

CATALIZADORES SOLIDOS

En el Cap. 7 se estudiaron **los** conceptos generales de la catálisis. Ahora procederemos a considerar específicamente los catalizadores. Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área superficial. Es difícil obtener **áreas** superficiales externas de más de 1 m^2/g por medio de una subdivisión de sólidos no porosos en partículas **pequeñas** (véase el Ej. 8-1). Para que resulten efectivos, la mayoría de los catalizadores sólidos deben tener áreas superficiales del orden de 5 a 1000 m^2/g . Por consiguiente, los catalizadores sólidos casi siempre son porosos. En este tipo de materiales, las propiedades geométricas de los poros pueden afectar a la velocidad total de reacción. El objetivo de la primera parte de este capítulo consiste en presentar los métodos para medir las propiedades físicas (geométricas) pertinentes. Después de esto se discuten las teorías de los comportamientos catalíticos de los sólidos, incluyendo una lista de catalizadores típicos para diversos tipos de reacciones. Finalmente, se estudian los aspectos prácticos como la preparación de catalizadores, los venenos y los parámetros.

La importancia del **área** superficial para la actividad catalítica resulta evidente al considerar el caso del níquel. Este metal es un catalizador muy activo en ciertas condiciones para la oxidación y la hidrogenación, pues adsorbe tanto oxígeno como hidrógeno. El área superficial de un sólido tiene un efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido y su actividad como catalizador. Por ejemplo, si se sostiene en la mano una muestra de níquel tipo Raney recién preparado, que es altamente poroso y tiene una gran área superficial, inmediatamente se sentirá el calor debido a la adsorción de oxígeno. En la misma masa de níquel no poroso no se sentirá dicho calor. Esta relación entre el área superficial y el grado de adsorción ha conducido al desarrollo de materiales altamente porosos con **áreas** hasta de 1500 m^2/g . Algunas veces, el propio material catalítico puede prepararse en una forma con una alta área superficial. Cuando esto no es posible, se pueden usar materiales que sí se puedan preparar de esta forma, como portadores sobre los cuales se dispersa la sustancia catalítica. El gel de sílice y la alúmina se usan mucho como materiales portadores.

La dependencia de las velocidades de adsorción y de las reacciones catalíticas de la superficie, impone la necesidad de contar con un método confiable para la medición del área superficial. Para áreas superficiales en el intervalo de cientos de metros cuadrados por gramo, se necesita un material poroso con radios de poros cilíndricos (véase la **Sec. 8-1**) del orden de 10 a 100 Å. El siguiente ejemplo muestra que estas áreas son imposibles con partículas no porosas del **tamaño** que puede fabricarse económicamente.

Ejemplo 8-1. El secado por aspersión y otros procedimientos para la fabricación de partículas diminutas pueden producir **tamaños** tan pequeños como 2-5 micras. Calcule el área superficial externa de partículas esféricas no porosas de 2 micras de diámetro. ¿Qué tamaño de partículas se necesitaría para una superficie externa de 100 m^2/g ($10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)? La densidad de las partículas es 20 g/cm^3 ($2.0 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$).

SOLUCIÓN: El área superficial externa por unidad de volumen de una partícula esférica de diámetro d_p es

$$\frac{\pi d_p^2}{\pi d_p^3/6} = \frac{6}{d_p}$$

Si la densidad de la partícula es ρ_p , el área superficial, por gramo de partículas, sería

$$S_g = \frac{6}{\rho_p d_p}$$

Para $d_p = 2$ micras ($2 \times 10^{-4} \text{ cm}$) y $\rho_p = 2.0 \text{ g}/\text{cm}^3$,

$$S_g = \frac{6}{2(2 \times 10^{-4})} = 1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g} (1.5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg})$$

0

$$S_g = 1.5 \text{ m}^2/\text{g} (1.5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg})$$

Esta es prácticamente la mayor área superficial que puede esperarse para partículas no porosas. Si se requiriera una superficie de 100 m^2/g , las partículas esféricas tendrían un **diámetro** de

$$d_p = \frac{6}{\rho_p S_g} = \frac{6}{2.0(100 \times 10^4)} = 0.03 \times 10^{-4} \text{ cm} (0.03 \times 10^{-6} \text{ m})$$

0

$$d_p = 0.03 \text{ micra}$$

En la actualidad no es posible producir a escala comercial partículas tan **pequeñas** como éstas. Puede mencionarse que las partículas de menor **tamaño** que se usan en un reactor de lecho fluidificado no pasan por un cedazo de 400 mallas, que corresponde a aberturas de **37 micras**.

Los efectos cuantitativos de la transferencia de masa y de energía en el interior de la partícula sobre la velocidad, cuando la reacción se verifica en la superficie interior de los poros de una partícula catalítica, se estudian en el Cap. II. El método para predecir estos efectos requiere un modelo geométrico para evaluar la cantidad y la distribución de los espacios vacíos dentro del complejo de la estructura porosa de la partícula. Sería preferible conocer el **tamaño** y la forma de cada espacio vacío en la partícula. Sin embargo, careciendo de esta información, los parámetros del modelo deben evaluarse en base a propiedades geométricas confiables y de **fácil** obtención. **Además** del área superficial, existen otras tres propiedades que cumplen estos requerimientos: el volumen de espacios vacíos, la densidad del material sólido en la partícula y la distribución del volumen de espacios vacíos de acuerdo con el **tamaño** de los mismos (distribución del volumen de poros). Los métodos de medición de estas cuatro propiedades se consideran en las **Secs.** 8-1 a 8-3.

8-1 Determinación del área superficial

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. **Emmett**¹ ha explicado claramente las etapas históricas del desarrollo del método **Brunauer-Emmett-Teller**.² Puede existir alguna incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con este método **corresponden** con exactitud al área superficial. Sin embargo, esto tiene poca importancia relativa, pues el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles. Cabe aclarar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis. Por ejemplo, sólo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor. Además, cuando el catalizador está dispersado en un portador de **área** considerable, es posible que sólo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos y esta **área** puede ser de varios **átomos** de profundidad. Por tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupos de modo que la superficie catalítica sea menor que si los **átomos** estuvieran **más** completamente dispersos o separados. Por ejemplo, se **encontró** que un catalizador de níquel sobre Kieselguhr

¹ P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. I, Cap. 2, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954

² S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).

tiene una superficie de 205 m^2/g , medida por adsorción de nitrógeno.³ Para determinar el área recubierta por átomos de níquel, se quimisorbió hidrógeno a 25 °C. En base a la cantidad de hidrógeno quimisorbido, se calculó que el área superficial de átomos de níquel es de unos 40 m^2/g . Sería muy útil conocer las áreas superficiales para quimisorción del reactante en las condiciones de la reacción. Sin embargo, esto requeriría la medición de cantidades de quimisorción relativamente pequeñas, a diferentes y a veces difíciles condiciones (alta temperatura y/o presión), para cada sistema reaccionante. En contraste, el nitrógeno puede adsorberse fácil y de manera rápida en forma rutinaria con equipo normal.

En el método clásico para determinar áreas superficiales se usa un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra del material sólido.⁴ El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta 1 atm. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal. Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigieron a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación. En la Fig. 8-1 se muestran los resultados típicos del trabajo de Brunauer y Emmett⁵ para la adsorción de diversos gases en una muestra de 0.606 g de gel de sílice. Para simplificar el procedimiento experimental clásico, se ha desarrollado un método de flujo en el cual se hace pasar continuamente sobre la muestra del sólido, una mezcla de helio (u otro gas no adsorbido) y del gas adsorbible.⁶ La presión total de operación es constante y la presión parcial del gas se hace variar cambiando la composición de la mezcla. El procedimiento consiste en hacer pasar una mezcla de composición conocida sobre la muestra sólida hasta lograr el equilibrio, esto es, hasta que el sólido haya adsorbido una cantidad del componente adsorbible correspondiente al equilibrio a su presión parcial en la mezcla. Después se desorbe el gas calentando la muestra mientras se hace pasar una corriente de helio puro. La cantidad desorbida se mide con una celda de conductividad térmica u otro tipo de detector. Esto proporciona un punto en una isoterma, tal como lo muestra la Fig. 8-1. Entonces se repite el proceso con composiciones sucesivamente diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma.

Las curvas en la Fig. 8-1 son similares en cuanto a que a bajas presiones aumentan más o menos rápido, aplanándose en una sección lineal a presiones intermedias y, por último, aumentan su pendiente a mayores niveles de presión. Después de un análisis cuidadoso de muchos datos, se concluyó que la parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción monomolecular completa. Si este punto pudiera

³ G. Padberg y J. M. Smith, *J. Catalysis*, **12**, 111 (1968).

⁴ Para una descripción completa del aparato y las técnicas véase L. Industrial Glass Blowing and Laboratory Techniques", Instruments Publishing Company, Pittsburgh, 1949; véase también S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors", Vol. 1, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1943.

G. Joyner, "Scientific and Industrial Glass Blowing and Laboratory Techniques", Instruments Publishing Company, Pittsburgh, 1949; véase también S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors", Vol. 1, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1943.

⁵ S. Brunauer y P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2682 (1937).

⁶ F. M. Nekou y F. T. Eggertsen, *Anal. Chem.*, **30**, 1387 (1958).

⁷ Para una descripción del procedimiento de operación y los datos experimentales véase S. Masamune y J. M. Smith [*AIChE J.*, **10**, 246 (1964)] para la adsorción de nitrógeno en Vycor (vidrio poroso).

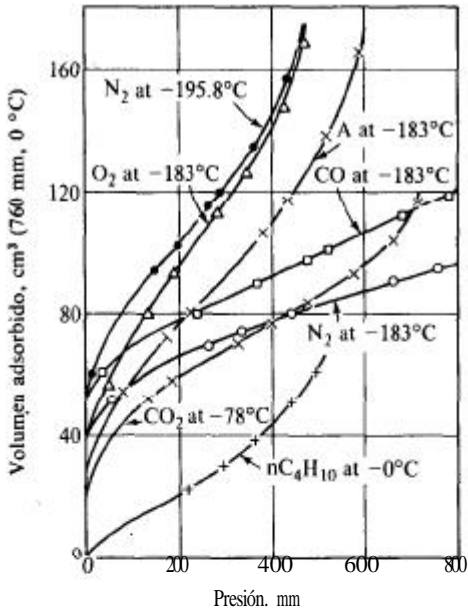


Fig. 8-1 Isotermas de adsorción para varios gases en una muestra de 0.606 g de gel de sílice [Reproducido con permiso de "Catalysis", Vol. I, por P. H. Emmett (Ed.) Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954].

localizarse con precisión, el volumen de una capa de gas, v_m , podría leerse de la curva y evaluarse la superficie. El método de Brunauer-Emmett-Teller localiza este punto a partir de una ecuación obtenida extendiendo la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de capas múltiples. El desarrollo se puede resumir en la siguiente forma: La Ec. (7-12) se transforma a

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{p}{v_m} \quad (8-1)$$

Brunauer, Emmett y Teller adaptaron esta ecuación para adsorción en capas múltiples y llegaron al resultado

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{cv_m p_0} \quad (8-2)$$

donde p_0 es la presión de vapor o de saturación y c es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido.

