



Instituto Politécnico Nacional

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS

EXTRACTIVAS

RECUPERACION DEL CATALIZADOR HECHO
A BASE DE PENTOXIDO DE VANADIO

TESIS PROFESIONAL

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

SANTOS HERNANDEZ ANTONIA

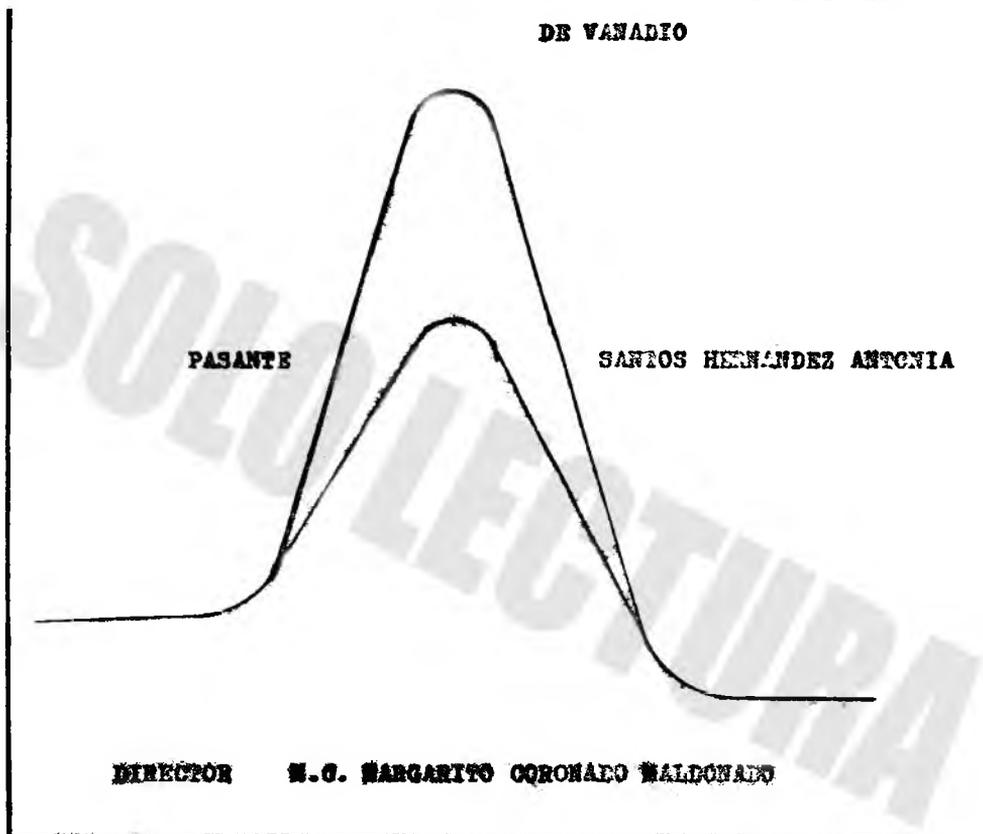
MEXICO, D. F.

1986



TESIS

**RECUPERACION DEL CATALIZADOR
HECHO A BASE DE PEROXIDO
DE VANADIO**



SINODALES

**M.C. MARGARITO CORONADO MALDONADO
ING. JORGE IBARRA OLVERA
ING. JUAN MANUEL MOREYRA MERCADO**

México, D.F., 25 de abril de 1985.

C. ING. RUBEN LEMUS BARRON
JEFE DE LA DIVISION DE
SISTEMAS DE TITULACION
P R E S E N T E .

El suscrito, SANTOS HERNANDEZ ANTONIA, Pasante en la Carrera de Ingeniería Química Industrial, pone a su atenta consideración el tema de Tesis que tiene por título RECUPERACION DEL CATALIZADOR HECHO A BASE DE PENTOXIDO DE VANADIO, que lo he desarrollado y con el cual deseo presentar mi Exámen Profesional bajo la opción de Seminario de Tesis, an cuyo contenido es como sigue:

R e s u m e n

- I Introducción
- II Generalidades
- III Procesos de Fabricación
- IV Desarrollo Experimental
- V Resultados
- VI Conclusiones y Recomendaciones

Bibliografía.

Trabajo que ha sido asesorado por el C. Maestro en Ciencias MARGARITO CORONADO MALDONADO, quien acepta ser director para la presentación del mismo y exámen profesional.

A T E N T A M E N T E

SANTOS HERNANDEZ ANTONIA.
Generación 78-84

Domicilio: Calle Maestro Rural Manzana 94, Lote 8
Coah. Cuautepec Zona Escolar
México, 07230, D.F.

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DIVISION DE SISTEMAS DE TITULACION



SECRETARIA
 DE
 EDUCACION PUBLICA

México, D. F. Mayo 6, de 1985

C SANTOS HERNANDEZ ANTONIA.
 Pasante de Ingeniero QUIMICO INDUSTRIAL. 1977-1984
 Presente

El tema de trabajo y/o tests para su examen profesional en la opción SEMINARIO DE TESIS.

es propuesto por el C. M.C. MARGARITO CORONADO MALDONADO. quien será el responsable

de la calidad de trabajo que usted presente referente al tema " REGENERACION DEL CATALIZADOR HECHO A BASE DE PENTOXIDO DE VANADIO. " el cual deberá usted desarrollar de acuerdo con el siguiente orden

- RESUMEN.
- I.- INTRODUCCION
 - II.- GENERALIDADES
 - III.- PROCESOS DE FABRICACION
 - IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
 - V.- RESULTADOS.
 - VI.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- BIBLIOGRAFIA


 ING. RUBEN LEMUS BARRON.

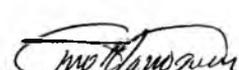
El Jefe del Departamento de Opción


 M.C. MARGARITO CORONADO MALDONADO.

El Profesor Orientador


 ING. RUBEN LEMUS BARRON.

El Jefe de la División de
 Sistemas de Titulación


 DR. GUILLERMO MIEROCHIN SUAREZ.

El Director de la Escuela



SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

MEXICO, D. F., 18 de Marzo de 1986

C. SANTOS HERNANDEZ ANTONIA. Pasante de Ingeniero QUIMICO INDUSTRIAL.

Presente:

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted que, habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado RECUPERACION DEL CATALIZADOR HECHO A BASE DE PENTOXIDO DE VANADIO.

encontramos que el citado trabajo y/o proyecto de tesis, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y proceder a su impresión según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente JURADO

C. M. C. MARIARITO CORONADO MALDONADO. PROF. ORIENTADOR.

C. ING. JORGE IBARRA OLVERA.

C. ING. JUAN MANUEL MOREYRA MERCADO.

mrq'

c.c.p.—Expediente.

C O N T E N I D O

| | Página |
|--|--------|
| CAPITULO I Introducción | 7 |
| CAPITULO II Generalidades | 9 |
| CAPITULO III Proceso de Fabricación | 70 |
| CAPITULO IV Desarrollo Experimental | 101 |
| CAPITULO V Resultados | 107 |
| CAPITULO VI Conclusiones y Recomendaciones | 109 |

RESUMEN

El catalizador es una sustancia que se utiliza en una reacción química para modificar velocidades de reacción; que al final de la misma se recupera sin cambios químicos.

El catalizador debido al proceso que continuamente está en contacto con los reactantes, lentamente disminuye su actividad catalítica, observándose como consecuencia baja en la eficiencia.

En el presente trabajo se expone una forma de recuperar el catalizador hecho a base de pentóxido de vanadio, que consiste en reprocesar el catalizador envejecido, previo balance con material nuevo para ajustar el resultante con las especificaciones que el proceso de oxidación requiere.

Considerando la composición original en pentóxido de vanadio del catalizador, que sólo se aprovecha en un 20% aproximadamente y un 80% permanece en el catalizador envejecido; se desarrolló una serie de experimentaciones y análisis, obteniéndose finalmente el sólido en un 8.7% en pentóxido de vanadio y con las especificaciones de la calidad.

De acuerdo con las condiciones y factores controlantes del proceso de oxidación, la fabricación se desarrolla considerando grandemente los requerimientos de la calidad que comprende varios análisis y pruebas de laboratorio.

En el proceso de fabricación hemos tenido cuidado del buen control de agregado de materiales en la alimentación y en la forma que requiere el proceso, conforme a los requisitos de la calidad, principalmente la humedad.

La acertada constitución química del catalizador no es una garantía de que el sólido obtenido tenga actividad catalítica deseada, porque la actividad catalítica depende de la estructura física y cristalina.

Un exceso de humedad, uniforme o en parte, el catalizador es compacto y la porosidad es insuficiente, observándose la actividad catalítica baja, por contener poco área activa. Una deficiencia de humedad, el proceso es en cierta forma delicado, el sólido es frágil y quebradizo.

Así pues, con este trabajo se ha demostrado que es factible recuperar el catalizador envejecido, teniendo en cuenta su estructura física y cristalina porque de esto depende la actividad catalítica.

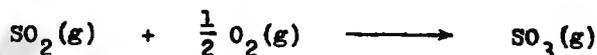
Como toda obra humana es perfectible, y más tratándose de un trabajo de investigación que debe mejorarse continuamente, espero que las sugerencias de los maestros, ingenieros e investigadores, emanadas de sus experiencias, ayuden a mejorar el presente trabajo en beneficio de nuestra industria productiva.

SANTOS HERNANDEZ ANTONIA.

CAPITULO I

INTRODUCCION

En la termodinámica, se estudia, la posibilidad de que una reacción se produzca espontáneamente; pero no indica con que rapidéz se producirá una reacción bajo un conjunto dado de condiciones experimentales. Por ejemplo, la reacción



Esta reacción es termodinámicamente espontánea a 298°K ; pero se sabe que esta reacción a ésta temperatura casi no tiene cambios apreciable de reactivo y producto, porque la reacción es muy lenta; - sin embargo, si se añade un catalizador de pentóxido de vanadio la reacción se efectúa con mayor rapidéz a 298°K .

La rapidéz se define como el índice de cambio con el tiempo de la concentración de un reactivo o un producto.

La cinética química, se ocupa en el estudio de la rapidéz de las reacciones químicas, esencialmente bajo los aspectos siguientes:

1. La velocidad o rapidéz de la reacción que ocurre, de acuerdo con el índice de cambio de reactivos o productos con el tiempo, así como la concentración de los mismos.
2. La trayectoria que sigue la reacción para pasar de reactivo a producto.

Casi todas las reacciones químicas son complejas, y se cree que lo que observamos como una reacción simple es, en realidad, el efecto

global de una secuencia de reacciones elementales .

Generalmente, resulta cierto que el aumento en la cantidad de reactivos y la temperatura, así como la adición de un catalizador apropiado, hacen aumentar la velocidad de la reacción .

El catalizador es una sustancia que se utiliza durante una reacción química, pero que se recupera sin cambios, al final de la reacción . De manera que, el catalizador solamente forma parte en alguna etapa intermedia de la reacción. De hecho, permite que la reacción se produzca en una trayectoria de energía más baja que si dicho catalizador no estuviera presente . Esto permite que una reacción catalizada se lleve a cabo con mayor rapidéz que una reacción no catalizada .

Debido al contacto continuo con los reactantes y productos, así como la sinterización, los catalizadores lentamente disminuyen su actividad catalítica durante su empleo y en consecuencia se ve reducida la eficiencia .

La sinterización es la conglomeración que sufre el catalizador, por estar expuesto a la temperatura del proceso durante su vida útil, en la que, las moléculas tienden a unirse, formando bolas que disminuyen el área activa .

El presente trabajo trata precisamente sobre la recuperación del catalizador de pentóxido de vanadio, cuando éste ha sido retirado del proceso porque su actividad catalítica ha disminuido .

Hasta la fecha no se ha intentado buscar un método para la recuperación de dicho catalizador, habiendo grandes cantidades como desecho en los centros productivos donde utilizan (por ejemplo, Industrias Químicas de Mexico S.A. de C.V.). Este catalizador se usa en la oxidación del gas dióxido de azufre SO_2 a SO_3 , para la fabricación de Acido Sulfúrico .

CAPITULO II

GENERALIDADES

La catálisis se refiere generalmente a procesos químicos en los que las velocidades de las reacciones están sujetas a la influencia de sustancias que no son reactantes ni productos. Esta sustancia se conoce con el nombre de catalizador. Básicamente se considera que el catalizador forma un compuesto intermedio con alguno de los reactivos que, a su vez interactúa con los otros para formar los productos deseados, y regenerar el catalizador. De ésta manera, el catalizador permite el desarrollo de una reacción a una mayor velocidad - siguiendo un mecanismo que requiere una menor energía de activación que la que se necesita en la reacción no catalizada.

HISTORIA DE LA CATALISIS

Se podría decir que se empieza a tener conocimiento del principio fundamental de la catálisis a partir de la edad media, ya que los alquimistas de esa época sabían que se podía facilitar las reacciones químicas añadiendo determinadas sustancias.

Es así como desde hace tiempo se conocen las reacciones catalíticas como por ejemplo, las siguientes:

Hidrólisis de almidón por medio de Acido (Parmentier, 1781),
Oxidación por contacto de metano sobre Platino (Davy, 1816),
Reacción del Hidrógeno y Oxígeno en presencia de Platino
(Dobereiner, 1823) y

El proceso de Acido Sulfúrico en la cámara de Plomo (Clement
y Desormes, 1806)

En el año de 1836, Jöns Jakob Berzelius, hizo una clasificación de observación diversas, lo cual lo lleva al concepto y al nombre de catálisis. Pocos años después, Mitscherlinch agrupa una serie de fenómenos similares en la designación general de catálisis.

En 1901 GUILLERMO OSTWALD ideó aprovechar la variación de la velocidad de reacción como medida de la acción catalítica y propuso su definición clásica de los catalizadores: "Catalizador es una sustancia que altera las velocidades de una reacción química sin aparecer en los productos finales".

En la segunda década de este siglo, Langmuir y otros investigadores estudian sistemas de absorción, tomando como base los modelos superficiales propuestos por la cristalografía, y se empieza a especular sobre la influencia de efecto de las redes cristalinas en el mecanismo de la catálisis heterogénea. Por otro lado, aparece la teoría de Multipletes, de Balandín, basada en relaciones geométricas entre el adsorbato y las especies adsorbidas, y la teoría de los centros activos de Taylor donde la superficie del catalizador está organizada en áreas de diferente potencial químico.

En los años treinta, Taylor determina la existencia de una energía de activación para la quimisorción, semejante a la de las reacciones químicas Lennard-Jones presenta una relación general entre la energía de los centros activos superficiales y la estructura electrónica del catalizador. La física de estado sólido adquiere una gran importancia y se empieza a utilizar conceptos de las teorías de las bandas y de campo cristalino.

En los años cuarenta, con la introducción de un método de medida-

de superficie específicas por Brunauer, Emmert y Teller da lugar a correlaciones entre actividad y superficie específica de los catalizadores.

Estas correlaciones toman también en cuenta la estructura electrónica del sólido; sin embargo, a estas ideas son para sistemas sencillos.

Para profundizar la teoría en el mecanismo de las reacciones catalíticas, en los últimos años se introducen técnicas de estudios más ó menos complicados. El intercambio orto-para hidrógeno, la utilización de isótopos marcados y el desarrollo del conocimiento de complejos orgánicos.

Desde el punto de vista física, las técnicas es la detección de radicales libres, métodos de estudio de sólidos semiconductores y los sistemas que examinan especies quimisorbidas.

Con estas técnicas se originaron enormes números de trabajo cuyos contenidos muestran una gran diversificación de ideas y una ostensible falta de concreación en el establecimiento de conceptos generales. En general se deduce que no existe una base de conocimientos lo suficientemente amplia para predecir con exactitud el catalizador más adecuado para llevar a cabo una determinada reacción química; sin embargo, se cuenta con teorías y correlaciones con las que se puede establecer en ciertos casos, el tipo de catalizadores que utilizarse en procesos que presentan características similares ó comunes.

SOLO LECTURA

REACCIONES CATALIZADAS POR SOLIDOS

Se ha comprobado que la velocidad de un gran número de reacciones están afectadas por la presencia de sustancias que no son los -- reactantes originales ni los productos finales de la reacción . Estas sustancias, llamadas catalizadores, pueden retardar la reacu

ciones, en cuyo caso se denomina catalizadores negativos, o aumentar su velocidad, llamándose entonces catalizadores positivos. Los catalizadores pueden ser sólidos o líquidos.

Las reacciones catalizadas por sólidos generalmente implican rupturas o uniones de alta energía y juegan un papel importante en muchos procesos industriales, como por ejemplo, en la producción del metanol, amoníaco, ácido sulfúrico, y varios productos petroquímicos. Consideramos una fracción del petróleo natural; como está formado por una mezcla de muchos componentes, principalmente hidrocarburos, su tratamiento en condiciones extremas conducirá a una variedad de cambios que se efectúan simultáneamente, dando lugar a una serie de compuestos, unos deseables y otros no. Aunque frecuentemente un catalizador puede hacer variar la velocidad de las reacciones en miles o millones de veces, también se encuentra, para muchas reacciones, que la característica más importante de un catalizador es su selectividad. Entendiéndose por selectividad a la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no afectando a las demás. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado pueden obtenerse productos que contengan predominantemente la sustancia deseada a partir de una alimentación determinada.

La investigación en el uso de los catalizadores en forma general, se tiene las siguientes indicaciones:

- 1.- No se conoce bien el modo de seleccionar un catalizador para promover una reacción específica; por consiguiente, en la práctica se necesita realizar una amplia serie de ensayos para descubrir un catalizador satisfactorio.

- 2.- La reproducción de la constitución química de un buen catalizador no es una garantía de que el sólido obtenido tenga actividad catalítica.
- 3.- La actividad catalítica de una sustancia, está gobernada por su estructura física o cristalina. Esta afirmación está reforzada por el hecho de que cuando un catalizador se calienta por encima de una temperatura crítica determinada puede perder su actividad, a veces para siempre. En consecuencia, la investigación actual sobre catalizadores está centrada fundamentalmente en la estructura de la superficie de los sólidos.
- 4.- Para explicar la acción de los catalizadores se admite que las moléculas reaccionantes se están modificando de algún modo, energetizándose, o formando productos intermedios en las regiones próximas a la superficie del catalizador; se ha propuesto varias teorías para explicar los detalles de este comportamiento.

