución del tamaño de partícula
- La velocidad del fluido

En la siguiente figura se muestra el comportamiento cualitativo de la caída de presión en lechos.

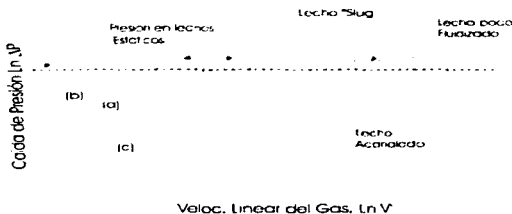


Figura 2.8 Comportamiento cualitativo de lechos fluidizado y fijo. (36)

Para la curva (a) se alcanza un pico en el punto mínimo de fluidización, después el valor de ΔP disminuye cerca del valor del lecho fijo y se mantiene cerca de ese valor. En la curva (b) "Slug" se presenta una amplia fluctuación más allá del punto de fluidización. Por otro lado, en la curva (c) del lecho acanalado se muestra una caída de presión menor que en el lecho estático

3. TIPOS DE CATALIZADORES SÓLIDOS.

En este capítulo se presentan los diversos tipos de catalizadores más empleados en la industria, sus características y los procesos donde se utilizan con mayor frecuencia. Los catalizadores sólidos son muy importantes, ya que un gran número de procesos químicos industriales están contruidos alrededor de reacciones químicas heterogéneas. El catalizador sólido es parte integral de casi todas estas operaciones (14-15).

Los catalizadores heterogéneos vienen en muy variadas formas. Muchos como esferas, tabletas, anillos, "pellets" de distintas formas o estructuras monolíticas en forma de panal de abeja. La forma va a afectar de manera directa el factor de efectividad, la difusividad efectiva y el módulo de Thiele que son parámetros importantes vistos en el capítulo anterior (2) y que pueden ser determinantes en el control de la velocidad de un proceso catalítico.

No obstante, los catalizadores sólidos se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1. Catalizadores Metálicos Soportados
2. Zeolitas
3. Catalizadores Ácidos

El primero de los conceptos de soporte o *catalizadores soportados* fue el de una sustancia inerte que proporciona un medio de dispersión para un ingrediente catalítico caro como el Platino, o como el medio para mejorar la fuerza mecánica de un catalizador inherentemente débil. Sin embargo, el soporte contribuye realmente a la actividad catalítica, dependiendo de la reacción y de las condiciones de reacción. Los soportes pueden ser usados en forma de "pellets" o polvos impregnados. Algunas sustancias como la Alumina coloidal y la Silica coloidal pueden desempeñar un doble papel actuando como agente ligante en la manufactura de catalizadores y como soportes en el producto terminado.

Las Zeolitas son altamente cristalinas. AluminioSilicatos hidratados que desarrollan en la deshidrogenación del cristal ideal una estructura de poro uniforme teniendo diámetros mínimos de canal (aperturas) de alrededor de 0.3 a 1.0 nm. El tamaño depende principalmente tipo de zeolita y después de los cationes presentes y la naturaleza de los tratamientos de calcinación y lechado.

Las Zeolitas han sido de gran interés como catalizadores en las últimas dos décadas debido a su elevada actividad e inusual selectividad que proporcionan en una gran variedad de reacciones ácido-catalizadas. En muchos casos, pero no en todos, la inusual selectividad es debida a la estructura extremadamente fina del poro, esto, permite que solo ciertas moléculas penetren en el interior y solo ciertos productos escapen del interior (1).

Las reacciones catalizadas con catalizadores ácidos como las arcillas y en algunos casos la Zeolitas actúan como tal (por ejemplo, el "Cracking" en hidrocarburos) mostrando una distribución muy diferente de productos comparada con la obtenida en la reacción térmica. Este tipo de reacciones presentan características muy similares a las reacciones catalizadas por ácidos minerales. Además, los catalizadores del "Cracking" pueden "triturarse" con una base y pueden desactivarse por la absorción de compuestos básicos nitrogenados o por iones básicos inorgánicos (1).

Por analogía a una solución química, se postula que el principal requerimiento para la actividad catalítica, es que el sólido sea ácido y sea capaz de formar iones carbonio* debido a la reacción con un hidrocarburo.

3.1 CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS

Los catalizadores metálicos soportados son de gran interés para reacciones que involucran Hidrógeno, por ejemplo en Hidrogenación, Hidrogenólisis y en el reformado catalítico, también son usados en la síntesis de amoníaco y para la

* Los iones Carbonio son intermedios en reacciones como "Cracking", Polimerización e Isomerización.

reacción de Fischer-Tropsch (Hierro soportado), en la metanación y reformado (Níquel).

Asimismo son utilizados en reacciones de oxidación, algunos ejemplos son el uso de la Plata soportada para la oxidación del Etileno a óxido de Etileno, el alambre de Platino - Rodio de la malla para la oxidación parcial de Amoníaco a Óxido Nitríco o para la conversión de la mezcla de Metano, Amoníaco y Aire para formar Acido Cianhídrico (CNH), la Plata (no soportada) para la oxidación parcial del Metanol a Formaldehído. Este tipo de reacciones por lo regular involucran temperaturas relativamente altas.

La selección de un soporte está basado principalmente en las siguientes características (1)

1. Debe ser inerte
2. Propiedades mecánicas: resistencia a la tracción, dureza y fuerte resistencia a la compresión
3. Estabilidad bajo las condiciones de reacción y regeneración
4. Área superficial, un área superficial elevada es normalmente, pero no siempre, deseable
5. Porosidad, incluyendo tamaño promedio del poro y distribución del tamaño de poro (gran área implica poros finos)
6. Bajo costo

De una muy amplia variedad de posibles materiales, solo tres combinan las características anteriores de manera óptima y por lo tanto, son muy empleados, estos son la Alumina, Sílice y Carbón Activado. De los anteriores, la Alumina es la más utilizada en la industria. Generalmente el Óxido de Magnesio tiene poca fuerza, el óxido de Zinc tiende a reducirse, el Chromio tiende a causar deshidratación y su acidez puede causar reacciones indeseables, el Circonio, aunque es más caro, es estable a altas temperaturas, el Titanio tiene algunos usos limitados.

3.1.1 ACTIVIDAD METÁLICA

La máxima actividad metálica está asociada con la rápida pero no muy fuerte quimisorción de los reactivos

Las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo con una amplia variedad de reactivos. Los catalizadores metálicos más activos son los pertenecientes al grupo VIII. Dentro de este grupo las diferencias de actividad varían con la naturaleza de la reacción y requiere de un análisis detallado del mecanismo

En la hidrogenólisis de un hidrocarburo se realiza el rompimiento de un enlace C-C acompañado de una hidrogenación para formar dos moléculas a partir de una. La hidrogenólisis de parafinas es de gran importancia en la industria petrolera (es llamado también "Hidrocracking"); el mecanismo que probablemente se presenta como primer paso es la adsorción de la parafina (alcano) sobre un grupo de centros activos y la posterior disociación de un átomo de Hidrogeno

Los metales del grupo VIII en la primera serie de transición muestra su máxima actividad en el tercer subgrupo en el Níquel; no obstante, en la segunda o tercera serie de transición se verifica en el primer subgrupo en el Rutenio o en el Osmio

La distribución de los principales productos de un "Hidrocracking" o Hidrogenólisis varía sustancialmente con la naturaleza del metal. En parafinas que reaccionan con el Fe, Co o Ni el rompimiento se efectúa en los enlaces C-C finales o terminales de la molécula, produciendo una sucesiva desmetanización de la cadena de carbono y la subsecuente producción de metano. Con el grupo del Platino, los patrones de rompimiento iniciales no son, relativamente, selectivos sobre el Platino e Indio, pero los enlaces terminales C-C son casi exclusivamente atacados en Paladio y Rodio. El esquema sucesivo de desmetanización no se presenta en los metales del grupo del Paladio

En los catalizadores metálicos soportados, es conveniente determinar el área expuesta distinguiendo ésta del área superficial total. Es decir, es necesario conocer el porcentaje expuesto o dispersión (un valor de 1 significa que todos los átomos metálicos están expuestos a el reactivo)

La fracción expuesta o dispersión es medida directamente por la determinación del número de átomos superficiales proporcionada por la quimisorción selectiva y la cantidad total de metal presente. Se utiliza también la transmisión de microscopía electrónica que proporciona la medida directa del tamaño de partícula y es un método útil para la comparación con los resultados obtenidos con la quimisorción.

3.1.2 SOPORTES

Los soportes de catalizadores fueron originalmente creados para dispersar un metal catalíticamente activo. Aunque el soporte puede ser inerte dependiendo de la reacción, muchos de ellos retardan o previenen la cristalización del catalizador y así aumentan su vida útil.

Algunos soportes no son inertes, aunque dan la apariencia de ser un soporte solamente, forman parte importante del catalizador. Por ejemplo, el Cromo-Alumina apareciendo el Cromo como catalizador y la Alumina como soporte. Sin embargo, el Cromo sobre otros soportes no proporciona las propiedades catalíticas de la combinación Cromo-Alumina. Una situación similar se presenta con los catalizadores de Óxido de Cobalto - Óxido de Molibdeno - Alumina.

En diferentes sentidos, algunos materiales que son soportes, son también catalizadores por ellos mismos para diversas reacciones, por ejemplo, la Alumina γ , con frecuencia es utilizada como un soporte activo, y es empleado para la deshidratación de alcoholes.

La mayoría de los soportes tienen poros relativamente pequeños (10 - 100 Åms) que son obtenidos durante la preparación del catalizador, los poros de tamaño mayor, por ejemplo, 5000 Åms, se pueden obtener en los catalizadores adicionando un compuesto orgánico que se quema posteriormente.