De acuerdo con la Ec. (8-2), una gráfica de $p/v(p_0 - p)$ en función de p/p_0 debe dar una línea recta. En la Fig. 8-2 se vuelven a graficar de esta forma los datos de la Fig. 8-1. Resulta también muy significativo que dichas líneas rectas puedan extrapolarse con seguridad hasta $p/p_0 = 0$. La intercepción Z obtenida con esta extrapola-

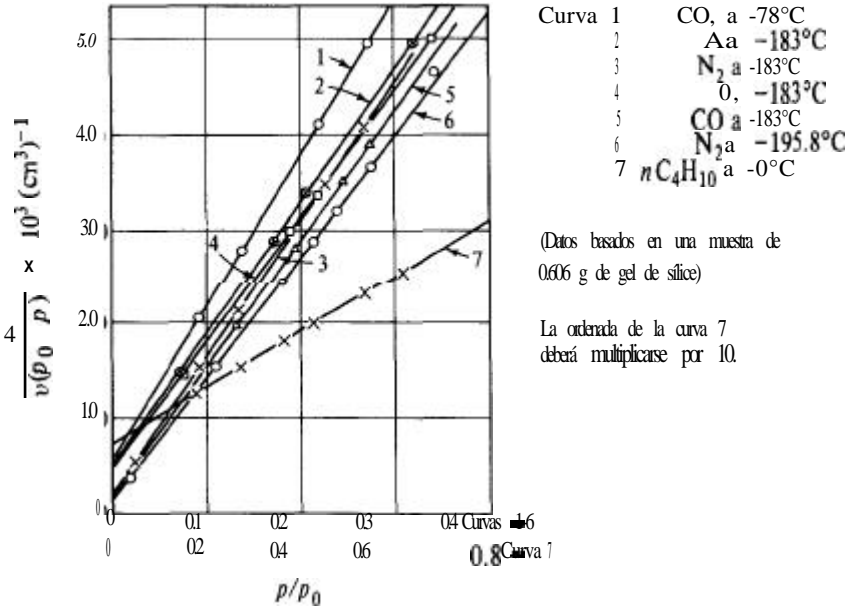


Fig. 8-2 Gráfica de la [Ec (8-2)] de Brunauer-Emmett-Teller para los datos de la Fig. 8-1 [Reproducido con permiso de "Catalysis", Vol 1, por P. H. Emmett (Ed.) Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954].

ción, junto con la pendiente de la línea recta, s, proporciona dos ecuaciones de las cuales puede obtenerse v_m ,

$$I = \frac{1}{v_m c} \quad \text{a } p/p_0 = 0 \tag{8-3}$$

$$s = \frac{C - 1}{v_m c} \tag{8-4}$$

Resolviéndolas para el volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular, se obtiene

$$v_m = \frac{1}{I + s} \tag{8-5}$$

El volumen v_m puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar el área absoluta es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si esta Brea por molécula es α , el área de superficie total está dada por la relación

$$S_a = \left[\frac{v_m N_A}{V} \right] \alpha \tag{8-6}$$

donde N_0 es el número de Avogadro, 6.02×10^{23} moléculas/mol, y V es el volumen por mol de gas a las condiciones de v_m . Puesto que v_m se registra a temperatura y presión normales, $V = 22\,400 \text{ cm}^3/\text{mol g}$. El término en el paréntesis rectangular representa el número de moléculas adsorbidas. Si v_m se basa en una muestra de 1.0 g, S_x es la superficie total por gramo de adsorbente sólido.

El valor de α ha sido objeto de considerables investigaciones. Emmett y Brunauer⁸ propusieron que α fuera el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están distribuidas en paquetes bidimensionales. El resultado obtenido por ellos es un poco mayor que el que se obtiene, suponiendo que las moléculas adsorbidas son esféricas y que su área proyectada en la superficie es circular. La ecuación propuesta es

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{N_0 \rho} \right]^{2/3} \quad (8-7)$$

donde M es el peso molecular y ρ es la densidad de las moléculas adsorbidas. El término en paréntesis rectangulares representa el volumen de una molécula adsorbida. La densidad normalmente se toma como la del líquido puro a la temperatura del experimento de adsorción. Por ejemplo, para el N_2 a -195.8°C , $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$ y el área por molécula calculada con la Ec. (8-7) es $16.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, o 16.2 \AA^2 . Si se usa este resultado en la Ec. (8-6), junto con los valores conocidos de N_0 y V , el área superficial por gramo es

$$S_x = 4.35 \times 10^4 v_m \text{ cm}^2/\text{g de adsorbente sólido} \quad (8-8)$$

La Tabla 8-1 muestra los valores de áreas superficiales determinados con el método de Brunauer-Emmett-Teller para algunos catalizadores y portadores comunes. En los Ejs. 8-2 y 8-3 se ilustran los cálculos de áreas superficiales a partir de los datos de adsorción.

Ejemplo 8-2. Utilice la gráfica de Brunauer-Emmett-Teller de la Fig. 8-2 para estimar el área superficial por gramo de gel de sílice. Use los datos de adsorción de nitrógeno a -195.8°C .

SOLUCIÓN: En base a la curva de la Fig. 8-2, la intercepción con la ordenada es

$$Z = 0.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

La pendiente de la curva es

$$s = \frac{(5.3 - 0.1) \times 10^{-3}}{0.4 - 0} = 13 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

Estos valores de s e Z pueden ser sustituidos en la Ec. (8-5) para obtener v_m ,

⁸P. H. Emmett y S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1553 (1937).

Tala 81 Area de superficie, volumen de poros y radio medio de poros para algunos catalizadores sólidos.

| Catalizador | Area de superficie m ² /g | Volumen de poros, cm ³ /g | Radio medio de poros, A |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Carbones activados | 500-1500 | 0.6-0.8 | 10-20 |
| Geles de sílice | 200-600 | 0.4 | 15-100 |
| Catalizadores de SiO | | | |
| Al₂O₃ para cracking | 200-500 | 0.2-0.7 | 33-150 |
| Arcillas activadas | 150-225 | 0.4-0.52 | 100 |
| Alúmina activada | 175 | 0.39 | 45 |
| Celita (Kieselguhr) | 4.2 | 1.1 | 11000 |
| Catalizadores para la síntesis del amoniaco, Fe | | 0.12 | 200-1000 |
| Piedra pómez | 0.38 | | |
| Cobre fundido | 0.23 | | |

REFERENCIA: Tomado de A. Wheeler, "Advances in Catalysis", Vol. III, Págs. 250-326, Academic Press, Inc., New York, **1950.**

$$v_m = \frac{10^3}{0.1 + 13} \frac{1}{(0.606)} = 126 \text{ cm}^3/\text{g de catalizador}$$

Se introduce el factor 0.606 debido a que los datos de la Fig. 8-2 son para 0.606 g de gel de sílice, y v_m es el volumen monomolecular por gramo. Para nitrógeno a -195.8°C , la aplicación de la Ec. (8-8) da

$$S_g = 4.35(126) = 550 \text{ m}^2/\text{g}$$

Ejemplo 8-3. Para propósitos de comparación, estime el área superficial del gel de sílice utilizando los datos de adsorción de oxígeno a -183°C . La densidad del oxígeno líquido a -183°C aparece en las Tablas Internacionales de Valores Críticos como $1.14 \text{ g}/\text{cm}^3$.

SOLUCIÓN: Primero debe calcularse el área de una molécula de O_2 adsorbida, empleando la Ec. (8-7):

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{32}{(6.02 \times 10^{23})1.14} \right]^{2/3} = 14.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

Con este valor de α , la Ec. (8-6) para el área es

$$S_g = \frac{v_m(6.02 \times 10^{23})}{22,400} 14.2 \times 10^{-16} = 38 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$$

De la Fig. (8-2), curva 4,

$$I = 0.40 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

$$s = \frac{(5.4 - 0.4) \times 10^{-3}}{0.38 - 0} = 13.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

Entonces, de la Ec. (8-5) el volumen monomolecular por gramo de gel de sílice es

$$v_m = \frac{10^3}{0.4 + 13.2 (0.606)} = 122 \text{ cm}^3/\text{g de catalizador}$$

Finalmente, sustituyendo este valor de v_m en la expresión para el área, se obtiene

$$S_g = 3.8 \times 10^4 (122) = 465 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g} \quad \text{o} \quad 465 \text{ m}^2/\text{g}$$

La diferencia en áreas determinadas empleando los datos de N_2 y O_2 es algo mayor que la que se esperaría normalmente para estos gases. La curva de adsorción del N_2 a -183°C da un valor que está más de acuerdo con $550 \text{ m}^2/\text{g}$ (véase el Prob. 8-7).

8-2 Volumen de espacios vacíos y densidad del sólido

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se puede estimar hirviendo una muestra previamente pesada sumergida en un líquido como el agua. Después de que se ha desplazado el aire de los poros, la muestra se seca superficialmente y se pesa. El aumento de peso dividido entre la densidad del líquido, es igual al volumen de los poros.

Un procedimiento más preciso es el método de helio-mercurio. Se mide el volumen de helio desplazado por una muestra de catalizador; después se elimina el helio y se mide el volumen de mercurio desplazado. Puesto que el mercurio no llena los poros de la mayoría de los catalizadores a presión atmosférica, la diferencia de volúmenes da el volumen de poros de la muestra de catalizador. El volumen de helio desplazado es una medida del volumen ocupado por el material sólido. A partir de esto y del peso de la muestra, se puede obtener la densidad de la fase sólida, ρ_s . Entonces, la fracción de espacios vacíos o porosidad de la partícula puede determinarse con la ecuación

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de espacios vacíos (poros) de la partícula}}{\text{volumen total de la partícula}} = \frac{m_p V_v}{m_p V_s + m_p (1/\rho_s)}$$

$$= \frac{V_v \rho_s}{V_s \rho_s + 1} \tag{8-9}$$

donde m_p es la masa de la partícula y V_s es el volumen de espacios vacíos por gramo de partículas. Si se pesa la muestra de partículas, la masa dividida entre el volumen de

mercurio da la densidad de las partículas porosas ρ_p . Nótese que la porosidad se puede obtener también de la densidad por medio de la expresión

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de espacios vacíos}}{\text{volumen total}} = \frac{V_g}{V_p} = \rho_p V_g \quad (8-10)$$

Con el método helio-mercurio pueden determinarse el volumen de poros, la densidad del sólido y la porosidad de una partícula catalizadora. Los valores de ϵ_p son del orden de 0.5, indicando que la partícula tiene aproximadamente la mitad de espacios vacíos y la mitad de material sólido. Puesto que las porosidades totales en lechos empacados, son de aproximadamente 0.4, una regla general para los reactores catalíticos de lecho fijo es que cerca del 30% del volumen es espacio de poros, 30% es de catalizador sólido y portador y 40% es de espacios vacíos entre las partículas del catalizador. Los catalizadores pueden mostrar considerables diferencias en estos valores promedio, tal como lo indican los Ejs. 8-4 y 8-5 y la Tabla 8-2.

Ejemplo 8-4. En un experimento para determinar el volumen de poros y la porosidad de las partículas catalíticas, se obtuvieron los siguientes datos en una muestra de sílice activada (granular, 4 a 12 mallas):

Masa de la muestra del catalizador colocada en la **cámara** = 101.5 g.
 Volumen de helio desplazado por la muestra = 45.1 **cm³**.
 Volumen de mercurio desplazado por la muestra = 82.7 **cm³**.

Calcule las propiedades requeridas.

SOLUCIÓN: El volumen de mercurio desplazado, menos el volumen de helio desplazado, es el volumen de los poros. Por consiguiente,

$$V_g = \frac{82.7 - 45.1}{101.5} = 0.371 \text{ cm}^3/\text{g}$$

El volumen del helio es también una medida de la densidad del material sólido en el catalizador. Es decir,

$$\rho_s = \frac{101.5}{45.1} = 2.25 \text{ g/cm}^3$$

Sustituyendo los valores de V_g y ρ_s en la **Ec.** (8-9) se obtiene la porosidad de las partículas de gel de sílice.

$$\epsilon_p = \frac{0.371(2.25)}{0.371(2.25) + 1} = 0.45$$

Para evitar caídas de **presión** excesivas y mejorar la resistencia mecánica, es conveniente compactar las partículas en forma de gránulos de **1/16 a 1/2 plg.** Por lo que

neral, los gránulos son cilíndricos, aunque a veces se usan también en forma granular o esférica. La aglomeración de las partículas *porosas* produce un gránulo que contiene dos regiones de espacios vacíos: espacios **pequeños** dentro de las partículas individuales, y mayores entre las propias partículas. Por tanto, se dice que estos materiales contienen *sistemas porosos bidispersos*. Aunque la forma y la naturaleza de estas regiones vacías pueden variar desde hendiduras muy **pequeñas** hasta una región continua rodeando a un grupo de partículas, se ha hecho costumbre llamar *poros* a ambas regiones. Por lo común, a los espacios vacíos en el interior de las partículas se les llama *microporos*, mientras que a las regiones vacías entre las partículas se les denomina *macroporos*. El término *partícula* se refiere exclusivamente a la **pequeña** unidad individual con la cual se produce el gránulo. Se empleara esta nomenclatura en la discusión de los catalizadores sólidos.