En una de las teorías se supone que el producto intermedio es como una asociación de una molécula del reactante con una región de la superficie; es decir, las moléculas están ligadas de algún modo a la superficie.

En otra teoría se supone que las moléculas se mueven en el entorno próximo a la superficie y están bajo la influencia de la fuerza de superficie. De acuerdo con esta teoría, las moléculas son móviles aunque están modificadas por la fuerza de superficie.

En una tercera teoría se supone que se forma complejo activado (un radical libre) en la superficie del catalizador; después

este radical libre se mueve hacia el seno de la corriente gaseosa provocando una cadena de reacciones con nuevas moléculas antes de ser finalmente destruido .

En contraste con las dos primeras teorías, que consideran, que la reacción tiene lugar en las inmediaciones de la superficie, esta tercera teoría considera a la superficie del catalizador como un simple generador de radicales libres, verificándose la reacción - en el seno del gas .

5.- De acuerdo con la teoría del estado de transición, el catalizador reduce la barrera de energía potencial, provocando la formación de moléculas inestables o asociaciones de moléculas inestables en la superficie del catalizador, originándose de esta manera el complejo activado por la formación de productos intermedios, y que a su vez, los productos intermedios se descomponen para formar finalmente productos .

Esta disminución de energía se refleja en la correspondiente disminución de la energía de activación, y en consecuencia , en un aumento de la velocidad de reacción, Figura 2-1 .

6.- Aunque un catalizador puede aumentar la velocidad de una reacción, nunca determina el equilibrio, o punto final de dicha reacción, ya que, el equilibrio está regido solamente por la termodinámica . Es decir, con o sin catalizador, la constante de equilibrio para la reacción es siempre la misma .

7.- Como la superficie sólida es la responsable de la actividad catalítica, se ha de procurar que los catalizadores tengan una gran superficie fácilmente accesible en materiales de fácil manejo .

Por diferentes métodos pueden obtenerse áreas de superficie activa de tamaños considerables por centímetro cúbico de catalizadores.

VELOCIDAD DE REACCION Y LOS FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA REACCION

En las reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos la presencia de la superficie catalítica en las proximidades de la molécula de un gas reactivo, hace que se efectúe la reacción. Con pastillas de catalizadores porosos, la reacción transcurre en toda la interfase gas-sólido, tanto en la superficie exterior como dentro de los poros de la pastilla. Para estos sistemas la representación que más se ajusta, al comportamiento real de la reacción, considera que se efectúa en una extensión mayor o menor a través de la pastilla de catalizador.

En la deducción de las expresiones de velocidad para reacciones catalíticas han de tenerse en cuenta los distintos procesos que pueden ofrecer resistencia a la reacción. Para una sola partícula de catalizador poroso, podemos representar estos procesos de modo siguiente:

RESISTENCIA DE LA PELICULA GASEOSA

Los reactantes han de difundirse desde el seno del fluido hasta la superficie exterior del catalizador.

RESISTENCIA A LA DIFUSION EN LOS POROS.

Como el interior de la pastilla tiene la área mucho mayor que la superficie exterior, la mayor parte de la reacción tendrá lugar dentro de la propia pastilla. Por consiguiente, los reactantes han de

desplazarse hacia su interior a través de los poros.

RESISTENCIA EN LA SUPERFICIE.

En su desplazamiento las moléculas reactantes han de ligarse en algún punto a la superficie del catalizador donde reaccionan para -- dar productos, que después se liberan a la fase fluida dentro de -- los poros.

RESISTENCIA A LA DIFUSION DE LOS PRODUCTOS EN LOS POROS.

Los productos se difunden hacia el exterior de la pastilla después de que se hayan formado.

RESISTENCIA DE LA PELICULA GASEOSA PARA LOS PRODUCTOS.

Los productos se mueven después desde la salida de los poros del -- catalizador hasta el seno de la corriente gaseosa.

RESISTENCIA AL FLUJO DE CALOR.

Para las reacciones rápidas que van acompañadas de grandes desprendimientos o absorciones de calor, el intercambio de calor en la zona de reacción puede no ser lo suficientemente rápida para que la pastilla se mantenga en condiciones isotérmicas. Si ocurre esto, -- la pastilla se enfriaría o se calentará, lo que puede afectar grandemente a la velocidad. Por consiguiente la resistencia a la transferencia de calor a través de la película gaseosa o dentro de la -- pastilla puede influir sobre la velocidad de reacción.

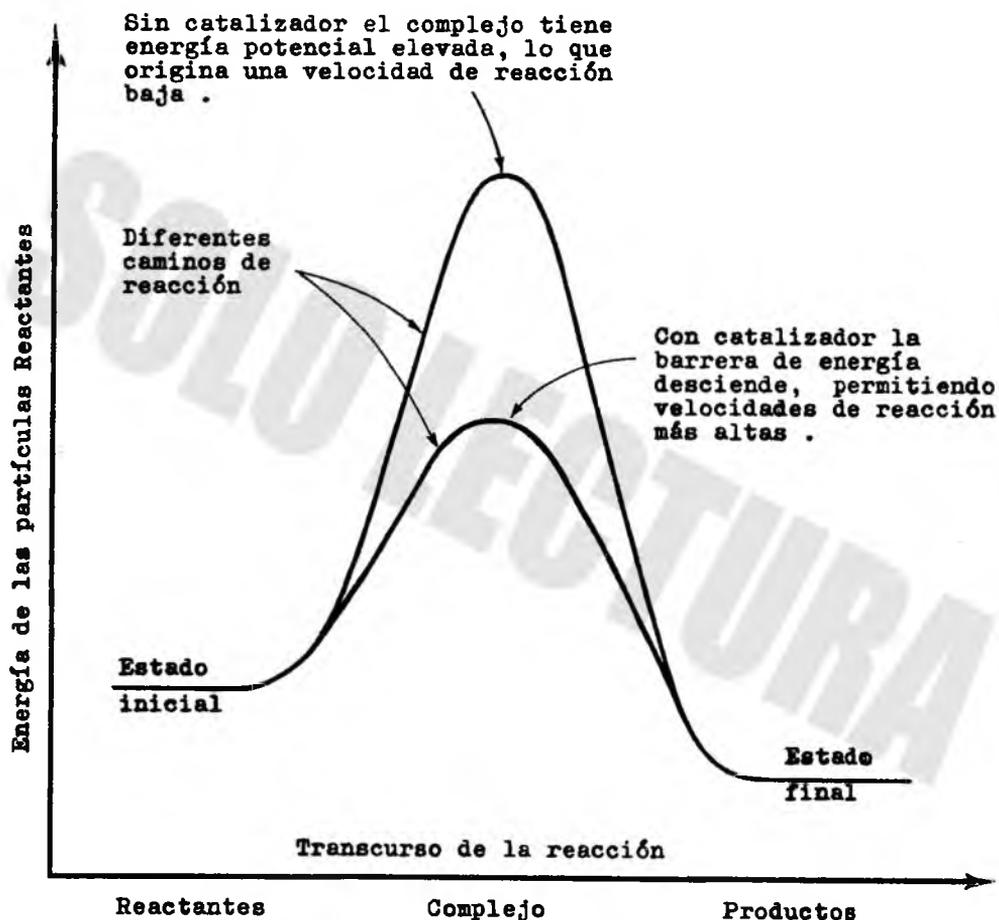
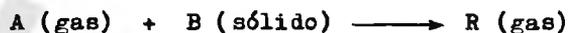


Figura 2-1 Representación de la acción de un catalizador

Considerando solamente el movimiento de los reactantes a través de un sólo poro idealizado del catalizador, hemos de tener en cuenta tres resistencias, Figura 2-2.

Como estas resistencias no están todas en serie o en paralela no puede emplearse aquí los métodos sencillos de combinación de resistencias Figura 2-3, en la que, el componente A se difunde a través de una película en reposo hasta una superficie plana formada por B; después reacciona A con B, según la siguiente reacción:



para dar el producto R que se difunde a través de la misma película (en sentido contrario) hasta alcanzar la corriente principal del gas.

En la Figura 2-2 podemos observar que las etapas de resistencia en la película y en la superficie están interrelacionadas en serie, y que la etapa de difusión en los poros es la que conduce a complicaciones ya que no está relacionada de modo sencillo con las otras etapas. En consecuencia, las resistencias de la película y de reacción en la superficie pueden considerarse separadamente, mientras que la resistencia a través de los poros nunca puede considerarse independiente.

LA PELÍCULA GASEOSA COMO ETAPA CONTROLANTE

Cuando la resistencia de la película gaseosa es mucho mayor que la de difusión en los poros o la de los fenómenos de superficie, la ve

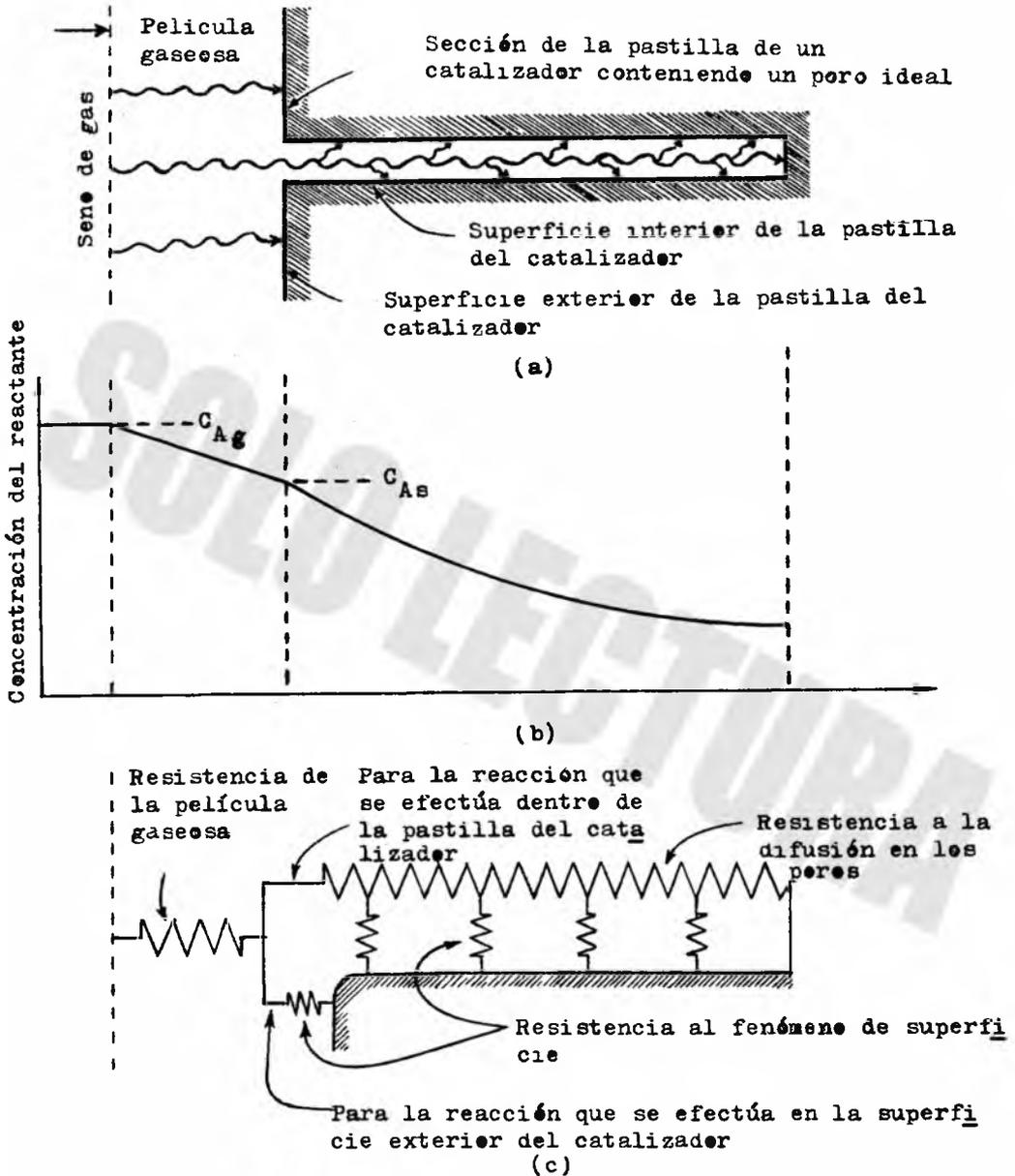


Figura 2-2 Modelo de reacción continua para un catalizador poroso: (a) Esquema de un poro de catalizador. (b) Concentración de los reactantes en los alrededores de un poro. (c) Analogía eléctrica de un poro.

locidad de reacción está limitada por el flujo de reactante hasta la superficie del sólido, regido por el coeficiente de transporte de materia kg entre el gas y el sólido (através de la película gaseosa). La velocidad basada en la unidad de superficie externa de la película, S_{ext} es:

$$- \frac{1}{S_{ext}} \frac{dN_A}{dt} = k_g (C_{Ag} - C_{Ae})$$

donde C_{Ag} es la concentración del reactante A en la corriente gaseosa, y C_{Ae} es la concentración de A en equilibrio en la superficie.

Si la resistencia de la película gaseosa es la controlante, como suele ocurrir en las reacciones a temperaturas muy elevadas, la velocidad observada para la reacción global, será la misma todas las reacciones sólido-fluido, tanto las que son catalizadas como las que no son catalizadas.

EL FENOMENO DE SUPERFICIE COMO ETAPA CONTROLANTE

Debido a la gran importancia industrial de las reacciones catalíticas se ha hecho un considerable esfuerzo en el desarrollo de teorías que pudieran constituir bases racionales para la deducción de ecuaciones de velocidad. Lo más útil para nuestros fines supone que la reacción tiene lugar en centros activos de la superficie del catalizador, y se admite que se presentan sucesivamente las tres etapas - siguientes en la superficie:

- ETAPA 1.- Se adsorbe una molécula en la superficie y queda ligada a un centro activo.
- ETAPA 2.- Reacciona con otra molécula situada en un lugar adyacente (mecanismo de doble centro), con una procedente de la corriente gaseosa (mecanismo de un solo centro), o simplemente se descompone en dicho lugar (mecanismo de un solo centro).

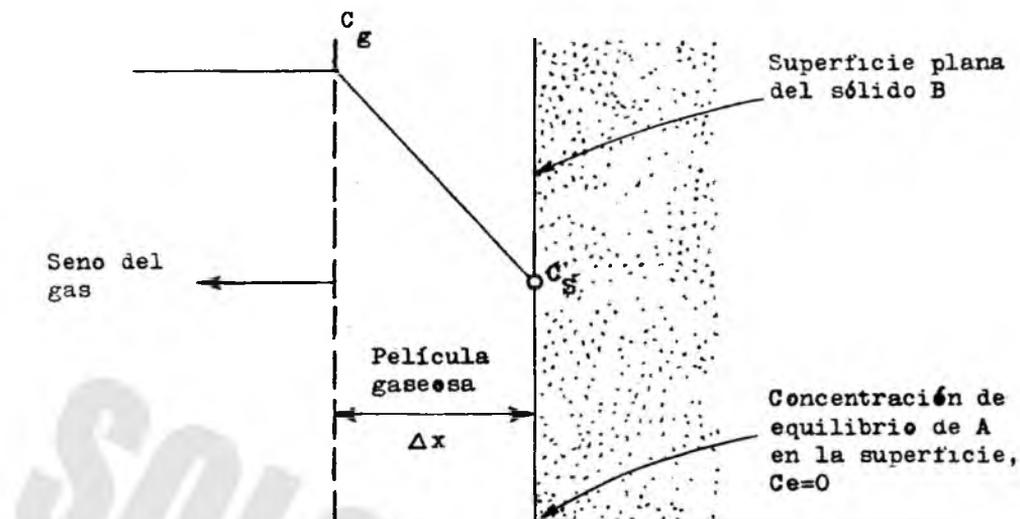


Figura 2-3

ETAPA 3.- Los productos se desorben desde la superficie, con lo cual el centro activo queda libre.

Por otra parte, suponemos que existe equilibrio entre todas las especies de moléculas reactantes libres y productos libres, reactantes ligados, productos intermedios y productos que intervienen en estos -- tres procesos.

PREDICCIONES CUALITATIVAS SEGUN LA TEORIA DEL CENTRO ACTIVO

La importancia de la teoría del centro activo, es que da una idea cualitativa de lo que puede ocurrir en la extrapolación a nuevas condiciones de operación. Imaginemos moléculas que se adsorben, reaccionan,

y se desorben de la superficie. A partir de las determinaciones de adsorción sabemos que una elevación de la presión origina un incremento en la cantidad de sustancias adsorbidas; por consiguiente, - si la adsorción es la etapa controlante de la velocidad, un aumento en la concentración del reactante originará un aumento en la velocidad de reacción.

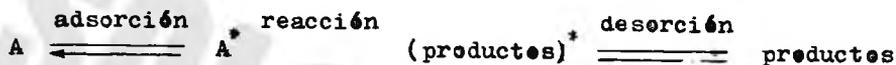
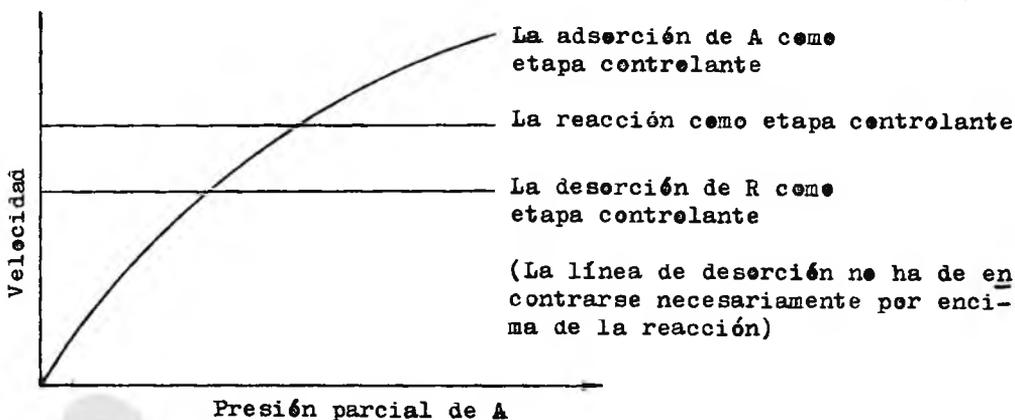
Supongamos que la etapa controlante es la desorción, como la desorción es un proceso de equilibrio entre el centro ligado y las moléculas del producto libre, no está afectada por un aumento en la concentración de los reactantes; por consiguiente, no obtendremos aumento alguno en la velocidad al aumentar la concentración del reactante.

