

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

Estudio estructural de catalizadores sistema ZnO

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Fernando Calvo Mondelo

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS

71
544
CAL



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326700230

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE CATALIZADORES SISTEMA ZnO/SiO_2

TESIS

PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN QUIMICA
POR

FERNANDO CALVO MONDELO

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro32490.....

b25140711
i37660664

DEPARTAMENTO DE CATALISIS DEL C. S. I. C.

Madrid, Septiembre 1972

A mi esposa.

I N D I C E

	<u>Págs.</u>
I. INTRODUCCION	1
I. 1. El sistema catalizador-soporte.....	2
I. 1. a. Consideraciones químicas.....	3
I. 1. b. Consideraciones físicas.....	4
I. 2. Elección del soporte, catalizador y reacción a estudiar	7
I. 3. Planteamiento de la Memoria	10
II. PREPARACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES	15
II. 1. Obtención de soportes porosos de gel de sílice de geometría esférica	16
II. 1. a. Estudios de gelificación	17
II. 1. a. 1. Gel de sílice	22
II. 1. a. 2. Gel de sílice-alúmina	23
II. 1. a. 3. Geles de sílice de textura modificada	26
II. 1. b. Instalación semipiloto de gelificación de perlas	28
II. 1. c. Tratamientos posteriores	30
II. 1. d. Geles obtenidos	32
II. 2. Preparación de catalizadores	35
II. 2. a. Método de impregnación	36
II. 2. b. Preparación de catalizadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	39
II. 2. b. 1. Impregnación a partir de soluciones de nitrato de cromo	39
II. 2. b. 2. Impregnación a partir de soluciones de trióxido de cromo	41

	<u>Págs.</u>
II. 2. b. 3. Observaciones respecto al sistema óxido de cromo/alú- lico	43
II. 2. c. Preparación de catalizadores de ZnO/ SiO ₂	48
II. 2. d. Algunas propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados	49
II. 2. d. 1. Estabilidad frente a oxidan- tes y reductores	50
II. 2. d. 2. ATG y ATD	51
II. 2. e. Selección de los catalizadores a em- plear	53
II. 2. e. 1. Homogeneidad de distribu- ción de la fase activa. Micro- sonda de rayos X	57
III. DETERMINACION DE LA TEXTURA DE SOPORTES Y CATALIZADORES	59
III. 1. Técnicas experimentales	62
III. 1. a. Pícnometría helio-mercurio	63
III. 1. b. Porosimetría de mercurio	65
III. 1. c. Adsorción de gases	66
III. 2. Aplicación del proceso electrónico de datos. Determinación automatizada de la textura de soportes y catalizadores	69
III. 3. Resultados experimentales	71
III. 3. a. Textura de los soportes	74
III. 3. a. 1. Homogeneidad	76
III. 3. a. 2. Superficie específica	79
III. 3. a. 3. Volumen de poro y su dis- tribución	80
III. 3. b. Textura de los catalizadores	88
III. 3. b. 1. Superficie específica	88
III. 3. b. 2. Volumen de poro y su dis- tribución	89

	<u>Págs.</u>
IV. ESTUDIOS CINÉTICOS. DESHIDROGENACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DEL 2-PROPANOL	93
IV.1. Técnica experimental	95
IV.2. Resultados experimentales	98
IV.2.a. Actividad de soportes	100
IV.2.b. Ensayos exploratorios con catalizadores de óxido de cromo/silice	101
IV.2.b.1. Catalizador de óxido de cromo/silice preparado a partir de nitrato de cromo.	103
IV.2.b.2. Catalizador de óxido de cromo/silice preparado a partir de trióxido de cromo	106
IV.2.b.3. Energías de activación	109
IV.2.c. Ensayos exploratorios con el catalizador de óxido de cinc/silice	110
IV.2.d. Consideraciones finales para la elección del catalizador ZnO/SiO ₂	112
IV.2.e. Determinación de las condiciones experimentales de control exclusivo de reacción química.	114
IV.2.f. Energía aparente y orden de reacción para diferentes tamaños de partícula de catalizadores	117
IV.2.g. Catalizadores con textura variable. Velocidades específicas de reacción. .	121
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	123
V.1. Gelificación	125
V.2. Preparación de soportes	126
V.3. Preparación de catalizadores	129
V.4. Catalizadores de óxido de cromo/silice	131
V.5. Catalizadores de óxido de cinc/silice	137

	<u>Págs.</u>
V. 6. Experimentos cinéticos iniciales. Energía de activación y orden de reacción aparente	139
V. 7. Teoría de Thiele-Wheeler. Velocidades de reacción en catalizadores porosos	141
V. 8. Efecto del tamaño de partícula sobre los parámetros cinéticos de la deshidrogenación del 2-propanol	146
V. 8. a. Cálculo de los factores de efectividad .	147
V. 8. b. Cálculo de los módulos de Thiele	148
V. 8. c. Aplicación de los valores de η y ϕ al cálculo teórico de la energía de activación y el orden de reacción	150
V. 8. d. Conclusiones provisionales	151
V. 8. e. Cálculo del coeficiente de difusión	153
V. 8. f. Criterio de difusión	156
V. 9. Efecto de la porosidad sobre la actividad catalítica del sistema ZnO/SiO_2 - 2-propanol	157
V. 9. a. Cálculo de η y ϕ	159
V. 9. b. Cálculo del coeficiente de difusión efectivo	162
V. 9. c. Selectividad y difusión en poros	164
V. 10. Aplicación del proceso electrónico de datos al diseño de catalizadores	165
V. 11. Lista de símbolos	167
VI. CONCLUSIONES	169
VII. BIBLIOGRAFIA	172

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

La idea general más extendida en los comienzos del estudio de la Catálisis fué, quizás, la invariabilidad del catalizador.

Posteriormente, cuando esta idea fué descartada, la sustituyó, en parte, la no menos errónea de la inactividad de los soportes.

En la actualidad, como resultado de los trabajos de los últimos años, se va abriendo paso la certeza de que los soportes tienen tanto influencia física como química sobre el transcurso de las reacciones catalíticas heterogéneas.

Al estudio de la influencia de la estructura física del soporte sobre el proceso catalítico, y en especial sobre los parámetros cinéticos y selectividad en el caso de reacciones simultáneas, va dirigido el trabajo que se expone en la presente Memoria.

I. 1. EL SISTEMA CATALIZADOR-SOPORTE

Muy frecuentemente, sobre todo en sus aplicaciones industriales, las especies químicas activas catalíticamente frente a una determinada reacción se emplean soportadas sobre sólidos que, clásicamente se consideran inactivos a efectos catalíticos.

Las razones para soportar los catalizadores son muchas, entre otras, se pueden destacar: abaratamiento del catalizador, que al tener mayor grado de dispersión -caso de soportes de gran superficie específica- ofrece mayor rendimiento a igualdad de masa; poder dar forma física estable a determinados catalizadores, caso de sales, líquidos a la temperatura de trabajo; conseguir catalizadores con resistencia mecánica elevada, que de no ir soportados serían ineficaces en ciertos tipos de reactores catalíticos industriales por la producción excesiva de finos; y, en definitiva, poder, a expensas del soporte, dar al catalizador determinadas propiedades físico-químicas que él no posee.

Los catalizadores pueden ser preparados por diferentes técnicas, como se detalla en la excelente revisión de este tema hecha por Ciapetta y Plank (1).

En un intento de ir acotando el tema, nos vamos a ceñir a aquellos catalizadores preparados por impregnación o depositando

sobre el soporte el material activo. Para los catalizadores preparados por otros procedimientos, lo que se exponga de ahora en adelante tendrá sólo carácter indicativo.

I. 1. a. Consideraciones químicas

Como ya se indicó, es opinión muy extendida que los soportes son generalmente inertes comparados con la fase activa que llevan depositada en su superficie. Esto se puede admitir como cierto en una primerísima aproximación y en términos muy vagos.

Se debe tener en cuenta, sin embargo, el aspecto químico de la intervención del catalizador en una reacción. Se intentará mostrar, a continuación, cómo la entidad catalizador-soporte va a ser realmente el verdadero sistema que interviene modificando la cinética del proceso catalítico heterogéneo.

El soporte puede condicionar la actuación del catalizador, interaccionando químicamente con la especie activa depositada en su superficie, bien de un modo clásico, dando lugar a una nueva especie, (de modo que el verdadero catalizador no sea ni el soporte ni la fase activa, sino la resultante de ambos) bien de un modo más indirecto, donde no se ve claramente reacción química de ningún tipo entre el soporte y el material depositado en su superficie, pero habiendo de hecho, a efectos de la actividad catalítica, una interacción de tipo químico.

Sobre el efecto del soporte se han llegado a hacer afirmaciones drásticas como la de Germain (2), de que no existe ningún soporte catalíticamente inerte.

Ultimamente ha empezado a acumularse evidencia acerca de la intervención real del soporte en las propiedades catalíticas del catalizador, que apoyan la opinión de Germain.

Se mencionan solamente aquí dos trabajos recientes (3) y (4) que parece evidencian este punto. Abundantes ejemplos de este tipo de actuación del soporte se pueden ver en (5).

I. 1. b. Consideraciones físicas

Las propiedades físicas del soporte van a dar realmente al catalizador sus características estructurales, entendiendo por éstas, propiedades tales como tamaño de partícula, resistencia mecánica, resistencia al transporte de calor y materia y propiedades geométricas, (superficie específica, volumen y radio de poro), entre otras.

Es evidente que si depositamos una fina capa de especie activa sobre un soporte, el área superficial del catalizador resultante, vendrá determinada por la de éste, y las demás propiedades de textura vendrán condicionadas, en su mayor parte, por el soporte.

El catalizador tendrá unas determinadas propiedades químicas, respecto a una reacción dada, pero su actividad catalítica va a

venir también influenciada por las características texturales del soporte. Más adelante se verá con detalle este efecto.

También hay otras influencias de tipo físico, como puede ser el condicionar la cristalinidad de la fase activa, según el soporte empleado. Se sabe que la actividad catalítica de un metal puede depender de la cara cristalina expuesta al reactante (6). Parece aceptable suponer que el grado de dispersión que ofrece un soporte con respecto al catalizador cristalino, un metal, por ejemplo, no soportado, afectará a variables tales como tamaño de cristal y disposición de los mismos en la estructura porosa. Hay pruebas de que el tamaño de cristal tiene influencia en la actividad catalítica (7). Son conocidos, asimismo, los efectos del soporte como promotor textural, así como estructural (5).

Finalmente, otro tipo de influencia del soporte, ya mencionado, es su intervención en los procesos de transferencia de calor y materia en el reactor químico.

No importa que un catalizador sólido sea excelente, si su aplicación en el reactor no es efectiva, por no alcanzar los reactantes químicos su superficie activa y por no poder los productos ser extraídos y recuperados.

Este intercambio se efectúa de ordinario por difusión o transferencia de materia entre el catalizador sólido y una corriente de gas o líquido que circula a su alrededor.

En Catálisis Heterogénea, generalmente se emplean sólidos porosos, (materiales cerámicos en su mayoría), que pueden presentar dificultades al transporte de calor y materia, hasta tal punto que, en algunos casos, la velocidad total de reacción puede estar limitada por la difusión. La importancia de la difusión es tanto mayor cuanto más activo sea el catalizador.

El estudio de la forma en que la difusión afecta a la efectividad global de una partícula porosa, -el catalizador-, es el tema de una útil y elegante teoría desarrollada inicialmente por Thiele (8), Damköhler (9) y Zeldowitsch (10), ampliada por Wheeler (11, 12), Weisz y Prater (13) y sistematizada últimamente por Aris (14), Satterfield y Sherwood (15) y Petersen (16), entre otros. Esta teoría proporciona una herramienta básica para el entendimiento de los procesos catalíticos heterogéneos.

En la industria química se trabaja en muchos casos en condiciones de difusión, que depende, en alto grado, de la estructura física del catalizador.

Germain (17), en 1961, puso de manifiesto que gran parte de los datos químicos que se obtenían en los laboratorios de Catálisis Heterogénea, venían afectados por problemas de difusión.

De Boer (18), en 1964, en el 3^{er} Congreso Internacional de Catálisis, celebrado en Amsterdam, informó de que no menos del

30% de los trabajos presentados al Congreso de París, en 1960, estaban parcialmente invalidados por limitaciones de difusión.

Queda patente que la idea previa de que el soporte es inerte se ha difuminado, apareciendo éste por el contrario con una contribución al efecto catalítico tan real como compleja.

1. 2. ELECCION DEL SOPORTE, CATALIZADOR Y REACCION A ESTUDIAR

De entre los diversos soportes utilizables, se destacó ya desde el principio el gel de sílice, como muy adecuado para los fines de este trabajo por las siguientes razones:

a) Es un soporte muy general, de estructura química definida.

b) Posee buenas cualidades como tal, como son gran resistencia mecánica, gran área específica y posibilidades de dotarle con una amplia gama de características estructurales.

c) Puede ser preparado fácilmente en el laboratorio, por gelificación de silicatos con ácidos minerales. Esto permite poder obtener texturas variables, influenciando el proceso de gelificación del modo adecuado.

d) Se emplea ampliamente en la industria química. Su precio no es alto.

e) Es estable químicamente, y de una reactividad no muy alta.

La selección del catalizador, lógicamente, condiciona la reacción a estudiar y viceversa, pero dentro de los diversos sistemas catalizador-reacción se puede optar por los más generales.

La reacción ante todo debía ser sencilla, conocida y además estar encuadrada en alguno de los tipos clasificados por Wheeler (11), como susceptibles de modificar su selectividad por efecto de la difusión en el catalizador, ya que este era uno de los objetivos del trabajo.

La deshidrogenación y deshidratación del alcohol isopropílico son reacciones conocidas desde hacía tiempo en el Departamento de Catálisis (19, 20, 21, 22, 23, 24), y habían sido catalizadas por diferentes óxidos metálicos, entre los que se debía encontrar nuestro catalizador.

De entre los empleados, se descartaron los óxidos de tierras raras por ser, todavía, de muy limitada aplicación salvo como promotores. El óxido de cromo y el óxido de cinc, además de haber demostrado ser catalizadores de ambas reacciones, tenían la caracte-

ística común de ser óxidos semiconductores que aparecen con mucha frecuencia en la bibliografía de catálisis y que tienen amplio uso en la industria.

Se conocía, asimismo, el mecanismo y cinética aparentes de la reacción de deshidrogenación sobre los catalizadores mencionados, lo cual garantizaba un cierto grado de conocimiento previo del sistema.

Los problemas que se podían presentar procedían del hecho de haberse trabajado siempre con los óxidos no soportados, y como se vió antes, el efecto del soporte de sílice podía dar sorpresas en cuanto a la actuación del catalizador.

Ensayos previos indicaron que, efectivamente, el óxido de cromo interaccionaba con la sílice demasiado fuertemente y se obtenía un catalizador muy poco estable, cuya actividad variaba en el reactor químico por la presencia de los productos de reacción. Su reproducibilidad era muy difícil en cuanto a preparación y todo ello aconsejó abandonar su uso para los fines de la presente Memoria.

El óxido de cromo, quizás debido a sus estados de valencia posibles, menos que en el caso del cromo, no presentaba problemas especiales, de modo que se le seleccionó como catalizador definitivamente.

La decisión final, por tanto, quedó como sigue:

Soporte: gel de sílice.

Catalizador: ZnO/SiO₂.

Reacciones: deshidrogenación y deshidratación del 2-propanol.

I. 3. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA

En primer lugar, Capítulo II, se estudia el modo de obtención de soportes de gel de sílice, de geometría esférica y textura variada.

Los desarrollos matemáticos que se deducen de las teorías de difusión, se hallan calculados, en sus formas más sencillas, para esferas y cilindros. Por ello, se han elegido los soportes y, por tanto, los catalizadores, en forma esférica.

Se hace un estudio, con cierto detalle, de las variables que afectan al proceso de gelificación, fundamentalmente al tiempo de formación de los geles, lo cual posibilita la preparación de los soportes "a medida" en una planta semipiloto, que se describe en el apartado II. 1. b.

Se da cuenta de los ensayos de obtención de perlas de sílice con una amplia gama de textura, efectuados con el objeto de estu-

diar posteriormente el efecto de la porosidad sobre la cinética de la reacción.

Se considera el efecto de aditivos sobre la textura del soporte. Se lleva a cabo en este terreno un detallado estudio estructural de los soportes de textura modificada obtenidos, que abre la interesante posibilidad de preparar soportes y catalizadores de estructura física determinada "a priori".

Se aportan también suficientes datos para preparar soportes y catalizadores cogelificados de sílice-óxido de aluminio, que si bien no se emplean en el trabajo descrito en la presente Memoria, tienen aplicación inmediata en procesos de craqueo catalítico.

Se estudió el efecto de la impregnación del soporte en cuanto se refiere a textura y homogeneidad de distribución de la fase activa.

Para comprobar la homogeneidad de distribución, se emplea la fluorescencia de rayos X, por el método de microsonda, técnica ésta de moderna aplicación en el campo de la Catálisis.

Estas medidas son fundamentales, pues los factores de difusión hallados a partir de medidas de velocidad de reacción, sólo son válidos si la superficie reactiva está homogéneamente distribuida sobre el soporte (ref. 13, pág. 173).

Como la determinación de la textura de catalizadores es uno de los pilares básicos en el que se apoya el presente trabajo, en el capítulo III se hace mención de las técnicas empleadas y en el Apéndice de esta Memoria se expone cómo se han resuelto los problemas de cálculo que llevan consigo este tipo de determinaciones.

La aplicación del proceso electrónico de datos a las medidas experimentales ha hecho posible manejar el volumen de trabajo que se presenta. De otro modo, dado el tiempo que requieren estas determinaciones, no hubiese sido fácil disponer de suficiente número de datos de textura de los soportes y catalizadores. Por otra parte su conocimiento es necesario para cerciorarse de que no hay distribuciones bimodales de radios de poro, lo cual complica matemáticamente la interpretación de los fenómenos de transporte que compiten, con la reacción química.

A continuación, capítulo IV, se presentan los estudios cinéticos llevados a cabo con un reactor dinámico diferencial. Se determinan las condiciones de trabajo, tales como temperatura de reacción, tiempo de contacto, etc., para las que la velocidad de reacción química no está limitada por difusión. Se hallan entonces las constantes cinéticas del sistema como son la energía de activación, orden de reacción y constante de velocidad.

A continuación se modifican las condiciones experimentales de modo que la difusión afecte a la cinética de la reacción.

Se estudia el efecto del tamaño de partícula sobre los parámetros cinéticos, según la teoría de Thiele, y en segundo lugar se comprueba la teoría de Wheeler, trabajando con catalizadores de porosidad variable.

Se ve así el efecto que sobre la actividad y selectividad de la reacción tiene la estructura física y tamaño de partícula del catalizador.

Por último, en el Capítulo V, se hace una breve introducción teórica del papel de la difusión en la cinética de la Catálisis Heterogénea.

Aplicando las teorías de difusión, y teniendo como base los datos experimentales en que controla la reacción química, se predicen los parámetros cinéticos, la actividad y selectividad de los catalizadores y se comparan con los correspondientes datos experimentales.

Se hace también una revisión de los resultados obtenidos en la preparación de soportes y catalizadores.

Se cierra la Memoria reseñando en el Capítulo VI las conclusiones a las que se llega, que resaltan el importante papel que juegan los problemas de difusión en Catálisis Heterogénea.

II. PREPARACION DE SOPORTES
Y CATALIZADORES

II. PREPARACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES

II. 1. OBTENCION DE SOPORTES POROSOS DE GEL DE SILICE DE GEOMETRIA ESFERICA

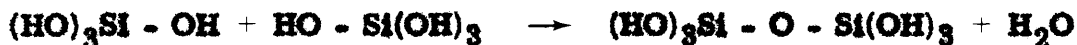
De entre las posibles formas geométricas en que puede ser fabricado un soporte, hay que destacar la cilíndrica y la esférica.

La primera se obtiene, generalmente, por medio de máquinas pastilladoras que aglomeran, a una presión adecuada, polvo finamente dividido del soporte.

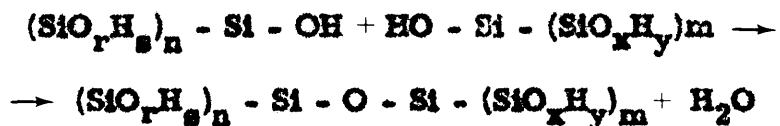
Soportes de forma esférica pueden ser obtenidos, entre otros métodos, haciendo gotear una solución que está en trance de gelificar en un medio inmiscible con la misma, de modo que el gel se formará a expensas de las gotas de solución y por efecto de la tensión superficial adoptará forma esférica. Además, si dispone de tiempo suficiente alcanzará la rigidez adecuada, necesaria para no disolverse posteriormente en medio acuoso.

Los soportes así preparados presentan generalmente una distribución estrecha de radios de poro. En este caso, la porosidad procede de la eliminación de agua del hidrogel en su paso a xerogel, que crea una red de pequeños canales durante su salida desde el interior de la perla a la superficie.

La reacción de condensación que sigue a la neutralización del silicato se admite, generalmente, que transcurre de acuerdo con el esquema:



y en general:



Carman (26) distingue la etapa de pregelificación de la de gelificación considerando que en ambas el mecanismo es el mismo, es decir, formación de enlaces Si-O-Si, donde cada átomo de silicio va unido a 4 átomos de oxígeno y cada oxígeno a 2 átomos de silicio.

Tanto en la pregelificación como en la gelificación se forman partículas con estos enlaces, con eliminación de agua, pero en la gelificación el número de enlaces entre las partículas es menor que dentro de ellas.

Poniendo un simil gráfico, es como si dentro de la solución de silicato acidificada estallara la reacción en multitud de centros y a partir de ellos crecieran las partículas con enlaces Si-O-Si de estructura tetraédrica. En un cierto lugar del espacio se encuentran las redes de dos partículas que ya no pueden seguir creciendo con caracteres de isotropía, y se ven restringidas a formar menos enlaces en la

zona de contacto entre ambas. Los grupos que no han podido formar nuevos enlaces Si - O - Si, eliminando agua, quedan con -OH unidos a los átomos de silicio.

El proceso de gelificación se estabiliza a la temperatura ambiente, aunque no por completo, ya que la textura del gel sufre un proceso típico de envejecimiento (27). Un tratamiento a temperaturas próximas a 120°C estabiliza el gel definitivamente. Tratando el gel a temperaturas superiores, la reacción de condensación proseguiría por un mecanismo análogo al anterior, pasando gradualmente de un hidrogel a un xerogel.

El gel de sílice se puede decir que es un agregado de partículas elementales. Los espacios entre ellas forman su estructura porosa.

La cinética de la reacción de condensación ha sido estudiada por diversos autores (27), (28), (29) y se ha comprobado que está catalizada por ácidos y bases. Todos ellos llegan a la conclusión de que a valores bajos de pH, menores que 2, la cinética es de tercer orden y a valores altos de pH de segundo orden, respecto a la concentración de silicato.

Para la obtención de geles esféricos, por la técnica experimental que se emplea en este trabajo, es necesario un control riguroso del tiempo de gelificación, de modo que se estudiará la influencia so-

<u>Longitud (cm)</u>	<u>Diámetro (cm)</u>	<u>Peso (g)</u>	<u>Presión en su extremo (kg/cm²)</u>
21,7	0,31	3,82	0,05

Las características del silicato, proporcionado por Fine Chemicals, de densidad 1,39 y riqueza del 36%, han sido halladas por análisis químico clásico, por gravimetría, según los métodos descritos en (32) y (33) y arrojan los siguientes resultados:

Contenido en agua	63,2 %
Residuo seco	36,8 %
Oxido de silicio	25,4 %
Oxido de sodio y otros óxidos	11,4 %

El ácido sulfúrico empleado procede de la casa "Quimi-pur" y tenía el 96% de riqueza y 1,84 g/ml de densidad.

Los datos obtenidos en estos estudios de gelificación dirán qué tiempo es necesario para que un gel alcance el grado de dureza adecuado según se definió antes.

En los siguientes apartados se estudia el efecto de las concentraciones de reactantes sobre el tiempo de gelificación del silicato sódico, un silicato al que le hemos añadido una sal de aluminio y de silicatos que contienen aditivos.

II. 1. a. 1. Gel de sílice

Se prepararon 14 soluciones de silicato sódico de diferente concentración a las que se añadió ácido sulfúrico de normalidad variable, viendo en todas ellas el efecto de las concentraciones de los reactantes sobre el tiempo de gelificación.

En la Figura 1 se exponen los tiempos de gelificación de las soluciones de silicato, cuyo contenido en sílice es el que vemos, frente a ácido sulfúrico de 7 concentraciones diferentes que oscilan de 0,5 a 6 N.

Para cada ensayo se toman 20 ml de solución de silicato, se añaden unas gotas de fenolftaleína y luego ácido sulfúrico hasta viraje del indicador de rojo a incoloro.

En la Tabla 1 se presentan los volúmenes de ambas soluciones para tres normalidades del ácido y diversas concentraciones del silicato.

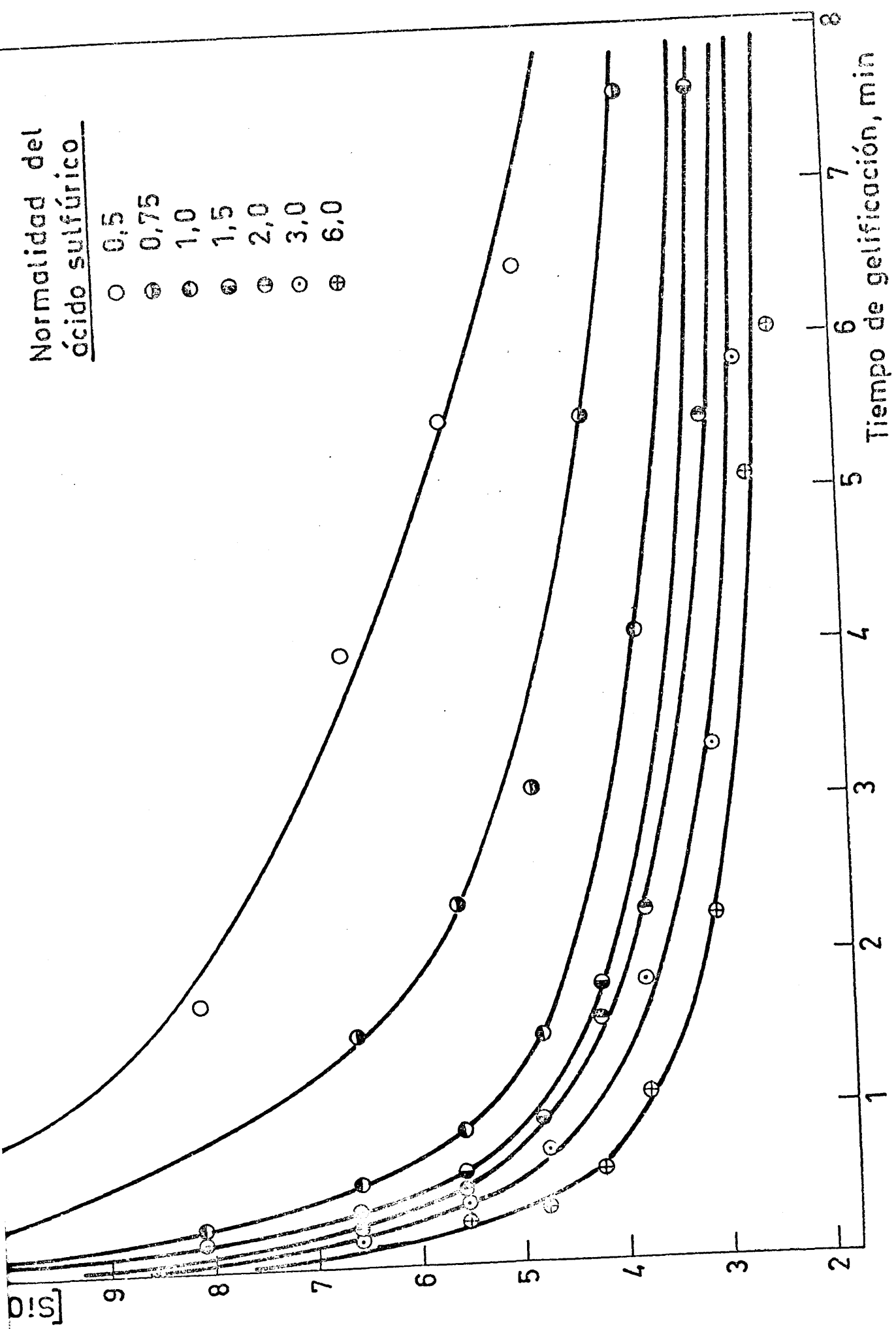


Fig. 1

T A B L A I

% de SiO ₂ en el silicato	ml silicato	ml de H ₂ SO ₄		
		1N	3N	6N
10,41	20	22,8	7,6	3,8
8,04	20	17,2	5,7	2,9
6,55	20	13,7	4,6	2,3
5,52	20	11,4	3,8	1,9
4,77	20	9,8	3,3	1,6
4,20	20	8,6	2,9	1,4
3,76	20	7,6	2,5	1,3
3,40	20	6,9	2,3	1,1
3,10	20	6,2	2,1	1,0

II. 1. a. 2. Gel de sílice-alúmina

Se ha realizado la gelificación de dos maneras, dependiendo de la selección deseada de $Al_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2)$:

a) Hasta un valor de esa relación de 0,07 (7% de alúmina en el gel resultante), se ha disuelto en la solución de silicato la cantidad necesaria para lograr la relación deseada, y se ha neutralizado con H₂SO₄ de diversas normalidades las soluciones resultantes.

b) Por encima de esa relación, el procedimiento seguido ha sido disolver el sulfato de aluminio en el ácido y neutralizar la solución resultante con soluciones de silicato.

El motivo de esta diferencia de procedimiento radica en que el primer método permite preparar "a priori", en la solución de silicato, la relación final que se desee, pues la neutralización posterior no afecta esa relación.

Así, se ha estudiado la gelificación para las relaciones $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ que se indican a continuación:

0,0053; 0,0077; 0,0098; 0,0120; 0,0218 y 0,0366

Sin embargo con relaciones superiores al 7%, la hidrólisis del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ origina una acidez suficiente para neutralizar parcialmente el silicato, originándose grumos heterogéneos en la solución.

Por ello se hace preciso operar de la forma indicada en b), que no permite preparar tan sencillamente la relación final, pues, al estar el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ incorporado al H_2SO_4 , se precisa un tanteo previo de la cantidad a emplear.

De acuerdo con el primer procedimiento, se ha estudiado el efecto de las concentraciones de los reactantes sobre la velocidad de gelificación que quedan expuestos en las figuras 2, 3 y 4.

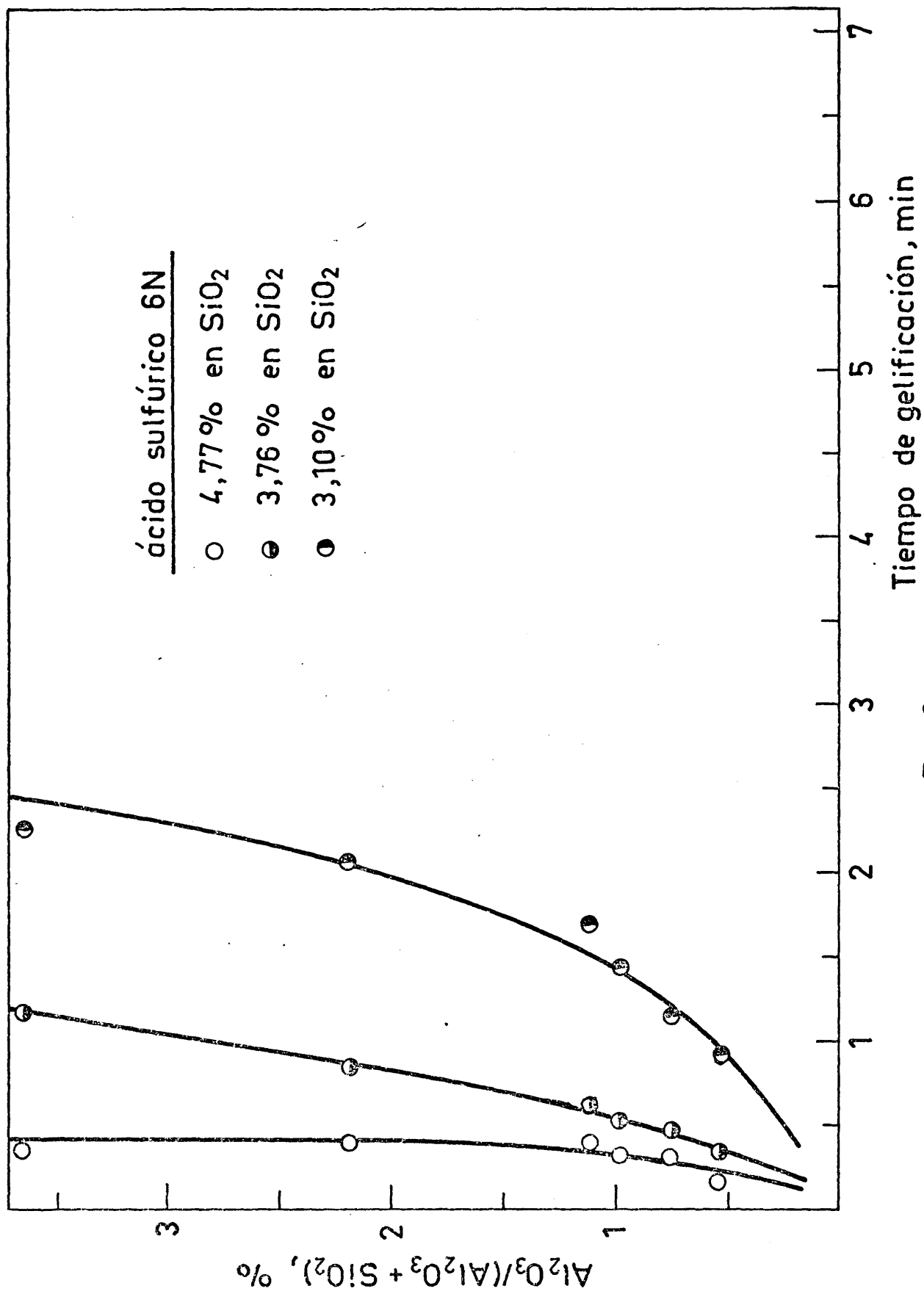
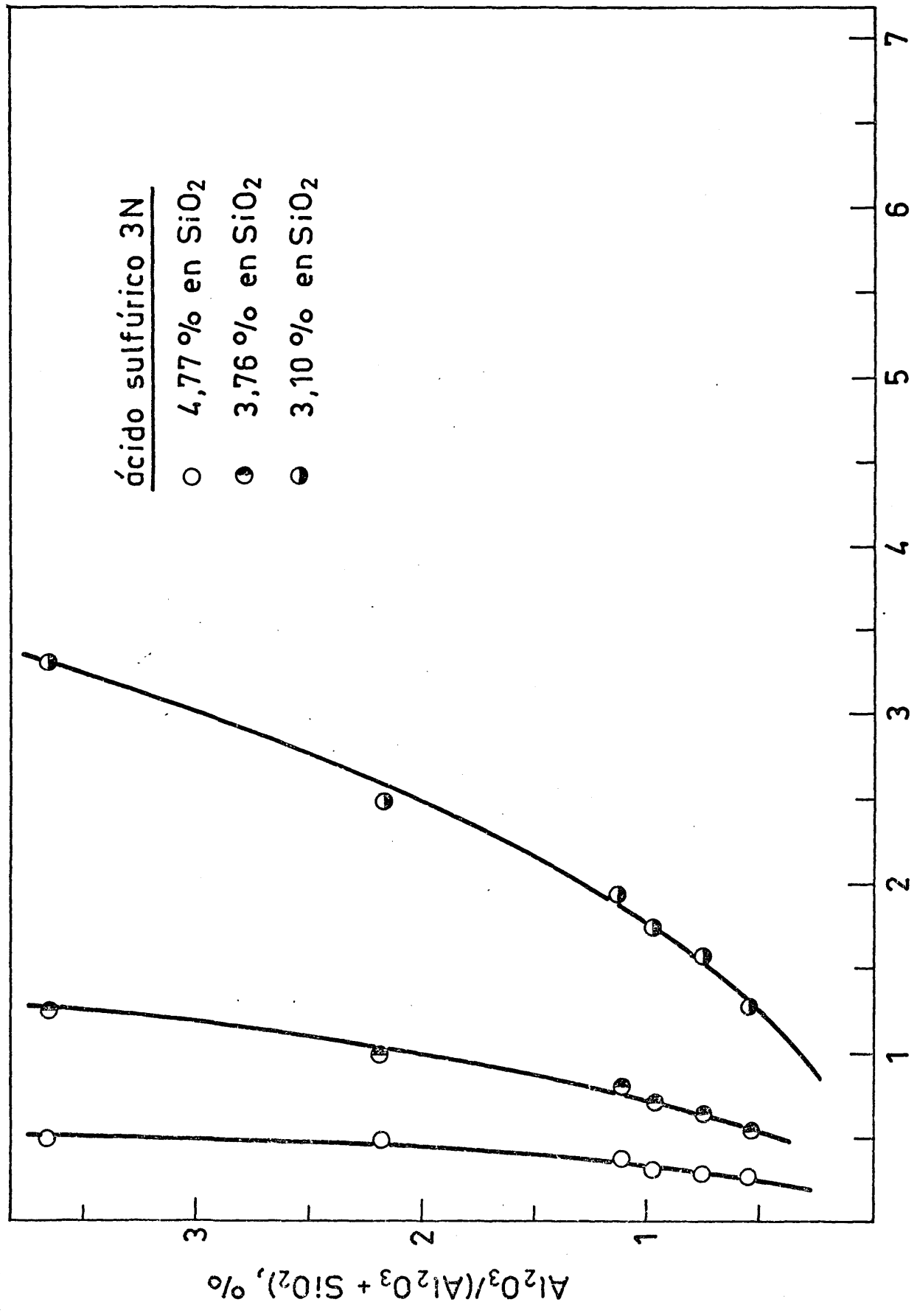


Fig. 2

ácido sulfúrico 3N

- 4,77 % en SiO₂
- 3,76 % en SiO₂
- 3,10 % en SiO₂



Tiempo de gelificación, min

Fig. 3

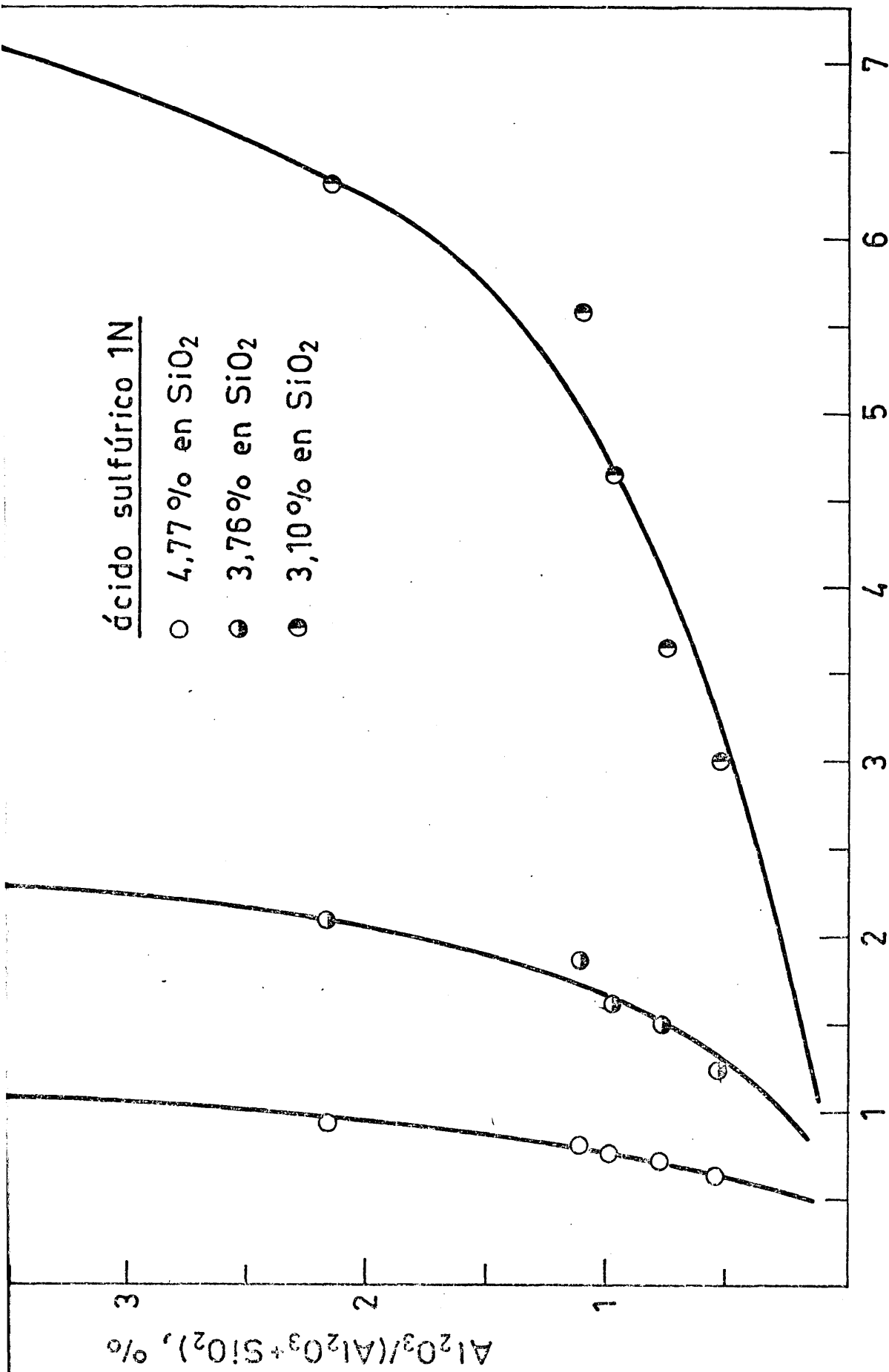


Fig. 4

Se ha estudiado ese efecto para relaciones superiores al 7%, según el segundo método, con H_2SO_4 1N y en facetas diferentes, cuyos resultados están expuestos en la figura 5. En la parte izquierda de la figura se visualiza el efecto de la concentración inicial del silicato para la relación final constante de 8%.

En la parte derecha de la figura aparece el efecto de la relación final alcanzada, para una concentración inicial de silicato constante, sobre el tiempo de gelificación.

Las condiciones de preparación de estos geles están expuestas en la Tabla II.

T A B L A I I a

Gelificación a relación final $Al_2O_3/(Al_2O_3 + SiO_2) \cdot 10^{-2}$		
$Al_2(SO_4)_3$ en H_2SO_4 1 N 50 g/l		
silicato: % de SiO_2	ml de solución silicato ml de solución ácida	$\frac{Al_2O_3 \cdot 100}{Al_2O_3 + SiO_2}$
5,52	2,78	8,35
4,77	3,45	7,89
4,20	3,78	8,21
3,76	4,38	8,04
3,10	4,76	8,1

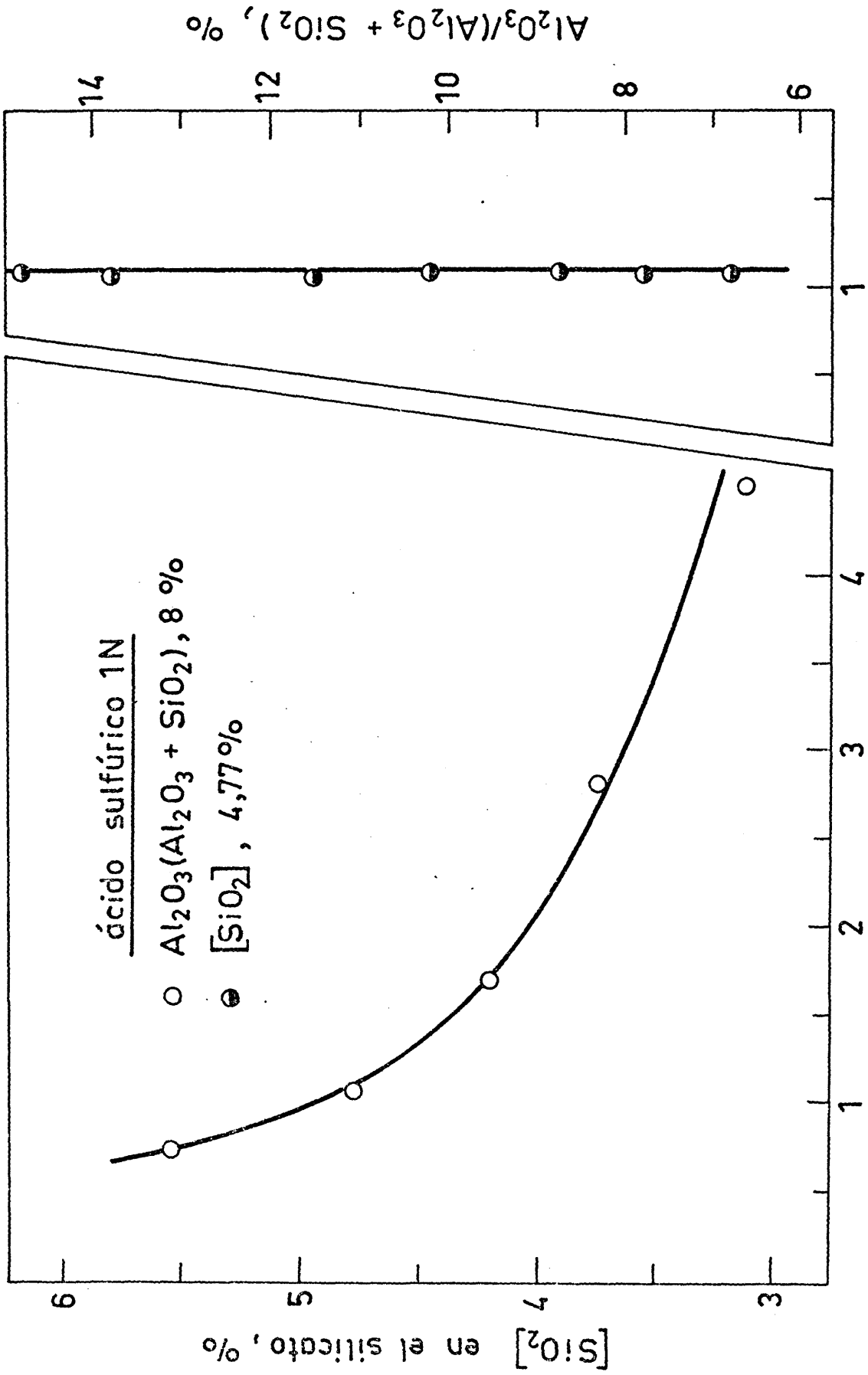


Fig.5

T A B L A I I b

Gelificación con concentración constante de silicato: 4, 77%

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en H_2SO_4 1N, g/l	ml silicato <hr/> ml solución ácida	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100$ <hr/> $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
200	6, 9	14, 64
160	5, 9	13, 85
120	5, 15	12, 16
100	4, 55	11, 52
80	4, 15	10, 20
60	3, 8	8, 74
50	3, 45	7, 88
40	3, 28	6, 72

II. 1. a. 3. Geles de sílice de textura modificada

Con el propósito de preparar geles de porosidad controlable, (34) (35), tema que ya es casi un tópico, se ha estudiado el efecto del alcohol polivinílico PW48/20, fabricado por Devisa, sobre el tiempo de gelificación de silicatos 3, 10% con sulfúrico 3N.

La experimentación ha sido hecha disolviendo el alcohol en el silicato y gelificando el conjunto resultante de modo normal. Los resultados están expuestos en la figura 6.

Pretendiendo, como se ha dicho, preparar geles de porosidad controlable, se pensó que añadir al gel en su etapa de preparación

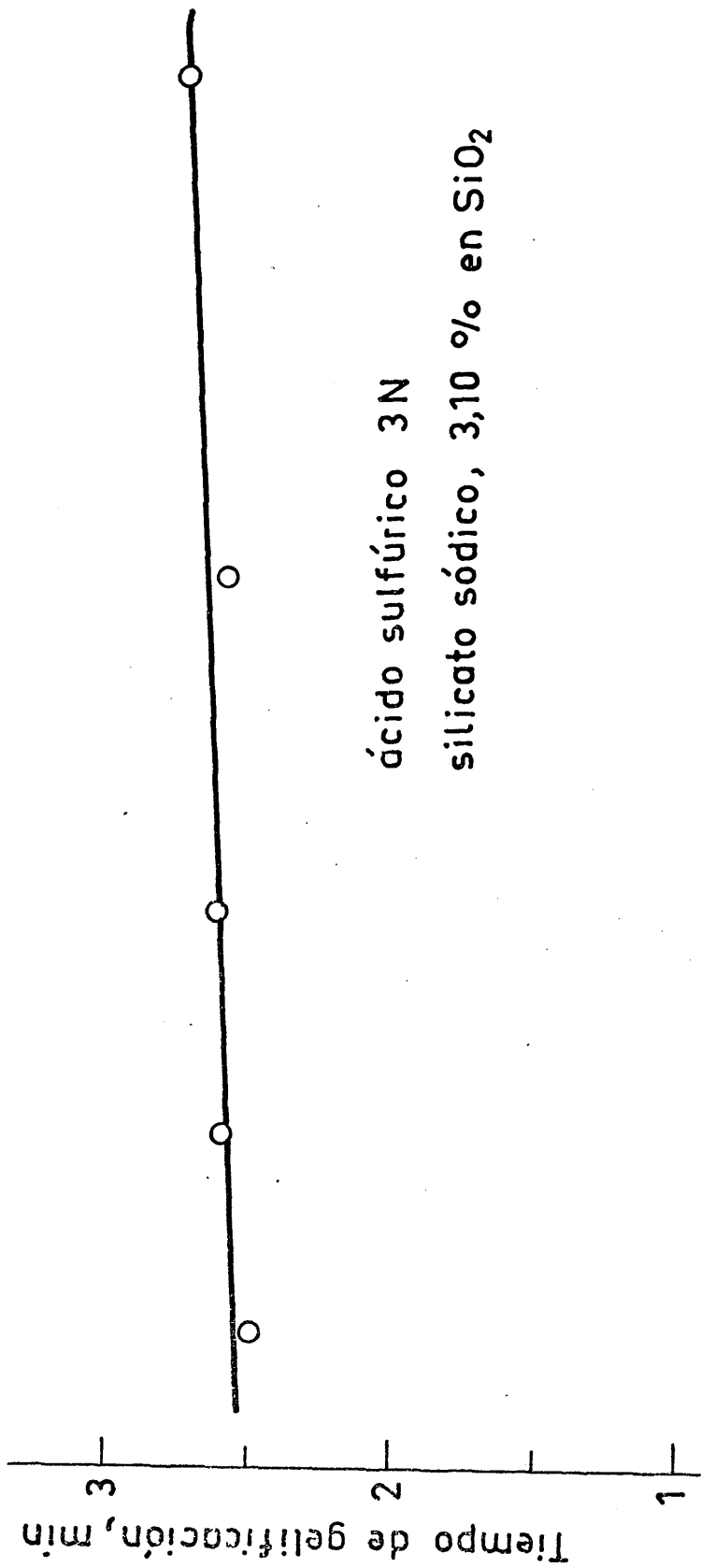


Fig. 6
 PW 48/20/(PW 48/20 + SiO₂), %

un compuesto que se descompusiera con el calor, a bajas temperaturas, originaría huecos "extra" que afectarían sensiblemente a la estructura porosa.

La urea posee cualidades idóneas para ello, ya que, por ser hidrosoluble, se podía añadir directamente al silicato y realizar la gelificación normalmente.

Esto fué posible y se añadieron cantidades de urea al silicato que oscilaban, o aproximadamente, entre el 5 y el 50 % sin que el tiempo de gelificación se viese afectado sensiblemente respecto a las gelificaciones en que sólo se empleaba silicato sódico.

Los ensayos se realizaron únicamente con silicato de 8,04 % de sílice y H_2SO_4 1N.

Con los datos obtenidos de tiempos de gelificación ya se dispone de información suficiente para poder obtener perlas de gel de sílice en las instalaciones que se detallan a continuación.

A quien precise una mayor información sobre el efecto del pH, temperatura, etc. sobre el tiempo de gelificación, se le remite a (27), estudio más detallado que el presente y concordante con los resultados aquí expuestos.

II. 1. b. Instalación semipiloto de gelificación en perlas

Si se hace gotear una solución acuosa acidificada de silicato sobre un líquido inmisible con el agua, se consigue que gelifique en el seno de dicho líquido. Si las gotas del hidrosol no encuentran ningún obstáculo en el líquido, adquirirán la forma esférica, que persistirá cuando alcancen la rigidez y estructura compacta de hidrogel y, de este modo, se obtendrán perlas de gel de sílice.

Este procedimiento se hace extensible a los gales de sílice-alúmina y a los gales que llevan incorporados aditivos.

En la práctica, el procedimiento anterior se puede llevar a cabo haciendo gotear dos soluciones, una de silicato y otra de ácido, íntimamente mezcladas, sobre el aceite contenido en una columna, de longitud tal, que el tiempo que tarden las gotas en atravesarla en su caída, merced a la fuerza de la gravedad, sea suficiente para que gelifiquen.

Si la columna posee un dispositivo que permita extraer las perlas formadas durante el proceso, se habrá conseguido el propósito inicial.

El líquido inmisible puede ser un aceite cualquiera de viscosidad relativamente alta, para que oponga una resistencia adecuada a la caída de las gotas de hidrosol a su través.

La viscosidad del medio y su tensión superficial, permite regular el tamaño de las perlas, dado que se necesita un peso mínimo de gota de hidrosol para que atraviese la superficie del aceite que llena la columna y descienda a través de él.

La columna de gelificación empleada para obtener geles en forma esférica se puede ver en la figura 7. Este procedimiento aparece descrito con más detalle en (31).

El funcionamiento de la columna es: abriendo la entrada de agua, [1], la columna se llenará hasta una cierta altura; si se añade por arriba aceite a la columna, quedará flotando sobre el agua debido a su menor densidad. Sobre la columna hay un recipiente, la cabeza mezcladora, [7], al que llegan dos soluciones, una con el ácido y otra con el silicato, bien solo o con aditivos, desde sendos depósitos.

En esta cabeza es donde, gracias a la agitación producida por un motor eléctrico, se mezclan íntimamente las dos soluciones. Cuando el nivel del hidrosol alcanza el rebosadero gotea sobre la superficie del aceite.

El tiempo de gelificación se consume, en parte, en la cabeza mezcladora y, en parte, en el seno del aceite. Variando la altura del rebosadero y la del aceite se puede variar sensiblemente el tiempo mínimo de gelificación.

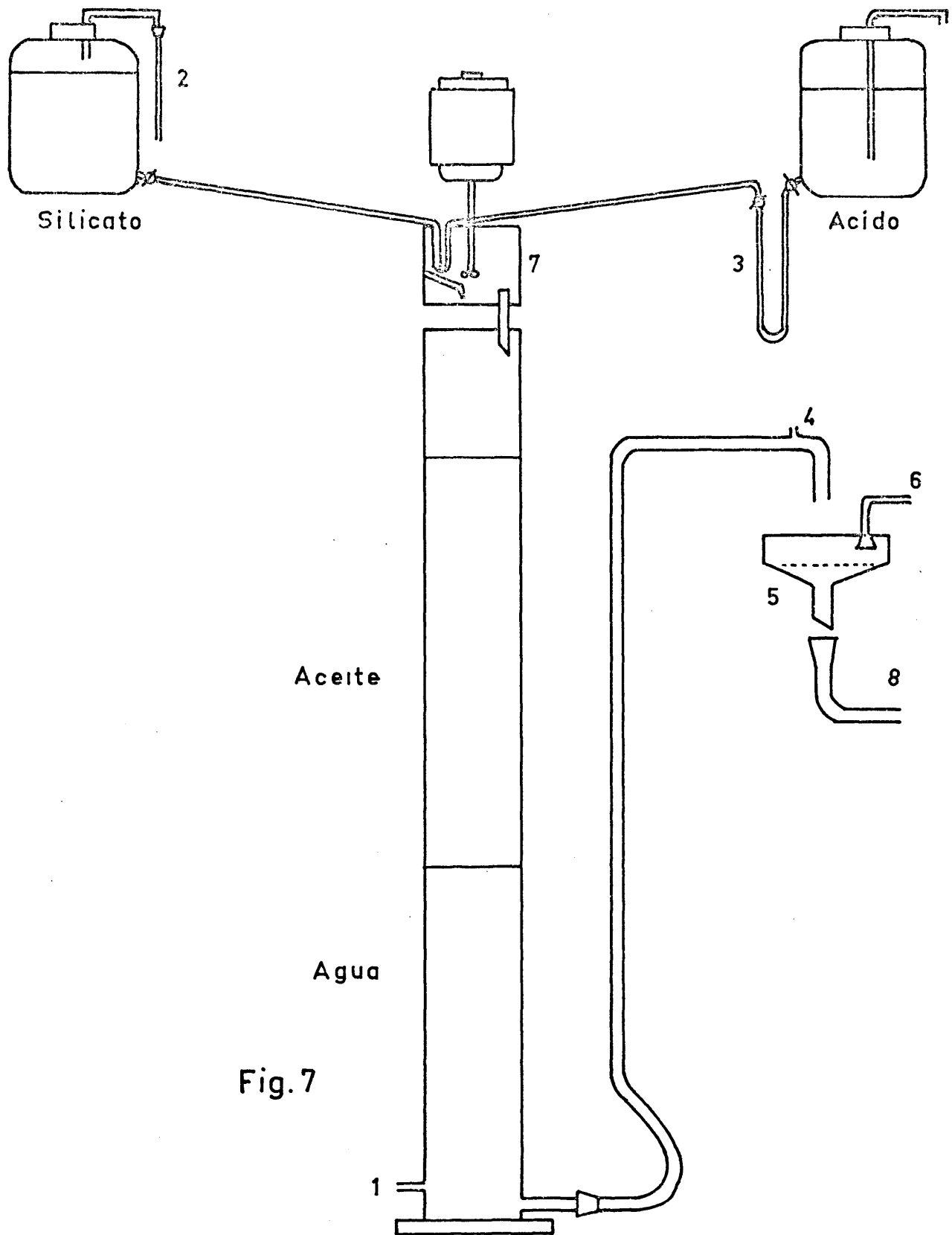


Fig. 7

Las perlas ya gelificadas caen del aceite al agua hasta el fondo de la columna, donde son arrastrados hasta el büchner[5]

La dosificación de reactantes se realiza mediante dos rotámetros, [2 y 3], calibrados previamente. Hay un orificio a la salida de la columna, [4], para evitar el efecto de sifón y un extractor, [6], conectado a una trampa de agua que evita los desbordamientos.