Los gránulos de uso más común son quizá los de alúmina. Las partículas porosas de alúmina (20 a 200 micras de diámetro) con microporos de 10 a 200 Å de diámetro, se pueden preparar fácilmente mediante secado por aspersión. Estas partículas, relativamente blandas, se procesan para formar gránulos. La **macropor**osidad y el diámetro de los macroporos dependen de la presión de granulación y pueden hacerse variar en un amplio intervalo. La Tabla 8-2 muestra las propiedades macro y micro de cinco tipos de gránulos de alúmina preparados a diversas presiones. La densidad del gránulo que se registra en la segunda columna, es más o menos proporcional a la presión usada. La comparación de la mayor densidad de gránulos con la más baja, muestra que el volumen de macroporos ha disminuido de 0.670 a 0.120 al aumentar la presión de granulación, mientras que el volumen de microporos sólo ha disminuido de 0.434 a 0.365.

Se ha comprobado **que la** superficie externa de las partículas más finas (Ej. 8-1) es **pequeña** con respecto a la superficie interna de los poros. Por tanto, la superficie de un gránulo catalítico corresponde predominantemente a los **pequeños** poros del interior de las partículas. La superficie externa de las partículas y, desde luego, el Brea externa de los gránulos, son despreciables.

Los volúmenes y las porosidades de macroporos y microporos de un catalizador bidisperso se calculan usando los mismos métodos de los sistemas porosos **monodis-**persos. El Ej. 8-5 ilustra este procedimiento.

Tabla 8-2 Propiedades físicas de gránulos de alúmina.

| Densidad | g/cm ³ | Volumen de poros, | | Fracción de espacios | | |
|-----------|-------------------|---------------------|-------|----------------------|-------|-------|
| | | cm ³ /g' | | vacíos | | |
| Partícula | Gránulo | Micro | Macro | Total | Macro | micro |
| 1.292 | 1.121 | 0.365 | 0.120 | 0.543 | 0.134 | 0.409 |
| 1.264 | 1.010 | 0.383 | 0.198 | 0.587 | 0.200 | 0.387 |
| 1.238 | 0.896 | 0.400 | 0.308 | 0.634 | 0.275 | 0.359 |
| 1.212 | 0.785 | 0.416 | 0.451 | 0.680 | 0.353 | 0.327 |
| 1.188 | 0.672 | 0.434 | 0.670 | 0.725 | 0.450 | 0.275 |

NOTA: Todas las propiedades están basadas en densidad de 100 Å, y macro a radios superiores a 100 Å.

REFERENCIA: R. A. Mischke y J. M. Smith,

Al₂O₃. Micro se refiere a radios de poro meno-

Ind. Eng. Chem., Fund. Quart., 1, 288 (1962).

Ejemplo 8-5. Se prepara un catalizador de hidrogenación empapando partículas de alúmina (de 100 a 150 mallas) con una solución acuosa de NiNO_3 . Después de un proceso de secado y reducción, las partículas contienen aproximadamente 7% de NiO en peso. Este catalizador se compacta en gránulos cilíndricos grandes para efectuar estudios de velocidad. Las medidas globales de un gránulo son

$$\begin{aligned} \text{Masa} &= 3.15 \text{ g} \\ \text{Diámetro} &= 1.00 \text{ plg} \\ \text{Espesor} &= 1/4 \text{ plg} \\ \text{Volumen} &= 3.22 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Las partículas de Al_2O_3 contienen microporos y el proceso de granulación introduce macroporos rodeando a las partículas. En base a los métodos experimentales ya descritos, se determina que el volumen de macroporos del gránulo es 0.645 cm^3 y el de microporos $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ de partículas. A partir de esta información calcule:

- La densidad del gránulo
- El volumen de macroporos en centímetros cúbicos por gramo
- La fracción de macroporos en el *gránulo*
- La fracción de microporos en el *gránulo*
- La fracción de sólidos
- La densidad de las *partículas*
- La densidad de la fase sólida
- La fracción de espacios vacíos de las *partículas*

SOLUCIÓN:

- (a) La densidad del gránulo es

$$\rho_P = \frac{3.15}{3.22} = 0.978 \text{ g/cm}^3$$

- (b) El volumen de macroporos por gramo es

$$(V_g)_M = \frac{0.645}{3.15} = 0.205 \text{ cm}^3/\text{g}$$

- (c) La fracción de macroporos, ϵ_M , se obtiene aplicando la Ec. (8-10) al gránulo. Por tanto,

$$\epsilon_M = \frac{\text{volumen de macroporos}}{\text{Volumen total}} = \frac{(V_g)_M}{1/\rho_P} = \frac{0.205}{1/0.978} = 0.200$$

- (d) Puesto que

$$(V_g)_m = 0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$$

la fracción de microporos, ϵ_μ , en el gránulo es

$$\epsilon_\mu = \frac{(V_g)_\mu}{1/\rho_p} = \frac{0.40}{1/0.978} = 0.391$$

(e) La fracción de sólidos, ϵ_s , está dada por

$$1 = \epsilon_M + \epsilon_\mu + \epsilon_S$$

$$\epsilon_S = 1 - 0.200 - 0.391 = 0.409$$

(f) La densidad ρ_p de las *partículas* puede calcularse conigiendo el volumen total del gránulo con respecto al volumen de macroporos. De esta forma,

$$\rho_p = \frac{3.15}{3.22 - 0.645} = 1.22 \text{ g/cm}^3$$

o, en términos de 1 g de gránulos,

$$\rho_p = \frac{1}{1/\rho_p - (V_g)_M} = \frac{\rho_p}{1 - (V_g)_M \rho_p}$$

$$\rho_p = \frac{0.978}{1 - 0.205(0.978)} = 1.22 \text{ g/cm}^3$$

(g) La densidad de la fase sólida es

$$\rho_s = \frac{\text{masa del gránulo}}{(\text{volumen del gránulo})\epsilon_s}$$

$$= \frac{\rho_p}{\epsilon_s} = \frac{0.978}{0.409} = 2.39 \text{ g/cm}^3$$

(h) La fracción de espacios vacíos de las *partículas* está dada por

$$\epsilon_p = \frac{(V_g)_\mu}{1/\rho_p} = \rho_p (V_g)_\mu$$

$$= 1.22(0.40) = 0.49$$

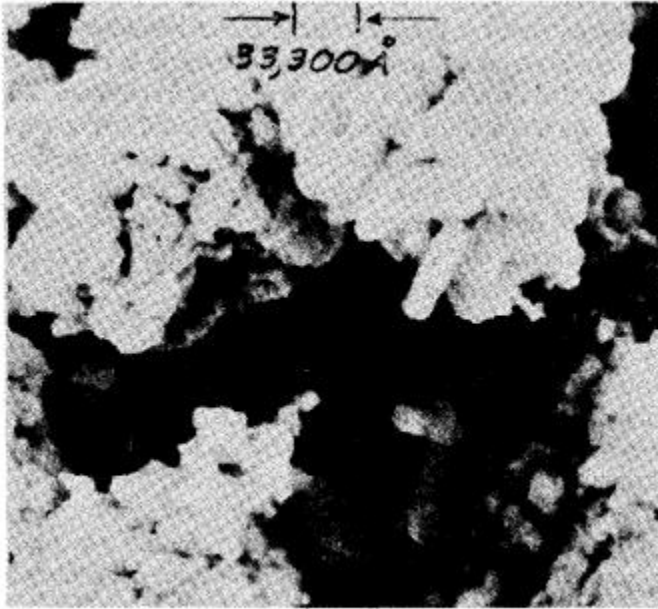
Para este gránulo, una fracción igual a $\epsilon_M + \epsilon_\mu = 0.591$ corresponde a espacios vacíos y 0.409 a sólidos. De las partículas individuales, una fracción de 0.49 es espacios vacíos. Nótese que todos estos resultados se calcularon a partir de la masa y el volumen del gránulo y de las mediciones de los volúmenes de **macro-**poros y microporos.

83 Distribución del volumen de poros

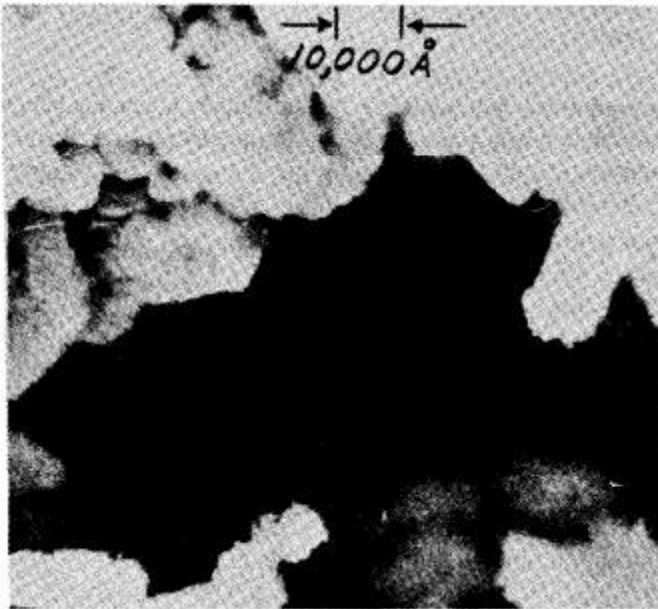
En el Cap. II se ve que la efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas puede depender no sólo de la cantidad de espacios vacíos (V_v), sino también del tamaño de las aberturas. Por consiguiente, es deseable conocer la distribución del volumen de espacios vacíos en un catalizador en base al **tamaño** y a las aberturas. Este es un problema difícil puesto que los espacios vacíos de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a **tamaño**, forma y longitud y, por lo general, están interconectados. Además, estas características pueden variar notablemente de un tipo de partícula catalítica a otro. La Fig. 8-3 muestra fotografías con un microscopio electrónico (de tipo analizador) de partículas porosas de plata ($S_v = 19.7 \text{ m}^2/\text{g}$). El material se preparó reduciendo un precipitado de **fumarato** de plata por calentamiento a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ en una corriente de nitrógeno. Es probable que las regiones oscuras de mayor **tamaño** representen espacios vacíos entre las partículas **individuales**, y las zonas oscuras más pequeñas sean espacios vacíos en el interior de las partículas. Las porciones claras son plata sólida. La compleja y desordenada geometría muestra que es muy poco realista describir los espacios vacíos como poros. Se puede predecir que otros materiales muy porosos como la alúmina y la sílice, tienen fases vacías igual de continuas y complejas. Para un material como el Vycor, con una porosidad relativamente baja (0.3) y una fase sólida continua, el concepto de espacios vacíos como poros es muy poco razonable.

En vista de la evidencia del tipo de la Fig. 8-3, es poco probable que se llegue a contar con descripciones cuantitativas detalladas de la estructura de los espacios vacíos en los catalizadores sólidos. Por consiguiente, para explicar en forma cuantitativa las variaciones en la velocidad de reacción con respecto a la localización en una partícula catalítica porosa, es necesario utilizar un modelo simplificado de la estructura de los poros. El modelo debe ser tal que permita evaluar las velocidades de difusión de los reactantes a través de los espacios vacíos de la superficie interior. En el Cap. II se discuten detalladamente estos modelos. Basta por ahora con decir que en todos los modelos comunes, los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos. Por tanto, el **tamaño** de un espacio vacío se interpreta como un radio **a** de un poro cilíndrico, y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. No obstante, y tal como lo indica el ejemplo del catalizador de plata, esto no significa que los espacios vacíos sean poros cilíndricos perfectamente definidos.