Por ejemplo, agregando 5% de α - celulosa molida, mezclándola en un soporte disperso finamente con o sin ingrediente activo. La mezcla se extrusa, seca y oxida para producir un catalizador con una distribución de poro bimodal (Poros grandes debidos al aditivo orgánico y pequeños poros del soporte)

Los factores mas importantes para la seleccion de un soporte son

1. Proporcionar acceso al material catalítico
2. Debe ser estable bajo las condiciones de uso y de regeneración (16)

Aunque se piensa que los soportes de catalizadores solo sirven para soportar sólidos, también pueden ser utilizados para soportar líquidos, por ejemplo, el Pentóxido de Vanadio utilizado en la oxidación de SO_2 a SO_3 es líquido bajo las condiciones de reacción. Quizá sea preferible adsorber y soportar algo de catalizador homogéneo altamente activo, que llevar a cabo la separación del catalizador al final de la reacción

3.1.2.1 SOPORTES CATALÍTICOS ACTIVOS

No es posible definir una división entre los soportes activos e inertes. Pues algunos soportes son inertes para ciertas reacciones y condiciones de reacción, en los siguientes párrafos se explicarán algunas características y usos de algunos soportes (16)

1. **Silica Gel** La Silica gel puede ser preparada con diversas propiedades finales, que principalmente presentan variaciones en el área superficial y en el tamaño de poro. Aunque este soporte ha sido propuesto como catalizador para ciertas reacciones, comercialmente no se usa como tal, sino como soporte de catalizadores y particularmente para los catalizadores de Vanadio para la oxidación, catalizadores de la Oxidación y para soportar metales preciosos para la hidrogenación. Cuando se desarrolla un catalizador de Silica Gel y no se quiere

tomar el riesgo de taponar los poros del soporte con el material activo que va a ser soportado, se requiere conseguir hidrogeles de Silice. Estos se pueden mezclar con el material catalítico y entonces secar para obtener la estructura deseada. La Silica Gel se puede preparar a partir de la Silica Coloidal comercial.

2. Silica Coloidal Esta es útil en la formulación de catalizadores ya sea como un soporte, un componente o un adhesivo. Las partículas individuales son esféricas y no presentan superficie interna. La superficie externa está cubierta con grupos SiOH y el coloide usualmente se estabiliza con NaOH a un pH de 9 pero también puede ser estabilizado con NH_3 .

3 Silica Diatomácea, Tierra Diatomácea, Diatomita o Kieselguhr Todos estos nombres describen el mismo producto. La Silica Diatomácea es uno de los materiales de soporte en la formulación de un catalizador muy valioso. Puede ser una poderosa herramienta en las manos de quien la entiende y conoce sus características, especialmente las características que pueden variar de depósito a depósito, con las condiciones de procesamiento y el proveedor.

Existen un sin número de diatomos, así que muchos tipos de esqueletos diatomáceos forman la Silica diatomácea, en los depósitos puede estar mezclada con pequeñas porciones de arena y arcilla pero esto es removido casi en su totalidad, el Hierro y la Alumina que permanece se piensa que es parte esencial del esqueleto.

La Silica Diatomácea natural se caracteriza por tener una moderada superficie o área superficial, $10 - 80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y poros relativamente grandes, 100 Å o más de diámetro. La superficie de la Silica tiene algunos grupos SiOH sobre esta y puede ser disuelta en caliente en una solución al 5% de Na_2CO_3 . Se puede considerar que la superficie es inerte, por ejemplo, la Silica Diatomácea es usada como soporte en la manufactura del catalizador sólido de ácido Fosfórico para la polimerización, sin embargo, hay evidencia para creer que se realiza una reacción química entre los grupos SiOH y el ácido Fosfórico.

Comparada con catalizadores como la Alumina "activada" es relativamente no adsorbtiva. Es especialmente útil para formular catalizadores donde se desea obtener un producto de reacción desorbido.

Cuando la Silica Diatomacea se calienta, los grupos SiOH se convierten en Si —O— Si, como se podría esperar. Además se presenta un cierto reordenamiento, con la desaparición de los pequeños poros dejando un tamaño de poro mayor en promedio. Durante la calcinación en aire el Hierro se oxida y el tenue color gris tierra desaparece y se convierte en rosa, cuando se calcina con una pequeña proporción (3-6 %) de Na_2CO_3 se presenta un mayor reordenamiento, el resultado neto es poros aun mayores.

La Silica Diatomacea se utiliza comercialmente para filtrar, es muy empleada en la separación sólido-líquido de suspensiones. Existe Silica Diatomacea de varios grados con diferentes tamaños de poro. Por lo tanto, el ingeniero puede elegir entre todo un gran espectro de tamaño de poro el soporte para su catalizador. (16)

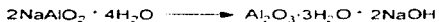
4. Hidratos de Alumina y Aluminas Activas

Es confuso encontrar un soporte adecuado, la primera vez que se busca entre las series de Hidratos de Alumina y Alumina activada que se conocen. En los siguientes párrafos se han seleccionado los de mayor interés.

Las Aluminas son quizás los soportes de catalizadores más versátiles, se recomienda para quien busca un nuevo soporte intentarlo primero con un Alumina Activada.

4.1 α - Alumina Trihidratada (Gibbsita) Este trihidrato es el principal constituyente de las Bauxitas de Sur y Norte América y es, además el producto del proceso Bayer de purificación de la Bauxita eliminado el Hierro, Silice y otras impurezas, el proceso Bayer disuelve la Alumina hidratada en NaOH para formar Aluminato de Sodio.

Las impurezas se separan y la solución se diluye con agua para iniciar la hidrólisis y precipitación de la α - Alumina trihidratada (Gibbsita)



La α - Alumina Trihidratada pierde agua lentamente a 250 °C y rápidamente a 400 - 500 °C, formando γ -Alumina que contiene alrededor de 0.4 a 0.5 % de agua. Esta es una de las comunes y si no de las comunes, la más activa de las Aluminas. Dependiendo del tamaño de partícula, la velocidad de calentamiento, de si el proceso de deshidratación es al vacío o no, el área superficial de la γ -Alumina normalmente está en un rango de 250 a 350 m²g⁻¹. Por lo tanto resulta un material catalíticamente atractivo, el calentamiento a elevadas temperaturas, durante el uso o la regeneración, causa que la Alumina pierda agua y que resulte una formación de una α -Alumina con la pérdida de casi toda el área superficial.

4.2 β - Alumina Trihidratada Este trihidrato se forma con CO₂ reaccionando con Aluminato de Sodio. Hecho de esta manera es relativamente denso, hecho mediante la reacción del agua con Aluminio metálico amalgamado, es (relativamente) un polvo ligero con un área superficial considerable y tiene mayor estabilidad en la transformación en caliente. El calentamiento rápido de la β - Alumina Trihidratada en aire húmedo, produce γ - Alumina. El calentamiento lento (< 1 °C min⁻¹) de pequeñas partículas (< 10 μ) en aire seco da η - Alumina, también en calentamiento a altas temperaturas ya sea durante el uso o la regeneración, se transforma en α - Alumina y pierde su actividad.

4.3 α - Alumina Monohidratada Este hidrato es el principal constituyente de la Bauxita Europea. Se forma a partir de un precipitado gelatinoso de una solución de sal de Aluminio y Amoníaco, calentando el producto anterior cerca de los 400 °C descompone el monohidrato y da γ - Alumina. Pero la α - y β - Alumina trihidratadas

pueden dar el α - Monohidrato como intermedio en ruta hacia la γ - Alumina

Varios Hidratos de Alumina tienen otros nombres el Trihidrato de α - Alumina es llamado Gibbsite o Hidrargillite el Trihidrato de β - Alumina es llamado Bayerita y el monohidrato es llamado Bohmite

La α - Alumina Monohidratada Coloidal o dispersa es útil en la formulación de catalizadores como soporte componente o adhesivo La α - Alumina Monohidratada (AlOOH) se puede dispersar en agua o en solventes que contengan grupos OH, formándose fibras (no porosas) de 100 μm de largo, y un área superficial de $275 \text{ m}^2/\text{g}$ y ricas en grupos AlOH , estas mantienen su área superficial a altas temperaturas en comparación a otras Aluminas Como es de suponer de las fibras se forman cúmulos de estas y las estructuras creadas presentan "poros" de 50 a 70 \AA ms de diámetro un volumen de poro de 0.5 a 0.6 cm^3/g Algunas de sus características son (16)

- 1) Las partículas llevan una carga positiva
- 2) Se dispersa en otros líquidos
- 3) Forma una película, útil para colocar material activo catalíticamente sobre los soportes
- 4) Es un buen adhesivo
- 5) Bajas concentraciones de material floculante y alta concentración de material dispersante
- 6) Actúa como base con ácidos
- 7) Forma quelatos, p.e. con Benzofenona

3.1.2.2 SOPORTES INERTES

Los soportes inertes tienen un área superficial relativamente baja, por lo tanto, la porosidad se mide en porcentajes y presumiblemente no tienen interacción química entre el soporte y el material catalítico. los soportes inertes son productos de las industrias dedicadas a los materiales refractarios, son estables y útiles a altas temperaturas

3.2 ZEOLITAS. (ALUMINOSILICATOS CRISTALINOS)

3.2.1 DEFINICIONES

Las Zeolitas, han sido conocidas por alrededor de 200 años, pero no fue hasta 100 años después cuando se descubrió que las Zeolitas presentaban propiedades de intercambio de iones. En la década de 1920, se llevaron a cabo los primeros estudios de adsorción, revelando así, la capacidad de ciertas Zeolitas para aceptar o rechazar moléculas en base su tamaño

Las Zeolitas son sólidos microporosos que contienen cavidades y canales de dimensiones moleculares, de 3 a 10 Amstrongs, las Zeolitas fueron restringidas (en un sentido químico) solo a Aluminosilicatos, pero estudios recientes de "Union Carbide" en química del Aluminio - Fosfato expandieron las composiciones de las Zeolitas a cerca de 13 elementos, que incluyen, Li, Be, B, Mg, Co, Mn, Zn, P, As y Ti además de las sustituciones previamente conocidas Si, Al, Ga, Ge y Fe (17)