Quando el factor controlante es la reacción química, podemos suponer que todos los centros activos están actuando sin cesar, y entonces - podemos considerar que el reactante A se descompone por el mecanismo de un solo centro. Aumentando la concentración del reactante en la atmósfera alrededor de la superficie y la velocidad de reacción no - aumentará, porque se supone que la superficie ya está saturada de A.

Consideramos la siguiente reacción por el mecanismo de doble centro:



Este mecanismo admite que una molécula de A en un centro, reacciona atacando a una molécula de B en un centro próximo. Ahora bien, si A se encuentra en exceso sobre la superficie, la velocidad de reacción es entonces función de la concentración de B sobre la superficie.



La adsorción de B como etapa controlante

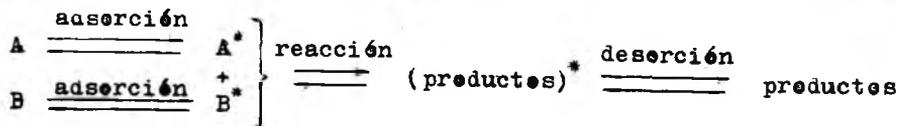
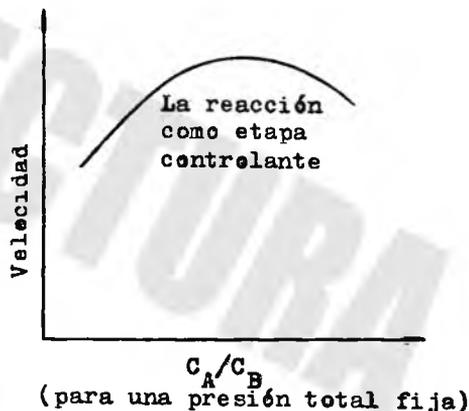
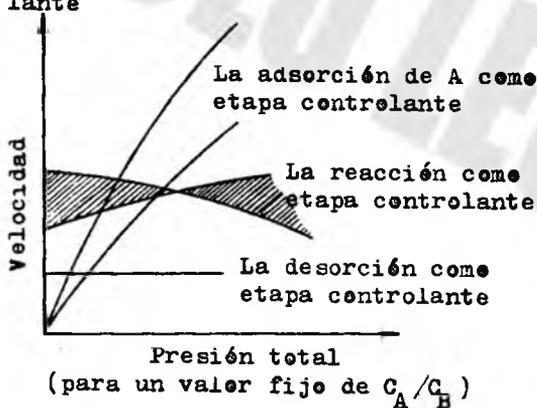


Figura 2-4 Variación de la velocidad de reacción con la relación de reactivos y la presión total para los distintos - mecanismos controlantes.

Aumentando la concentración de B o disminuyendo la concentración de A, en ambos casos se admiten más moléculas de B sobre la superficie y por lo tanto aumenta la velocidad de reacción.

Si aumentamos la concentración de A inundaríamos simplemente la superficie con A haciendo despreciable a B y en consecuencia disminuiría la velocidad de reacción. La Figura 2-4[†] Resume estas conclusiones.

EFFECTOS POR LA VARIACION DE LA PRESION DE OPERACION

La teoría del centro activo permite predecir lo que le puede ocurrir a la velocidad cuando extrapolamos a presiones de operación más altas o más bajas. En general, a presiones muy bajas, cuando la adsorción es la etapa controlante, se tiene una reacción de primer orden. A presiones más altas la superficie se irá saturando cada vez más -- de moléculas; si estas no reaccionan con suficiente rapidez, la reacción de superficie será la etapa controlante dando lugar a que la velocidad disminuya o se mantenga constante. Si los reactantes sobre la superficie reaccionan rápidamente pero los productos no se desorben tan rápidamente, la superficie irá saturándose de moléculas de producto y la desorción será la etapa controlante en cuyo caso la velocidad de reacción también se mantendrá constante.

El efecto de la presión sobre la velocidad de reacción predicha por la teoría del centro activo está representado en las Figuras 2-5 y 2-6.

† El asterisco (Figura 2-4), indica, que está en complejo activado o de transición la molécula que lo contiene .

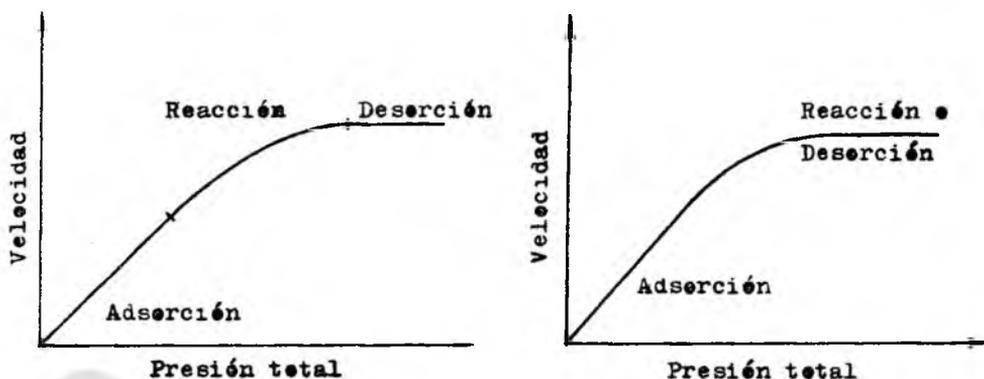
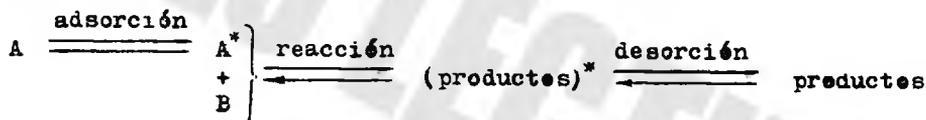


Figura 2-5 Variación del mecanismo controlante de función de la concentración del reactante y de la presión total para la reacción de dos reactantes, con mecanismo de un solo centro.



y con relación de reactantes fija, o por reacción de reactantes aislados.

CASO EN QUE LA RESISTENCIA A LA DIFUSION EN LOS POROS SEA IMPORTANTE

Un solo poro cilíndrico, reacción de primer orden.

Consideramos en primer lugar, un solo poro cilíndrico con un reactante A difundándose hacia el interior del poro, para la reacción de primer orden:



$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_A$$

que tiene lugar en las paredes del poro, difundíendose los productos hacia fuera del poro como se representa en la Figura 2-7 .

Los caudales de entrada y de salida de las sustancias, en cualquier sección del poro, se representa en la Figura 2-8 . En régimen estacionario un balance de materia para el reactante A en esta sección elemental, conduce a :

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Desaparición por Reacción} \quad \therefore$$

$$\text{Salida} - \text{Entrada} + \text{Desaparición por reacción} = 0$$

Empleando las magnitudes que aparecen en la Figura 2-8 , tenemos :

$$-\pi r^2 D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_S + \pi r^2 D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_E + k_s C_A (2\pi r \Delta x) \underset{\text{por Reacción}}{\text{Desaparición}} = 0$$

y efectuando operaciones resulta :

$$\frac{\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{Salida}} - \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{Entrada}}}{\Delta X} - \frac{2 k_s}{Dr} C_A = 0$$

Sacando límite cuando ΔX tiende a cero, se tiene :

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2 k_s}{Dr} C_A = 0$$

en donde : k_s = Coeficiente cinético de reacción de primer orden basada en la unidad de superficie, en cm/seg .

D = Coeficiente de difusión molecular en cm^2/seg .

La interrelación entre los coeficientes cinéticos para diferentes bases, es

$$\left(\frac{1}{\text{hr}} \right) \text{m}^3 = \left(\frac{\text{m}^3}{\text{hr Kg}} \right) \text{Kg} = \left(\frac{\text{m}}{\text{hr}} \right) \text{m}^2$$

$$k_V = k_M W = k_S S$$

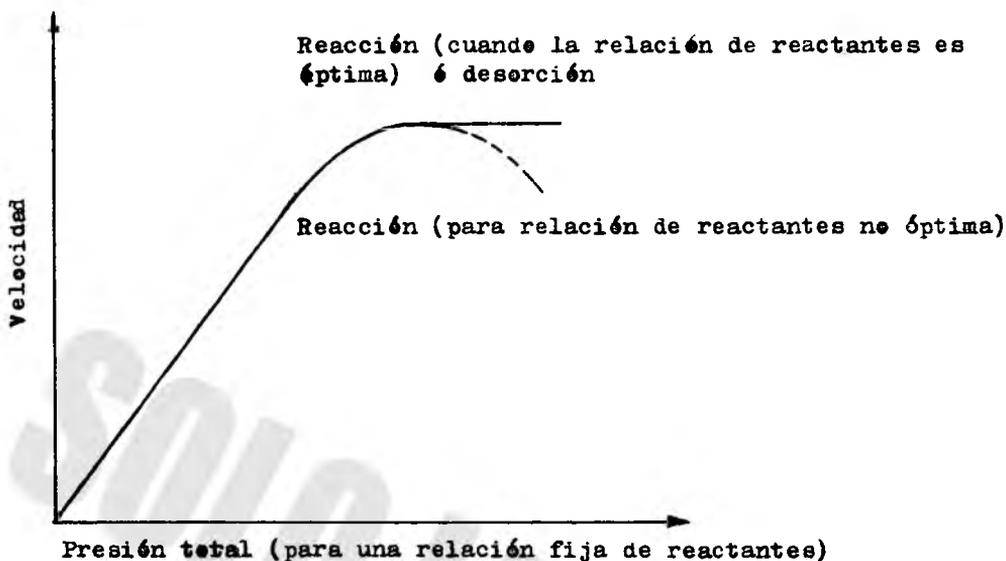


Figura 2-6 Cambio en el mecanismo controlante para el mecanismo de doble centro:



Donde W y S son: la masa del catalizador y S la superficie del mismo respectivamente.

Por consiguiente, para el poro cilíndrico del catalizador:

$$k = \frac{k_s S}{V} = k_s \left(\frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} \right)$$

$$k = \frac{2k_s}{r}$$

En unidades de volumen, la ecuación:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2k_s}{Dr} C_A = 0$$

toma la forma:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{D} C_A = 0$$

Esta es una ecuación diferencial lineal y tiene solución general, en la siguiente forma:

$$C_A = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx}$$

donde:

$$m = \sqrt{\frac{k}{D}} = \sqrt{\frac{2k_s}{Dr}}$$

y, M_1 y M_2 son constantes.

Para evaluar estas dos constantes hemos de determinar y especificar dos condiciones de contorno.

Examinando los límites físicos del poro encontramos que siempre pueden hacerse las afirmaciones siguientes:

1.- A la entrada del poro:

$$C_A = C_{AS}$$

Para $x=0$

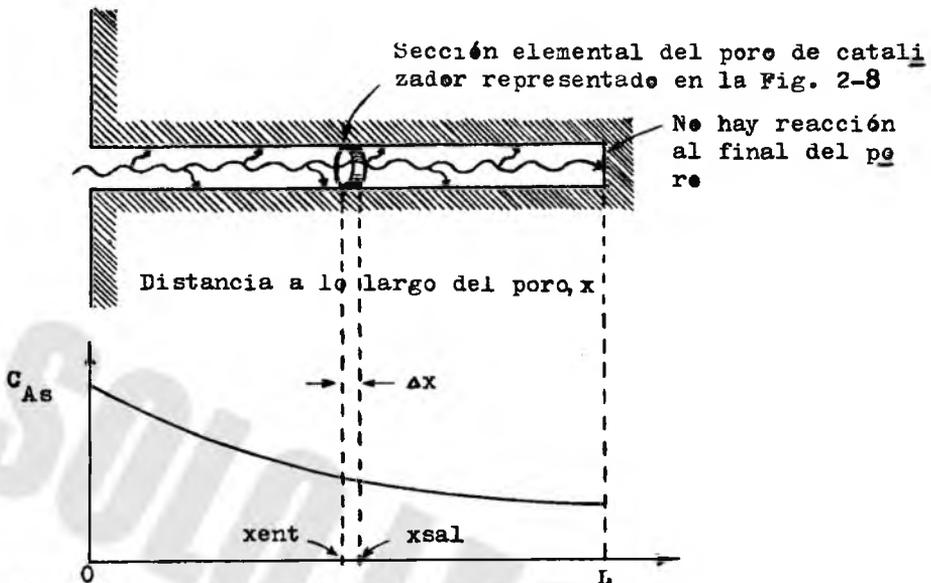
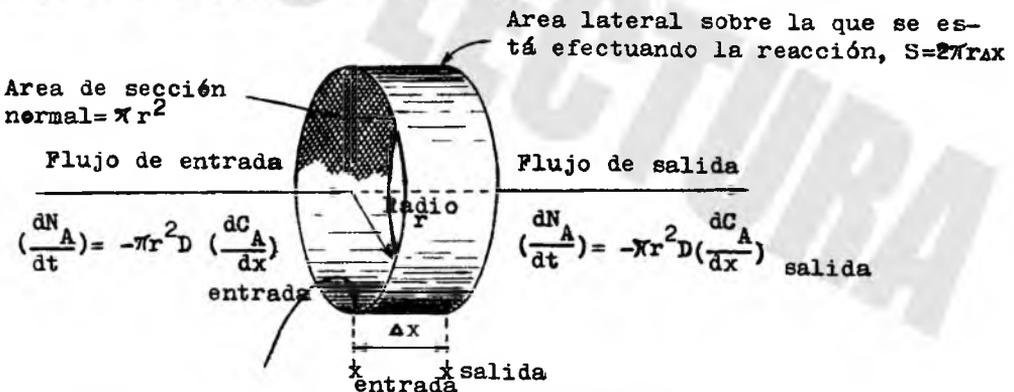


Figura 2-7 Representación de un poro cilíndrico del catalizador.



Desaparición de A por reacción en la superficie =

$$= \frac{(\text{velocidad de desaparición})}{\text{unidad de superficie}} (\text{superficie})$$

$$= \left(-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} \right) (\text{superficie}) = k_s C_A (2\pi r \Delta x)$$

Figura 2-8 Balance de materia para una porción elemental de un poro de catalizador.

2.- Como no hay flujo o movimiento de sustancias através del extremo final del poro:

$$\frac{dC_A}{dx} = 0 \quad \text{Para } X=L$$

entonces, haciendo operaciones matemáticas se tiene:

$$M_1 = \frac{C_{As} e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \quad M_2 = \frac{C_{As} e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}}$$

Por lo tanto, el gradiente de concentración del reactante dentro del poro es:

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{e^{m(L-X)} + e^{-m(L-X)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\text{Cosh } m(L-X)}{\text{Cosh } mL}$$

En la figura 2-9 se representa este descenso progresivo en la concentración cuando el reactivo se mueve hacia el interior del poro y se observa que depende de la magnitud adimensional mL denominada Módulo de Thiele.

Para medir la disminución de la velocidad de la reacción debida a la resistencia de difusión en el poro definimos la magnitud E , denominada factor de eficiencia, del modo siguiente:

El factor de eficiencia E , es igual al cociente de la velocidad real de la reacción dentro del poro entre la velocidad de la reacción cuando se lleva a cabo sin la difusión através del poro:

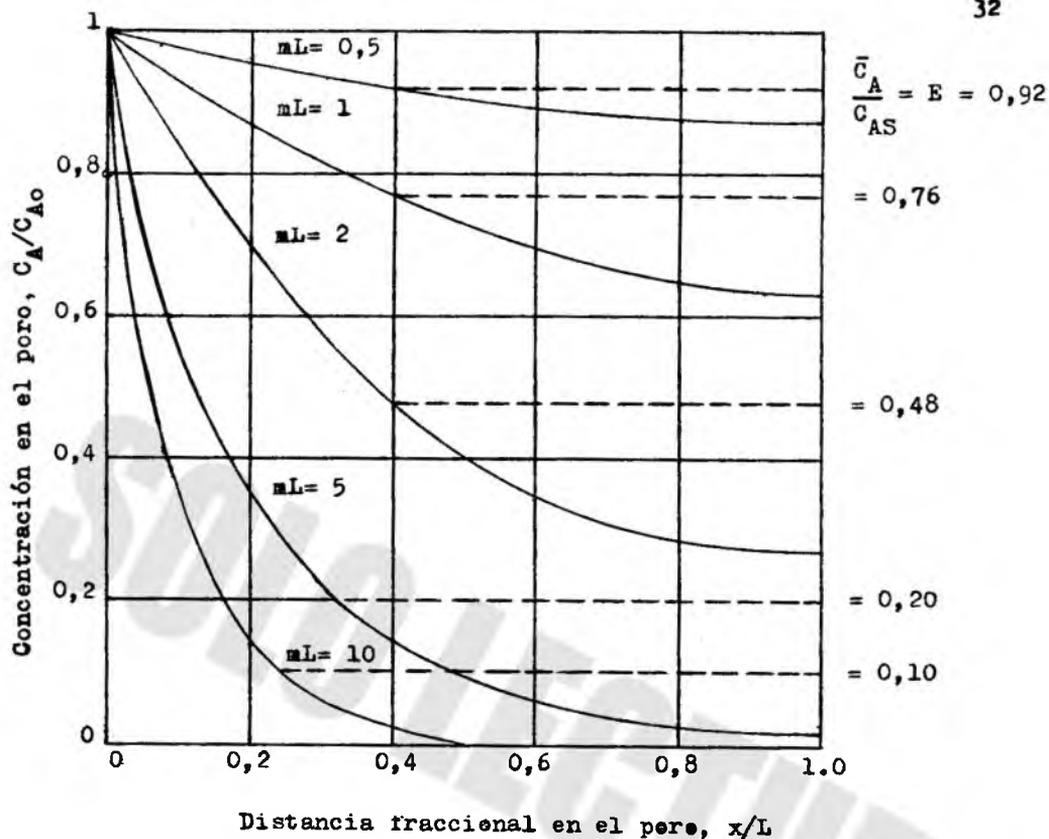


Figura 2-9 Distribución y valor medio de la concentración del reactante dentro de un poro de catalizador en función del parámetro mL

$$E = \frac{\bar{r}_A \text{ con difusión}}{r_A \text{ sin difusión}}$$

Para reacciones de primer orden

$$E = \frac{\bar{C}_A}{C_{AS}}$$

Debido a que la velocidad es proporcional a la concentración.