Existen dos métodos establecidos para medir la distribución del volumen de poros. El método de penetración de mercurio depende del hecho de que el mercurio tiene una tensión superficial considerable y no moja a la mayoría de las superficies catalíticas. Esto significa que la presión requerida para forzar al mercurio hacia los poros depende del radio de éstos. La presión varía inversamente con a ; se requieren 100 psi (aproximadamente) para llenar poros para los cuales $a = 10\,000 \text{ \AA}$, y 10\,000 psi para $a = 100 \text{ \AA}$. Para evaluar una distribución del volumen de poros hasta de 100 a 200 \AA , basta con usar técnicas y equipos simples, pero cuando se trata de valores inferiores a $a = 100 \text{ \AA}$, que corresponden a la mayor parte del 'área, se requieren aparatos de alta presión de **diseño** especial. En el segundo método, el experimento de adsorción de nitrógeno (descrito en la **Sec.** 8-1 para la medición del **área** superficial) se continúa hasta que la presión del nitrógeno se aproxima al valor de saturación (1



(a)



(b)

Fig. 8-3 Microfotografías electrónicas de partículas porosas de plata (área superficial aproximada = $19.7 \text{ m}^2/\text{g}$); (a) 3000 aumentos ($1 \text{ cm} = 33\,000 \text{ \AA}$), (b) 10 000 aumentos ($1 \text{ cm} = 10\,000 \text{ \AA}$).

atm al punto de ebullición normal). A $p/p_0 \rightarrow 1.0$, donde p_0 es la presión de saturación, todo el volumen de espacios vacíos se llena con nitrógeno adsorbido y condensado. Se establece entonces una isoterma de **desorción**, disminuyendo la presión en incrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido para cada incremento. Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, estos datos pueden graficarse como volumen **desorbi-**do en función del radio del poro. De esta forma, el procedimiento también proporciona la distribución del volumen de poros. Puesto que la presión de vapor no se afecta significativamente por radios de curvatura mayores de unos 200 Å , este método no es adecuado para poros superiores a 200 Å .

Cuando no se cuenta con un porosímetro de mercurio de alta presión, la totalidad del intervalo de radios de poros (10 a 10000 Å) que suele presentarse en un catalizador o soporte bidisperso como los gránulos de alúmina, se hace **necesario** usar una combinación de los dos métodos. Para una distribución de poros **monodisper-**sos, tal como la que corresponde a un gel de sílice, el método de **desorción** de nitrógeno es suficiente, pues existen pocos poros de radio mayor a 200 Å . En un sistema de poros bidisperso, la parte predominante de la reacción catalítica se verifica en poros menores de unos 200 Å (región microporosa), pues esto corresponde a la mayor parte de la superficie. Sin embargo, el transporte de reactantes a estos **pequeños** poros se realiza principalmente en poros de 200 a 10 000 Å (la región macroporosa). Por tanto, es necesario contar con la distribución completa del volumen de poros **pa-**ra establecer la efectividad de la superficie interior, esto es, la velocidad total de reacción. En los siguientes **párrafos** se discuten brevemente los procedimientos de cálculo y los resultados típicos.

Método de penetración de mercurio. Igualando la fuerza debida a la tensión superficial (que tiende a mantener al mercurio fuera de poro) a la fuerza aplicada, Ritter y Drake⁹ obtuvieron la expresión

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

0

$$a = \frac{-2\sigma \cos \theta}{p} \quad (8-11)$$

donde θ es el ángulo de contacto entre el mercurio y la pared del poro (Fig. 8-4). Aunque θ probablemente varía hasta cierto punto con la naturaleza de la superficie sólida, 140° parece ser un buen valor promedio. Entonces, la ecuación base para evaluar el radio correspondiente a una determinada presión es

$$a(A) = \frac{8.75 \times 10^5}{p(\text{lb/plg}^2)} \quad (8-12)$$

⁹ H. L. Ritter y L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 787 (1945).

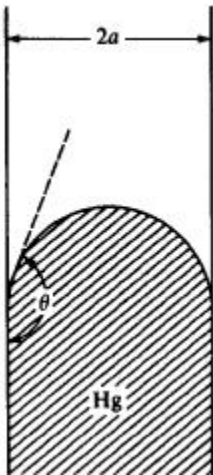


Fig. 8-4 Penetración de mercurio en un poro de radio a .

En el Ej. 8-6 se muestra el procedimiento de cálculo de la distribución del volumen de poros con este método.

Ejemplo 8-6. Los datos de penetración de mercurio de la Tabla 8-3 se obtuvieron con una muestra de 0.624 g de un granulo de dióxido de uranio, formado por sinterización de partículas a 1000°C durante 2 h. Puesto que las partículas no eran porosas, los espacios vacíos estaban todos situados entre las partículas (macroporos). Al principio del experimento (cuando la presión era de 1.77 psia) la cantidad de mercurio desplazado por la muestra fue de 0.190 cm^3 . Calcule la porosidad y la distribución del volumen de poros del granulo.

SOLUCIÓN: De acuerdo con la Ec. (8-12), $ap = 1.77\text{ psia}$ solamente se llenarán de mercurio los poros mayores de unos $500\,000\text{ \AA}$ (50 micras). No es probable que existan poros mayores de este tamaño. Por tanto, el volumen total de la muestra es 0.190 cm^3 . A la presión máxima, 3500 psia , solamente permanecerán llenos los poros de menos de $a = 250\text{ \AA}$. Puesto que los poros son todos del tipo macro, pocos son los que puede haber de menos de 250 \AA . Si se desprecian dichos poros, la porosidad puede calcularse con las mediciones del porosímetro exclusivamente. De esta forma

$$\varepsilon_P = \frac{0.125}{0.190} = 0.66$$

Este resultado puede comprarse con los datos de un picnómetro de aire,¹⁰ que dan un volumen sólido de 0.0565 cm^3 . Por tanto, la porosidad total es

¹⁰ Aparato que usa aire a dos presiones para medir el volumen de espacios vacíos en materiales porosos. Proporciona el mismo tipo de datos que la medición con helio descrita en la Sec. 8-2.

Tabla 8-3 Datos de un porosímetro de mercurio para un gránulo de dióxido de uranio (masa de la muestra, 0.624 g).

| Presión, psi | Penetración de mercurio, cm ³ | Penetración cm ³ /g- | |
|-----------------|--|------------------------------------|-------|
| 116 | 0.002 | 0.003 | 0.196 |
| 310 | 0.006 | 0.010 | 0.189 |
| 344 | 0.010 | 0.016 | 0.183 |
| 364 | 0.014 | 0.022 | 0.177 |
| 410 | 0.020 | 0.032 | 0.167 |
| 456 | 0.026 | 0.042 | 0.157 |
| 484 | 0.030 | 0.048 | 0.151 |
| 540 | 0.038 | 0.061 | 0.138 |
| 620 | 0.050 | 0.080 | 0.119 |
| 710 | 0.064 | 0.102 | 0.097 |
| 800 | 0.076 | 0.122 | 0.077 |
| 890 | 0.080 | 0.128 | 0.071 |
| 900 | 0.088 | 0.141 | 0.058 |
| 1,050 | 0.110 | 0.160 | 0.039 |
| 1,300 | 0.112 | 0.179 | 0.020 |
| 1,540 | 0.118 | 0.189 | 0.010 |
| 1,900 | 0.122 | 0.196 | 0.003 |
| 2,320 | 0.124 | 0.198 | 0.001 |
| 3,500 | 0.125 | 0.199 | 0 |

$$(\epsilon_p)_t = \frac{0.190 - 0.0565}{0.190} = 0.70$$

La diferencia entre estos dos valores sugiere que existen pocos poros menores de 250 Å en la muestra considerada, aunque la comparación también incluye algunos errores experimentales en los dos métodos.

Para calcular la distribución del volumen de poros se procede primero a corregir los datos de penetración en base a 1 g de muestra, tal como se indica en la tercera columna de la Tabla 8-3. Si se desprecian los poros menores de 250 Å, los datos de penetración pueden invertirse, empezando con V = 0 a 3500 psia (250 Å). La última columna muestra estas cifras. Entonces, con la Ec. (8-12) y la presión se establece el radio que corresponde a cada penetración. Esto proporciona la curva de penetración representada por la Fig. 8-5. El volumen de penetración a cualquier radio de poro a es el volumen de los poros mayores de a. La derivada de esta curva, $V/\Delta a$, es el volumen de poros entre a y a + Δa dividido entre Δa; esto es, la función de distribución para el volumen de poros de acuerdo con el radio de los mismos. Se ha hecho costumbre graficar el radio de poros en una coordenada logarítmica, tal como se muestra en la figura. Por tanto, la función de distribución se toma como la derivada de la curva así graficada, esto es, $dV/d(\log a)$. En la Fig. 8-5 se muestra también la gráfica de la función de distribución con relación a a.

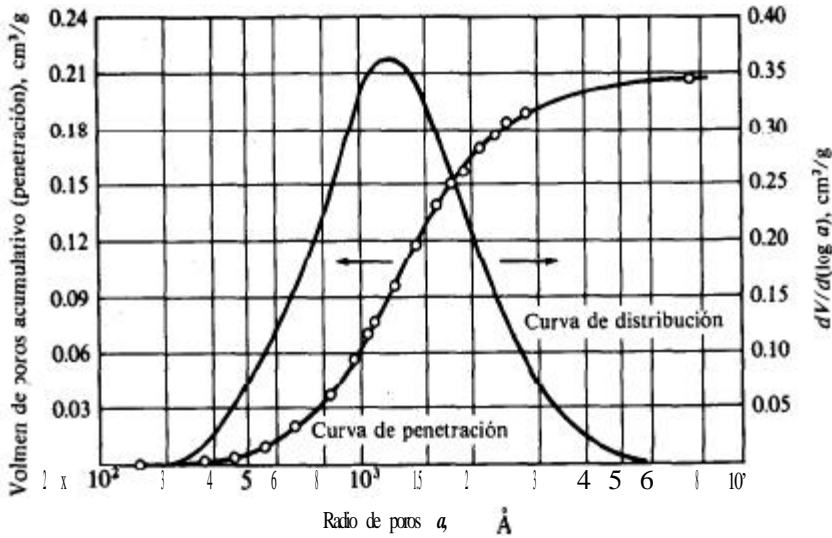


Fig. 8-5 Distribución del volumen de poros en un gránulo de UO_2 .

En el caso de este gránulo, se ve que la distribución es razonablemente simétrica, y la mayoría del volumen está representado por los poros de 300 a 8000 Å , con un radio de poros probable de 1200 Å . Nótese que la curva es muy aplastada a radios de poros bajos, lo que justifica despreciar los que son menores de 250 Å .

Wheeler¹¹ ha resumido las suposiciones y la precisión del método de penetración de mercurio. Es importante recordar que se obtienen resultados erróneos cuando la partícula porosa contiene espacios vacíos grandes que solamente estén conectados a otros espacios más pequeños. Estos poros grandes de "cuello de botella" se llenarían de mercurio a la presión alta correspondiente a los poros de interconexión pequeños. Para resultados exactos, cada región porosa debe estar conectada a cuando menos un poro de mayor tamaño.

Método de desorción de nitrógeno. A medida que se continúa el experimento de adsorción de nitrógeno (Sec. 8-1) a temperaturas bajas hasta llegar a presiones más altas, se presenta una adsorción en capas múltiples y en última instancia, las capas adsorbidas son suficientemente gruesas para llenar completamente el poro.¹² Entonces, la subsecuente acumulación de nitrógeno resultara en una condensación capilar. Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño del capilar se hace

¹¹ A. Wheeler, en P. H. Emmett (Ed),

"Catalysis", Vol. II, Pág. 123, Reinhold Publishing

Corpora-

tion, New York, 1955.

¹² L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 433 (1938); A. G. Foster, *J. Phys. Colloid Chem.*, 55, 638 (1951).

más **pequeño**, dicha condensación se presentará primero en los poros más **pequeños**. La condensación será completa, esto es, $p/p_0 \rightarrow 1$. O, cuando la totalidad de la región de espacios vacíos esté llena de nitrógeno condensado. Ahora, si la presión se reduce en una cantidad pequeña, se evaporará un poco del nitrógeno del menisco formado en los extremos de los poros más grandes. Los poros que queden vacíos de condensado por este proceso, serán aquellos en los que la presión de vapor del nitrógeno sea mayor que la presión seleccionada. La ecuación de Kelvin proporciona la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco de líquido. Puesto que parte del nitrógeno se adsorbe en la superficie y, por consiguiente, no está presente como condensación capilar, la relación de Kelvin debe corregirse con respecto al espesor δ de las capas adsorbidas. Con esta corrección, el radio del poro queda expresado en función de la relación de presión de saturación (presión de vapor en el poro, p , dividida entre la presión de vapor normal, p_0) por medio de

$$a - \delta = \frac{-2\sigma V_1 \cos \theta}{R_g T \ln(p/p_0)} \quad (8-13)$$

donde V_1 = volumen molar del líquido condensado

σ = tensión superficial

θ = ángulo de contacto entre la superficie y el condensado

Puesto que el nitrógeno moja completamente la superficie cubierta con la capa adsorbida, $\theta = 0^\circ$ y $\cos \theta = 1$. El espesor δ depende de p/p_0 . La relación exacta ha sido motivo de muchos **estudios**,¹³ pero generalmente se usa la forma de Wheeler:

$$\delta(\text{\AA}) = 9.52 \left(\log \frac{p_0}{p} \right)^{-1/n} \quad (8-14)$$

Para nitrógeno a -195.8°C (punto de ebullición normal), la **Ec.** (8-13) para $a - \delta$ en Angstroms es

$$a - \delta = 9.52 \left(\log \frac{p_0}{p} \right)^{-1} \quad (8-15)$$

con el valor de δ dado por la **Ec.** (8-14).