Aunque, solo cerca de 60 diferentes estructuras o topologías son conocidas, decenas de cientos de estructuras teóricas son posibles, dependiendo solo de la destreza, esfuerzo y creatividad del científico que las sintetiza. La mayoría de las estructuras conocidas presentan una alta estabilidad térmica y química, haciéndolas materiales útiles en un gran número de procesos químicos importantes, por ejemplo, catálisis, separaciones, purificaciones e intercambio de iones. En muchas aplicaciones, principalmente en petróleo y petroquímicos, dominan totalmente la mayoría de los procesos establecidos más recientes (16, 17)

Los sólidos cristalinos de mayor interés catalítico son los llamados Aluminosilicatos. (Al, Si y O₂) Varios de los más de 100 Aluminosilicatos sintéticos encuentran una amplia aplicación en la industria como catalizadores. Dentro de los más importantes los tipos A, X y Y, así como también la Mordenita. La Zeolita tipo A tiene un bajo contenido de Silice, una alta densidad de cationes y un tamaño de poro efectivo de 3, 4 o 5 Åms dependiendo de si el catión que contiene es de Potasio (tipo 3A), Sodio (tipo 4A) o Calcio (tipo 5A). Estos tipos se utilizan principalmente como adsorbedores del tipo A no se conoce contraparte mineral (16). Los tipos X y Y están estructuralmente relacionados al mineral llamado Faujasita, el cual tiene una composición química compleja en términos de los cationes que contiene (Na⁺, K⁺, Ca⁺, Mg⁺). Los tipos X y Y presentan unas características similares así como también importantes diferencias. El tipo Y tiene un alto contenido de Silice comparado con el tipo X y es, además, más estable. Como en el caso del tipo A, ambos tienen un tamaño de cristal de alrededor de 1 a 3 μ, un tamaño de poro entre 8 y 9 Åms dependiendo de si el catión es Calcio (tipo 10X) o Sodio (tipos 13X y tipo Y). La Mordenita tiene un alto contenido de Silice y una baja densidad de cationes que cualquier otra Zeolita comercial puede ser sintetizada con un tamaño de poro de 6 a 7 Åms. Presenta una estructura unidimensional al contrario de los tipos A, X y Y que tienen una estructura tridimensional. Las Zeolitas son estructuralmente únicas con cavidades o poros de dimensiones moleculares como parte de sus estructuras cristalinas. Las Zeolitas son comparables a las enzimas las cuales tienen grupos catalíticos dentro de las cavidades.

Las propiedades útiles de las Zeolitas debidas a su estructura cristalina, están caracterizadas por

- a) Una latitud tridimensional de tetraedros de SiO_2 y AlO_4 unidos por átomos de Oxígeno compartidos en sus apices formando una red de cavidades uniformes donde solo moléculas lo suficientemente pequeñas pueden difundirse (16)
- b) Una superficie altamente polar creada por fuertes campos, asociados a la presencia de cationes en sus latitudes (16)

Las propiedades catalíticas de las Zeolitas están muy influenciadas por la relación Silice - Aluminio, la clase de cationes presentes en el cristal y el número de cationes libres (16)

Las aplicaciones de las Zeolitas se han expandido más allá del tradicional refinado de petróleo, hoy en día muchas compañías químicas y petroleras estudian la aplicación de éstas en otras áreas como

- Refinado de petróleo
- Producción de gases de síntesis ("Syntuels")
- Manufactura de petroquímicos
- Abatimiento de NO_x

Las Zeolitas son materiales cristalinos que comparten las siguientes propiedades que las hacen muy atractivas como catalizadores heterogéneos:

1. Estructura cristalina bien definida
2. Elevadas áreas superficiales ($>600 \text{ m}^2/\text{g}$)
3. Poros uniformes con uno o más tamaños
4. Buena estabilidad térmica
5. Habilidad de sorber y concentrar hidrocarburos
6. Centros altamente ácidos cuando se intercambian iones con protones.

3.2.2 ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS

Las Zeolitas son estructuralmente únicas que tienen cavidades o poros de dimensiones moleculares, como parte de sus estructuras cristalinas (33)

Existen Aluminosilicatos en la naturaleza, presentes como minerales, pero hay más de 100 clases sintéticas de Aluminosilicatos que tienen un aplicación industrial muy amplia

El bloque primario que forma la estructura de una Zeolita es un tetraedro de cuatro átomos de Oxígeno rodeando un átomo de Silice (SiO_4)⁴⁻. Estas se conectan a través de las esquinas compartiendo átomos de Oxígeno para formar una gran variedad de estructuras secundarias, y a su vez, éstas se conectan para formar otra variedad de polihedros, los cuales se conectan para formar estructuras infinitamente extendidas de varias distribuciones de Zeolitas cristalinas

En los diagramas estructurales, las esquinas representan átomos de Si o Al y las líneas que interconectan son átomos de Oxígeno compartidos

El estimado del mayor número posible de estructuras es un problema matemático de combinación de polihedros en diversas maneras (17)



Figura 3.1: Unidad Primaria

Una misma unidad secundaria combinada de diferentes formas, producirán un gran número de Zeolitas distintas entre sí (17)

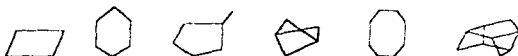
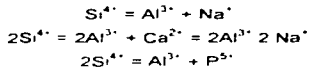


Figura 3.2: Unidades Secundarias en la formación de Zeolitas (17)

En la estructura de las Zeolitas se puede llevar a cabo un intercambio de cationes. es decir, el cambio de Si^{4+} (uno de sus principales componentes) por otros cationes de valencia menor (comúnmente Aluminio o Galio) conocida como "sustitución Isomórfica". por ejemplo.



Estos cationes son relativamente móviles y pueden ser fácilmente intercambiados por otros cationes (43)

La siguiente tabla presenta algunas características de las Zeolitas de mayor uso en la industria

| Zeolita | Tamaño de Poro Åms | Composición | |
|-------------|-----------------------|-------------|--------|
| | | Si/Al | Cation |
| Faujasita X | 7.4 | 1 - 1.5 | Na |
| Faujasita Y | 7.4 | 1.5 - 3 | Na |
| Zeolita A | 3 | 1.0 | K, Na |
| Chazita | 4 | 4 | *N* |
| Erionita | 3.8 | 4 | *N* |
| ZSM - 5 | 5.5 | 10 - 500 | H |
| Ferrierita | 5.5 | 5 - 10 | H |
| Zeolita L | 6 | 3 - 3.5 | K |
| Mordenita | 6.7 | 5.5 | *N* |
| Offretita | 5.8 | 4 | K, H |

N Cation Variable: Na, K, Ca, Mg

Tabla 3.1: Datos de Zeolitas mas comunes. Tamaño de poro, relación Si/Al y Cation. (17)

Las Zeolitas se van a clasificar según el tamaño de poro en

| Tamaño de Poro | Número de Tetrahedros | Diametro Max libre |
|----------------|-----------------------|--------------------|
| Pequeño | 6, 8 | 4, 3 Å |
| Medio | 10 | 6, 3 Å |
| Grande | 12 | 7, 5 Å |

Ref. 1, 17

3.2.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

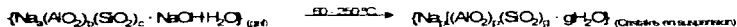
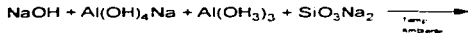
La composición de la Zeolitas puede representarse por la siguiente fórmula general



Cuando existe Aluminio en la estructura aparecen cargas negativas M y D representan cationes. El intercambio de cationes provoca un cambio en la acidez y sitios activos en las Zeolitas (44)

En principio las Zeolitas se preparan a partir de soluciones de Aluminato de Sodio, Silicato de Sodio e Hidróxido de Sodio. La estructura del gel formado depende de varios factores como la composición química y la distribución molecular de las especies presentes en la solución de silicato al inicio del proceso (44)

El siguiente esquema representa el proceso general de síntesis (44)



La cristalización se lleva a cabo en un medio alcalino a temperatura moderada. La composición de la mezcla cristalizante (SiO_2 , Al_2O_3 , OH^- , H_2O , y los cationes) juegan un papel dominante en la determinación del tipo de Zeolita que se producirá (44)

Esta influencia se resume en la siguiente tabla

| Relación molar en la mezcla | Influencia principal |
|--------------------------------------|---|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Composición de la estructura |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | Velocidad, Mecanismo de Cristalización |
| OH^-/SiO_2 | Peso Molecular del Silicato |
| Na^+/SiO_2 | Estructura, Distribución del catión (es) |
| $\text{R}_4\text{N}^+/\text{SiO}_2$ | Estructura, Contenido de Aluminio |

Tabla 3.2: Influencia de los reactivos sobre la síntesis de las Zeolitas (44)

Casi cualquier fuente de Aluminio y de Silice se puede emplear, aunque el producto obtenido dependerá de la fuente. Los materiales más comúnmente usados son Na_2SiO_3 , Sílica Gel, Sílice sol, NaAlO_2 , Sulfato de Aluminio y varias arcillas (44). El catión presente determina la estructura de la Zeolita, pues varias Zeolitas se pueden obtener a partir de una misma composición inicial solo cambiando el catión, por ejemplo, se puede producir zeolita Y o L de la misma mezcla, dependiendo de si el catión presente es Na^+ o K^+ . Los cationes orgánicos producen una gran variedad de Zeolitas del tipo Z (44)

4. MANUFACTURA Y PREPARACIÓN

Los catalizadores industriales se manufacturan mediante una gran variedad de materiales y procesos, cada uno de los catalizadores tiene diferentes alternativas de manufactura, por lo cual el proceso elegido representa un balance entre el costo de preparación y el grado en el cual las propiedades químicas y físicas ideales se alcanzan. Las consideraciones más importantes en un catalizador industrialmente útil son la actividad y la durabilidad (1,2)

La actividad y selectividad de un catalizador son importantes para el proceso en general, (secc 1.2) pues determinan la facilidad y rapidez con que se lleva a cabo la reacción sobre el catalizador

- La preparación de un catalizador es considerada un arte, pues la relación entre los procedimientos de formulación y el comportamiento final del catalizador en la mayoría de los casos es confusa. Algunos efectos que producen los materiales catalíticos más comunes debido a la precipitación, lavado, secado, calentamiento y otros que se describen abajo. En todas estas manipulaciones las leyes Químicas aplican, pero son más complicadas por la complejidad de las sustancias de interés. Para un catalizador industrial la composición química es de mayor consideración, pero otros factores, principalmente de naturaleza física, también se consideran de importancia

Área Superficial: Es importante tener área superficial elevada para que el material presente alta actividad por unidad de volumen o unidad de peso, así que la mayoría de los catalizadores son manufacturados en forma porosa, con áreas superficiales internas de entre $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a mayores de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. No obstante, la estructura del poro y la distribución del tamaño de poro pueden causar resistencias difusionales que afectan directamente el acceso de los reactivos a los centros activos del catalizador y la remoción de productos, afectando la velocidad y selectividad de la reacción. Para reacciones muy rápidas, se recomienda un catalizador con un tamaño de poro grande (baja área superficial). El área

superficial se considera dentro del factor de efectividad y la difusividad efectiva. (Cap 2)

Estabilidad Esto incluye estabilidad al calor, al envenenamiento, a las fluctuaciones de las condiciones del proceso y a diversos componentes presentes en la mezcla reactiva. Si un catalizador puede ser regenerado o reconstruido, se obtienen importantes ahorros así que la estabilidad a las condiciones de regeneración es importante.