La columna se ha construido en plexiglás en todos sus componentes. Su altura total era de dos metros.

Su funcionamiento, muy sencillo, requiere solamente alimentar los depósitos de reactantes y vigilar los flujos de alimentación, produciendo gran cantidad de perlas cuyo tamaño se consigue variar con la composición del aceite.

Utilizáronse mezclas de un aceite mineral corriente con aceite de vaselina comercial, obteniendo una amplia gama de tamaños de perla, en todo caso perfectamente esféricas.

II. 1. c. Tratamientos posteriores

Las perlas así obtenidas, se someten a un secado previo, que consolida su textura, luego se lavan con éter de petróleo para eliminar el aceite que hubieran podido arrastrar de la columna, y finalmente, se someten a un largo lavado en agua destilada que tiene por ob-

jeto la eliminación del sulfato sódico producido en la gelificación. El tiempo de este lavado final viene marcado por la ausencia de reacción de sulfatos con Cl_2Ba en solución acuosa.

Una vez lavadas las perlas, se las extiende en bandejas de plástico, donde van perdiendo agua y adquieren las características finales del gel. La contracción de tamaño es tremenda y provoca a veces la rotura de las perlas, tanto más frecuente cuanto mayor es su diámetro.

Las condiciones de secado han sido en cada tanda muy homogéneas, consiguiendo finalmente que el porcentaje de roturas fuera mínimo. Convendría, sin embargo, llevar a cabo un estudio detallado de dichas condiciones de secado, pero, por razones de espacio, no se hará en este lugar. Cuando las perlas ya no disminuyen más su volumen, se considera que el secado final ha sido satisfactorio y completo.

A continuación y con objeto de estabilizar la textura de los geles obtenidos, y evitar el proceso de envejecimiento de los mismos (27), se les somete a un tratamiento a 110°C durante 24 horas.

Las perlas están ahora en condiciones de ser activadas a diferentes temperaturas para alcanzar la textura definitiva.

II. 1. d. Geles obtenidos

Se han obtenido diferentes muestras de gel de sílice, sílice-alúmina y sílice con aditivos, todas ellas de geometría esférica.

La homogeneidad de cada tanda de perlas, comprobada por la medida de su área específica era muy buena.

A continuación, Tabla III, se detallan las condiciones de fabricación y características externas de algunas de las perlas fabricadas.

TABLA III

Denominación	Secado previo (días)	Lavado éter (horas)	Secado I (días)	Lavado (días)	Secado II (días)	Estabilización de textura		Características	
						80°C	110°C	% SiO ₂	Otras
						5 h	7 h	4,77	Perlas no quebradas
SI4	4	1/2	-	20	5	5 h	7 h	4,77	Perlas no quebradas
SI6A	4	1/2	-	20	4	5 h	7 h	6,55	"
SI6B	4	1/2	2	20	4	5 h	7 h	6,55	"
SI8A	4	1/2	-	20	7	5 h	7 h	8,04	"
SI8B	4	1/2	-	9	4	-	7 h	8,04	"
SI8C	5	1/2	-	20	8	-	6 h	8,04	muchas perlas quebradas
SI8D	5	1/2	-	20	3	-	6 h	8,04	perlas enteras
SI8E	2	1/2	1 1/2	13	3	-	6 h	8,04	"
SI8F	2	1/2	1	25	4	-	10 h	8,04	"
SI8G	6	1/2	3	14	4	-	5 h	8,04	"

TABLA III (Continuación)

Denominación	Secado previo (días)	Lavado éter (horas)	Secado I (días)	Lavado (días)	Secado II (días)	Estabilización de textura		Características	
						80°C	110°C	% SiO ₂	% urea
SIU85	8	1/2	3	11	3	-	4 h	8,04	4,2
SIU810	3	1/2	2	10	7	-	4 h	8,04	8,5
SIU820	3	1/2	2	10	7	-	4 h	8,04	17,3
SIU835	5	1/2	3	11	2	-	4 h	8,04	31,2
SIU850	5	1/2	3	11	4	-	5 h	8,04	45,3
SIAL	1	1/2	-	10	10	-	550°C		
									<u>% Al₂O₃</u>
									10%

Todos estos geles han sido fabricados con silicato de la concentración que se especifica, y ácido sulfúrico 1N salvo el SI4, SI6A y SI6B que fueron neutralizados con ácido 6N. La relación de silicato a ácido se obtuvo de los estudios previos de gelificación.

Los tamaños de las perlas varían ampliamente entre diámetros de 0,5 a 4 mm para cada soporte. El SI8F se fabricó solo a diámetro de perla de 0,5 - 1 mm.

II. 2. PREPARACION DE CATALIZADORES

A continuación se describe el método empleado en la preparación de los catalizadores, que fué, en todo momento, la impregnación del soporte con una solución de un compuesto a partir del cual se obtenía fácilmente la fase activa.

En principio, los óxidos de cromo y cinc fueron las sustancias activas seleccionadas, en función de las consideraciones que se apuntaron en la Introducción.

Los catalizadores de ZnO/SiO_2 no presentaron dificultades en su preparación, con reproducibilidad y estabilidad en sus propiedades químicas, pero los catalizadores de Cr_2O_3/SiO_2 manifestaron ya en la preparación dificultades que, finalmente, se convirtieron en insalvables.

En efecto, la química del ión cromo altamente disperso, como en el caso presente, que está depositado en un soporte con poros finos, es de tal complejidad, que dicho ión presenta todos sus estados de valencia posibles, debido a su fuerte interacción con el soporte, tanto física como química. Excepto en un solo caso, la reproducibilidad de preparación de los catalizadores, fué imposible. La estabilización total de la valencia del cromo en presencia de los productos de reacción, en este único caso, presentó, asimismo, grandes problemas.

Cronológicamente, los ensayos relativos a la reproducibilidad en la preparación y estabilidad química de los catalizadores fueron anteriores al estudio de propiedades que se presenta en el apartado II. 2. d. Por ello, al $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, cuyo empleo ya había sido descartado para el trabajo objeto de esta Memoria, no se le estudió por ATG ni ATD. Tampoco se llevó a cabo el estudio de su homogeneidad por fluorescencia de rayos X.

Las propiedades físico-químicas de los catalizadores, que presentamos en II. 2. d, son fundamentalmente, de acuerdo a lo dicho, las del catalizador de ZnO/SiO_2 , que era, en definitiva, el que se emplearía para los estudios cinéticos.

Los ensayos de impregnación se realizaron sobre diferentes soportes. A la vista de los resultados cinéticos, y teniendo en cuenta nuestros objetivos, se seleccionaron finalmente dos únicos soportes para el estudio en el reactor químico.

II. 2. a. Método de impregnación

Se escogieron diferentes compuestos químicos a partir de los cuales se podían obtener los óxidos de cromo y cinc.

Estudios bibliográficos previos indicaron que el nitrato de cromo (36) y el trióxido de cromo (37) podían fácilmente dar lugar al

óxido, que era nuestro objetivo. Análogamente el nitrato de cinc fué la materia prima para la obtención del óxido correspondiente.

Los reactivos empleados fueron: nitrato de cromo (III) de la casa Riedel, nitrato de cinc de la marca Carlo Erba y trióxido de cromo de la marca BDH, todos ellos con el grado reactivo para análisis.

El método empleado para la impregnación fué el siguiente:

Se prepararon varias soluciones de concentración variable de cada uno de estos compuestos.

En un volumen determinado de estas soluciones se sumergió un peso conocido de soporte, durante el tiempo suficiente para que desapareciera el gradiente inicial de concentración de soluto entre el exterior de las perlas de sílice y el centro de las mismas.

Este tiempo se determinó siguiendo por espectrofotometría la variación de intensidad de una o varias de las bandas de absorción características de las soluciones impregnantes, que cumplieran la Ley de Lambert-Beer.

Se midió la intensidad de la banda antes de añadir el soporte a la solución, y luego, una vez añadido, se midió de nuevo a intervalos regulares de tiempo.

Se observaba un descenso brusco de intensidad en los primeros minutos de la impregnación. A la hora y media, aproximadamente, de comenzado el ensayo, la intensidad de la banda se hacía constante, lo que indicaba que la adsorción del soluto por el soporte había llegado al equilibrio.

El descenso de la intensidad de la banda de absorción, indicaba, naturalmente, un descenso paralelo de la concentración de la solución. Las bandas utilizadas para seguir la variación de la concentración de soluto en la solución fueron: para el nitrato de cinc la de 302 nm, y para el nitrato de cromo se siguieron las de 310, 420 y 575 nm aproximadamente. La variación de concentración del trióxido de cromo no fué seguida espectrofotométricamente.

Una vez conocido el tiempo mínimo de impregnación, se decidió ampliar éste a 24 horas, para mayor seguridad.

A continuación se filtraba la solución, junto con el soporte, rápidamente, con ayuda de una trompa de agua.

Las perlas así impregnadas eran posteriormente sometidas a los tratamientos necesarios para obtener el óxido, teniendo buen cuidado de eliminar los iones extraños, que se hubieran originado en estos tratamientos, mediante lavado.

II. 2. b. Preparación de catalizadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Como ya hemos dicho se emplearon el nitrato de cromo y el trióxido de cromo para la preparación de las soluciones.

Los tratamientos posteriores al proceso de impregnación descrito en el apartado anterior, son diferentes en el caso de uno u otro material de partida, según se indica a continuación.

II. 2. b. 1. Impregnación a partir de soluciones de nitrato de cromo

Se sumergieron 100 g del soporte S18C, tratado previamente a 600°C durante 24 horas, en 250 ml de solución 0,5 molar y de nitrato de cromo y se mantuvieron en un recipiente cerrado, con agitación intermitente durante 24 horas.

A continuación se decantó la solución y se añadió sobre el soporte impregnado un exceso de amoníaco diluido (Merck, reactivo para análisis) para precipitar el hidróxido de cromo.

Se mantuvo el sistema con agitación frecuente durante 48 horas. Se decantó el líquido sobrenadante y se lavó el catalizador con agua destilada.

A continuación se introdujo el soporte impregnado en un extractor tipo "Sohxlet", donde se lavó hasta no detección de iones nitrato a la prueba de la brucina.

Eliminados los nitratos, se extendió el soporte, que tenía ya incorporado el cromo en estado de hidróxido, en un papel de filtro y se secó a 60°C durante tres días. Posteriormente se estabilizó a 120°C durante 48 horas.

El color del catalizador era el verde típico del ión cromo III, en solución.

Finalmente se trató a 600°C al aire durante 6 horas. El óxido de cromo así obtenido presentaba un color rojo-parduzco, que evolucionaba lentamente a amarillo cromo.

Se repitió la preparación de este catalizador con el mismo soporte, y se llegaron a idénticos resultados.

La obtención de este catalizador amarillo, no era lo esperado. Se suponía que el color del óxido de cromo debería ser el verde típico, idéntico al obtenido por procedimientos análogos, pero sin soportar, en trabajos anteriores (38).

Tomando otro soporte, el SISE, tratado previamente a 600°C, se repitió el proceso de impregnación en la misma solución, pero eliminando la etapa de precipitación con amoníaco y lavado posterior. El nitrato se descompuso por pirólisis a 500°C.

Se obtuvo un catalizador heterogéneo en cuanto a coloración, que variaba del amarillo al rojo-parduzco, y apareciendo, incluso, perlas de color marrón y verde.

Repetiendo el primer procedimiento (precipitación con NH_4OH) con el soporte SI8E, no se conseguía tampoco uniformidad de coloración.

Esto hizo pensar en una posible interacción de tipo químico entre el cromo y la sílice favorecida, quizás, por el número de operaciones y tiempo de tratamiento que requería el proceso total de obtención del óxido de cromo soportado. Esta interacción debía depender, también, de las características del soporte.

Se realizaron diversos ensayos de impregnación con soportes de sílice de diferentes características de preparación (y por tanto, de textura también diferentes) y concentraciones variables de solución de nitrato de cromo. Salvo en el caso del soporte SI8C, que producía el catalizador amarillo que denominaremos en adelante CA-TAM, la homogeneidad y coloración del catalizador no era satisfactoria.

II. 2. b. 2. Impregnación a partir de soluciones de trióxido de cromo

El proceso fué análogo completamente al empleado en el apartado anterior, con un tiempo de impregnación también de 24 horas.

Se prepararon soluciones de trióxido de cromo con las siguientes concentraciones:

0,25 M; 0,5 M; 1 M; 3 M y 6 M

Se impregnaron tres muestras de 2,5 ml de soporte, SI8B, con 25 ml de una solución 1, 3 y 6 M, respectivamente.

El proceso de impregnación fué rápido por una filtración rápida de los catalizadores en placa de vidrio.

Se secaron a 60° durante 48 horas. Su color era amarillo pardo. A continuación se trataron al aire, a 500°C, durante 24 horas. Los tres catalizadores presentaban un color uniforme verde oscuro.

Impregnando del mismo modo otro soporte, el SI8E, con soluciones de CrO_3 de concentración 0,25, 0,5 y 1 M, una vez efectuado el tratamiento térmico, se obtenían catalizadores no homogéneos de coloración, oscilando ésta del amarillo parduzco al verde. Con el soporte SI8C ocurrió lo mismo.

Los catalizadores fueron preparados con soportes de diferente textura, y soluciones de concentración de CrO_3 variable. Parecía que un contenido en cromo alto de la solución, favorecía la preparación de un catalizador homogéneo y de color verde.

Manteniendo las mismas condiciones de preparación, e impregnando con soluciones de concentración de CrO_3 1M o superior, se

obtenían muestras tanto más homogéneas y reproducibles cuanto más alta era la concentración de la solución. El color del catalizador obtenido iba de amarillo a verde, pasando por tonos intermedios, al aumentar la molaridad de la solución de CrO_3 utilizada en la impregnación.

II. 2. b. 3. Observaciones respecto al sistema óxido de cromo/silice

Solamente los problemas que se han expuesto hasta aquí, serían suficientes para eliminar el $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ como catalizador base del presente estudio.

Ensayos cinéticos de tipo exploratorio, realizados con la amplia gama de catalizadores de cromo/silice preparados, dieron una serie de datos tan contradictorios como desalentadores.

El único catalizador que daba lugar a resultados reproducibles, tanto en su preparación como en su comportamiento catalítico, fué el denominado CATAM (Cr_2O_3 a partir de nitrato vía hidróxido, soportado en la silice SIBC).

En el capítulo IV se aportan otros datos de interés relativos a este catalizador.

Parecía evidente que el óxido de cromo soportado en silice, no tenía casi relación alguna con el óxido de cromo sin soportar,

preparado numerosas veces en el Departamento de Catálisis, sin problemas de ningún tipo.

Se hizo una revisión bibliográfica del tema y se comprobó que, efectivamente, el sistema óxido de cromo/allice era, realmente, complicado.

Estudios muy recientes, llevados a cabo por Bielansky, Deren y Haber (39) llegaban a la conclusión de que la influencia del soporte era muy pronunciada cuando los iones cromo presentes en la superficie del mismo estaban en alto estado de dispersión. No descartaban una posible reacción química entre el soporte y el cromo superficial, que se añadiría al efecto anterior.

Según esto, las propiedades de los iones de cromo soportados dependerían de su grado de dispersión, estructura cristalina y su carácter químico.

Una de las propiedades que venía afectada por efecto del soporte era su estado de valencia, de tal modo que en la superficie del soporte se encontrarían los iones cromo en todos sus estados posibles en una relación adecuada, que viene impuesta por el soporte.

Otro hecho de importancia que reseñan, es que cuanto mayores son los cristales de óxido de cromo que se forman sobre el soporte, tanto más parecidos son, en todos los aspectos, al óxido de cromo no soportado.

El soporte, por tanto, además de su posible reacción con el cromo depositado en su superficie, es uno de los factores que influyen la estabilidad de los diferentes estados de oxidación de los iones cromo depositados en él.

En los ensayos de impregnación que se realizaron, a partir del nitrato de cromo, se pudieron dar, combinadas, estas dos posibles complicaciones:

- a) Reacción química entre el soporte de sílice y el cromo, caso de la obtención del CATAM.
- b) Influencia de la textura del soporte sobre el grado de dispersión del cromo, dando lugar a diferentes estados de valencia del mismo, con su color característico, caso de heterogeneidad de coloración de los catalizadores.

En el caso del CATAM la reacción química pudo predominar sobre el efecto del grado de dispersión. Se llegó a determinar la existencia de un silicato de cromo superficial, entre otras especies del ión cromo.

En el caso de los catalizadores no homogéneos obtenidos, la reacción química pudo ser superada por el efecto de la textura del soporte.

La falta de reproducibilidad que se obtuvo se puede achacar a las diferencias de textura de los soportes empleados, que, en todo caso presentaban un alto grado de dispersión, por tener poros muy finos.

Esta interpretación viene apoyada por los resultados que Deren y Haber (40), obtienen en el caso de emplear soluciones de CrO_3 , para la impregnación del soporte.

Trabajando con sílice como soporte, como se hizo aquí, comprobaron que la coloración de las muestras obtenidas, tratadas a 500-600°C era amarilla cuando el porcentaje en peso de cromo, que contenían, estaba comprendido entre el 1 y el 2%, aproximadamente. A valores más altos la muestra pasa a verde.

Esto concuerda con los ensayos de impregnación que se realizaron, descritos antes, a concentraciones variables de CrO_3 en la solución impregnante, que daban catalizadores amarillos a concentraciones bajas que pasaban gradualmente a verdes al aumentar el contenido en cromo de la solución.

Otro de los resultados que exponen los autores citados, es la dependencia del estado medio de valencia del ión cromo soportado en sílice en función de la temperatura de tratamiento de las muestras.

El método de impregnación seguido por ellos fué a partir del CrO_3 . Se observa, véase figura 8, tomada de (40), que a bajas tem-

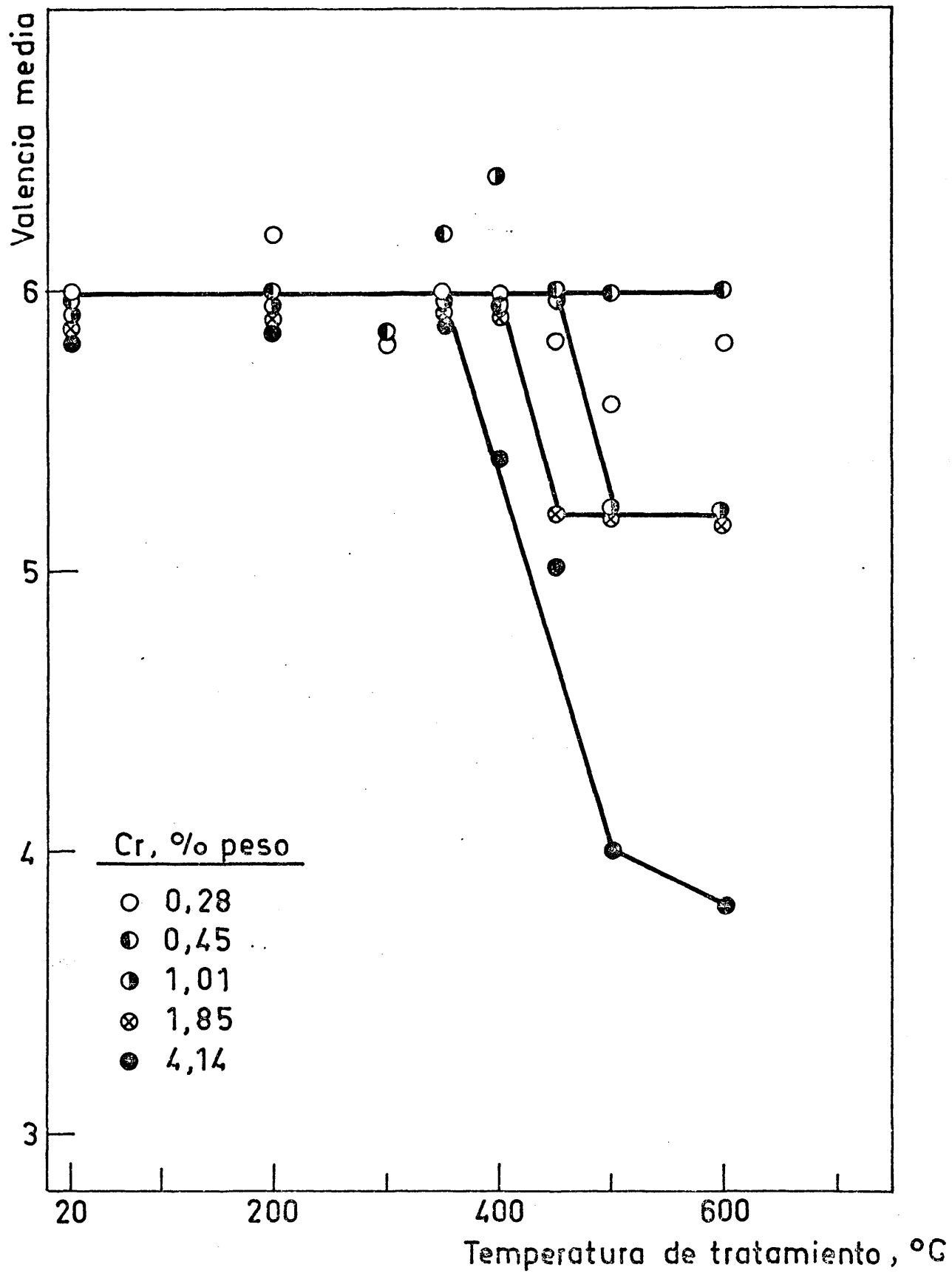


Fig. 8

peraturas de tratamiento la valencia media más frecuente es la próxima a seis, y justamente de 350 a 600°C empieza a haber reducción del cromo originando muy diferentes estados de valencia hasta, incluso, aproximarse al valor tres, con cambios que dependen muy fuertemente de pequeñas variaciones de la temperatura de tratamiento.

Teniendo presentes los resultados antes expuestos, y recordando los colores más frecuentes atribuibles al ión cromo en sus diferentes estados de valencia, no es difícil atribuir los problemas que se tuvieron de preparación de muestras, cuando la temperatura de tratamiento que se empleo (500°C) estaba justamente comprendida en la zona de cambios bruscos de valencia hallada por Deren y Haber.

A porcentajes altos de cromo en la muestra, la valencia media, a esa temperatura, era próxima al valor tres, y el color verde.

El aspecto químico de este catalizador, parece, como se ha expuesto, ser muy complejo, opinión sostenida recientemente por Weller (41), cuya bibliografía sobre el óxido de cromo y su química en relación con la Catálisis, le dan gran autoridad en este campo.

Se repite de nuevo que en el trabajo presente se pretende estudiar el efecto de la estructura física del catalizador, sobre su actuación catalítica. La estructura química debe ser tan estable como sea posible, para minimizar su influencia.

Por ello, el óxido de cromo soportado en sílice, es totalmente inadecuado para este estudio.

Más adelante, en II. 2. d., y en el capítulo IV, presentaremos aún nuevos datos que abogan en contra de su empleo para los propósitos de este trabajo.

II. 2. c. Preparación de catalizadores de ZnO/SiO₂

Se empleó el mismo procedimiento de impregnación que se ha descrito en II. 2. b. Se introdujeron 4 g de diferentes soportes en recipientes que contenían 20 ml de solución de nitrato de cinc de concentraciones:

0,25 M; 0,5 M; 1 M; 3 M y 6 M

Acabada la impregnación, se secaron las muestras a 60°C durante 12 horas y se trataron a 500°C en un horno eléctrico, al aire, durante 24 horas, para descomponer el nitrato a óxido por pirólisis.

La reproducibilidad de los catalizadores, en cuanto a su aspecto externo, era buena. El catalizador era blanco.

Ensayos exploratorios de la actividad de estos catalizadores indicaron que eran catalíticamente activos tanto para la deshidrogenación como para la deshidratación del alcohol isopropílico. No presen-

taban problemas especiales en el reactor ni respecto al envenenamiento ni a la reproducibilidad de las medidas cinéticas.

Su interacción química con el soporte no aparecía reflejada en los ensayos que se hicieron; quizás esto se debía a las reducidas posibilidades de cambio de valencia del ión cinc.

El catalizador de ZnO que se seleccionó como apropiado para el presente estudio, había sido utilizado en el Departamento de Catálisis frecuentemente, sin soportar, para una reacción como la que aquí se toma para probar la actividad de los catalizadores.

II. 2. d. Algunas propiedades fisico-químicas de los catalizadores preparados

Los resultados que se presentan aquí del catalizador de óxido de cromo son únicamente las pruebas de estabilidad a agentes oxidantes y reductores, llevadas a cabo en el reactor químico, como parte de los ensayos exploratorios de su actividad catalítica.

Descartado este catalizador, no se hicieron con él más estudios para conocer sus propiedades fisico-químicas.

Para el óxido de cinc se realizaron los mismos ensayos que para el cromo. Comprobada su utilidad para el objetivo de este trabajo, se hicieron con él otros ensayos, que pusieron de manifiesto su

estabilidad química, grado de interacción, fase activa - soporte, homogeneidad de distribución del óxido de cinc en la superficie de la sílice, etc.

La determinación de la textura de estos catalizadores se verá en el capítulo III.

II. 2. d. 1. Estabilidad frente a oxidantes y reductores

El óxido de cromo soportado, tratado al aire en horno eléctrico a 600°C, presentaba un color rojo - pardusco que evolucionaba a amarillo cromo lentamente, como ya se dijo cuando el soporte era el Si8C.

Esta especie tratada con hidrógeno durante 4 horas a 600°C pasa a verde. Un tratamiento de 500°C con aire durante 2 horas, daba lugar, de nuevo, al amarillo.

Este proceso se repitió dos ciclos más, con hidrógeno y aire, y se obtuvieron resultados reproducibles. Con catalizadores de coloración heterogénea los resultados no fueron reproducibles. Parece ser que el estado de valencia del cromo en estos catalizadores no estaba estabilizado, y era fácil oxidar o reducir al ión cromo superficial.

El óxido de cinc soportado fué tratado de igual modo, y no alteraba en absoluto su apariencia externa, Habida cuenta que en la

reacción escogida se producía hidrógeno, procedente de la deshidrogenación del 2-propanol, el estado de oxidación de los catalizadores dentro del reactor podía variar, si su estabilidad no era suficientemente alta.

II. 2. d. 2. ATG y ATD

Para tener la certeza de la estabilidad del óxido de cinc soportado, de su posible interacción con el soporte y de que el compuesto depositado sobre la sílice era realmente óxido de cinc, se hicieron los ensayos que detallamos.

Se tomó el nitrato de cinc de partida y se le calentó en una termobalanza hasta 700°C.

La pérdida de peso que experimentó no ofrecía lugar a dudas de que la pirólisis de la sal daba como producto final óxido de cinc de acuerdo con la reacción:



A pesar de que algunos autores (42) afirman la posibilidad de carbonatación del cinc a expensas del dióxido de carbono atmosférico, no se observó tal reacción.

En la figura 9 se presenta el ATG del nitrato de cinc. Observamos que a 500°C la formación del óxido de cinc ha sido completa, lo cual marca la temperatura mínima de tratamiento del catalizador.

Para comprobar que el óxido de cinc soportado tampoco sufría carbonatación, se realizó otro análisis termogravimétrico, de un catalizador de ZnO soportado en sílice (SI8B previamente tratada a 660°C), que ya había sido sometido al mencionado tratamiento térmico a 460°C y, además, expuesto a la atmósfera durante una semana.

En la figura 10 se ve que no ha habido carbonatación, pues no se produce pérdida de peso ni siquiera a 1000°C. El carbonato de cinc se descompone a 300°C (43).

Finalmente para determinar la posible interacción soporte-fase activa se realizó un análisis térmico diferencial del mismo catalizador. Los resultados se pueden ver en la figura 11.

Se observa pérdida de agua, probablemente adsorbida, hasta 640°C aproximadamente. A la temperatura de 670-680°C aparecen unos picos que pueden ser atribuidos a formación de compuestos. Esto nos indica que a esa temperatura hay alguna interacción del óxido con el soporte.

A temperaturas inferiores no se aprecia nada anormal en la forma de la curva, que indique interacción de tipo químico.

A.T.G
 $(\text{NO}_3)_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

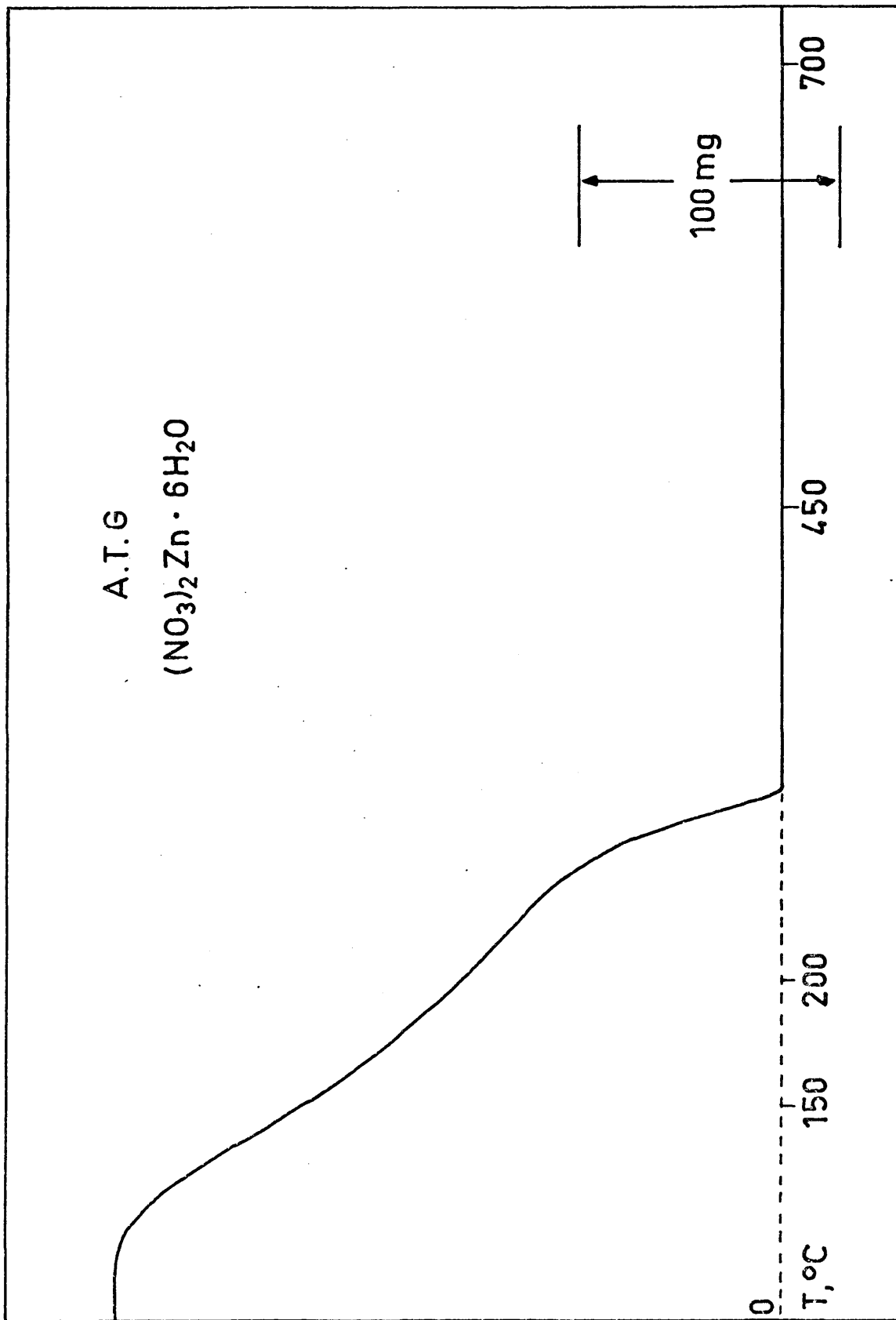


Fig. 9

A.T.G.

ZnO/SiO₂ (SI8, 660°C)

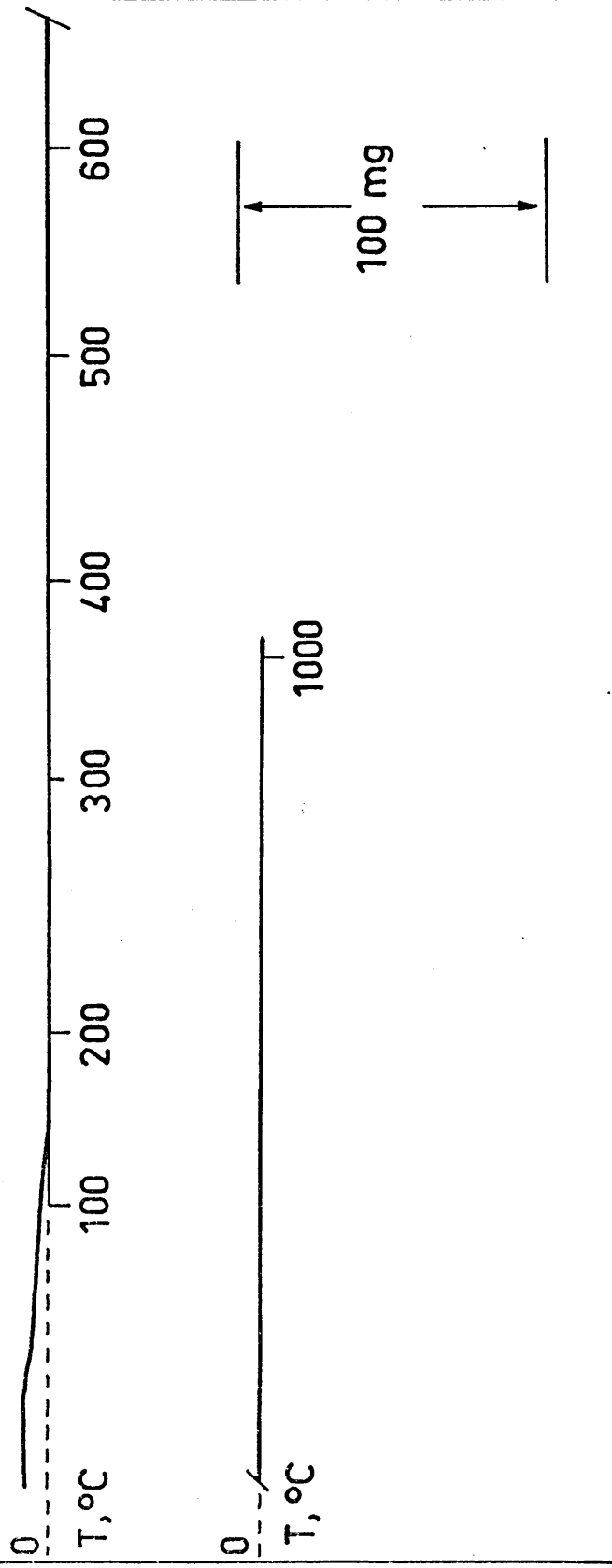


Fig. 10

A.T.D.

ZnO/SiO₂ (S18, 660°C)



Fig. 11

Estos análisis limitan, por tanto, la temperatura de tratamiento de los soportes impregnados, a 350°C como límite inferior para tener la seguridad de que el óxido de cinc se ha formado por completo, y 650°C como límite superior para que no aparezca interacción entre el óxido de cinc y la sílice.

II. 2. e. Selección de los catalizadores a emplear

En este trabajo se pretendía ver el efecto de la estructura física del catalizador sobre la cinética de dos reacciones simultáneas. Combinando este objetivo con los resultados expuestos en II. 2. d, la selección del soporte y catalizadores a emplear debe ajustarse a los siguientes imperativos:

- a) Disponer de soportes de SiO_2 con una amplia gama de textura.
- b) Empleo del óxido de cinc como fase activa.
- c) Tratamiento final del catalizador a temperaturas no inferior a 350°C ni superior a 650°C.

Teniendo esto en cuenta, se seleccionaron dos soportes de sílice: el SI8B y el SIU85, este último de textura modificada mediante aditivos.

Estos soportes, secos a 110°C, se trataron durante 24 horas en un horno eléctrico con velocidad inicial de calentamiento de 100°C/h, a las siguientes temperaturas:

500; 560; 600; 660 y 700°C

Se obtuvieron, por tanto, en total, diez soportes diferentes.

La variación de la textura de los soportes para esos tratamientos térmicos era suficientemente grande para los propósitos de este estudio. Como se verá en el capítulo III, los radios medios de poro del soporte SI8 abarcaban un intervalo de 30 a 100 Å, y los del SIU85 enlazaban con el límite superior y continuaban hasta valores de más de 1000 Å.

Gracias al efecto de la urea sobre la textura del gel de sílice, se podía trabajar con soportes de estructura muy variada y de radios de poro escalonados entre valores muy amplios.

Los radios medios de poro mencionados son los obtenidos a partir de valores de la superficie específica medida por el método de BET, y del volumen de poro medido por pycnometría helio-mercurio, a partir de la relación $r = 2V_g/S_g$

Las características estructurales de estos soportes se detallan en el apartado III. 3.

Los diez soportes seleccionados se impregnaron con una solución de nitrato de cinc 1 M, según el procedimiento descrito. La temperatura de tratamiento final fué de 460°C.

Como se vé está dentro del límite marcado antes para el sistema ZnO/SiO₂ y es sensiblemente inferior a la temperatura más baja de tratamiento del soporte. Esta temperatura marca un límite superior a la del reactor catalítico, que se fija desde ahora en 420°C.

Los catalizadores definitivos se denominaron para su identificación empleando el nombre del soporte del que procedían y mencionando la temperatura de tratamiento del mismo, como se vé a continuación:

ZnO/S18	500	ZnO/SIU85	500
ZnO/S18	560	ZnO/SIU85	560
ZnO/S18	600	ZnO/SIU85	600
ZnO/S18	660	ZnO/SIU85	660
ZnO/S18	700	ZnO/SIU85	700

Ensayos exploratorios de actividad catalítica de estos catalizadores indicaron que eran activos todos ellos para la deshidrogenación y deshidratación del alcohol isopropílico.

Las características de preparación de estos soportes, S18B y SIU85 se pueden ver en II. 1. d.

Uno de los más activos, el ZnO/Si8 500, fué seleccionado para estudiar con él el efecto del tamaño de grano sobre la actividad catalítica.

Para ello se trituró convenientemente y se pasó por un juego de tamices, cuyas características y las de las partículas obtenidas se pueden ver en la tabla IV.

T A B L A I V

<u>Tamiz US, ASTM</u>	<u>Anchura de malla (mm)</u>	<u>Diámetro de hilo (mm)</u>	<u>Tamaño medio de grano (mm)</u>
25	0,71	0,37	0,71
35	0,50	0,29	0,6
80	0,177	0,119	0,338
120	0,125	0,086	0,151
140	0,105	0,074	0,115
200	0,074	0,053	0,09
			0,074

El diámetro de las perlas de los catalizadores no triturados oscilaba de 3 a 4 mm. Se detallará más adelante en el capítulo dedicado a experimentos cinéticos.

II. 2. e. 1. Homogeneidad de distribución de la fase activa. Microsonda de rayos X

Un último aspecto a considerar fué el de tener la certeza de que el catalizador era isótropo, en lo referente a la distribución del ZnO en la superficie del soporte. La homogeneidad del catalizador era algo de gran importancia, pues en el caso de no existir, los estudios sobre la influencia de la difusión no pueden ser planteados prácticamente.

El método empleado, nuevo en su aplicación a la catálisis, consistía en comparar dos probetas, la una conteniendo cinc metálico, y la otra uno de los catalizadores esféricos, seccionado por la mitad.

Un haz fino de rayos X incidente en la probeta de cinc daría picos de fluorescencia procedentes de los átomos de cinc cuya intensidad sería el 100%. El mismo haz al incidir sobre el catalizador, da origen a una señal proporcional a la concentración del cinc en el mismo. Comparando las intensidades de los picos procedentes de la muestra patrón y del catalizador, es posible evaluar:

- a) Porcentaje de óxido de cinc presente en el catalizador.
- b) Homogeneidad de distribución.

Si el haz de rayos X recorre el diámetro de la esfera de catalizador, de la intensidad de los picos, para cada punto del diámetro, se podrá deducir la distribución existente en la superficie.

En la figura 12, se exponen los resultados del análisis con la microsonda de rayos X de algunos de los catalizadores empleados en el presente estudio.

La isotropía de distribución es patente en la serie que exponemos.

El cálculo del porcentaje en peso de ZnO al total ZnO + SiO₂ se hizo a partir de la relación hallada por la microsonda (átomo de cinc en el catalizador a átomos de cinc en la muestra patrón a igualdad de volumen) de acuerdo con la expresión:

$$\frac{g \text{ ZnO}}{g (\text{SiO}_2 + \text{ZnO})} \times 100 = \frac{(\%)_{R-X} \cdot \rho_{\text{Zn}} \cdot \frac{P_M \text{ ZnO}}{P_A \text{ Zn}}}{\rho_g \text{ catalizador}}$$

Siendo $(\%)_{R-X}$ la relación, en porcentaje, antes aludida entre la señal directamente obtenida al medir los catalizadores con la microsonda y una muestra patrón de Zn.

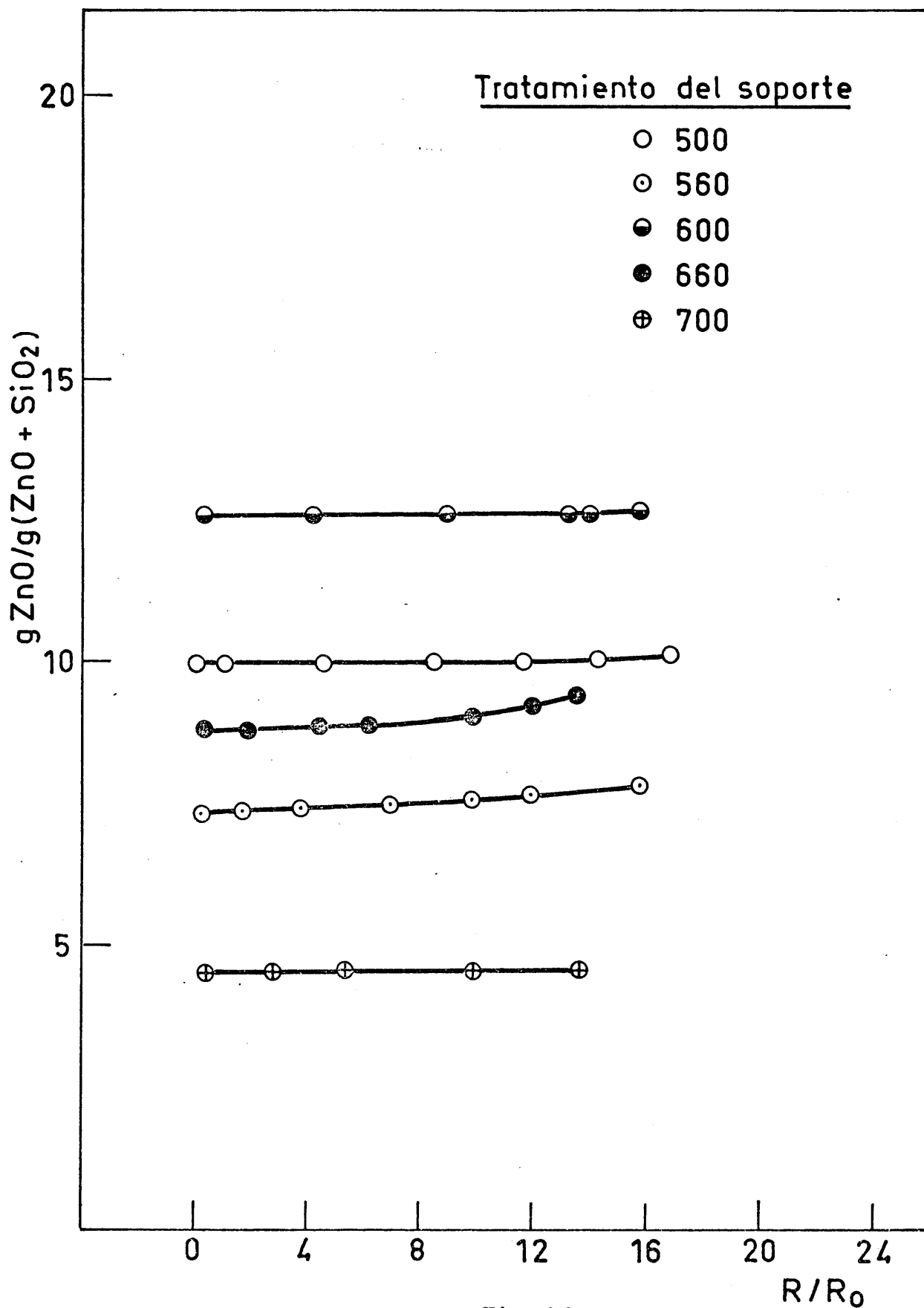


Fig. 12

III. DETERMINACION DE LA TEXTURA
DE SOPORTES Y CATALIZADORES

III. DETERMINACION DE LA TEXTURA DE SOPORTES Y CATALI-

ZADORES

En la introducción se ha destacado la importancia que tenía el conocimiento de la textura de los catalizadores, de modo que no se insistirá aquí sobre el tema.

La textura está definida por diversas variables, entre las que deben destacarse:

- Superficie específica (S_g), superficie por unidad de masa del sólido, con dimensiones L^2M^{-1} y las unidades más frecuentes de m^2/g y cm^2/g .

- Volumen específico de poro (V_g), volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido, con dimensiones L^3M^{-1} y unidades más frecuentes de cm^3/g .

- Densidad de partícula (ρ_p), densidad de una sola pastilla, grano o perla de catalizador, con dimensiones ML^{-3} y unidades g/cm^3 .

- Porosidad (θ), fracción de volumen total del catalizador, referido a una sola pastilla, que corresponde al "espacio hueco" del mismo. No tiene dimensiones.

- Densidad real (ρ_g), la masa de catalizador dividida por su volumen real, excluyendo los poros, como se puede obtener, p. e., por volumetría con H_2 . Sus unidades son g/ml.

La relación entre estas cuatro últimas variables es:

$$\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s} = V_g = \frac{1}{V_p}$$

- Radio de poro, r , radio de la sección transversal de cada poro o cavidad, con dimensión L, y unidad más frecuente de Angstroms, A. Debe distinguírsela del radio medio de poro, \bar{r} , magnitud derivada de S_g y V_g por la relación:

$$\bar{r} = \frac{2 V_g}{S_g}$$

Dado que la forma de los poros de un catalizador no es geoméricamente perfecta, esta magnitud debe ser considerada, en un sentido amplio, como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que a efectos catalíticos se comportara igual que un poro real.

Una descripción más completa de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la llamada "distribución de tamaños de poro", que nos dice el volumen de poro contenido entre diferentes valo-

res de radio de poro. Su expresión matemática más sencilla es:

$$dV_g = f(r) dr$$

III. 1. TECNICAS EXPERIMENTALES

De entre los numerosos métodos que se han desarrollado para la determinación de estas magnitudes se pueden destacar los basados en las técnicas que se mencionan a continuación:

- Microscopía electrónica (44)
- Difracción de rayos X (45)
- Resonancia magnética nuclear (46)
- Permeabilidad (47)
- Capilaridad (48)
- Pícnometría
- Porosimetría por penetración de mercurio
- Adsorción de líquidos (49)
- Adsorción de gases y vapores.

De entre los métodos citados, hay que hacer resaltar por su importancia en cuanto a aplicación, los de porosimetría y los de adsorción.

En el presente trabajo, se han empleado intensivamente estos dos métodos, para las determinaciones de textura que se han llevado a cabo, por lo que parece oportuno el desarrollar con algún detalle los mismos. En el apéndice que acompaña a esta Memoria se encuentran tratados con cierta amplitud, y se les hace, además, una revisión crítica.

En este capítulo se describe la técnica de picnometría de helio - mercurio y se exponen brevemente las instalaciones experimentales empleadas para la obtención de datos de adsorción física, para determinación de la estructura física de soportes y catalizadores.

III. 1. a. Picnometría helio - mercurio

Como se verá en el apéndice, a una presión de 1 kg/cm^2 , el mercurio penetra en los poros de radio superior a 75.000 \AA , dejando vacíos los más estrechos. En los procesos catalíticos no tienen significación útil los poros de radio superior a esos 75.000 \AA .

Se aprovechan por ello estas condiciones, para acotar el término volumen de poro de un catalizador, de un modo general.

Las medidas de picnometría He - Hg, muy sencillas, permiten la determinación del volumen total de poro de los catalizadores, según el procedimiento que se describe a continuación.

El picnómetro, cuyo esquema se puede ver en la figura 13, (el de la derecha es un micropicnómetro de diseño propio que permite determinar V_g , consumiendo una cantidad pequeña de muestra) está conectado por uno de sus extremos, a una línea de vacío, por la unión J, con posibilidades, A_1 y A_2 , de conexión a presiones de 10^{-5} torr, atmosférica y helio.

Esta instalación experimental se mencionará en el apartado III. 2 con la denominación de aparato 1.

Una vez calibrado rigurosamente el volumen del picnómetro entre B y C por volumetría con helio y, asimismo, entre el envase E y C, por calibración con mercurio, se introduce una muestra de masa conocida, a la que, una vez desgasificada y realizado un buen vacío, se le alimenta una cierta cantidad de helio, que penetrará en los poros, incluso los más pequeños. Aplicando diferentes presiones al helio es fácil deducir, comparándolo con el calibrado del picnómetro vacío, qué volumen ocupa el sólido exclusivamente. De él se deduce inmediatamente la ρ_s definida al principio.

Finalmente, conectando el picnómetro a vacío, se hace subir mercurio, abriendo la válvula A, y se enrasa al nivel E abriendo A_2 al aire. El peso del mercurio contenido entre C y E determina un volumen, que comparado con el procedente del calibrado del picnómetro, permite obtener V_p .

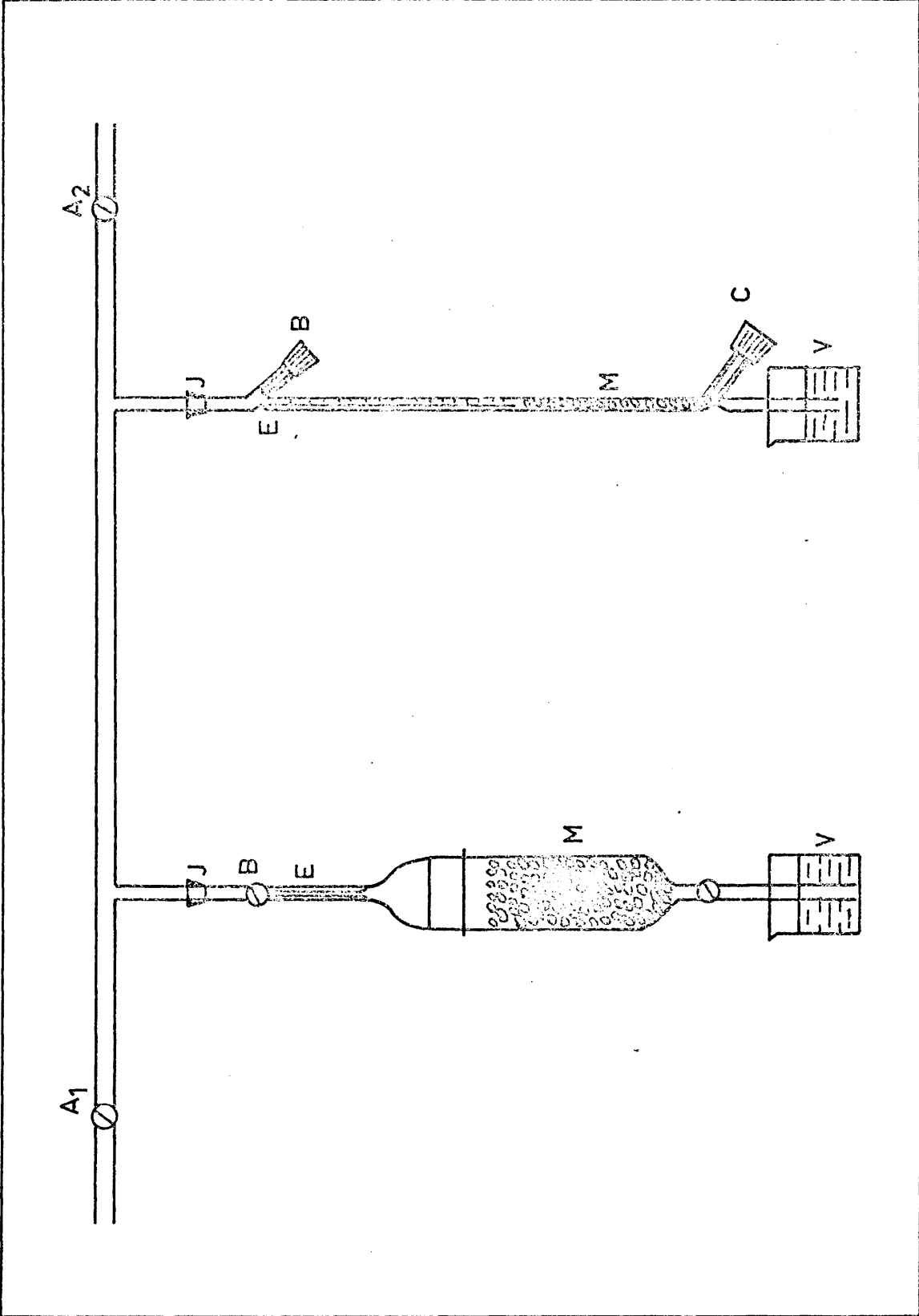


Fig.13

Como ya se vió, de la densidad real y la densidad de partícula, conociendo el peso de la muestra, se puede hallar el volumen total de poros, V_g .

Cuando se emplea el micropicnómetro, el calibrado con mercurio se hace a diferentes alturas en la pipeta, de modo que la medida con muestra sólo requiere uno o dos enrasos, a cualquier altura, para hallar el volumen ocupado por la muestra.

Este método, como se vé, es de uso general y requiere una instrumentación que no es complicada ni costosa.

No se harán aquí las críticas al método. Solo se dirá que los resultados que se obtienen, si bien pueden diferir sensiblemente de los valores reales de V_g , son en todo momento reproducibles y perfectamente válidos a efectos comparativos.

III. 1. b. Porosimetría de mercurio

Los fundamentos de este método y su aplicación práctica se describen en el Apéndice.

El aparato empleado en todas las porosimetrías realizadas fué el modelo 70 de la casa Carlo - Erba.

Como característica principal, cabe mencionar que la presión máxima que se alcanza son 2.000 kg/cm^2 , lo cual permite acceder a poros con radio superior a $37,5 \text{ \AA}$.

Un esquema de este aparato se puede ver en la figura 14.

En el apartado III. 2. se hará referencia al porosímetro de mercurio como aparato 5.

El aparato consta de dos circuitos, de alta y baja presión, con dispositivos electrónicos que permiten registrar simultáneamente la presión ejercida y el volumen de mercurio que ha penetrado en la muestra para cada valor de la presión. El funcionamiento es automático.

III. 1. c. Adsorción de gases

Entre los diferentes sistemas de obtención de datos de adsorción, hay que destacar los volumétricos, gravimétricos y cromatográficos, o de flujo continuo, en sus diferentes variantes.

En este trabajo se emplean volumétricos, cuyo fundamento no se detalla aquí por ser sobradamente conocido para quien trabaje en este campo.

Una breve descripción de los métodos antes mencionados se puede ver en (50).

El método volumétrico consiste, en esencia, en la medida del volumen de gas adsorbido en la muestra, por la disminución de presión en la fase gaseosa.

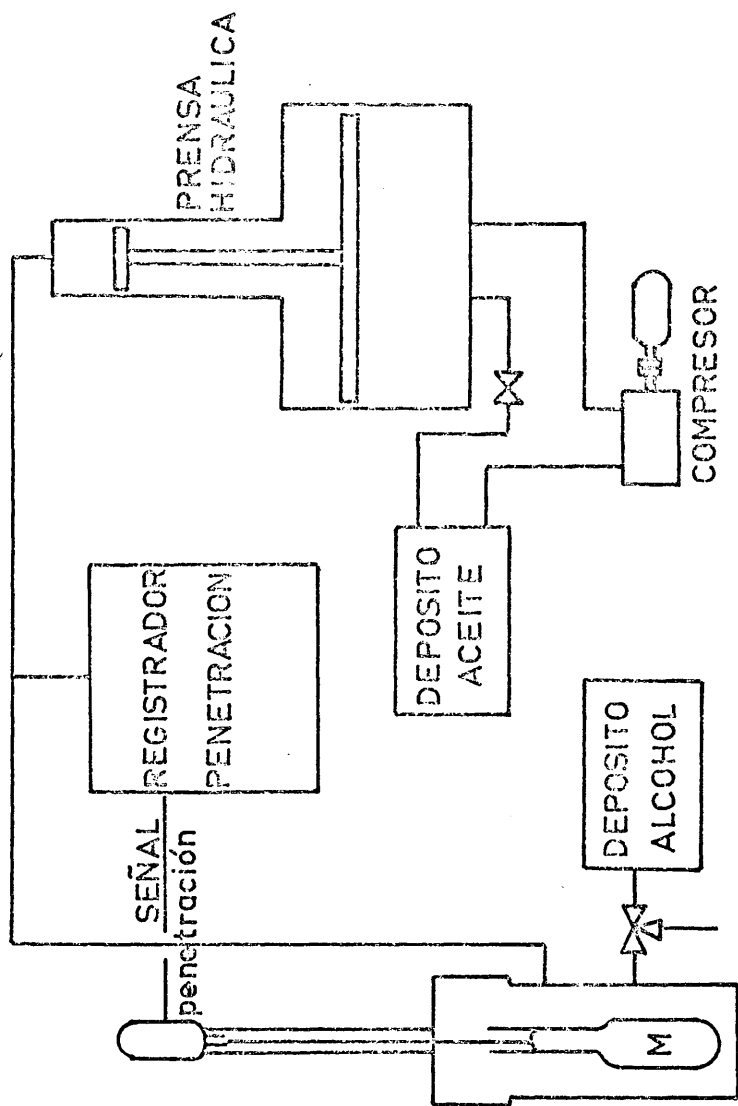


Fig. 14

Los aparatos constan de un sistema adecuado de medida de presiones y otro de medida de volúmenes, o buretas de gases, que pueden ser, de volumen fijo o de volumen variable.