Para un determinado valor de p/p_0 , las **Ecs.** (8-15) y (8-14) dan el radio de poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar. Por tanto, si se mide la cantidad de **desorción** para varios valores de p/p_0 , se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos radios. La diferenciación de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio, proporciona la distribución del volumen tal como se describió en el **Ej.** 8-6. Varios **investigadores**¹⁴ describen el método de cálculo con este procedimiento. Al igual que

¹³ A. Wheeler, en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. II, Cap. 2, Reinhold Publishing Corporation New York, 1955; G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16, 931 (1948); C. G. Shull, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1405 (1948); J. O. Mingle y J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, 16, 31 (1961).

¹⁴ E. P. Barrett, L. G. Joyner, y P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951); C. J. Pierce, *J. Phys. Chem.*, 57, 149 (1953); R. B. Anderson, *J. Catalysis*, 3, 50 (1964).

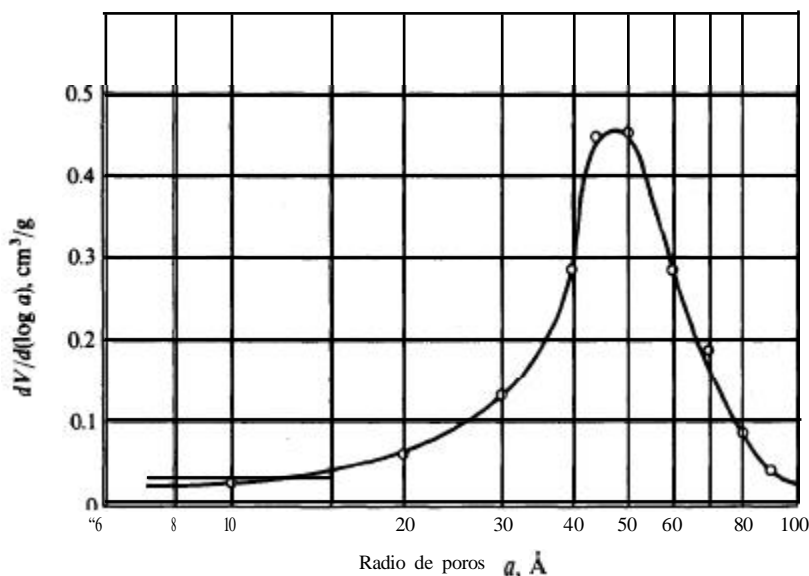


Fig. 8-6 Distribución de volumen de poros para Vycor, $\rho_p = 1.46 \text{ g/cm}^3$, $V_s = 0.208 \text{ cm}^3/\text{g}$, $S_s = 90 \text{ m}^2/\text{g}$.

en el método de penetración de mercurio, se presentarán errores a menos que cada poro esté conectado a cuando menos un poro mayor.

La Fig. 8-6 muestra el resultado de la aplicación de este método a una muestra de Vycor (vidrio poroso).¹⁵ Este material, que solamente contenía microporos, tenía las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \rho_p &= 1.46 \text{ g/cm}^3 \\ V_s &= 0.208 \text{ cm}^3/\text{g} \\ \epsilon_p &= 0.304 \\ S_s &= 90 \text{ m}^2/\text{g} \end{aligned}$$

El área de superficie se determinó con datos de adsorción de nitrógeno en la parte baja del intervalo de p/p_0 , tal como se describió en la Sec. 8-1 mientras que los resultados de distribución de la Fig. 8-6 se establecieron a partir de la curva de desorción en la región de condensación capilar (valores altos de p/p_0).

Combinando mediciones de penetración de mercurio y de desorción de nitrógeno se puede obtener información del volumen de poros en la totalidad del intervalo de radios para un catalizador granulado conteniendo microporos y macroporos. La Fig. 8-7 muestra el volumen de poros acumulativo para dos gránulos de alúmina, preparados por compactación de partículas porosas de boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). En la Tabla 8-4 se muestran las propiedades¹⁶ de los dos gránulos. La única diferencia

¹⁵ M. R. Rao y J. M. Smith, *AICHE J.*, 10, 293 (1964).

¹⁶ Las propiedades y la distribución del volumen de poros fueron determinados por M. F. L. Johnson, Sinclair Research Laboratories, Harvey, Ill., por medio de los métodos descritos en las Secs. 8-1 a 8-3. Fueron reportados originalmente en J. L. Robertson y J. M. Smith, *AICHE J.*, 9, 344 (1963).

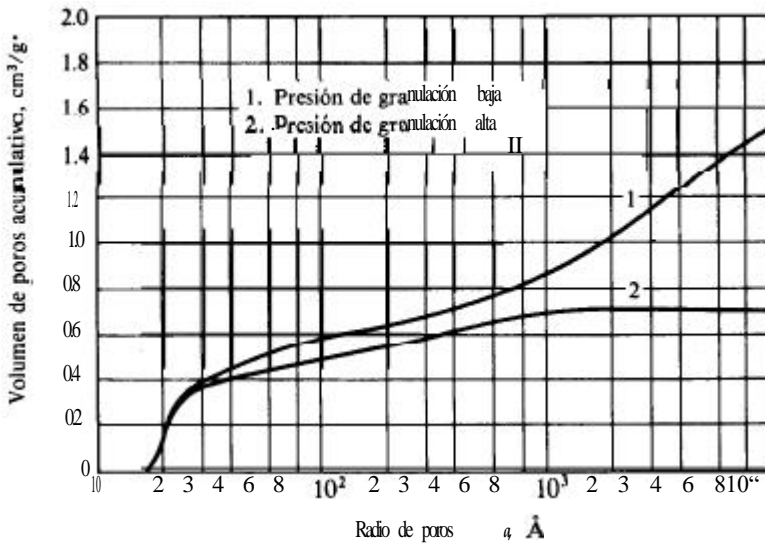


Fig. 8-7 Volumen de poros en gránulos de alúmina (boehmita).

entre los dos radica en la presión de granulación o compactación. El aumento de esta presión causa reducciones drásticas del espacio entre partículas (volumen de **macro-**poros) pero no afecta en forma apreciable al volumen de espacios vacíos dentro de las partículas, ni al área superficial. La derivada de las curvas de volumen en la Fig. 8-7 proporciona la distribución del volumen de poros, y estos resultados se muestran en la Fig. 8-8. En esta figura se indica claramente el sistema poroso bidisperso característico de los gránulos de alúmina. El intervalo de microporos en el interior de las partículas es estrecho, con un radio más probable de 20 Å. Los macroporos cubren un intervalo de radios mucho más amplio y muestran el efecto de la presión de granulación. En el gránulo de alta presión todo el volumen con poros mayores de 2000 Å ha desaparecido por la compresión, mientras que el radio más probable para el gránulo de baja presión es 8000 Å. Parece ser que la presión de granulación tiene poco efecto sobre los microporos, lo que sugiere que las propias partículas no se deforman durante el proceso.

Tabla 84 Propiedades de los gránulos de boehmita (Al₂O₃·H₂O).

| Presión de granulación | Volumen de macroporos, cm ³ /g | Volumen de microporos, cm ³ /g | Área superficie, m ² /g |
|------------------------|---|---|------------------------------------|
| Baja | 1.08 | 0.56 | 389 |
| Alta | 0.265 | 0.49 | 381 |

NOTA: El volumen y el área de superficie se refieren a la masa de Al₂O₃ obtenida por calcinación de la boehmita. La distribución del volumen de poros se da en la Fig. 8-8. El tamaño promedio de las partículas de las cuales se hicieron los gránulos era de 85 micras.

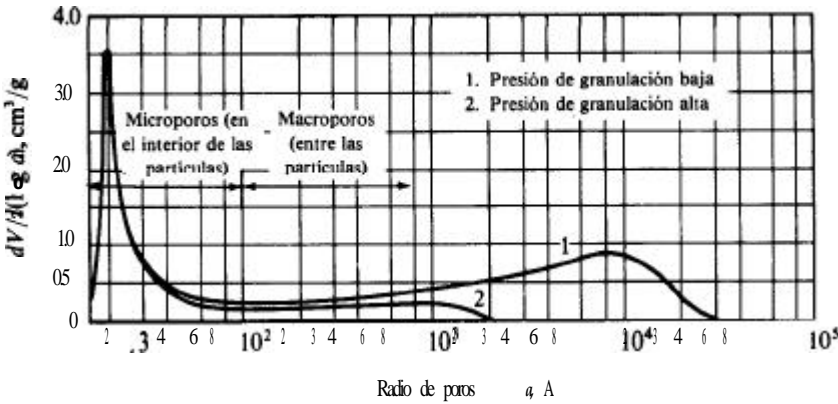


Fig. 8-8 Distribución del volumen de poros en gránulos de alúmina.

Algunos modelos (Cap. II) para el tratamiento cuantitativo de la efectividad de la superficie catalítica interna sólo requieren el radio de poros promedio, \bar{a} , en lugar de la distribución del volumen de poros. Wheeler¹⁷ ha desarrollado una ecuación simple para \bar{a} que solamente utiliza mediciones de **área** de superficie y de volumen de poros. Supóngase que todos los poros de una partícula hipotética son rectos, cilíndricos, no interconectados y que tienen el mismo radio \bar{a} y la misma longitud \bar{L} . El radio promedio de los poros puede determinarse escribiendo ecuaciones para la superficie total y el volumen de la partícula hipotética, y haciendo que estas cantidades sean iguales a la superficie $m_p S_g$ y al volumen $m_p V_g$ de la partícula real; es decir,

$$m_p S_g = (2\pi\bar{a}\bar{L})n \tag{8-16}$$

$$m_p V_g = (\pi\bar{a}^2\bar{L})n \tag{8-17}$$

donde m_p y n son la masa y el número de poros por partícula. Dividiendo las dos ecuaciones se obtiene el radio promedio de poros

$$\bar{a} = \frac{2V_g}{S_g} \tag{8-18}$$

Esta expresión concuerda bien con los volúmenes promedio obtenidos a partir de la curva de distribución para sistemas de poros monodispersos. Por ejemplo, en base a los datos de la muestra de Vycor (Fig. 8-6) la Ec. (8-18) da

$$\bar{a} = \frac{2(0.208)}{90 \times 10^4} = 46 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{o} \quad 46 \text{ \AA}$$

¹⁷ A. Wheeler, en P. H. Emmett (Ed), "Catalysis", Vol. II, Cap. 2, Reinhold Publishing, New York, 1955.

El valor del volumen promedio se calcula con los datos de volumen de poros usados para obtener la curva de distribución (Fig. 8-6) y la expresión

$$\bar{a} = \frac{\int_0^{V_g} a dV}{V_g}$$

Con este método, $a = 45 \text{ \AA}$.

La exactitud de los valores de las pequeñas áreas que existen en los sistemas macroporosos hace difícil usar la **Ec. (8-18)** para calcular \bar{a} para poros entre partículas. Por tanto, debe obtenerse el radio promedio para sistemas como el de **gránulos de UO_2** que se discutió en el Ej. 8-6, integrando el área de la curva de volumen acumulativo en función de \bar{a} , que se muestra en la Fig. 8-5. Además, un solo valor de \bar{a} no tiene significado alguno para un sistema de poros bidispersos como el de los gránulos de alúmina. De esta forma, al usar el volumen total de poros de la **Tabla 8-4** para el gránulo de baja presión se obtiene,

$$a = \frac{2(1.64)}{389 \times 10^4} = 84 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{u} \quad 84 \text{ \AA}$$

Tal como lo muestra la Fig. 8-8, hay un volumen de poros muy bajo (muy pocos poros) en esta región de valores de radio. Si se aplica la **Ec. (8-18)** a la región **micropo-**
rosa, considerada arbitrariamente como constituida por poros inferiores a $a = 100$ **\AA**,

$$\bar{a}_\mu = \frac{2(0.56)}{389 \times 10^4} = 29 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{o} \quad 29 \text{ \AA}$$

La curva en la Fig. 8-8 muestra que éste es un valor aproximado para el **radio prome-**
dio de poros en la región microporosa. Nótese que la distribución de microporos es asimétrica en forma tal, que el radio promedio es superior al valor más probable (20 **\AA**).