Evaluando la velocidad media en el poro, se tiene:

$$E_{\text{Primer orden}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{AS}} = \frac{\tanh mL}{mL}$$

que se representa por la línea continua de la Figura 2-10.

Con esta figura podemos deducir si la difusión en el poro modifica la velocidad de reacción. Y se observa que depende de que mL sea grande o pequeña.

Considerando el poro como un todo y reacción de primer orden, en función de la concentración a la entrada del poro C_{AS} tenemos:

En general

$$-r_A = k\bar{C}_A = kC_{AS} E$$

$$E = \frac{\tanh mL}{mL}$$

$$mL = L \left(\frac{k}{D}\right)^{1/2}$$

Si la resistencia a la difusión en el poro es despreciable ($mL < 0.5$)

$$E \cong 1$$

$$-r_A = kC_{AS}$$

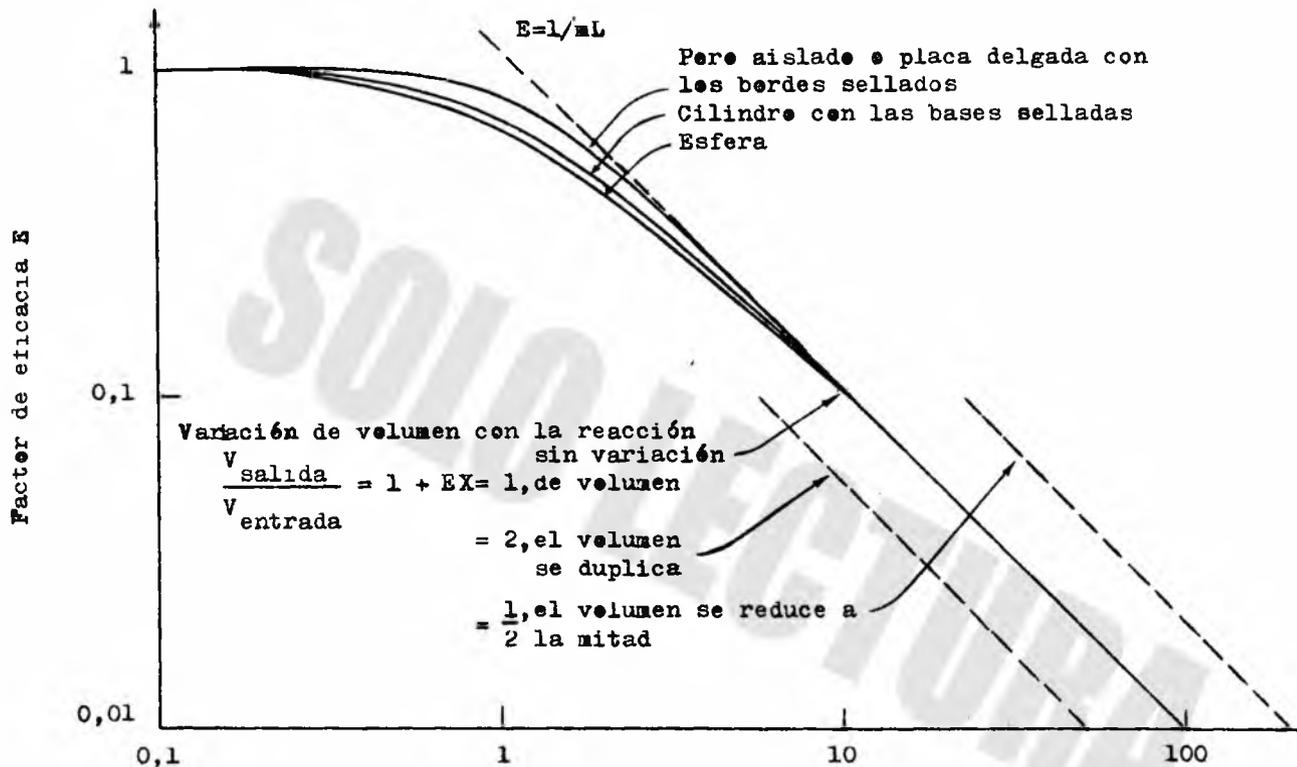


Figura 2-10 El factor de eficacia en función del parámetro mL para distintas formas del catalizador y para variación de volumen con la reacción. Construida según Aris. (1957) y Thiele (1939)

Si la resistencia es fuerte en el poro ($mL > 5$)

$$E = \frac{1}{mL}$$

$$-r_A = \frac{kC_{AS}}{mL} = \frac{(kD)^{1/2}}{L} C_{AS}$$

Para todas las formas de ecuaciones cinéticas, las curvas de E frente a mL, se aproxima a la curva correspondiente a la reacción de -- primer orden. Este modo generalizado se tiene para reacciones re-- versibles de primer orden.

$$mL = L \left(\frac{k}{Dx_{AC}} \right)^{1/2}$$

Para reacciones irreversibles de orden n

$$mL = L \left(\frac{(n-1) k C_{AS}^{n-1}}{2D} \right)^{1/2}$$

PASTILLAS POROSAS DE CATALIZADOR

Los resultados encontrados para un solo poro pueden aplicarse de -- modo aproximado a pastillas porosas de catalizador de distintas for-- mas. En este caso el coeficiente de difusión molecular D se susti-- tuye por la difusividad efectiva D_e del fluido en el sólido. Por -- otra parte, la longitud característica del sólido a emplear, para -- los distintos casos es:

Placa plana sin efectos de extremos.

$$L = \text{La mitad del espesor}$$

Pastillas cilíndricas largas

$$L = \frac{R}{2}$$

Pastillas esféricas

$$L = \frac{R}{3}$$

Pastillas de forma arbitraria

$$L = \frac{\text{Volumen de la pastilla}}{\text{Superficie exterior disponible para la penetración y difusión del reactante.}}$$

donde R es el radio de la pastilla

Aris (1957) construyó las curvas de E frente a mL para estas formas geométricas diferentes, encontrando que coinciden con la curva construida para el caso de un solo poro, excepto en la región intermedia. Sin embargo, aún en esta región la máxima desviación de E para las distintas curvas es siempre inferior a 18%.

TIPOS DE CATALISIS

Se puede resumir las características básicas de la catálisis de la siguiente forma:

- a) en una reacción catalítica, el catalizador no sufre ningún cam bie al concluir la reacción, pero puede participar en los pa--
ses intermedios para acelerar la velocidad de reacción.
- b) cuando la reacción puede seguir más de un mecanismo, el catali-
zador manifiesta a veces cierta selectividad, favoreciendo uno-
sobre los demás.
- c) la velocidad de reacción es generalmente proporcional a la con
centración del catalizador.
- d) en una reacción reversible, el catalizador acelera la reacción
inversa al igual que la directa. (equilibrio).
- e) en una reacción autocatalítica en donde uno de los productos de
reacción actúa como catalizador, puede estar presente una peque
ña cantidad del producto para iniciar la reacción.
- f) el catalizador puede retardar una reacción.

1.- CATALISIS HOMOGENEA

Se ha descubierto que un gran número de catálisis de este género obedece a ecuaciones de velocidad que son de primer orden con respecto a la concentración del catalizador.

Un ejemplo muy conocido de catálisis homogénea es la oxidación de SO_2 en SO_3 , catalizada con óxido nítrico en el proceso de obtención de ácido sulfúrico mediante cámaras de plomo, siguiendo el mecanismo siguiente. (fase gaseosa).



la mayoría de las catálisis homogéneas ocurre en fase líquidas. La catálisis de ácido-base es el tipo de reacción catalítica en fase líquida que se ha estudiado más minuciosamente, un ejemplo de reacciones orgánicas importantes cuyas velocidades se controlan mediante catálisis ácido-base y aminas, son las siguientes:

inversión de azúcares, hidrólisis de ésteres, halogenación de la acetona y nitro parafinas, mutarrotación de la glucosa, esterificación de alcoholes, etc.

En el caso de reacciones catalizadas mayormente con ácido e mayormente con base, la relación entre efectividad, del catalizador y la fuerza del ácido e la base se ha expresado por medio de la ecuación de Brønsted.

$$K = ck^a$$

K= constante catalítica ó constante de velocidad.

k= constante de ionización del ácido e de la base.

c y a= constantes empíricas gobernadas por el tipo de la reacción.

una clasificación de reacciones catalíticas homogéneas:

| CATALIZADORES | EJEMPLOS | SISTEMAS |
|------------------------|---------------------------------|---|
| Acido - base | H_3O^+ , OH^- | Dimerización, Oxidación, Isomerización, Hidrólisis reducción. |
| Sales metálicas | Sales orgánicas de Co, Mn, etc. | Oxidación Hidrogenación |
| Compuestos coordinados | $Cl_2Pd + Cl_2Cu$ | Oxidación Hidrogenación |
| Gaseosos | I_2NO | Oxidación Descomposición |

Los grupos de sales metálicas y compuestos coordinados corresponden a una serie de procesos que en su mayoría fueron desarrollados en los últimos años y que por su satisfactorias características de operación sustituyen con ventaja a procesos heterogéneos tradicionales.

El cuarto grupo constituido por catalizadores gaseosos, es de mucha menor importancia, en general se utilizan como iniciadores de reacciones de oxidación de hidrocarburos en fase líquida.

Algunos ejemplos de importancia de reacciones catalíticas por medio de sales metálicas y compuestos coordinados. Que han hecho de gran interés comercial procesos como los siguientes en fase líquida:

PROCESO DE OXIDACION CATALITICA EN FASE LIQUIDA

| PROCESO | REACTANTE | CATALIZADOR | PRODUCTO |
|-------------|----------------|------------------|----------------|
| celanese | parafinas | Ce ó Mn acetatos | Acido acético |
| Dew | ácido benzóico | Cu benzeato | Fenol |
| Mid-Century | Toluene | Ce ó Mn acetatos | Acido benzeico |

TRATAMIENTO CINETICO GENERAL DE REACCIONES HOMOGENEAS

Debido a la complejidad de este punto únicamente mencionaremos el caso más simple cuando A se transforma en forma irreversible en B en presencia de un catalizador.



La velocidad de desaparición de A viene dada por :

$$-r_A = \frac{-dCA}{dt} = K_1 CA Cc$$

Integrando se obtiene

$$-\ln \frac{CA}{CA_0} = K_1 Cc t$$

donde CA_0 = concentración inicial de A y t es el tiempo de reacción. La representación del primer miembro de la ecuación frente al tiempo de reacción debe dar lugar a una recta de pendiente $K_1 Cc$ si el mecanismo corresponde a la reacción estudiada.

2.- CATALISIS HETEROGENEA

En este caso el catalizador está presente en fase distinta a la de los reactivos. Las reacciones en fase fluida catalizadas por sólidos son las más importantes y que se desarrollan con mayor frecuencia en los procesos industriales. A continuación se da una relación de los tipos de catalizadores con respecto a sus propiedades de conductores electrónicos y sólidos carentes de electrones libres, es decir, metales y semiconductores en los primeros tres grupos y a los aisladores integrados en el grupo cuarto.

CLASIFICACION DE CATALIZADORES HETEROGENEOS

| TIPO DE FASE ACTIVA | PROCESO | EJEMPLO |
|--|--|--|
| Metales | Hidrogenación, Deshidrogenación, Combustión total, Metanación, Oxidación. | Ni, Pd, Pt, Hg |
| Oxidos Metálicos Semiconductores | Deshidrogenación, Deshidrociclación, Hidrodealkilación, Polimerización. | Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 |
| Sales Metálicas | Hidrodesulfuración, Oxidación. | Co, $CuCl_2$ |
| Oxidos metálicos aisladores (Acidos y Bases) | Isomerización, Deshidratación, Desintegración catalítica, Alquilación, - Hidratación. | Al_2O_3 , SiO_2 , MgO $Al_2O_3-SiO_2$ |

MECANISMOS DE LAS REACCIONES CATALIZADAS CON SOLIDOS

La hipótesis generalmente aceptada concerniente a las etapas comprendidas en las reacciones en fase fluida, catalizadas con sólidos se delinea como sigue :

- a) Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida a la superficie exterior y los poros del catalizador.
- b) Adsorción de los reactivos en las superficies exteriores y la interior de los poros .
- c) Reaccion de los reactivos adsorbidos en las superficies para formar los productos .
- d) Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a las superficies .
- e) Difusión de los productos desde los poros y las superficies exteriores hacia el seno de la fase fluida .

FACTORES QUE AFECTAN LAS REACCIONES CATALITICAS

Cada uno de los pasos del proceso catalítico antes mencionados sufre la influencia de uno o más factores incluyendo los siguientes .

- 1 Factores de dinámica de fluidos, por ejemplo, la velocidad Másica.
- 2 Propiedades del catalizador, por ejemplo, tamaño de partícula, porosidad, dimensiones del poro y otras
- 3 Características de difusión de los reactivos y productos del fluido .
- 4 Energías de activación de la reacción superficial .
- 5 Factores térmicos, tales como temperaturas, características del transporte de calor, etc. .

CINETICA QUIMICA

Bajo condiciones apropiadas una sustancia puede transformarse, en otras que constituyen diferentes especies químicas. La reacción ocurre cuando los reactivos sufren una reordenación ó redistribución de sus átomos, formando de ésta manera nuevas moléculas.

En química se estudian estas reacciones considerando el modo, el mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, así como también la velocidad con que se forman los productos .

La cinética química trata principalmente del estudio de velocidades, considerando todos los factores que influyen sobre ellas, y explicando la causa de la magnitud de esta velocidad de reacción. Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio podemos citar:

1. Para los Fisicoquímicos es la herramienta que les permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se rompen y se forman los enlaces químicos, estimar su energía y su estabilidad en los enlaces.
2. Para los Químicos Orgánicos, la importancia de la velocidad, es aún mayor, porque la manera en que reaccionan las sustancias les sirven de guía para conocer la estructura molecular.
3. El Ingeniero Químico ha de conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño adecuado del Reactor en el que ha de efectuarse a escala técnica. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en equilibrio, el diseño es muy sencillo, ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica.
4. Por otra parte, es la base de importantes teorías sobre combustión y disolución, suministran un método para el estudio de transporte de materia y energía, y sugiere métodos para tratar fenómenos de cinética química en otros campos.

Dado que la manera de expresar las leyes cinéticas depende, en gran parte, del tipo de la reacción, en la siguiente sección estudiaremos la clasificación de las reacciones químicas.

CLASIFICACION DE LAS REACCIONES

Hay muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En la Ingeniería de las reacciones químicas probablemente el esquema más

útil es el que resulta de dividir las, de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: Sistemas Homogéneos y Sistemas Heterogéneos .

Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra del modo que lo hace .

Esta clasificación no está, a veces perfectamente diferenciada, como ocurre en el gran grupo de reacciones biológicas sustrato-enzima, en la que la enzima actúa como catalizador para la síntesis de proteínas ó de otros compuestos. Por otra parte, las propias enzimas son proteínas de alto peso molecular y de estructura compleja, comprendido entre 10 y 100 m μ , por lo que las soluciones que contienen enzimas representan una región confusa entre los sistemas homogéneos y heterogéneos .

Por ejemplo, en los que la distinción entre sistemas homogéneos y heterogéneos no es tajante, lo constituyen las reacciones químicas muy rápidas tales como la llama de combustión de un gas, en la que puede no existir homogeneidad en la composición ó en la temperatura. Por consiguiente, estrictamente hablando, no tiene una sola fase , ya que una fase implica uniformidad en la temperatura, presión y composición .

El modo de clasificar estos casos confusos depende de cómo se decida tratarlos, y esto a su vez de que criterio y fundamentos se crea que es lo más útil. Por lo tanto, con el conocimiento de una situación dada se puede decidir el mejor modo de tratar estos casos .

TABLA 1 : Clasificación de las reacciones químicas empleadas en el Diseño de reactores .

| Reacciones | No Catalizadas | Catalizadas |
|--------------|--|--|
| Homogéneas | La mayor parte de las reacciones en fase gaseosa . | La mayor parte de las reacciones en fase líquida . |
| | Reacciones rápidas tales como la flama de una combustión . | Reacciones en sistemas coloidales . Reacciones con enzimas en sistemas biológicas. |
| Heterogéneas | Combustión del Carbón. Tostación de Minerales . Ataque de sólidos por ácidos . Absorción gas-líquido con reacción . Reducción de Minerales de hierro a -- hierro y acero . | Síntesis de Amoníaco Obtención de ácido nítrico por Oxidación del Amoníaco . Cracking del Petróleo. Oxidación del gas SO_2 a SO_3 . |

Superpuestas a estos dos tipos de reacciones tenemos las catalíticas cuya velocidad está alterada por la presencia, en la mezcla reactante de materiales que no son reactantes ni productos .

Estos materiales extraños, denominados catalizadores, no necesitan estar presente en grandes cantidades; los catalizadores, actúan en cierto modo, como mediadores, retardando o acelerando la reacción a la vez que ellos pueden o no sufrir pequeñas variaciones.

La TABLA 1 muestra la clasificación de las reacciones químicas, de acuerdo con el esquema indicado, con algunos ejemplos de reacciones características de cada tipo.

VARIABLES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCION.

La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diver sas variables.

En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la pre sión y la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, -- como está presente más de una fase, el problema será más complejo. En estos últimos sistemas, durante la reacción, puede ocurrir que - los materiales pase de una fase a otra, en cuyo caso será importan te la velocidad de transporte de materia. Como por ejemplo, en la combustión del carbón, difusión del oxígeno a través de la capa ga seosa que rodea la partícula, y a través de la capa de ceniza en la superficie de la partícula, ha de suceder un papel importante en la limitación de la velocidad de reacción. Por otra parte, también in fluirá la intensidad de transferencia de calor.