En la figura 15 se puede ver el esquema de un aparato de adsorción con bureta de volúmenes fijos, que hemos empleado para la determinación de áreas específicas grandes. Este aparato, que designaremos con el número 2, dispone de una línea de alto vacío [1], una línea de vacío secundaria [2], una de aire a presión [3], para los servicios de la parte de medida, que a base de manómetros de mercurio [4, 5], sistemas McLeod [6], y buretas de volúmenes fijos [7], permite la determinación del volumen de gas adsorbido.

La muestra se introduce en un tubo portamuestras [8]. Los depósitos para gases [9], permiten almacenar cantidad suficiente de los mismos para varias medidas. [10] es un depósito de óxido mercurioso para la producción de oxígeno "in situ".

Se prescinde de detallar aquí la construcción y operación de este tipo de aparato por considerarlo suficientemente conocido.

Esta instalación se empleó fundamentalmente para determinar áreas específicas grandes por medidas de adsorción de nitrógeno.

En la figura 16, -aparato 3-, se expone una instalación análoga a la anterior, empleada para la determinación de áreas pequeñas, esto es, menores aproximadamente de 2 m^2 , por adsorción de Kriptón.

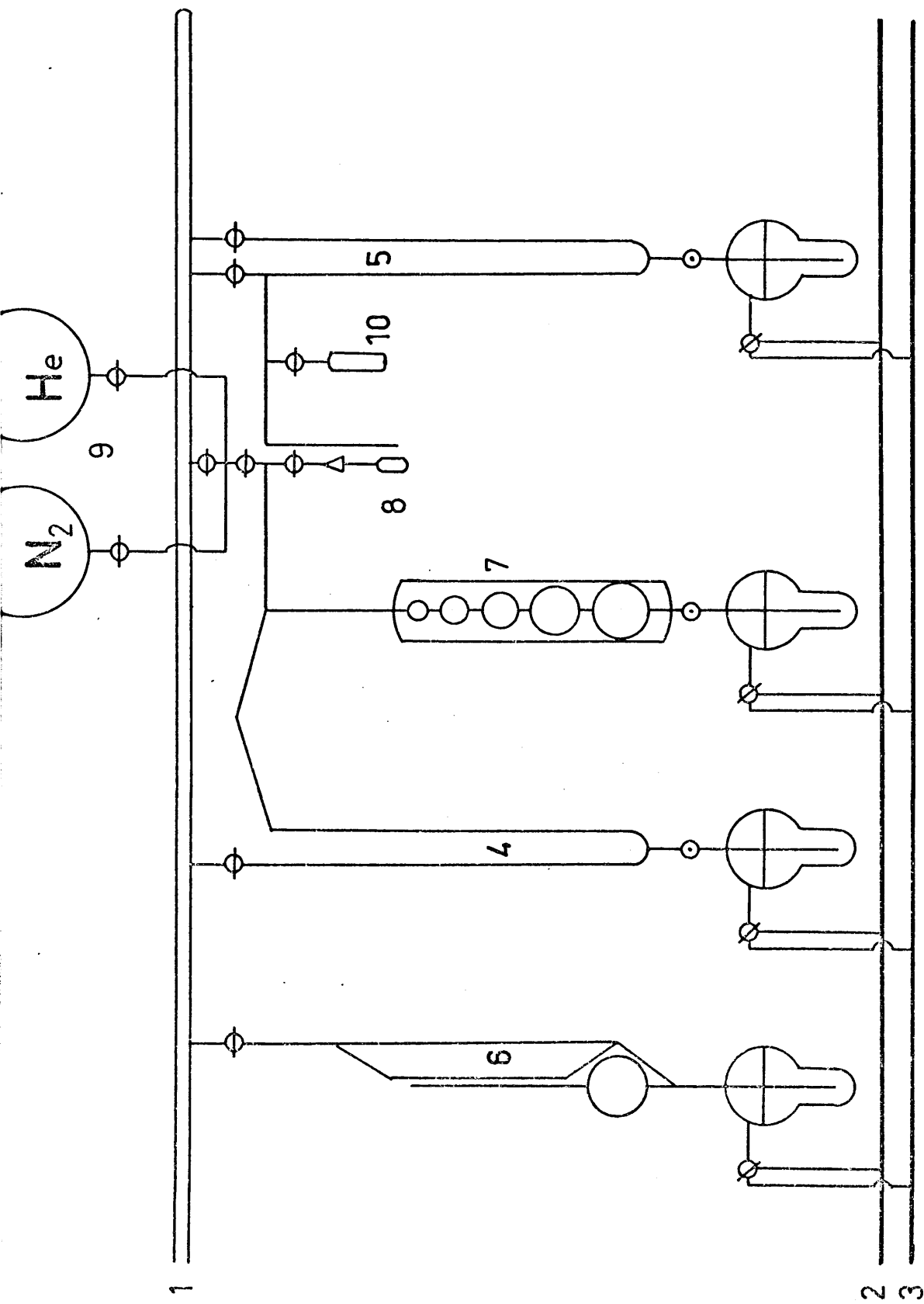


Fig. 15

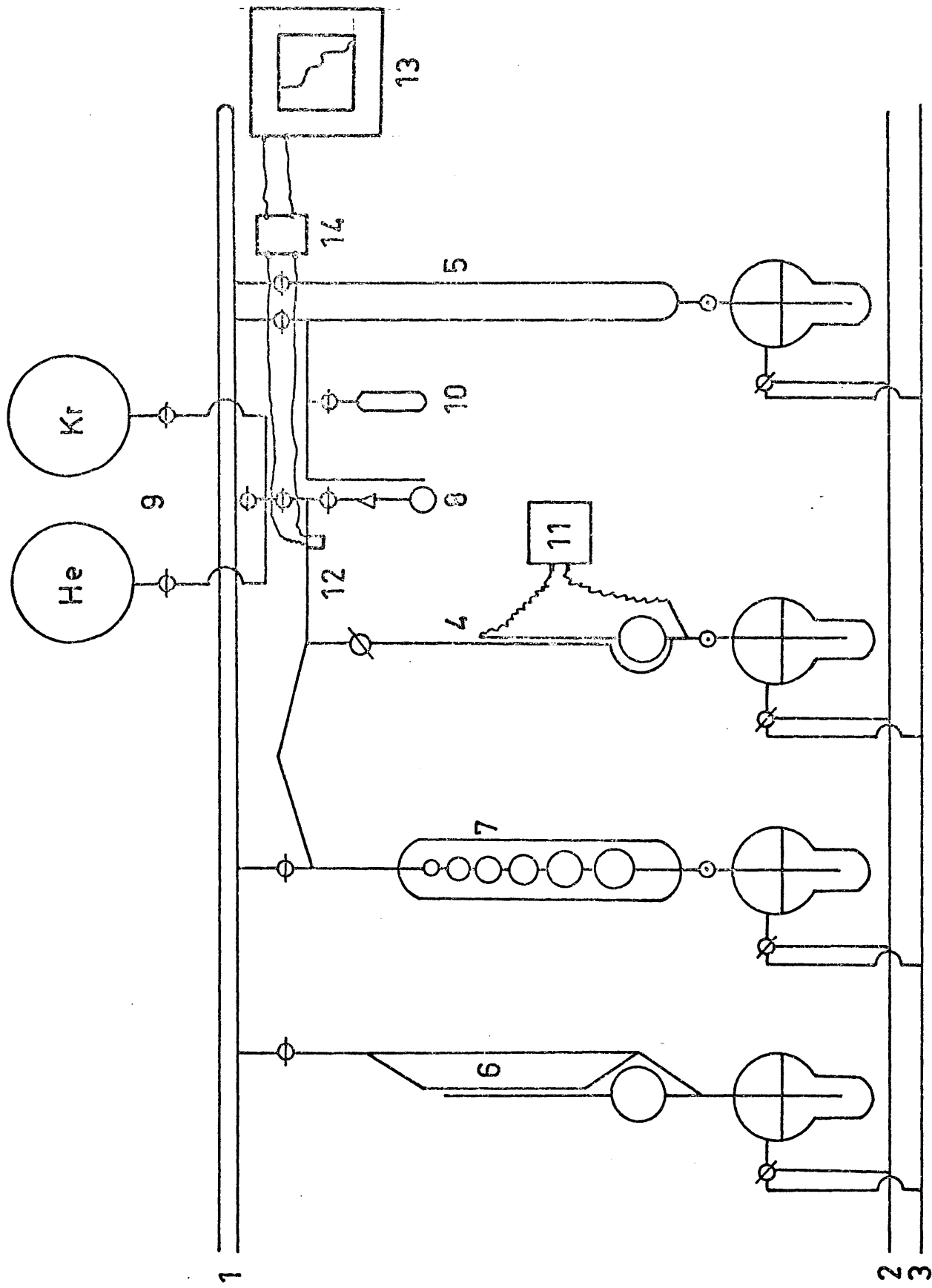


Fig. 16

La principal diferencia con el aparato 1 estriba en que la medida de presiones se hace por un McLeod[4], apto para medir bajas presiones, del orden de 2.000 micrones, que sustituye al manómetro [4] del primer aparato, con lectura facilitada por un relé electrónico [11]. Como novedad en la medida de presiones cabe mencionar que tiene acoplado un juego de termistores [12], que una vez calibrado contra el McLeod de medida, permite medir cómodamente las presiones de equilibrio en el sistema por lectura del valor de la resistencia de los termistores, relacionado con la presión del gas, en un registrador [13], una vez comparada dicha señal mediante un puente de Wheatstone [14].

Esta técnica de medida de presiones se puede ver con más detalle en (51) y (52).

Finalmente, en la figura 17 se presenta el esquema de un aparato para la medida de adsorción física de nitrógeno, -aparato 4-, cuya característica es el disponer de buretas de gases de volúmenes variables [7].

En esta instalación es posible realizar medidas de adsorción a presión constante, gracias al manómetro [4], de diseño diferente al del aparato 2.

Este aparato se empleó fundamentalmente para la determinación de isothermas de adsorción-desorción, aunque se debe hacer

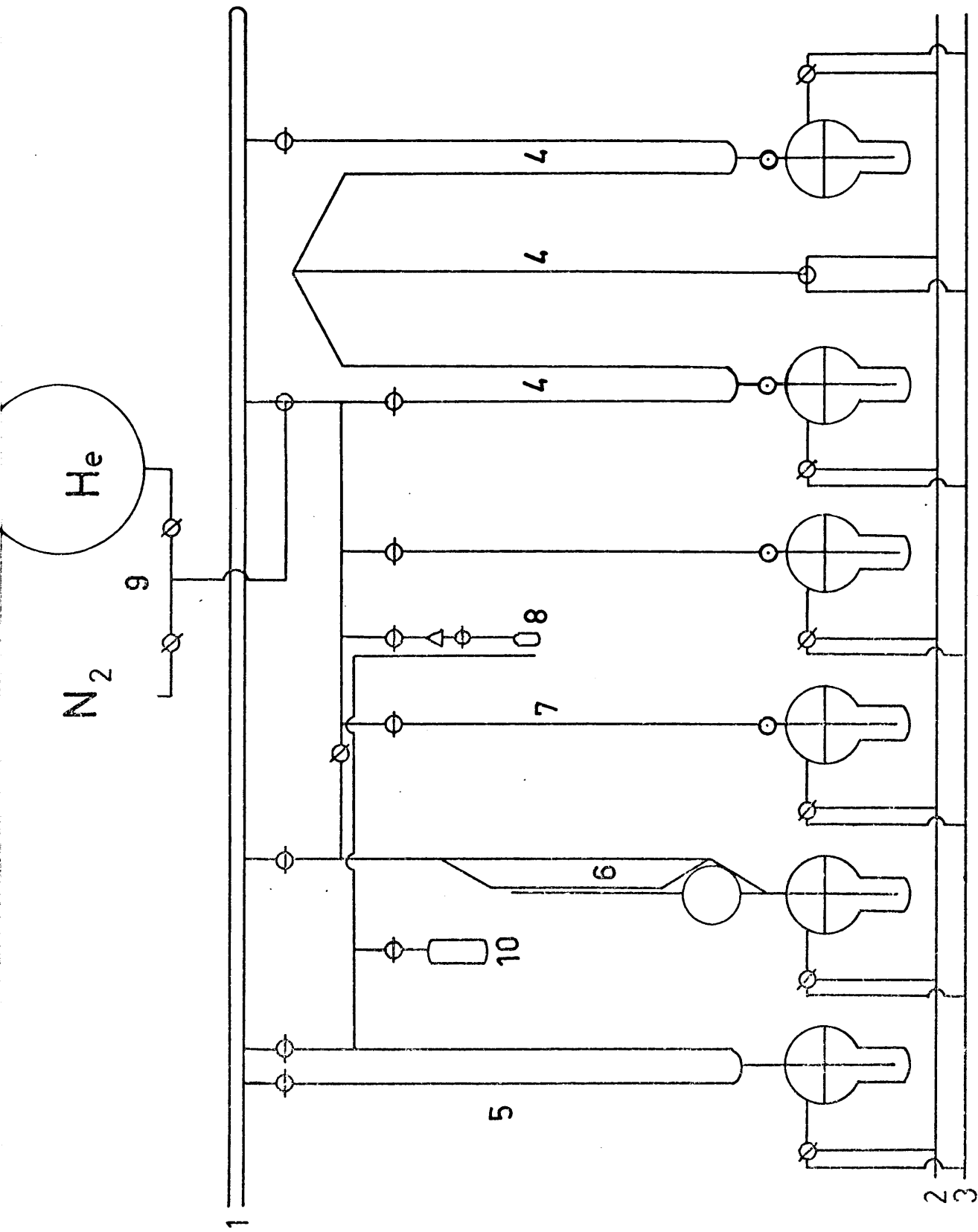


FIG. 17

constar que cualquiera de los tres aparatos presentados permite medir tanto áreas específicas como isotermas completas.

Se obtiene un máximo de comodidad y automatización de las medidas, empleando cada aparato para los fines que se han mencionado aquí.

Como se ha dicho antes, se prescinde de describir con detalle el manejo de este tipo de aparatos, por ser una técnica suficientemente conocida para especialistas.

III. 2. APLICACION DEL PROCESO ELECTRONICO DE DATOS. DETERMINACION AUTOMATIZADA DE LA TEXTURA DE SOPORTES Y CATALIZADORES

En el presente trabajo el disponer de datos de textura de los catalizadores y soportes es una condición básica para alcanzar los objetivos apuntados en la Introducción.

No hubiera sido posible obtener el volumen de datos que se maneja, de no aplicar, de un modo sistemático, ordenadores electrónicos para el tratamiento de estos datos.

Las medidas de adsorción física son lentas y laboriosas, lo cual implica una cierta inversión de tiempo.

La elaboración de los datos experimentales que se obtienen de estas medidas, es larga en cualquier caso, pero se hace tediosa cuando se trata de obtener distribuciones de volúmenes de poro, a partir de isothermas de adsorción.

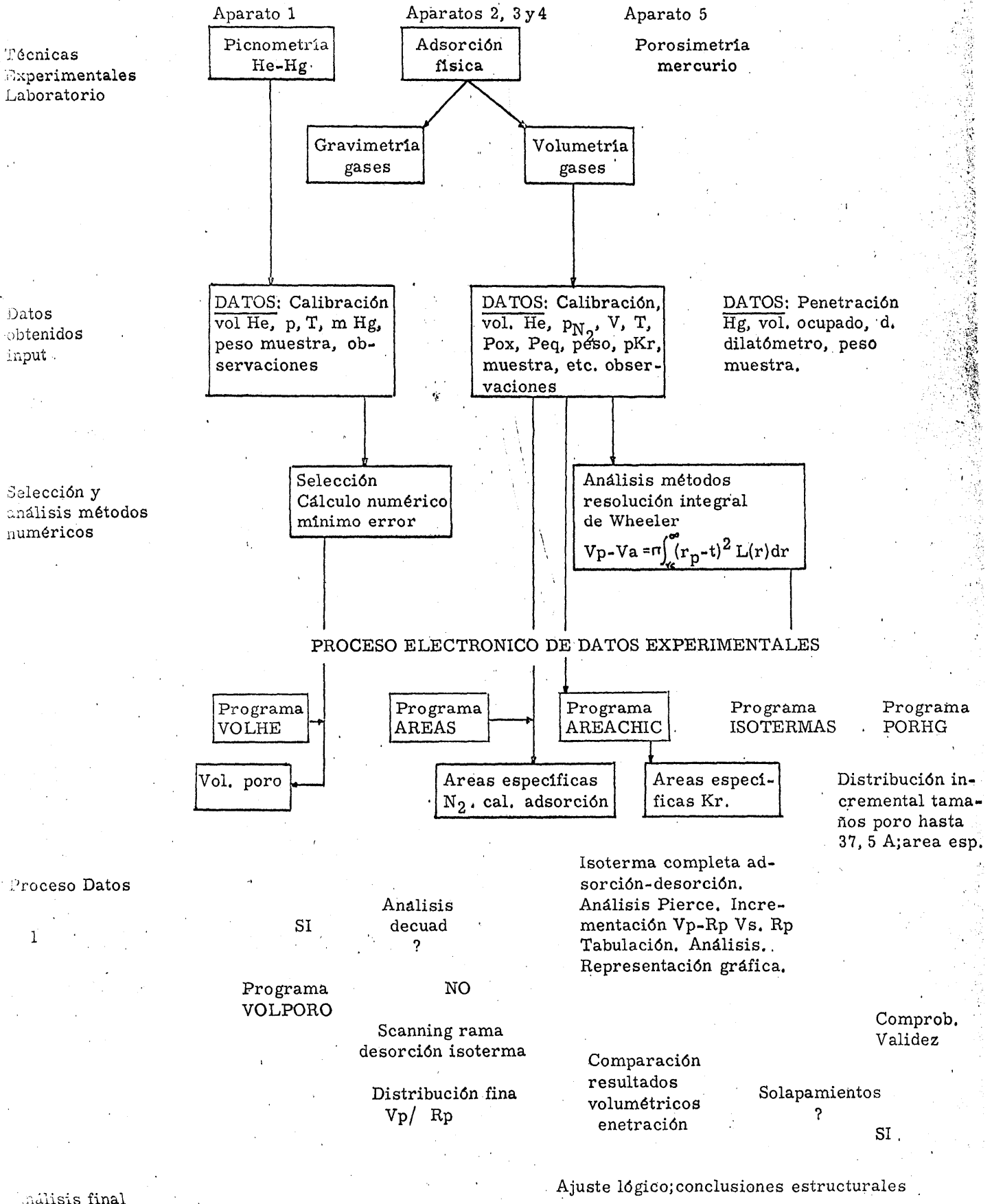
Por estas razones, se intentó sistematizar al máximo el tratamiento de los datos obtenidos en laboratorio, de modo que, el ordenador, al ser alimentado con estos datos, obtuviera los resultados, elaborados de tal modo, que se requiriese un mínimo de inversión de tiempo y esfuerzos, en la interpretación de los mismos.

Se planteó el problema como un sistema a automatizar. El flujo lógico de la información se decidió entre varios diagramas previos, y se escogió definitivamente un sistema de tratamiento de los datos, que requería un mínimo de programas para su puesta a punto.

Se estudiaron detenidamente los métodos numéricos a emplear para los cálculos matemáticos, y finalmente, se elaboraron varios programas, seis en total, en lenguaje Fortran IV, que, al ser procesados junto con los datos experimentales, daban lugar a resultados de textura muy asequibles y, elaborados de tal modo, que el análisis final de los mismos se hacía con gran comodidad.

El diagrama completo de la automatización de este sistema se puede ver en el esquema 1.

AUTOMATIZACION DEL SISTEMA "DETERMINACION ESTRUCTURA FISICA DE CATALIZADORES"



Una vez puesto a punto y superada la etapa de prueba, el sistema fué implantado definitivamente y se empleó de un modo intensivo en el trabajo que se presenta.

Los ordenadores empleados fueron: inicialmente, IBM 7090, del Centro de Cálculo de la Universidad de Madrid; posteriormente se procesaron los datos con IBM 360, del Centro de Cálculo del C.S.I.C. y, finalmente, se empleó un computador Univac 1108, del Centro de Proceso de datos del Ministerio de Educación y Ciencia, que superaba en rapidez de cálculo a los anteriores.

En el Apéndice que acompaña a esta Memoria, se verá con cierto detalle, el fundamento teórico que apoya al sistema "Determinación de la estructura física de catalizadores" y se presentarán algunos de los programas de cálculo realizados, como son AREAS, ISOTERMAS y VOLPORO.

III. 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se ha dividido este apartado en dos subapartados:

En el a) se exponen los resultados de textura de algunos de los soportes de sílice preparados. Se hace especial referencia a una serie de soportes de sílice que contienen urea incorporada en diferen-

tes porcentajes, los CATSIU, cuyas características de preparación se han expuesto en II. 1. d.

En el b) se presentan las características estructurales de los catalizadores de ZnO/SiO_2 cuya preparación se describió en II. 2. c. Se compara la textura del catalizador con la del soporte antes de ser impregnado, y se hace con ello un estudio estructural del efecto de la impregnación sobre las características geométricas del soporte.

Los catalizadores de ZnO/SiO_2 estudiados se emplearon posteriormente en los estudios cinéticos que se exponen en el capítulo IV.

Las técnicas empleadas para las determinaciones de textura, han sido las mencionadas en el apartado III. 1.

Las superficies específicas se determinaron, por el método de BET^(*), a partir de datos de adsorción de gases, y por porosimetría de mercurio.

Las densidades aparentes y reales se han determinado por pycnometría helio-mercurio.

(*) Véase Apéndice.

Los volúmenes de poro se obtuvieron también por este método, aunque también se presentan datos procedentes de isothermas de adsorción (*) y de penetración de mercurio (*).

Por último, las distribuciones de tamaño de poro en función del radio de poro, se han hallado a partir de datos de porosimetría de mercurio, cuando el radio de los poros de la muestra estaba dentro del rango de trabajo del aparato 5.

En muestras de radios de poro de menos de 40 A, se emplearon datos de adsorción de gases para la obtención de isothermas, y a partir de éstas se hallaron las distribuciones de radios de poro por resolución de la Integral de Wheeler por el método de Pierce modificado por Orr y Dalla Valle (*).

En algunos casos se han empleado ambas técnicas para la misma muestra. Esto se hizo cuando había indicios de que los radios de poro podían estar tanto en el rango de trabajo del porosímetro como en el del método basado en la adsorción física. En estos casos ambas técnicas se complementaron.

(*) Véase Apéndice.

III. 3. a. Textura de los soportes

Los soportes preparados fueron en su mayoría de gel de sílice, como ya se vió.

La textura del gel de sílice puede variar sensiblemente según las condiciones de preparación del mismo y los tratamientos a que se somete.

Las variables que condicionan la obtención de un gel de sílice con una u otra textura son, esencialmente, las mismas que afectan al proceso de gelificación, pues en este proceso es donde se crea la matriz o molde primario de la textura del gel.

La formación de una estructura porosa de gel de sílice se puede dividir en tres etapas:

a) Inicial, que comprende la reacción de gelificación, y tratamientos térmicos de hasta 50°C.

b) Intermedia, que abarca todas las transformaciones que puede sufrir el gel en el intervalo de 50 a 110°C.

c) Final que comprende los tratamientos que se dan a temperaturas superiores a 110°C.

La separación entre cada etapa no está definida nítidamente.

Las variables que afectan a la estructura del gel de sílice y, por tanto, a su textura, son, entre otras:

En la etapa inicial, el pH, la concentración de ácido y silicato, el presecado, el secado, la incorporación de aditivos, el fenómeno de envejecimiento de los geles y la temperatura.

En la etapa intermedia tienen marcado efecto sobre la textura los electrolitos, la presión de vapor ambiental, la temperatura y aditivos (destacando los agentes tensoactivos).

En la etapa final, entre otros, destacamos como fundamental el efecto de la temperatura de tratamiento, o lo que se ha venido llamando proceso de activación o sinterización del gel.

En el presente trabajo, se ha estudiado sistemáticamente el efecto de la concentración de ácido y silicato, la incorporación de aditivos (urea) y la temperatura. Se ha procurado mantener constante la influencia de las demás variables.

El efecto de la concentración de los reactantes no se verá aquí. Ha sido tratado por Okkerse (27), que, además de este efecto, ha estudiado el del pH, electrolitos, etc. en la textura del gel de sílice. De los datos obtenidos en este trabajo se deducen conclusiones parecidas a las que este autor llega.

Aquí se verá solamente el efecto de la temperatura, los soportes estudiados, de un modo sistemático, han sido el SI6A, SI8B, SI8F, SI8G, SIU85, SIU810, SIU820, SIU835 y SIU850.

Estos soportes se sometieron a los tratamientos térmicos que se detallan en la tabla V.

T A B L A V

Soporte	Tratamiento térmico °C	Tiempo, h
SI8B, SI8F y SIU85	500	24
	560	24
	600	24
	660	24
	700	24
SI8G, SIU810, SIU820, SIU835 y SIU85	200	3
	350	3
	500	3
	600	3
	700	3
SIU85	200	3
	330	3
	500	3
	600	3
	685	3

Los geles han sido ya sometidos al tratamiento de estabilización de textura a 110°C.

III. 3. a. 1. Homogeneidad

La etapa de secado tiene influencia en la textura del soporte, de tal modo que es interesante comprobar que las diferentes perlas de un soporte de sílice preparado en un día son análogos, man-

teniendo las condiciones de preparación constantes, a las preparadas en otro día.

Además hay que comprobar también que todas las perlas de igual fecha de preparación tienen igual estructura.

Se juzgó que la medida de la superficie específica sería suficiente para sacar conclusiones respecto a la homogeneidad de las perlas. Las diferencias que se pueden presentar se hacen más patentes en soportes sin tratamientos térmicos, ya que estos tienen la propiedad de enmascarar y disminuir las posibles diferencias de textura, cuando éstas son pequeñas.

En la tabla VI se presentan los resultados de la medida de superficies específicas para un mismo soporte, el SI8C, del que se han tomado diferentes muestras, procedentes del mismo día de preparación.

T A B L A VI

Muestra	Tratamiento, °C	Superficie específica, m ² /g
SI8C	150	440,8
SI8C	150	439,8
SI8C	150	435,0
SI8C	150	447

Se observa que la homogeneidad de las diferentes perlas de un soporte preparado de una vez es satisfactoria.

Un problema diferente es la homogeneidad entre muestras nominalmente iguales, preparadas en diferentes ocasiones.

En la tabla VII mostramos los resultados comparativos de dos muestras, a y b, de un mismo soporte, SIU85, preparadas en ocasiones diferentes en las mismas condiciones de gelificación. Para una mayor aplicabilidad del estudio se comparan los resultados obtenidos a varias temperaturas.

T A B L A V I I

Muestra	Tratamiento, °C	S _g , m ² /g
SIU85a	500	156
SIU85b	500	86
SIU85a	600	92
SIU85b	600	68
SIU85a	700	23
SIU85b	700	22

Puede verse que las diferencias pueden ser significativas, sobre todo a temperaturas bajas de tratamiento.

Esta diferencia es atribuible a que las dos muestras fueron secadas en condiciones bastante diferentes. Una en día húmedo (recuérdese que el presecado es ambiental) y el otro en tiempo seco. Esto hizo que la eliminación de agua en la etapa de secado tuviera lugar de manera y velocidad muy diferente, afectando notoriamente al proceso de formación de la textura.

Cuando los soportes se preparan en diferente día, en condiciones iguales, y con características ambientales análogas, se comprobó como las diferencias se hacen insignificantes. Esta observación se tuvo en cuenta para la preparación de los soportes de sílice-urea, y por tanto se prepararon todos seguidos y los tratamientos fueron casi simultáneos.

III. 3. a. 2. Superficie específica

Se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre el área superficial de los soportes preparados.

En la figura 18 vemos la variación de la superficie específica de algunos de ellos para el intervalo de temperatura de 110 a 700°C. Se obtienen unas curvas características que suelen presentar un máximo en la zona de 500 a 600°C, zona donde probablemente se puede hablar de la existencia de un xerogel de sílice. Estos resultados

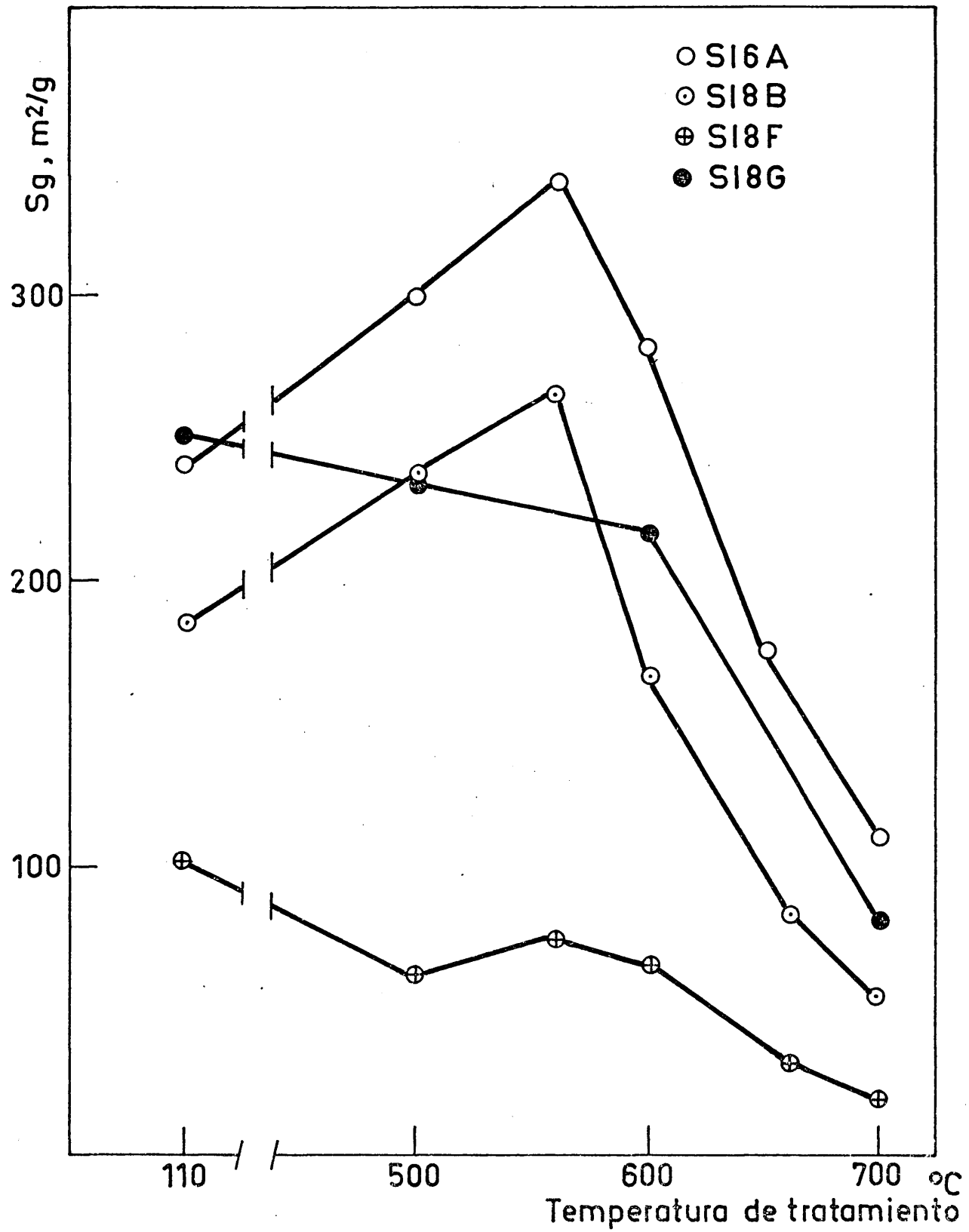


Fig. 18

son concordantes con los datos de pérdida de agua que se suelen obtener, para este tipo de muestras, a partir de análisis termogravimétricos.

Como se ve en la figura, la forma de las curvas es análoga, independientemente del valor de la superficie específica.

En el caso de soportes de sílice modificados con urea, hay un marcado efecto del porcentaje inicial de urea, incorporada al silicato de partida, sobre la superficie específica.

En la figura 19, se observa que hay un mínimo de S_g a cualquiera de las temperaturas estudiadas, para un 5% de urea. Se ve como los soportes con porcentajes mayores de urea presentan una clara diferencia en valores de S_g respecto al soporte de sílice sola no modificado.

En la figura 20, se presenta el aumento de la superficie específica originado por la adición de cantidades crecientes de urea al silicato.

A cualquier temperatura, los porcentajes crecientes de urea ocasionan un aumento del valor de S_g .

III. 3. a. 3. Volumen de poro y su distribución

Si bien los datos de superficie específica son altamente orientativos y con significado muy preciso, un análisis de textura re-

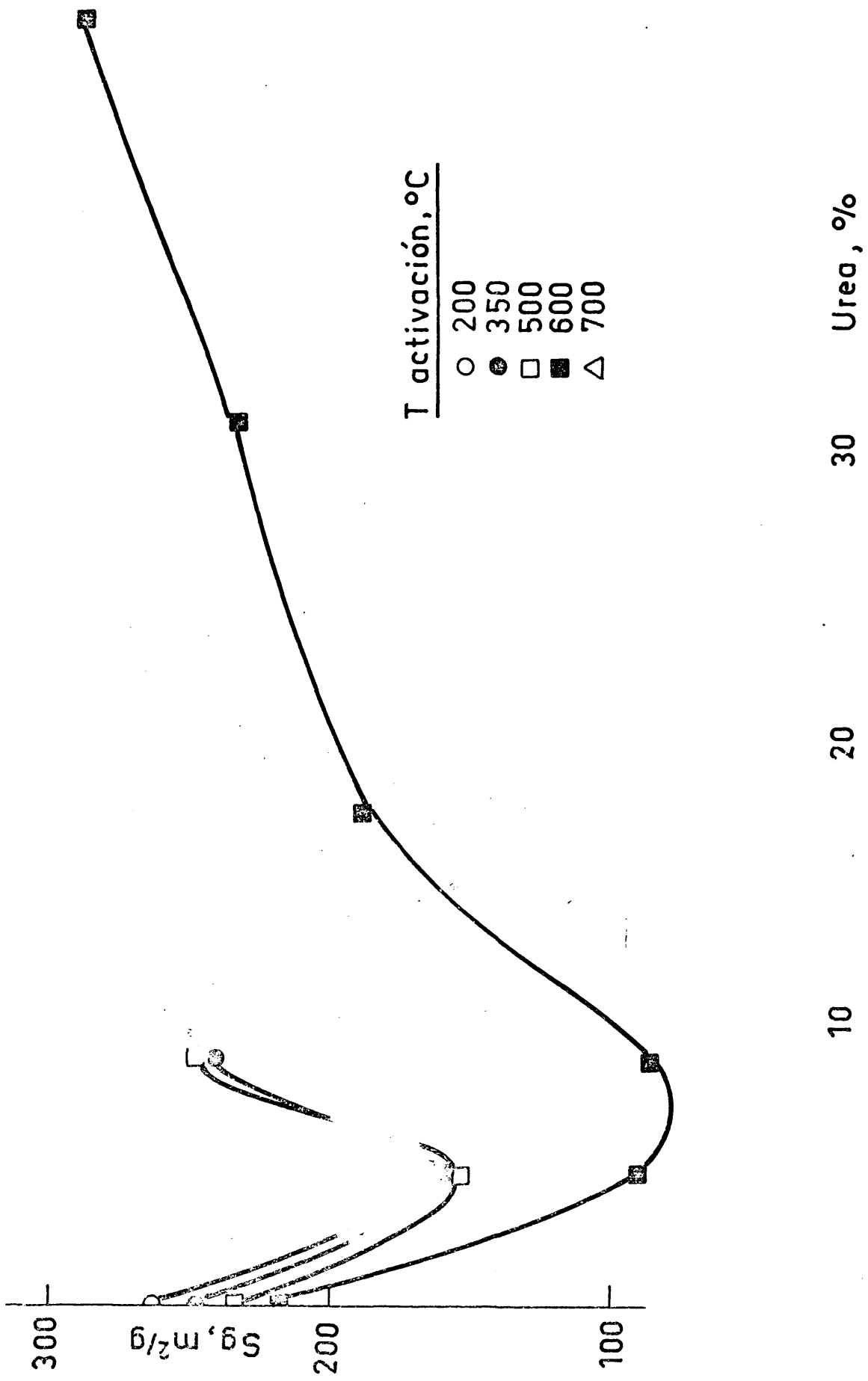


Fig.19

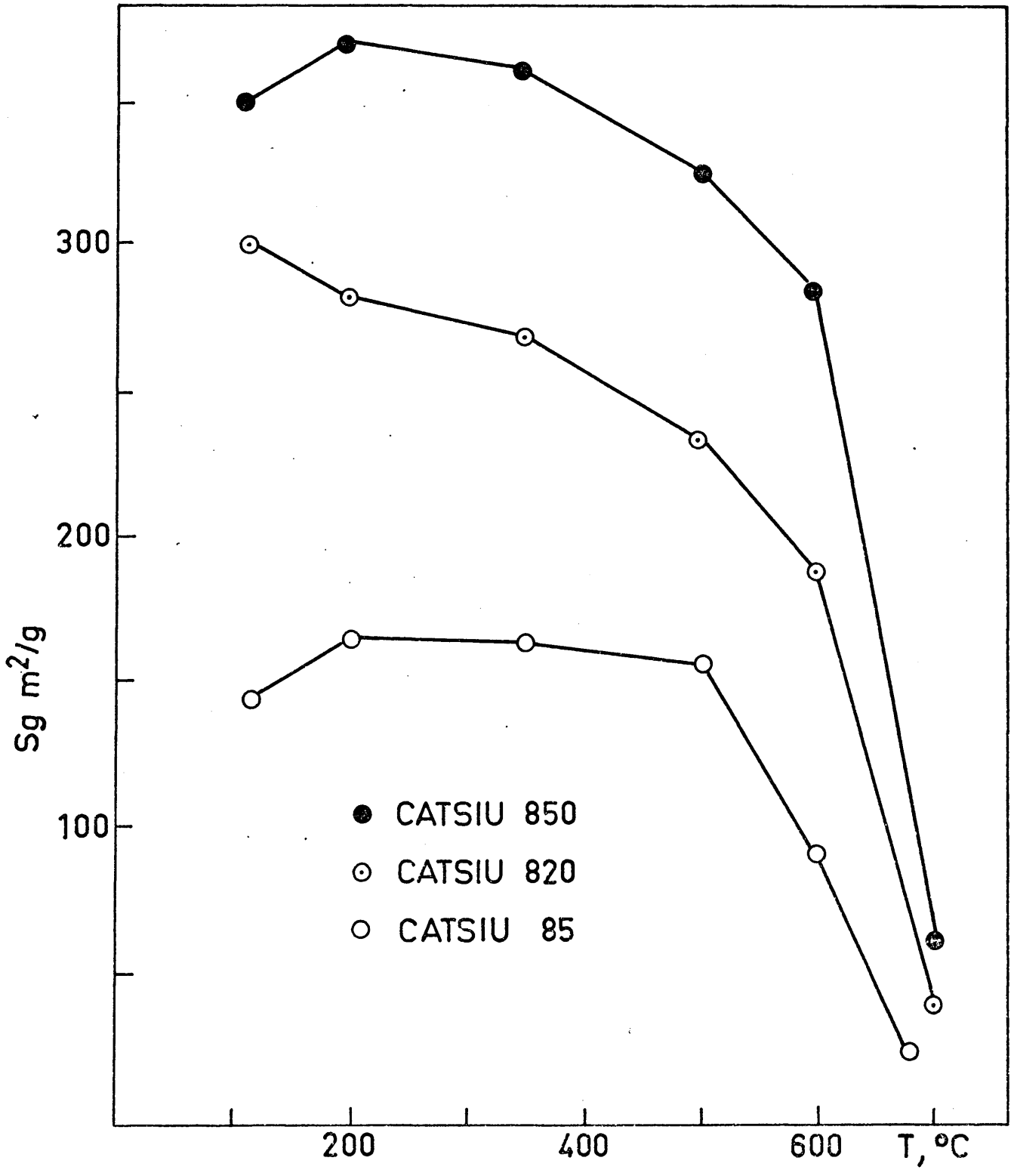


Fig. 20

quiere la determinación de volumen de poro, y con mucho más sentido que éste, la de cómo están distribuidos los radios de poro en las diferentes muestras.

Otra magnitud de gran interés a efectos estructurales y catalíticos, es la densidad de partícula (ρ_p) del soporte y/o catalizador.

En la tabla VIII se exponen datos de volumen de poro y densidad aparente de algunos de los soportes preparados.

Se ve que los datos de volumen de poro proceden de tres técnicas diferentes, y salvo excepciones, no concuerdan. Esto es lógico, y se explicará con detalle en el capítulo dedicado a la discusión de resultados. Las diferencias entre los volúmenes de poro hallados por picnometría helio-mercurio y los hallados de datos de adsorción pueden atribuirse, además, a errores inherentes al empleo de pesos de muestras muy pequeños, usando el micropicnómetro descrito, que exige el calibrado de volúmenes tan bajos como 2 y 3 ml por volumetría de gases.

En cualquier caso, esta técnica aunque no proporcione valores reales, es de confianza cuando se pretende comparar los resultados obtenidos para una serie de muestras.

Entre paréntesis se presentan los valores de V_p y ρ_p no hallados experimentalmente, sino calculados a partir de los datos de $V_p(2)$ y ρ_p conocidos. Para ello se obtiene la densidad real (ρ_g) del

T A B L A V I I I

Soporte y tratamiento, °C	ρ_p , g/ml	V_p (1) ml/g	V_p (2) ml/g	V_p (3) ml/g
SI8G 120	-	-	0,06	-
350	(1,144)	-	0,06	0,52
500	-	-	-	-
600	(1,166)	-	0,14	0,51
700	-	-	0,25	0,16
SIU85 a 120	1,110	0,44	0,37	(0,49)
200	1,020	0,45	0,33	(0,57)
330	1,098	0,43	-	0,48
500	1,088	-	-	0,40
SIU810 120	1,05	0,45	0,42	(0,55)
200	0,994	0,46	0,16	(0,60)
350	1,006	-	0,05	0,59
500	1,027	-	0,21	0,58
SIU820 350	0,964	-	0,09	0,59
500	0,981	-	0,09	0,62
600	0,935	0,5	0,54	(0,66)
700	1,569	0,30	0,19	(0,23)
SIU835 350	1,097	0,45	0,05	0,51
500	1,178	-	0,03	0,48
600	1,172	0,41	0,03	(0,45)
700	1,744	0,22	-	(0,17)
SIU850 350	1,018	-	0,05	0,58
500	1,048	-	0,04	0,62
600	1,167	-	-	0,58
700	1,472	-	0,06	(0,27)
SIU85 b 500	1,263	0,38	0,29	(0,39)
600	1,363	0,32	0,24	(0,33)
660	1,894	0,25	0,07	(0,12)
700	2,155	0,2	0,02	(0,06)

(1) Volumen de poro medido por pycnometría helio-mercurio.

(2) Volumen de poro por porosimetría de mercurio.

(3) Volumen de poro por adsorción de nitrógeno.

sólido de acuerdo con:

$$\frac{1}{\rho_s} = \frac{1}{\rho} + V_p(S)$$

De ello hallamos un valor medio de ρ_p que resulta ser de aproximadamente 2,5 g/ml. Combinando este valor, constante para la sílice, con los $V_p(S)$ determinados experimentalmente, hallamos los valores de densidad de partícula no medidos.

Los V_p que no se determinaron por adsorción de nitrógeno, pueden ser obtenidos por un cálculo análogo.

El estudio de cómo varía la distribución de tamaños de poro del soporte por efecto de la temperatura, se ha realizado sistemáticamente con un soporte de sílice, el SIG, al que se ha añadido urea en diferentes porcentajes. Las condiciones de preparación son las que se detallan en el capítulo II.

Con este estudio se pretendió abordar el problema de preparar un soporte, con una amplia gama de radios de poro. El tratar el soporte a diferentes temperaturas tiene una marcada influencia en el valor del radio de poro, pero presenta el inconveniente de que tanto la superficie específica como el volumen de poro disminuyen bruscamente, para pequeños desplazamientos del valor del radio.

Se pensó que la urea, al ser un compuesto fácilmente eliminable por calentamiento, podía dar lugar a una porosidad extra, que

originase soportes de radios variados, pero que además tuviesen valores altos de S_g y V_p , lo cual a efectos catalíticos es muy interesante.

Este estudio dió como resultado la posibilidad de preparar soportes de sílice de estructura más o menos fijada "a priori".

Los datos que se presentan a continuación, corresponden al soporte SI8G, que se denominará SI8 en las figuras, preparado a partir de silicato solamente y a los soportes SIU preparados a partir de silicato con urea, en las proporciones descritas en II. 1. d.

En la figura 21 se pueden ver los volúmenes de poro que se van alcanzando al aumentar la presión en el porosímetro, en función de los radios de poro en los que ha penetrado el mercurio, para diferentes temperaturas, para el soporte SIU850.

Se observa que a 700°C aparece un máximo, que indica la existencia de un gran volumen de poro con radios altos en los geles sinterizados a esa temperatura.

En la figura 22 se expone el efecto de la presencia de urea sobre los volúmenes y radios de poro formados. Parece haber una intervención definida del porcentaje de urea añadido al soporte.

En ambas determinaciones se tuvo en cuenta a efectos de cálculo la penetración del mercurio a 1 atmósfera, fuera del autoclave.

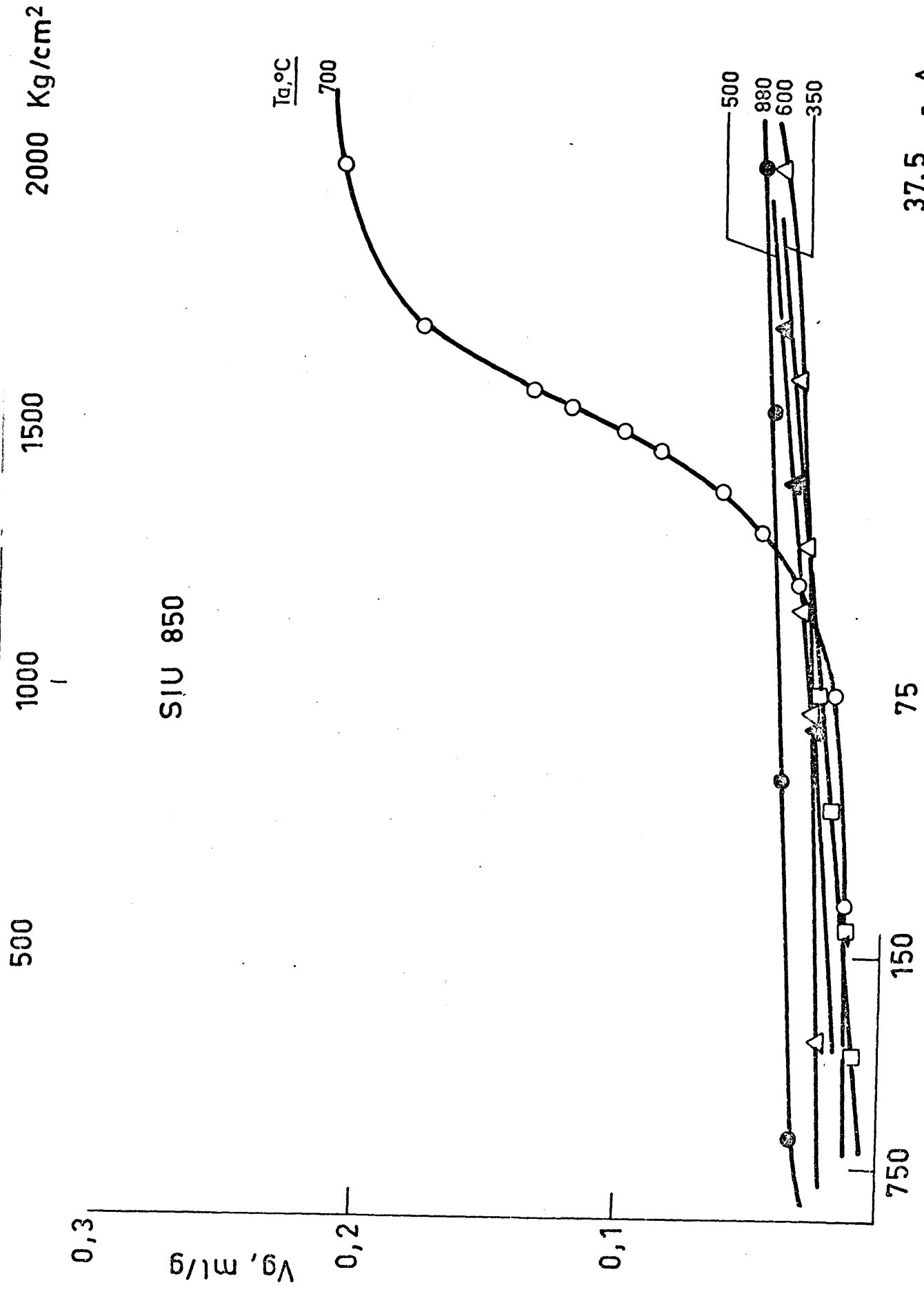


Fig. 21

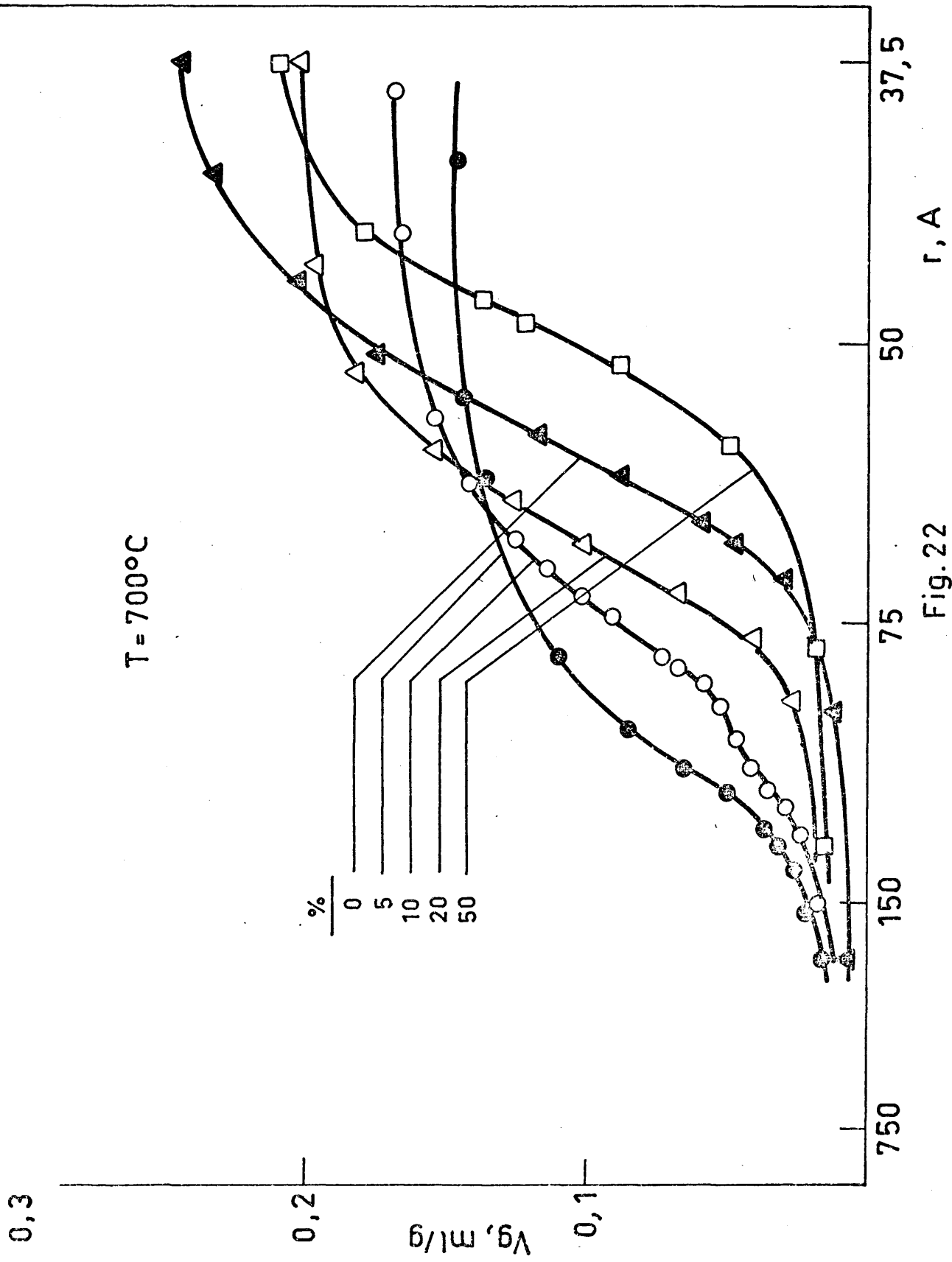


Fig. 22

A la vista de resultados tan prometedores se hizo un estudio detallado del efecto de la urea.

Las distribuciones de radios de poro se determinaron inicialmente por porosimetría de mercurio, y en los casos de existencia de microporos se empleó la adsorción de nitrógeno. De la rama de desorción de la isoterma se calcularon entonces estas distribuciones.

En las figuras 23 a 27 se presentan algunas de las isotermas de adsorción-desorción obtenidas con estos soportes.

Con estos datos y los de penetración de mercurio, se hallaron las distribuciones de volumen de poro, $\Delta V_p / \Delta r$, para diferentes valores de radio medio de poro, por un método de cálculo a base de incrementos.

Los resultados se pueden ver en las figuras 28 a 31, que engloban datos de las dos técnicas mencionadas, que se complementan perfectamente. El intervalo de temperaturas que se expone es de 350 a 700°C.