Propiedades Mecánicas Las propiedades mecánicas como resistencia al roce, la dureza, y la fuerza a la compresión son las de mayor importancia.

El tamaño final de la partícula de catalizador se determina a partir del proceso donde este va a ser aplicado. Para reactores de lecho fluidizado o reactores de suspensión (el catalizador suspendido en un líquido) las partículas comúnmente tienen un tamaño entre 20 y 300 μm (1). En los reactores de lecho fluidizado, el límite inferior se fija previniendo una excesiva cantidad de sólidos finamente pulverizado hacia los ciclones separadores del reactor, y el tamaño superior se fija tomando en cuenta las características de fluidización de grandes partículas y las posibles limitaciones de difusión. En reactores con suspensión, los polvos son muy pesados para ser suspendidos y quizá menos efectivos por unidad de masa, los polvos que son demasiado finos son difíciles de eliminar mediante filtración. El tamaño del catalizador para los reactores de suspensión, es similar al tamaño para los del lecho fluidizado.

Para los reactores de lecho fijo, los catalizadores generalmente tienen un diámetro de entre 1.5 a 10 mm, (1) y una altura cercana a los mismos valores. Con tamaños tan grandes, la resistencia difusional reducirá la velocidad de reacción en el centro de las partículas por lo cual la actividad del catalizador desciende por unidad de masa y la selectividad tiene un efecto adverso. Debido a esto las partículas o "pellets" se fabrica en forma de anillos. Con tamaños menores de 1 y 2 mm se

causa una excesiva caída de presión a través del lecho, además de incrementar el costo de manufactura por unidad de volumen o peso

El principal objetivo en la manufactura de catalizadores es identificar las propiedades químicas y físicas de mayor importancia en alguna aplicación específica y desarrollar entonces, los medios para alcanzar o por lo menos aproximar estas propiedades empleando métodos que pueden ser utilizados a gran escala (económicamente factibles) En algunos casos, existen catalizadores para reacciones simples y que no producen sub - productos para estos, los métodos de fabricación y la manera en como se obtienen las propiedades deseadas son conocidos, en cambio en reacciones como la oxidación parcial de compuestos orgánicos en las que se consiguen sub - productos e intermedios indeseables en mezclas multicomponentes, la estructura adecuada y efectiva del catalizador son difíciles de obtener, y los métodos de preparación se desarrollan a través de ensayo y error (1)

La mayoría de catalizadores son metales finamente pulverizados y soportados en materiales como Alúmina o Sílice o son óxidos de metal soportados o no

Los procesos más empleados en la fabricación de catalizadores son los métodos de precipitación y de impregnación El primero involucra en sus etapas iniciales el mezclado de dos o más suspensiones de material, causando la precipitación, seguido de filtración, lavado, secado, formado y de calentamiento El tamaño y forma final de las partículas de catalizador se determinan a partir del proceso de formación el cual también puede afectar el tamaño de poro y la distribución del tamaño de poro Los poros grandes pueden ser creados en el catalizador incorporando en la mezcla aserrín, carbón negro finamente dividido, celulosa u otros polvos orgánicos que puedan posteriormente ser quemados Después de hacer y secar el catalizador, se activa, esto es, se convierte a su forma activa a través de cambios físicos o químicos Se ve involucrado el calentamiento para causar la calcinación o descomposición, si el catalizador metálico es el de interés se lleva a cabo la reducción

Las ventajas del método de precipitación son que el método en general proporciona más uniformidad en la mezcla a escala molecular de los ingredientes del catalizador. la distribución de las especies activas a través del producto terminado es uniforme y los tamaños y formas finales no están limitadas. también, el tamaño y distribución del tamaño de poro pueden ser controlados. La mayor desventaja es que si en el catalizador están presentes dos o más compuestos metálicos, estos pueden precipitar a diferentes velocidades, afectando así la estructura final de la partícula

El método de *impregnación* es el proceso más fácil. un soporte normalmente poroso, se pone en contacto con una solución (comúnmente acuosa) de uno o más compuestos metálicos. entonces el soporte se seca y el catalizador se activa como en el caso de la precipitación. el tamaño y forma del catalizador son las del soporte

La técnica de impregnación requiere de menos equipo debido a que el filtrado y el conformado son eliminados, el lavado no es necesario. Este proceso se prefiere en la manufactura de catalizadores de metales nobles que por lo regular se requiere que este lo más finamente dividido y dispersado adecuadamente. Los metales nobles normalmente representan cerca del 1 % en peso o menos en el catalizador, lo que hace que se aproveche al máximo los materiales con un alto costo. Cuando se desea obtener catalizadores con un alto porcentaje de metal del 20 a 40% o superior. Es muy difícil obtenerlo mediante impregnación o mediante múltiples impregnaciones así que se prepara por precipitación

4.1 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN

Es un procedimiento en el que una solución acuosa de la sal de un metal se pone en contacto con un álcali. Hidróxido de Amonio o Carbonato de Amonio con el fin de obtener la precipitación de un Hidróxido o un Carbonato del metal insoluble; estos pueden ser fácilmente convertidos en óxidos mediante calentamiento. El Alcali de preferencia es el Hidróxido de Amonio debido a que no deja residuos

catiónicos Los compuestos iniciales se eligen según su disponibilidad y solubilidad en agua, y en algunos casos se trata de evitar introducir elementos que puedan deteriorar el catalizador final. Por ejemplo, los halógenos son venenos, si el catalizador va a tener metal soportado los sulfatos no son convenientes debido a que se puede reducir a Sulfuro que es un veneno común para los metales. Con frecuencia se emplean varias sales de Nitrato de metales, debido a su alta solubilidad en agua disponible y barato, pero los óxidos de Nitrógeno involucrados en el calentamiento se deben controlar.

Existen diversas operaciones de preparación las cuales se determinan realizando un balance entre varios factores, que incluyen las propiedades reológicas de la mezcla, la necesidad de obtener fuerza satisfactoria, cierta estructura de poro y una actividad elevada en el catalizador final.

Las siguientes operaciones son los procesos más comunes:

Gránulos: Los gránulos se producen simplemente por trituración o tamizado, no obstante, los catalizadores granulados son los menos empleados debido a que son muy pequeños y difíciles de reprocessar. Los gránulos también causan una elevada caída de presión en el lecho empacado.

Esferas: Las esferas pueden ser producidas por "Spray-Drying" de una suspensión o una solución, como en la manufactura de los catalizadores del "Cracking" catalítico en forma de microesferas, empleadas en lechos fluidizados.

Para esferas de mayor tamaño se pueden preparar en un granulador rotatorio, se agrega polvo fino y el líquido rocía en un mismo cilindro rotatorio horizontal o en un recipiente rotatorio inclinado. Se van formando los gránulos y ruedan uno sobre otro encima del polvo llevándose a cabo un crecimiento parecido a una bola de nieve. Las esferas se expulsan por fuerza centrífuga una vez que ya alcanzaron el tamaño crítico o deseado. Este proceso es utilizado principalmente en operaciones a gran escala como en la preparación de soportes.

Tableteado: En este proceso el catalizador en polvo se comprime en un troquel que lo transforma en "pellets" o anillos, para aumentar la facilidad del proceso se agregan a la mezcla algunos agentes plastificantes y lubricantes como el ácido Estérico, entre otros, estos van a depender de las características del catalizadores y sus componentes. Éste es un proceso más caro en comparación con la extrusión.

Extrusado: Aquí una pasta densa se comprime y se hace pasar a través de un extrusor que tiene un dado con múltiples perforaciones formando una especie de Espagueti que se corta al salir para formar pequeños cilindros. Las propiedades reológicas de esta pasta se obtiene adicionando Metilcelulosa, Estereatos, pequeñas cantidades de arcilla, Silica coloidal o Alumina entre otros, las cantidades y el número de aditivos, varían según las características y necesidades que presenten los materiales del catalizador y las propiedades finales deseadas, el contenido de agua es importante, ya que determina la fuerza mecánica del producto final.

Tanto el tableteado como la extrusión crean una capa (efecto de piel) de tal manera que los poros de la superficie son menores que los interiores causando resistencia difusional. Los gases que se emplean en el secado y el calcinado reducen el efecto.

Posterior a la elaboración del catalizador se realiza el calcinado (esto depende de si catalizador lo requiere). El calcinado tiene diversos propósitos, por ejemplo, eliminar los materiales extraños como los adhesivos y lubricantes, también para desestabilizar las sustancias que se introdujeron pero que no se desea que estén en el producto final y activar las sustancias de interés presentes en el catalizador final. Las temperaturas comunes del calcinado son de 500 a 600 °C.