UN EJEMPLO: Sería en el caso de una reacción exotérmica que tiene lugar en la superficie interior de una "pastilla" de catalizador pe roso. Si el calor desprendido por la reacción no se disipa (esparcir) rápidamente, puede producirse dentro del catalizador una distri bución de temperatura no uniforme y por consecuencia originará velo cidad de reacción diferentes en distintos puntos.

Estos efectos de transmisión de calor y materia tendrán mayor importancia en las reacciones de alta velocidad, y en las reacciones muy rápidas, tales como la llama de una combustión, estos factores serán los controlantes, por lo tanto, la transmisión de calor y materia son dos situaciones importantes en la determinación de las velocidades de reacción en sistemas heterogéneos. En todos los casos considerados, si la reacción global consta de varias etapas en serie, la etapa más lenta de la serie es la que ejerce mayor influencia y podemos decir que es la etapa controlante. En un problema lo importante es determinar que variable afectan a cada una de estas etapas y en que grado; solamente cuando se conoce la magnitud de cada factor tenemos, una representación clara del efecto de estas variables sobre la velocidad de reacción, y solo cuando disponemos de esta información podemos estimar estas velocidades a condiciones nuevas y diferentes por extrapolación.

DEFINICION DE LA VELOCIDAD DE REACCION

Para definir la velocidad de reacción seleccionaremos un componente i obteniéndose de esta manera en función de este componente y -- empleando magnitudes intensivas mejor que extensivas.

Si la velocidad de cambio en el número de moles de ese componente, -- debido a la reacción es dN_i/dt , entonces la velocidad de reacción -- en sus diferentes formas se define de los modos siguientes:

- Basada en la unidad de volumen del fluido reactante.

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles de } i \text{ formados}}{(\text{Volumen de fluido}) (\text{Tiempo})} \quad (1)$$

- Basada en la unidad de masa de sólido en los sistemas sólido - fluido .

$$r_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles de } i \text{ formados}}{(\text{Masa de sólido})(\text{Tiempo})} \quad (2)$$

- Basada en la unidad de superficie en la interfase de sistemas de dos fluidos , δ
- Basada en la unidad de superficie de sólido en sistemas Gas - sólido .

$$r_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles de } i \text{ formados}}{(\text{Superficie})(\text{Tiempo})} \quad (3)$$

- Basada en la unidad de volumen de sólido en sistema Gas - Sólido.

$$r_i = \frac{1}{V_g} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles de } i \text{ formados}}{(\text{Volumen sólido en reactor})(\text{Tiempo})} \quad (4)$$

- Basada en la unidad de Volumen del reactor, cuando la velocidad basada en la unidad de Volumen de fluido reactante, es diferente.

$$r_i = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles de } i \text{ formados}}{(\text{Volumen de Reactor})(\text{Tiempo})} \quad (5)$$

En los sistemas homogéneos, el volumen del fluido en el Reactor es siempre casi idéntico al volumen del reactor, y en estos casos no hay distinción entre V y V_r , pudiéndose emplear indistintamente las ecuaciones (1) y (5). En los sistemas heterogéneos resultan aplicables todas las ecuaciones anteriores de la velocidad de reacción y la elección de la ecuación cinética a emplear en cada caso es cuestión de conveniencia .

La velocidad de reacción es función del estado del sistema, es decir:

$$r_i = f(\text{Estado del sistema}) = f(\text{Temperatura, presión y composición})$$

La forma de esta relación funcional, es independiente de la definición de la velocidad de reacción. Solamente cambia el coeficiente de proporcionalidad y sus dimensiones, según la definición de la velocidad de reacción.

A partir de las ecuaciones (1) a (5) estas definiciones intensivas de velocidad de reacción están relacionadas de la siguiente manera:

$$V r = W r = S r = V_s r = V_r r$$

(1) (2) (3) (4) (5)

En donde: V = Volumen de Fluido
 W = Masa de sólido
 S = Superficie de sólido
 V_s = Volumen de sólido
 V_r = Volumen de reactor

En las reacciones homogéneas todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseoso, líquido o sólido. Y si la reacción está catalizada, el catalizador también ha de estar presente en la misma fase. Aunque la velocidad de reacción puede definirse de diversas formas, en los sistemas homogéneos se emplea casi exclusivamente la medida intensiva basada en la unidad de volumen de fluido reaccionante.

De este modo, la velocidad de reacción con respecto a un componente cualquiera A se define como:

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{por reacción}} = \frac{\text{Moles de A que aparecen por reacción}}{(\text{Unidad de Volumen})(\text{Unidad de Tiempo})}$$

De acuerdo con esta definición, la velocidad será positiva si A es un producto - que aparece, mientras que será negativa si A es un reactante que se está consumi-
miendo, es decir, $-r_A$ es la velocidad de desaparición del Reactante.

Es de esperarse que en el transcurso de este tipo de reacciones dependa de la composición de las sustancias en la fase considerada, así como de la temperatura y -- presión del sistema. No debe influir sobre la velocidad de las reacciones homogé-
neas: La forma del recipiente, las propiedades de las Superficies de los sólidos en contacto con la fase, y las características difusionales del Fluido.

Por consiguiente, para la velocidad de reacción del componente A, podemos escribir:

$$r_A = f (\text{Estado del sistema}) = f (\text{Temperatura, presión, composición})$$

Estas variables: Presión, Temperatura y Composición, son interdependientes, en el sentido de que la presión queda determinada con sólo conociendo la temperatura y la composición de la fase. En consecuencia, podemos escribir, sin perder generalidad:

$$r_A = f (\text{Temperatura, Composición})$$

REACCIONES SIMPLES Y MÚLTIPLES

Decimos que la reacción es simple cuando el transcurso de la misma se puede representar por una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética.



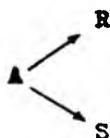
Tenemos reacciones múltiples cuando para representar los cambios observados se necesita más de una ecuación estequiométrica, necesiándose entonces más de una ecuación cinética para indicar las variaciones de la composición de cada uno de los componentes de la reacción.

Las reacciones múltiples pueden clasificarse en:

Reacciones en serie



Reacciones en paralelo, que son de dos tipos:

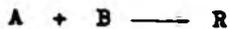


Competitiva



Simultáneas

y esquemas más complicados, como por ejemplo:



La reacción transcurre en paralelo con respecto a B y en serie con respecto a A, R. y S.

REACCIONES ELEMENTALES Y NO ELEMENTALES.

Consideremos la siguiente reacción simple

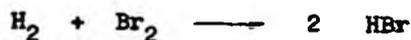


Si la hipótesis del mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión é interacción de una sola molécula de A con una sola molécula de B, entonces el número de colisiones de las moléculas de A con B es proporcional a la velocidad de reacción. Como a una temperatura dada el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactantes en la mezcla, la velocidad de desaparición de A vendrá dada por:

$$- r_A = K C_A C_B \quad (6)$$

En estos tipos de reacciones en la que la ecuación cinética corresponde a una ecuación estequiométrica se denominan reacciones elementales.

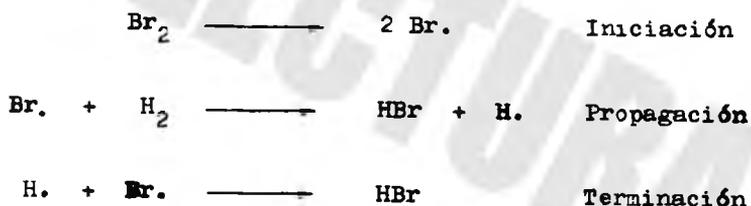
Cuando no hay correspondencia entre la ecuación estequiométrica y la cinética, las reacciones se denominan no elementales. El ejemplo clásico de una reacción no elemental es la que tiene lugar entre el Hidrógeno y el Brome:



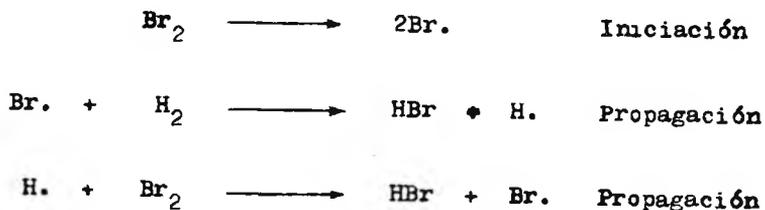
Cuya ecuación cinética es

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1 (\text{H}_2) (\text{Br}_2)^{1/2}}{k_2 + (\text{HBr}) / (\text{Br}_2)} \quad (7)$$

Las reacciones no elementales se explican suponiendo que lo que observamos como reacción simple es, en realidad, el efecto global de una secuencia de reacciones simples elementales. El hecho de encontrar solamente una reacción simple en lugar de dos o más reacciones elementales, se debe a la cantidad de productos intermedios formados es casi despreciable y no puede detectarse. El tiempo de vida de estos productos es muy corto, por ello es que no puede apreciarse la presencia cuando se intenta observar; tan pronto como se forma desaparecen.



o también puede explicarse de la siguiente manera:

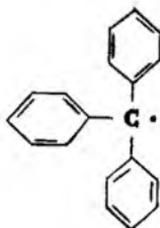


En un principio se supuso la existencia de radicales libres para explicar los comportamientos cinéticos de las reacciones, sin tener un conocimiento directo de su existencia real. Sin embargo, en los últimos años, con el desarrollo de técnicas experimentales más sensibles, tales como los análisis espectroscópicos de alta resolución y la congelación de reacciones a temperaturas muy bajas, se ha comprobado directamente la existencia de muchos radicales libres. EN general, las reacciones con radicales libres transcurren en fase gaseosa a temperatura elevada. La mayoría de las veces tienen lugar por un mecanismo en cadena como la reacción del Hidrógeno con el --Bromo, y pueden estar afectadas por la radiación y por trazas de impurezas. Las impurezas pueden inhibir la reacción al consumir rápidamente los radicales libres, mientras que la radiación puede desencadenar la reacción al originar el pequeño número de radicales libres necesarios para iniciarla y mantenerla.

Los tipos de productos intermedios que podemos suponer que están relacionados con la naturaleza química de las sustancias, pueden clasificarse en los grupos siguientes:

1. RADICALES LIBRES. Se llaman radicales libres a los átomos libres, fragmentos de moléculas que contienen uno o más electrones no apareados.

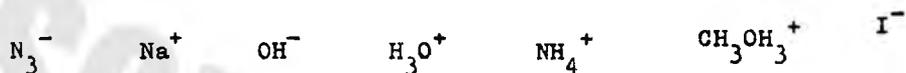
El electrón no apareado se representa por un punto junto al símbolo químico de la sustancia. Algunos radicales libres son relativamente estables, como por ejemplo el trifenilmetilo.



Pero en general, son inestables y altamente reactivos, tales como:



2. IONES Y SUSTANCIAS POLARES. Los iones son átomos, moléculas, o fragmentos de moléculas cargados eléctricamente, tales como:



Pueden actuar como productos intermedios activos en las reacciones.

3. MOLECULAS. De acuerdo con las reacciones consecutivas.



En realidad estas reacciones se estudian como reacciones múltiples. Sin embargo, si el producto R es altamente reactivo, su vida media será corta y su concentración en la mezcla reactante se hace demasiado pequeña y no es posible medirla. En estas condiciones no se aprecia la presencia de R y por consiguiente puede considerarse como un producto intermedio reactivo.

4. COMPLEJOS DE TRANSICION. Debido a las numerosas colisiones entre las moléculas reactantes de un sistema, se originan una amplia distribución de energías entre las moléculas individuales.

Estas energías a su vez originan tensiones en los enlaces, formas inestables de moléculas o asociaciones inestables de moléculas, que pueden descomponerse para dar productos, o bién para volver a formar moléculas en estado normal por colisiones posteriores . Estas formas inestables se denominan complejos de transición .

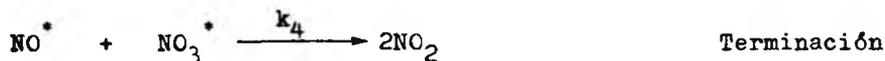
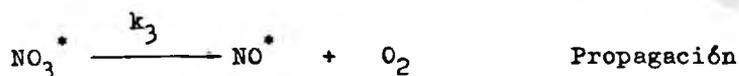
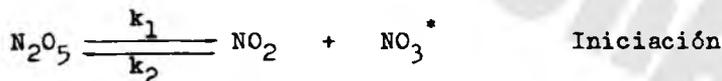
Las reacciones supuestas con los cuatro tipos de productos intermedios que hemos considerado pueden ser de dos clases,

Reacciones sin mecanismo en cadena .



Michaelis y menten (1913) fueron los primeros en explicar este comportamiento general con el mecanismo, en donde R es el producto de reacción, que se genera al destruirse el complejo de transición , siendo también con muchas posibilidades, por colisiones posteriores se forme la molécula original .

Reacciones con mecanismo en cadena .



El asterisco indica, molécula en complejo activado o de transición.

Esquema propuesto por Ogg (1947) que explica la descomposición de primer orden observada para N_2O_5

La etapa de propagación es la característica esencial de la reacción en cadena. En esta etapa el producto intermedio no se consume sino que actúa como un catalizador para la conversión de la sustancia, de este modo, cada molécula del producto intermedio puede catalizar una larga cadena de reacciones antes de que se destruya.

CINETICA DE LAS REACCIONES.

En la búsqueda del mecanismo correcto de una reacción se presentan dos problemas:

- 1o. La reacción puede transcurrir por varios mecanismos, por ejemplo: por radicales libres o por iones, con distintas velocidades relativas según las condiciones de operación.
- 2o. Los datos cinéticos experimentales pueden estar de acuerdo -- con más de un mecanismo.

En la cinética de una reacción siempre es necesario un método de tanteo para averiguar el mecanismo de una reacción.

CINETICA DE REACCIONES ELEMENTALES EN EQUILIBRIO.

Considerando las reacciones elementales reversibles.



La velocidad de formación de R para la reacción directa de izquierda a derecha, es :

$$r_R = k_1 C_A C_B \quad (8)$$

y su velocidad de desaparición por la reacción inversa de derecha a izquierda, es:

$$- r_R = k_2 C_R C_S \quad (9)$$

En el equilibrio no hay formación neta de R, por consiguiente:

$$r_R + (- r_R) = 0 \quad (10)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (11)$$

Por otra parte, la relación.

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c \quad (12)$$

En consecuencia en el equilibrio podemos combinar estas dos ecuaciones para dar:

$$K_c = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (13)$$

Esta ecuación se cumple solamente en condiciones de equilibrio.

MOLECULARIDAD Y ORDEN DE REACCION

La molecularidad de reacción se refiere solamente a una reacción elemental.

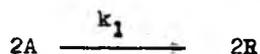
Hemos visto que la velocidad con que transcurre una reacción, en la que intervienen las sustancias A, B, ..., D puede expresarse aproximadamente.

$$r_A = k C_A^a C_B^b \dots C_D^d$$

$$a + b + \dots + d = n$$

donde a, b, ..., d no necesariamente debe estar relacionados con los coeficientes estequiométricos.

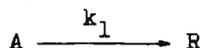
A veces las reacciones elementales se representan por una ecuación en la que se expresa simultáneamente la molecularidad y el coeficiente cinético, por ejemplo:



representa una reacción bimolecular irreversible con coeficiente cinético de segundo orden k_1 , es decir,

$$-r_A = r_R = k_1 C_A^2$$

No sería adecuado escribir la reacción



porque se estaría indicando que la ecuación cinética es :

$$-r_A = r_R = k_1 C_A \quad (14)$$

Se ha de tener mucho cuidado para distinguir entre la ecuación que representa la reacción elemental, y las múltiples representaciones de la estequiometría .

El exponente a la que están elevadas las concentraciones en una ecuación cinética es el orden de la reacción .

Como el orden se refiere a expresiones cinéticas determinadas experimentalmente, no tiene porqué ser un número entero, mientras que la molecularidad de una reacción ha de expresarse con un número entero, ya que se refiere al mecanismo de reacción y puede aplicarse solamente a una reacción elemental. Por otra parte, para expresar la velocidad de una reacción tampoco es necesariamente, tiene que ser con la concentración, sino también puede emplearse cualquier otra magnitud proporcional a ella, pero se ha de tener mucho cuidado . Se puede emplear, por ejemplo las presiones parciales de los componentes, en cuyo caso :

$$r_A = k p_A^a p_B^b \dots p_D^d \quad (15)$$

o con respecto a cualquier otro componente del sistema . El orden es el mismo cualquiera que sea la magnitud que empleemos ; sin embargo, afectará al coeficiente cinético k .

DESCUBRIMIENTO DEL CATALIZADOR DE VANADIO

El empleo del vanadio* como catalizador para la oxidación de SO_2 a SO_3 fué descubierto por Dehaem, quien sacó un patente en Alemania en 1900, pero la actividad de su catalizador era demasiado bajo para tener importancia Industrial. Correspondió a Slama y Wolf descubrir una masa eficaz de vanadio, la cuál fué empleada en grandes unidades Industriales por la Badische Anilin-Und Soda Fabrik desde 1915, y hacia 1928 había reemplazado al Platino en todos los convertidores de esa compañía. En 1927 comenzó el uso del catalizador de vanadio en los Estados Unidos De Norte América. La patente de Slama-Wolf declaraba un catalizador que se componía de un portador, tal como pomez en polvo o Kieselguhr, con tamaño de partículas menores de 60 micras, con el cual asociaba el agente catalizador de pentóxido de vanadio y potasa. La masa se preparaba con una consistencia que permitía la compresión en forma de tabletas o esferas, y posteriormente se le dió la forma de gusanos por extrusión.

Aunque se ha concedido gran importancia al tamaño de las partículas del portador, parece que lo esencial es la combinación de un álcali con el vanadio; el álcali funciona como estabilizador o como promotor.

* Los elementos de transición tienen capacidad de actuar como catalizadores, debido a la presencia del orbital d parcialmente ocupados.