Los picos que aparecen dibujados, en algunos casos, son la envolvente de distribuciones de más de un pico. Dada la pequeña diferencia en A, existente entre cada máximo de radio de poro, se ha pensado que carece de sentido físico, el presentar las distribuciones tal y como se obtuvieron originalmente, más aún, para fines meramente comparativos, como se pretende aquí. Tampoco se tuvo en cuenta el

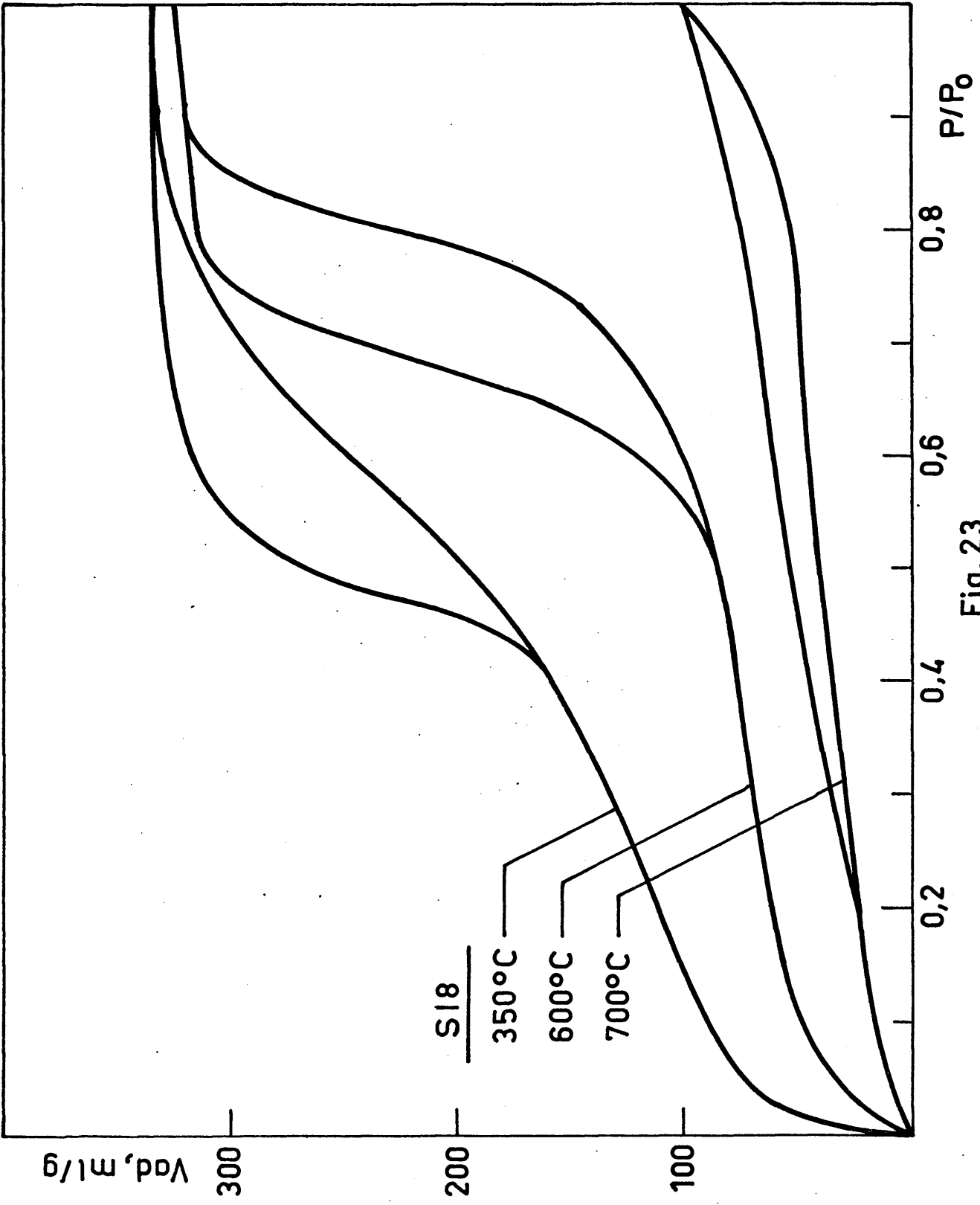


Fig. 23

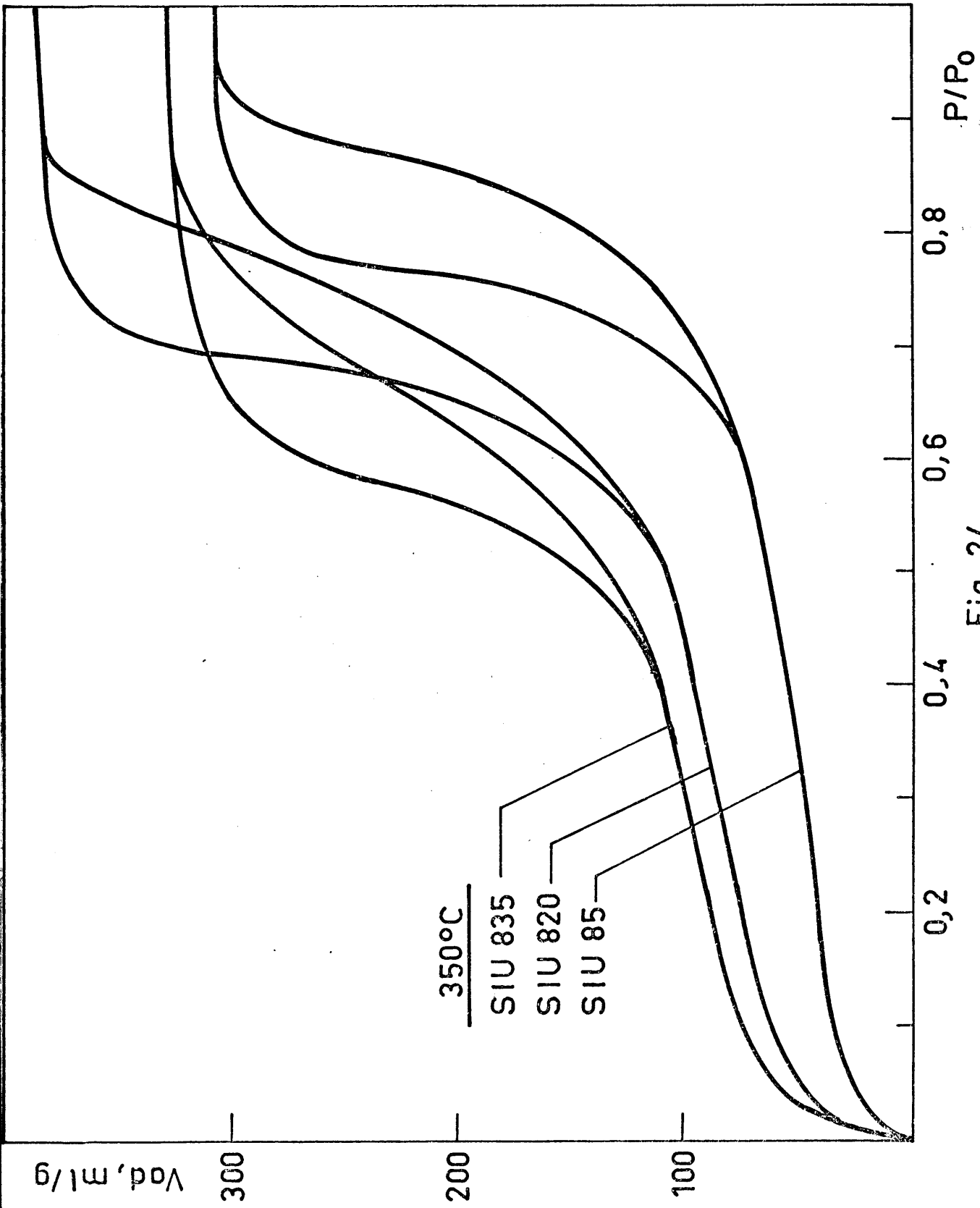


Fig. 24

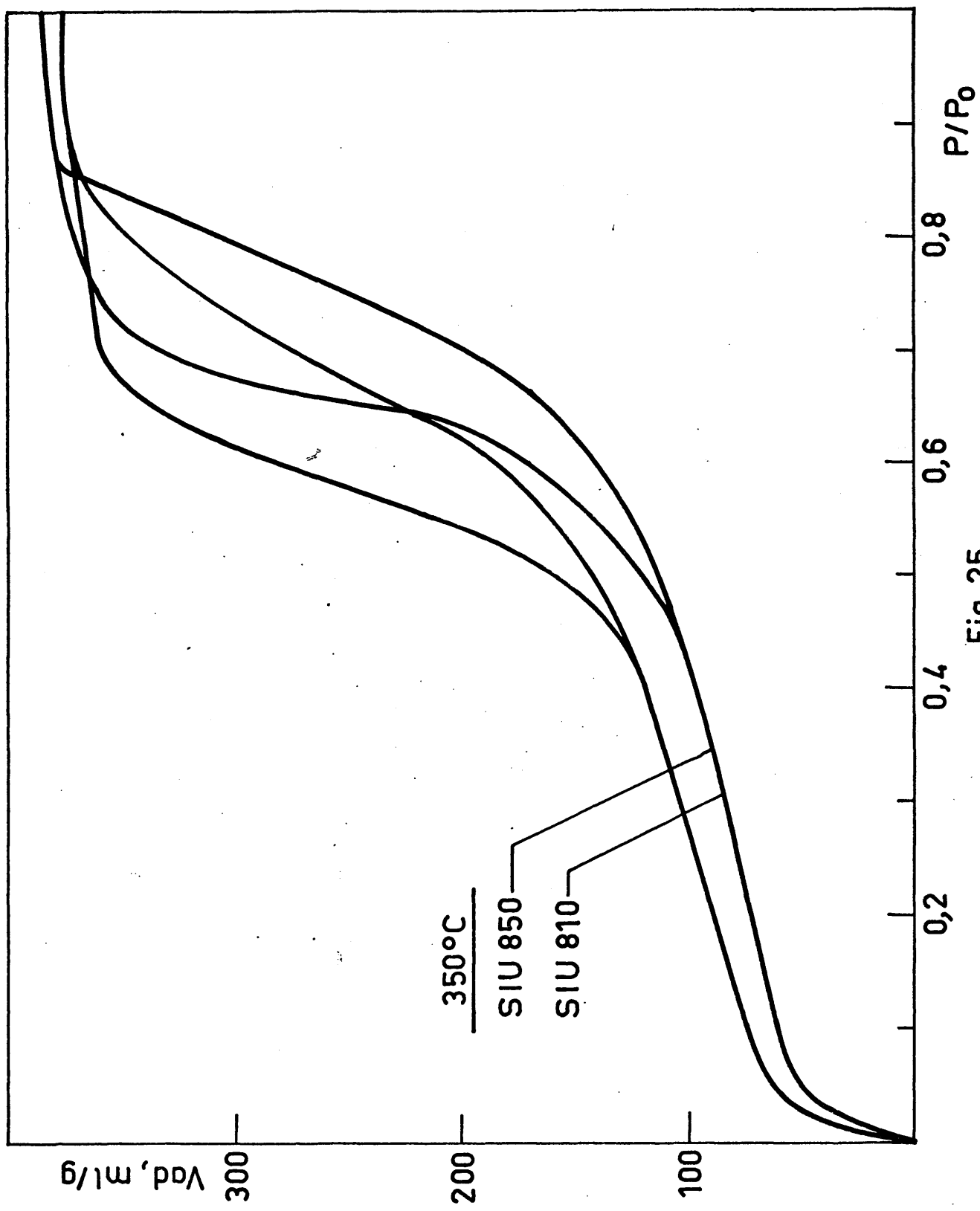


Fig. 25

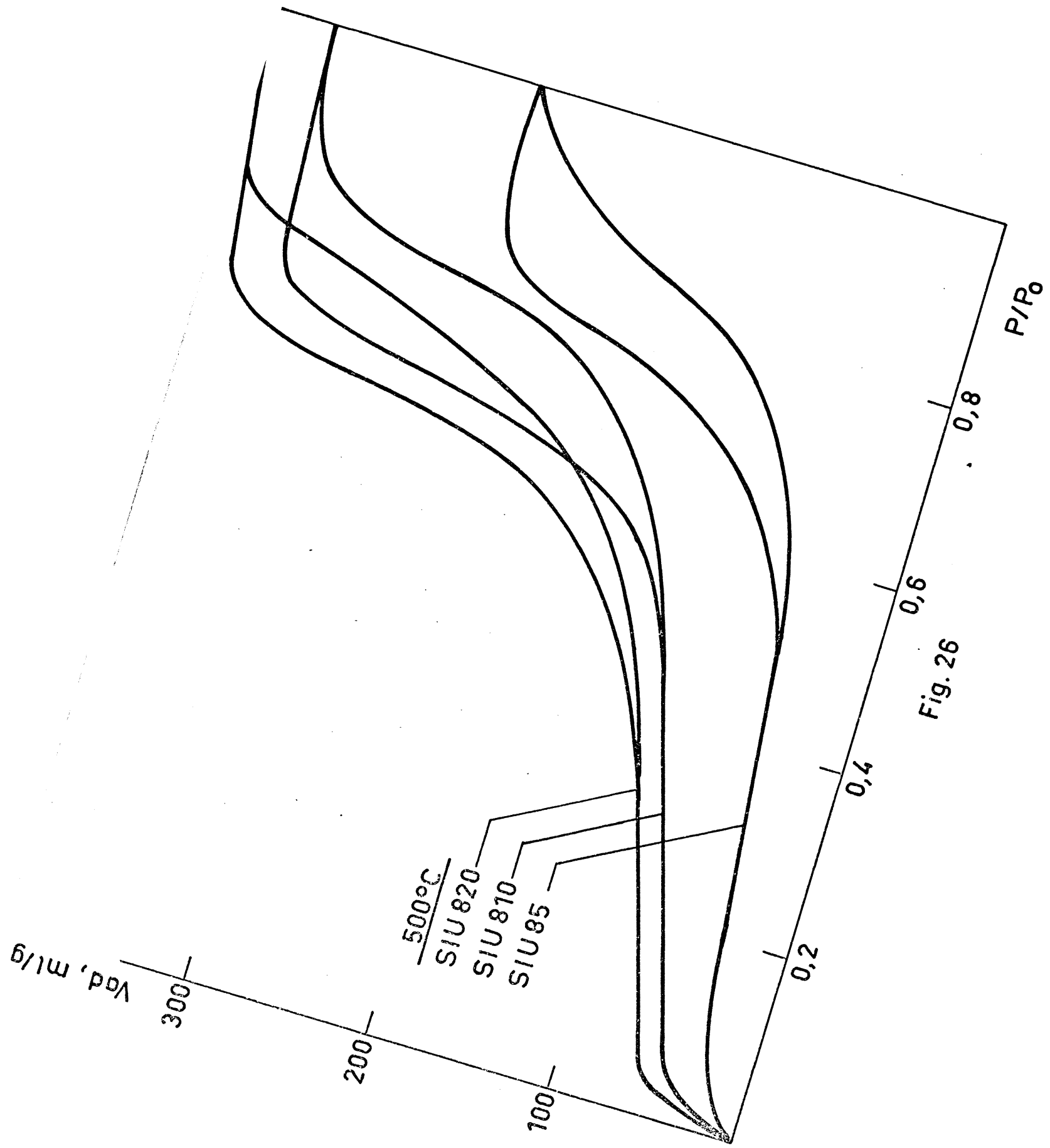


Fig. 26

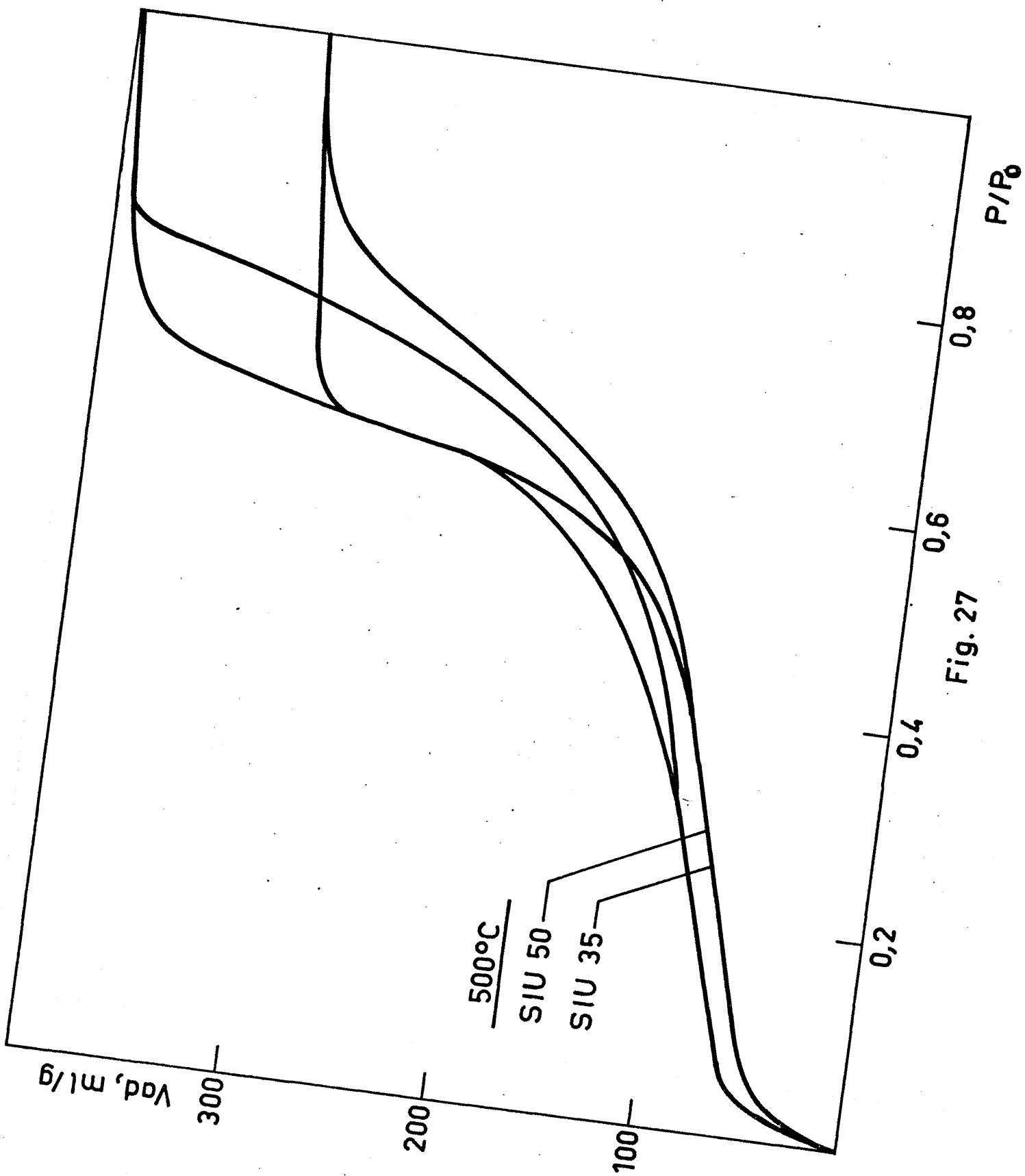


Fig. 27

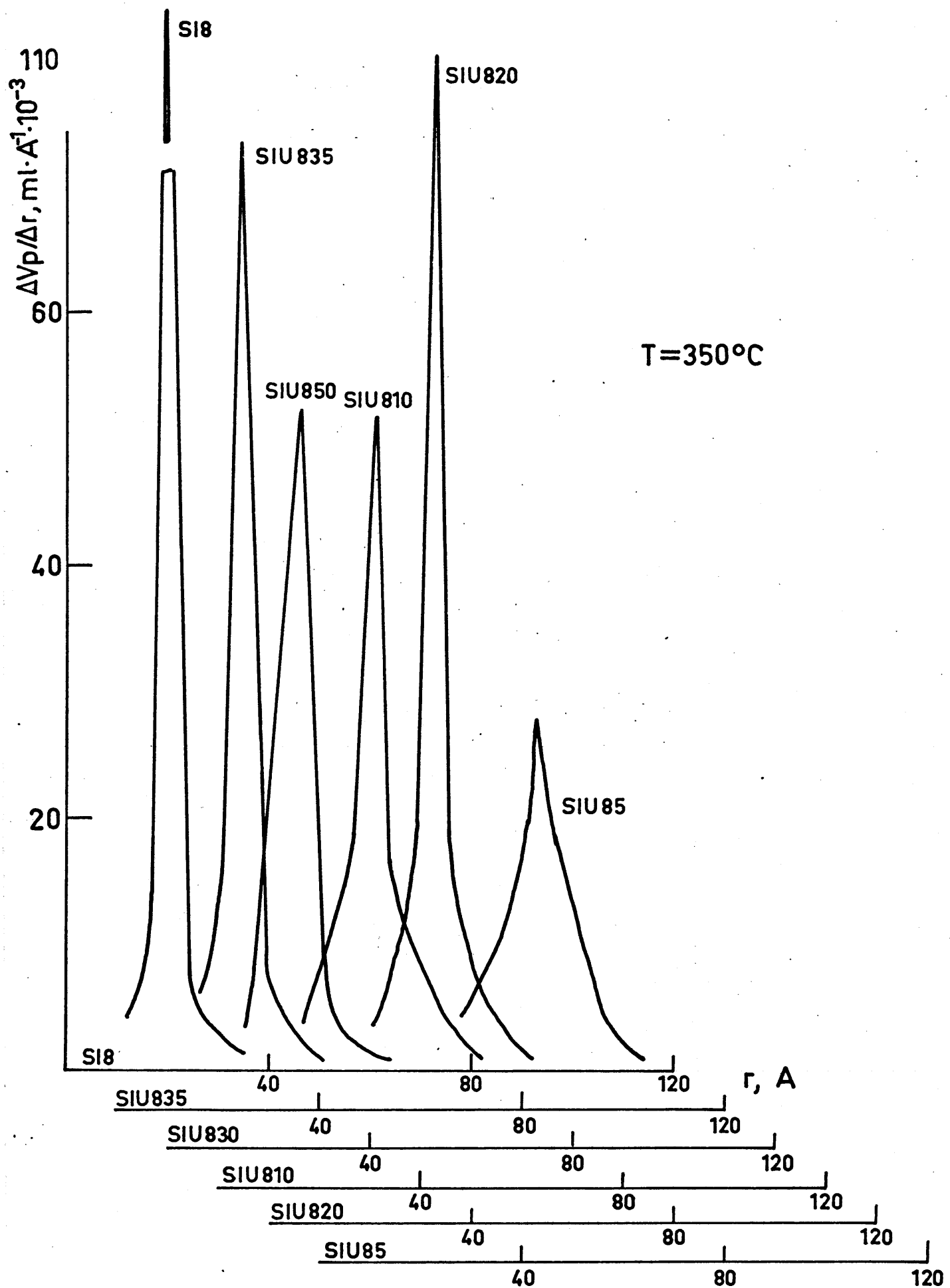
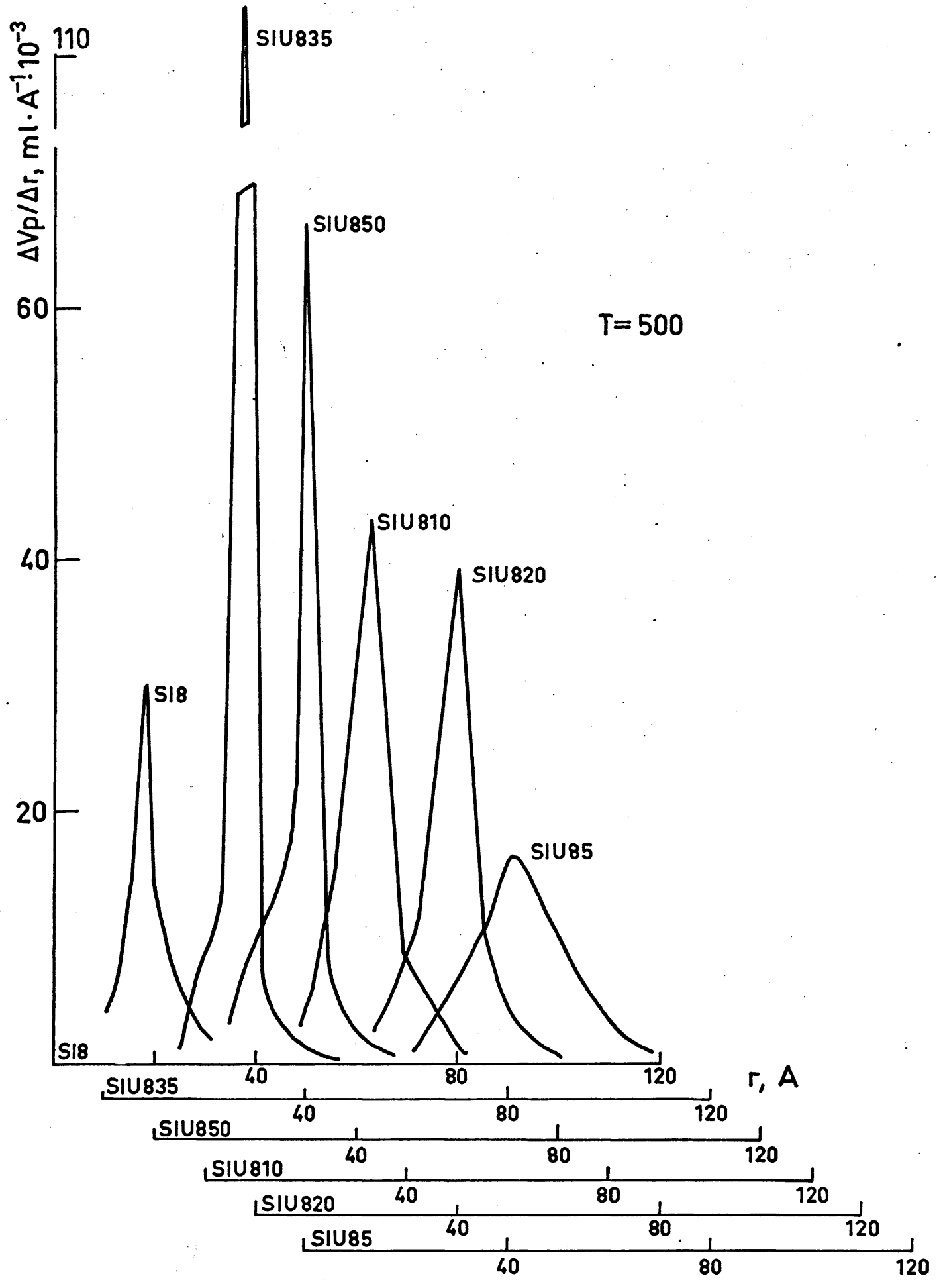


Fig. 28



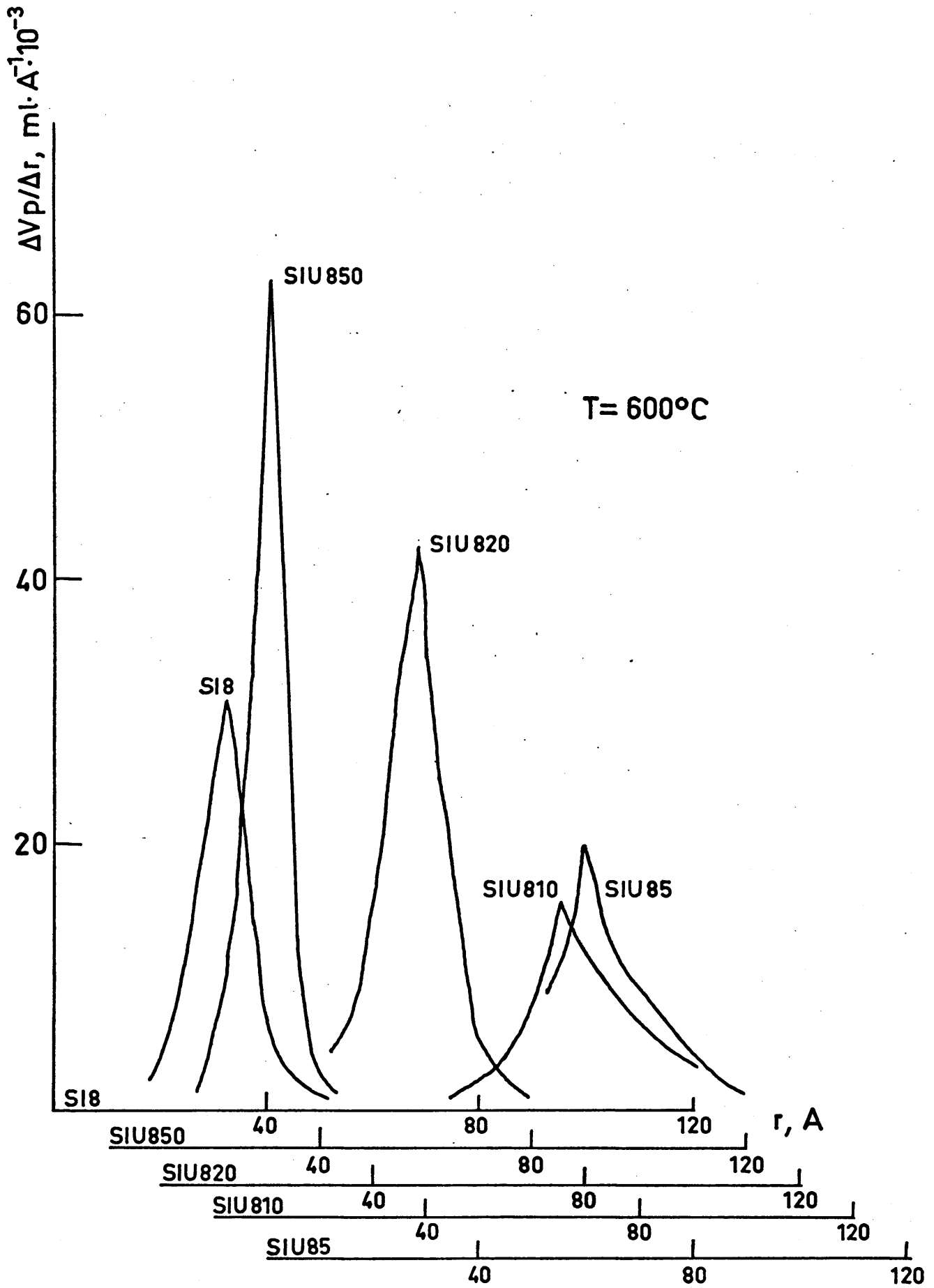


Fig. 30

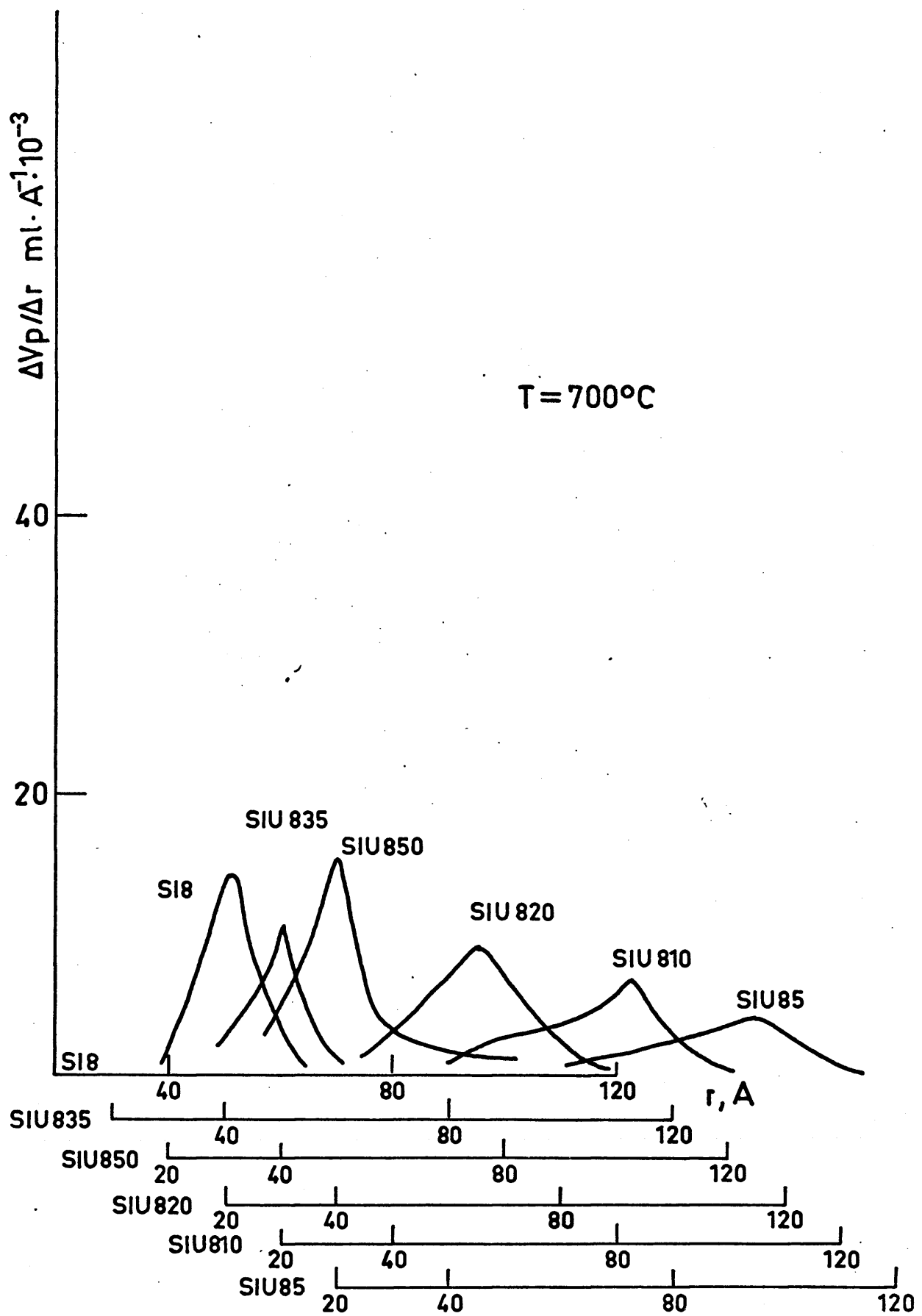


Fig. 31

valor de penetración a 1 atmósfera, en los cálculos para la obtención de estas distribuciones a partir de datos de porosimetría de mercurio.

Se aprecia un efecto, debido exclusivamente a la temperatura, de obtención de poros de mayor radio, a expensas de los de menor al aumentar ésta, en concordancia con otros autores (27).

La altura de los picos de $\Delta V_p / \Delta r$ tiene un descenso gradual en la mayoría de las muestras, al aumentar la temperatura.

También se observa que, con este aumento, las distribuciones muy finas, que indican la existencia de poros con valores muy estrechos de radio, que aparecen a bajas temperaturas, pasan a ser anchas.

Parece evidente que al aumentar la temperatura no se puede obtener una distribución fina y variada de radios de poro, por estos últimos inconvenientes.

El efecto de la urea se puede resumir así: La urea desplaza los poros del soporte modificado con ella, a valores mayores de radio de poro que los que tenía el soporte sin urea. Un 5% de urea en el soporte ocasiona un máximo desplazamiento a cualquier temperatura.

El 10% ocasiona un desplazamiento análogo al 20% y en ambos casos superior al 35 y 50%. Estos dos últimos porcentajes no parecen alterar demasiado la estructura del soporte, siendo el 35% el

de menor efecto sobre la textura original. Una particularidad de los soportes con un 50% de urea es que presentan generalmente picos muy estrechos, que indican distribuciones muy finas de radios de poro.

Según lo expuesto, el soporte SIU85 tiene una marcada diferencia respecto al SI8G. Además de presentar a todas las temperaturas un mínimo de superficie específica, posee poros que son sensiblemente más anchos que en este último soporte. Esto implica que el volumen de poro se mantiene con valor parecido en ambos casos.

A la vista de los resultados expuestos, aparece como factible el poder, mediante una operación tan sencilla como la adición de urea al silicato, a emplear como reactante, obtener soportes de sílice de textura variada, con radios de poro, situados entre valores muy distantes, y siempre con una superficie específica alta.

El efecto de la urea combinado con la temperatura, fué uno de los factores que posibilitaron la preparación de los soportes que se necesitaban para ver la influencia de la textura del catalizador sobre la actividad y selectividad de la reacción seleccionada en I. 2.

III. 3. b. Textura de los catalizadores

Las técnicas empleadas para la determinación de la textura de los catalizadores se han aplicado con los mismos criterios expuestos en III. 3. a.

Los soportes seleccionados (véase apartado II. 2. e.) se impregnaron con óxidos de cinc tal y como se detalla en II. 2. c.

Con estos soportes y catalizadores se realizó un estudio comparativo de textura, con el cual se pretendió ver qué modificaciones estructurales se originan al impregnar un soporte con una cierta cantidad de fase activa, en este caso óxido de cinc.

Los resultados experimentales se presentan en tres subapartados que exponen la modificación de la superficie específica, el volumen y radio de poro medio y, finalmente, la de distribución de radios de poro.

Se presentan simultáneamente los resultados para el catalizador y para el soporte del que proceden, con lo cual es fácil comparar unos y otros.

III. 3. b. 1. Superficie específica

En la figura 32 se puede ver la variación de esta magnitud en los diez soportes seleccionados, antes y después de haber sido depositados sobre ellos el óxido de cinc.

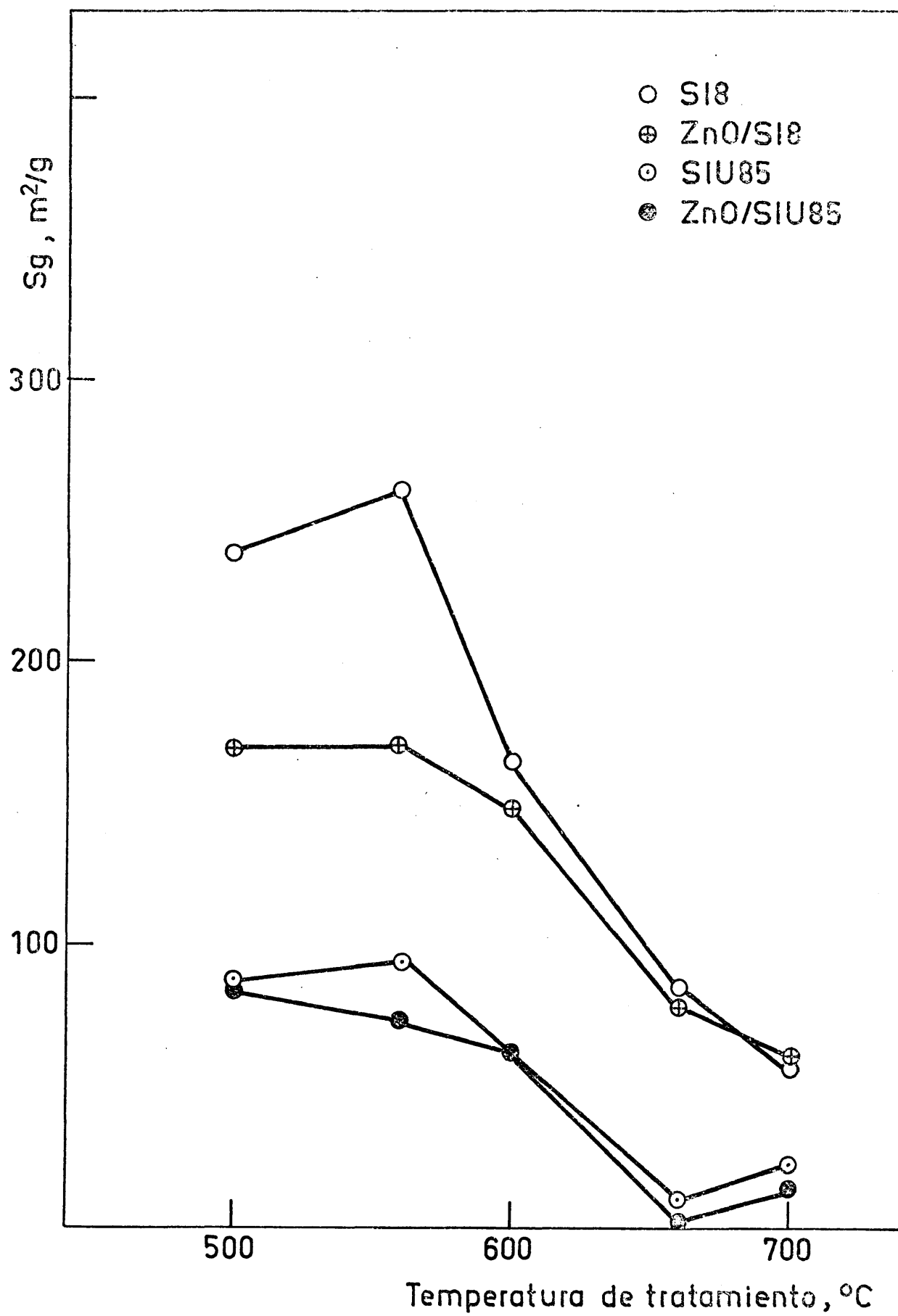


Fig. 32

Se observa que la impregnación ocasiona un descenso de S_g , tanto más acusado cuanto mayor es el valor de ésta. En efecto, el descenso de la superficie específica, originado por la impregnación de los soportes "SIU", es menos espectacular que en el caso de los soportes SI8500 y SI8560, cuya superficie específica es la más alta de todos los empleados.

III. 3. b. 2. Volumen de poro y su distribución

En la tabla IX se presentan datos del volumen de poro y densidad aparente de los diez soportes y catalizadores estudiados, medidos por pycnometría helio-mercurio, y por porosimetría de mercurio, También se ve la variación del radio de poro equivalente, obtenido a partir del valor del área específica y el volumen de poro obtenido por la primera de estas técnicas.

Se ha de notar, una vez más, que los datos que proporciona la primera técnica, si bien pueden no ser los reales, a efectos comparativos son válidos.

Los datos obtenidos por porosimetría de mercurio, sólo determinan el volumen de poro comprendido en radios superiores a 37,5 Å, de modo que en las muestras con microporosidad hay que tener en cuenta que el volumen que poseen los poros de radio inferiores a ese valor no se han medido.

T A B L A I X

Muestra	ρ_p	V_p (1) ml/g	V_p (2) ml/g	r, A
SI8 500	1, 115	0, 44	0, 083	37
560	1, 101	0, 43	0, 201	33
600	1, 186	0, 39	0, 271	48
660	1, 484	0, 3	0, 166	79
700	1, 504	0, 29	0, 163	101
ZnO/SI8 500	1, 147	0, 43	0, 101	52
560	1, 165	0, 42	0, 052	50
600	1, 193	0, 40	0, 181	55
660	1, 449	0, 34	0, 234	86
700	1, 650	0, 29	0, 147	96
SIU85 500	1, 263	0, 39	0, 293	90
560	1, 263	0, 36	0, 291	76
600	1, 366	0, 32	0, 236	132
660	1, 894	0, 25	0, 075	3000
700	2, 155	0, 20	0, 024	1000
ZnO/SIU85 500	1, 289	0, 37	0, 274	87
560	1, 238	0, 35	0, 311	94
600	1, 361	0, 32	0, 238	99
660	1, 887	0, 25	0, 084	1000
700	2, 262	0, 20	0, 016	200

(1) Volumen de poro medido por picnometría helio-mercurio.

(2) Volumen de poro por porosimetría de mercurio.

Estos datos serán de gran utilidad para sacar algunas conclusiones texturales, de mayor precisión, que se presentan en el capítulo de discusión de resultados.

Se destaca el efecto típico de la temperatura sobre la superficie específica.

El valor de ésta, para los diez soportes seleccionados, decrece para un aumento paralelo de la temperatura de tratamiento.

Se puede ver cómo los soportes SIU tienen sensiblemente menos superficie que los de sílice no modificada, lo cual está de acuerdo con el mínimo de superficie específica encontrado para el 5% de contenido en urea. La impregnación afecta ligeramente al valor de S_g .

En las figuras 33 y 34 se presentan los datos obtenidos por porosimetría de mercurio de algunos de los soportes y catalizadores, respectivamente, que dan una idea aproximada de los radios de poro de las muestras.

Una representación de $\Delta V_p / \Delta r$ frente a radio medio de poro, figuras 35, 36 y 37, permite observar el efecto de la impregnación sobre el valor del radio de poro.

Se observa un ligero desplazamiento del valor del radio de poro, así como un sensible descenso en la intensidad del pico, por efecto de la impregnación.

Finalmente en las figuras 38 y 39 se presentan las distribuciones de radios de poro de ocho de los diez catalizadores que se emplearon en los estudios cinéticos.