Cuando el objetivo final es obtener el catalizador metálico, el óxido que se formó y mezcló previamente al catalizador es reducido a temperaturas elevadas con flujo de una mezcla de Hidrógeno y Nitrógeno (esto por seguridad), con un exceso de

Hidrógeno quizás se requiera de un barrido de vapor de agua ya que este reduce la velocidad de la reacción de reducción (1)

Los cálculos Termodinámicos realizados por Anderson (18) muestran que en el rango de temperaturas entre 297 y 497 °C la reducción del óxido hacia el metal se ve favorecida para los elementos del grupo VIII, además del Cobre, Plata, Oro y Renio. La conformación de óxidos de los elementos Cromo, Vanadio, Tantalio, Titanio y Magnesio se ven muy beneficiados en este rango de temperatura. Desde el punto de vista de la Termodinámica los Cloruros metálicos son más fáciles de reducir que los óxidos pero el Ácido Clorhídrico que se forma es altamente corrosivo en presencia de trazas de vapor de agua (18)

4.2 MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

Existen dos procedimientos de impregnación, el primero es en el que se sumerge el soporte dentro de una cantidad de solución, cambiando la concentración de esta según se impregnen los soportes que se adicionan. Los residuos que se quedan en contacto con la solución de tratamiento pueden formar un todo el cual dificulta su uso.

El segundo procedimiento que comúnmente se utiliza en la industria es la impregnación seca que permite un control más preciso de la cantidad de solución que se impregna. El soporte se pone en contacto, por rociado, con la solución de concentración adecuada, de acuerdo a la cantidad del volumen de poro o ligeramente menor, permitiendo un control de la cantidad de ingrediente activo que se incorpora al catalizador, tiene una buena reproducibilidad, de una partícula a otra, no obstante, la carga máxima que se incorpora es limitada por la solubilidad del reactivo.

En cualquiera de los procedimientos el catalizador se seca y calcina, si el catalizador lo requiere.

Soportes como la Alúmina, la Silica y el carbón activado son fáciles de humedecer con soluciones acuosas, cuando el soporte no se humedece con facilidad.

(p. e. carbón altamente grafitado) se puede emplear solventes orgánicos o impregnado a vacío. El tiempo requerido para la penetración del líquido en el poro se puede calcular igualando la fuerza capilar y resistencia viscosa. En diámetros de poro entre 2 y 50 nm, el tiempo requerido para penetrar 2 mm es normalmente de 5 a 115 seg (18).

La estructura del soporte altera el proceso de impregnación, cambiando las características de adsorción, el grado de dispersión del metal a través del catalizador lo determina un gran número de factores interrelacionados, variando la importancia de cada uno de acuerdo a las circunstancias el método de impregnación, la fuerza de adsorción, la concentración del metal en la solución con respecto a la cantidad de especies adsorbidas en el poro y las reacciones químicas que ocurren en el calentamiento y secado (1). Un ejemplo de la interacción entre estos efectos, es el ácido Cloroplatinico H_2PtCl_6 , usado habitualmente como agente para Platino. Es fuertemente adsorbido en Alumina o Carbon Activado pero no en Silica Gel, el Platino también puede depositarse como $Pt(NH_3)_4Cl_2$ es decir, como catión en Alumina pero más fuertemente en Silica Gel.

El proceso de secado también puede afectar la distribución del ingrediente activo en el catalizador, la distribución final de metal depende de factores como el grado inicial de la saturación del líquido, la velocidad de nucleación, la velocidad de calentamiento, el grado de conexión de las trayectorias entre los poros en el tiempo de cristalización y la posibilidad de migración hacia la superficie. Por lo regular los catalizadores impregnados comerciales tienen una mayor concentración de metal en la superficie que en el centro, esto quizá se deba a que comúnmente se emplea el método de impregnación seca.

4.3 PROCESOS DE LECHADO

El Niquel Raney es quizá el mejor ejemplo de los catalizadores metálicos preparados mediante lechado. es llamado así por el creador del método Murray Raney quien lo patentó en 1953. el catalizador se prepara a partir de una aleación Niquel - Aluminio mezclando la mayoría del Aluminio con solución caústica. normalmente una aleación 50 50 de Niquel - Aluminio se hace reaccionar con una solución al 20% de Hidroxido de Sodio. El área superficial de este tipo de catalizadores oscila entre 60 y 100 m²/g este método también se puede aplicar a otras aleaciones con Aluminio para fabricar: Cobalto Raney, Hierro Raney, etc también se puede emplear para producir catalizadores de formas poco habituales Anderson trata los procesos de preparación en forma general y desde un punto de vista científico. Se recomienda revisar este texto para mayor profundidad

4.4 PROMOTORES

La palabra promotor se utiliza en sentido general para referir a una sustancia, que cuando se adiciona en cantidades relativamente pequeñas en la preparación del catalizador, puede mejorar la actividad, la selectividad o la estabilidad, del catalizador. Y tiene que por sí mismo muy poca actividad (1, 14) Capítulo 2 bajo el contexto de la palabra promotores se cubre una amplia variedad de fenómenos básicos, pero la mayoría de promotores se pueden clasificar como

- ↳ Promotor Texturizante (Estabilizador) Actúa por efecto físico
- ↳ Promotor Estructural. Actúa por efecto químico

Promotor Texturizante: Es una sustancia inerte que inhibe la "sinterización" de los microcristales del catalizador activo. Estas sustancias separan las partículas del contacto de otras que no son activas, previniendo o minimizando la pérdida del

¹ Anderson, J. R. Structure of Metallic Catalysts, Academic N Y 1975
² Disminución del tamaño de partícula debido a la reacción

área del catalizador durante su uso. Con el fin de obtener un promotor efectivo es importante considerar que:

- ✓ Debe ser de un tamaño de partícula considerablemente pequeño comparado con las especies activas
- ✓ La dispersión debe ser uniforme
- ✓ No debe reaccionar o formar una solución sólida con los catalizadores activos
- ✓ Como mínimo, debe tener un punto de fusión relativamente alto

Algunos ejemplos son:

| Sustancia | Punto de Fusión °C |
|--------------------------------|--------------------|
| Al ₂ O ₃ | 2027 |
| SiO ₂ | 1700 |
| ZrO ₂ | 2687 |
| Cr ₂ O ₃ | 2435 |
| CeO ₂ | 2600 |
| MgO | 2802 |
| TiO ₂ | 1855 |

Ref (1 33)

Las sustancias que actúan como promotor texturizante se pueden identificar, en el caso de un catalizador metálico, comparando el área superficial del metal (por quimisorción) del catalizador en presencia y ausencia del promotor.

Promotores Estructurales: Un promotor estructural cambia la composición química del catalizador. En muchos casos el efecto del promotor estructural es claro pero su mecanismo de acción no. En algunos casos no se conoce bien si el efecto es principalmente físico o químico.

Se consideran tres posibles mecanismos empiricos

1. Acción Dual El promotor quizás catalice la formación de un intermedio
2. El promotor produce defectos del soporte o sustitución intersticial
3. El promotor cambia la estructura electrónica del catalizador

Para la identificación de un promotor estructural se puede observar:

1. Alteración en la energía efectiva de activación de la reacción.
2. Las isothermas de adsorción se pueden alterar

Los promotores son parte importante de los mecanismos de catálisis heterogénea pues mejoran, mediante poca cantidad, algunas características de los centros activos, es decir, del catalizador.

5. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

El objetivo de la caracterización es predecir la difusividad de reactivos y productos en los catalizadores porosos (9) vistos en el capítulo 2

La predicción se realiza combinando modelos teóricos y medidas físicas del catalizador y datos empíricos del método de manufactura y probables efectos de los fenómenos que ocurren durante la reacción (9)

En la catalisis heterogénea el conocimiento del área superficial es un requerimiento básico. Ya que las estructuras porosas proporcionan una cantidad considerable de área de superficie interna por unidad de volumen del reactor. Estas características juegan un papel muy importante en la determinación de varios parámetros, como por ejemplo, la actividad catalítica, permeabilidad, difusividad, conductividad térmica, factor de efectividad y resistencia mecánica (35). La importancia del área superficial del catalizador y la estructura del poro dependiendo del proceso que controla la reacción, es decir, cuando la reacción química controla el proceso global, la velocidad de reacción es proporcional al área superficial total, siendo la porosidad del catalizador muy importante debido a la superficie interna que tiene el poro.

5.1 MEDICIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL Y VOLUMEN DEL PORO

El área superficial total generalmente se obtiene mediante el método BET (Brunauer - Emmett - Teller, 1938) en el cual se mide el efecto de la presión total sobre la cantidad de gas adsorbida en el sólido a temperatura constante. Con el fin de obtener resultados más confiables, es preferible emplear moléculas pequeñas, aproximadamente esféricas, inertes para evitar la quimisorción. Se pueden emplear Kriptón, Argón o Nitrógeno, éste último es el que comúnmente se emplea por que es relativamente barato y disponible con alta pureza (1)

Otro método que es un estándar, es el método de Ritter y Drake*. Un método mejorado fue presentado por Cranston & Inkley* el cual evalúa tamaño de poro promedio, superficie interna y el volumen vacío. Debido a la extensión de estos métodos, se analizará solo el método BET.

Para el desarrollo del método BET se consideran los siguientes puntos

La isoterma de adsorción de Langmuir se extiende a la adsorción multicapa. Como en el análisis de la isoterma de Langmuir, para la primera capa la velocidad de evaporación se considera igual que la velocidad de condensación y el calor de adsorción se considera independiente de las capas formadas. El calor de adsorción para todas las capas, excepto para la primera, se considera igual a el calor de licuefacción del gas adsorbido.

El desarrollo de la suma de un número infinito de capas adsorbidas proporciona, como expresión final (40)

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)P}{W_m C P_0} \quad (5.1)$$

En esta ecuación W es el peso del gas adsorbido por gramo de catalizador a la presión P ; W_m es el peso del gas adsorbido en la monocapa que cubre al sólido, en las mismas unidades de W ; P_0 es la presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura del experimento; C es una constante relacionada exponencialmente al calor de adsorción y licuefacción del gas.

$$C = e^{(q_1 - q_2) / RT} \quad (5.2)$$

q_1 es el calor de adsorción de la primera capa; q_2 es el calor de licuefacción del gas adsorbido de todas las capas.