Resumen. Para finalizar el estudio de las propiedades físicas de los catalizadores, conviene recordar los objetivos del análisis de las propiedades y la estructura de los sólidos porosos. Las reacciones heterogéneas con catalizadores sólidos se verifican en zonas superficiales activas para la quimisorción. El número de estos centros activos y la velocidad de reacción son, en general, proporcionales a la extensión de la superficie. Esto hace necesario conocer el área superficial, la cual se determina por medio de experimentos de adsorción a baja temperatura, en el intervalo de presión para el cual se adsorbe físicamente una capa monomolecular de un gas (generalmente nitrógeno) en la superficie del catalizador. La **efectividad de** la superficie interior de una partícula (y prácticamente toda la superficie está en el interior) depende del volumen y del tamaño de los espacios vacíos. El volumen de poros (y la porosidad) puede obtenerse con simples mediciones de tipo picnómetro (véanse los Ejs. 8-4 y 8-5). El tamaño promedio (radio de poros) puede estimarse por medio de la **Ec. (8-18)**, a partir del área superficial y del volumen de poros en sistemas **monodisper-**
sos. La determinación de la distribución completa del volumen de poros en base a los radios, requiere del uso de mediciones de penetración de mercurio o de datos de

adsorción de nitrógeno, a presiones en las cuales se presente condensación capilar, y a veces es necesario emplear métodos. Es posible obtener valores bastante exactos del radio medio de poros en base a estos datos de volumen de poros y radios. Nótese también que es suficiente una medición de la isoterma completa de adsorción y **desorción** con nitrógeno para calcular el **área** de superficie y el volumen de poros, así como la distribución de **tamaños** de poros, en el intervalo $10 \text{ \AA} < a < 200 \text{ \AA}$.

8-4 Teorías de la catálisis heterogénea

La comprensión del mecanismo de funcionamiento de los catalizadores ha sido un problema muy desafiante y elusivo. La aceptación que han llegado a tener varias teorías desaparece como explicación general de la actividad catalítica a medida que se van obteniendo nuevas evidencias experimentales. En orden cronológico, **Sebatier**¹⁸ sugirió que el mecanismo de la actividad del níquel como catalizador de hidrogenación, puede involucrar la formación de un compuesto **químico**; el hidruro de níquel. Desde entonces se le ha seguido dando importancia al **factor químico**. Posteriormente; **Taylor**,¹⁹ **Balandin**²⁰ y **Beeck**²¹ comprobaron la importancia de las **propiedades geométricas**. De acuerdo con este concepto, la actividad catalítica de una superficie sólida depende de la separación entre los átomos, lo que facilita la adsorción de las moléculas reactivas. Con el paso del tiempo, han surgido muchas dudas sobre la teoría geométrica, excepto en lo que se refiere a las películas metálicas. Las investigaciones de **Boudart**²² y **Beeck** debilitaron los conceptos de las consideraciones geométricas, acentuando la importancia de las **propiedades electrónicas**. En 1948, **Dowden** y **cols.**²³ propusieron que los catalizadores se clasificaran, en base a su movilidad de electrones, como conductores, semiconductores y aislantes.

Los catalizadores conductores son los metales (plata, platino, vanadio, hierro, etc.) y exhiben la propiedad de quimisorción por transferencia de electrones. Los catalizadores semiconductores son los óxidos, **tales** como **NiO**, **Cu₂O** y **ZnO**. Estos materiales pueden intercambiar electrones de las bandas de valencia completas de un compuesto, cuando se les suministra suficiente energía, por ejemplo, mediante un calentamiento. Como consecuencia de esta transferencia electrónica, el semiconductor se transforma en un conductor.²⁴ Los catalizadores aislantes incluyen algunas

¹⁸ P. Sabatier, "Catalysis in Organic Chemistry", traducido por E. E. Reid, en "Catalysis, Then and Now", Franklin Publishing Company, Englewood, N. J., 1965.

¹⁹ H. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A108**, 105 (1925).

²⁰ A. A. Balandin, "Advances in Catalysis". Vol. X, Pág. 96, Academic Press, Inc., New York, 1958.

²¹ O. Beeck, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 118 (1950).

²² M. Boudart, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1040 (1950).

²³ D. A. Dowden, *Research*, **1**, 239 (1948); D. A. Dowden y P. W. Reynolds, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 187 (1950).

²⁴ Los semiconductores se clasifican como tipo **p** si tienden a atraer electrones de la especie quimisorbida. o de tipo **n** si los ceden a dicha especie. Los de tipo **p** suelen ser compuestos, tal como el **NiO**. Los de tipo **n** son sustancias que contienen pequeñas cantidades de impurezas, o bien en las que el óxido está presente en cantidades no estequiométricas (tal como sería el caso, por ejemplo, de una reducción de parte del zinc del **ZnO**). Para mayores detalles sobre catalizadores semiconductores véase P. H. Emmett ("New Approaches to the Study of Catalysis", 36th Annual Priestly Lectures, Pennsylvania State University, Abril 9-13, 1962) y por P. G. Ashmore ("Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions", Butterworth & Co. (Publishers), London, 1963.

sustancias de uso muy común como gel de sílice, alúmina y sus combinaciones. Aun a temperaturas elevadas, se supone que los electrones no pueden moverse a través de estos sólidos con la suficiente libertad como para que puedan actuar como conductores. Estas sustancias son también **ácidos** fuertes. Su actividad en las muchas reacciones de hidrocarburos que catalizan, se debe probablemente a la formación de iones carbonio en los centros ácidos de la superficie. Aunque se han publicado muchos artículos sobre los mecanismos de los iones carbonio, el trabajo original de **Whitmore**²⁵ y la posterior investigación de **Greensfelder**,²⁶ describen perfectamente los conceptos básicos. Conviene hacer notar que la teoría electrónica también tiene incertidumbres, y que en la actualidad debe considerarse como un concepto transitorio.* No obstante, proporciona un método conveniente, y probablemente útil, para clasificar los catalizadores sólidos.

Para comprender cabalmente el comportamiento de los catalizadores sólidos es necesario conocer la estructura química de la especie adsorbida. Hasta ahora, esto constituye un problema sin solución, excepto en unos cuantos casos. Sin embargo, algunos adelantos recientes en el desarrollo y mejora de diversas técnicas espectroscópicas para el análisis de las propiedades superficiales y globales de los sólidos, han hecho concebir grandes esperanzas. Estas técnicas incluyen dispersión de rayos X, resonancia magnética nuclear, espectroscopia de **Raman**, **microscopía** electrónica de alta resolución, absorción de rayos X ampliada, **espectroscopía** estructural fina y espectroscopia fotoacústica. Es muy poco probable que surja una teoría general de la catálisis que sea aplicable a una gran variedad de reacciones. Sin embargo, estos nuevos métodos instrumentales pueden proporcionar las explicaciones del comportamiento de muchos procesos catalíticos importantes.

85 Clasificación de los catalizadores

La acumulación de experiencia práctica hace posible limitar el número de sólidos que pueden **catalizar** un cierto tipo de **reacción** química. En esta sección se discuten algunos casos y en la Tabla 8-5 se proporciona información de un mayor número de reacciones.

Los metales quimisorben oxígeno e hidrógeno, por lo que suelen ser catalizadores efectivos para las reacciones de oxidación-reducción y de **hidrogenación-deshidrogenación**. De esta forma, el platino es un buen catalizador para la oxidación del **SO₂**, y el Ni se emplea con éxito en la hidrogenación de hidrocarburos. Los óxidos metálicos, como semiconductores, catalizan los mismos tipos de reacciones, pero generalmente se requieren temperaturas más elevadas. Debido a la fuerza relativa del enlace de quimisorción entre algunos gases como el **O₂** y el CO y los metales, estos gases son veneno cuando se usan metales como catalizadores de hidrogenación. Los óxidos semiconductores son menos susceptibles a este tipo de envenenamiento. Los óxidos de los metales de transición, **tales como MoO₃ y Cr₂O₃**, son buenos **cata-**

²⁵ F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3274 (1932).

²⁶ B. S. Greensfelder, "Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", Vol. II, Cap. 27, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.

²⁷ Para un análisis de la teoría electrónica véase Th. Volkenstein en "Advances in Catalysis", Vol. XII, Pág. 189, Academic Press Inc., New York, 1960.

Tabla 85 Catalizadores para procesos comerciales*

| Proceso | Catalizadores típicos | Veneno |
|---|--|---|
| Alcoholación de hidrocarburos | $H_2SO_4(l)$, $HF(l)$, $AlCl_3 + HCl$, H_3PO_4 /kieselguhr | Sustancias que reducen la acidez |
| Cracking de hidrocarburos | $SiO_2-Al_2O_3$ con estructura cristalina sintética (zeolitas) | Compuestos de nitrógeno, metales (Ni, V, Cu), deposición de coque |
| Cloración de hidrocarburos | $CuCl_2/Al_2O_3$ | |
| Deshidratación | $\gamma-Al_2O_3$, $SiO_2-Al_2O_3$, WO_3 | Deposición de coque |
| Deshidrogenación | Cr_2O_3/Al_2O_3 , Fe, Ni, Co, ZnO , Fe_2O_3 | H_2O |
| Desulfurización de fracciones de petróleo | $Co-Mo/Al_2O_3$ sulfurado | |
| Procesos Fischer-Tropsch | Ni/kieselguhr, Fe + $Fe_2C + Fe_3O_4$ | |
| Hidrógeno a partir de nafta, hulla | Ni/refractario | Azufre, arsénico, deposición de coque |
| Hidrogenación | Ni/kieselguhr, NiO , Ni-Al (niquel Raney), Pt/Al_2O_3 , Pd/Al_2O_3 , Ru/Al_2O_3 | Azufre, compuestos de cloro |
| Hidrocracking de hulla, petróleo pesado | NiS , $Co_2O_3-MoO_3/Al_2O_3$, W_2O_5 , $ZnCl_2$ | |
| Izomerización | $AlCl_3 + HCl$, Pt/Al_2O_3 | |
| Oxidación inorgánica | Pt, V_2O_5 , Rh, $CuCl_2(HCl \text{ o } Cl_2)$ | Arsénico, compuestos de cloro |
| Oxidación orgánica (fase líquida) | $CuCl_2(ac) + PdCl_2$, Pd/Al_2O_3 acetatos de Co + Cu | |
| Oxidación orgánica (fase gaseosa) | V_2O_5/Al_2O_3 , Ag-AgO CuO molibdato de bismuto | |
| Polimerización | $Al(C_2H_5)_3$, P_2O_5 /kieselguhr, MoO_3-CoO/Al_2O_3 , $CrO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$, $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ | H_2O , O_2 compuestos de azufre, Co, CO, |

* Condensado de "Catalytic Processes and Proven Catalysts", por Charles L. Thomas, Academic Press, New York, 1970.

lizadores para la polimerización de olefinas. Además, el cloruro de alcohol-aluminio y titanio [por ejemplo, $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$] constituye un excelente catalizador para producir polímeros olefinicos isotácticos.²⁸ Los catalizadores de sílice y alúmina son muy usados para alcoholaciones, isomerizaciones, polimerizaciones y, especialmente, cracking de hidrocarburos. En estos casos, se cree que el mecanismo se basa en

²⁸ K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 64, 323 (1952); G. Natta e I. Pasquon, en "Advances in Catalysis", Vol. XI, Pág. 1, Academic Press Inc., New York, 1959.

iones **carbonio** formados en los centros ácidos del catalizador. Aunque los catalizadores sólidos han sido objeto de más estudios, Existen ácidos gaseosos y líquidos, especialmente H_2SO_4 y HF, muy conocidos como catalizadores de alcoholación e isomerización.