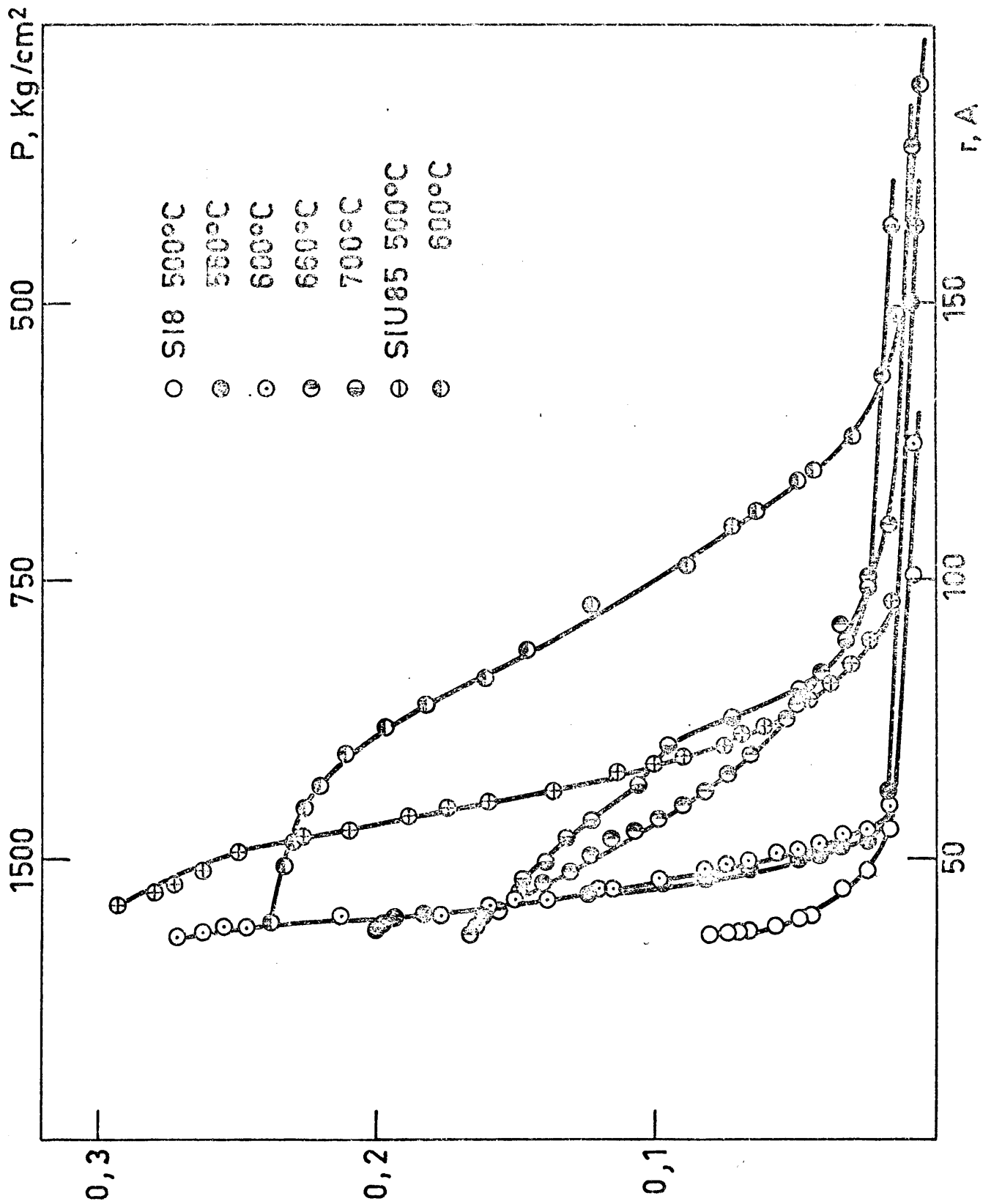


Fig. 33

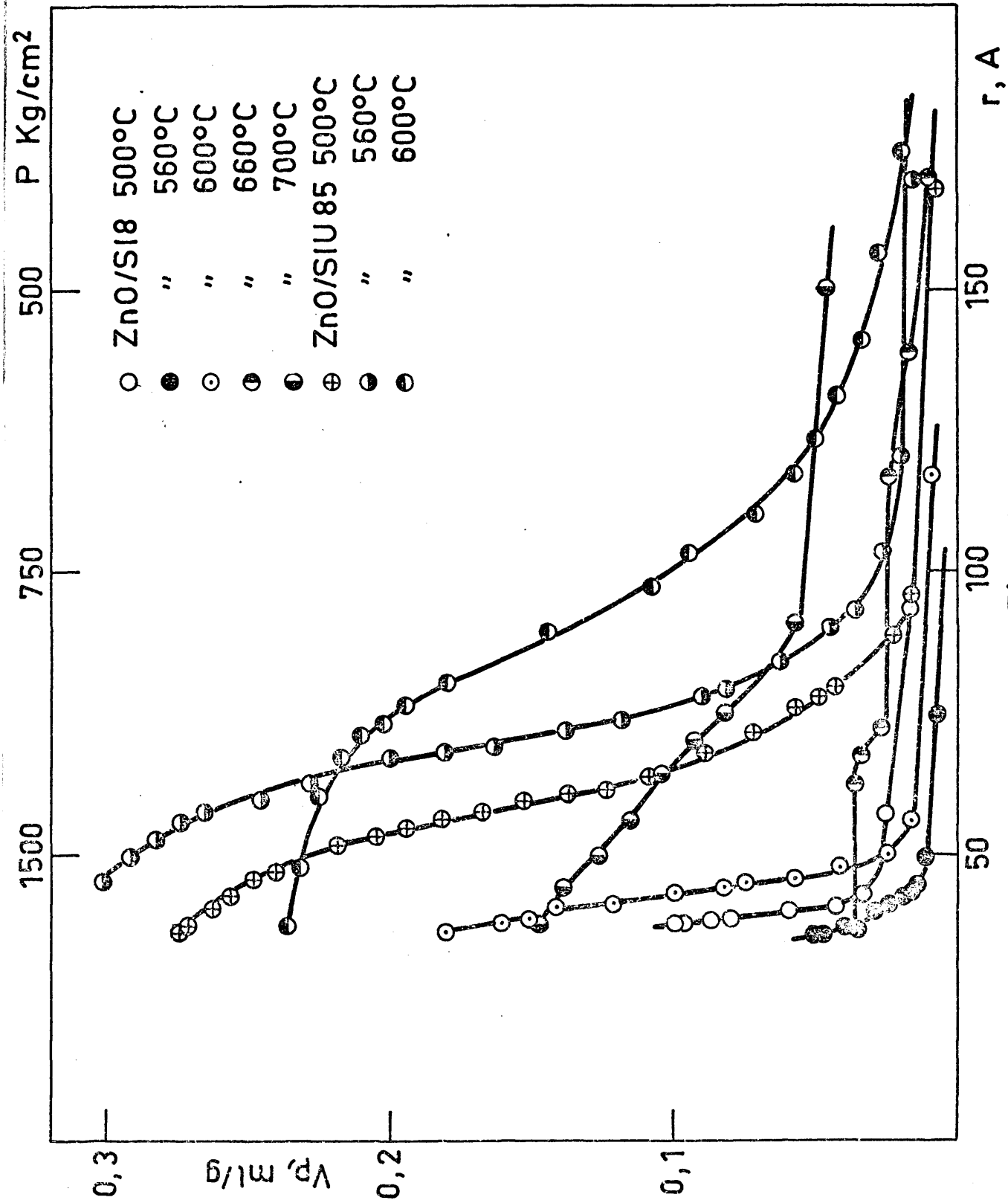


Fig. 34

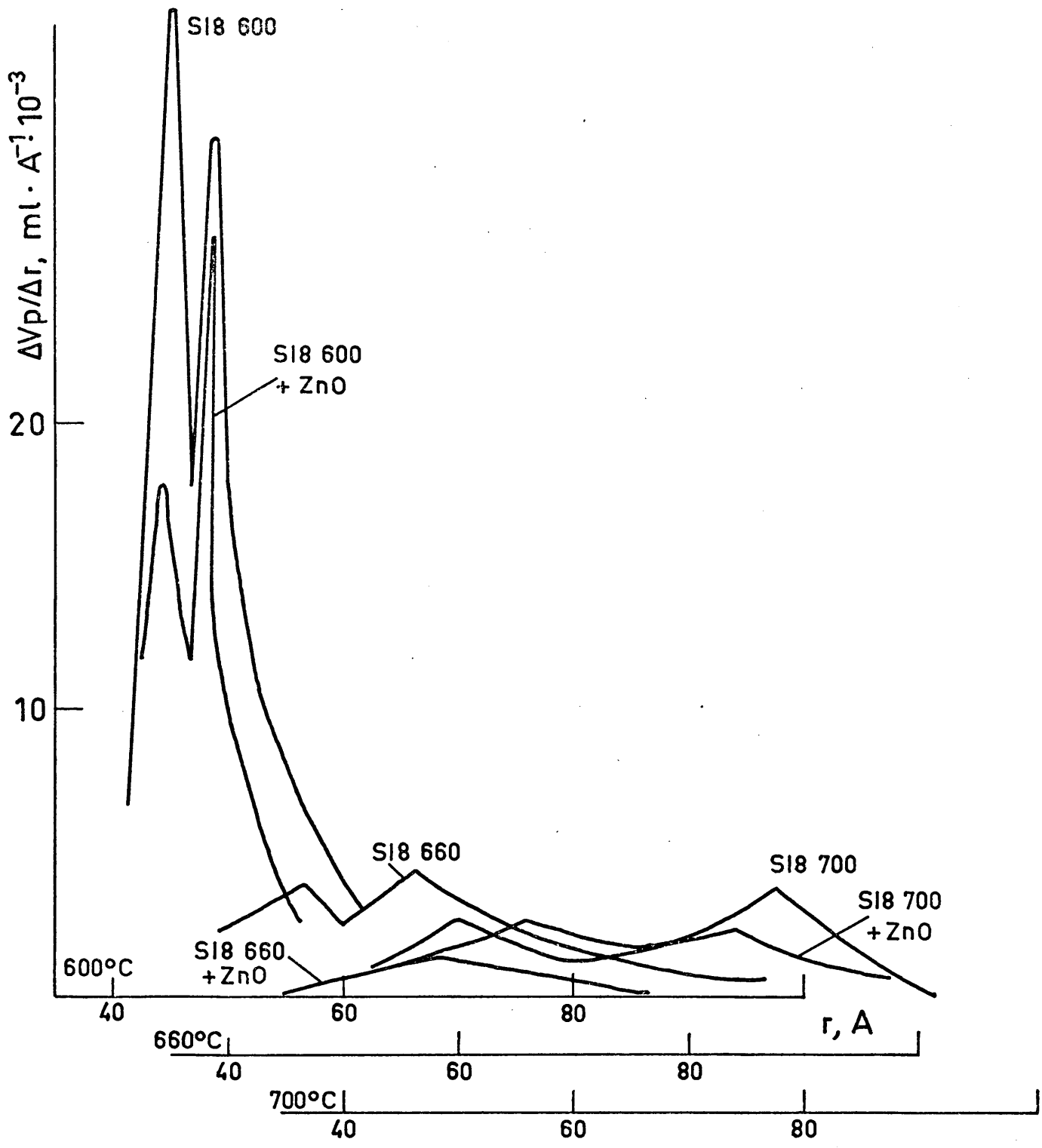


Fig. 35

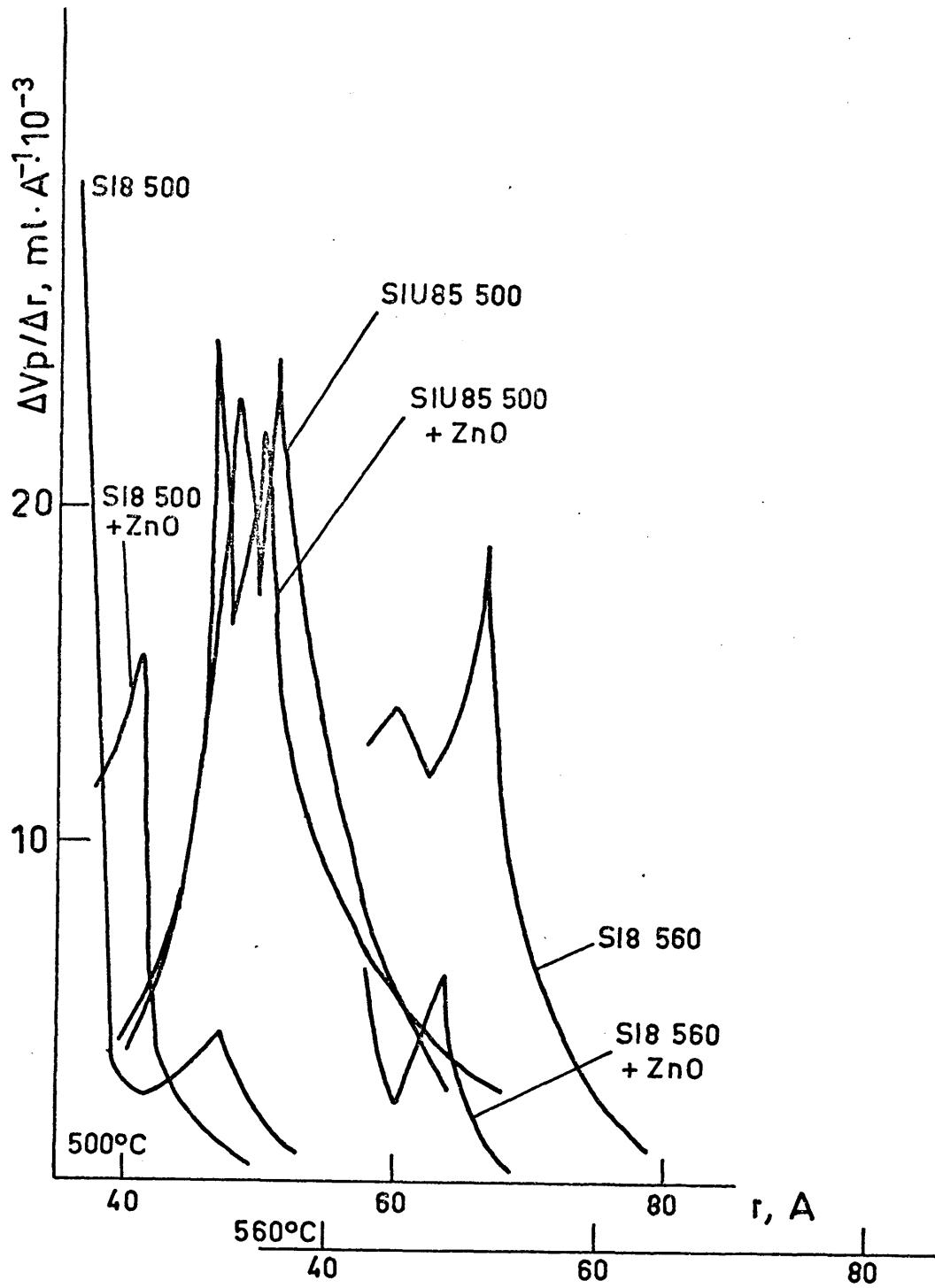


Fig. 36

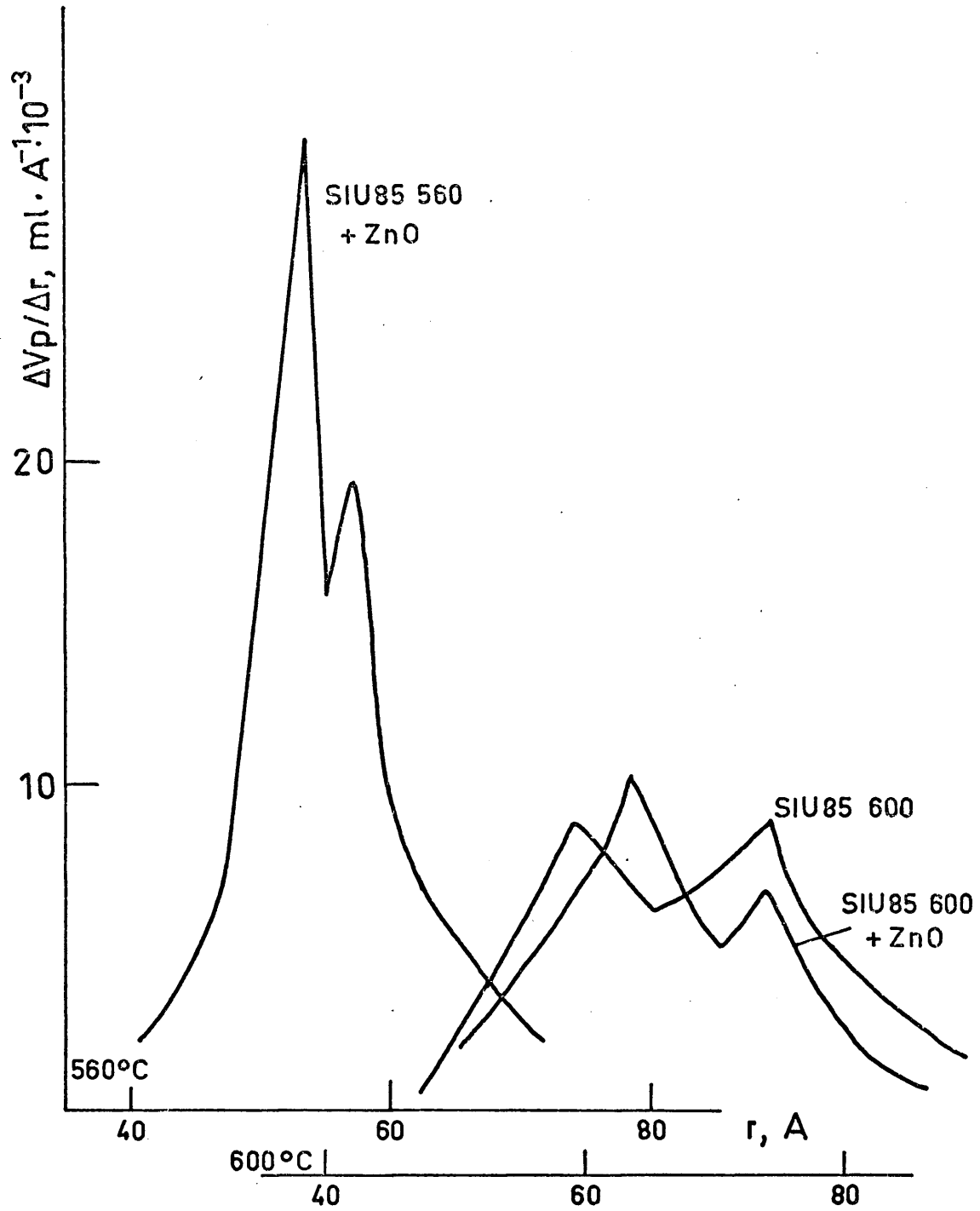


Fig. 37

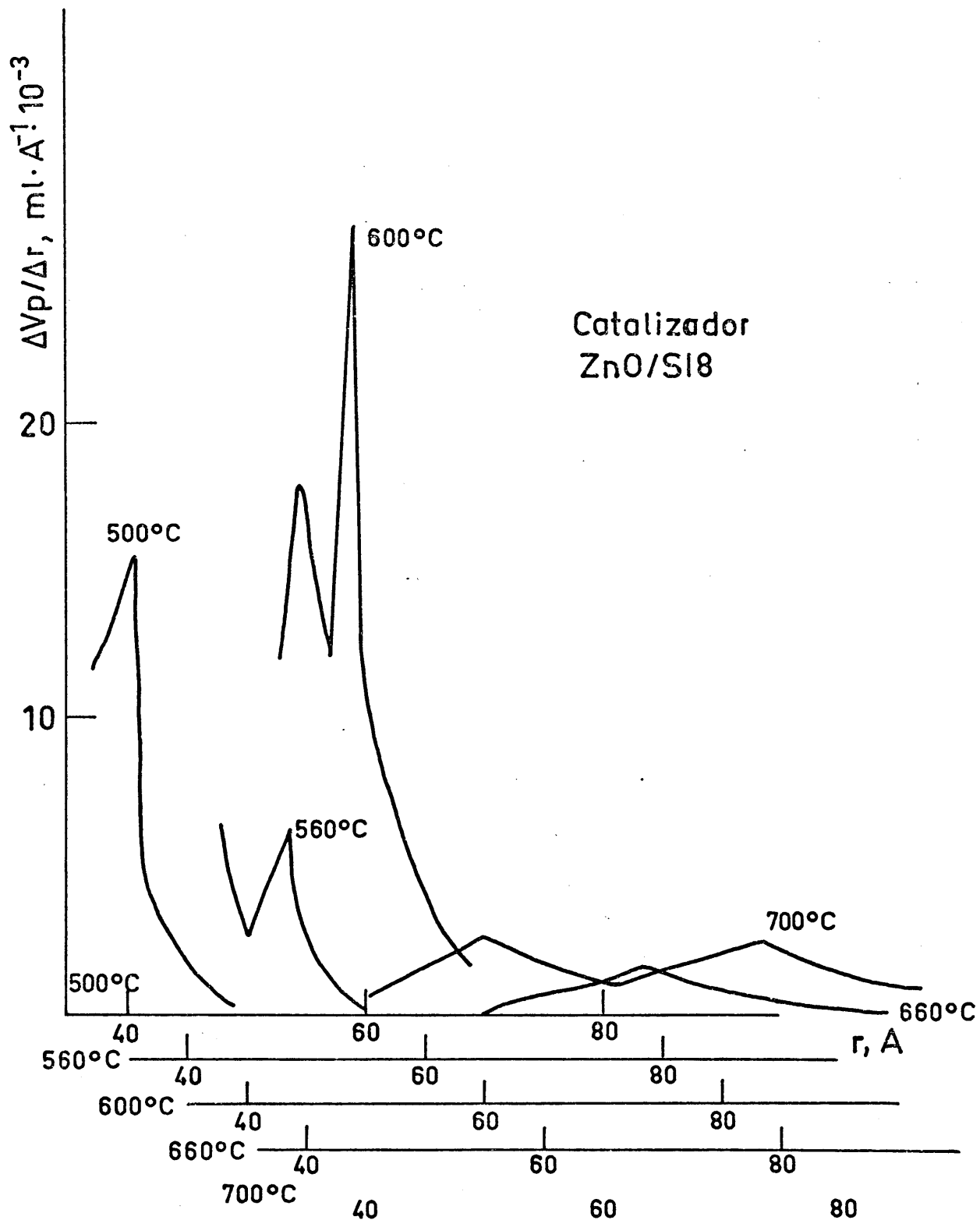


Fig. 38

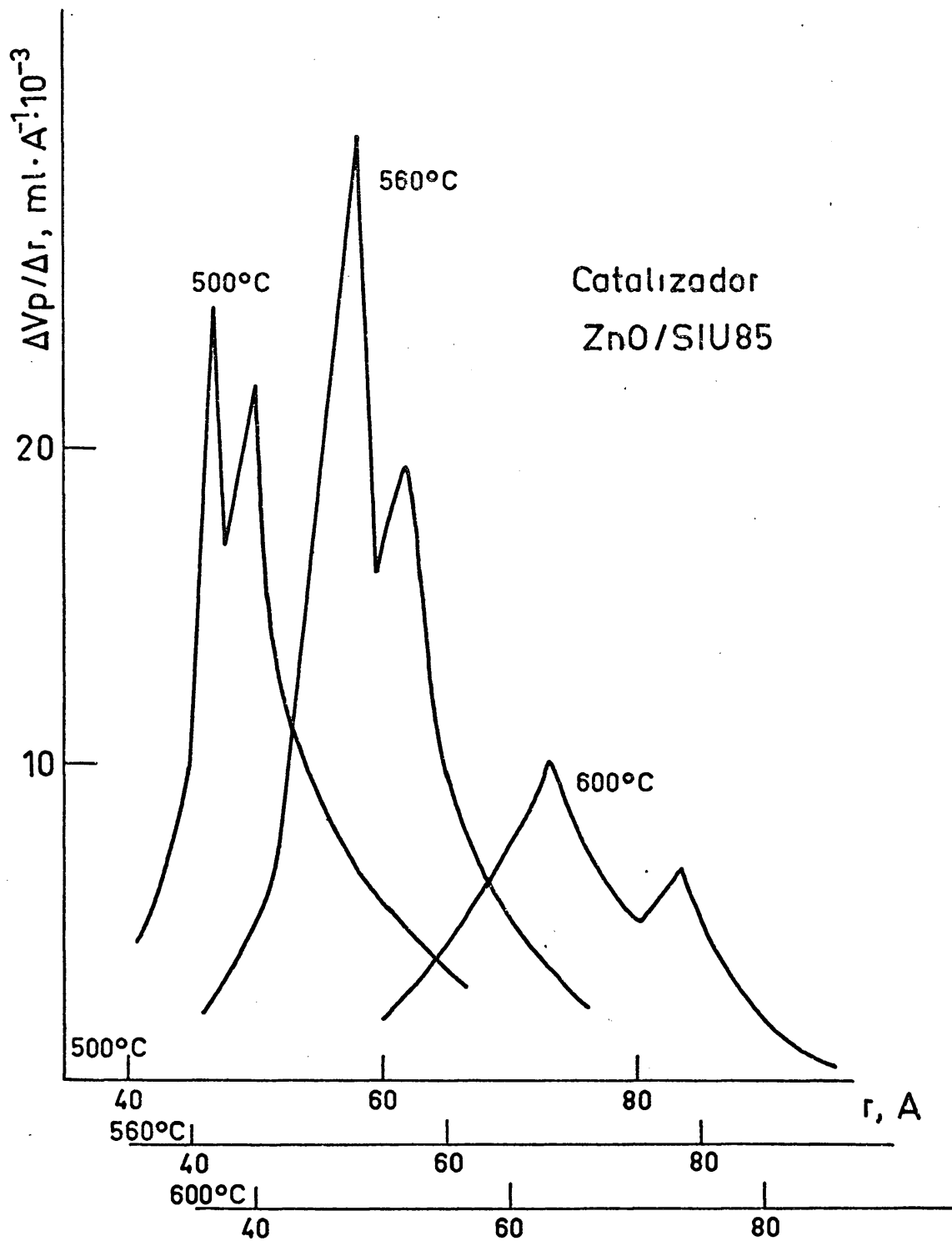


Fig. 39

Estos radios de poro son los reales y se puede ver que, en todos los catalizadores, los picos obtenidos caen en una zona de tamaños de poro muy interesante a efectos catalíticos, que es la zona de poros intermedios, de la clasificación de Dubinin (53). Se ha de resaltar que, aparte de los radios que se presentan en las figuras, no aparecen otros.

El significado de los resultados que se han expuesto, y las conclusiones a las que se puede llegar con ellos, será tratado con detalle en el capítulo V, y no aquí, donde se hace una simple exposición de datos.

IV. ESTUDIOS CINETICOS. DESHIDROGENACION
Y DESHIDRATACION DEL 2-PROPANOL

IV. ESTUDIOS CINÉTICOS, DESHIDROGENACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DEL 2-PROPANOL

Según lo expuesto en los capítulos anteriores, se consiguió preparar una serie de catalizadores de óxido de cinc soportado en perlas de sílice, con una textura muy variada, en los cuales los fenómenos de interacción catalizador-soporte se habían mantenido constantes.

En este capítulo se describen los experimentos llevados a cabo en un reactor dinámico diferencial con el catalizador de ZnO/SiO_2 y las reacciones paralelas de deshidrogenación y deshidratación del 2-propanol.

Primeramente se dan algunos datos procedentes de los ensayos exploratorios de la actividad de los catalizadores de óxido de cromo-sílice, que cronológicamente preceden a la preparación de los catalizadores de ZnO/SiO_2 .

En estos ensayos el sistema óxido de cromo/sílice proporcionó aún más evidencia de su gran complejidad química. Los resultados que aquí se presentan, junto con los que se describieron en II. 2. b, en la etapa de preparación de los catalizadores, crean una cantidad de problemas a resolver que, teniendo en cuenta los objetivos muy definidos y precisos de este trabajo, desviarán la consecución de los mismos.

En los apartados que vienen a continuación, se hará exclusivamente una breve presentación de resultados.

Es labor propia del capítulo V el indicar cómo se puede abordar el estudio del sistema óxido de cromo/silice, que en el presente trabajo ha sido abandonado.

IV. 1. TECNICA EXPERIMENTAL

Todos los estudios cinéticos han sido llevados a cabo en un reactor dinámico diferencial, cuyo esquema, muy simplificado, se encuentra en la figura 40.

Esta instalación dispone de un sistema de alimentación y regulación de flujo de reactantes [1], que, con un capilar termostático [2], permite obtener flujos de líquidos de 0,1 a 1,5 ml/min. Un juego de capilares, convenientemente calibrado, posibilita trabajos con flujos mayores de los mencionados.

El flujo de reactante llega a un vaporizador de diseño adecuado para conseguir una evaporación suave del mismo. Los vapores pasan a un mezclador [3], relleno con anillos de vidrio, donde se homogeneiza la mezcla de los reactantes líquidos y gaseosos y se aumenta su temperatura hasta valores próximos a los de reacción, que se alcanzan en el reactor [4], donde se encuentra el catalizador.

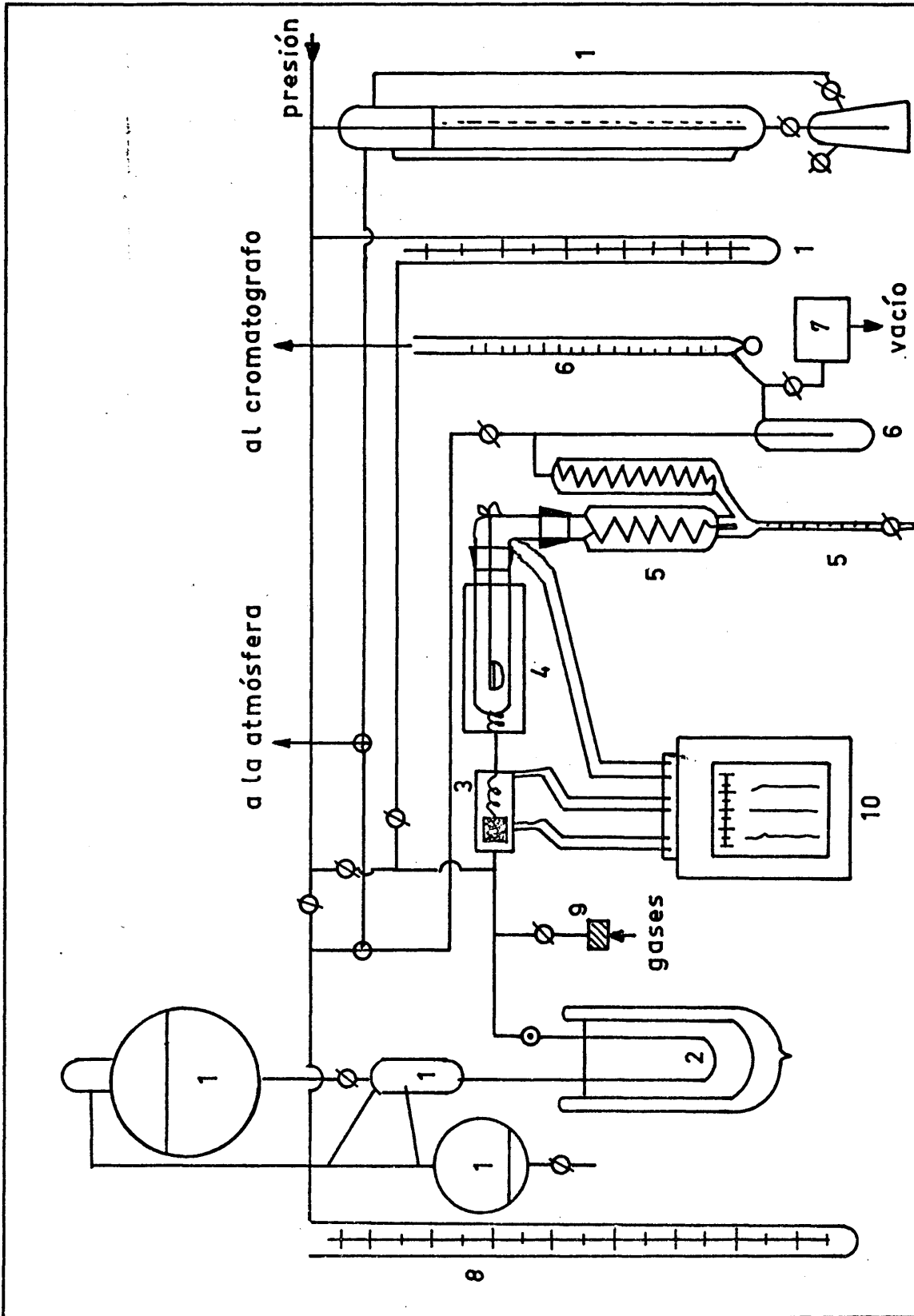


Fig. 40

En el reactor es donde se produce la transformación del 2-propanol, siendo recogidos y medidos la mayor parte de los productos líquidos mediante un sistema adecuado. Los productos gaseosos y los líquidos no condensados pasan a [6], donde son también medidos.

Este aparato permite, mediante un manostato [7] ya descrito en otros trabajos (22), realizar experimentos a presión diferente a la atmosférica.

Dispone de sistemas de alimentación y control de reactivos gaseosos [9], y toda la instalación está controlada por un sistema de regulación automática de temperaturas [10]. Estas son medidas mediante un registrador gráfico multicanal que trabaja en el intervalo de 150 a 450°C, y controladas mediante un sistema electrónico del tipo todo-nada. Una instalación experimental análoga a la que se ha empleado se puede ver con más detalle en (24).

El análisis de los productos, tanto líquidos como gaseosos, se efectuó por cromatografía de gases. Los productos líquidos que eran agua, acetona y el 2-propanol no reaccionado, se separaron satisfactoriamente con una columna de acero inoxidable de 1/8" de diámetro interno y 200 cm de longitud, rellena con polvo de teflón con un 10% de Carbowax 20 M como fase estacionaria. El llenado de la columna, que encierra alguna dificultad, se ha llevado a cabo por el procedimiento descrito por Landault y Guiochon (54). La resolución obtenida se puede

ver en la figura 41. Los productos gaseosos, hidrógeno y propileno, se separaron con una columna de cobre de 1/4" y 180 cm de longitud rellena con gel de sílice Merck, especial para cromatografía, de 60-80 mallas.

Normalmente se midió solamente el pico de propileno. El hidrógeno producido en la reacción se obtenía por diferencia al total de gases medidos a la salida del aparato.

La razón de no utilizar los cromatogramas, para hallar el contenido de H_2 en gases, fué la existencia de picos anómalos cuando se emplea helio como gas portador, ya descrita por Brenner (55) e interpretada en función de la conductividad térmica de la mezcla de H_2 -He posteriormente por Purcell y Etre (56).

La resolución de la columna se puede ver en la figura 42.

El análisis se efectuó inyectando una muestra de los productos líquidos en la columna de líquidos, apareciendo los picos correspondientes a éstos y otro más que indicaba la cantidad de propileno disuelto en ellos, según se decidió por identificación de dicho pico.

Los gases se analizaron con las dos columnas, detectando así el contenido en vapores de los líquidos, no condensados, que habían sido arrastrados por los gases.

Se empleó un cromatógrafo de la casa Perkin-Elmer modelo F-11, con detector de hilo caliente, a una temperatura del horno de

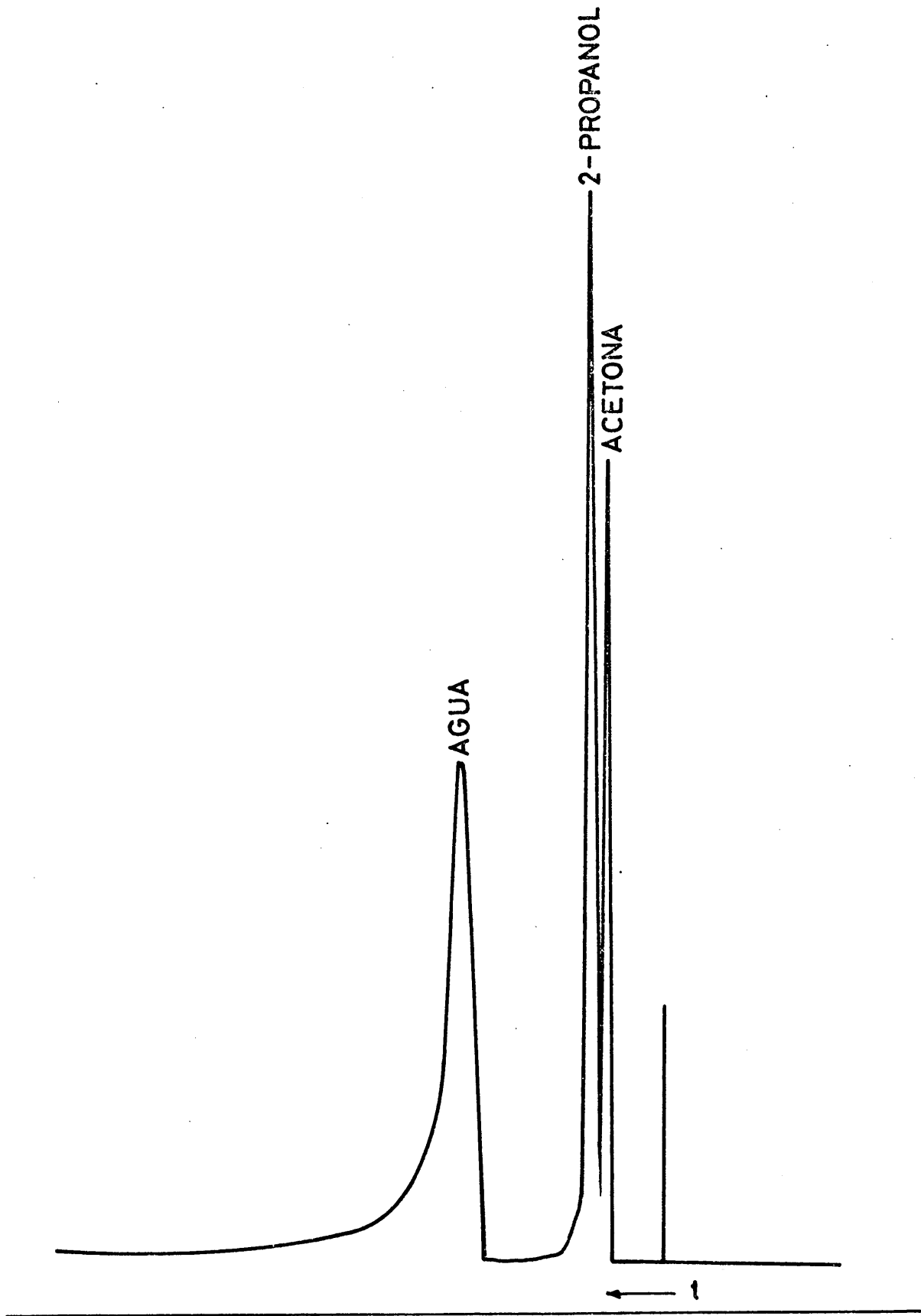


Fig. 41

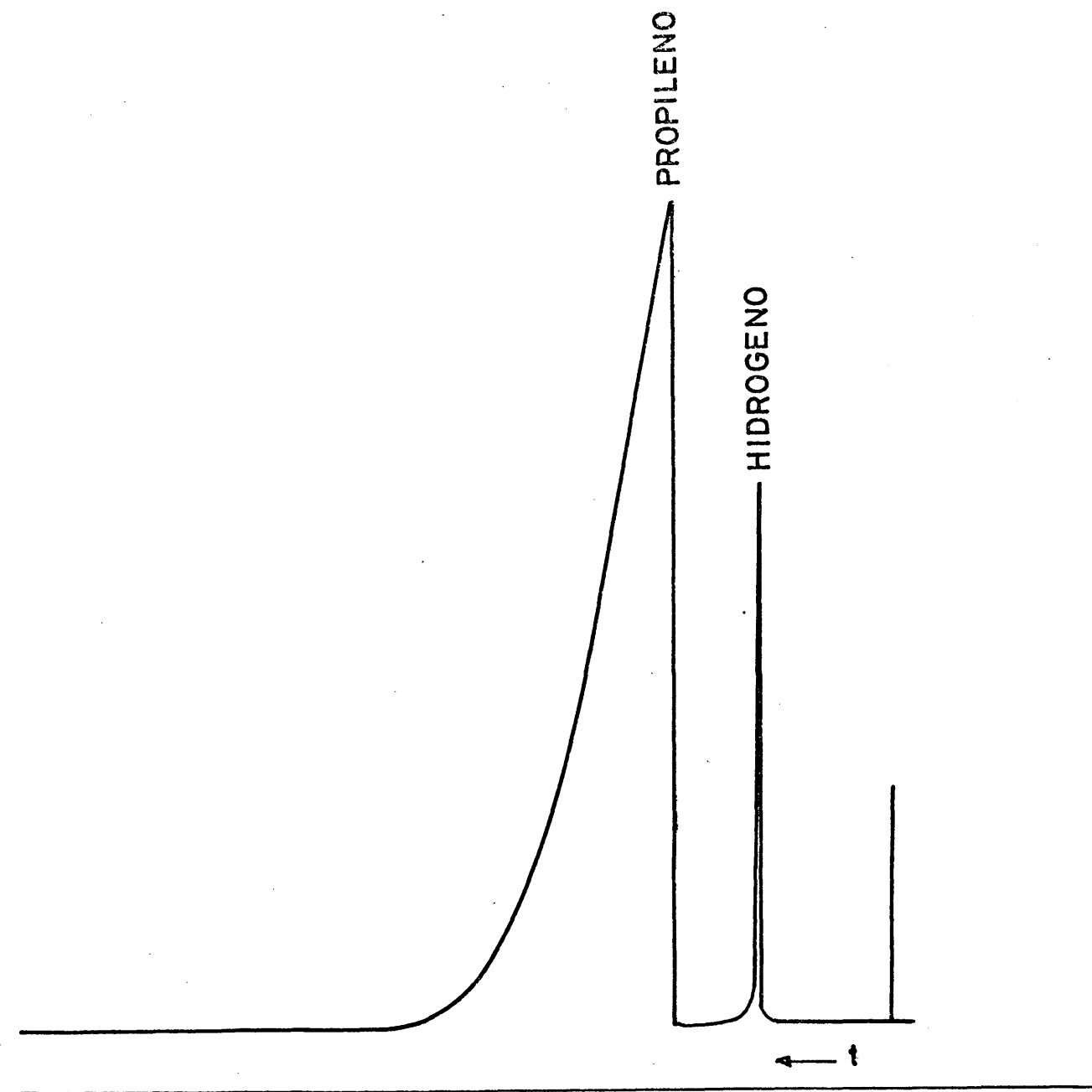


Fig. 42

75°C y con un flujo de gas portador, helio en este caso, de 30 ml/min, en ambas columnas.

IV. 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Una vez calibrado el aparato, en lo referente a medida de los flujos de líquidos y gases de alimentación, control de temperaturas, métodos de análisis cromatográfico, etc., se empezaron los experimentos cinéticos.

Las medidas requerían aproximadamente media hora de preparación del aparato durante la cual se llenaba el depósito del 2-propanol, se ajustaban los controles de temperatura para la estabilización de ésta, se llenaba de hielo el vaso "Dewar" que rodeaba al capilar, y en definitiva, se ponía el aparato a punto.

Durante este período se pasaba una corriente de nitrógeno por el sistema de reacción. A continuación se abría el paso de reactante y se ajustaba el flujo requerido.

Haciendo pasar diferentes flujos de nitrógeno, para una misma cantidad de alcohol, se podían obtener diferentes presiones parciales de reactante.

Después de estabilizadas las temperaturas del reactor, precalentador y vaporizador, se mantenía ese régimen durante el tiempo necesario para que la reacción alcanzase el régimen estacionario.

Al final, se hacían las mediciones de temperatura, flujos líquidos y gaseosos y análisis cromatográficos, con lo que finalizaba el experimento.

Se pasaba una corriente de nitrógeno durante media hora, y, si procedía, se cambiaba el catalizador, quedando el aparato listo para un nuevo experimento.

Con todos los datos obtenidos se calculaban los valores de la conversión, que representados de forma adecuada, se exponen en este capítulo.

Las magnitudes que se manejan son:

V = Velocidad de reacción, en unidades mol/min.

V_g = Velocidad específica de reacción en mol/min, y por unidad de masa de catalizador.

% = Es el porcentaje de conversión. Representa el número de moles de producto obtenidos por cada 100 moles de reactante alimentados.

Las conclusiones que se obtienen a partir de estos datos experimentales no se discuten aquí. El capítulo V está dedicado exclusivamente a esta labor.

IV. 2. a. Actividad de soportes

Se han llevado a cabo medidas de actividad catalítica de los diferentes soportes, con el objeto de seleccionar aquellos que no dieran lugar a conversiones apreciables de reactante, de modo que no falseasen la interpretación de los resultados.

Estos ensayos se llevaron a cabo en condiciones experimentales adecuadas para detectar la actividad catalítica de los soportes por baja que fuera. Es decir, se emplearon peso de muestra muy superiores a los que normalmente se usan en un reactor dinámico diferencial.

Con estas precauciones un soporte que exhibiera alguna actividad, por baja que esta fuese, sería fácilmente detectado.

En la tabla X se presentan los porcentajes de conversión de algunos de los soportes medidos.

Se observa que los soportes SI8B y SIU85, seleccionados para el presente estudio, no presentan prácticamente actividad, teniendo en cuenta los pesos de muestra, tan altos, empleados.

T A B L A X

Soporte	Diámetro de partícula, mm	Condiciones de reacción			Actividad, %	
		W, mg	F ml/mín	TR, °C	- H ₂ O	- H ₂
SI8A 550°C	3	511	0,41	410	*	*
SI8B 600°C	0,5	500	0,48	400	*	0,1
SI8C 550°C	0,5	366	0,41	410	0,5	0,5
SI8F 650°C	1	510	0,41	410	*	*
SI8F 550°C	1	516.	0,41	410	*	*
SIU85 550°C	3	500	0,48	400	*	0,1

*No apreciable, por los métodos de análisis empleados.

IV. 2. b. Ensayos exploratorios con catalizadores de óxido de cromo/silice

Estos ensayos, cronológicamente simultáneos con la preparación de los catalizadores, fueron los que acumularon datos en contra del empleo del cromo como fase activa.

Como ya se dijo en el capítulo II, los problemas que se presentaron en la etapa de preparación fueron suficientemente complicados como para justificar el abandono del sistema óxido de cromo/silice.

Los resultados que se obtuvieron en los ensayos cinéticos, fueron tan irreproducibles y desorientadores, como para justificar, plenamente, dicho abandono.

Los datos que se presentan a continuación están repartidos en dos subapartados: en el IV. 2. b. 1 se exponen algunos ensayos realizados con el único catalizador de cromo reproducible en su preparación, el que se denomina CATAM, haciendo alusión a su color amarillo, obtenido por impregnación del soporte con nitrato de cromo.

En el IV. 2. b. 2, se exponen datos de catalizadores de óxido de cromo/silice obtenido cuando se impregna el soporte con una solución de trióxido de cromo.

Las condiciones de preparación de estos catalizadores ya se detallaron en el apartado II. 2.

Los resultados obtenidos con los demás catalizadores de cromo preparados, no homogéneos ni reproducibles, no se presentarán aquí por no arrojar luz alguna al problema, y ser además imposibles de sistematizar.

Aquí no se sacarán conclusiones respecto al comportamiento catalítico de estos catalizadores. Sólo se expondrán los hechos tal y como se presentaron.

Los ensayos consistieron en esencia en observar el comportamiento de los catalizadores en el reactor catalítico, comprobar

su estabilidad, que los resultados eran reproducibles y anotar cuantas incidencias acontecieran en el curso de los experimentos.

También se estudió el envenenamiento de los catalizadores por los productos de reacción y su posibilidad de regeneración.

Estos ensayos exploratorios tenían como objetivo el seleccionar el catalizador más adecuado, en cuanto a actividad, reproducibilidad, estabilidad y posibilidad de regeneración. Además exigían que el tiempo necesario para alcanzar el régimen estacionario en el reactor no fuera excesivamente alto, pues esto haría que el tiempo requerido para todos los experimentos a realizar con el catalizador óptimo hiciese impracticable el alcanzar el objetivo de esta Memoria en un tiempo razonable.

IV. 2. b. 1. Catalizador de óxido de cromo/silice preparado a partir de nitrato de cromo

Siguiendo el método de impregnación ya visto, se impregnó un soporte de silice, el SISC, y se obtuvo el catalizador amarillo que ya se ha mencionado, el CATAM.

Este catalizador, en granos de aproximadamente 1 mm, fué introducido en el reactor cinético.

Las condiciones experimentales se pueden resumir así:

$$W = 103 \text{ mg}; F = 0,328 \text{ ml/min y } T_R = 410^\circ\text{C}$$

Se realizaron en estas condiciones los experimentos A-1, A-2, A-3 y A-4.

La reacción tardaba en estabilizarse un tiempo del orden de 100 minutos y presentaba inicialmente una gran producción de hidrógeno y una casi nula de propileno.

Paulatinamente la deshidratación iba ganando terreno a expensas de la deshidrogenación. Cuando el régimen se hacía estacionario, era la reacción de deshidratación la más favorecida, siendo unas ocho veces superior a la de deshidrogenación.

Intentando comprobar el comportamiento del catalizador en cada momento, se siguió cromatográficamente, a intervalos regulares de tiempo, la producción de los gases de reacción. Los resultados de estos experimentos se pueden ver en la figura 43.

Se observa que la estabilización final de la reacción se obtiene en los cuatro ensayos para valores parecidos de la conversión.

Los experimentos se realizaron como sigue:

Se tomó el CATAM, una vez sometido al tratamiento térmico final, y se llevó a cabo con él el experimento A-1, con los resultados que se ven en la figura.

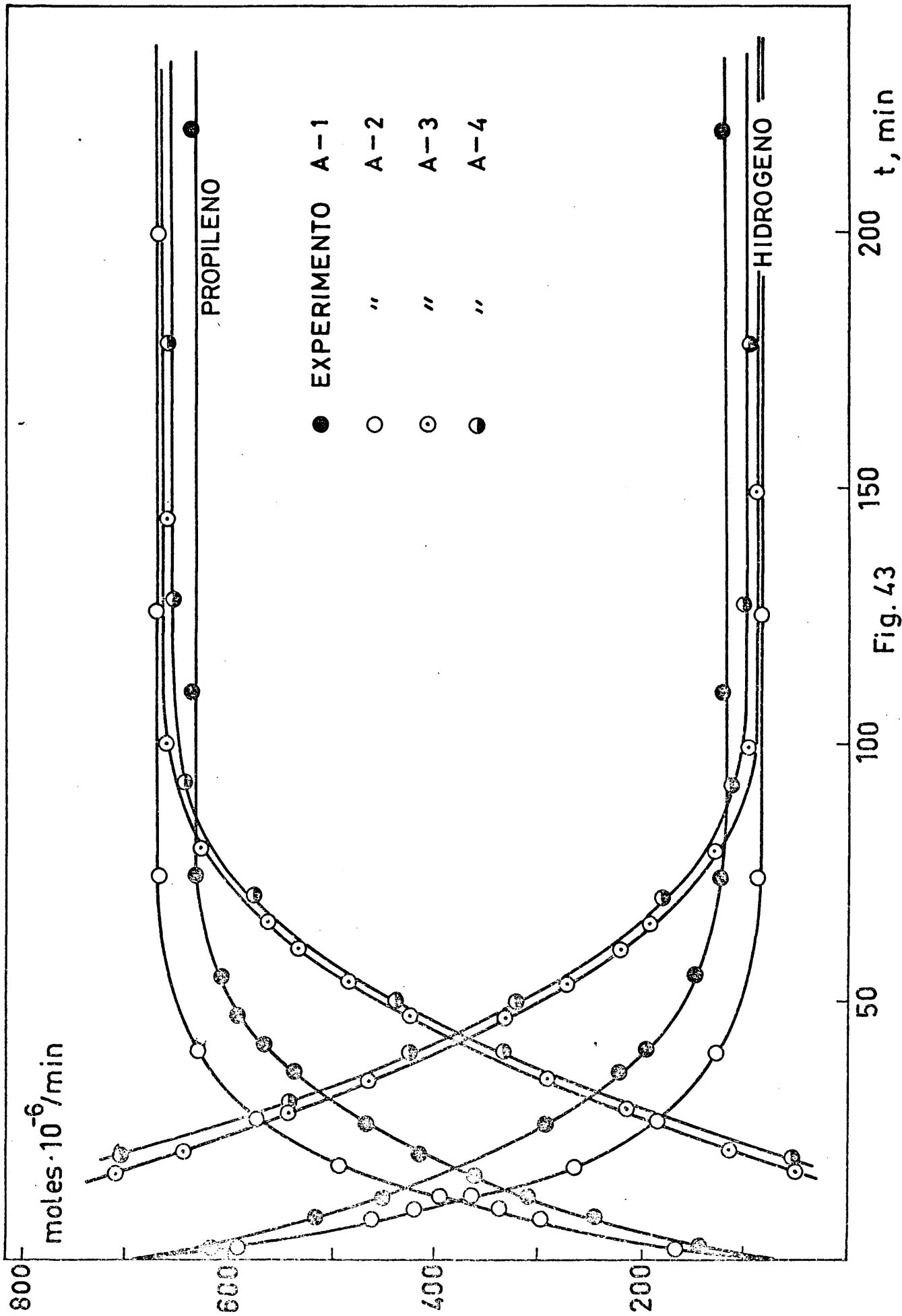


Fig. 43

Una vez realizada la reacción se pasó una corriente de nitrógeno durante 30 minutos. Al abrir el reactor el catalizador presentaba un color negro intenso.

Después de mantener este catalizador en el reactor a 400°C en atmósfera inerte de N₂ durante 14 horas, se comenzó el experimento A-2.

La reacción se produjo de un modo análogo al A-1.

Al final de la reacción el catalizador era negro, como al principio.

Se pasó sobre el catalizador, dentro del reactor, una corriente suave de nitrógeno durante 15 minutos, seguida de otra de aire durante 90 minutos, a 410°C. El catalizador pasó a presentar un color verde.

Con este catalizador, se realizó el experimento A-3, produciéndose la reacción típica y saliendo del reactor, como de ordinario, el catalizador negro.

Este catalizador se trató con nitrógeno 90 minutos y corriente de aire a 410°C durante 60 horas. El catalizador presentó un color marrón-amarillo, que evolucionó paulatinamente a amarillo.

Parte de este catalizador se mantuvo a la atmósfera a una temperatura de 120°C durante tres meses para observar su estabilidad ambiental. Al final era verde.

La actividad del catalizador en el reactor catalítico con la reacción química en marcha, se comprobó que no decrecía, una vez alcanzado el régimen estacionario, al menos durante cuatro horas.

Empleando otro catalizador, el CATAM, preparado en diferente ocasión que el primero, se intentó reproducir los experimentos A-1 al A-4. En esta ocasión los periodos de inducción fueron más grandes que en el primer caso, y se tardaba excesivamente en alcanzar el régimen estacionario. La reproducibilidad de los experimentos no fué conseguida.

A pesar de las dificultades que se presentaban de trabajar con este catalizador, se realizaron intentos formales de establecer los parámetros cinéticos de la reacción.

En la figura 44 vemos la variación de la conversión del 2-propanol a propileno y agua en función de la temperatura de reacción.

De estos valores de conversión es posible obtener la energía de activación.

IV. 2. b. 2. Catalizador de óxido de cromo, preparado a partir de trióxido de cromo

Estos catalizadores, como ya se vió en el capítulo II, cuando se habían preparado a partir de soluciones de trióxido de cromo de

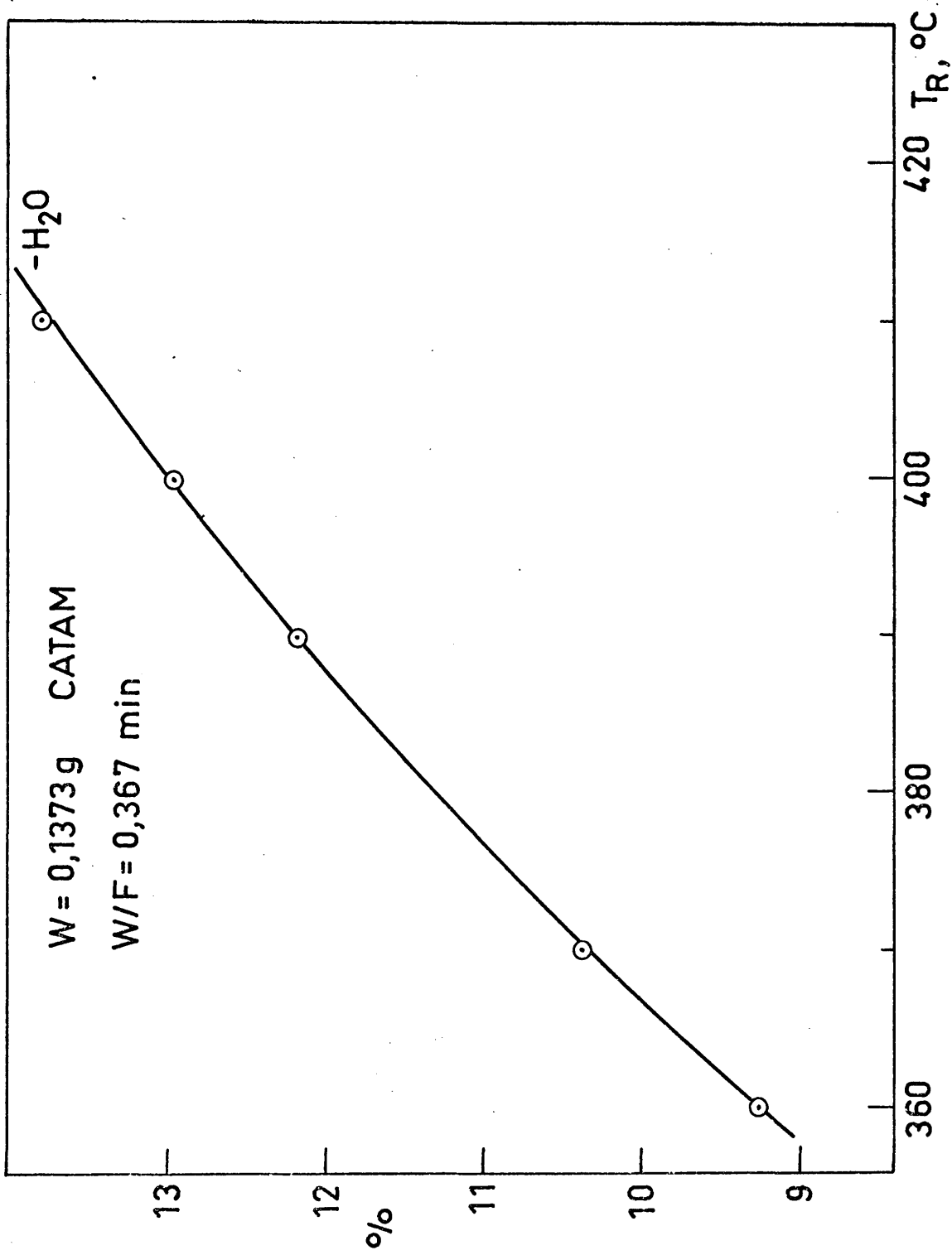


Fig. 44

concentración menor a 1M, presentaban una alta heterogeneidad de color. Preparados con soluciones de concentración mayor, presentaban un color verde mate característico.

Se realizaron ensayos exploratorios para ver el efecto de la concentración de la solución impregnante sobre la actividad del catalizador final.

Se empleó para ello un único soporte, el SI8B tratado a 600°C, ya que cuando se cambiaba de soporte los resultados no eran reproducibles, en lo que a aspecto externo de los catalizadores se refiere.

En la figura 45 se presenta la actividad deshidrogenante de tres catalizadores preparados con soluciones de CrO_3 1, 3 y 6M respectivamente, según el método normal de impregnación.

El catalizador se denominó $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ V, aludiendo a su color verde. Se vé que no hay ningún efecto acusado entre la concentración de la solución y la actividad catalítica. En la parte derecha de la figura se presentan dos catalizadores diferentes: el primero se preparó a partir del catalizador impregnado con solución 6M, ya sinterizado, repitiendo de nuevo todo el proceso, como si de un soporte se tratara. El otro catalizador es óxido de cromo no soportado.

Se puede ver que se ha empleado el catalizador en un estado oxidado, tal y como se obtiene después del tratamiento térmico final

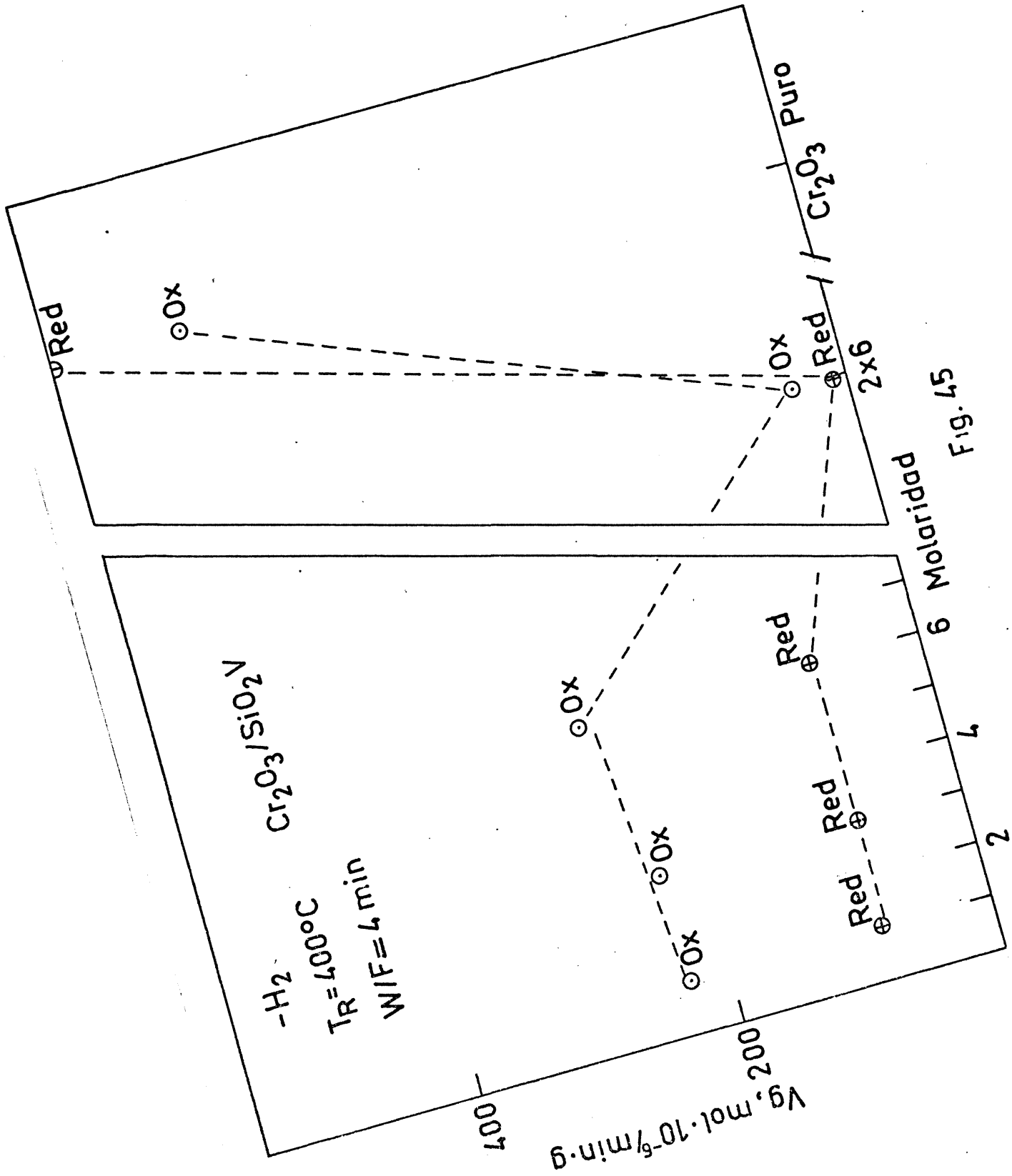


Fig. 45

a 600°C y en estado reducido. La reducción se llevó a cabo en el reactor.

Después de realizado un experimento, se pasaba nitrógeno durante 30 minutos, luego aire durante dos horas, para limpiar la superficie del catalizador del posible carbón formado durante la reacción y tras pasar nitrógeno de nuevo para eliminar el aire, se mantenía el catalizador en una corriente de hidrógeno durante dos horas más, para efectuar su reducción. Todos estos tratamientos se realizaban a 400°C.

Se observa en la figura cómo los catalizadores soportados son más activos oxidados que reducidos, mientras que el óxido de cromo sin soportar actúa al contrario.

Todos estos catalizadores eran activos casi exclusivamente para la deshidrogenación, pero no para la deshidratación. El más activo de todos ellos, era precisamente el menos adecuado para este trabajo: el óxido de cromo no soportado.

En la parte superior de la figura 46, se vé cómo decrece la actividad del catalizador en un ensayo de 9 horas. El catalizador estudiado es el impregnado dos veces con una solución 6M de CrO_3 . En el transcurso del experimento la actividad del catalizador para la reacción de deshidrogenación disminuye a la mitad.

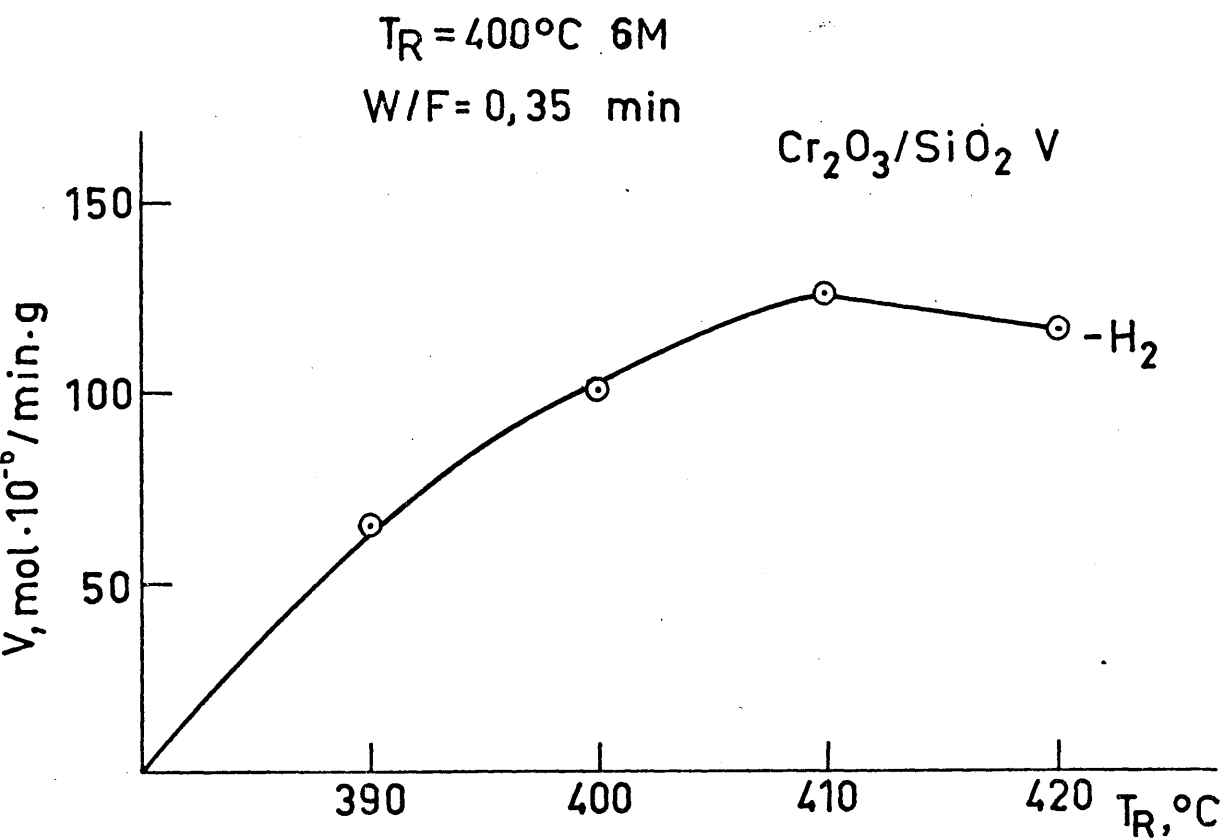
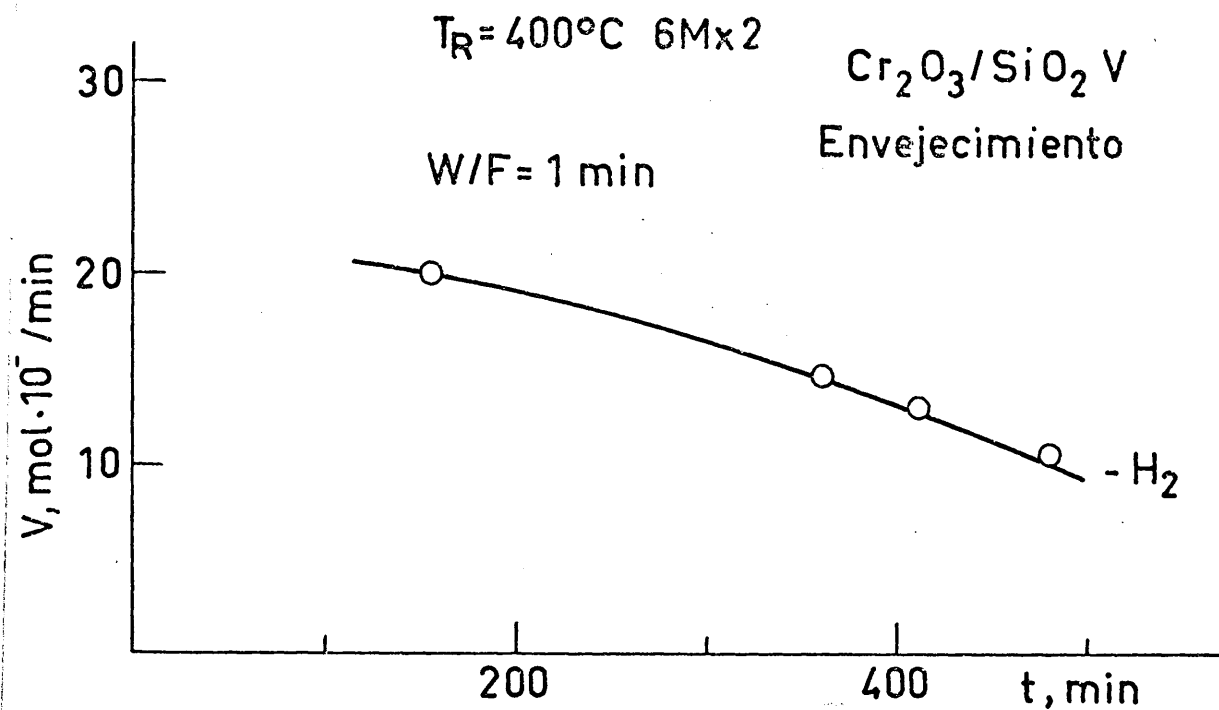


Fig. 46

En la parte inferior de la figura 46, se presenta el descenso de la actividad catalítica, de un catalizador de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ V, impregnado con solución de CrO_3 6M, al alcanzar la temperatura de 410°C .

IV. 2. b. 3. Energías de activación

A partir de los datos cinéticos obtenidos para diferentes temperaturas de reacción, con los catalizadores de óxido de cromo/silíce, se han hallado los valores de las energías de activación.

Se ha de hacer constar que entre todos los catalizadores de cromo, preparados, solo se pueden considerar reproducibles, tanto en cuanto a obtención como en cuanto a su actividad catalítica, el CATAM, preparado a partir de nitrato de cromo, y únicamente algunos de los preparados a partir de CrO_3 .

El CATAM daba casi exclusivamente la reacción de deshidratación, mientras que los $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ verdes, procedentes del CrO_3 , únicamente deshidrogenaban, con bajos valores de la conversión del 2-propanol.

En la figura 47, se presentan los valores de las energías de activación de dos catalizadores de óxido de cromo, procedentes de impregnar dos soportes de sílice con soluciones de CrO_3 6M y $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ 1M respectivamente.

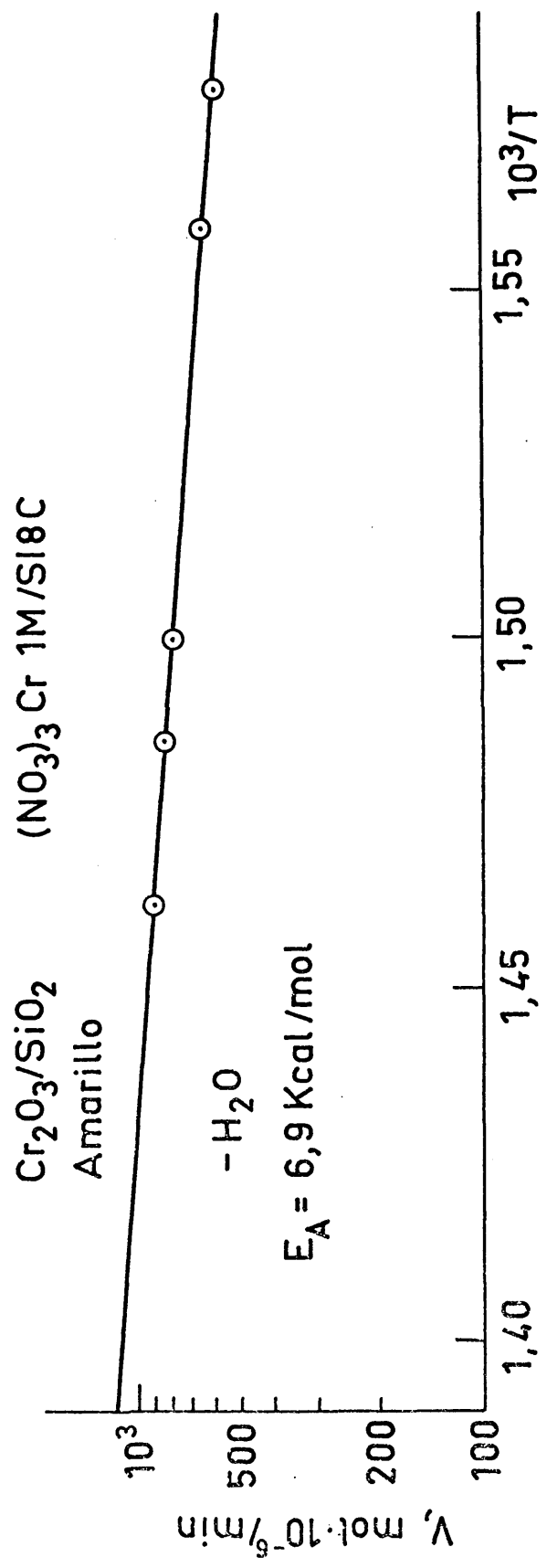
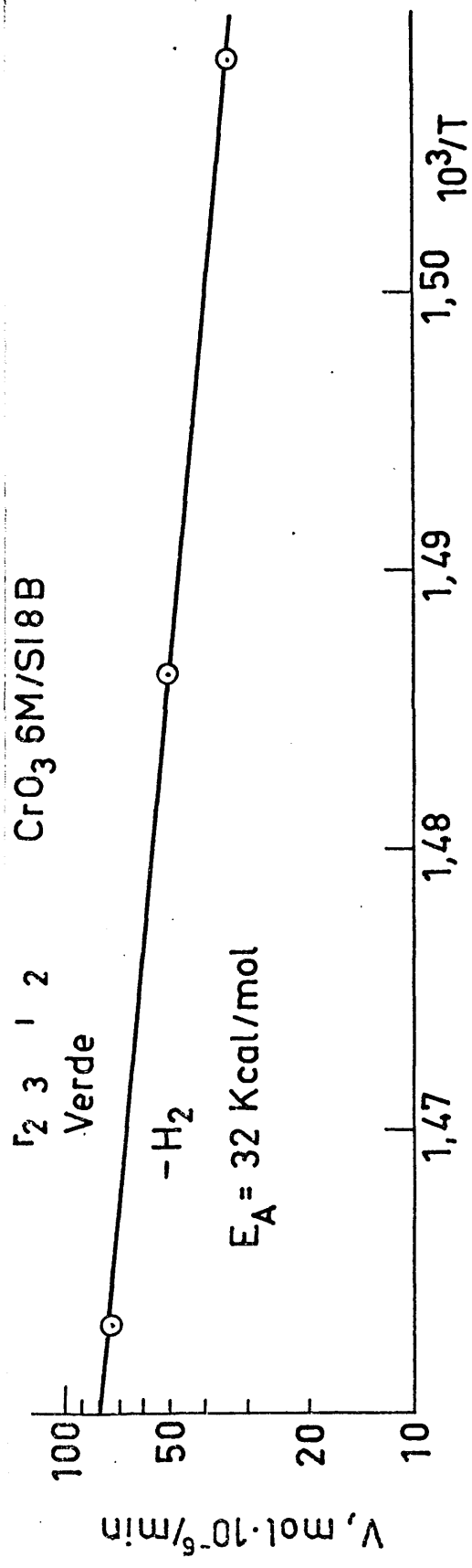


Fig. 47

El valor tan bajo de la energía de activación del CATAM indica que debe existir control de la reacción por difusión.