* Ritter & Drake Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 787 (1945)

* Cranston & Inkley Advance in Catalysis, Vol. 9 Academic Press N. Y. 1957 Pp. 143 - 154

Muchos datos de adsorción se aproximan a la ecuación anterior dentro del rango de presiones relativas (P/P_0) entre 0.05 y 0.3, con valores de P/P_0 superiores se presentan desviaciones debidas a las complejidades de la adsorción multicapa y/o la condensación en el poro. Para valores de P/P_0 inferiores a 0.05 la cantidad adsorbida, en muchos casos es muy baja así que los datos son muy inexactos. Para obtener valores de P/P_0 entre 0.05 y 0.3 las presiones parciales del Nitrógeno deben estar en el rango de 10 a 100 Kpa.

En el caso de que el área este formada por poros de menores de 1 o 1.5 nm, como sucede en los carbones y Zeolitas, la condensación en el poro se presenta con valores relativamente pequeños de P/P_0 , y los datos proporcionados por el método BET pueden tener errores.

A partir de la primera ecuación se grafican $P_0/[W(P_0 - P)]$ y P/P_0 , obteniendo una línea recta, tomando a S como la pendiente ($C - 1/(CW_m)$) y a I como la ordenada al origen $1/(CW_m)$ de la recta. Ordenando algebraicamente se obtiene

$$W_m = \frac{1}{(S + I)} \quad (5.3)$$

Como los experimentos se llevan a cabo a presión atmosférica, P_0 es esencialmente igual 760 mmHg (101.3 KPa).

Después de conocer el valor W_m (mg/g. de catalizador) se calculan los gramos mol del Nitrógeno adsorbido se multiplica por el número de Avogadro, conociendo así, el número total de moléculas adsorbidas en el catalizador, tomando el área superficial de la molécula de Nitrógeno como $15.7 \times 10^{20} \text{ m}^2$, y sabiendo que las moléculas de Nitrógeno están en íntimo contacto con la superficie de la partícula, se multiplica el número de moléculas y el área de cada molécula, para obtener el área superficial del catalizador (40)

◆ *Volumen del Poro*

El volumen total del poro del catalizador se puede determinar simplemente pesando el incremento de peso cuando los poros se llenan de un líquido de densidad conocida. El líquido debe ser preferiblemente de peso molecular bajo para que los poros pequeños se llenen, se pueden emplear satisfactoriamente, agua, hidrocarburos o hidrocarburos clorados. El procedimiento es muy simple y consiste en bullir una muestra de partículas de catalizador secas, de peso conocido, en agua destilada por 2 o 5 minutos para se realice la penetración del agua en los poros, la muestra completa se enfría para evitar la evaporación, posteriormente se trasladan a una tela húmeda para eliminar el exceso de agua y así volver a pesar la muestra. Este procedimiento determina el volumen total de los poros entre 1 y 150 nm de diámetro. Son embargo, el método está limitado en exactitud por la dificultad de remover el agua en exceso de la superficie externa de las partículas sin quitar agua de los poros grandes y a que se mantiene agua entre las partículas (1, 9, 37)

Con el fin de obtener datos más precisos se emplea el método Helio - Mercurio, que se basa en el hecho de que el Mercurio no humedece las superficies y por lo tanto, no penetra en los poros a temperatura ambiente y a que la adsorción del Helio es despreciable a temperatura ambiente.

En un recipiente de volumen V en cm^3 se deposita una cantidad conocida de partículas o polvo, W g después de hacer vacío se suministra Helio, entonces de las leyes de los gases, se calcula la suma del volumen entre las partículas V' y el volumen interno de éstas, V_0 . De lo anterior se obtiene la densidad real del sólido

$$\rho_s = \frac{W}{V \cdot (V' - V_0)} \quad (5.4)$$

El Helio se extrae y el recipiente se llena de Mercurio a presión atmosférica, debido a que el Mercurio no penetra los poros, su volumen es el espacio entre las partículas.

La porosidad o fracción vacía del sólido (ρ (cm^3/cm^3)) esta dada por:

$$1 - \rho = \frac{V \cdot (V' - V_g)}{V - V'} \quad (5.5)$$

La densidad de las partículas será

$$\rho_p = \frac{W}{(V - V')} \quad (5.6)$$

La fracción vacía del catalizador determinada mediante el uso de Helio es algunas veces un poco superior a la determinada por la adsorción de líquidos, debido a que el pequeño volumen de las partículas de Helio le permite penetrar en poros muy finos que son inaccesibles para partículas mayores (9) Para mayores detalles de los métodos de caracterización física de sólidos porosos diríjase a la referencia 37.

5.2 DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO

La distribución de tamaño de poro es importante para la predicción de la difusividad efectiva en un catalizador poroso y para los cálculos de la adsorción de las moléculas de los reactivos hacia el interior del catalizador. Para la determinación de la distribución se emplean dos diferentes métodos

- ↳ Adsorción física de un gas, aplicable a poros menores de 60 nm de diámetro.
- ↳ La porosimetría de Mercurio, útil para poros mayores de 3.5 nm

La distribución de poros reportada depende del modelo empleado para la interpretación. Por lo común, el método empleado es el que considera un arreglo de capilares cilíndricos de radios diferentes, orientados aleatoriamente. Si los poros tienen un tamaño parecido, se puede utilizar el siguiente concepto de radio

promedio de poro como: $r = 2V_p/S_p$ donde V_p el volumen del poro por gramo y S_p el área superficial por gramo. Si el tamaño de los poros varia considerablemente, las características difusionales se pueden representar por un radio promedio, es necesario determinar la distribución del poro (1, 37)

Los poros de diámetro mayor a 50 nm. se denominan *macro poros*, los menores de 2 nm *micro poros* y los poros intermedios *meso poros*

◆ **Adsorción de Nitrógeno**

Para determinar la distribución de poros pequeños se mide la cantidad de gas adsorbida o desorbida como una función de la presión reducida. El principio básico es que la presión a la cual el vapor se condensará (o se evaporará) esta determinada por la curvatura del menisco del liquido condensado dentro del poro. Para el cálculo de la variación de la presión de vapor con respecto a la curvatura en un tubo capilar cerrado en un extremo

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\sigma V_m \cos \theta}{r_c RT} \quad (5.7)$$

Ecuación de Kelvin

Donde:

P = Presión de vapor del liquido sobre la superficie curva

P_0 = Presión de vapor del liquido sobre la superficie plana

σ = Tensión superficial del liquido

V_m = Volumen molar del liquido.

θ = Angulo de contacto.

r_c = Radio de la curvatura, o radio Kelvin (positivo para superficies cóncavas)

r_c = Radio físico del poro cilíndrico.

R = Constante de los gases

T = Temp. Absoluta

Considere un sólido poroso en contacto con un vapor con una presión relativa P/P_0 . Cuando un vapor humedece la superficie, como el Nitrógeno, se toma al $\cos(\theta) = 1$. Como el radio del menisco de los poros vacíos no es igual al radio físico r_c , se supone que en las paredes de los capilares no llenados, se presentará una capa adsorbida de espesor t y por lo tanto, $r_p = r_c - t$

El radio crítico se puede relacionar a la presión reducida mediante

$$r_c = \frac{-2\sigma V_m}{RT \ln(P/P_0)} + t \quad (5.7)$$

Los valores de t son esencialmente independientes de la naturaleza química del adsorbente; la siguiente tabla presenta valores de t para una monocapa de 0.354 nm de espesor

| P/P_0 | Espesor t ,* nm |
|---------|----------------------|
| 0 | 0 |
| 0.05 | 0.339 |
| 0.10 | 0.412 |
| 0.20 | 0.485 |
| 0.30 | 0.567 |
| 0.40 | 0.635 |
| 0.50 | 0.70 |
| 0.60 | 0.75 |
| 0.70 | 0.86 |
| 0.80 | 1.00 |
| 0.90 | 1.22 |
| 0.95 | 1.40 |

*es el volumen de N₂ adsorbido dividido entre el área BET

Tabla 5.1: Espesor de la capa de líquido en poros con adsorción incompleta. (1, 9)

◆ Penetración de Mercurio

Este método se basa, en que algunos líquidos no humedecen, se consideran también los poros representados por cilindros. Si el ángulo de contacto entre el líquido y el sólido, θ es mayor de 90° , la tensión superficial se opone a la entrada del líquido, ésta tensión es contrarrestada por una presión externa, para un poro cilíndrico la fuerza que se opone a permitir la entrada actúa sobre una circunferencia y es igual a $2\sigma \cos \theta$, y la presión externa que contrarresta esta fuerza, actúa sobre el área transversal de la entrada del poro y es igual a $\pi r^2 P$ en el equilibrio estas fuerzas son iguales y,

$$r = \frac{2\sigma \cos \theta}{P} \quad (5.8)$$

El ángulo de contacto entre el Mercurio y una amplia variedad de materiales varía entre 135 y 142° , debido a esto se toma como promedio 140° para el uso en general. (1)

Considerando una tensión superficial del Mercurio de 0.48 N/m y el valor anterior del ángulo de contacto se tiene:

$$r = \frac{7500}{P} \quad (5.9)$$

r es el radio en nanómetros y P la presión en atmósferas, los valores de rP pueden variar desde 7500 a 6000 .

5.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

Los catalizadores heterogéneos vienen en una muy amplia variedad de formas, como esferas, tabletas, anillos, partículas de diversas formas o en estructuras de panel. El diseño adecuado consiste en elegir el tipo y forma adecuadas para cada

proceso, además el tamaño, porosidad, especies catalíticas (y su distribución) entre otras propiedades. Las propiedades mecánicas consisten en la resistencia a la fricción y dureza o fuerza de la partícula, que dependen de la estabilidad química, de la microestructura del sólido y de la presencia de adhesivos. Por ejemplo, la fuerza mecánica decrece con el incremento de la porosidad (38), especialmente arriba de una porosidad del 50%, aunque la actividad se incrementa cuando la porosidad aumenta, el grado de porosidad debe encontrarse tomando en cuenta tanto la fuerza mecánica como la actividad. Por otro lado, la caída de presión es menor con partículas grandes que con pequeñas (38).