En las condiciones de operación del convertidor, el álcali con el cual se combina el vanadio está en forma de bisulfato, y cuando es to es así, el vanadio es capaz de emigrar. Esto puede demostrarse fácilmente mediante la preparación de gusanos o bolas idénticas en todo; excepto que la mitad de la masa no contenga nada de vanadio, pasado un período de operación, se hallará que todas las bolas tienen aproximadamente el mismo contenido de vanadio.

Los catalizadores de vanadio son composiciones complejas que contienen vanadio en el estado de oxidación correspondiente a V_2O_5 .

Antes de ponerlo en la corriente, debe ser calentado en una baja concentración de gas sulfuroso, pues la conversión del álcali en sulfato o bisulfato es fuertemente exotérmica.

Entre los años de 1925 y 1927 fueron preparadas masas de vanadio por contacto en la Monsanto Chemical Company y en la Selden Company por antiguos empleados de la Badische Anilin, y como la contraparte de la patente alemana de Slama-Wolf fue asignada en los Estados Unidos a General Chemical, las tres compañías se enredaron en litigio sobre las patentes.

EL VANADIO COMO CATALIZADOR

El catalizador de Pentóxido de Vanadio, V_2O_5 , usado para la conversión del gas dióxido de azufre, SO_2 a SO_3 , disminuye su actividad catalítica a medida que transcurre el tiempo de uso. Unas veces, ésta disminución es rápida, del orden de segundos, y otras veces, es tan lenta que la regeneración o sustitución del catalizador es necesario después de emplearlo durante varios años. De cualquier forma, si el catalizador se desactiva evidentemente hace necesario regenerarlo o sustituirlo en algún momento del equipo.

Cuando la desactivación es rápida y se debe a una deposición o a una obstrucción de la superficie, el proceso se le llama ensuciamiento y la limpieza del sólido depositado en la superficie se le llama Regeneración.

Si la superficie del catalizador es modificada lentamente por quimisorción sobre los centros activos, de sustancias que no permiten removerlos fácilmente, el proceso se le llama envenenamiento; y la restauración de la actividad, cuando es posible, se le llama reactivación. Si la absorción es reversible, entonces es suficiente una variación en las condiciones de operación para la reactivación del catalizador, pero si la absorción no es reversible el envenenamiento es permanente y puede ser necesario un tratamiento químico de la superficie o la sustitución total del catalizador gastado.

La disminución de todo tipo en la actividad catalítica del catalizador, tanto cuando es rápida como cuando es lenta se le llama Desactivación.

La deposición de cualquier sustancia en la superficie del catalizador, que disminuye su actividad, se le llama ensuciamiento .

En término general, la desactivación puede suceder por cualquiera - de las cuatro formas siguientes:

- 1.- Desactivación en paralelo.- Cuando un producto de reacción se deposita sobre la superficie del catalizador y lo desactiva.
- 2.- Desactivación en serie.- Cuando un producto de reacción se des compone o reacciona nuevamente dando una sustancia que se deposita sobre la superficie del catalizador y lo desactiva.
- 3.- Desactivación lateral.- Cuando alguna impureza procedente de la alimentación se depositan en la superficie o reacciona dando una sustancia que ataca la superficie del catalizador y lo desactiva.
- 4.- Desactivación independiente.- Cuando el catalizador se expone a condiciones extremas o críticas, como por ejemplo, a una temperatura elevada en un tiempo considerable, se origina una medicación en la estructura y como consecuencia, el cataliza--dor se desactiva. (Sinterización).

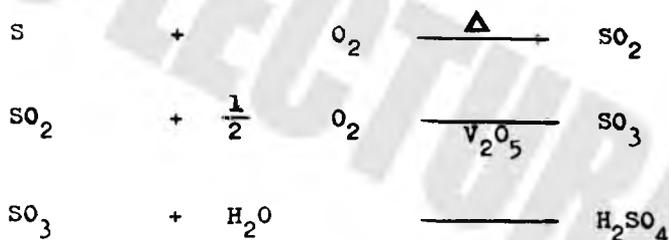
Si el catalizador envejecido es siempre solamente sustituido del equipo; con el tiempo del proceso el catalizador usado o removido --

del mismo, se va acumulando, por consiguiente sería importante buscar de alguna forma recuperar el catalizador para volver a usarlo - o separar sólo el vanadio de todos los constituyentes, ya que el vanadio se usa también entre otros, en el acero para la resistencia.

RECUPERACION DEL CATALIZADOR
HECHO A BASE DE PENTOXIDO DE
VANADIO V_2O_5

OBJETIVO

Tomando como referencia el proceso de fabricación del ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Figura 1), en que se tiene lugar las siguientes reacciones:



La oxidación de SO_2 a SO_3 se lleva a cabo gracias por la presencia del catalizador V_2O_5 , por ello es que se ha deducido la importancia de recuperación de éste, cuando ha concluido su función.

La actividad de un catalizador es la capacidad de transformar un número de moles de un reactivo por unidad de tiempo y por unidad de masa (actividad específica) tendiendo a disminuir con el tiempo de empleo.

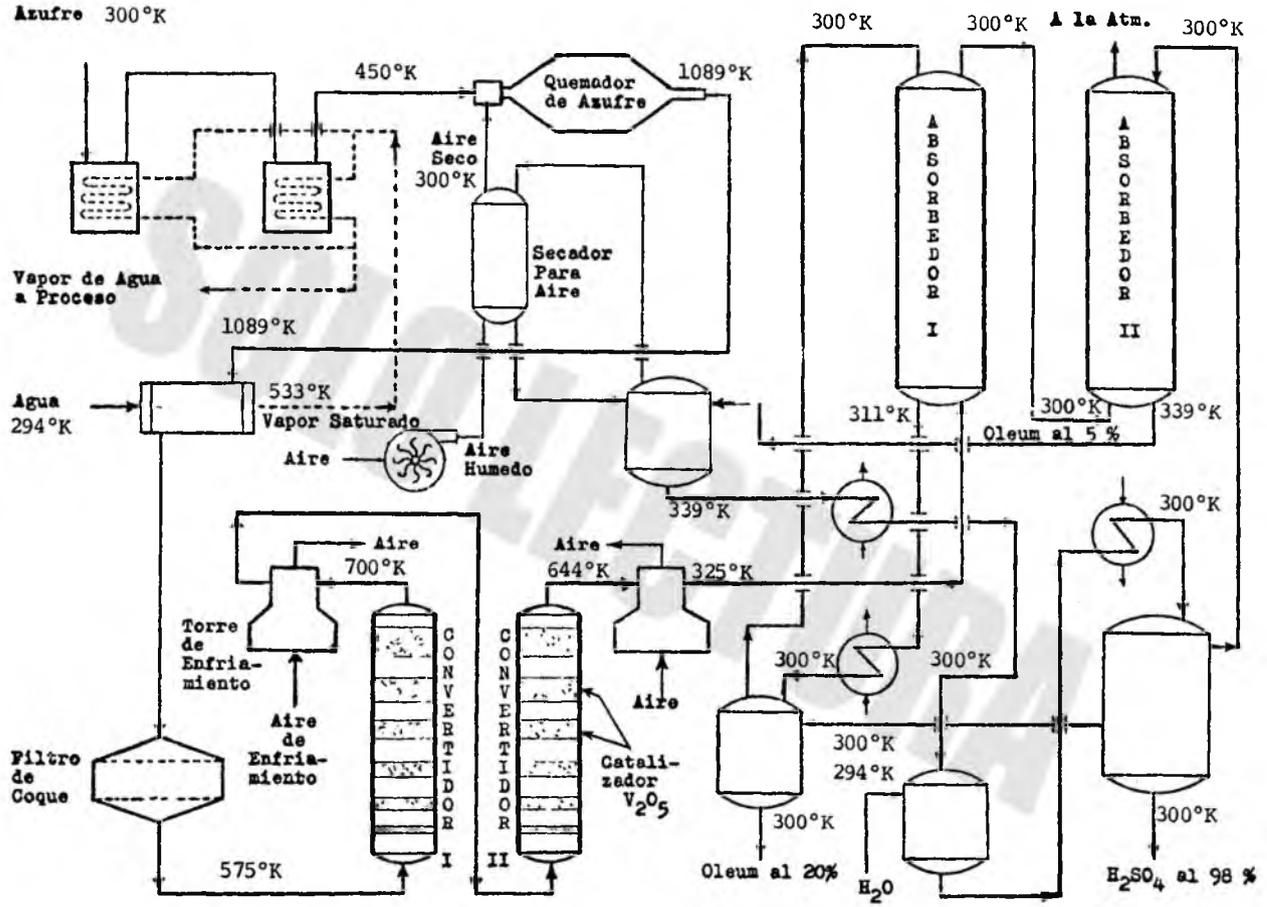


FIGURA 1 -- DIAGRAMA DE PROCESO DE ACIDO SULFURICO H_2SO_4

Esta variación decreciente y continúa en la actividad del catalizador se le denomina desactivación.

Cuando la desactivación se realiza lentamente se llama envejecimiento, en tanto que cuando es brusca generalmente se trata de un fenómeno de envenenamiento.

Las causas más comunes de envejecimiento son:

- a) Recristalización de la masa catalítica.
- b) Aumento de tamaño de las partículas activas con la consiguiente disminución del área activa expuesta.
- c) Reacción química entre los distintos componentes del catalizador que lo hace evolucionar a formas inactivas.
- d) Pérdida de materia activa.

La recuperación del catalizador envejecido, es el tema principal - del presente trabajo, previo balance con material nuevo, de acuerdo con las características requeridas .

CAPITULO III

PROCESO DE FABRICACION

En la fabricación del catalizador de pentóxido de vanadio V_2O_5 se utiliza como materias primas sulfato de potasio, pentóxido de vanadio puro y celite (Sílice natural).

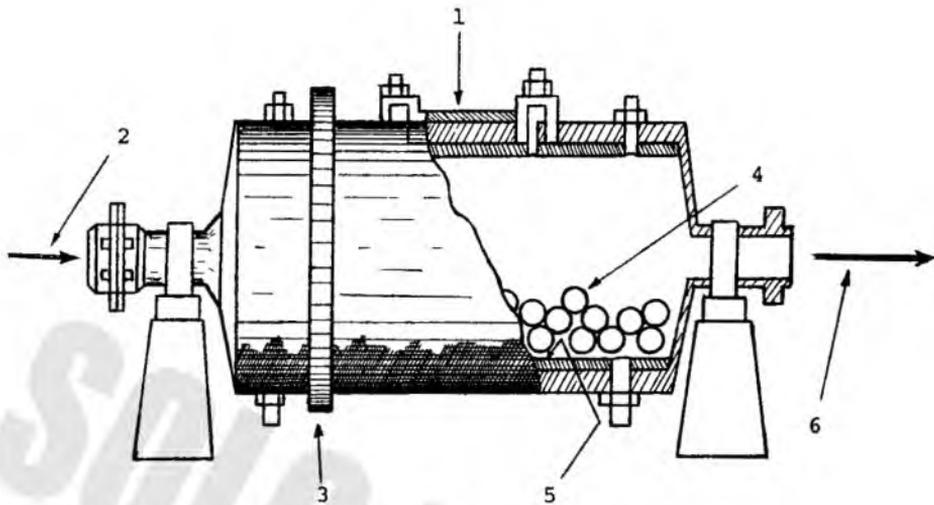
El proceso de este producto consta de un molino Figura 3-1, un mezclador Figura 3-2, un peletizador(extrusora, para dar forma en gusano al catalizador), y un horno Figura 3-3, en el cual el catalizador es tratado con SO_2 , conocido con el nombre de Sulfatación.

El pentóxido de vanadio y el sulfato de potasio son materiales que requieren ser molidos para el proceso. Estos son molidos al mismo tiempo 16.5 Kg y 45 Kg respectivamente para una carga normal de 186.5 Kg .

Posteriormente el material que sale del molino, se alimenta al mezclador, junto con 125 Kg de celite, en el cuál se tiene mezclándose durante una hora y simultáneamente se rocía 70.9390 litros de agua para ésta carga.

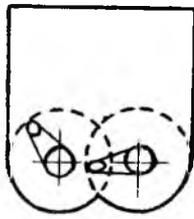
La carga contiene 8.84 % de pentóxido de vanadio, 24.12 % de sulfato de potasio y 67.02 % de celite, todos expresados en por ciento peso.

Durante el tiempo de mezclado de ésta carga debe de alimentarse - exactamente los 70.9390 litros de agua para que el catalizador reuna las características requeridas .

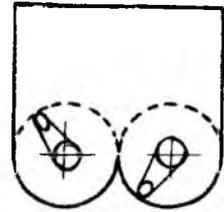


1. CUBIERTA DE APERTURA
2. ENTRADA DE ALIMENTACION
3. ENGRANE IMPULSOR
4. BOLAS METALICAS
5. REVESTIMIENTO DE ACERO
6. DESCARGA DE MATERIALES

FIGURA 3-1.- MOLINO DE BOLAS, EN EL CUAL, EL SULFATO DE POTASIO Y PENTOXIDO DE VANADIO SON MOLIDOS AL MISMO TIEMPO.



SUPERPOSICION



TANGENCIAL

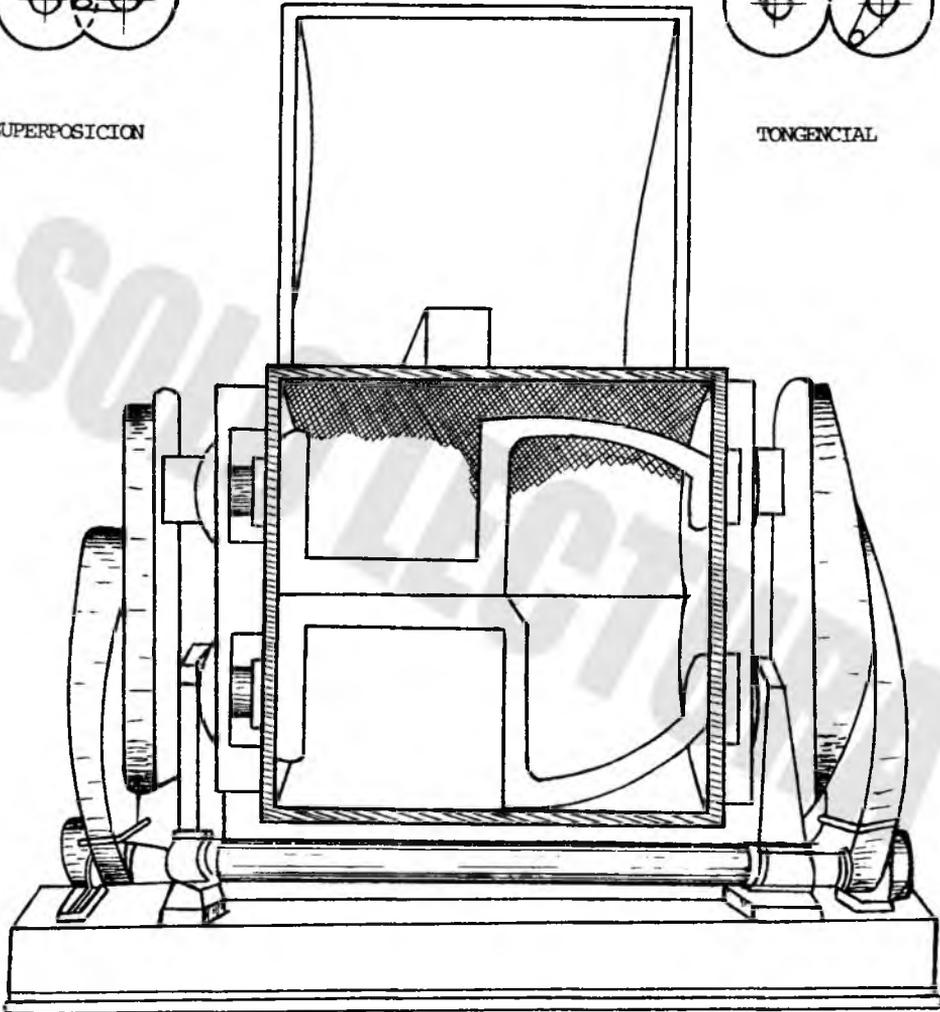


FIGURA 3-2 MEZCLADORA AMAZADORA DE BRAZO DOBLE.

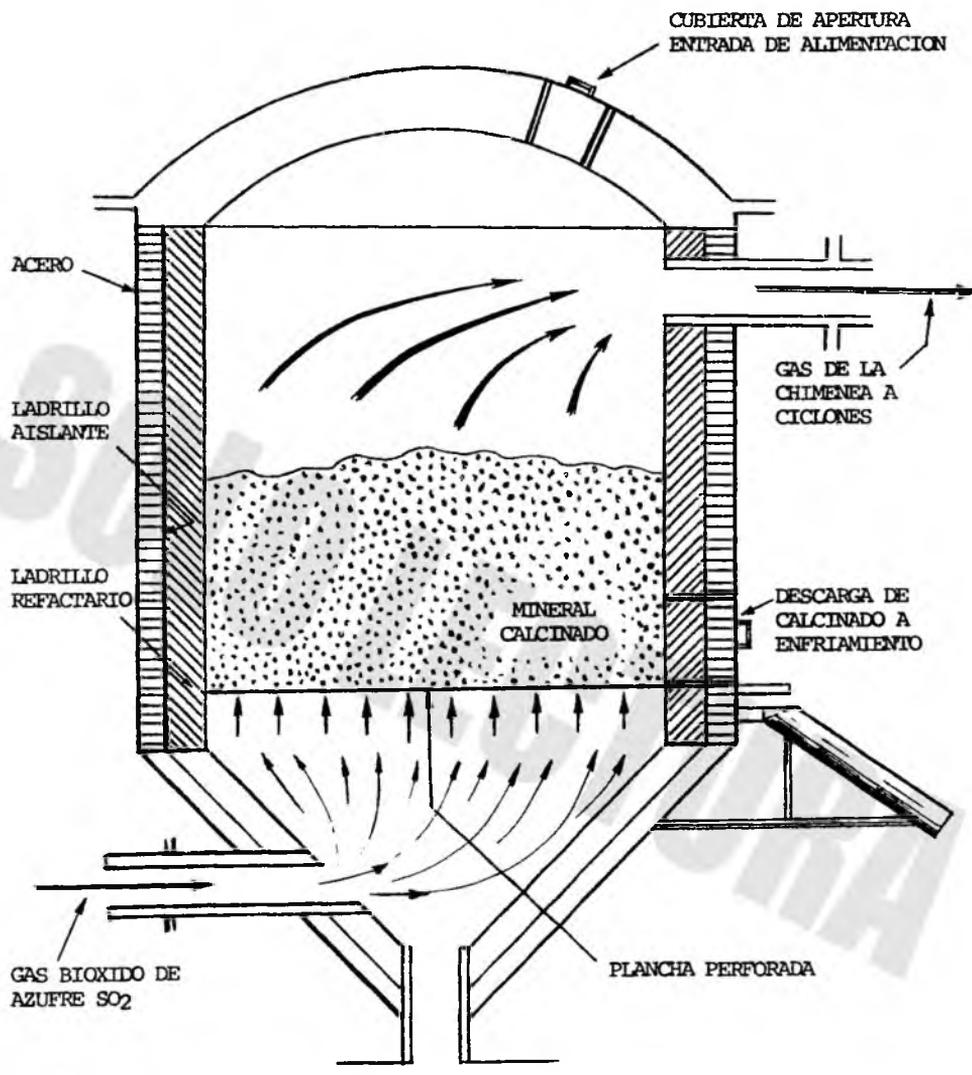


FIGURA 3.3.- HORNO DE SULFATACION.- SULFATACION DE CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO.