En el apartado IV. 2. d., se dará un resumen de los problemas catalíticos que presentan estos catalizadores, con vista a su empleo para realizar estudios de la influencia de su estructura física en la cinética de reacción.

IV. 2. c. Ensayos exploratorios con el catalizador de ZnO/SiO₂

Este catalizador fué obtenido impregnando el mismo soporte, el SI8B, que se había empleado para la preparación de los catalizadores de Cr₂O₃/SiO₂, a partir del CrO₃, con diversas soluciones de (NO₃)₂Zn.

El soporte seleccionado para los ensayos exploratorios fué el SI8B 500°C.

En la figura 48 se presenta el efecto de diferentes concentraciones de nitrato de cinc en la solución impregnante, sobre la actividad del catalizador.

A efectos comparativos se presentan en la misma figura los valores de la actividad de los catalizadores de Cr₂O₃/SI8B y del Cr₂O₃ sin soportar. Se observa que, catalíticamente, es mucho más activo el catalizador de cinc.

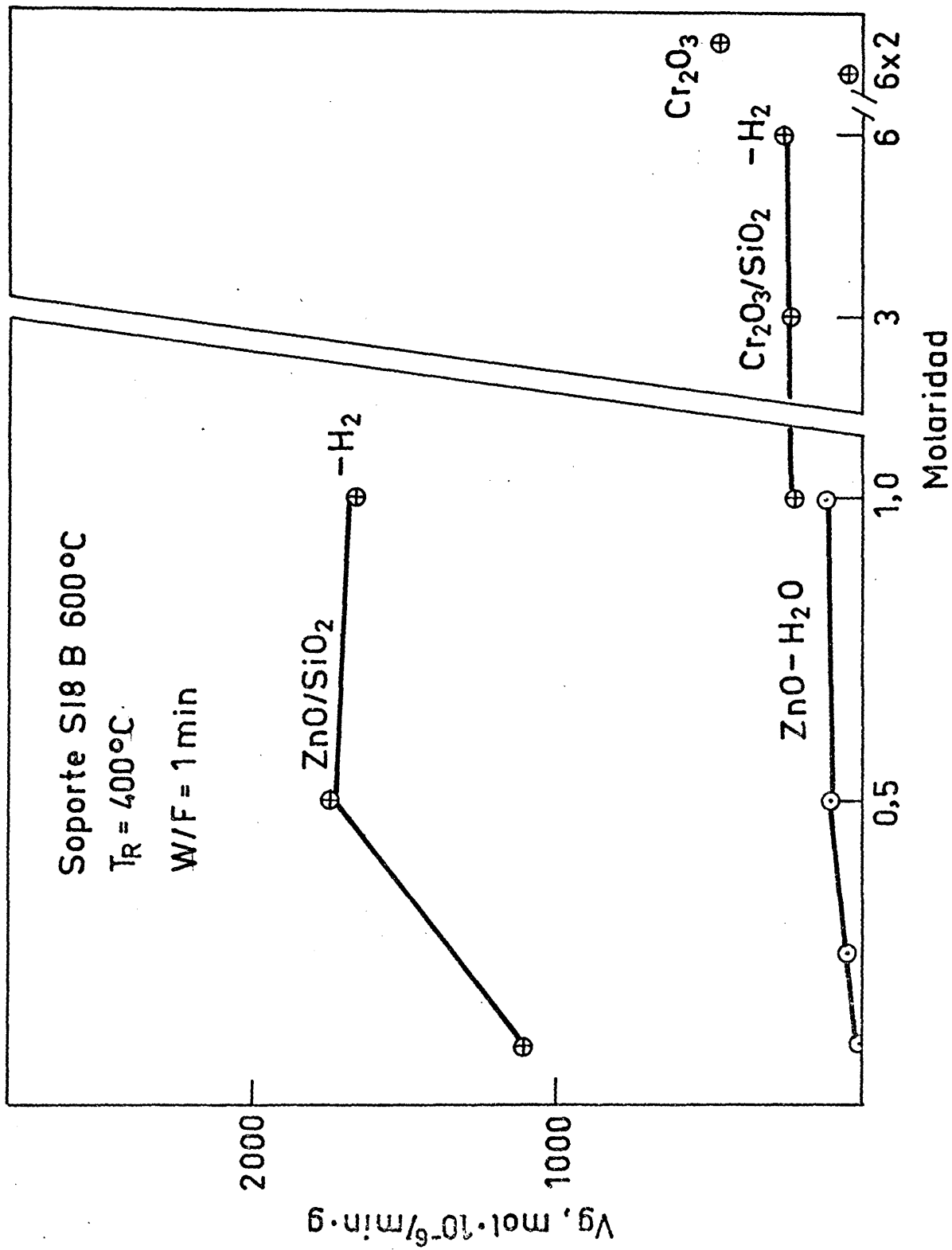


Fig. 48

Se seleccionó la concentración 1M de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ para la impregnación de los soportes. Para los ensayos que se describen a continuación, se empleó un catalizador de ZnO/SiO_2 500°C, preparado por impregnación con solución de nitrato de cinc 1M.

En la figura 49 se puede ver cómo el catalizador de ZnO no sufre proceso alguno de envejecimiento en el reactor catalítico, a lo largo de 8 horas. Las condiciones de experimentación son análogas a las del ensayo realizado con $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de la figura 46.

En la figura 50 se presenta la actividad del catalizador de ZnO/SiO_2 mencionado, después de ser sometido a los siguientes tratamientos:

- 1) Calefacción en horno a 460°C durante 24 horas en atmósfera de aire. Presenta la actividad propia del catalizador.
- 2) Después de realizado un experimento de actividad se le abandona en el reactor en presencia de los vapores residuales de reactante y productos, durante 14 horas. La actividad deshidrogenante resulta muy afectada por el envenenamiento del catalizador.
- 3) Tratamiento de regeneración del catalizador obtenido después del envenenamiento ocasionado por 2). Se mantiene el catalizador en corriente de aire durante una hora, a 400°C. El ZnO/SiO_2 recupera su actividad característica.

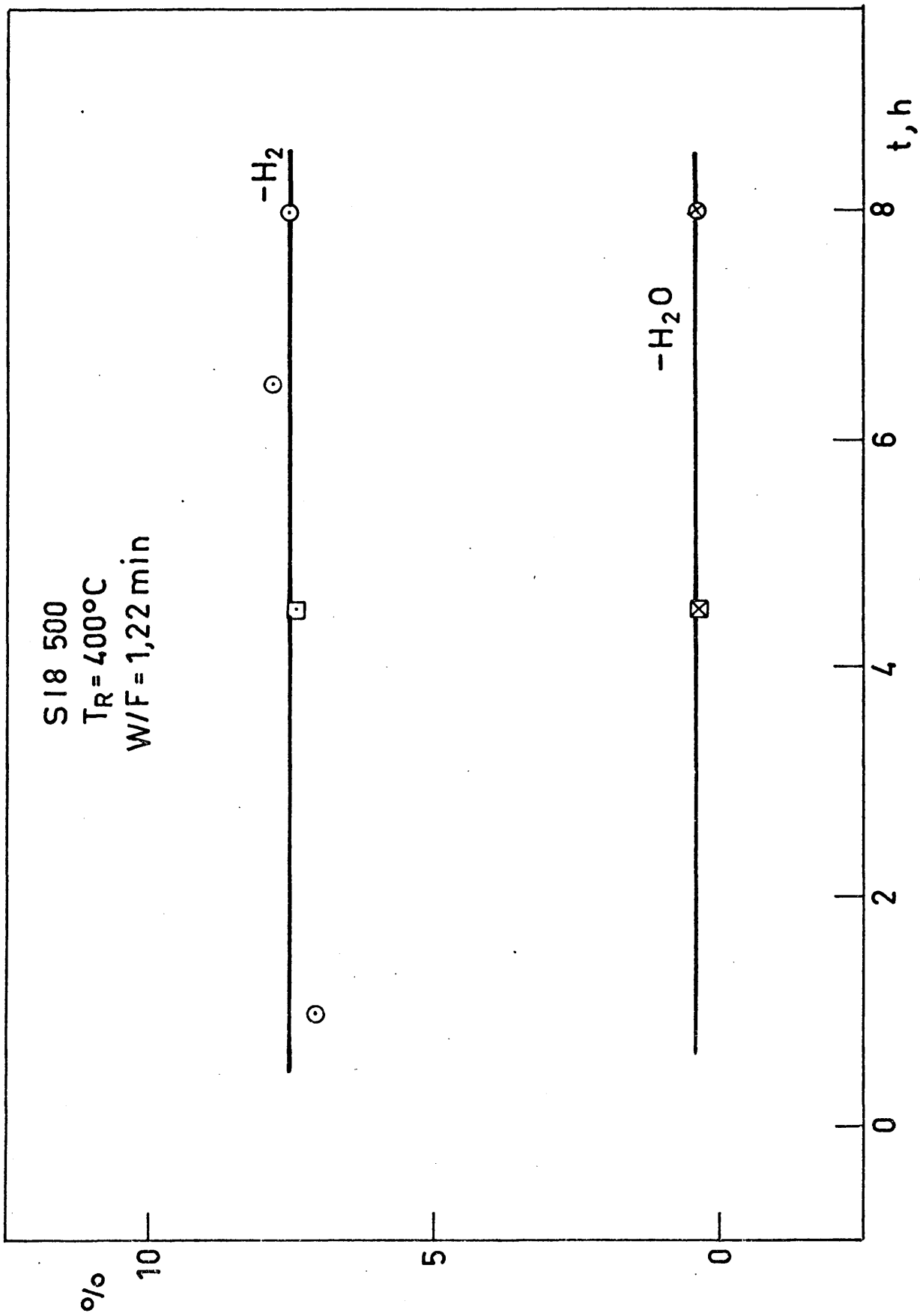


Fig. 49

Envenenamiento y regeneración

ZnO/SiO₂ T_R = 400°C

Soporte S18 500°C

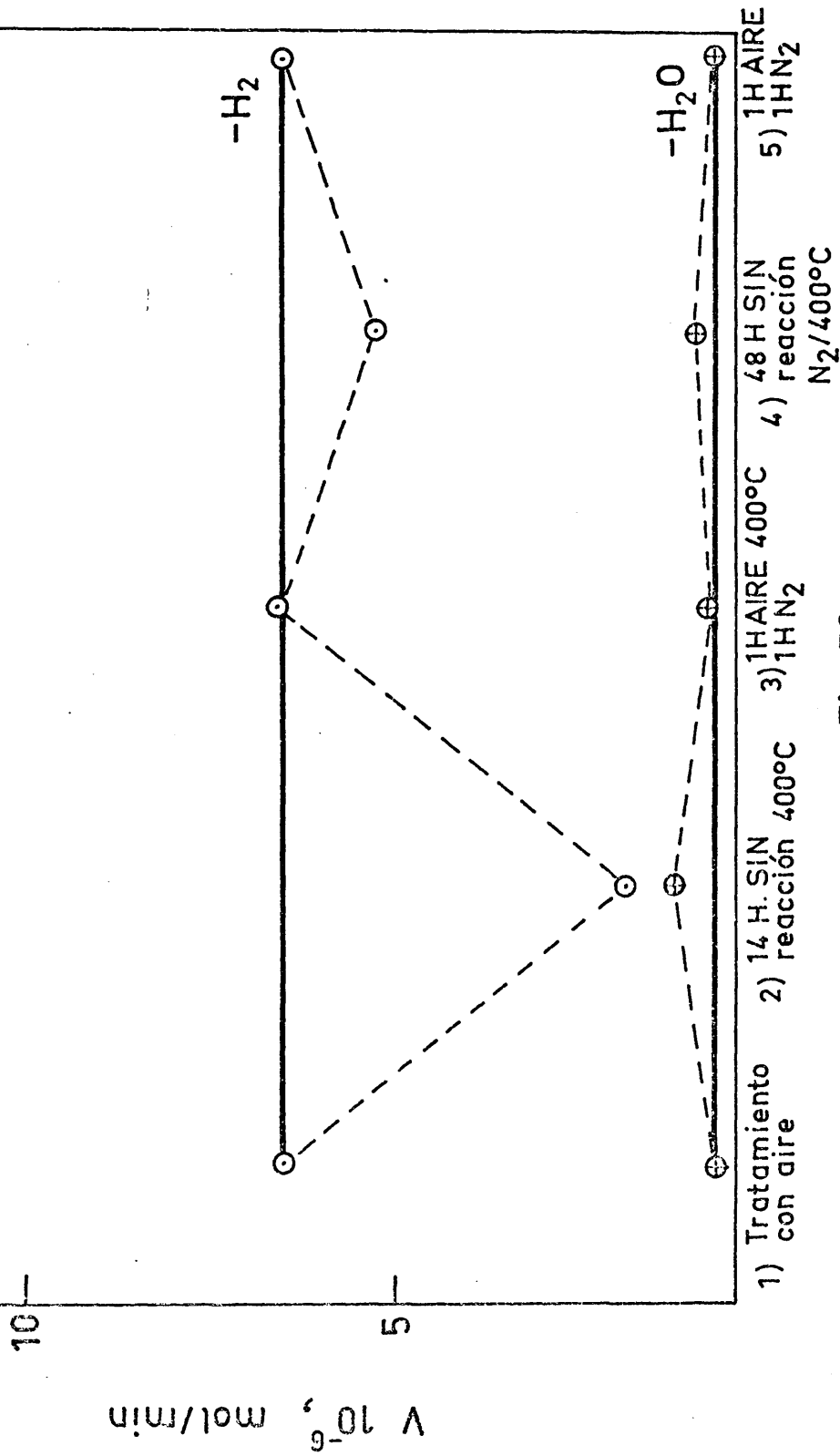


Fig. 50

4) Después de la medida de actividad catalítica que sigue a 3) se abandona el catalizador en el reactor durante 48 horas, pero esta vez se pasa una suave corriente de nitrógeno a 400°C durante todo ese tiempo.

Midiendo ahora la actividad del catalizador, se comprueba de nuevo que los gases residuales actúan como venenos del catalizador formando depósitos de carbón. El nitrógeno ha impedido que el envenenamiento fuera tan acusado como en el tratamiento 2).

5) Finalmente, tratando con aire a 400°C el catalizador envenenado, se vé que de nuevo recupera su actividad catalítica normal.

Las conclusiones inmediatas que se sacan de estos experimentos exploratorios, tanto con catalizadores de cinc como de cromo, se verán conjuntamente en el apartado siguiente.

IV. 2. d. Consideraciones finales para la elección del catalizador

ZnO/SiO₂

Un estudio comparativo de los datos presentados hasta aquí respecto al comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores preparados, avalan la elección del ZnO como fase activa.

No se consideran los problemas de preparación del Cr₂O₃/SiO₂ frente a la facilidad de obtención del ZnO/SiO₂, que no presentaba problema alguno. Ya se mencionaron oportunamente.

Tampoco se considera aquí la estabilidad relativa ante oxidantes y reductores de ambos catalizadores.

Los criterios de comparación puramente cinéticos, que se van a utilizar ahora son:

El CATAM presentaba un período de inducción muy largo, para dar prácticamente sólo la reacción de deshidratación. La estabilidad química de este catalizador era muy baja y la reproducibilidad de resultados cinéticos mala.

El $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ V, procedente del CrO_3 era más estable, pero daba únicamente la reacción de deshidrogenación con muy poca actividad y se envenenaba rápidamente.

El ZnO/SiO_2 , no presenta ninguno de los problemas mencionados para los catalizadores de cromo, siendo más activo que ellos, completamente regenerable, reproducible, sin período de inducción, y dando lugar a las dos reacciones paralelas de descomposición, del 2-propanol que interesan: deshidrogenación y deshidratación.

Su preparación, además, es fácil y reproducible. Es de suponer que todo lo expuesto justifica plenamente descartar el óxido de cromo y usar el óxido de zinc como especie activa a depositar sobre los soportes de sílice.

El ZnO/SiO_2 será, por tanto, el catalizador a emplear, para el estudio del efecto de la estructura física del soporte y cataliza-

dor sobre la cinética de las reacciones paralelas de deshidrogenación y deshidratación del 2-propanol.

En el apartado II. 2. e, se detallaron los catalizadores de ZnO/SiO₂ seleccionados.

Como es lógico, esta selección se hizo, cronológicamente, después de los ensayos exploratorios que se han presentado, pero por razones de orden en la exposición, aparecen en el capítulo II.

IV. 2. e. Determinación de las condiciones experimentales de control exclusivo de reacción química

Como paso previo al estudio del efecto de la difusión en la cinética de reacción, es imprescindible conocer un mínimo de parámetros de la reacción catalítica estudiada, precisamente sin control de difusión.

Conociendo cómo es la reacción sin difusión, es posible posteriormente evaluar qué influencia tiene ésta en la cinética de la reacción.

En todos los experimentos que siguen en este apartado se ha empleado el catalizador ZnO/SiO₂ (S18 500) tamizado a tamaño inferior a 0,074 mm, para evitar "a priori" el efecto de la difusión en los poros. Luego se comprobará si se ha evitado o no este tipo de difusión.

En la figura 51, se puede ver a qué valor de flujo de alimentación la conversión se hace constante.

Se han empleado diferentes pesos de catalizador y en todos los casos se obtiene un valor máximo de conversión, a partir del cual éste no depende del flujo de reactante empleado. Esta es la "velocidad límite" definida por Germain (57).

El significado de estas curvas, desde el punto de vista del ingeniero químico, es que el grado de turbulencia en el reactor va creciendo a medida que se hace mayor el flujo de reactantes. Al aumentar el Reynolds, disminuye la capa laminar entre el catalizador sólido y el gas que le rodea, y llega un momento en que la transferencia de materia a través de esa capa es más rápida que la reacción química.

A partir de ese momento la difusión externa que es como se denomina generalmente este fenómeno de transporte, no controla el proceso global.

Otro efecto a eliminar es la difusión interparticular, que de un modo intuitivo se puede describir como el transporte de masa entre las diferentes partículas del catalizador.

Este efecto se puede controlar en cierto grado, mediante un diseño adecuado del reactor catalítico.

Se puede evaluar realizando experimentos como los que se presentan en la figura 52.

SI 8 500
 $T_R = 400^\circ\text{C}$
 $R = 0,025\text{mm}$

⊖ Total
○ $-\text{H}_2$
⊕ $-\text{H}_2\text{O}$

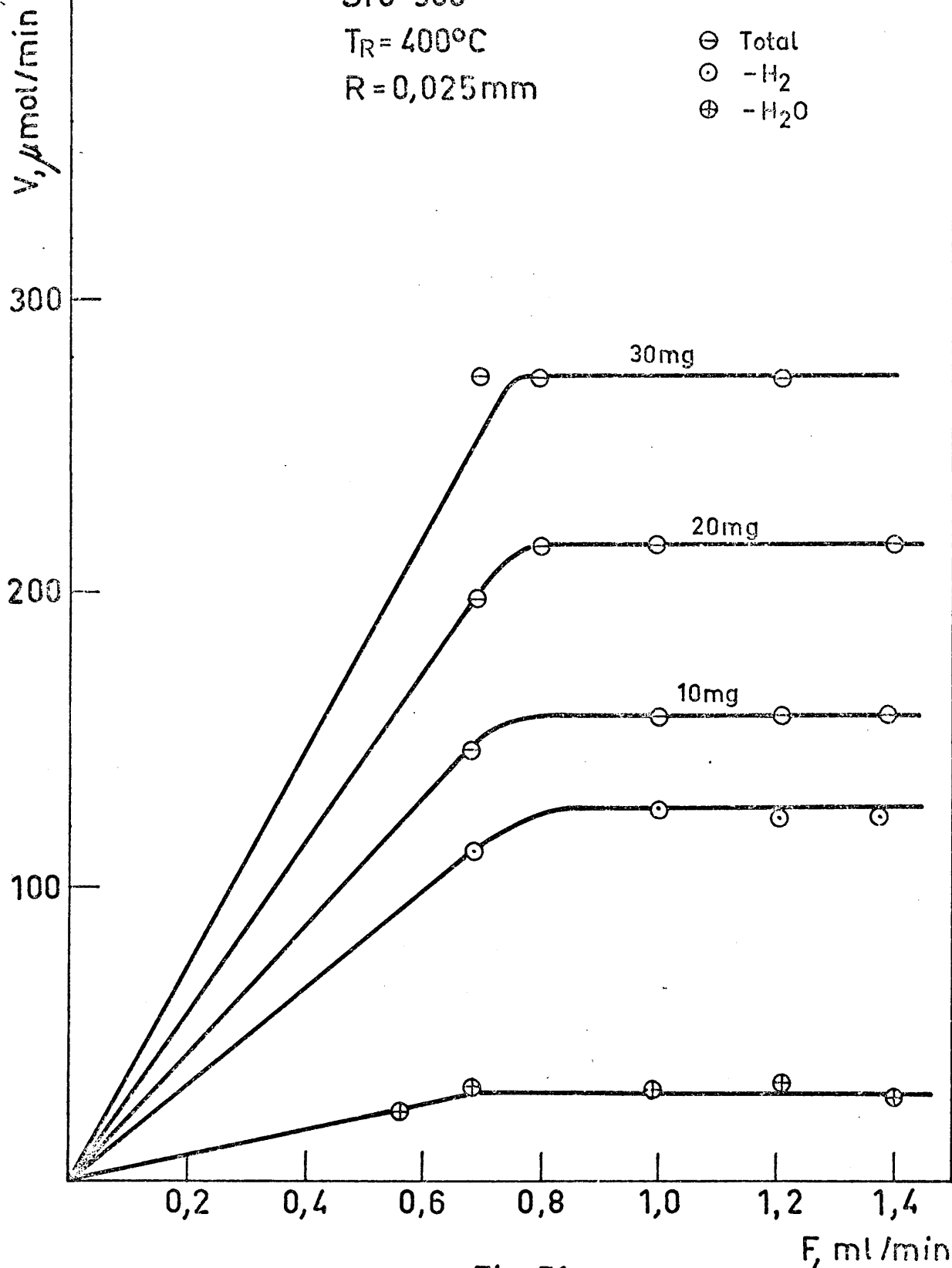


Fig. 51

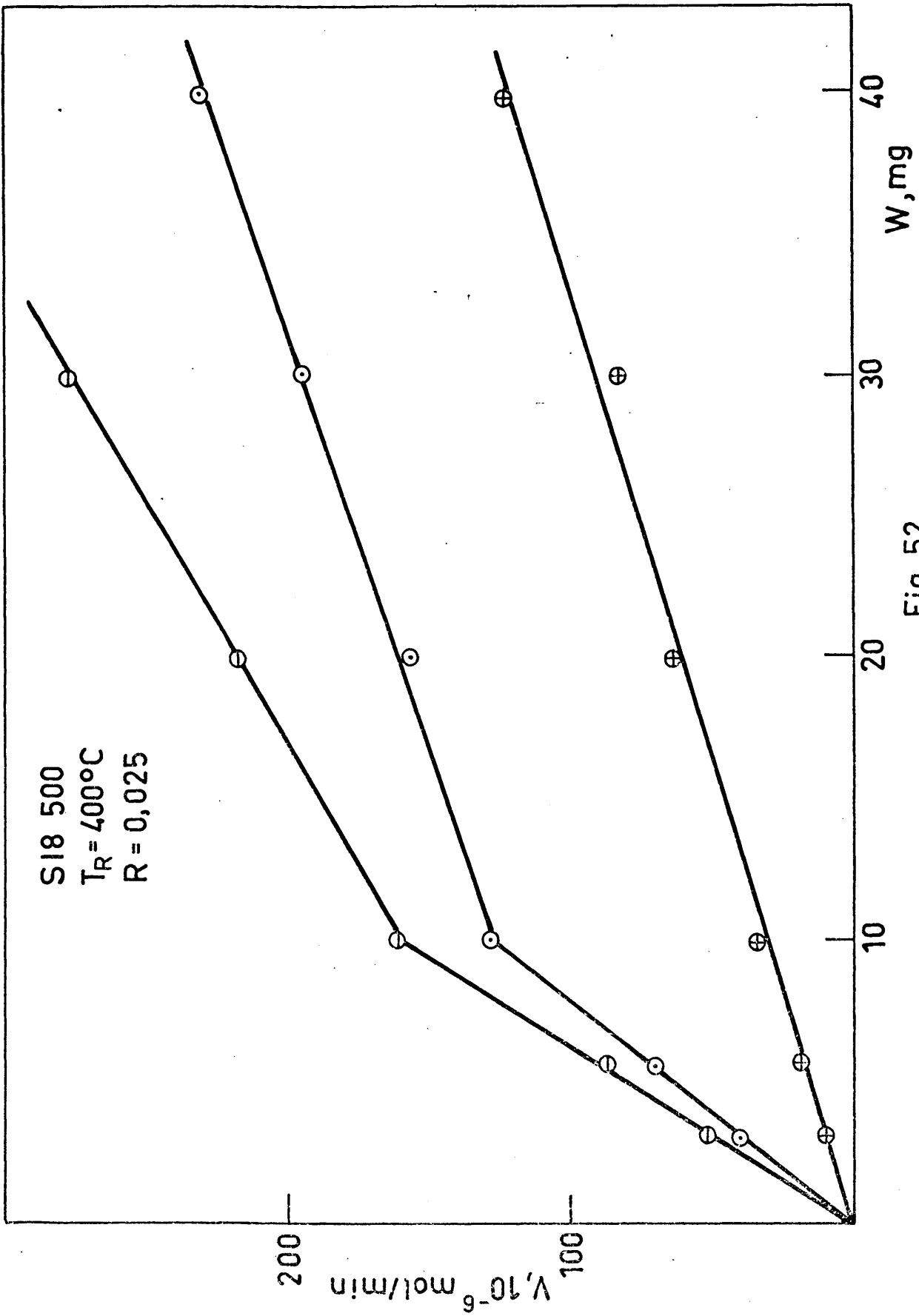


Fig. 52

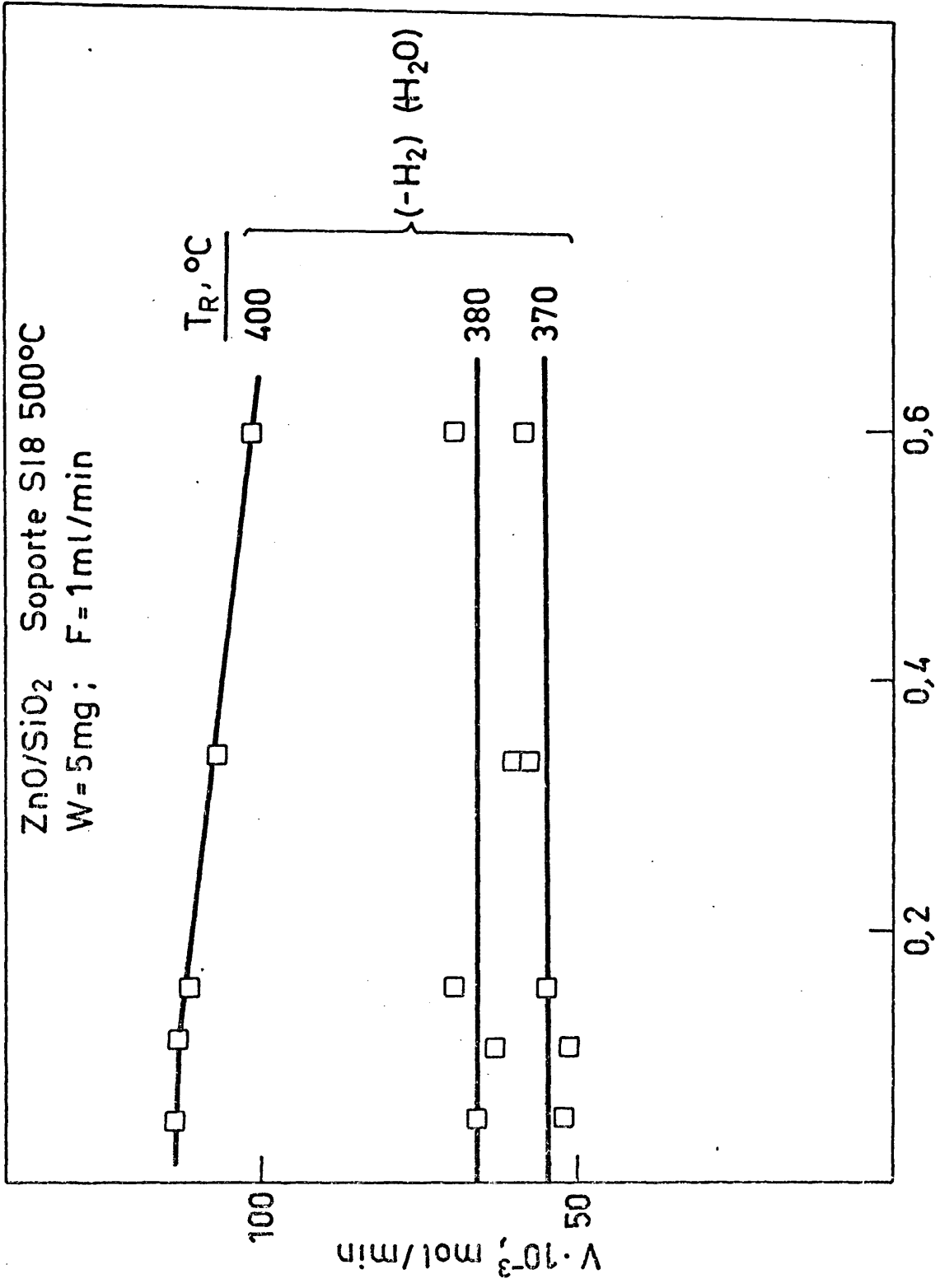
Se observa que a partir de un cierto peso de catalizador no se mantiene una relación lineal entre la conversión y la masa de catalizador, originándose una caída de la actividad respecto al valor teórico. Hay un límite de conversión que marca el comienzo del control de la difusión interparticular.

Finalmente, en la figura 53 se presenta el efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de reacción a diferentes temperaturas. Se observa que a partir de un cierto tamaño, la velocidad decrece con el aumento del tamaño de partícula del catalizador.

Esta caída señala el momento en que la difusión intraparticular o en los poros del sólido, comienza a ser más lenta que la reacción química.

Todo intento de determinación de las constantes cinéticas de una reacción catalítica heterogénea, requiere un conocimiento exacto de qué límites experimentales existen en cuanto a flujo de reactante, masa de catalizador y tamaño de partícula, para que la velocidad de reacción medida experimentalmente sea atribuible sólo y exclusivamente a la reacción, química, y no haya control ni de difusión externa ni interparticular ni interna, respectivamente.

En el caso presente se han tomado como límites de precaución:



Tamaño de partícula, mm

Fig. 53

Flujo mínimo de reactante: 1 ml/min

Masa máxima de catalizador: 5 mg

Tamaño máximo de partícula: 0,074 mm

Trabajando en estas condiciones, las medidas de la actividad catalítica correspondientes a la cinética del proceso y los parámetros cinéticos que se deduzcan de dichas medidas no estarán afectados por la difusión.

IV. 2. f. Energía aparente y orden de reacción para diferentes tamaños de partícula de catalizador

Una vez determinadas las condiciones experimentales en las que no existe control de difusión se llevaron a cabo una serie de experimentos cuyo objetivo era la obtención de las energías de activación, los órdenes de reacción y las ecuaciones cinéticas aparentes de las reacciones de deshidratación y deshidrogenación del 2-propanol.

En los ensayos exploratorios antes descritos, se pudo comprobar que el ZnO/SiS 500, era uno de los catalizadores más activos preparados. Por ello se eligió este catalizador para realizar todos los ensayos, que se presentan a continuación, del efecto del tamaño de partícula sobre los parámetros cinéticos de dos reacciones paralelas.

Los tamaños de partícula hasta 0,6 mm procedían de tamización, de modo que eran gránulos de forma irregular. Se emplearon siempre 5 mg de catalizador.

A tamaños superiores todos los catalizadores eran esféricos. Se introducían en el reactor 4 perlas de cada uno de ellos, independientemente de su peso.

Estos experimentos se hicieron siempre con un flujo de reactante superior al límite fijado para la eliminación de efectos de difusión externa e interparticular.

El catalizador ZnO/Si8 500 se empleó en los diferentes tamaños de partícula que se especificaron en la tabla IV.

En la figura 54 se presenta la variación de la velocidad específica de reacción para diferentes presiones parciales de reactante, y diferentes tamaños de partícula del catalizador, para la reacción de deshidrogenación.

Análogamente en la figura 55 se exponen los datos para la reacción de deshidratación.

Teniendo a la vista que una ecuación de cinética aparente para cualquier reacción se puede representar por:

$$V_g \rho_p = k_v c^m$$

se puede hallar m a partir de datos experimentales de V_g y ρ_p .

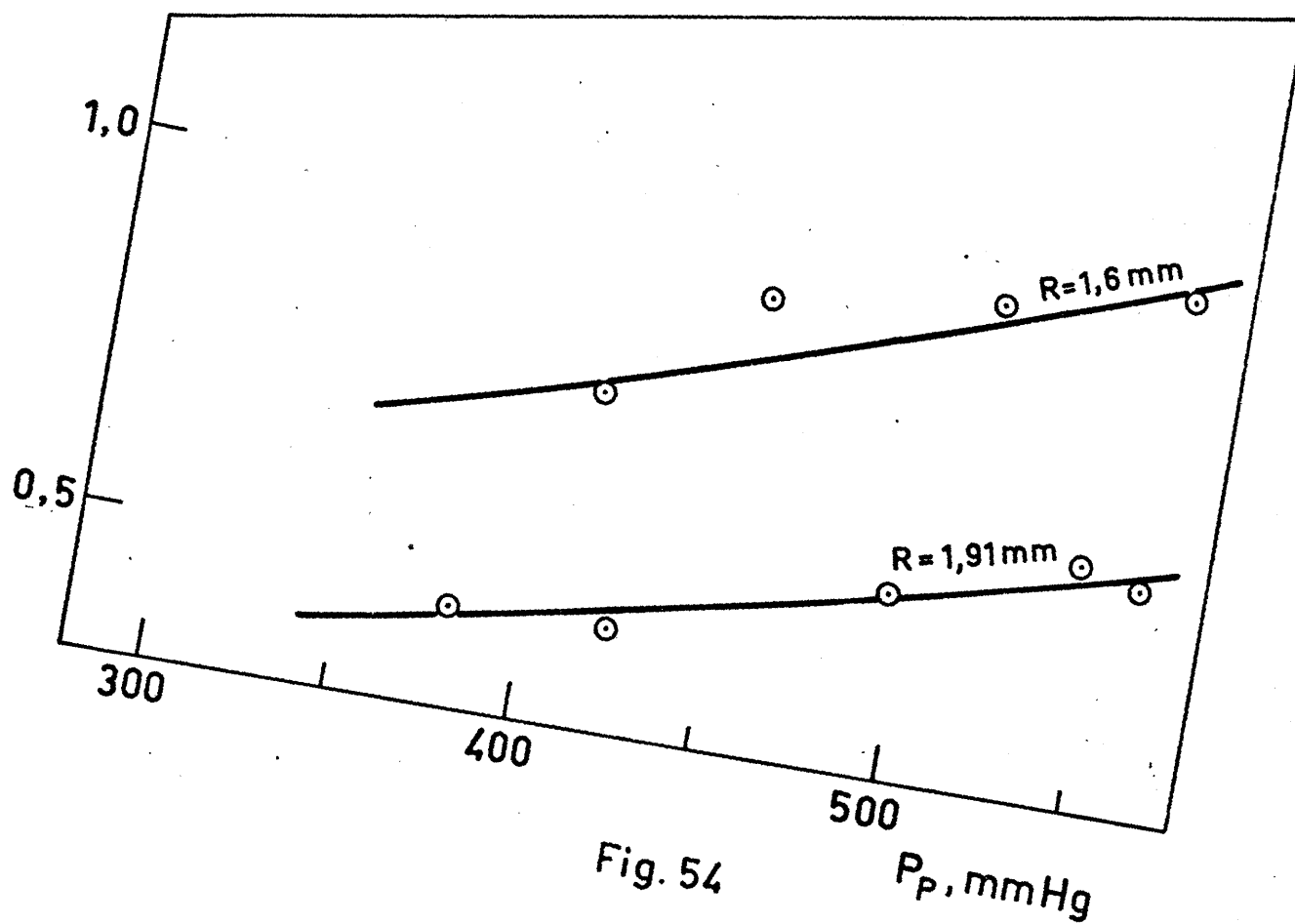
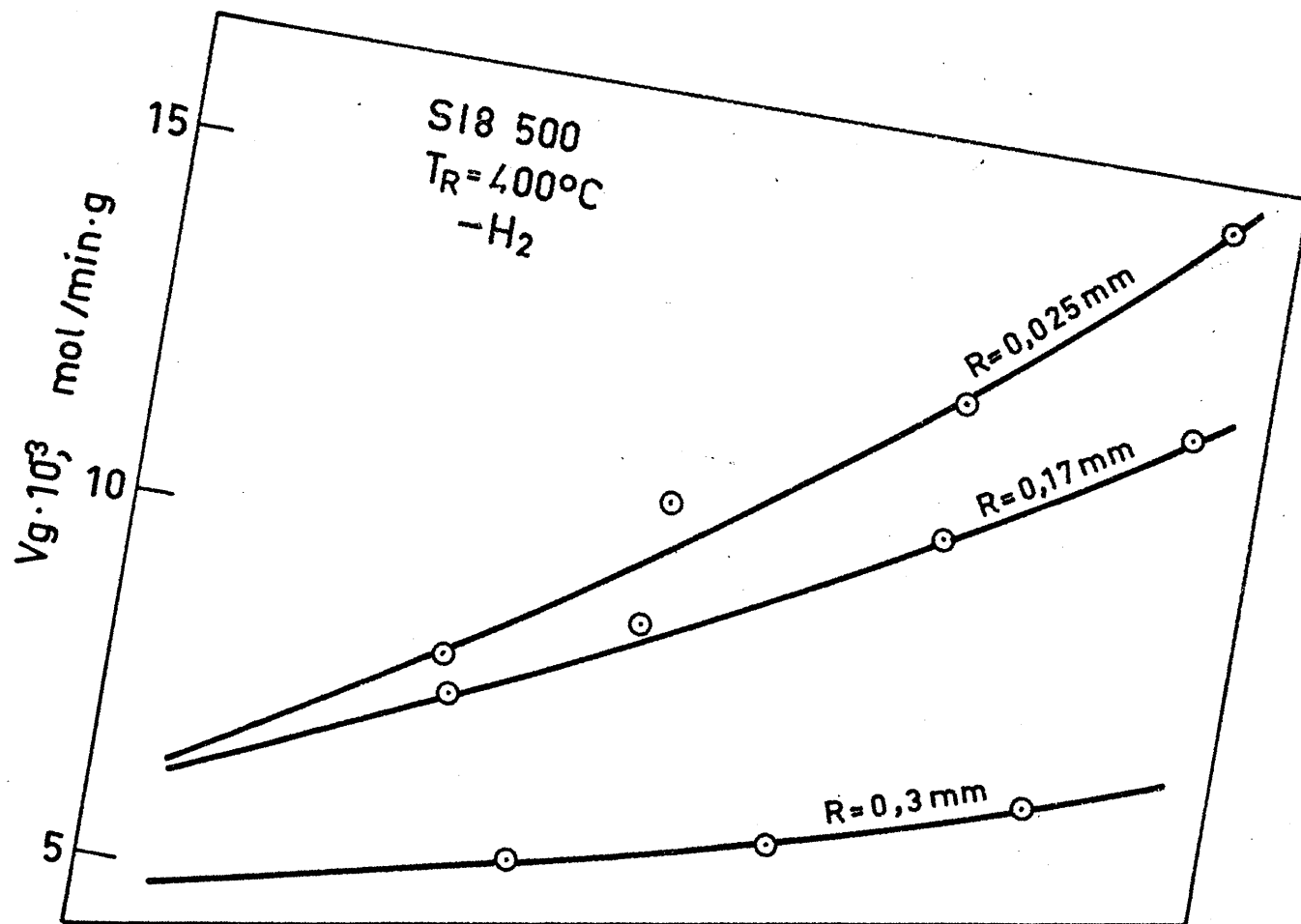


Fig. 54

P_p , mmHg

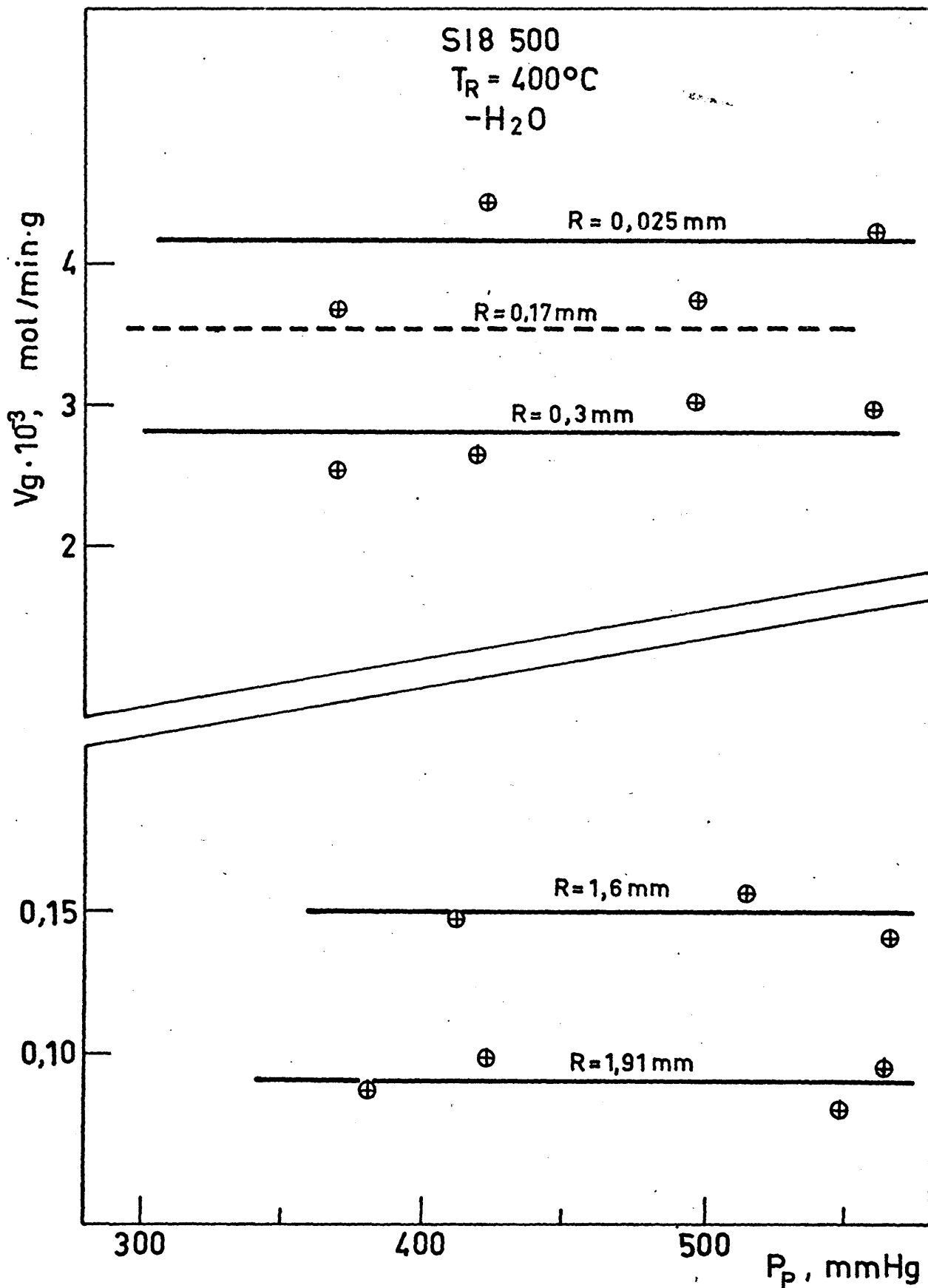


Fig. 55

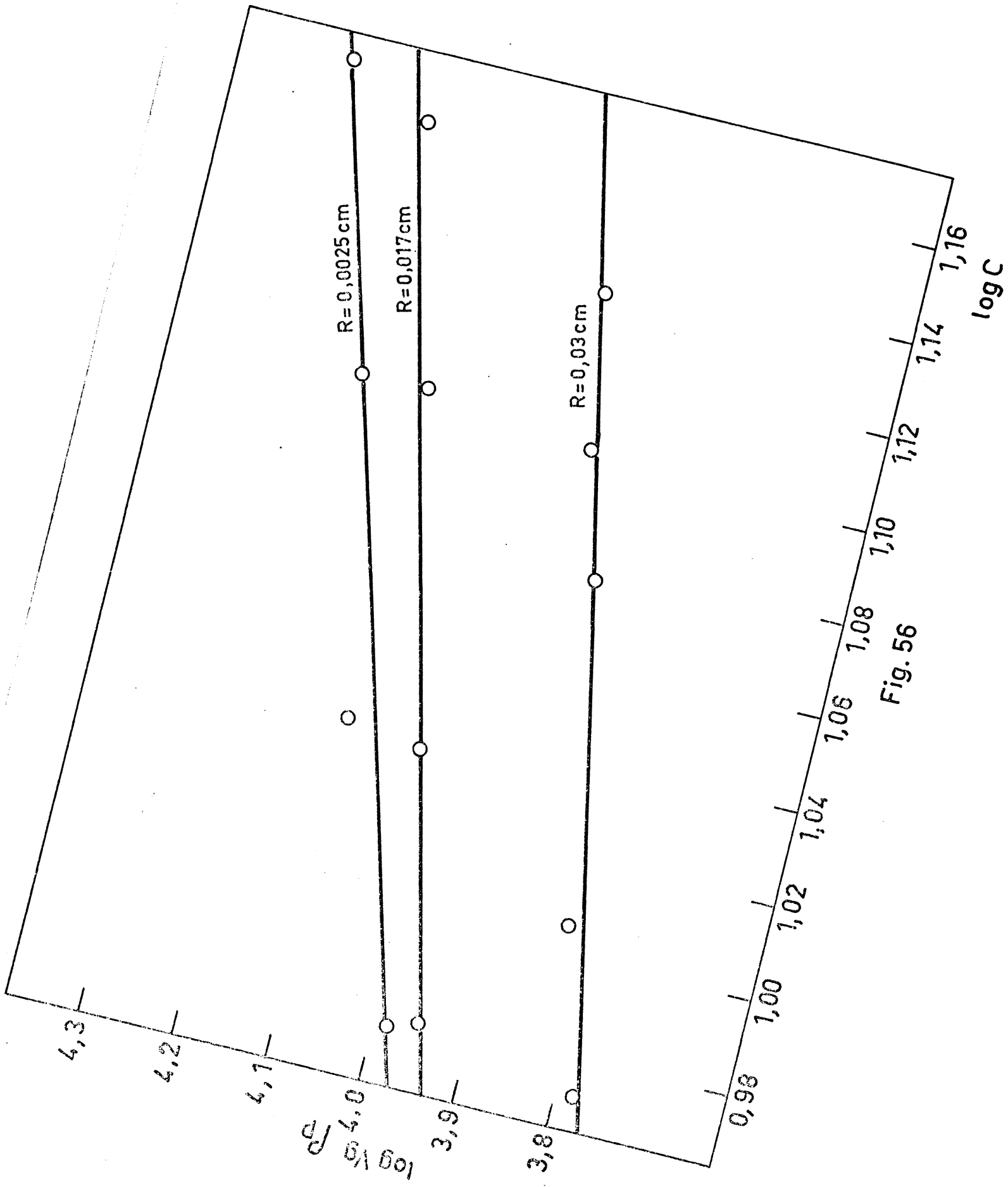


Fig. 56

La energía de activación a diferentes tamaños se puede hallar también, fácilmente, por un método gráfico, representando los valores experimentales de la velocidad de reacción frente al inverso de la temperatura de reacción, en grados Kelvin.

Las representaciones de Arrhenius que se obtienen así, pueden verse en las figuras 57, 58 y 59.

En la figura 60 se presenta la variación de la E_A obtenida de la pendiente de las rectas de Arrhenius, con el tamaño de grano del catalizador.

Estos valores experimentales de la energía aparente de activación se pueden ver en la tabla XI, para los diferentes tamaños utilizados.