Los catalizadores suelen ser de acción específica. Un ejemplo importante es la efectividad del hierro para producir hidrocarburos a partir de hidrógeno y **monóxido** de carbono (síntesis de Fischer-Tropsch). Los catalizadores de función doble para reacciones de isomerización y de cambios de estructura, consisten de dos sustancias activas muy próximas entre sí. Por ejemplo, Ciapetta y **Hunter**²⁹ encontraron que un catalizador de sílice-alúmina sobre el cual se dispersara níquel, resultaba mucho más efectivo para la isomerización del n-hexano que la sílice-alúmina sola. La razón se basa en el hecho de que las olefinas se isomeizan más fácilmente que los hidrocarburos parafínicos. El níquel probablemente actúa como agente de hidrogenación, produciendo hexeno, después de lo cual la sílice-alúmina isomeriza el **hexeno** a isohexeno. Finalmente, el níquel es efectivo en la hidrogenación del hexeno para formar hexanos.

Se han escrito muchos artículos sobre los catalizadores sólidos y existen referencias con resúmenes muy **útiles**.^{30, 31}

8-6 Preparación de catalizadores

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas, **tales** como área de superficie, **tamaño** de poros, **tamaño** de partícula y estructura de la misma, también tienen influencia sobre la actividad. Estas propiedades quedan determinadas en buena parte por los procedimientos de preparación. Para empezar, se hará una distinción entre las preparaciones en las cuales todo el material constituye el catalizador, y aquellas en las que el ingrediente activo está dispersado en un material de **soporte o portador** que tiene una gran área superficial. El primer tipo de catalizador se prepara por lo general por precipitación, formación de un gel o una mezcla simple de los componentes.

Uno de los métodos para obtener un material sólido en forma porosa es la precipitación. En general, consiste en adicionar un agente precipitante a soluciones **acuosas** de los componentes deseados. Con frecuencia, los pasos subsecuentes en el proceso son: lavado, secado y, algunas veces, calcinación y activación. Por ejemplo, un catalizador de óxido de magnesio puede prepararse mediante la precipitación del magnesio de soluciones de nitrato, **añadiendo** carbonato de sodio. El precipitado de MgCO_3 se lava, se seca y calcina, para obtener el óxido. Algunas variables **tales** como concentración de las soluciones, temperatura, tiempo de secado y calcinación,

²⁹ F. G. Ciapetta y J. B. Hunter, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 155 (1953).

³⁰ P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954—; "Advances in Catalysis", Academic Press Inc., New York, 1949—; *J. Catalysis*, 1, 1962—; A. A. Balandin, "Scientific Selection of Catalysis", traducido por A. Aledjem, Davey Publishing Company, Hartford, Conn., 1968.

³¹ J. H. Sinfelt, *AIChE J.*, 19, 673 (1973).

pueden tener influencia en el área de superficie y en la estructura de los poros del producto final. Esto explica la dificultad para reproducir catalizadores e indica la necesidad de seguir cuidadosamente las recetas que ya hayan sido probadas. De particular importancia es el paso del lavado que elimina todas las trazas de impurezas que pueden actuar como venenos.

Un caso especial de los métodos de precipitación es la formación de un precipitado coloidal que se gelifique. Los pasos en el procedimiento son esencialmente los mismos que aquellos utilizados en el procedimiento de precipitación. Los catalizadores que contienen sílice y alúmina son especialmente apropiados para la preparación de geles, ya que sus precipitados tienen naturaleza coloidal. Las técnicas detalladas para producir catalizadores con formación de geles o por precipitación ordinaria, han sido reportadas por Ciapetta y Plank.^{32, 33}

Algunas veces se puede obtener un material poroso mezclando los componentes con agua, moliéndolos al tamaño deseado del grano y luego secándolos y calcinándolos. Finalmente, los materiales así obtenidos deberán molerse y cribarse para obtener el tamaño apropiado de la partícula. Un catalizador mixto de óxido de magnesio y de calcio puede prepararse en la forma descrita. Los carbonatos se muelen en húmedo en un molino de bolas, se estruyen, secan y calcinan en un horno para reducir los carbonatos.

Los portadores catalíticos proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo. Esto reviste importancia cuando se trata de sustancias costosas como platino, níquel y plata.” Berkman y cols.³⁵ han tratado el tema de los portadores con bastante detalle.

Los pasos en la preparación de un catalizador impregnado en un portador pueden incluir lo siguiente: 1) eliminar el aire del portador por medio de vacío; 2) poner en contacto el portador con la solución impregnante; 3) eliminar el exceso de solución; 4) secado; 5) calcinación y activación. Por ejemplo, un catalizador de níquel para hidrogenación puede prepararse en alúmina, empapando las partículas de alúmina sometidas al vacío con una solución de nitrato de níquel, drenando para eliminar el exceso de solución y calentando en un horno para descomponer el nitrato en óxido de níquel. El paso final, o sea la reducción del óxido a níquel metálico, se efectúa mejor con las partículas colocadas en un reactor y pasando hidrógeno a través del equipo. La activación *in situ* es necesaria para prevenir la contaminación con aire y otros gases que pueden reaccionar con el níquel reactivo **envenándolo**. En este caso no se requirió la precipitación. Este es un método adecuado de preparación, puesto que la impregnación de toda la superficie interior del portador se efectúa de una manera relativamente sencilla. Por otra parte, si la solución empleada para empapar al portador contiene venenos potenciales, tales como cloruros o sulfatos, podría ser necesario precipitar el constituyente requerido y lavarlo para eliminar los posibles venenos.

³² F. G. Ciapetta y C. J. Plank, en P. H. Emmett (Ed.), “Catalysis”, Vol. I, Cap. 7, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.

³³ J. R. Anderson “Structure of Metallic Catalysis”, Academic Press, New York, 1975.

³⁴ Por lo general, estos metales sólo se depositan en la superficie externa de la partícula.

³⁵ S. Berkman, J. C. Morrell, y G. Egloff, “Catalysis”, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1940.

La naturaleza del portador puede afectar a la actividad y a la selectividad del catalizador. Este efecto probablemente se debe a que el portador puede tener influencia sobre la estructura de los **átomos** del agente catalítico dispersado. Por ejemplo, un cambio de sílice a alúmina como portador, puede hacer variar la estructura electrónica de los átomos de platino depositados. Este problema está relacionado con la cantidad óptima de catalizador que debe depositarse en un portador. Cuando sólo se añade una **pequeña** fracción de una capa monomolecular, cualquier incremento en la cantidad de catalizador debe aumentar la velocidad. Sin embargo, puede no ser útil agregar cantidades considerables al portador. Por ejemplo, la velocidad de conversión del hidrógeno orto al para, con un catalizador de NiO depositado en alúmina, resultó inferior para 5.0% de NiO en peso que para 0.5% en peso del mismo **óxido**.³⁶ En estos casos, la dispersión del catalizador en el portador también puede ser un factor importante. Las partículas de níquel se depositaron de una solución de NiNO_3 mucho más concentrada para lograr un 5.0% de NiO en peso. Esto pudo haber conducido a partículas de níquel mucho mayores. Es decir, se depositaron muchos más átomos de níquel unos encima de otros, por lo que la dispersión del catalizador sobre la superficie era menos uniforme que con el 0.5% en peso. Es interesante hacer notar que un catalizador de 5.0% de NiO en peso, preparado por medio de 10 deposiciones consecutivas sobre la superficie, de 0.5% cada una, resultaba mucho más activo (por un factor de 11) que el 5.0% en peso **añadido** en un solo tratamiento. Este método proporcionaba una superficie activa de níquel mucho más considerable, probablemente a causa de una mejor dispersión de los átomos de níquel sobre la superficie de Al_2O_3 . Puesto que la cantidad total de níquel era la misma para los dos procedimientos, se puede decir que las partículas individuales eran más **pequeñas** en el catalizador de 10 aplicaciones consecutivas. Este tipo de datos indica la importancia de la medición de las áreas de superficie de quimisorción para los reactantes involucrados. Se ha **desarrollado**³⁷ una técnica basada en la **quimisorción** de H_2 y CO para estudiar el efecto de la dispersión de un catalizador sobre su actividad, y el efecto de la interacción entre el catalizador y el portador en la actividad.

8-7 Promotores e inhibidores

Tal como se usa normalmente, el término "catalizador" se refiere a un producto compuesto empleado en el reactor. Los componentes del catalizador deben incluir la propia sustancia catalíticamente activa y en algunos casos un portador, promotores e inhibidores.

Innes³⁸ ha definido a un **promotor** como una sustancia que se añade durante la preparación de un catalizador, con el objeto de mejorar la actividad o selectividad o estabilizar al agente catalítico para prolongar su vida. El promotor **está** presente en

³⁶ N. Wakao, J. M. Smith y P. W. Schwood,

J. Catalysis, 1, 62 (1962).

³⁷ G. K. Borekov y A. P. Kamaikov, *Zh. Fiz. Khim.*,
Phys. Chem., 64, 204 (1960).

26, 1814 (1952); L. Spindel y M. Boudat, *J.*

³⁸ W. B. Innes, en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. 1, Cap. 7, Reinhold Publishing

cantidades muy **pequeñas** y tiene por sí mismo muy poca actividad. Existen varios tipos, dependiendo de la forma en que **actúan** para mejorar el catalizador. Los estudios de promotores más detallados han sido posiblemente los que se refieren a los catalizadores de hierro para la reacción de síntesis del **amoníaco**.³⁹ Se ha encontrado que la adición de Al_2O_3 (el CaO y el K_2O también actúan como promotores) evita la reducción (por sinterización) en el área superficial durante el uso del catalizador, y proporciona una mayor actividad durante un tiempo más prolongado. En algunas reacciones de hidrogenación e isomerización se **añaden** cloruros como promotores, y la sulfuración mejora las **catalizaciones** de hidrosulfuración (Co-Mo). Se cree además que algunos promotores también aumentan el número de centros activos, haciendo que la superficie catalítica sea más activa. La información publicada sobre promotores se encuentra en su mayor parte en la bibliografía de patentes.

Un **inhibidor** es lo opuesto de un promotor. Cuando se **añade** en **pequeñas** cantidades durante la preparación del catalizador, produce una disminución de la actividad, la estabilidad o la selectividad. Los inhibidores son útiles para reducir la actividad de un catalizador con respecto a reacciones secundarias indeseables. Por ejemplo, la plata sobre alúmina es un excelente catalizador de oxidación, que se usa con mucha frecuencia en la producción de óxido de etileno a partir del etileno. Sin embargo, las condiciones de la reacción también causan la oxidación completa a dióxido de carbono y agua, por lo que la selectividad para el $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ es bastante **ba-**ja. Se ha determinado que la adición de compuestos halogenados al catalizador inhibe la oxidación completa y resulta en una selectividad satisfactoria.

88 Desactivación de los catalizadores (envenenamiento)

Por lo general, la actividad de un catalizador disminuye con el tiempo. En el desarrollo de un nuevo proceso catalítico, la vida del catalizador suele ser una consideración económica muy importante. La suspensión de un proceso y de las unidades auxiliares de separación y preparación para regenerar o reemplazar un catalizador resulta prohibitiva excepto a intervalos muy infrecuentes. En muchos casos se han descubierto sustancias muy catalíticas que han tenido que descartarse debido a que resultaba imposible mantener su actividad y la regeneración no era práctica. Por tanto, es importante comprender cómo pierden su actividad los catalizadores. En algunos sistemas, la actividad catalítica disminuye tan lentamente, que sólo se requiere regenerar o sustituir el catalizador después de un período de meses o **años**. Ejemplos de esto son los catalizadores con promotores para el amoníaco sintético y los catalizadores que contienen metales como platino y plata. Por otra parte, los catalizadores para el cracking y otras reacciones de los hidrocarburos pueden perder gran parte de su actividad en cuestión de segundos. La disminución de la actividad se debe a los venenos, que definimos como sustancias que disminuyen la actividad del catalizador y que se encuentran en los reactantes o se producen en la reacción. La regeneración frecuente de los catalizadores para el cracking es necesaria debido a la acumulación de uno de los productos, carbón, en la superficie.

³⁹P. H. Emmett y S. Brunauer, *Am. Chem. Sm.*, 62, 1732 (1940).