Si la humedad suministrada excede de la cantidad indicada, las especificaciones del catalizador no se cumple; lo mismo sucede, si la humedad es inferior a la indicada .

La mezcla que sale del mezclador se alimenta al peletizador en el cual se obtienen pelotas de forma cilíndrica de aproximadamente - 6.75 mm de diámetro y 10 mm de longitud .

Una vez que se ha peletizado el material en proceso se deja reposar durante 8 días mínimo para que las pelotas retenga solamente su humedad de estabilidad . Al cabo de este tiempo se alimenta al horno y se circula através de él, Dióxido de azufre SO_2 durante 3 horas - a una temperatura de $1600^{\circ}C$ y se deja enfriar también 3 horas sin mover la carga. El horneado del catalizador se conoce con el nombre de sulfatación .

ESPECIFICACIONES DEL CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO

El catalizador a base de pentóxido de vanadio es el producto sólido que contiene pentóxido de vanadio, soportado en un vehículo constituido por un material inerte .

USOS

Los catalizadores a base de pentóxido de vanadio se usan en la

transformación del dióxido de azufre a trióxido de azufre, para la fabricación de ácido sulfúrico.

ESPECIFICACIONES.

| | |
|--|---|
| Grado de conversión en % | 98 Min. |
| Pérdidas por abrasión en % | 2 - 3.5 |
| Envejecimiento acelerado en % | 1.9 Max. |
| Tamaño y forma | 0.8 - 1.3 el 65% cm. 1% en peso irregular max. |
| Densidad aparente | 0.55 - 0.7 kg/l |
| Humedad | Trazas |
| Dureza por compresión | 8 - 14 Kg |
| Contenido de pentóxido de vanadio en % | 7.5 Min. |
| Porosidad en % | 45-50 |
| Contenido de polvo en cuñetes en % | 0.4 Max. |

MÉTODOS DE PRUEBA.

"Determinación del Grado de Conversión en el Catalizador Pentóxido de Vanadio".

"Determinación de las Pérdidas por Abrasión del Catalizador Pentóxido de Vanadio".

"Determinación del Envejecimiento Acelerado del Catalizador Pentóxido de Vanadio".

"Determinación del Tamaño y Forma del Catalizador Pentóxido de Vanadio".

- "Determinación de la Densidad Aparente del Catalizador Pentóxido de Vanadio".
- "Determinación de la Humedad en el Catalizador Pentóxido de Vanadio".
- "Determinación de la Dureza por Compresión del Catalizador Pentóxido de Vanadio".
- "Determinación del Contenido del Pentóxido de Vanadio".
- "Determinación de la Porosidad en el Catalizador Pentóxido de Vanadio".
- "Determinación del Contenido en Polvo Envasado del Catalizador Pentóxido de Vanadio".

DETERMINACION DEL GRADO DE CONVERSION EN EL CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO

APARATOS Y EQUIPO

- Convertidor experimental o aparato de pruebas.
- Tubo de acero aislado térmicamente de 3.56 cm de diámetro por 67cm de largo.
- Cuatro rotámetros.
- Medidores de flujo.
- Analizador Reich.
- Analizador Orsat.
- Material común de laboratorio.

PROCEDIMIENTO.

1. Se miden 102 ml de catalizador libre de finos en un vaso de --

precipitados. Se golpea ligeramente el fondo del vaso para asegurarse que el catalizador se asiente en el vaso. Se pesa la muestra y se anota el peso.

2.- Se coloca la muestra dentro del aparato de pruebas, el cual consiste en un tubo de acero. El tubo tiene hacia sus extremos, entrada y salida para los gases que fluyen a través de la muestra del catalizador, el cual se soporta sobre una malla de acero inoxidable. Antes de cargar el catalizador se debe asegurar que no haya mate -- rial extraño dentro del aparato o catalizador de pruebas anteriores que obstruya la malla.

3.- Por medio de resistencias eléctricas se debe empezar a calen-- tar el aparato, de manera que los elementos termopares que existen en la entrada y salida de los gases lleguen a marcar una temperatura de 482°C , la cual durante todo el tiempo que dure la prueba, debe mantenerse constante.

4.- Por medio de un juego de cuatro rotámetros se regula el flujo de entrada al aparato de pruebas.

Dos rotámetros sirven para la corriente de nitrógeno, uno para la -- corriente de oxígeno y uno más para la corriente de anhídrido sulfu -- roso. Los medidores del flujo se deben regular de manera que se -- tenga un peso de $348.975 \text{ cm}^3/\text{h}$ cuya composición debe ser 10% de an -- hidrido sulfuroso, 10% de oxígeno y 80% de nitrógeno.

5.- Cada uno de los gases se regula con el correspondiente rotáme -- tro. La composición a la entrada del aparato de prueba se comprue -- ba mediante el uso del analizador Reich para el anhídrido sulfuroso

y el Orsat para el oxígeno.

6. El equilibrio térmico, de flujo y composición de gases debe man tenerse constante.

Después de 30 minutos se analiza el gas a la salida usando el anali zador Reich para el anhídrido sulfuroso.

Las concentraciones para este gas deben permanecer constantes, La-- conversión que da el catalizador analizador es obtenida a partir de los datos de entrada y salida.

7. CALCULOS Y RESULTADOS.

Para calcular el grado de conversión se emplea la siguiente fórmula:

$$X = \frac{2a - 2b}{2a - \frac{3ab}{100}} \times 100$$

en donde:

X = Grado de conversión en %

a = Anhídrido sulfuroso a la entrada en %

b = Anhídrido sulfuroso a la salida en %

DETERMINACION DE LAS PERDIDAS POR ABRASION DEL CATALIZADOR FENOXIDO DE VANADIO.

DEFINICIONES

Se entiende por abrasión a la pérdida de peso que sufre el material bajo las condiciones que establece el presente método.

APARATOS Y EQUIPOS.

Vibrador (ver apéndice)

Tamiz malla DGN 1-M (ver apéndice)

Tamiz malla DGN 1.9-M (ver apéndice)

Tamiz malla DGN 2.M (ver apéndice)

PROCEDIMIENTO

1. Se toma suficiente cantidad de catalizador y se tamiza cuidadosamente a mano usando el tamiz de malla DGN 2-M
2. Se pesan 200g del material obtenido en el inciso (1) y se coloca sobre la malla DGN 1-M, se agita por 30 minutos usando el vibrador de mallas, se remueve el material que pasa a través de la malla y éste es entonces tamizado manualmente sobre el tamiz de malla DGN 1.9-M y el material que pasa esta malla se pesa.
3. CALCULOS Y RESULTADOS.

El porciento de abrasión se calcula con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de abrasión} = \frac{A \times 100}{200}$$

En donde:

A = Peso del polvo o material que pasa la malla expresado en g.

4. PRECISION

Las pruebas por duplicado no deben diferir de $\pm 0.1 \%$.

5. APENDICE

OBSERVACIONES.

1. El vibrador debe ser el tipo Tyler total o equivalente.
2. El tamiz de malla DGN 1-M tiene una abertura de 5.613 mm y corresponde a la malla 3/2 X.S. Tyler.
3. Tamiz de malla DGN 1.9-M tiene una abertura de 3.962 mm y equivale a la malla 5 de WS Tyler.
4. El tamiz de malla DGN 2-M tiene una abertura de 3.327 mm y equivale a la malla 6 WS Tyler.

DETERMINACION DEL ENVEJECIMIENTO ACELERADO DEL CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO.

RESUMEN

Esta prueba consiste en determinar la resistencia a la abrasión o

al desgaste que tendría el catalizador después de soportar las temperaturas que normalmente se encuentran durante la operación, dentro de un convertidor.

APARATOS Y EQUIPO

Balanza Analítica.

Mufla Eléctrica.

Desecador.

Dispositivo Tyler Rotap (para determinar pérdidas por abrasión).

Material común de Laboratorio.

MATERIALES Y REACTIVOS

Bióxido de azufre

PROCEDIMIENTO

1. Se pesa una muestra de 200 g, la cual se somete a una temperatura de 830°C dentro de la mufla durante 4 horas.
2. Después de ese tiempo se le deja enfriar para después someterla a una corriente de bióxido de azufre y a una temperatura de 550°C durante 3 horas .
3. La muestra después de enfriada se coloca en el dispositivo señalado en el método de prueba de pérdidas por abrasión y se sigue dicha técnica.

CALCULOS Y RESULTADOS

El valor resultante de esta prueba debe ser más bajo que el que se tuvo sin sulfatar, reportándose igualmente como un porciento y se calcula la siguiente expresión:

$$\% \text{ de abrasión} = \frac{A \times 100}{G}$$

en donde:

A= peso del polvo ó material que se pasa la malla expresado en g .

G = peso de la muestra en g .

DETERMINACION DEL TAMAÑO Y FORMA DEL CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO.

El método es , para determinar el tamaño y forma de los pelets.

La palabra pelets es un material extruido de forma cilíndrica con diámetro y longitud variables.

APARATOS Y EQUIPO

Calibrador de 76 x 8 x 0.16 cm debe tener 8 ranuras igualmente espaciadas de 12.7 mm de ancho y aumentan en longitud de izquierda a derecha 4, 5.5, 7.1, 8.7, 10.6, 12.2, 13.5 y 19 mm.

14 frascos de boca ancha de 1/4 de litro.

Micrómetro.

PROCEDIMIENTO

1. Se centra el calibrador para que las ranuras esten sobre las bocas de los frascos.
2. Se vacía 1/2 litro de catalizador sobre una hoja de papel bastante grande .
3. Se esparce uniformemente los pelets en la hoja de papel y se separan en cuatro partes iguales .
Se regresan 2 partes alternadas a la botella .
4. Se mezclan los pelets remanentes y se repite el paso 3 .
5. Se toma con unas pinzas, pelet por pelet, susteniéndolos por su centro y se insertan en la ranura más pequeña que los admita .
Por lo general el tercer intento se encuentra la ranura que permite el paso del pelet . Se coloca los pelets de forma irregular por separado .
6. Después que los pelets han sido separados, a través por las ranuras, se cuenta y setabula el número de pelets de cada frasco y los deforma irregularmente .
7. En cada uno de los frascos usados para la determinación de longitud se toman 10 pelets al azar y se les determina el diámetro con un micrómetro, colocando los pelets medidos en frascos identificados de acuerdo con la tabla II .

8. CALCULOS Y RESULTADOS

Se calcula el % de cada grupo de la forma siguiente:

$$\% \text{ total} = \frac{A}{B} \times 100$$

En donde:

A = No. de pelets por frasco.

B = No. total de pelets medidos.

Se reportan los valores siguientes como porcentajes del total de pelets contados.

T A B L A I

LONGITUD

- % menores de 4 mm.
 - % comprendido entre 4 - 5.5 mm.
 - % comprendido entre 5.6 - 7.1 mm.
 - % comprendido entre 7.2 - 8.7 mm.
 - % comprendido entre 8.8 - 10.6 mm.
 - % comprendido entre 10.7 - 12.2 mm.
 - % comprendido entre 12.3 - 13.5 mm.
 - % comprendido entre 13.6 - 19 mm.
 - % mayores de 19 mm.
 - % de irregulares.
-

T A B L A II

DIAMETRO

- % menores de 4.5 mm.
 - % comprendido entre 4.6 - 5.5 mm.
 - % comprendido entre 5.6 - 6.5 mm.
 - % mayores de 6.6 mm.
-

Los pelets de catalizador no son tóxicos, sin embargo debido al contenido de pentóxido de vanadio, el analista debe lavarse perfectamente las manos con agua y jabón después de manejar la muestra, si los pelets contienen una gran cantidad de polvo usar un respirador.

Los pelets irregulares usualmente son aquellos que se apelmazan o se rompen antes del secado.

Si se utiliza una población muy pequeña, el análisis de la distribución de longitud dará un valor falso.

DETERMINACION DE LA DENSIDAD APARENTE DEL CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO.

FUNDAMENTOS

El método se basa en el peso de un volumen, dado de catalizador, que se debe expresar en kg/litro. El método precisa la forma de medir - el volumen que es la variable crítica, por el hecho de no tratarse - de un líquido, sino de un sólido.

APARATOS Y EQUIPO

Una probeta graduada de 1000 ml, preferiblemente de plástico, recortada 3 milímetros arriba de la marca de 400 ml.

Balanza granataria.

PROCEDIMIENTO.

- 1.- Se limpia la probeta recortada y se pesa en una balanza granataria con precisión de 0.1 g.
- 2.- Se llena la probeta con PELETS de catalizador, girando la probeta durante el llenado y golpeando suavemente el contenido - dos ó tres veces para ayudar al mejor acomodo de los PELETS.
- 3.- Se afora lo mejor posible al volumen de 400 ml.
- 4.- Se vuelve a pesar la probeta recortada "aforada" hasta el volumen máximo, en las condiciones arriba anotadas.

5. CALCULOS Y RESULTADOS.

El peso neto de los PELETS de catalizadores, se divide entre el volumen aforado.

$$\text{DENSIDAD APARENTE} = \frac{W}{V}$$

Se reporta el resultado hasta el 0.1 gramos/litro.

"DETERMINACION DE HUMEDAD EN EL CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO"

Este método se duplica para la medición de la humedad de los catalizadores a base de pentóxido de vanadio.

DEFINICIONES

Humedad en el catalizador de pentóxido de vanadio es el contenido de agua expresado en por ciento como pérdida de peso.

FUNDAMENTO

El método se basa en la medición de la pérdida de peso al evaporar el agua del catalizador en una estufa a $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

APARATOS Y EQUIPO

Cápsula de porcelana de 8 cm de diámetro.

Desecador.

Estufa de laboratorio con temperatura regulable.

Balanza analítica con sensibilidad 0.0001 g.

Equipo usual de laboratorio.

PROCEDIMIENTO.

1. Se lleva la cápsula hasta peso constante a temperatura de 105°C

Determinado su peso en la balanza analítica.

2. Se coloca de 20 a 25 g de catalizador en la cápsula y se pesa; la diferencia de peso con la tara es el peso de la muestra inicial.
3. Se pone la cápsula en la estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, durante una hora mínimo.
4. Se pasa la cápsula a un desecador y se deja enfriar durante 30 minutos.
5. Se pesa nuevamente la cápsula con la muestra, la diferencia de peso con la tara es el peso de muestra final.
6. Se repiten los pasos 3 y 4 hasta obtener una diferencia máxima entre dos pesadas sucesivas de 0.001 g.
7. Esta prueba se hará por duplicado y no deben obtenerse diferencias mayores de 0.02%.

CALCULOS Y RESULTADOS

Se calcula la humedad del catalizador como porcentaje, usando la fór mula siguiente:

$$\% \text{ de humedad} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

de donde: A= peso de la muestra inicial en g .
 B= peso de la muestra final en g .

DETERMINACION DE LA DUREZA POR COMPRESION DEL CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO

RESUMEN

La dureza de los pelets del catalizador de pentóxido de vanadio se determina aplicando presión lenta y continua a través del diámetro del pelet hasta que éste revienta. Algunas veces un pelet duro se cuarteará antes de que revienta o se haga pedazos.

APARATOS Y EQUIPO

Dispositivo de Stokes.

PROCEDIMIENTOS

1. Se usa el dispositivo de stokes, se comprime diez pelets y se anota el valor resultante por cada uno de ellos.
2. Esta prueba se debe hacer por lo menos por duplicado.

INTERPRETACION DE RESULTADOS

Para el cálculo de la dureza por compresión no se consideran los resultados más altos y más bajos y se saca el valor medio de los restantes.

OBSERVACIONES

El catalizador no es tóxico sin embargo debido al contenido de pentóxido de vanadio, deben lavarse las manos con jabón y agua abundante después de la manipulación del mismo.

Se recomienda usar goggles durante la prueba.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE PENTOXIDO DE VANADIO

APARATOS Y EQUIPO

Crisol de platino con capacidad de 50 ml.

Balanza Analítica.

Equipo común de laboratorio.

MATERIALES Y REACTIVOS.

Carbonato de sodio

Carbonato de potasio

Sulfito de sodio

Acido sulfúrico 1:1

Permanganato de potasio 0.05 N

PROCEDIMIENTO

1. Se muele cuidadosamente en un mortero 50 g de pelets de la mezcla del catalizador y se reduce a un polvo fino.
2. Se pesa en la balanza una muestra de 1 g se transfiere cuantitativamente el material a un crisol de platino limpio y seco.
3. Se añade 15.0 g de la mezcla de fusión (una parte de carbonato de sodio por una parte de carbonato de potasio) al crisol y se mezcla cuidadosamente la muestra usando una espátula.
4. Se esparce uniformemente 5 g de la mezcla de fusión sobre la muestra para que ésta no esté expuesta.