T A B L A X I

<u>Radio de partícula,</u> <u>cm</u>	<u>E_A -H₂</u> <u>kcal/mol</u>	<u>E_A -H₂O</u> <u>kcal/mol</u>
0,0025	31,2	28,3
0,00575	31,2	28,3
0,0075	30,2	27,8
0,0169	24	29,3
0,03	19	28,3
0,16	17,6	30,6
0,1915	15,9	30,6

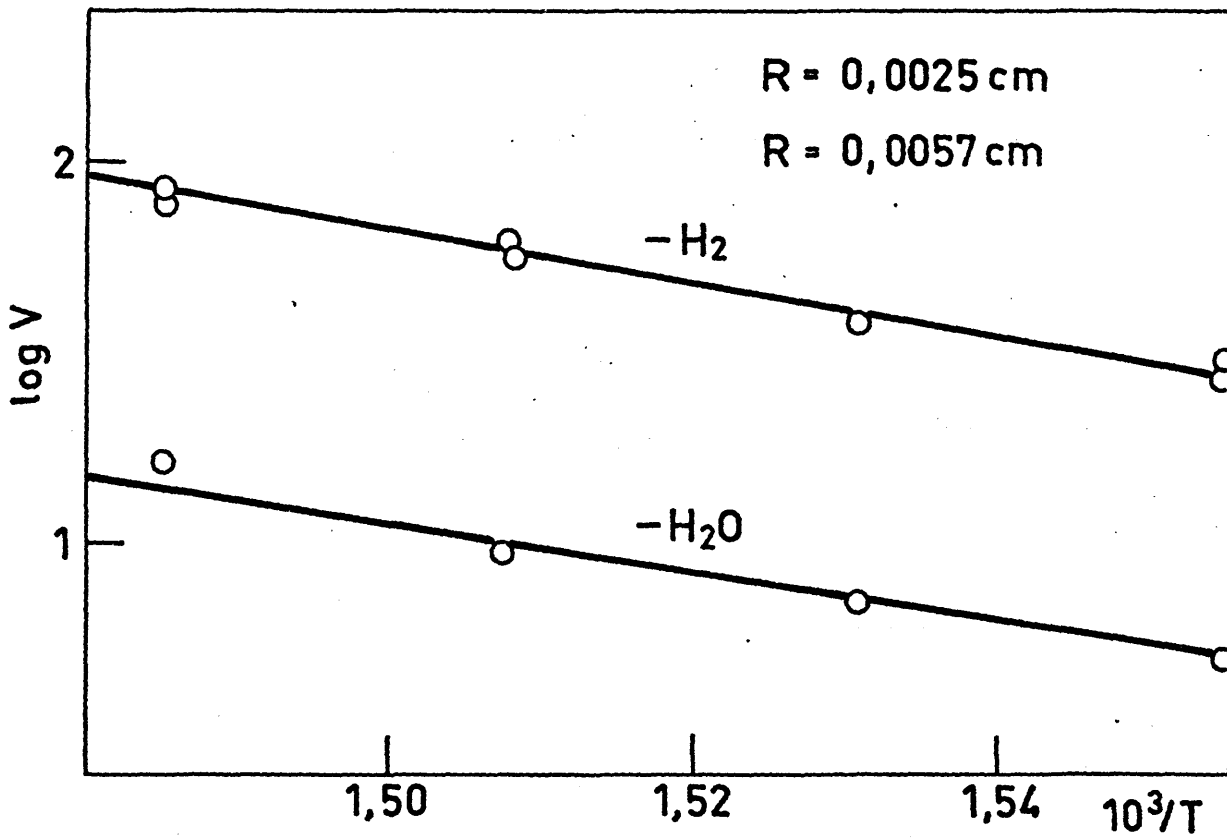
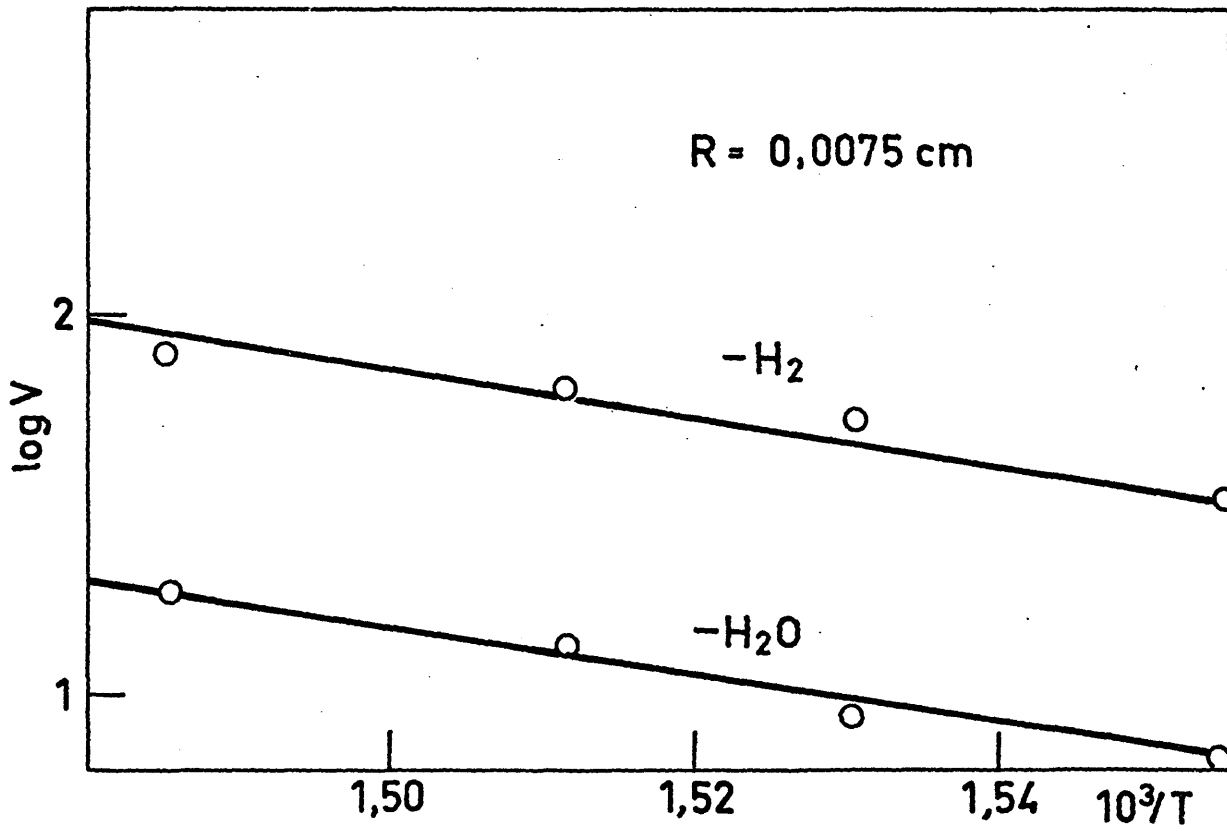


Fig. 57

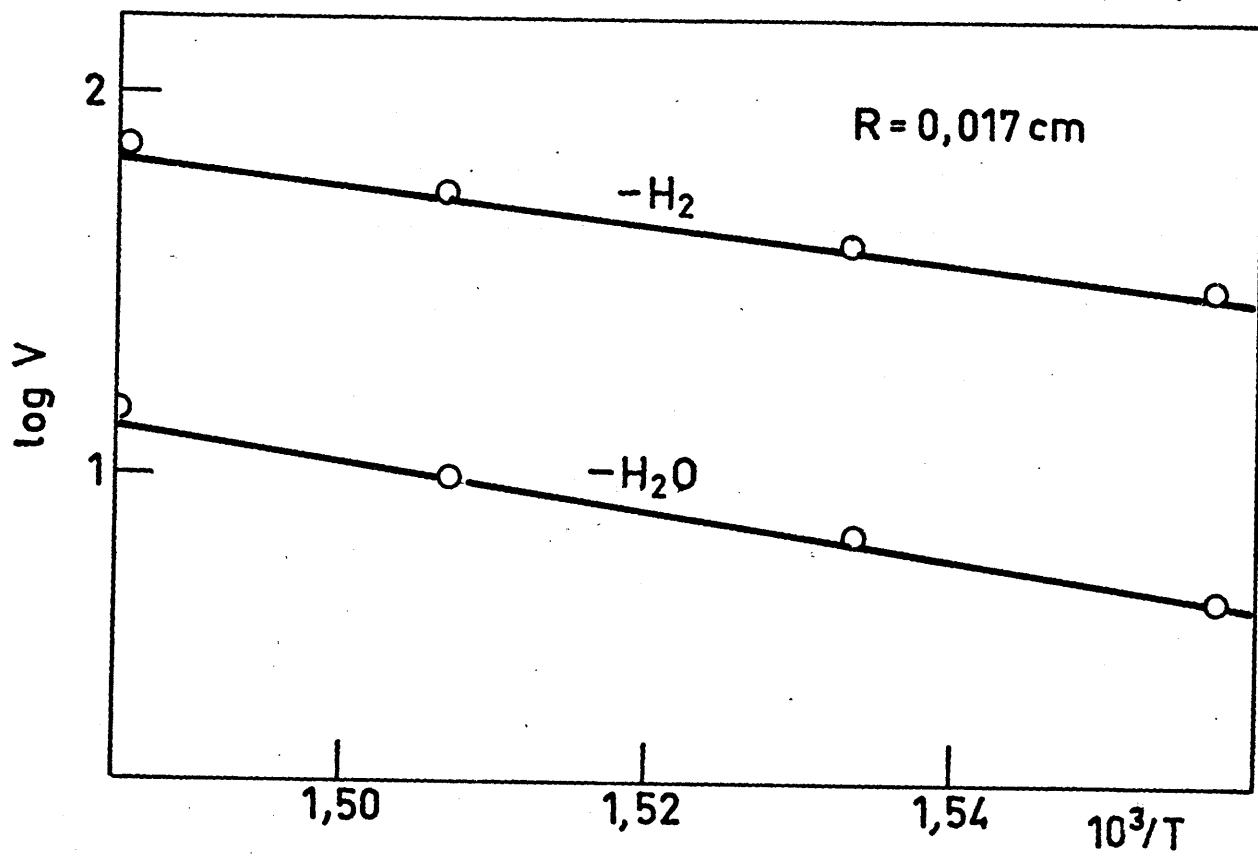
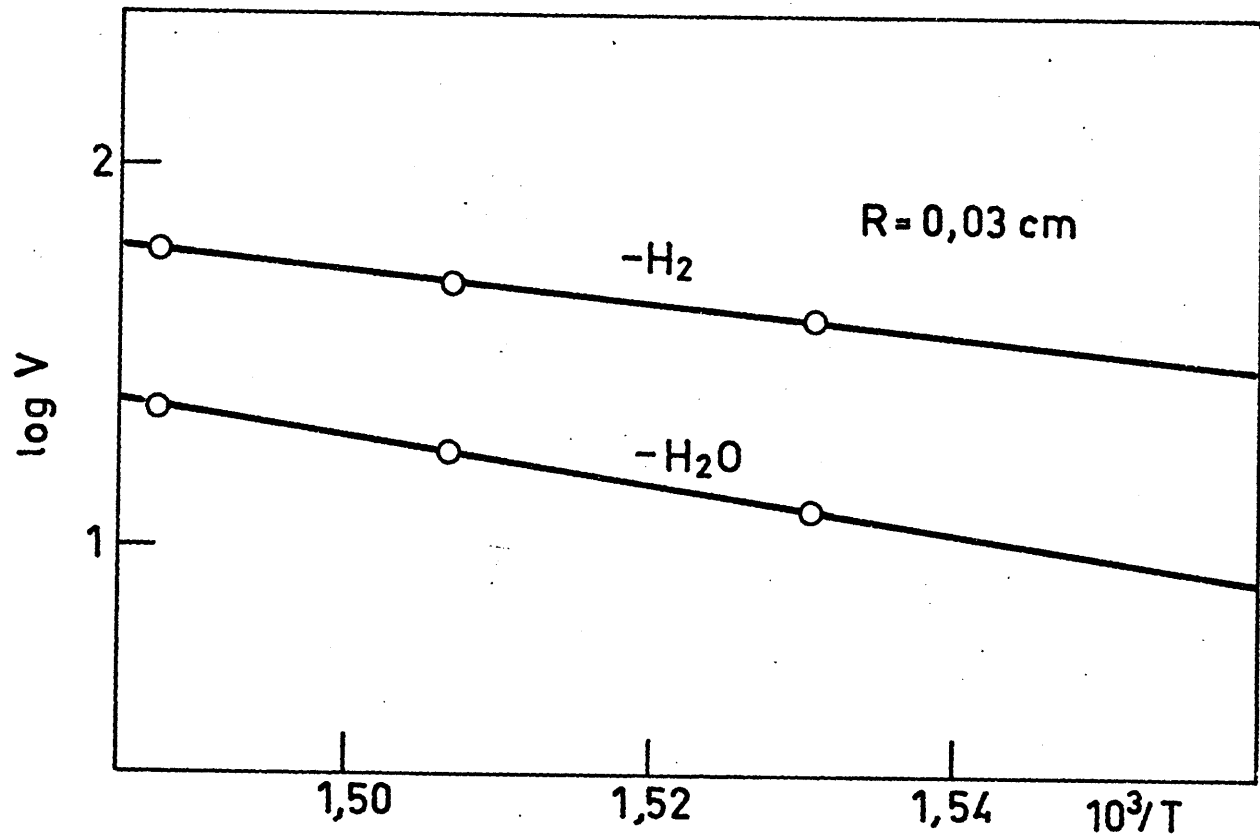


Fig. 58

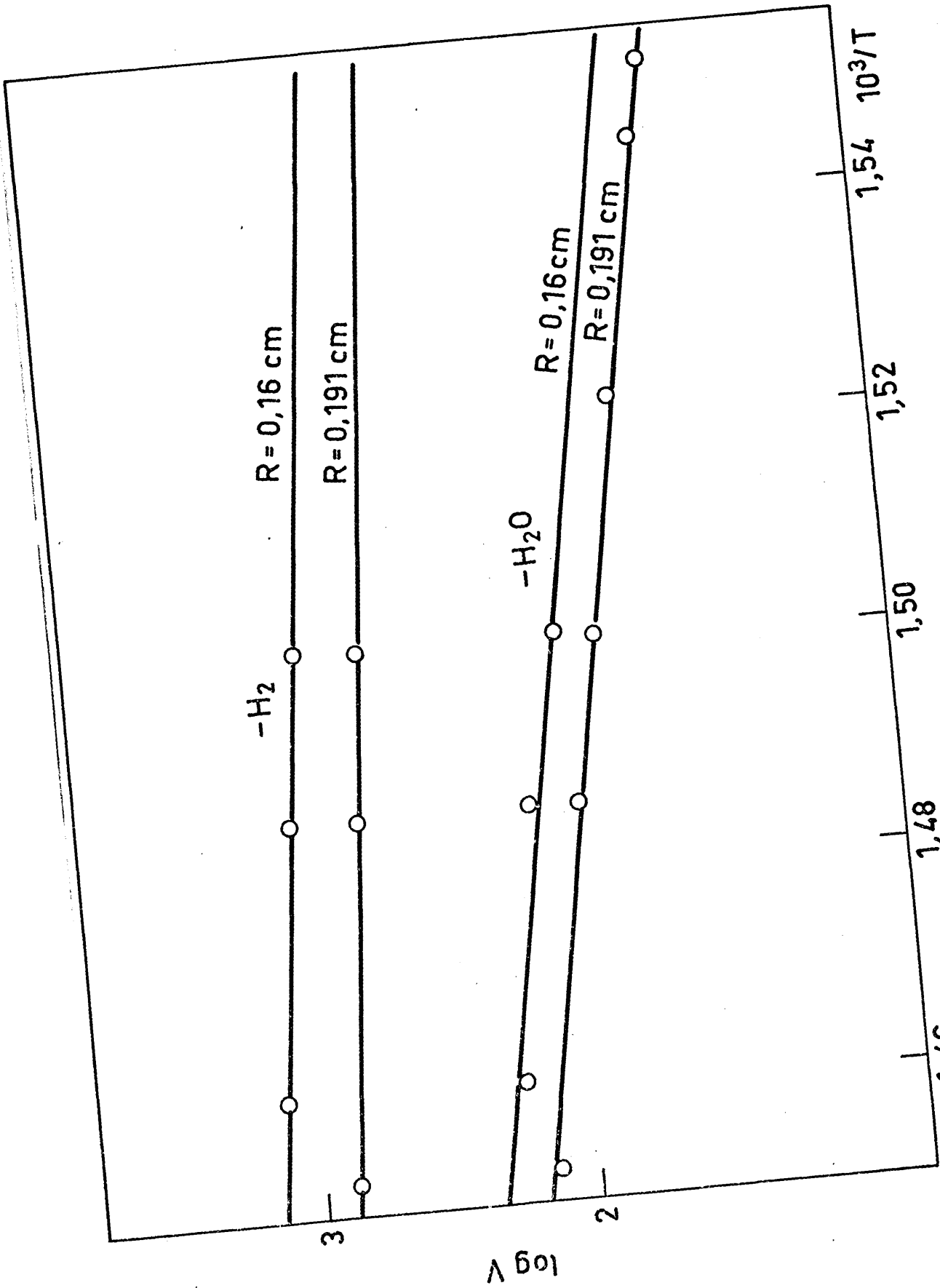


Fig. 59

SI8 500

$T_R = 370 - 400^\circ\text{C}$

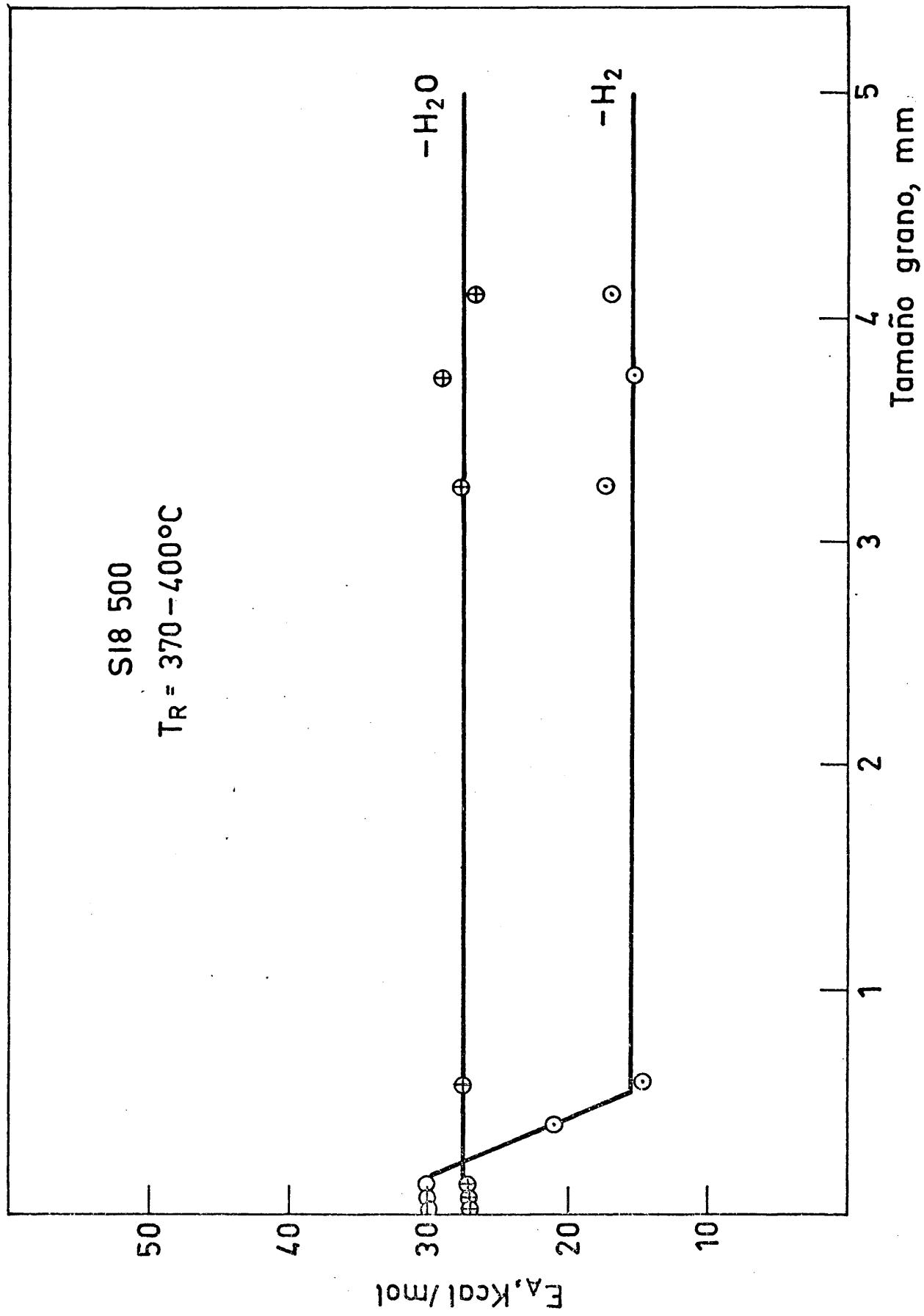


Fig. 60

IV. 2. g. Catalizadores de textura variable. Velocidades específicas de reacción

Con objeto de evaluar el efecto de la estructura física del catalizador sobre la cinética de las reacciones paralelas de deshidrogenación y deshidratación del 2-propanol, se llevaron a cabo una serie de experimentos con idénticas condiciones de temperatura, flujo de reactante, etc, en los que las variables eran la presión parcial del reactante y la textura del catalizador.

Los catalizadores empleados eran perfectamente esféricos y el diámetro de las perlas oscilaba entre 3 y 4 mm. Se tuvo gran cuidado de que las perlas no presentaran grietas ni irregularidades.

Los experimentos se realizaron introduciendo siempre en el reactor 4 perlas del catalizador, análogamente a como se hizo con los ensayos de textura constante y tamaño de partícula variable.

A partir de estos experimentos se obtuvieron los valores de la velocidad específica de reacción para cada catalizador, a diferentes presiones parciales de reactante.

En la tabla XII se presentan las velocidades específicas de reacción para los diez catalizadores ensayados.

Los datos de esta velocidad para las dos reacciones de deshidrogenación y deshidratación han sido leídos de las curvas experimen-

tales de V_g frente a presión parcial, a un valor de esta última de 550 mm de mercurio.

Estos datos se emplearán en el capítulo V, en el estudio del efecto de la porosidad sobre la cinética de la reacción.

T A B L A X I I

Catalizador	Radio de partícula, cm	$V_g^* - H_2$	$V_g^* - H_2O$
ZnO/SI8 500	0,1605	1020	150
ZnO/SI8 560	0,1645	1145	112
ZnO/SI8 600	0,1675	1545	95
ZnO/SI8 680	0,162	1255	62
ZnO/SI8 700	0,1805	760	44
ZnO/SIU85 500	0,1915	774	28
ZnO/SIU85 560	0,2045	900	34
ZnO/SIU85 600	0,1975	1020	32,5
ZnO/SIU85 660	0,1935	105	7,0
ZnO/SIU85 700	0,190	15	1,5

* $P_p = 550$ mm de Hg.

V. DISCUSION DE RESULTADOS

V. DISCUSION DE RESULTADOS

En el presente capítulo se hace una revisión crítica de los resultados experimentales presentados en los capítulos precedentes.

Se discuten los resultados obtenidos en la gelificación de silicatos y en la preparación de soportes con textura variable, el efecto de la impregnación sobre la textura del soporte y la homogeneidad de distribución de fase activa sobre el mismo.

Se discute, también, el empleo del catalizador de óxido de cinc y sus ventajas sobre el de óxido de cromo.

Se da una breve introducción teórica al tema de difusión en catalizadores porosos y, a partir de los datos cinéticos presentados en el capítulo IV, se calculan diversos parámetros que se comparan con las predicciones teóricas obtenidas de las teorías de difusión.

Se presenta finalmente un diagrama de flujos de la automatización del diseño de catalizadores para trabajar en reactores químicos en régimen de difusión.

Este sistema prácticamente acabado, permite, mediante el empleo de ordenadores electrónicos, a partir de unos sencillos experimentos cinéticos, predecir qué variables estructurales debe poseer un catalizador para obtener unos valores prefijados de actividad y selecti-

vidad, siempre que los efectos de difusión tengan una clara influencia sobre estos parámetros.

Los programas que requiere este sistema se realizaron para el presente estudio en lenguaje Fortran IV.

El sistema se ha esquematizado de un modo completamente general, para que sea válido para cualquier reacción y geometría de partícula del catalizador.

Un cambio de reacción o de geometría del catalizador exigiría únicamente la sustitución de algunos programas de cálculo por otros análogos aplicados al problema concreto de que se trate.

El empleo de este sistema automatizado permite un ahorro en la inversión de tiempo cuando se trate de pasar una reacción catalítica heterogénea de escala de laboratorio a escala de planta piloto, donde, muy probablemente, la reacción va a estar controlada por la difusión.

V. 1. GELIFICACION

Se observó que el tiempo de gelificación disminuía al aumentar tanto la concentración de ácido como la de silicato. Estos resultados, presentados en la figura 1, concuerdan con los de Okkerse (27), Alexander (58), que estudiaron la cinética del proceso de gelificación por diferentes métodos.

El empleo de sales de aluminio juntamente con el silicato, para la preparación de geles de sílice-alúmina, ha sido estudiado en cuanto a su posibilidad de preparación en una instalación semipiloto como la que se empleó en la preparación de geles de sílice.

A partir de los datos que se presentan es posible preparar dichos geles, que tratados a temperatura adecuada, dan lugar a catalizadores de sílice-alúmina de muchas aplicaciones, entre otras para craqueo del petróleo.

V. 2. PREPARACION DE SOPORTES

La planta piloto que se describió en II. 1. b, ha permitido la preparación de soportes esféricos de sílice, a diferentes tamaños.

Su funcionamiento, completamente satisfactorio, era sencillo, y de régimen continuo. Gracias a ella era posible fabricar, en una jornada, de 2 a 3 kg de hidrogel de sílice.

El efecto de la urea, empleada como aditivo al gel de sílice, en su etapa de preparación, es muy interesante. Empleando este compuesto, es posible modificar sensiblemente la textura del soporte de sílice, en cualquiera de sus variables, superficie específica, radio de poro y volumen de poro.

Un aumento del porcentaje de urea hace subir paralelamente el valor de S_g . Los radios de poro sufren un desplazamiento máximo, hacia radios mayores con respecto al soporte no modificado, al 5% de urea y mínimo al 35 y 50%. Unos contenidos iniciales del 10 y 20% provocan un desplazamiento del radio de poro intermedio entre el 5 y el 50%. El valor de S_g , en concordancia con los valores de radio de poro, máximos en toda la serie, se hace mínimo para un 5% de urea.

La explicación que se da a este hecho es la posible intervención de los grupos $-NH_2$ de la urea en la propagación de la reacción de condensación. Es factible que la urea forme enlaces con los grupos $-OH$ de la sílice, colocándose, en el proceso de condensación, en el espacio que debería ocupar un grupo $-OH$ para dar lugar a la formación de agua. De este modo la cantidad de urea que puede combinarse a los grupos $-OH$ estaría compitiendo con el proceso de condensación propio de la sílice, y habría un máximo de porcentaje de urea que sería el aceptado por la estructura del gel y que competiría en la reacción de condensación.

Porcentajes mayores de urea lo único que harían sería ocluirse en el gel de sílice, de un modo meramente físico.

Se formarían así dos tipos de porosidades. Una la procedente de la urea enlazada a los $-OH$ de la sílice, y otra la procedente

de los volúmenes ocupados por la urea, simplemente por su presencia.

Posteriormente, en la etapa de lavado del gel, esta urea, no ligada a la sílice, sería eliminada, dejando los huecos que ocupaba y pudiendo, por tanto, proseguir la reacción de condensación de nuevo, pero con la estructura básica del hidrogel ya diferente al gel sin urea. Los poros se harían mayores.

La urea combinada a la estructura de la sílice sería eliminada por el tratamiento térmico a temperaturas inferiores a 300°C. Por tanto, cuando se crean estos huecos "extra", la textura de la sílice ya está más afianzada, si bien se encuentra condicionada por la presencia anterior de la urea. Los poros creados serían mayores que los creados por la urea no ligada, al encontrarse el proceso de condensación ya muy avanzado.

El cambio de número de coordinación del silicio, de 4 a 6, en el proceso de gelificación, indicado por algunos autores (27), quizás permite aceptar los enlaces con la urea que aquí se sugieren.

En definitiva queda claro que el empleo de este aditivo permite modificar sensiblemente la textura del soporte.

El efecto de la temperatura sobre la textura del soporte es general para todos los catalizadores estudiados. Un aumento de temperatura, por debajo de 500°, ocasiona un aumento paralelo de S_g . En las

proximidades de 500°C se obtiene un máximo de S_g y, a partir de 500°C, S_g disminuye al crecer la temperatura.

Los volúmenes de poro disminuyen, y los poros a partir de una cierta temperatura, próxima también a 500°C, van ensanchándose.

Se crean poros grandes a expensas de los estrechos. Las distribuciones de radios de poro se hacen anchas cuando la temperatura de tratamiento sube, y el volumen de poro contenido en los poros pequeños, se reparte en los de mayor tamaño, pero con un gran descenso del valor que tenía V_g a temperaturas bajas.

V. 3. PREPARACION DE CATALIZADORES

El primer problema a discutir es el de la impregnación.

En primer lugar, aparece que el peso de fase activa que se deposita sobre el soporte, depende de la superficie específica de éste. En la figura 61 se representa este efecto.

Teniendo en cuenta que la variación de la superficie, en el caso que se presenta, ha sido originada exclusivamente por tratamiento térmico, cabe pensar que el número de centros superficiales de alta energía es mayor a temperaturas altas que a bajas, precisamente por la

mayor eliminación de agua que se produce a esas temperaturas. La superficie está más activada, y su poder adsorbente con respecto a la sal es superior, lo cual hace que ésta se deposite en mayor cantidad.

Quizás la estructura química de la sílice, en cuanto a la presencia de grupos -OH superficiales, que dependen fuertemente de la temperatura de tratamiento, inflencie la capacidad de adsorción de la sal impregnante. Dado que la superficie específica también se ve afectada de un modo paralelo por dicha temperatura, es posible que la figura 61 relacione de un modo indirecto, a través del valor de S_g , el efecto de la interacción química, en la impregnación, entre el soporte y la solución impregnante.

En cuanto al tratamiento térmico de los soportes ya impregnados para dar lugar a la especie activa, en el presente caso óxidos de metales, la experiencia adquirida aconseja que se haga a velocidades de calentamiento lentas.

Ello es debido a que el proceso de descomposición de la sal impregnada es la pirólisis, una producción excesiva de gases en corto tiempo, provocada por un calentamiento rápido, da lugar a que la perla porosa, el catalizador, salte en pedazos. La salida de los gases a la atmósfera se hace a través de una fina red de poros y puede estar fuertemente limitada por difusión, creándose un exceso de presión en el interior del catalizador, que hace que éste se rompa.

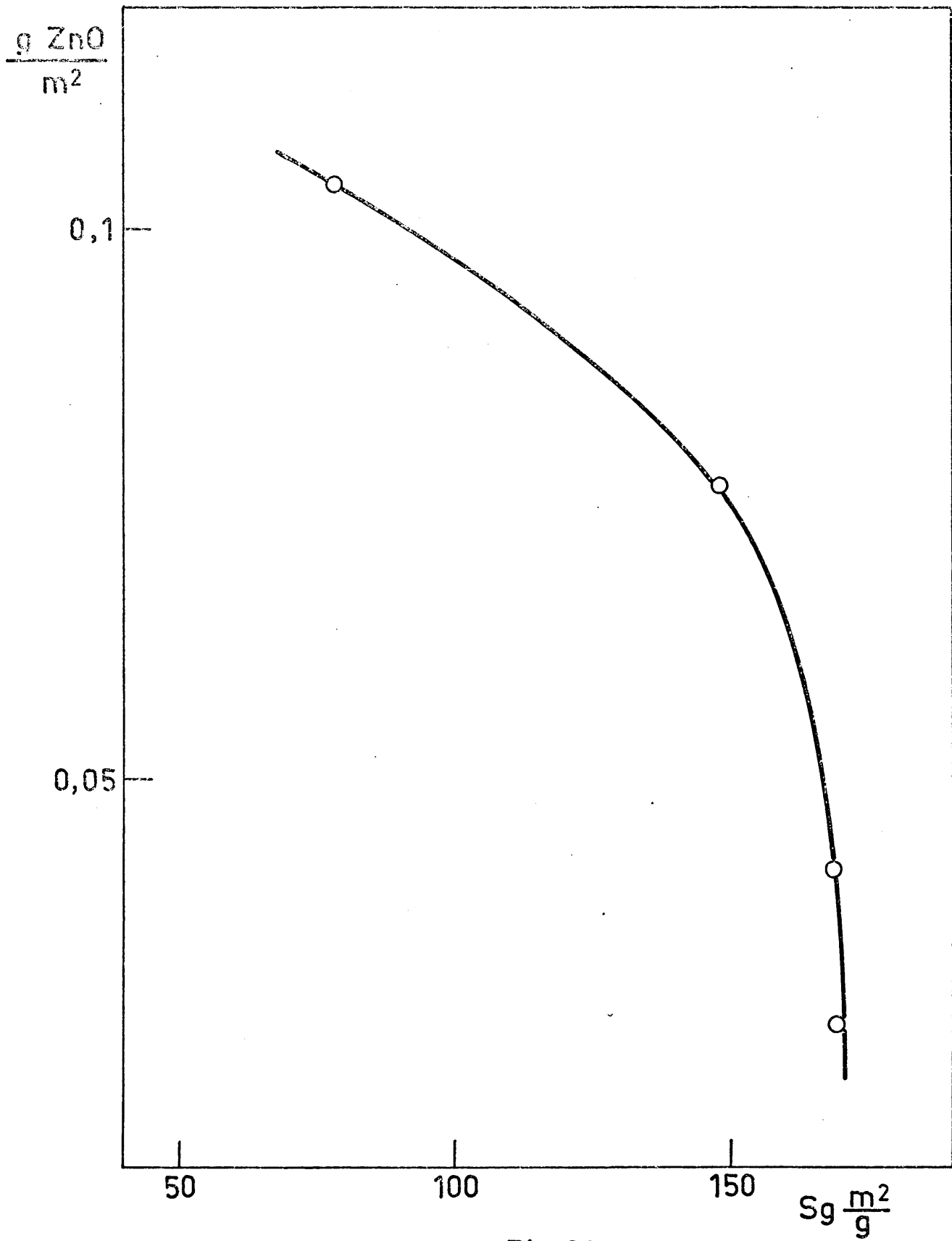


Fig. 61

Un segundo aspecto a considerar es la homogeneidad de distribución de fase activa sobre el soporte. Este objetivo ha sido plenamente alcanzado, como lo demuestran los resultados de los análisis con microsonda de rayos X. La homogeneidad superficial del catalizador es un prerrequisito imprescindible para cualquier aplicación de las teorías de difusión a los datos cinéticos (59). El método de impregnación empleado parece ser adecuado para alcanzar este objetivo.

Hay que destacar la novedad de utilización de la técnica de fluorescencia de rayos X para este tipo de trabajos.

V. 4. CATALIZADORES DE OXIDO DE CROMO/SILICE

En cuanto a la preparación de este catalizador, ya en el apartado II. 2. b, se discutió su complejidad, en cuanto a la interacción química, muy acusada, entre el soporte de sílice y el óxido de cromo.

Los problemas principales se debían al cambio del estado de oxidación del cromo en función de variables tales como concentración respecto al soporte, grado de dispersión en el mismo, y cristalinidad, que vienen todas ellas condicionadas de un modo u otro por la textura de dicho soporte.

Si en el presente estudio, uno de los parámetros a variar es la textura del soporte, parece evidente que no es adecuado emplear

un catalizador, que varíe sus características químicas en función de esa textura.

Más aún, la falta de reproducibilidad de preparación fué un problema que solo se solucionó, y no definitivamente, en el caso del catalizador denominado CATAM y en los obtenidos por impregnación del soporte con trióxido de cromo a altas concentraciones.

En el primer caso era evidente la formación de un compuesto químico diferente al soporte y a la fase activa, hecho que no era conveniente. Se supuso que se había obtenido un silicato superficial de cromo.

En cuanto a su comportamiento catalítico, los problemas que presentó este catalizador se pueden resumir así: el estado de valencia del catalizador variaba por la presencia de hidrógeno en el reactor, ya que por otra parte es uno de los productos de reacción. Por tanto, el alcanzar el régimen estacionario exigía a veces superar períodos de inducción de hasta 3 horas para realizar cada experimento cinético. Como final, y ello hubiese sido condición suficiente para rechazarlo, hay que destacar que de las dos reacciones simultáneas que eran precisas para este trabajo, prácticamente sólo catalizaba la reacción de deshidratación del 2-propanol.

El catalizador de preparación reproducible, obtenido a partir de trióxido de cromo, presentaba problemas principalmente de

actividad catalítica. Los valores de conversión para la deshidrogenación, eran muy bajos y su actividad deshidratante era prácticamente nula. Los periodos de inducción a veces eran muy largos y la reproducibilidad de los datos cinéticos muy mala.

Finalmente, se envenenaba rápidamente en presencia de los productos de reacción, disminuyendo su actividad catalítica aproximadamente a la mitad al cabo de ocho horas. Su regeneración no se conseguía completamente.

Como se deduce de lo expuesto, el óxido de cromo no es el catalizador adecuado para este trabajo.

Los periodos de inducción de estos catalizadores, tal y como se presentan por ejemplo en los experimentos A-1 al A-4 del CATAM, se podrían explicar por el siguiente mecanismo:

El catalizador inicialmente favorece la reacción de deshidrogenación. El hidrógeno producido va reduciendo paulatinamente la superficie, altamente oxidada, del catalizador consiguiendo llevar el cromo a un estado más bajo de oxidación.

Los ensayos de reducción con hidrógeno efectuados, cambiaban el color de amarillo a verde, lo cual parece confirmar esta hipótesis.

El compuesto de cromo presente en el CATAM, además de su carácter netamente deshidrogenante, presentaba una fuerte acti-

vidad deshidratante, que sólo aparecía después del periodo de inducción, es decir, con el catalizador reducido y en presencia de hidrógeno. En esas condiciones la reacción de deshidrogenación estaba fuertemente inhibida respecto a su valor inicial.

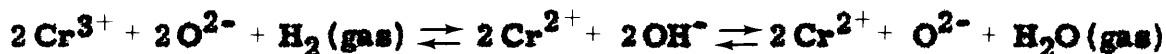
Midiendo la adsorción de H_2 y O_2 sobre óxido de cromo a $500^\circ C$, Weller y Voltz (60) llegaron a la conclusión de que al reducir el catalizador se forman probablemente iones Cr^{2+} , que podrían jugar el papel de centros activos.

Van Reijen y colaboradores (37) estudiando catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina y sílice, con diferentes tratamientos oxidantes y reductores, observan, con la alúmina como soporte, diferentes estados de valencia del cromo, en solución sólida con el soporte, además de cromo hexavalente no disuelto y óxido de cromo trivalente en pequeños cristales sobre la superficie, que pasan a Cr^{6+} al oxidar con O_2 .

Los catalizadores reducidos, en presencia de agua, dan lugar a la aparición de Cr^{3+} superficial.

Con el cromo soportado sobre sílice, en cambio, dichos autores informan que no parece dar lugar a soluciones sólidas con el soporte, aunque no presentan evidencia para ello. Indican que los iones Cr^{2+} son los responsables de la actividad deshidrogenante del óxido de cromo.

El mecanismo de aparición de estos centros activos viene condicionado por el equilibrio:



Se ha de tener en cuenta, además, que sólo a presiones muy bajas de agua el Cr^{2+} es estable con respecto al Cr^{3+} .

Aceptando este mecanismo como posible para el CATAM, podemos suponer que el cromo inicialmente posee valencia 6. En este estado de oxidación da lugar únicamente a la reacción de deshidrogenación. El H_2 reduce los iones cromo del catalizador al estado 3 en una primera etapa y según el mecanismo descrito prosigue esta reducción formándose Cr^{2+} y $-\text{OH}$ superficiales, que estarían en equilibrio con centros O^{2-} . Estos centros darían lugar a la formación de propileno. El agua procedente de esta reacción desplazaría el equilibrio antes descrito hacia la izquierda creando nuevos centros O^{2-} e inhibiendo la aparición de Cr^{2+} . Este desplazamiento, como es lógico, da lugar a producción H_2 que, a su vez, favorece de nuevo la formación Cr^{2+} .

Se llega así a un equilibrio donde el agua inhibe la reacción de deshidrogenación y favorece la de deshidratación, y el H_2 , por dar lugar a centros Cr^{2+} y O^{2-} , favorece las dos.

En el CATAM puede darse un mecanismo análogo a éste, correspondiendo el periodo de inducción a la oxidación del catalizador,

que ha de progresar en toda la masa del mismo, de Cr^{6+} a Cr^{3+} , y posteriormente a la obtención del equilibrio descrito. Esto podría explicar el aumento gradual de la formación de propileno y el descenso paralelo de la de acetona con el curso de la reacción.

El mecanismo de actuación del óxido de cromo obtenido por impregnación con trióxido de cromo puede suponerse el normal del óxido sin soportar interpretado por otros autores (61).

El descenso de la actividad catalítica de este catalizador a 410°C puede ser debido a un cambio del tipo de semiconductividad de p a n. Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción, produciéndose más hidrógeno, cuando la presión de H_2 llega a un valor crítico, se produce este cambio que origina un descenso en la actividad del catalizador. Esta hipótesis se ha hecho a la vista del trabajo de García de la Banda con Cr_2O_3 sin soportar y la misma reacción de deshidrogenación del 2-propanol (62).

Este máximo de la velocidad de deshidrogenación a 410°C ha sido observado por Kuriacose y Daniel en catalizadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la misma reacción, (63).

Por último, los valores hallados para las energías de activación del CATAM y el $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ V indican que el primero es un compuesto químico diferente del Cr_2O_3 sin soportar, y el segundo, en cambio, parece ser un compuesto análogo, ya que los valores de estas

energías fueron de 6, 9 y 30, 2 Kcal/mol, respectivamente, que pueden ser comparadas con el valor de 32 Kcal/mol determinado por López Agudo (61).

V. 5. CATALIZADORES DE OXIDO DE CINC/SILICE

Estos catalizadores demostraron en todo momento ser aptos para el presente estudio. Considerando inicialmente el aspecto estructural de los catalizadores, en la figura 62 se presenta la variación de los radios equivalentes (*) de los mismos en función de la temperatura de tratamiento de soporte.

En la misma se puede ver esta variación para el soporte sin impregnar.

Se observa un ligero desplazamiento de radios de poro cuando se impregna el soporte.

Estos datos puramente cualitativos, indican que los catalizadores de ZnO/SIU85 poseen poros cuyo radio enlaza con los valores superiores de los del ZnO/SI8 y se desplaza a radios mayores.

(*) Obtenido a partir de S_{gBET} y V_p medido por He-Hg. por la relación $\bar{r} = 2V_p/S_g$.

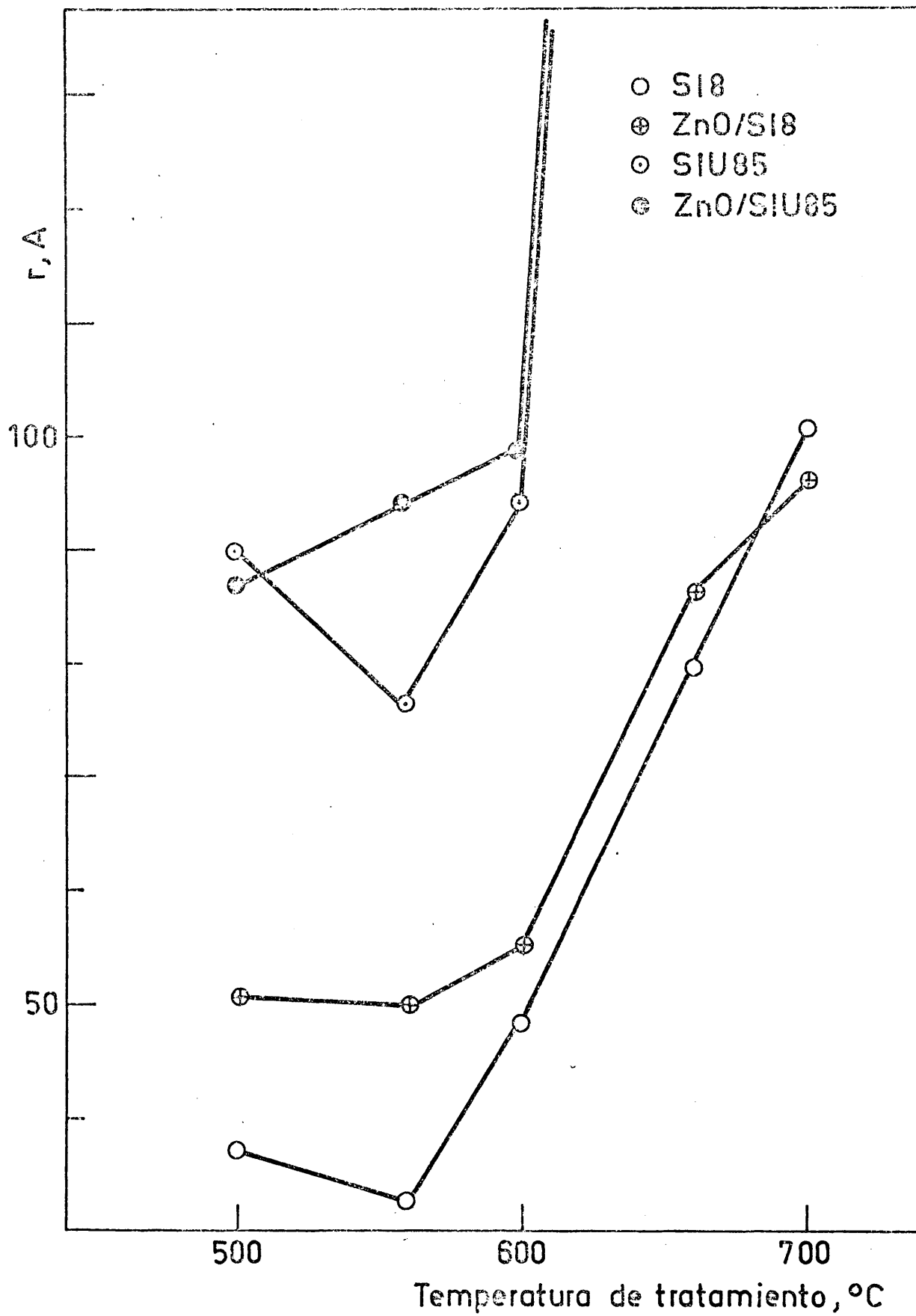


Fig. 62

Con esto se obtiene una amplia gama de radios de poro, muy interesante para los trabajos de difusión en catalizadores porosos.

Respecto a las técnicas empleadas, las de adsorción de N_2 fueron las que ofrecieron mayor grado de fiabilidad.

Hay que destacar que los datos de penetración de mercurio, si bien no eran completos para muestras con microporosidad, fueron de gran utilidad para todas las demás.

Las distribuciones de volumen de poro obtenidas por adsorción de nitrógeno y por porosimetría de mercurio eran concordantes en la zona de solapamiento de ambas técnicas.

Por último, la picnometría helio-mercurio, proporcionó datos de valor de ρ_p de gran fiabilidad. Los datos de volumen de poro presentados en las tablas VIII y IX quizás no son los reales, pero son válidos a efectos de comparación cualitativa.

Los datos de volumen de poro hallados por adsorción de nitrógeno son de mayor garantía, y finalmente los de porosimetría sólo son utilizables en el caso de que el área total de la muestra sea accesible al mercurio a la presión de 2.000 kg/cm^2 , máxima alcanzable por el porosímetro utilizado.

Se ha de destacar la importancia de la automatización de la determinación de la estructura física de los soportes y catalizadores, mediante el empleo de ordenadores electrónicos.

V. 6. EXPERIMENTOS CINÉTICOS INICIALES. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y ORDEN DE REACCIÓN APARENTE

Se prescinde de añadir algún comentario más sobre los catalizadores de óxido de cromo/silice. De ahora en adelante, todo lo que se exponga se referirá exclusivamente a catalizadores de óxido de cinc.

Englobamos en este apartado los ensayos exploratorios y los experimentos destinados a la determinación de las zonas de control no limitado por difusión.

En los ensayos exploratorios se comprobó definitivamente la bondad del catalizador de ZnO/SiO_2 .

Los ensayos realizados a diferentes flujos y diferente peso de catalizador, definen claramente qué zona de flujos y pesos de catalizador no está afectada ni por difusión externa ni por difusión interparticular.

Utilizando catalizadores de diferente granulometría, se puede decir para qué tamaños de grano tampoco hay difusión intraparticular.

Trabajando en las condiciones que se deducen de estos experimentos, que ya se detallaron en el apartado IV. 2. c, se pueden determinar velocidades de reacción que permiten la obtención de la

energía y orden de reacción aparentes no influenciados por efecto alguno de difusión.

De los resultados obtenidos se puede afirmar, compartiendo la opinión de Germain (57) que toda la medida de actividad realizada con catalizadores de tamaño superior a algunas décimas de milímetro, y con mayor razón, con pastillas de tamaño superior, es prácticamente inutilizable desde un punto de vista teórico.

Las energías de activación calculadas en esas condiciones han de ser muy inferiores a las del proceso de superficie.

De los datos cinéticos hallados en este trabajo se ha obtenido el valor de 31,2 Kcal/mol para la energía aparente de activación de la reacción de deshidrogenación del 2-propanol y el de 28,3 Kcal/mol para la deshidratación, sobre ZnO/SiO₂.

En el trabajo de Germain últimamente citado, obtienen un valor de 35 Kcal/mol para la energía de activación de la reacción de deshidrogenación del 2-propanol sobre ZnO sin soportar. Lokras y colaboradores (64) calculan teóricamente el valor de dicha energía para reacción de deshidratación sobre óxido de cinc y obtienen 20,8 Kcal/mol.

Comparando estas cifras con los valores aquí presentados, parece acertado suponer que el ZnO soportado en sílice a efectos catalíticos debe comportarse, desde un punto de vista químico, como el óxi-

do no soportado. La concordancia entre las energías de activación aquí obtenidas y las de estos autores parece indicarlo así.

V. 7. TEORIA DE THIELE-WHEELER. VELOCIDADES DE REACCION EN CATALIZADORES POROSOS

Los estudios iniciales de Thiele (8) sobre el efecto del tamaño de partícula en la actividad de catalizadores porosos y los excelentes trabajos de Wheeler (11, 12), ampliando estas ideas y dando cuerpo de teoría a los fundamentos allí presentados, permiten destacar a estos dos autores entre todos los que han trabajado en este campo, y seleccionarlos para dar su nombre a las teorías de difusión y reacción simultáneas en catalizadores porosos. Estos trabajos, se han visto hoy día elevados a un alto grado de elaboración teórica.

No se va a hacer aquí una exposición detallada de estas teorías. En la Introducción se dieron citas suficientes para acceder a estos trabajos y a otros posteriores que presentan un mayor grado de refinamiento. Solamente se hará una breve revisión de los conceptos y resultados más importantes.

Uno de estos resultados, es una descripción cuantitativa de los factores que determinan el grado o factor de efectividad de un catalizador poroso.

El factor de efectividad de un catalizador, η , se define como la relación entre la velocidad de reacción real y la que tendría ese catalizador si toda su superficie, tanto externa como interna, estuviera expuesta al reactante en iguales condiciones de concentración y temperatura, que las existentes en la superficie del mismo.

La aportación principal de las teorías generales de difusión, es el intentar representar con ecuaciones matemáticas, a partir de un modelo teórico, más o menos simplificado, los procesos simultáneos de transferencia de materia y reacción química que tienen lugar cuando los reactantes y productos se difunden por el interior de la estructura porosa del catalizador.

La teoría ha sido desarrollada inicialmente para casos sencillos de geometría de partícula y reacción química. Uno de estos casos es el de reacción isoterma en partículas esféricas de catalizadores.

Consideremos una partícula esférica de catalizador, de radio R y de ella seleccionemos una capa esférica de espesor dr y radio r . Se supone que todos los complicados fenómenos de transporte de materia se pueden incluir en un coeficiente global efectivo de difusión, D_{ef} , prescindiendo de distinguir entre la influencia de los diferentes mecanismos de transporte. Se supone, a estos efectos, que no

hay efectos relevantes originados por cambio de volumen debido a la reacción dentro de la estructura porosa.

En este esquema, los reactantes son transportados a esa capa esférica por difusión y consumidos allí por reacción química.

Un balance de materias en la capa mencionada, una vez alcanzado el régimen estacionario, que no se hará aquí (*), daría lugar a la obtención de la ecuación diferencial general:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2dc}{rdr} = \frac{S_v k_s c^m}{D_{ef}}$$

que describe este tipo de procesos (**).

Conviene definir un módulo adimensional, el módulo de Thiele, (Φ_s) cuya expresión es:

$$\Phi_s = R \sqrt{\frac{S_v k_s c_s^{m-1}}{D_{ef}}} = R \sqrt{\frac{k_v c_s^{m-1}}{D_{ef}}}$$

que engloba el radio de partícula R, la concentración externa de reactante c_s , constantes cinéticas k_s y k_v y texturales del catalizador, S_v , el coeficiente de difusión D_{ef} y el orden de reacción m.

(*) Consultense referencias 14, 15 y 16.

(**) Véase lista de símbolos al final del capítulo.

Si el orden es 1 la ecuación de diferencial anterior se puede escribir:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = \frac{\Phi_s^2}{R^2} c$$

La resolución de esta ecuación diferencial conduce a dos fórmulas útiles:

$$c = \frac{c_s R \operatorname{senh} \left(\Phi_s \frac{r}{R} \right)}{r \operatorname{senh} \Phi_s} \quad (a)$$

que describe el perfil de concentración dentro de la esfera del catalizador, y que, como se deduce de la fórmula, sólo depende del módulo $(\Phi)_s$ y la distancia reducida r/R_0 :

$$\eta = \frac{3}{\Phi_s} \left(\frac{1}{\operatorname{tgh} \Phi_s} - \frac{1}{\Phi_s} \right) \quad (b)$$

que nos permite obtener el factor de efectividad de un catalizador en función del módulo de Thiele.

Esta última relación teórica es de gran importancia por las aplicaciones prácticas que tiene, como se verá más adelante.

En la figura 63 se presenta la curva teórica que se obtiene al representar η para diferentes valores de Φ , en el caso de un catalizador esférico y orden de reacción la unidad.

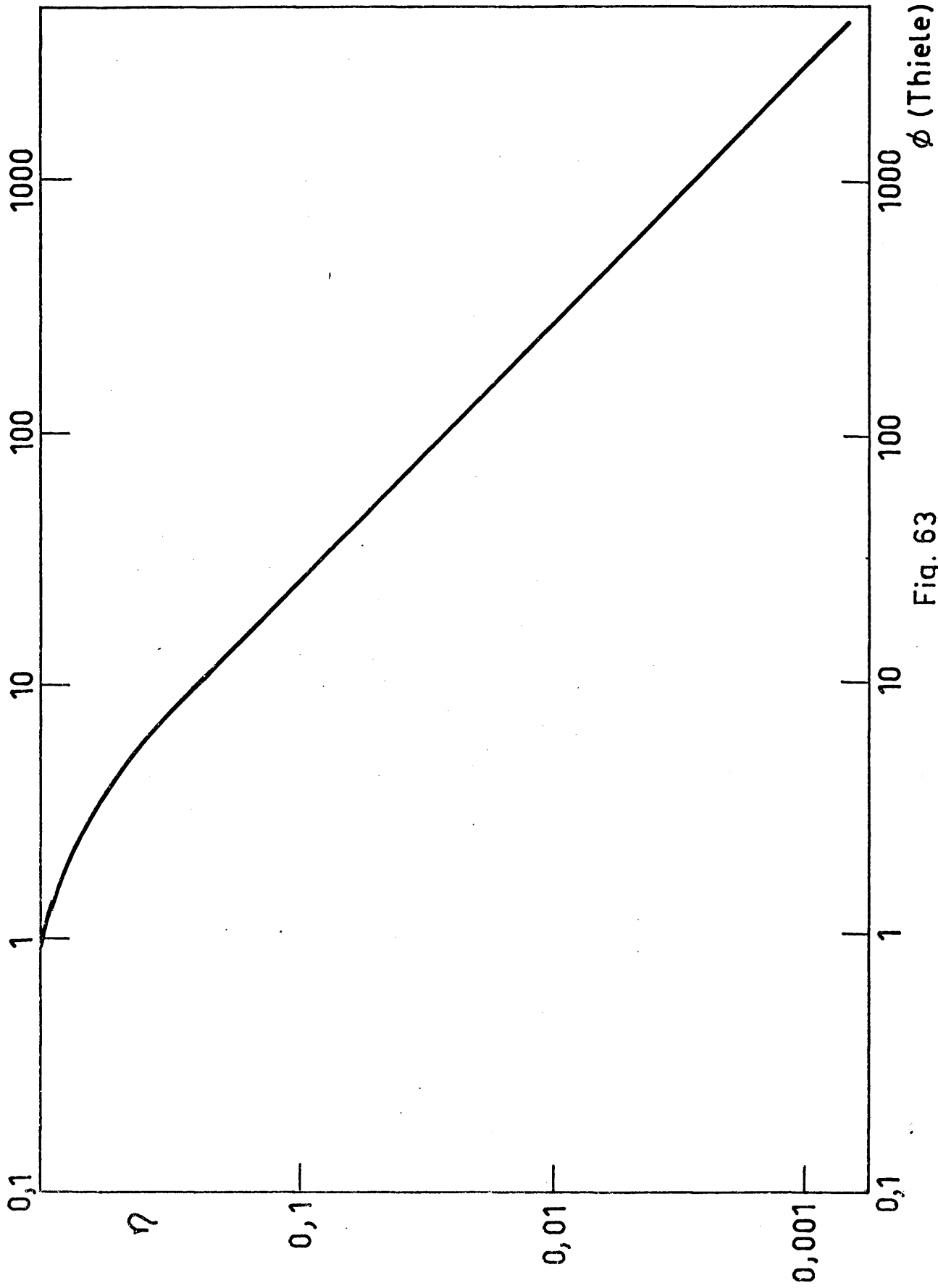


Fig. 63

Las conclusiones inmediatas de estos resultados muestran que el empleo de tamaños pequeños de catalizador será más efectivo que la utilización de pastillas grandes. Los catalizadores muy activos tendrán factores de efectividad bajos y no emplearán más que una fina capa exterior en su actuación en el reactor catalítico.

Expresiones que relacionan η con Φ análoga a ésta, se pueden obtener por el mismo tipo de razonamiento que al que aquí se ha hecho referencia, en función de diferentes variables, como son orden de reacción, geometría del catalizador, cambio de volumen en la reacción, etc.

Otros resultados de gran importancia que se obtienen de la aplicación de esta teoría, como son la variación del orden de reacción y de la energía aparente de activación por efecto de la difusión, se verán con detalle, aplicadas al sistema catalítico que aquí se estudia, con el catalizador ZnO/SiS 500.

A pesar de que sería interesante exponer aquí el desarrollo de la teoría general de difusión para obtener cada una de las predicciones teóricas que se utilizan posteriormente en este trabajo, por razones de espacio se remite a (13) donde se detalla el fundamento de las ecuaciones que se emplearán a continuación.

V. 8. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA SOBRE LOS PARAMETROS CINETICOS DE LA DESHIDROGENACION DEL 2-PROPANOL

Se expone aquí la aplicación práctica de las teorías de difusión a un problema concreto: la reacción de deshidrogenación del 2-propanol sobre óxido de cinc soportado en sílice.

Con el mismo catalizador, variando únicamente el tamaño de partícula, se obtendrán los resultados predichos por la teoría de Thiele-Wheeler, y se compararán con los experimentos presentados en el capítulo IV.

Los datos experimentales necesarios y los tamaños de grano estudiados son los que se presentan en la tabla XIII.

Habida cuenta que estos datos se han obtenido gráficamente de las figuras 54 y 55, para detectar posibles errores debidos a la dispersión de los valores experimentales, ha parecido conveniente relacionar las velocidades específicas a las presiones parciales de reactante diferentes, 500 y 550 mm de mercurio, y efectuar con ellas, a la vez, todos los cálculos.

T A B L A X I I I

Nº	Tamaño de partícula, mm (*)	R, cm	V _{g'} (**) 500 mm	V _g (**) 550 mm
1	0,074	0,0025	15.250	13.000
2	0,115	0,000575	--	--
3	0,151	0,0075	--	--
4	0,338	0,0169	12.700	11.150
5	0,6	0,03	8.100	7.200
6	3,21	0,16	1.020	920
7	3,84	0,1925	595	540

(*) Se toma este valor como el máximo del pico gaussiano correspondiente a la posible distribución de finos.

(***) Datos sobre la reacción de deshidrogenación sobre el ZnO/SiS 500 cuya $\rho_p = 1,147$ g/ml.

V. 8. a. Cálculo de los factores de efectividad

Las ecuaciones cinéticas de una reacción a dos tamaños de partícula de catalizador se pueden escribir así:

$$V_{g'} \rho_p = k_v c^m \eta'$$

$$V_g \rho_p = k_v c^m \eta$$

de ellas es fácil deducir la relación de factores de efectividad:

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{V_g}{V_{g'}}$$

Si tenemos en cuenta la figura 53 que nos indica la ausencia de efectos de difusión en poros para el tamaño de partícula 0,074 mm, parece aceptable dar al factor de efectividad a ese tamaño el valor 1. Con esta base es posible calcular los diferentes η para el resto de los tamaños, por la relación anterior, obteniéndose los siguientes valores:

<u>Nº</u>	<u>η_{500}</u>	<u>η_{550}</u>
1	1	1
4	0,833	0,8577
5	0,5319	0,5538
6	0,0669	0,0708
7	0,039	0,0415

V. 8. b. Cálculo de los módulos de Thiele

Como se ha dicho anteriormente, una expresión del módulo de Thiele es:

$$\Phi = R \sqrt{\frac{k_v c^{m-1}}{D_{ef}}}$$

Si suponemos orden 1, la fórmula anterior se simplifica. Esta imposición se acerca tanto más a la realidad cuanto mayor es el tamaño de grano, como se ve en IV. 2. f.

Tomando como base el tamaño de 0,6 mm, en el cual el orden de reacción es 1,1, se halla ϕ a partir de η por un método de aproximaciones sucesivas.

El módulo ϕ , a dos tamaños de partícula diferentes, 1 y 2, guarda la relación:

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

como se deduce fácilmente de su definición

Empleando esta relación se pueden hallar los módulos de Thiele para el resto de los tamaños. Los resultados se pueden ver en la tabla XIV.

T A B L A X I V

Nº	R, cm	R1/R5	ϕ_{500}	ϕ_{550}
1	0,0025	0,0833	0,34	0,36
2	0,00575	0,1916	0,78	0,83
3	0,0075	0,2516	1,03	1,1
4	0,0169	0,563	2,3	2,4
5*	0,03	1	4,1	4,3
6	0,16	5,35	21,9	23,2
7	0,1915	6,38	26,2	27,7

* Tomado como base para el cálculo.

Se observa que no hay excesiva discrepancia entre los módulos hallados a cada presión parcial estudiada, lo cual confirma la bondad de los datos experimentales.

Este método empleado para el cálculo de ϕ es análogo al utilizado por Weiss y Swegler (65).

V. 8. c. Aplicación de los valores de η y ϕ al cálculo teórico de la energía de activación y el orden de reacción

De acuerdo con el trabajo de Weiss y Prater (13), se puede predecir la energía de activación y el orden de reacción en función de η y ϕ , tomando como base datos experimentales sin efecto constante de la difusión, de acuerdo con las ecuaciones:

$$\frac{E_{A \text{ DIF}}}{E_A} = 1 + \frac{1}{2} \frac{d \ln \phi}{d \ln \eta} \text{ y } m_{\text{DIF}} = m + \left(\frac{m-1}{2}\right) \frac{d \ln \eta}{d \ln \phi}$$

Los valores de $\frac{d \ln \eta}{d \ln \phi}$ se pueden obtener de curvas teóricas tabuladas, para los diferentes tipos de reacción, geometría del catalizador, etc, considerados en función de η .

En la figura 64 presentamos una gráfica de este tipo y los puntos que se emplearon en este estudio.