La fuerza y la fricción del catalizador (entre las mismas partículas) también influye en la selección del reactor. Por ejemplo, un catalizador que se usa en lechos fijos normalmente tiene una resistencia a la trituración de al menos 3 Kg/partícula (o una resistencia en dirección axial de 50 - 80 Kg/cm²), de otro modo las partículas que estén en el fondo del reactor son trituradas, causando una caída de presión superior a la de diseño (39).

5.4 MÉTODOS INSTRUMENTALES

Existe una gran variedad de métodos instrumentales para determinar de manera analítica las características de la superficie de los catalizadores, tamaño, forma de la partícula, tamaño del metal soportado y sus cambios, entre otras muchas características, no obstante, la extensión de estos métodos hace imposible tratarlos aquí por lo cual se recomienda revisar la referencia 41 y las siguientes fuentes:

- Gregg S. J. & Sing S. W. (1967) *Adsorption, Surface Area and Porosity* U. S. A.: Academic Press
- Hofer L. J. H. (1968) *Experimental Methods in Catalytic Research* (R. B. Anderson, De.) U. S. A.: Academic Press.
- Gundry P. M. & Thompkins F. C. (1968) *Experimental Methods in Catalytic Research* (R. B. Anderson, De.) U. S. A.: Academic Press

- Delgass W. N., Haller G. L., Kellerman and Lunsford J. H. (1979) *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*. U. S. A. Academic Press
- Hair M. L. (1967) *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry* U. S. A. Marcel Dekker.
- Joyner R. W. (1980) *Characterization of Catalysts* (J. M. Thomas & Lambert R. M. Eds.) U. S. A. John Wiley & Sons
- McHugh J. A. (1975) *Methods of Surface Analysis* (A. W. Czanderna, Ed.) Netherlands: Elsevier

Éstas fuentes se enfocan principalmente a la caracterización del sólido y presentan métodos que pueden ser aplicados a catalizadores empleados en la industria

El siguiente es un método aproximado, propuesto para el desarrollo y selección de un catalizador, se puede aplicar como método inicial en la creación de un nuevo material catalizador.

PROCEDIMIENTO DE LOS 8 PASOS (15)

1. Especifique adecuadamente los reactivos, productos y condiciones de operación para el proceso
2. Identifique y enliste todas las posibles reacciones químicas (incluyendo las indeseables) y catagoricelas de acuerdo al tipo de cambio de enlace. Algunos ejemplos son hidrogenación, deshidrogenación, oxidación, adición de un grupo, etc.
3. Evalúe la factibilidad y energía de cada una de las reacciones en el paso 2, calculando el cambio de entalpia, el cambio de energía libre y otros parámetros termodinámicos importantes.
4. Para las reacciones que fueron significativas en el paso 3, visualice los cambios moleculares reales, las reacciones elementales sobre la superficie de un catalizador y los centros activos, de esto se puede predecir las rutas de reacción más adecuadas.
5. Determine las clases de centros activos (de adsorción, desorción, ácidos, etc.) van a ser necesarios.
6. Busque los materiales catalíticos adecuados que ofrezcan las funciones catalíticas adecuadas (por ejemplo, Platino, Niquel, o Zeolitas), estabilidad térmica, y resistencia al ensuciamiento o envenenamiento. También indague para un material de soporte estable y compatible con la sustancia activa, y un promotor que eleve la actividad y la estabilidad.

7. Especifique el área superficial, la porosidad y parámetros similares que gobiernan la fuerza y la resistencia a la fricción, también el tamaño y forma de la partícula y el adhesivo adecuado para ésta

Éste paso es importante minimizar la caída de presión, para partículas del mismo tamaño, la caída de presión se incrementa en el siguiente orden de formas: Lóbulos, anillos, extrusados, tabletas, esferas

8. En la mayoría de los casos, los pasos 1 - 7 generan varios candidatos potenciales. Por lo cual se procede a probarlos experimentalmente, por su actividad, selectividad y estabilidad

CONCLUSIONES

La catálisis heterogénea es un campo del conocimiento humano muy vasto y complejo, no obstante, tiene una gran aplicación en las industrias químicas y petroquímicas debido principalmente a la facilidad de manejo y separación.

En el trabajo se pretende establecer una fuente inicial, es decir, un punto de partida para el estudio de la catálisis heterogénea, complementando los cursos de ingeniería de reactores a nivel licenciatura, en el área de catálisis. Debido a que la catálisis heterogénea juega un papel muy importante en el desarrollo de nuevos procesos y/o en el mejoramiento de los ya existentes, hoy en día los ingenieros a cargo de algún proceso, no solo debe diseñar y especificar el reactor, sino también, el catalizador a emplear en el proceso.

Los coeficientes de transferencia de calor y de masa entre el catalizador y el fluido dependen principalmente del fluido, geometría de la partícula, el modo como se lleva a cabo el contacto entre el fluido y el catalizador también se debe considerar el tipo de reactor debido a que en cada tipo se van a presentar diversos fenómenos que afectaran la reacción en general. Cuando el calor de reacción es considerable la transferencia de masa se ve reducida, esto, para reacciones exotérmicas, por lo cual se debe tomar en cuenta que la transferencia de calor puede intervenir en procesos reactivos exotérmicos o endotérmicos.

Dentro de las principales conclusiones de este trabajo son las siguientes:

Para gradientes de temperatura y concentración en procesos catalíticos se encontró (48)

Para reacciones catalíticas con fluido gas, se tiene

- 1) El gradiente de temperatura interno es generalmente bajo (rara vez mayor que unos pocos grados entre la temperatura superficial y la temperatura interna máxima de la partícula).

- 2) El gradiente de temperatura externo puede ser alto (una diferencia de varias docenas de grado entre la temperatura superficial y la temperatura de la fase gas)
- 3) El gradiente de concentración interno puede ser alto (en algunos casos, se pueden encontrar concentraciones de cero en el interior de la partícula)
- 4) El gradiente de concentración externo es comúnmente bajo, excepto para reacciones muy rápidas

En reacciones catalíticas con fase líquida

- 1) El gradiente de temperatura interno es bajo
- 2) El gradiente de temperatura externo es también bajo
- 3) El gradiente de concentración interno depende de la actividad intrínseca del catalizador
- 4) El gradiente de concentración externo puede ser alto (cuando existe una severa limitación a la transferencia de masa)

En sistemas catalíticos heterogéneos en los que intervienen tanto líquidos como gases, las conclusiones son similares a las del líquido

Existen algunas cualidades intrínsecas que se deben mantener durante el uso de un catalizador, estas cualidades a conservar son las siguientes:

- 1) Su actividad (La capacidad de transformar la máxima cantidad de material en un tiempo mínimo con el mínimo de catalizador).
- 2) Su selectividad (La capacidad de obtener lo máximo de producto deseado a partir de una cantidad de reactivos dada).
- 3) Su estabilidad (La capacidad de tratar lo máximo de reactivos).
- 4) Su regenerabilidad.

La influencia de mecanismos difusionales pueden ser dañinos o perturbar el proceso. Por lo tanto es importante disminuir estas limitaciones lo más que sea

posible. Con respecto a la difusión intrapartícula, es obvio, que la partícula debe ser lo más pequeña posible y su porosidad alta. Como en la difusión extrapartícula las mejores condiciones son posibles manipulando la transferencia, se debe de acentuar la turbulencia del fluido alrededor de la partícula, y proporcionar grandes superficies de intercambio de calor o de masa (que también lo proporcionan las partículas pequeñas). La tabla 1 muestra las tecnologías existentes para el uso de catalizadores sólidos y resume cuales son los parámetros mejores para cada uno de ellos

| Características de la tecnología | Uso del catalizador | Lecho Fijo | | | | Lecho Movil | Catalisis en suspensión | | | |
|--|----------------------|------------|----|-------------|----|-------------|-------------------------|-------|------------------|--|
| | | | | | | | Mecanismo de aplicación | | Lecho Fluidizado | |
| | | Adiabático | | Multifásico | | Adiabático | Lotes | Cont. | Fluidizado | |
| Criterio de comparación | Intercambio de calor | | | | | | | | | |
| | Fases | | | | | | | | | |
| | G | G+L | G | G+L | G | G+L | G+L | G | G+L | |
| Preservación de las características asociadas con la partícula de catalizador | | | | | | | | | | |
| Actividad | + | 0 | + | 0 | - | -- | ++ | -- | - | |
| Selectividad | + | 0 | + | 0 | - | -- | ++ | -- | - | |
| Estabilidad | + | 0 | + | 0 | 0 | + | + | + | + | |
| Regenerabilidad | + | + | 0 | 0 | ++ | - | ++ | + | ++ | |
| Costo del catalizador | -- | ++ | -- | ++ | - | 0 | - | - | - | |
| Características relacionadas a la tecnología: | | | | | | | | | | |
| Gradiente de concentración | ++ | - | ++ | - | ++ | -- | - | - | - | |
| Control de temperatura | - | - | 0 | 0 | - | -- | ++ | + | ++ | |
| Capacidad | ++ | ++ | + | + | - | - | 0 | + | ++ | |
| Flexibilidad | + | 0 | 0 | - | 0 | -- | + | - | - | |
| Simplicidad | ++ | 0 | - | - | - | ++ | + | C | 0 | |
| Separación catalizador/producto | -- | ++ | ++ | ++ | - | 0 | - | C | 0 | |
| Reemplazamiento de catalizador | - | - | - | - | + | ++ | 0 | + | + | |
| Caída de presión | + | 0 | + | 0 | + | 0 | 0 | + | 0 | |
| Rentabilidad del diseño | ++ | ++ | + | 0 | 0 | -- | -- | + | 0 | |

++ Muy Bien, + Bien, 0 Promedio, - Pobre

Tabla 1 Comparación de diferentes tecnologías disponibles para el uso de catalizadores sólidos (48)

En lo que concierne a la velocidad total de reacción para una masa específica de catalizador se puede incrementar mediante los siguientes puntos propuestos:

1. Disminución del radio R , es decir, obtener la partícula de catalizador más pequeña
2. Incrementar la diferencia de temperatura
3. Incrementar la concentración
4. Incrementar la superficie interna de la partícula de catalizador.