La disminución lenta de la actividad casi siempre se debe a la quimisorción de reactivos, productos o impurezas de la corriente líquida. La desactivación rápida es causada por la deposición física de una sustancia que bloquea los centros activos del catalizador. Usaremos el término *envenenamiento* para describir ambos procesos, aunque a la desactivación *rápida* también se le llama impurificación. La **desactivación** también puede originarse en una prolongada exposición a temperaturas elevadas en la atmósfera reaccionante. En esta sección presentamos una breve lista descriptiva de los venenos. En la **Sec. 9-6** se considera el aspecto cuantitativo del efecto de la desactivación sobre las velocidades intrínsecas de las reacciones catalíticas, El efecto sobre la velocidad total, que incluye la influencia de la difusión intragranular, se considera en la **Sec. 11-14**.

Los venenos pueden diferenciarse en términos de la forma en que operan. Se dispone de muchos resúmenes que incluyen diversos venenos clasificados en **grupos**.⁴⁰ La siguiente clasificación se tomó en parte del trabajo de Innes.

Venenos depositados. Bajo esta categoría se clasifica al carbón depositado en los catalizadores empleados en la industria petrolera. El carbón cubre los sitios activos del catalizador y puede tapar parcialmente las entradas de los poros. Este tipo de envenenamiento es, en parte, reversible, y la regeneración puede efectuarse quemando el carbón a CO y CO₂ con aire y/o vapor. El proceso de regeneración es una reacción heterogénea gas-sólido de tipo no catalítico. En el **diseño** del reactor, se debe prestar atención a la regeneración además de las etapas reaccionantes del ciclo.”

Venenos quimisorbidos. Los compuestos de azufre y otros materiales son frecuentemente quimisorbidos en catalizadores de níquel, cobre y platino. La declinación en la actividad de este tipo de venenos se detiene cuando se alcanza el equilibrio entre el veneno en los reactivos y el presente en la superficie del catalizador. Si la fuerza de adsorción del compuesto es baja, la actividad se restaurará cuando el veneno se elimine de los reactivos. Si el material adsorbido está adherido firmemente, el envenenamiento es más permanente. El mecanismo parece consistir en un recubrimiento de **los** centros activos, que de otra manera podrían adsorber moléculas reaccionantes.

Venenos de selectividad. Todavía no se comprende con claridad el mecanismo de selectividad de una superficie sólida para **catalizar** una reacción con respecto a otra. Sin embargo, se sabe que algunos materiales presentes en las corrientes de reactivos se **adsorberán** en la superficie, catalizando después otras reacciones no deseables, con lo cual se disminuye la selectividad. Las pequeñas cantidades de níquel, vanadio, hierro, etc., presentes en el petróleo, pueden actuar como venenos por medio de este mecanismo. Cuando estas fracciones de petróleo se someten a un cracking, los metales se depositan en el catalizador actuando como catalizadores de deshidrogenación.

⁴⁰ R. H. Griffith, “The Mechanism of **Contact** Catalysis”, **Pág.** 93, Oxford University Press, New York, 1936; E. B. Moxted, *J. Soc. Chem. Ind.* (London), 67, 93 (1948); P. H. Emmett (Ed.), “Catalysis”, **Vol. I**, Cap. 6, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954. Otras referencias importantes son J. **Butt**, *Chemical Reaction Engineering*, Adv. Chemistry Series, 109,259 (1972); B. **Wojciechowski**, *Catal. Rev.*, 9, 79 (1974).

“Algunas referencias típicas son M. **Sagara**, S. Masamune y J. M. Smith, *AIChE J.*, 13, 1226 (1967); G. F. Froment y K. B. Bischoff, *Chem. Eng. Sci.*, 16, 189 (1961); P. B. Weisz y R. D. Goodwin, *J. Catalysis*, 2, 397 (1963).

Esto resulta en un aumento de los rendimientos de hidrógeno y coque y en una disminución de los de gasolina.

Venenos de estabilidad. Cuando la mezcla de dióxido de azufre y aire que se suministra a un catalizador de platino-alúmina, contiene vapor de agua, se presenta una disminución de la actividad de oxidación. Este tipo de envenenamiento se debe al efecto del agua sobre la estructura del portador de alúmina. La temperatura tiene un efecto pronunciado sobre el envenenamiento de estabilidad. A medida que aumenta la temperatura, se pueden presentar sinterizaciones y fusiones localizadas, y esto, por supuesto, cambia la estructura del catalizador.

Venenos de difusión. Este tipo de envenenamiento se mencionó ya con relación a la deposición de carbón en los catalizadores de cracking. El bloqueo de las entradas de los poros impide que los reactantes se difundan a la superficie interna. Los sólidos anastados por los reactantes o los fluidos que puedan reaccionar con el catalizador formando un sólido, son la causa más **común** de este tipo de envenenamiento.

Las Tablas 85 y 86 incluyen listas de venenos para diversos catalizadores y reacciones. A los materiales que se **añaden** a los reactantes para mejorar el **desempeño** de un catalizador se les llama **aceleradores**. Estos compuestos son lo opuesto a los venenos. Por ejemplo, cuando se **añade** vapor de agua al butano alimentado a un reactor de deshidrogenación, se reduce la cantidad de coque formado y se aumenta el rendimiento de butadieno. El catalizador que se usa en este caso es **hierro**.⁴²

Tabla 86 Venenos para diversos catalizadores

| Catalizador | Reacción | Tipo de envenenamiento | Venenos |
|------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Sílice-alúmina | Cracking | Quimisorción Deposición Estabilidad Selectividad | Bases orgánicas Carbón , hidrocarburos Agua Metales pesados |
| Níquel, platino, cobre | Hidrogenación Deshidrogenación | Quimisorción | Compuestos de S, Se, Te, P, As, Zn, haluros, Hg, Pb, NH₃, C₂H₂, H₂S, Fe₂O₃, etc. |
| Cobalto | Hidrocracking | Quimisorción | NH ₃ , S, Se, Te, P |
| Plata | $C_2H_4 + O \rightarrow C_2H_2O$ | Selectividad | CH₄, C₂H₄ |
| Oxido de vanadio | Oxidación | Quimisorción | As |
| Hierro | Síntesis del amoníaco | Quimisorción | O₂, H₂O, CO, S, C₂H₂ |
| | Hidrogenación | Quimisorción | Bi, Se, Te, P, H₂O |
| | Oxidación | Quimisorción | VSO,, Bi |

REFERENCIA: Tomado, en parte, de W. B. **Innes** en P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. I, Cap. 7, Pág. 306, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.

⁴² K. K. Kearly, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 295 (1950).

PROBLEMAS

81. El gel de sílice para la adsorción de n-exano que se menciona en el Prob. 7-6 tiene las siguientes propiedades: $S_s = 832 \text{ m}^2/\text{g}$, $\epsilon_p = 0.486$, $\rho_p = 1.13 \text{ g/cm}^3$, $V_s = 0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$. Usando los datos de adsorción del Prob. 7-6, (a) estime la fracción de la superficie que queda cubierta con una capa monomolecular adsorbida para cada presión parcial de n-exano. Ea superficie ocupada por una **molécula** de hexano a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ es del orden de $58.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, (b) calcule el valor de C_m desde la superficie total del área y el área ocupada por una **molécula** de hexano. **¿Qué conclusiones** pueden deducirse al comparar este valor con el de C_m obtenido en el Prob. 7-6?

82. Repita el Prob. 8-1 para adsorción de benceno en el mismo gel de sílice pero a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. La superficie ocupada por una molécula de benceno es $34.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Use los datos de adsorción de benceno del Prob. 7-7.

83. Véase el Prob. 7-12. Usando un valor constante de $34.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ para el **área** superficial ocupada por una molécula de benceno, determine el área fraccionaria cubierta a cada presión parcial de benceno del Prob. 7-12.

84. La Fig. 8-2 curva 3, es una gráfica de Brunauer-Emmett-Teller para la adsorción de N_2 a $-183 \text{ }^\circ\text{C}$ en una muestra de gel de sílice. La densidad del N_2 líquido, a esta temperatura, es de 0.751 g/cm^3 . Estime el área de gel de sílice en metros cuadrados por gramo, empleando estos datos, y compare con los resultados del Ej. 8-2.

85. El **método** del "punto B" para estimar el área de superficie se usó frecuentemente con anterioridad al desarrollo del método Brunauer-Emmett-Teller. Consistía en tomar de un diagrama de adsorción, tal como el de la Fig. 8-1 el punto donde principia la sección lineal central. Este procedimiento funcionó bien para algunos sistemas, pero fue extremadamente **difícil**, si no imposible, seleccionar un punto **B** confiable en una isoterma como la mostrada para el n-butano en la Fig. 8-1. Por otra parte, el **método** de Brunauer-Emmett-Teller lo determinó razonablemente satisfactorio para este tipo de isoterma. Demuestre esto, estimando el área de superficie de una muestra de gel de sílice, a partir de la curva del n-butano de la Fig. 8-1 (multiplique las ordenadas del n-butano por 10). La densidad del butano líquido a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ es de 0.601 g/cm^3 .

86. Al estudiar una mezcla de 8.01 g de Glaucosil con adsorción de N_2 a $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvieron los siguientes datos:

| | | | | | | | | |
|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Presión, mm Hg | 6 | 25 | 140 | 230 | 285 | 320 | 430 | 505 |
| Volumen adsorbido, cm^3 (a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm) | 61 | 127 | 170 | 197 | 215 | 230 | 277 | 335 |

La presión de vapor del N_2 a $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$ es de 1 atm. Estime el área de superficie (metros cuadrados por gramo) de la muestra de Glaucosil.

87. Se obtuvieron datos de adsorción de N_2 a baja temperatura ($-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$) para un catalizador de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ para la síntesis del amoníaco. Para una muestra de 50.4 g los resultados fueron como sigue:

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Presión, mm Hg | 8 | 30 | 50 | 102 | 130 | 148 | 233 | 258 | 330 | 442 | 480 | 507 | 550 |
| Volumen adsorbido, cm^3 (a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm) | 103 | 116 | 130 | 148 | 159 | 163 | 188 | 198 | 221 | 270 | 294 | 316 | 365 |

Estime el área superficial de este catalizador.

88. Ritter y Drake⁴³ dieron un valor de 3.675 g/cm^3 para la densidad real del material sólido de una partícula de **alúmina** activada. La densidad de la partícula, determinada por desplazamiento de mercurio, es 1.547. La superficie del área por medición de adsorción es $175 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir de esta **información**, calcule el volumen de poros por gramo, la porosidad de las partículas y el radio medio de poros. La densidad global de un lecho de partículas de **alúmina** en una probeta graduada de 250 cm^3 , es 0.81 g/cm^3 . ¿Qué fracción del volumen total del lecho corresponde a espacios vacíos entre las partículas y qué fracción es espacio vacío en el interior de las mismas?

8-9. Dos muestras de catalizadores de **silice-alúmina** para cracking tienen densidades de partícula de 1.126 y 0.962 g/cm^3 , respectivamente, determinadas por el **método** de desplazamiento de mercurio. La densidad real del material sólido en ambos casos es 2.37 g/cm^3 . El **área** de superficie de la primera muestra es $467 \text{ m}^2/\text{g}$ y el de la segunda es $372 \text{ m}^2/\text{g}$. ¿Cuál de las muestras tiene el mayor radio medio de poros?

8-10. Se muestra a continuación una tabla de los datos de un porosímetro de mercurio para una muestra de 0.400 g de **UO₂**. Al principio de las mediciones ($p = 1.77 \text{ psia}$), el mercurio desplazado por la muestra fue de 0.125 cm^3 . A esta presión tan baja, no hubo penetración en los poros. Los datos obtenidos con un picnómetro dieron una densidad real de fase sólida $\rho_s = 7.57 \text{ g/cm}^3$.

Calcule la porosidad total del granulo y la porosidad debida a poros mayores de 250 \AA de radio. Grafique además la distribución de volumen de poros para los de un radio mayor de 250 \AA , usando las coordenadas de la Fig. 8-5.

| Presión, psi | 196 | 296 | 3% | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Penetración de mercurio, cm ³ | 0.002 | 0.004 | 0.008 | 0.014 | 0.020 | 0.026 | 0.032 | 0.038 | | | |
| | | | | 1000 | 1200 | 1400 | 1800 | 2400 | 2800 | 3400 | 5000 |
| | | | | 0.044 | 0.052 | 0.057 | 0.062 | 0.066 | 0.066 | 0.067 | 0.068 |

⁴³ H. L. Ritter y L. C. Drake,