S18 500
 $T_R = 4,00^\circ\text{C}$
-H₂

P_p
○ 500 torr
⊙ 550 "

η

1,0

0,5

0,2

0,4

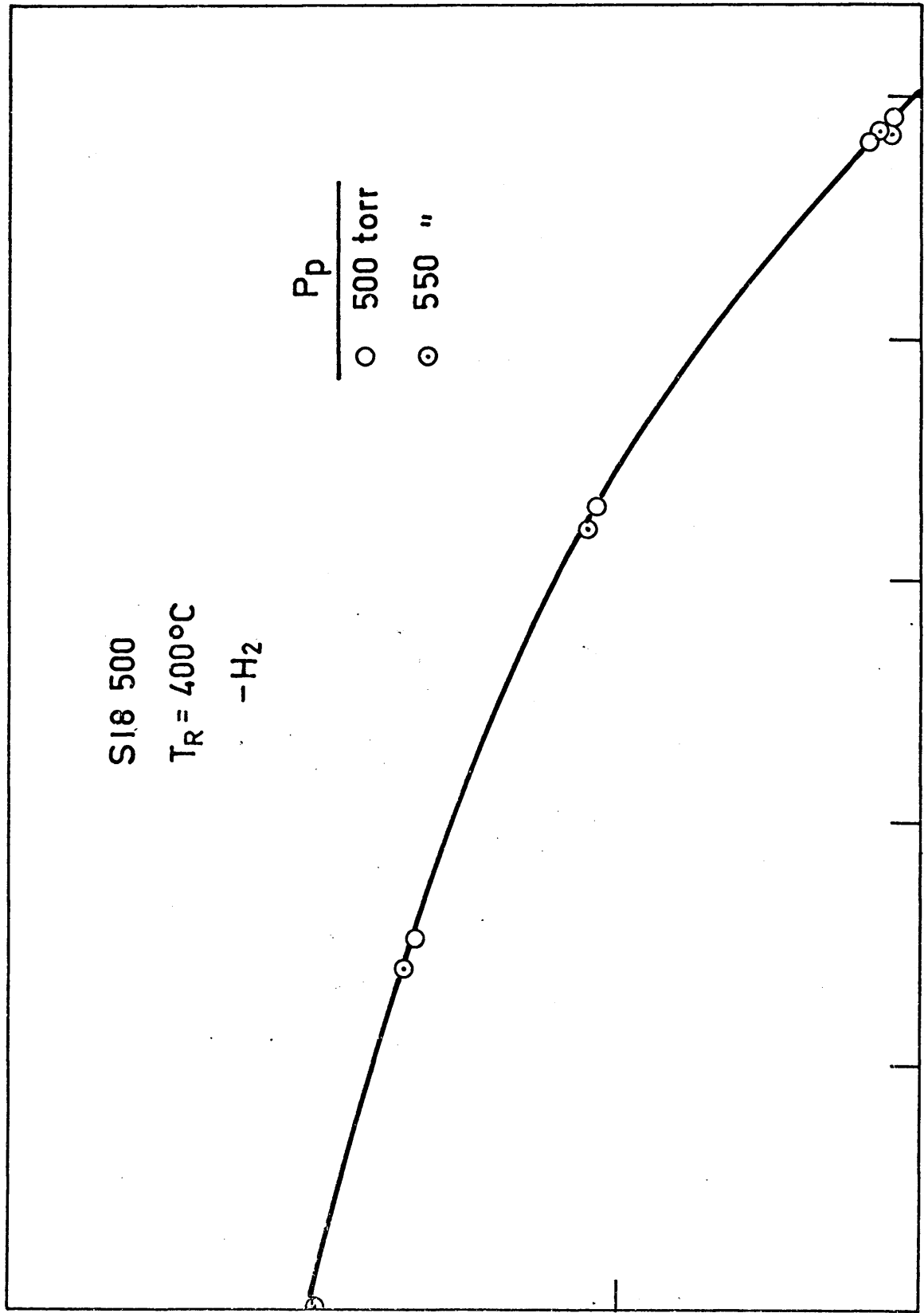
0,6

0,8

1,0

$-\frac{d \ln \eta}{d \ln \phi}$

Fig. 64



Los resultados teóricos que se obtienen a las dos presiones consideradas se exponen en la tabla XV, junto a los obtenidos experimentalmente.

Para resaltar el efecto del control por difusión, en la figura 65 se presenta la variación teórica de la energía de activación frente a ϕ y al tamaño de grano del catalizador, que en definitiva guardan una relación estrecha.

En la figura 66 se presenta una variación análoga para el orden de reacción.

En la figura 67 se ve cómo la pendiente de las representaciones de Arrhenius se desplaza al aumentar el tamaño de partícula del catalizador.

Finalmente, en la figura 68 se presentan los valores de η , y los ϕ correspondientes, frente al tamaño de grano del cual proceden, para la reacción de deshidrogenación del 2-propanol.

De los resultados expuestos se pueden sacar las conclusiones que se indican en el apartado siguiente.

V. 8. d. Conclusiones provisionales

1) La presión parcial no afecta sensiblemente a la obtención de las variables teóricas, lo que avala la calidad de los datos experimentales.

T A B L A X V

Nº	P p, torr	R, cm	$\frac{d \ln}{-d \ln}$	Valores calculados		Valores experimentales		
				m (DM)	EA (DM) Kcal/mol	m (DIF)	EA (DIF) Kcal/mol	
1	500	0,0025	0	1,37	31,2	1,37	31,2	1,368
2	500	0,00575	-	--	--	1,37	31,2	--
3	500	0,0075	-	--	--	1,36	30,2	--
4	500	0,0169	0,857	1,31	26,8	1,28	24	--
5	500	0,03	0,554	1,25	21,1	1,22	19	1,25
6	500	0,16	0,071	1,19	16,1	1,21	17,6	1,1
7	500	0,1915	0,041	1,18	15,9	1,19	15,9	--
1	550	0,0025	0	1,37	31,2			
2	550	0,00575	-	--	--			
3	550	0,0075	-	--	--			
4.	550	0,0169	0,833	1,31	26,4			
5	550	0,03	0,532	1,25	20,9			
6	550	0,16	0,669	1,19	16,1			
7	550	0,1915	0,039	1,18	15,9			

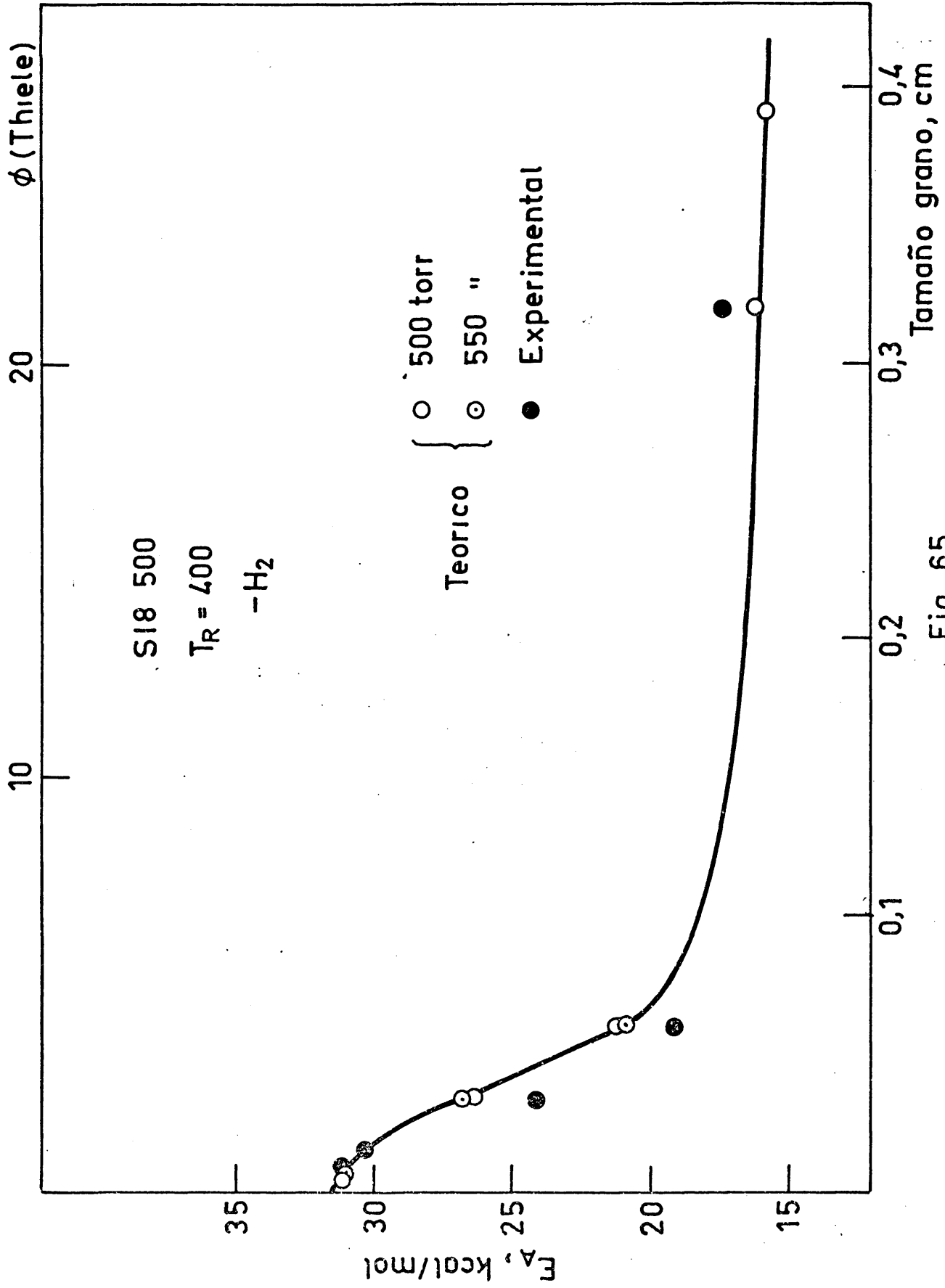


Fig. 65

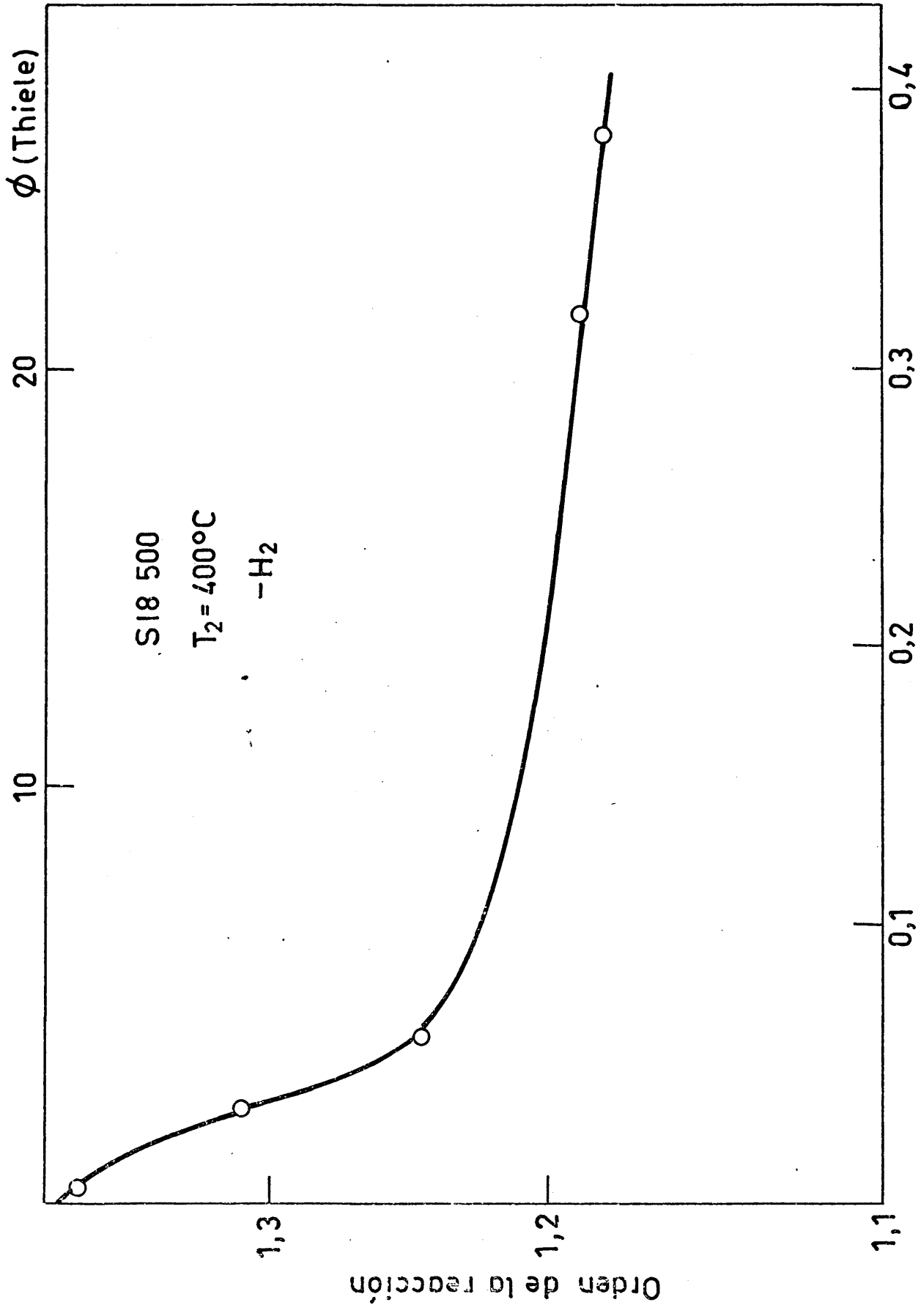


Fig. 66 Tamaño grano, cm

S18 500
 $T_R = 400^\circ\text{C}$
-H₂

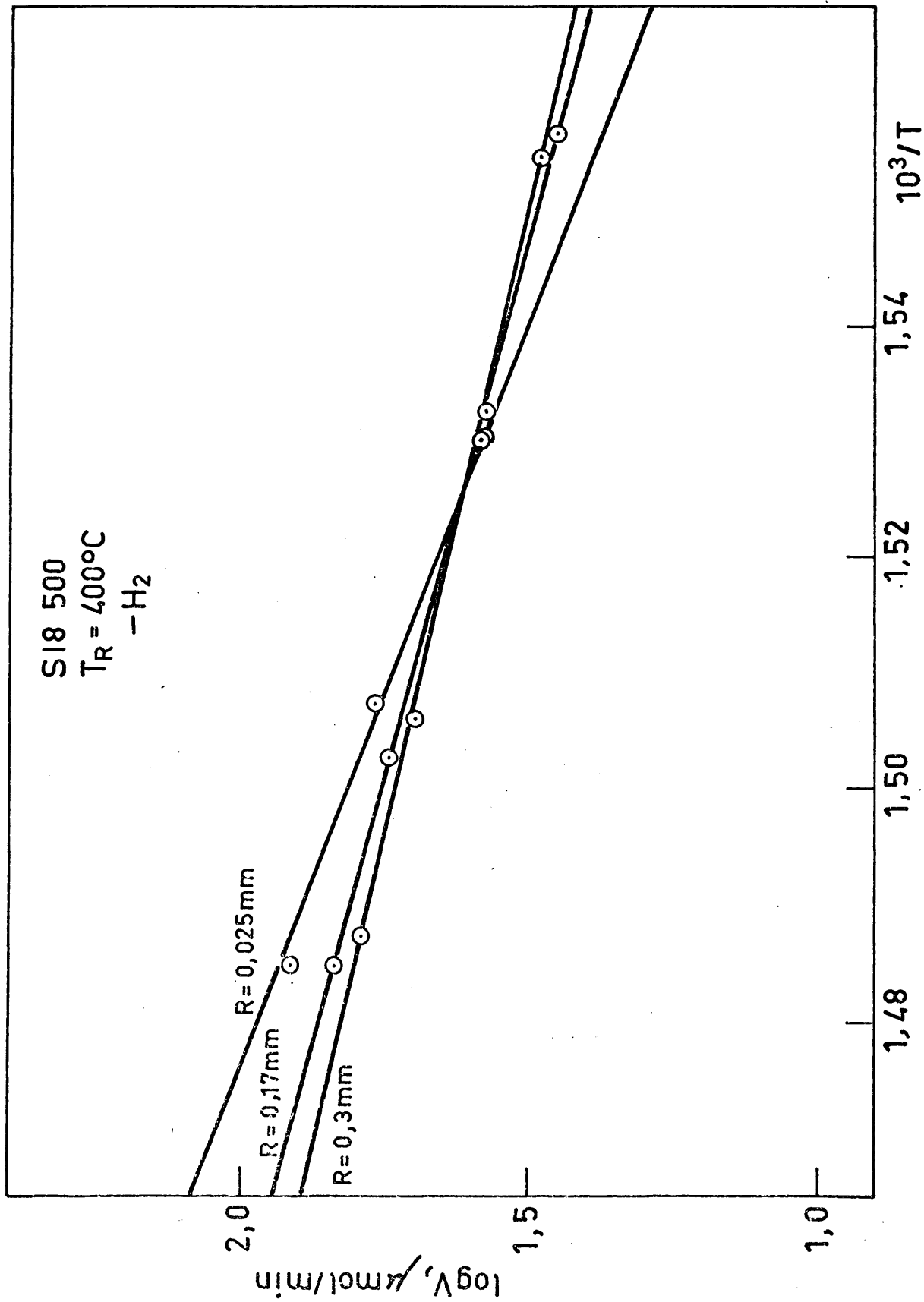


Fig. 67

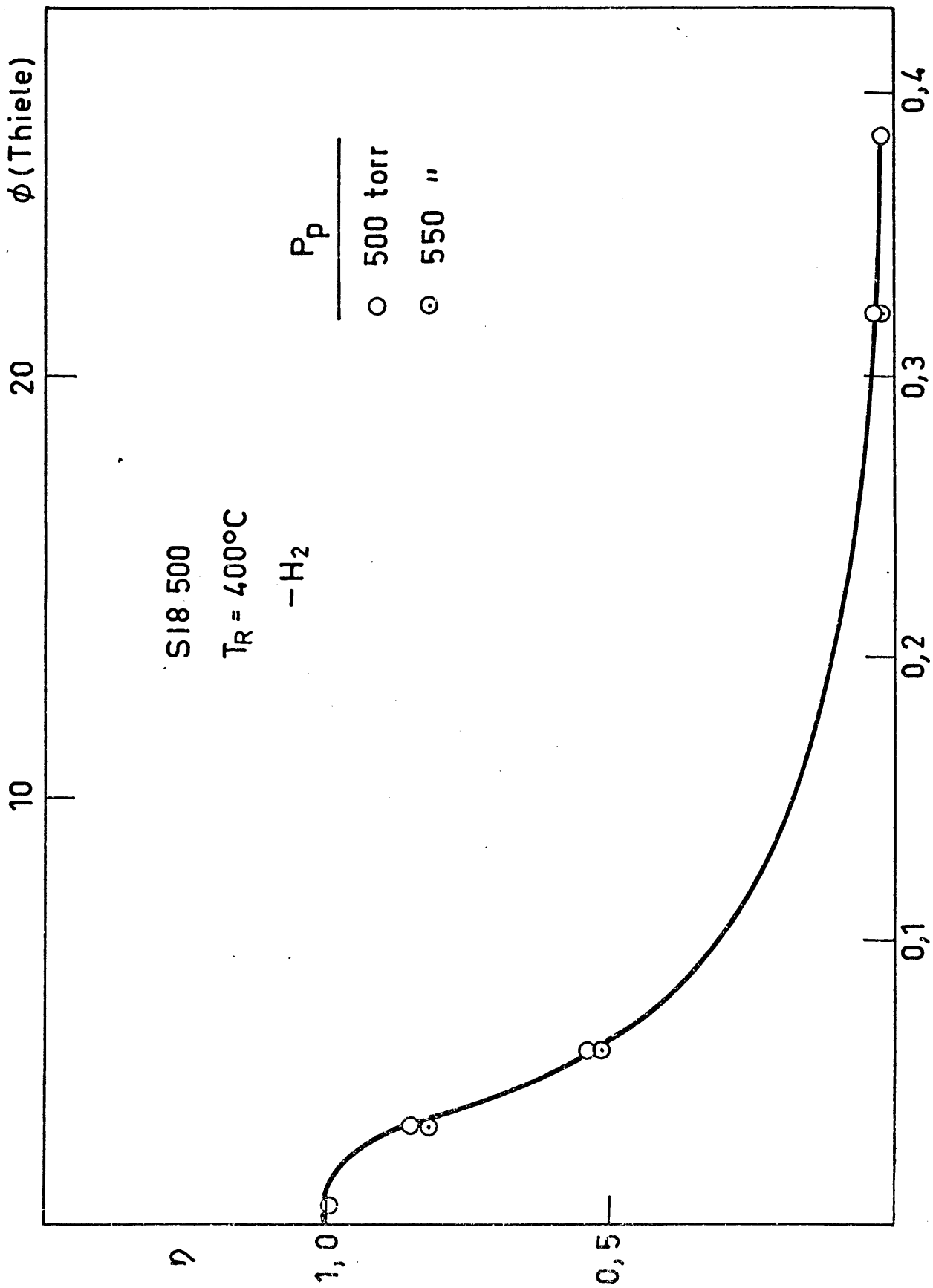


Fig. 68 Tamaño grano, cm

2) Los órdenes de reacción teóricos son ligeramente más altos que los experimentales, pero su diferencia no rebasa el 10%.

3) El empleo de las ecuaciones de difusión correspondientes a orden 1 no es una mala aproximación al caso real estudiado. Esta simplificación no es drástica, pues la forma de las gráficas frente a η no se ve afectada sensiblemente por pequeños cambios del orden de reacción, excepto cuando este se aproxima a cero.

4) Los módulos de Thiele obtenidos a partir de los factores de efectividad para los experimentos de 4 perlas de catalizador en el reactor, son aproximadamente el doble que los que se obtienen para una sola perla. El factor de efectividad es la mitad del que se debía obtener. Dicho de otro modo, las 4 perlas introducidas en el reactor se comportan a efectos de actividad catalítica como si tuvieran un radio doble del real.

Este hecho puede atribuirse a la geometría del reactor y a la disposición especial de las perlas del catalizador dentro del mismo.

V. 8. e. Cálculo del coeficiente de difusión

A partir de las ecuaciones

$$V_g \rho_p = k_v c^m \eta \quad \text{y} \quad \phi = R \sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}}$$

se puede obtener la relación:

$$D_{ef} = \left(\frac{R}{\phi}\right)^2 \frac{V_g \rho P}{c} \frac{1}{\eta}$$

El valor de c se puede obtener de:

$$c = \frac{10^3}{22.4} \left(\frac{273}{T_R}\right) \frac{1}{P_T} P_P \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

donde P_T es la presión total media de los experimentos, P_P la presión parcial de reactante y T_R es la temperatura de reacción.

El valor de c , o concentración media de reactante en el exterior de la pastilla del catalizador, se puede obtener con un grado adecuado de precisión a partir de las concentraciones de reactante de entrada y salida.

El valor que resulta, para las dos presiones de trabajo escogidas, es:

$$C_{500} = 12,85 \cdot 10^{-6} \text{ mol/ml}$$

$$C_{550} = 14,135 \cdot 10^{-6} \text{ mol/ml}$$

Empleando la relación anterior se han obtenido los coeficientes de difusión para cada uno de los tamaños de catalizador, y dos presiones parciales de reactante, que se presentan en la tabla XVI.

T A B L A X V I

R, cm	P _p , mm	η	Φ	D _{ef.} $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 10^{-3}$
0,0025	500	1	0,34	1,04
	550	1	0,36	0,98
0,0169	500	0,858	2,31	1,04
	550	0,833	2,44	0,99
0,03	500	0,554	4,10	1,04
	550	0,532	4,34	0,98
0,16	500	0,071	21,92	1,03
	550	0,067	23,23	0,98
0,1915	500	0,0415	26,16	1,04
	550	0,039	27,72	0,98

El coeficiente efectivo de difusión del ZnO/SiO₂ 500 para las condiciones de reacción descritas, toma el valor de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, igual orden de magnitud que el que cabía esperar, a partir de datos bibliográficos.

La constancia de valores deducidos para muestras de igual estructura porosa y diferente tamaño de partícula, es un excelente índice de la calidad del trabajo experimental y la aplicabilidad de este tratamiento teórico. No es lógico deducir conclusiones del hecho de que los coeficientes de difusión sean ligeramente mayores cuan-

do han sido deducidos a partir de datos realizados con menor presión parcial. Las diferencias son demasiado pequeñas para ser significativas.

V. 8. f. Criterio de difusión

Weisz y Prater obtienen la relación:

$$\frac{R^2}{D_{ef}} \frac{\rho_p}{c} V_g \leq 1 \text{ y de aquí } R_{\min} = \frac{D_{ef} c}{V_g \rho_p}$$

Con ello se puede calcular el tamaño mínimo de partícula de catalizador para el cual empiezan a presentarse problemas de difusión, que según se ha visto afecta a todos los parámetros cinéticos.

Sustituyendo en la anterior ecuación los valores que aquí se han hallado, para dos presiones parciales, se obtiene:

P_p	500	$R_{\min} = 0,00719$	} mínimo = 0,14 mm diámetro de partícula
P_p	550	$R_{\min} = 0,00696$	

Se deduce que a tamaño superior a 0,14 mm habrá efecto controlante, en mayor o menor grado, dependiendo del tamaño de la difusión, para la reacción de deshidrogenación.

Esto está de acuerdo con la caída en el valor de la energía de activación de esa reacción en las proximidades de ese tamaño.

V. 9. EFECTO DE LA POROSIDAD SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA DEL SISTEMA ZnO/SiO_2 -2-PROPANOL

El problema de análisis teórico de catalizadores preparados con diferentes tamaños de poro no es sencillo.

Además de las posibles interacciones de la fase activa con el soporte, simplemente originados por la variación de tamaño de poro, se añade la dificultad de que S_g , la superficie específica de cada catalizador, no es constante, y el análisis de los resultados experimentales debe tenerlo en cuenta, por consiguiente, dado que la actividad catalítica depende directamente de la extensión de superficie disponible para la reacción.

Otra variable que se puede presentar, como en el caso presente, derivada de la obtención de texturas por tratamiento del soporte a diferentes temperaturas, es la posible diferencia de características químicas de las superficies formadas, y que pueden influenciar de forma significativa los resultados.

Hay que tener en cuenta en todo momento que las ecuaciones de difusión se complican tremendamente, si no se trabaja en los ca-

nos más sencillos de geometría de catalizador, orden de reacción, sistemas catalíticos sin reacciones laterales, química del catalizador, etc.

En este trabajo se ha intentado aproximarse a los casos de geometría esférica, reacción interna y de orden 0, 1 ó 2 en un intento de trabajar con las ecuaciones menos complicadas.

La geometría esférica se obtuvo realmente, sin mayores problemas. La reacción se puede considerar isoterma y sin cambios de volumen, a causa de las bajas conversiones obtenidas con el reactor diferencial empleado, siempre menores al 1%. El orden de reacción fué de 1,38 pero el error cometido en la obtención del módulo de Thiele a partir de formulaciones hechas para orden 1, no supone más que un pequeño desplazamiento de los valores calculados para .

Evidentemente, hay cambio de volumen en la reacción, pero dado que los valores medios de radio de poro son inferiores a los recorridos libres medios de las moléculas en las condiciones experimentales, la posibilidad de aumentos significativos de presión en el interior de los poros es pequeña. Esto hace que la simplificación expuesta anteriormente sea permisible.

Debido también a este hecho, típico de la difusión Knudsen, se pueden suponer despreciables los efectos de transferencia de calor debidos a la difusión (66).

Por último, como se tuvo especial cuidado de trabajar con catalizadores que no presentaran distribuciones bimodales, Wakao y Smith (67) han demostrado que, en catalizadores con distribuciones fuertemente bimodales de radio de poro, los macroporos dominan el comportamiento del catalizador y enmascaran los efectos de la estructura microporosa.

Afortunadamente los catalizadores que aquí se emplearon poseían unas distribuciones con un único pico a radios de poro muy concretos, lo cual ha evitado trabajar con los desarrollos matemáticos que se emplean en el primer caso, de cuya complejidad es una buena muestra el desarrollo simplificador realizado por Schmalzer (68).

Se intentó en todo momento que el diámetro de soporte de catalizador introducidos en el reactor fuera lo más parecido posible.

V. 9. a. Cálculo de η y Φ

En el tratamiento que se va a hacer de los datos expuestos en el apartado IV. 2. g. se supondrá que todos los catalizadores preparados, tanto los soportados en SiS como en SiUS5, tienen las mismas características químicas, o dicho de otro modo, tienen la misma actividad específica intrínseca, o por unidad de superficie, k_g .

El ajuste de los resultados a este planteamiento definirá la calidad de esta suposición.

La actividad de cada catalizador para las reacciones consideradas, dependerá directamente de la superficie esférica disponible para la reacción y también directamente de la magnitud del radio de poro, los efectos de estas magnitudes son contrapuestos: cuanto mayor sea S_g , tanto más actividad específica tendrá el catalizador y, por tanto, mayor posibilidad de limitación de la misma por efecto de la difusión. Cuanto mayor es el radio, tanto menor es la limitación que habrá en el interior de la partícula por transferencia de materia.

Consecuentemente, ambos fenómenos habrán de ser considerados.

Cada catalizador tendrá una actividad específica, para cualquier tamaño de partícula, que se puede definir así:

$$V_g = k_s S_g c^m$$

S_g tendrá un valor característico para cada catalizador. El valor de k_s , que, como se ha dicho antes, se supone igual para todos, se deduce a partir del estudio realizado con diferentes tamaños de partícula del catalizador ZnO/Si8 500. Allí se han obtenido los siguientes valores aproximados de k_s , para ambas reacciones:

$$k_{s(-H_2)} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s } \text{ y } k_{s(-H_2O)} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$$

A partir de estos datos se pueden calcular los datos de velocidad intrínseca para cada catalizador, exenta de control de difusión, que junto con los valores experimentales reseñados en la tabla XII, para las velocidades de reacción reales, con difusión, permiten obtener los factores de efectividad para cada reacción.

Los valores así calculados se exponen en la tabla XVII.

T A B L A X V I I

Catalizador	R, cm	Deshidrogenación			Deshidratación			
		V_g^*	η	Φ	V_g^*	η	Φ	
ZnO/SiS	500	0,1605	15250	0,067	36	4150	0,036	70
	560	0,1645	15295	0,075	33	4162	0,027	92
	600	0,1675	13403	0,115	22	3643	0,026	95
	660	0,162	7122	0,176	14	1933	0,032	80
	700	0,1805	5466	0,139	18	1488	0,030	85
ZnO/SIU95	500	0,1915	7783	0,099	25	2118	0,018	200
	560	0,2045	5751	0,133	17	1837	0,018	140
	600	0,1975	5884	0,174	14	1596	0,020	130
	660	0,1935	317	0,331	7,5	86	0,081	31
	700	0,190	1412	0,011	200	324	0,004	650

* Valores de V_g expresados en moles $\cdot 10^{-6}$ reaccionados por minuto y gramo de catalizador.

Un análisis cualitativo de estos datos muestran coherencia de conjunto. La influencia de la transferencia de materia, valorada por Φ , se hace menos importante cuanto mayor es la temperatura

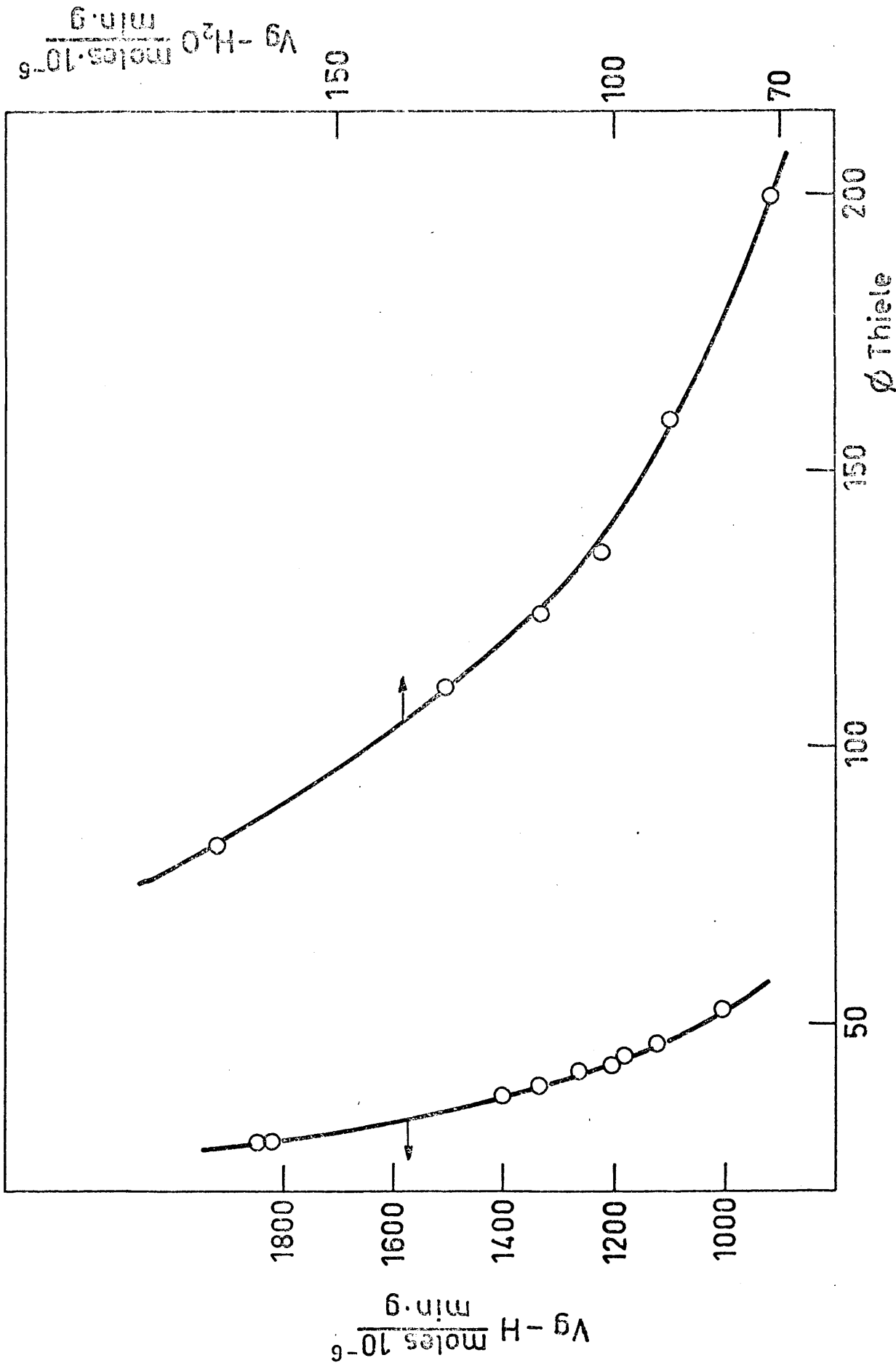


Fig. 69

de tratamiento del soporte original y, por tanto, en primera aproximación, mayor es el radio de poro del catalizador.

Tan sólo en las muestras de 700°C de ambas series, aparece un valor que desentona, que puede ser atribuible a errores experimentales o a cambios químicos del soporte que afectan de un modo decisivo al catalizador resultante.

En la figura 69 se presentan las actividades específicas de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación frente a los correspondientes módulos de Thiele hallados a partir de los factores de efectividad de la tabla XVII.

V. 9. b. Cálculo del coeficiente de difusión efectivo

El módulo de Thiele está definido, como ya se ha dicho anteriormente, por:

$$\Phi = R \sqrt{\frac{k_v}{D_{ef}}} = R \sqrt{\frac{k_s}{r D_{ef}}}$$

combinando esta expresión con:

$$V_g = k_s S_g c \eta$$

se obtiene, para orden 1, la siguiente expresión del coeficiente de difusión:

$$D_{ef} = \left(\frac{R}{\Phi}\right)^2 \frac{V_g}{S_g r c} \frac{1}{\eta}$$

Con esta relación se puede hallar a partir de los valores experimentales de velocidad específica expuestos en la tabla XII y los de textura de la tabla IX, el valor de D_{ef} para todos los catalizadores empleados.

Este valor contrastado y corregido en toda la serie en función del hallado en el apartado V. 8. e, para el ZnO/SiO 500, ofrece los valores que se exponen en la tabla XVIII.

T A B L A X V I I I

Catalizador	r, Å	$D_{ef}(-H_2) \cdot 10^{-3}$, cm ² /s	$D_{ef}(-H_2O) \cdot 10^{-4}$, cm ² /s
ZnO/Si8 500	51,7	1	7,7
560	49,8	1,45	5
600	55	3	4,5
660	85,9	4,5	3,8
700	95,9	3	3,8
ZnO/SiU85 500	86,7	1,9	0,8
560	93,9	4,5	1,8
600	98,4	5,9	6,4
660	123,2	15,8	25

Se ha prescindido de deducir los valores para la última muestra a 700°C, dadas las anomalías antes expuestas. Como puede verse, estos coeficientes muestran valores tanto para deshidrogena-

ción como para deshidratación coherentes y con una evolución lógica por lo general con el radio de poro. No aparecen diferencias significativas entre los valores hallados para los catalizadores soportados en Si8 y en SiU85. Se deduce con ello la rectitud de la afirmación original de que k_g era la misma para todos los catalizadores.

V. 9. c. Selectividad y difusión en los poros

A partir de los datos presentados en la tabla XVII, se ha obtenido los valores del factor de efectividad y el módulo de Thiele corregidos para eliminar el efecto de las pequeñas diferencias entre los radios de las partículas de cada catalizador de textura variable. Con estos valores se han calculado las velocidades de deshidrogenación y deshidratación que estos catalizadores mostrarían a igualdad de tamaño de partícula. De estas velocidades se ha hallado un coeficiente de selectividad S definido por la relación entre la velocidad específica de deshidrogenación y la suma de ésta con la de deshidratación.

Estos valores, que dan una descripción meramente cualitativa del efecto de la difusión sobre la selectividad de las dos reacciones paralelas que han sido el centro del presente trabajo, se encuentran representados en la figura 70 frente al módulo de Thiele, calculado para la reacción de deshidrogenación.

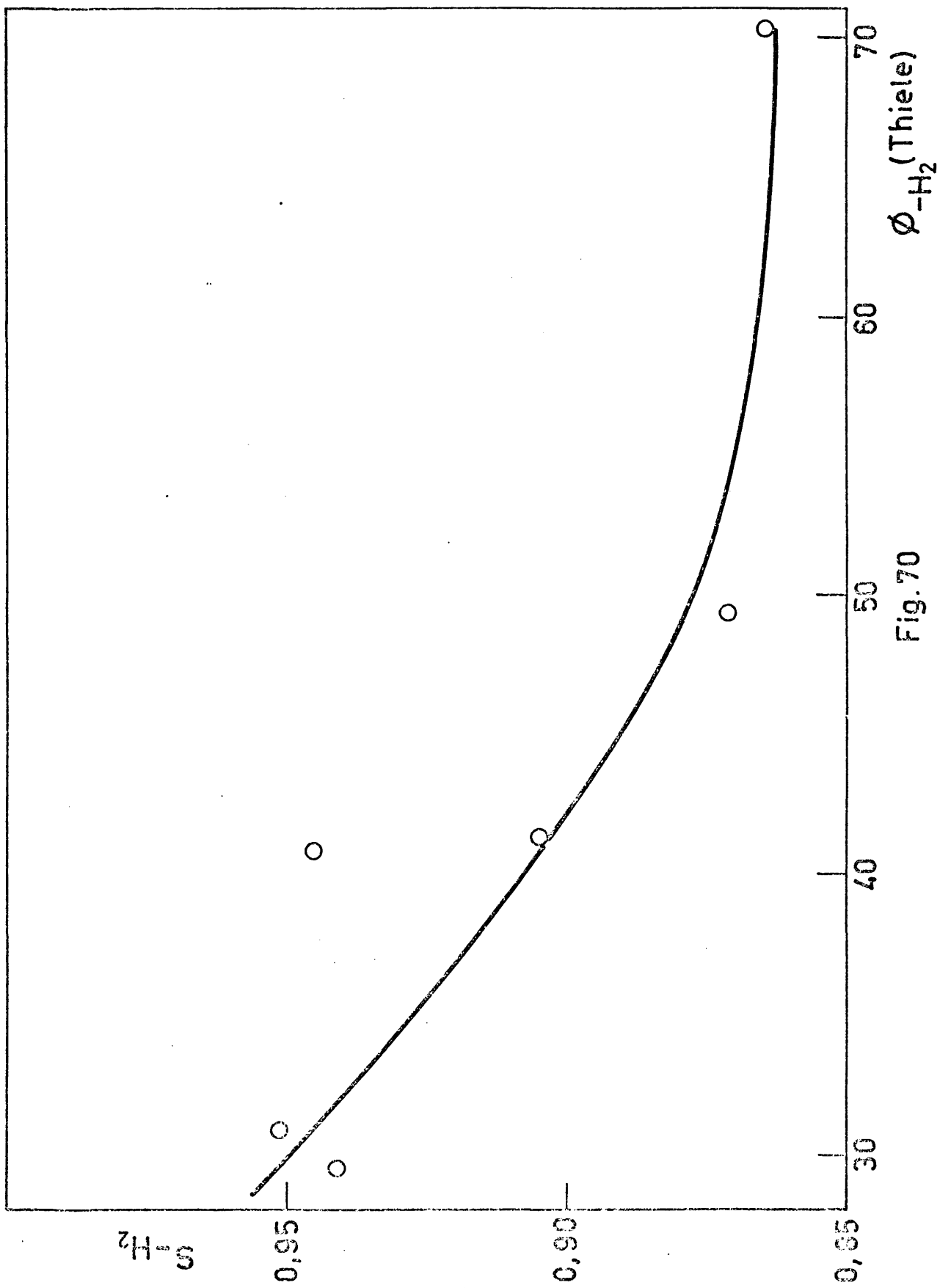


Fig. 70

Finalmente, en la figura 71, se presentan los resultados obtenidos de velocidad específica de reacción por metro cuadrado y unidad de volumen de catalizador en función del radio de poro, para la reacción de deshidrogenación del 2-propanol.

Se observa que, tal y como predice la teoría general de difusión, un aumento del radio de poro favorece la velocidad de reacción por haber menos limitaciones a los procesos intraparticulares de transferencia de materia.

V. 10. APLICACION DEL PROCESO ELECTRONICO DE DATOS AL DISEÑO DE CATALIZADORES

El empleo de ordenadores para el tratamiento de los datos experimentales, ha sido sistemático a lo largo de todo este trabajo.

Además de la automatización ya descrita en el esquema 1, de la determinación de la textura de catalizadores, se ha analizado desde el punto de vista de la ciencia informática, el diseño de catalizadores para su posterior utilización en reactores catalíticos, donde pudiera existir control de difusión.

Ya se ha visto cómo los procesos de difusión pueden afectar a la actividad y selectividad de los catalizadores, de modo que es

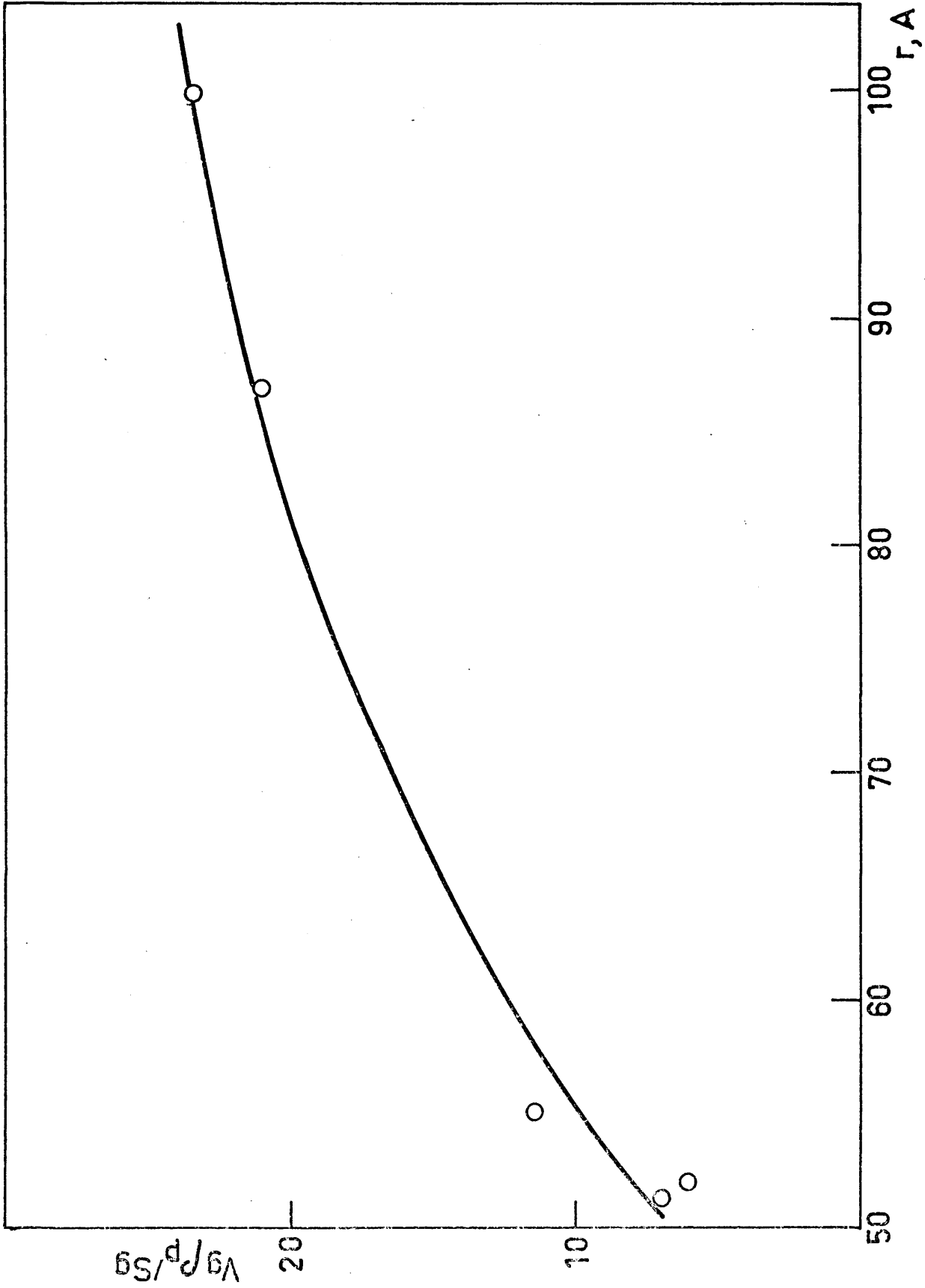


Fig. 71

interesante, una vez conocido este tipo de interferencias con la reacción química, poder predecir cómo habría que preparar un catalizador, desde un punto de vista estrictamente estructural, para obtener los resultados deseados en un sistema catalítico dado.

El análisis del sistema, que se denominó "Diseño de catalizadores en régimen de difusión", permite la programación adecuada de los experimentos para alcanzar el catalizador óptimo.

Este análisis, que se puede ver en el esquema 2, es el que se ha aplicado a los datos experimentales que se obtuvieron en el presente trabajo.

Los programas que requiere para su puesta a punto se han realizado en lenguaje FORTRAN IV, y en el lenguaje específico de programación del pequeño ordenador Hewlett-Packard 9820, que se ha empleado simultáneamente con uno de gran capacidad de memoria, como el Univac 1108.

No se detallan aquí las incidencias que surgieron en la etapa de implantación del sistema, ni los programas efectuados por razones de espacio.

Únicamente se hará notar, que el sistema es de aplicación general, sustituyendo únicamente algunos de los programas por los requeridos para cada caso concreto.

AUTOMATIZACION DE SISTEMA "DISEÑO DE CATALIZADORES EN REGIMEN DE DIFUSION"

Técnicas experimentales

Datos input

Reactor cinético

V, Vg, %, peso cat.
F, T, Pp reactante,
tamaño grano, etc.

Sistema "Determinación estructura física catalizadores"

Resultados textura

PROCESO ELECTRONICO DE DATOS EXPERIMENTALES

Programa MINIMOSC.

Programa BALANCE

% Vs. W/F, W
log V Vs. Pp
log V Vs. 1/T

Programa REGRESION

Ea, órdenes reacción Kv, factores efectividad, ecuación velocidad

Condiciones operativas

Cinética difusión

Cinética "pura"

Condiciones forma, orden, modelos catalizador

Programa Hougen y Watson

Resolución

$$\frac{d^2c}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = \frac{\phi_s^2}{R^2} c_m$$

Datos cinéticos sin difusión, Kv, m mecanismo reacción

Programa EC. DIFER

Proceso Datos, Analisis final

Diseño catalizador
Condiciones exper.

Método triángulo Weisz-Swengler

Evaluación $\phi_s, \eta, Def.$

$$\phi_s = R \sqrt{\frac{S_v K_s c_s^{m-1}}{Def.}}$$

Programa THEIE

Condiciones restrictivas
Actividad
Selectividad

NO

Tanteo $\eta, Def.$

Coherente ?

SI

Gracias a la utilización de los sistemas de análisis que se han descrito, ha sido posible planificar de un modo racional el trabajo que se ha llevado a cabo.

V. 11. LISTA DE SIMBOLOS

A continuación se presentan los símbolos más frecuentes que aparecen en el presente capítulo y en los anteriores.

Generalmente se ha ajustado la nomenclatura a la empleada por C. N. Satterfield en "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, Massachusetts (1970).

- c - Concentración (g-mol/ml); c_g para la concentración en el exterior de la superficie de la partícula.
- D_{ef} - Coeficiente de difusión efectivo para un sólido poroso: cm^2/s .
- E_A - Energía de activación para la reacción química, Kcal/mol.
- $E_{A DIF}$ - Energía de activación para la reacción controlada por difusión, Kcal/mol.
- k_g - Constante de velocidad intrínseca de reacción de primer orden, para la reacción de superficie, cm/s ; k'_g para orden m , $(ml)^m/(cm^2) (mol)^{m-1} s$

k_v = Constante intrínseca de velocidad de reacción de primer orden, por unidad de volumen de pastilla de catalizador, s^{-1} . Para casos de $m \neq 1$, se adopta el signo k'_v , siendo $k_v = k_s S_v = k_s p S_g$.

m = Orden de reacción química.

m' = Orden de reacción controlada por difusión.

P_T = Presión total, P_p = presión parcial, mm de Hg.

r = Radio de poro, A.

\bar{r} = Radio medio de poro, A.

S_g = Superficie específica, m^2/g , cm^2/g .

S_v = Superficie de catalizador por unidad de volumen de catalizador, cm^{-1} .

t = Tiempo.

T = Temperatura, $^{\circ}C$ ó $^{\circ}K$.

V = Velocidad de reacción, mol/min.

V_p = Volumen específico de poro, ml/g.

V_g = Velocidad específica de reacción mol/min . g.

η = Factor de efectividad.

θ = Porosidad del catalizador.

ρ_p = Densidad aparente de partícula, g/ml.

ρ_s = Densidad real de partícula, g/ml.

Φ = Módulo adimensional de difusión de Thiele. Para esfera

$$\Phi_s = R \sqrt{\frac{k_v c_s^{m-1}}{D_{ef}}} \text{ ó } R \sqrt{\frac{k_s c_s^{m-1}}{r D_{ef}}}$$

VI. CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

Como consecuencia del estudio expuesto en esta Memoria, se deducen las siguientes conclusiones:

1. El empleo de la urea en la preparación del gel de sílice permite obtener éste con mayor volumen y radios de poro de lo normal. Se posibilita así la obtención de un amplio espectro de estructura porosa.
2. El catalizador de óxido de cromo/sílice muestra unas grandes variaciones en sus características químicas, dependiendo del método de preparación. Esto hace muy difícil la reproducibilidad del mismo.
3. El catalizador de óxido de cinc/sílice tiene dos temperaturas que acotan sus posibilidades de uso. La de 300°C, a la que el nitrato se descompone a óxido, y la de 660°, en la que hay una interacción química con el soporte. Entre ambas, el catalizador es estable y utilizable para este tipo de estudios.
4. La impregnación origina catalizadores cuya estructura porosa difiere poco de la del soporte original. La superficie específica y volumen de poro del catalizador son menores que en el soporte.

VII. BIBLIOGRAFIA

- (1) F. G. Ciapetta y C. J. Plank, en "Catalysis", de P.H. Emmett, vol. I, 315-340. Reinhold Pub. Co. New York, (1954).
- (2) J. E. Germain, Bull. Soc. Chim. France, 1, 22, (1966).
- (3) T. A. Dorling, M. J. Eastlake, R. L. Moss, J. Catalysis, 14, 23, (1969).
- (4) J. Blanco, R. Blanco, A. Cortés, J. Soria, Nature Phys. Sci., 232, 33, 155, (1971).
- (5) J. E. Germain, "Catalyse Hétérogène", 144-165, Ed. Dunod, Paris, (1959).
- (6) T. Gwathway, R. E. Cunningham, J. Chim. Phys. 51, 497, (1954).
- (7) P. B. Weisz, Ann. Rev. Phys. Chem., 21, 175, (1970).
- (8) E. W. Thiele. Ind. Eng. Chem., 31, 916, (1939).
- (9) G. Damköhler, Chem. Ing. 3, 430, (1937).
- (10) J. B. Zeldowitsch, Acta Physicochim. URRS, 10, 583, (1939).
- (11) A. Wheeler, en "Advances in Catalysis", vol. III, Acad. Press., New York, 249, (1951).
- (12) A. Wheeler, en "Catalysis", de P.H. Emmett, vol. II, Reinhold Pub. Co. New York, (1955).
- (13) P. B. Weisz, C. D. Prater, en "Advances in Catalysis", vol. VI, Acad. Press, New York, 143, (1954).
- (14) R. Aris, "Elementary Chemical Reactor Analysis", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. 113-156, (1969).
- (15) C. N. Satterfield, T. K. Sherwood, "The Role of Diffusion on Catalysis",

Addison-Wesley Pub. Co. (1963).

- (16) E. E. Petersen, "Chemical Reaction Analysis", Prentice Hall, Englewood Cliffs. New Jersey, (1965).
- (17) J. E. Germain, B. Gras, J. P. Beaufills, L. Ponsole., Bull. Soc. Chim. France, 178, 1172, (1961).
- (18) J. H. de Boer, III International Congress on Catalylisis, Conferencia de Apertura. Amsterdam, (1964).
- (19) J. F. García de la Banda, G. Kremenić Orlandini, An. Quím. 54-B, 85 y 97, (1958).
- (20) G. Kremenić Orlandini, *ibid*, 55-B, 465, (1959).
- (21) J. F. García de la Banda, G. Kremenić Orlandini, A. López Agudo, *ibid*, 62-B, 91, (1966).
- (22) A. López Agudo, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, (1964).
- (23) J.M. Díaz Soler, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, (1970).
- (24) V. López Pascual, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, (1970).
- (25) R.K. Iler, "The Colloid Chemistry of silica and Silicates", Cornell University Press, New York, (1955).
- (26) P. C. Carman, Trans. Far. Soc. 36, 964, (1940).
- (27) C. Okkerse, Tesis Doctoral, Technische Hogeschool te Delft, (1961).
- (28) R. K. Iler, J. Phys. Chem. 56, 680, (1952)
- (29) H. Baumann, Koll. Z. 162, 28, (1959).
- (30) R. C. Ray , P. B. Gangules, J. Phys. Chem. 352, (1930).

- (31) E. Herman Tezanos, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, (1962).
- (32) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, "Textbook of Chem. Inorg. Analysis",
The MacMillan Co. New York, 3^a Ed. (1952).
- (33) Furman, Willard, Brickers, "Anal. Quim. Cuantitativo", Ed. Marín
S. A., Barcelona, 3^a Ed. (1963).
- (34) D. Basmadjian, G. N. Fulford, B. J. Parsons, D. S. Montgomery,
J. Catalysis, 1, 547, (1962).
- (35) R. Y. Sheinfain, I. E. Neimark, Kinetika i Kataliz, 8, 2, 33, (1967).
- (36) J. C. Kuriacose, M. V. C. Sastri, "Proceedings of III International
Congress on Catalysis", I. 27, North Holland Pub. Co. Amsterdam,
(1964).
- (37) L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler, P. Cosee, D. M. Brouwer,
ibid, I. 52.
- (38) G. Kremenić Orlandini, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, (1956).
- (39) A. Bielansky, J. Deren, J. Haber, Zeszyty Nauk. Akad. Górniczo-
Hutniczej. Krakowie, Ceram. 14, 247, 159, (1969).
- (40) J. Deren, J. Haber, Bull. Acad. Pol. Sci. Serie Chim. vol. 12, 9,
663, (1964).
- (41) S. W. Weller, Adv. in Chem. Series, 76, 254, (1958).
- (42) C. Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Acad. Press,
408, (1963).
- (43) R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical

Rubber Co., Ohio, 51 ed., (1971).

- (44) J.M. Thomas, W. J. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Acad. Press, 189, London, (1967).
- (45) P. J. W. Debye, "Coloquio sobre Química-Física de procesos en superficies sólidas", Librería Científica Medinaceli, 1, Madrid, (1965).
- (46) J. Turkewitch, Conferencia sobre "Nuclear Magnetic Resonance in Heterogeneous Catalysis", Instituto de Química-Física "Rocasolano", Madrid, (1971).
- (47) S. Ergun, J. Owen, Anal. Chem. 25, 1222, (1953).
- (48) E. Hermana Tezanos y F. Calvo Mondelo, Quím. e Ind., vol. 18, 5, 1, (1972).
- (49) H. A. Smith, J. F. Fuzek, J. Am. Chem. Soc. 68, 229, (1946).
- (50) E. Hermana Tezanos, F. Calvo Mondelo, Quím. e Ind. vol. 18, 7, 13, (1972).
- (51) A. J. Rosenberg, J. Am. Chem. Soc. 78, 2929, (1956).
- (52) L. González Tejuca, J. A. Pajares Somoano, Electrónica y Física Aplicada, 14, 1, (1971).
- (53) M. M. Dubinin, Quart. Rev. Chem. Soc., 9, 101, (1959).
- (54) C. Landault, G. Guiochon, J. Chromatography, 9, 133, (1962).
- (55) J. E. Purcell, L. S. Ettre, J. Gas Chromatography, 3, 69, (1965).
- (56) N. Brenner, Southwide Chemical Conference on Instrumentation,

Inst. Soc. of America, Symposium on Gas Chromatography, Memphis, Tennessee, Diciembre, (1956).

- (57) J.E. Germain, J. Bigourd, J. Beaufills, B. Gras, L. Ponsolle, Bull, Soc. Chim. France, 234, 1504, (1961).
- (58) G.B. Alexander, J. Am. Chem. Soc. 76, 2094, (1954).
- (59) P.B. Weisz, C.D. Prater, ref. (13), pag. 173.
- (60) S. W. Weller, S.E. Voltz, Z. Phys. Chemie, Neue Folge, 5, 5100, (1955).
- (61) A. López Agudo, Rev. Real Acad. Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid, 61, Cuaderno 4, 766, (1967).
- (62) J.F. García de la Banda, J. Catalysis, 1, 136, (1962).
- (63) J. C. Kuriacose, C. Daniel, J. Catalysis, 14, 77, (1969).
- (64) S.S. Lokras, P.K. Deshpande, N.R. Kuloor, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Devlpt. 9, 293, (1970).
- (65) P.B. Weisz, E.W. Swegler, J. Phuy. Chem. 59, 823, (1955).
- (66) P.B. Weisz, J.M. Smith, Chem. Eng. Sci., 17, 265, (1962).
- (67) N. Wakao, JM. Smith, Chem. Eng. Sci. 17, 825, (1962).
- (68) D.K. Schmalzer, Chem. Eng. Sci. 24, 615, (1969).