Con lo que respecta a los reactores de lecho fijo y lecho fluidizado los parámetros a considerar son los siguientes

Reactor de Lecho Fluidizado

Este tipo de reactor es difícil para su implementación, pero tiene algunas ventajas.

- 1) Los coeficientes de transferencia de calor y de masa son mayores que los del lecho fijo, por lo cual, los gradientes de concentración y de temperatura son menores
- 2) La transferencia de calor se ve muy favorecida, así que, este tipo de reactores es recomendado para reacciones altamente exotérmicas
- 3) Permite la regeneración fácil y reposición de catalizador.
- 4) La temperatura de reacción es controlable.

Reactor de Lecho Fijo:

Este tipo de reactor es el más empleado en la industria (48), en este reactor los parámetros son:

- 1) Para alcanzar los requerimientos satisfactorios de número de Reynolds, caída de presión, es recomendable conseguir un flujo tipo "Plug".
- 2) Las difusividades axiales (masa y calor) tienen una influencia despreciable en la mayoría de los casos.

- 3) La difusividad radial de calor no tiene efectos en reactores adiabáticos. (48)
- 4) Es más fácilmente operable que los demás reactores catalíticos

La tabla 2 concentra las características de algunos reactores, así como los mecanismos involucrados en cada uno de ellos

| Tipo de Reactor | | Fase del Fluido | | | Dos Fases de Fluido | | Reactores Catalíticos | | |
|-----------------------------------|-------------------|-----------------|---------|----------|---------------------|-----|-----------------------|--------------------|-------------|
| | | Lote | Tubular | Mezclado | | | Lecho fijo 1 Fase | Lecho fijo 2 Fases | Lecho Movel |
| Mecanismo involucrado | Química | X | XX | XXX | XX | XXX | XXX | XXX | XXX |
| | Química | | | | | | | | |
| | Trans. de Masa | 0 | 0 | 0 | XXX | X | 0 | XXX | 0 |
| | Trans. de Calor | -XXX | XXX | X | 0 | X | X | X | X |
| Métodos y Herramientas de trabajo | Laboratorio | XXX | 0 | XXX | XX | XX | XX | XX | 0 |
| | Planta Piloto | 0 | XXX | XX | XX | XXX | XXX | XXX | XX |
| | Semi Ind | 0 | 0 | 0 | XXX | XXX | 0 | XXX | XXX |
| | Modelo Matemático | X | X | XXX | XXX | XXX | XX | X | X |

XXX Muy Importante, XX Importante, X Poco Importante, 0 Sin Importancia

Tabla 2 Principales características de algunos reactores indicando la importancia relativa de los mecanismos involucrados y los procedimientos usados para escalar (48)

No cabe duda que esta área es de constante innovación y cambio, por lo cual los ingenieros químicos deben de someterse a una actualización periódica y permanente. Esto es solo el umbral a una vasta faceta del desarrollo tecnológico actual, la catálisis heterogénea.

Se recomienda que en las materias que tienen relación con la catálisis, se enfoquen más en el tema, ya que cada día el uso de catalizadores se amplía en las industrias químicas y petroquímicas, de igual manera, la investigación en el desarrollo de nuevos y más eficientes catalizadores sigue creciendo a un ritmo

desmesurado, impulsada principalmente por la creciente importancia que tiene la catálisis heterogénea, para un sin número de industrias

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Satterfield C N (1980) Heterogeneous Catalysis in Practice U S A McGraw - Hill
- 2 Bond G C (1987) Heterogeneous Catalysis Principles & Applications 2nd Ed Great Britain Clarenton Press
- 3 Fogler H S (1986) Elements of Chemical Reaction Engineering U S A Prentice Hall
- 4 Race T. (1983) Heterogeneous Catalysis U S A McGraw - Hill
- 5 Carberry J. J. *Yield in Chemical Reactor Engineering* Ind & Eng Chem Vol. 58, Nº 10 (1966)
- 6 Chnstoffell E G (1989) Laboratory Studies of Heterogeneous Catalytic Processes, Vol. 42 Netherlands Elsvier
- 7 Walas S. M (1990) Chemical Process Equipment U S A Butterworth - Heinemann.
- 8 Hill Charles G jr (1977) An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design U S A. Jonh Wiley & Sons, Inc
- 9 Satterfield C. N. (1970) Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis U.S.A.: MIT Press.
- 10 Bird R. B., Stewart W. E. , & Lightfoot E. N (1992) Fenómenos de Transporte México. Reverté
- 11 Dudukovi , M P. & Mills P. L. (1984) Chemical and Catalytic Reactor Modeling USA American Chemical Society.
- 12 Haynes W. Henry jr "Calculations of Gas Phase Diffusion and Reaction in Heterogeneous Catalyst The Importance of Viscous Flow" Can. Jour. Chem. Eng. 56, 582 (1978)

- 13 Fulton J W "*Building the Mathematical Model of the Catalyst and Reactor*"
Chem Eng Vol 56. Nº 4 (1986)
- 14 Smith J M (1986) Ingeniería de la Cinética Química. Mexico CECSA
- 15 Bartholomew C H & Hecker W. C *Catalytic Reactor Design*
Chem Eng Vol 101. Nº 6 (1994)
- 16 Thomas C L (1970) Catalytic Processes and Proven Catalysts U S A :
Academic Press
- 17 Vaughan D E W *The Synthesis and Manufacture of Zeolites*
Chem. Eng Prog Vol 84. Nº 2 (1988)
- 18 Anderson. J R (1975) Structure of Metallic Catalysts U S A Academic Press
- 19 White Mark G (1990) Heterogeneous Catalysis U S A Prentice Hall
- 20 Caneda Rodolfo V (1978) Cinética Química U S A Washington D C .
Organización de los Estados Americanos
- 21 Doraiswamy L K & Sharma M M (1984) Heterogeneous Reactions U S A
John Wiley & Sons
- 22 Delgass W N & Wolf E E (1987) Chemical Reaction and Reactor Engineering
(J J Carberry, Ed) U S A Arvind Varma [Chem Ind /26]
- 23 Mcketta J J Ed (1978) Chemical Processing and Design Vol 6.7 U S A :
Marcel Dekker.
- 24 Kirk Othmer (1979) Encyclopedia of Chemical Technology. Vol 5 Ed 3rd
U S A : John Wiley & Sons
- 25 Nauman E. B (1987) Chemical Reactor Design U S A. John Wiley & Sons
- 26 De Boer J. H. *Adsorption Phenomena* Adv In Cat Vol 19 U. S A. Academic
Press (1969)
- 27 Frank - Kamenetskii, D A (1955) Diffusion and Heat Exchange in Chemical
Kinetics U S A : Princeton University Press
- 28 Fulton J W *Selecting the Catalyst Configuration* Chem Eng Vol 93. Nº 9
(1986)
- 29 Carberry J J *The Catalytic Effectiveness Factor Under Nonisothermal
Conditions* A. I. Ch. E Journal Vol. 7 Nº 2 (1965)

30. Carberry J. J. (1976) Chemical and Catalytic Reaction Engineering U. S. A.: McGraw Hill.
31. Froment G. F. & Bischoff K. B. (1979) Chemical Reactor Analysis U. S. A.: Wiley & Sons.
32. Rose, H. F. (1977) Chemical Reactor Design for Process Plants Vol. 1 U. S. A.: Wiley & Sons.
33. Gates, B. C. (1992) Catalytic Chemistry. Singapore: John Wiley & Sons.
34. Thiele E. W. *Relation between Catalytic Activity and Size of Particle* Ind. & Eng. Chemistry Vol. 31, N° 7 (1939).
35. Perry R. H. (1984) Chemical Engineering Handbook 6th Ed. U. S. A.: McGraw Hill.
36. Chu, Kali & Wetteroth Chem. Eng. Prog. Vol. 49, N° 141 (1953).
37. Gregg, S. L. & Sing K. S. W. (1967) Adsorption, Surface Area and Porosity. U. S. A.: Academic Press.
38. Sleight A. W. & Chowdhry U. (1983) *Catalysis Design and Selection, "Applied Industrial Catalysis"* U. S. A.: Academic Press.
39. Hegedu L. L. & McCabe R. W. (1984) Catalyst Poisoning USA: Marcel Dekker.
40. Chopey N. P. (1994) Handbook of Chemical Engineering Calculations 2nd Ed. U. S. A.: McGraw Hill.
41. Delannay F. & Delmon B. (1984) *Characterization of Heterogeneous Catalyst* [Chem. Ind./15] (F. Delannay, Ed.), U. S. A.: Marcel Dekker Inc.
42. Roberts G. W. & Satterfield C. N. *Effectiveness Factor for Porous Catalysts* I & E. C. Fund. Vol. 4, N° 3 (1965).
43. Chen N. Y. & Degnan *Industrial Catalytic Applications of Zeolites* Chem. Eng. Prog. Vol. 84, N° 2 (1988).
44. Wojciechowski B. W. (1986) Catalytic Cracking Chemistry and Kinetics U. S. A.: Marcel Dekker Inc.
45. Yang K. H. & Hougen O. A. *"Determination of Mechanism of Catalyzed Gaseous Reactions"* Chem. Eng. Prog. Vol. 46, N° 3 (1950).
46. Ryan D., Carbonell R. C. & Whitaker S. *"Effective Diffusivities for Catalyst Pellets under Reactive Conditions"* Vol. 35 Chem. Eng. Sci. (1980).

47. McGreavy C. & Siddiqui M. A. "*Consistent Measurement of Diffusion Coefficients for Effectiveness Factors*" Vol. 35 Chem Eng Sci. (1980)
- 48 Trambouze P. Van Landeghem (1988) Chemical Reactors Design, Engineering and Operation. France: Editions Technip IFP Publications