5. Se calienta en un horno la muestra, hasta que el material se funda y el producto sea claro. Se continua calentando por 30 minutos.
6. Se saca el crisol y se enfría, se transfiere el producto a un vaso de 400 ml, conteniendo 200 ml de agua y algunos cuerpos para control de ebullición. Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se coloca en una parrilla.
7. Se calienta y cuando la masa fundida se haya desintegrado, se retira el vaso de la parrilla y se quita el vidrio de reloj, el cual se lava con agua y se retienen los residuos en el vaso.
8. Se filtra el líquido a través del papel filtrante en un frasco limpio de succión. Se lava bien el vaso con agua caliente (70 - 80°C). Se lava el papel filtrante con 25 ml de agua ca--liente.
9. Se añade cuidadosamente solución 1:1 de ácido sulfúrico al filtrado hasta pH ácido al vire del papel tornasol. Se añaden cuidadosamente 10 ml en exceso.
10. Se enfría la solución y se añade 1 g de sulfito de sodio, se agita vigorosamente hasta que aparezca un tono azul oscuro.
11. Se hierve la solución en una parrilla hasta que no se perciba -olor a bióxido de azufre. Se hierve por 5 minutos más. Se titula inmediatamente la solución anterior (debe estar caliente)-con solución de permanganato de potasio 0.05 N. El punto final se alcanza cuando una gota de permanganato de potasio cambie el color de la solución de un amarillo fuerte a un color anaranjado que persista por un minuto.

Se anota el volumen de solución de permanganato de potasio empleado.

12. CALCULOS

El porcentaje de pentóxido de vanadio se calcula con la siguiente - expresión :

$$\% V_2O_5 = \frac{V \times N \times 0.09095 \times 100}{g}$$

en donde :

V = Volumen en ml. de permanganato de potasio gastado en la titulación .

N = Normalidad del permanganato de potasio .

0.09095 = miliequivalente .

G = Peso de la muestra en gramos .

13. PRECISION

Basado en 20 analisis duplicados hechos por diferentes analistas, - usando equipo diferente, se ha encontrado que la desviación estandard de este método es de ± 0.06 .

14. OBSERVACIONES

Los reactivos que se mencionan en este método deben ser grado reactivo, a menos que se indique otra cosa .

Cuando se menciona agua debe entenderse como agua destilada .

El polvo del catalizador de pentóxido de vanadio puede ser irritante para la nariz y garganta, evite respirarlo .

Para evitar quemaduras use pinzas cuando maneje el crisol caliente.

Con respecto al inciso 5, es muy importante que la masa esté completamente fundida y clara, algunas veces va a ser necesario poner una chimenea alrededor del horno para aumentar el calor.

DETERMINACION DE LA POROSIDAD EN EL CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO.

FUNDAMENTO.

El método se basa en la medición del volumen real del catalizador - y su relación con el volumen obtenido por desplazamiento del aire - de los poros, por un líquido.

APARATOS Y EQUIPO.

Probeta graduada de vidrio de 1 litro de capacidad.

Tamiz con malla de 840 micras (ver inciso 2 de observaciones).

Tamiz con malla de 595 micras (ver inciso 3 de observaciones).

MATERIALES Y REACTIVOS.

Arena de cuarzo, con tamaño de partícula comprendida entre mallas - de 840 y 595 micras (ver inciso 2 de observaciones)

PROCEDIMIENTO

1. A la probeta de un litro se le agrega catalizador hasta la marca de 150 ml.

2. Se agrega a continuación arena hasta cubrir parcialmente el catalizador. Se golpea ligeramente la probeta en forma tal que la arena ocupe todos los espacios vacíos.
3. Se repite los pasos 1 y 2, aumentando 150 ml el volumen de catalizador en la probeta en cada adición y cubriéndolos con arena.
4. Al llegar a 900 ml (última adición de catalizador) se agrega la arena hasta cubrir totalmente el catalizador y obtener un volumen constante. Este volumen se identifica como V_1 .
5. Se pasa todo el contenido de la probeta al tamiz y se separa la arena del catalizador.
6. Se pasa nuevamente la arena a la probeta y se mide el volumen ocupado. Este volumen se identifica como V_2 .
7. En la probeta vacía y limpia se vierte el petróleo hasta la marca de 700 ml exactamente.
8. Se adiciona a la probeta el catalizador separado en el punto 5, dejando que se sature totalmente con el líquido.
9. Se agita periódicamente para eliminar las burbujas de aire hasta no haber más desprendimientos.
10. Se registra este volumen identificándolo como V_3 .

11 CALCULOS Y RESULTADOS

Se calcula la porosidad del catalizador, como porcentaje, usando la fórmula siguiente :

$$\% \text{ de porosidad} = \frac{(V_1 - V_2) - (V_3 - 700)}{V_1 - V_2} \times 100$$

en donde: V_1 = Volumen total que ocupa el catalizador en la probeta, incluyendo la arena .

V_2 = Volumen de la arena exclusivamente .

700 = Volumen del petróleo, 700 ml. .

V_3 = Volumen total que ocupa el catalizador saturado con petróleo .

PRECISION

La diferencia permisible en pruebas efectuadas por triplicado no debe ser mayor de 1 % .

OBSERVACIONES

- 1 El catalizador no es tóxico, sin embargo, debido al contenido de pentóxido de vanadio, deben lavarse las manos con jabón y agua abundante después de la manipulación del mismo .
- 2 El tamiz con malla de 840 micras de abertura, corresponde a los tamices U.S. Standard No. 20 y Tyler No. 20 .
- 3 El tamiz con malla de 595 micras de abertura corresponde a los tamices U.S. Standard No. 30 y Tyler No. 28 .

DETERMINACION DEL CONTENIDO EN POLVO ENVASADO DEL CATALIZADOR PENTOXIDO DE VANADIO.

DEFINICIONES

El contenido de polvo y finos del catalizador se consideran como la cantidad de material que pasa a través de la malla DGN-M-2 que tiene 3.327 mm de abertura.

APARATOS Y EQUIPO

Malla DGN 2-M fijada a un marco de aproximadamente 0.45 x 1.20 metros.

Plástico (polietileno o equivalente), fijo a la parte inferior del marco de la malla, permitiendo la formación de una bolsa.

Tambores de catalizador.

Balanza granataria.

Cepillo de mano.

PROCEDIMIENTO.

1. Se soporta el marco de la malla en cada extremo y se inclina aproximadamente 30°. Esto se puede hacer descansando el extremo inferior de la malla en un tambor vacío de 50 litros y el extremo superior de un tambor más alto.

2. Se pone el catalizador de un tambor ó cuñete en la parte superior de la malla, la inclinación debe ser tal, que el catalizador no se salga de la malla y caiga dentro del tambor vacío.
3. Se usa el cepillo de mano, se mueve el catalizador hacia abajo de la malla y se introduce al tambor vacío, con un movimiento de barrido de aproximadamente de 0.30 m.
4. Se continúa moviendo el catalizador hacia abajo de la malla, hagta que ésta este casi libre de catalizador.
5. Se agrega más catalizador del tambor y se continúa moviendo como en el inciso 4 hasta que todo el material haya pasado sobre la malla.
6. Se pesan los gránulos que se atraparon en el tambor y se resta el peso de la tara.
7. Suavemente se inclina la malla sobre un tambor vacío para remover el polvo y finos que se acumularon bajo la malla.

Se pesa el polvo y los finos y se resta el peso de la tara.

8. Un segundo cernido puede ser deseable para ver cuanto polvo más se colecta debido al mismo proceso de cernido.

9. CALCULOS Y RESULTADOS

Se calcula la cantidad de polvo y finos en el tambor como sigue:

- a) Se suma el peso del polvo colectado al peso de los gránulos para obtener el peso inicial del catalizador.

- b) El porcentaje de polvo se obtiene dividiendo el peso del polvo y finos entre el peso total de los gránulos y multiplicado por 100.

OBSERVACIONES.

1. El operador debe usar mascarilla para evitar la inhalación de polvo.

2. El peso total de los gránulos es la suma del polvo colectado -- más de los gránulos cernidos en vez del peso inicial del catalizador.

Esto evita un error, debido a las pérdidas durante el cernido o un paso inicial incorrecto por usar el peso impreso en el tambor, el cual está basado en una densidad promedio.

3. La malla DGN-2-M corresponde a la malla 6 Tyler .

USOS Y VIDA UTIL

El catalizador de Vanadio se emplea en lechos sólidos para la conversión de SO_2 a SO_3 , siendo este último, reactivo para la producción del Acido Sulfúrico por el método de contacto con el agua.

El convertidor es una columna con su lecho empacado al azar de catalizador de Vanadio, através del cual el gas de SO_2 entra y se convierte a SO_3 , en cuya salida es una conexión a otra torre llamada, de absorción en la que el SO_3 fluye en forma ascendente vertical y en contra corriente con ácido sulfúrico diluido que cae por gravedad desde el domo, reacciona con el agua, obteniéndose de esta manera H_2SO_4 concentrado.

Generalmente los lechos van de 50 a 125 pies de altura, sostenidos por una criba situada sobre una parrilla de acero o de hierro fundido.

Los convertidores puede ser de Hierro fundido, pero ordinariamente son de Acero; su tamaño es determinado por la capacidad de la unidad, se acostumbra disponer de una area del convertidor de 1 pie cuadrado para un volumen que circula de 75 a 100 pies cubicos de gas por minuto (1 m^2 con 22.58 a 30.107 m^3).

Por facilidad de manejo del catalizador, el convertidor se rellena en seis capas con diferentes espesores que va desde la más gruesa de arriba hasta la más delgada de abajo, con entrada de nombre en cada una de ellas.

La vida útil del catalizador está gobernada por las condiciones y una adecuada operación de la columna, ya que si el catalizador se expone a temperaturas mayores de 500°C la actividad catalítica -- irá perdiendo más rápidamente o si se expone a una temperatura -- crítica determinada puede perder su actividad a veces para siem-- pre. En cuanto a las condiciones de operación, el catalizador -- puede recrystalizarse, aumentarse de tamaño (aglomeración), su-- frir un envenenamiento, o pérdidas de materia activa.

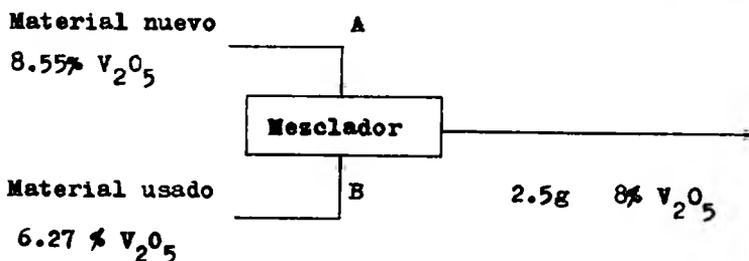
Cuando la masa de Vanadio aumenta de tamaño el catalizador disminuye su area activa expuesta al gas y por consiguiente disminuye su actividad catalítica. Lo mismo sucede cuando existen pérdidas de materia activa por abrasión o desgaste excesivo, la actividad - catalítica del catalizador disminuye.

CAPITULO IV
DESARROLLO EXPERIMENTAL

RECUPERACION DE CATALIZADOR USADO

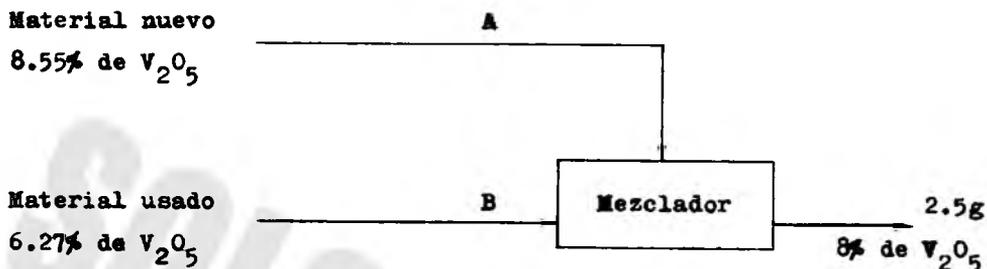
En base a la composición y las especificaciones que debe cumplir el catalizador, se realizó pruebas en pequeños lotes, con carga de 10 Kg . según el siguiente balance, partiendo de una muestra de laboratorio de 2.5 g .

La recuperación del material usado es la reutilización de éste como materia prima en la fabricación del catalizador con la composición y especificaciones que debe de cumplir, sabiendo que el catalizador usado tiene una composición del pentóxido de Vanadio de 6.27% en peso, y el catalizador nuevo tiene, según análisis más o menos 8.55 % en peso de V_2O_5



BALANCE DE MATERIALES PARA REUTILIZACION DE UN CATALIZADOR USADO

CATALIZADOR A BASE DE PENTOXIDO DE VANADIO.



Este balance es para una carga nivel laboratorio, cuya base de cálculo es 2.5 g . de catalizador que se obtiene con una concentración de pentóxido de Vanadio igual a 8%.

Balance general de materiales.

$$A + B = 2.5 \quad (1)$$

en donde

$$A = 2.5 - B \quad (2)$$

Balance de pentóxido de Vanadio

$$0.0855 A + 0.0627 B = 0.08(2.5) \quad (3)$$

sustituyendo (2) en (3)

$$0.0855 (2.5 - B) + 0.0627 B = 0.2 \quad (4)$$

Despejando B y haciendo operación resulta

$$B = 0.6030 \text{ g} . \quad (5)$$

Sustituyendo (5) en (2)

$$A = 1.897 \text{ g} . \quad (6)$$

Los valores de A y B representan las cantidades de material nuevo y material usado a mezclar, dadas las concentraciones de pentóxido de vanadio en cada uno, para obtener un catalizador a la concentración de pentóxido de vanadio deseado.

PROPORCIONES DE MATERIA PRIMA EN LA CARGA

Sabemos que en la carga normal, alimentamos

16.5 Kg de V_2O_5

45 Kg de K_2SO_4

125 Kg de Celite

La carga total es de 186.5 Kgr. para obtener un catalizador a la -
composición de V_2O_5 deseado, por consiguiente:

$$\% V_2O_5 = \frac{16.5}{186.5} \times 100 = 8.8471 \%$$

$$\% K_2SO_4 = \frac{45}{186.5} \times 100 = 24.1286 \%$$

$$\% \text{ Celite} = \frac{125}{186.5} \times 100 = 67.0241 \%$$

Esto significa que en los 1.897 gr. de material nuevo que se alinea
ta al mezclador.

8.84% es de V_2O_5

24.12% es de K_2SO_4

67.02% es de Celite

entonces:

$$\frac{V_2O_5}{1.897} \times 100 = 8.84\%$$

$$V_2O_5 = 0.1678 \text{ g}$$

$$\frac{K_2SO_4}{1.897} \times 100 = 24.12 \%$$

$$K_2SO_4 = 0.4577 \text{ g}$$

$$\frac{\text{Celite}}{1.897} \times 100 = 67.02 \%$$

$$\text{Celite} = 1.2714 \text{ g}$$

PORCENTAJE GLOBAL DE MATERIAS PRIMAS Y MATERIAL USADO EN LA PRUEBA

El flujo de material que entra y sale de un sistema, en forma generalizada de la ley de la conservación de la masa, se expresa como un balance de materiales .

Un balance de materiales no es otra cosa más que una contabilidad de flujos y cambios de masa en el inventario de materiales en un sistema o en un proceso .

De acuerdo con el diagrama de balance de materiales (que se tiene al principio de este capítulo), en el que se tiene, que A es el nombre del material nuevo; y B, el material usado, tenemos las siguientes - proporciones de materiales a la salida del mezclador .

$$\% B = \frac{0.6030}{2.5} \times 100 = 24.12 \%$$

$$\% V_2O_5 = \frac{0.1678}{2.5} \times 100 = 6.71 \%$$

$$\% K_2SO_4 = \frac{0.4577}{2.5} \times 100 = 18.30 \%$$

$$\% \text{ Celite} = \frac{1.2714}{2.5} \times 100 = 50.85 \%$$

CANTIDAD DE MATERIALES NECESARIAS PARA UNA CARGA DE 10 Kg .

$$\frac{B}{10} \times 100 = 24.12 \%$$

$$B = 2.412 \text{ Kg}$$

$$\frac{V_2O_5}{10} \times 100 = 6.71 \%$$

$$V_2O_5 = 0.671 \text{ Kg}$$

$$\frac{K_2SO_4}{10} \times 100 = 18.30 \%$$

$$K_2SO_4 = 1.83 \text{ Kg}$$

$$\frac{\text{Celite}}{10} \times 100 = 50.85 \%$$

$$\text{Celite} = 5.085 \text{ Kg}$$

| MATERIA PRIMA | CANTIDAD | PORCENTAJE |
|--------------------------------|----------|------------|
| B | 2.413 Kg | 24.13 % |
| V ₂ O ₅ | 0.672 Kg | 6.72 % |
| K ₂ SO ₄ | 1.830 Kg | 18.30 % |
| Celite | 5.085 Kg | 50.85 % |

en donde : B es el material usado con un 6.27 % de V₂O₅

CAPITULO V

RESULTADOS

En virtud de que el catalizador, para su fabricación requiere en sus condiciones de todo el proceso muy bien controlados, de lo contrario, no se obtiene el catalizador con los requisitos y especificaciones necesarias, y dado, que en el laboratorio no se tiene la instalación necesaria de equipo, entonces se decidió llevar a cabo las pruebas en la planta, puesto que una situación importante en el proceso de fabricación, es que el catalizador durante el horneado, se tiene que circular através del horno, Bióxido de azufre SO_2 durante 3 horas a una temperatura de $1600^{\circ}C$, llamándose a ésta condición, sulfatación. Para ello fue necesario transformar los 2.5 gramos de muestra para la prueba a 10 Kg ., y es así como en una proporción bien determinada, trabajando con números redondos se tienen las siguientes cantidades de los componentes.

2.500 Kg . de material usado
 0.750 Kg . de V_2O_5 (750 g .)
 1.800 Kg . de K_2SO_4
 5.100 Kg . de Celite

Un análisis hecho en el laboratorio de esta carga de una muestra - cruda (todavía sin calcinarse y sulfatarse) de 2.5 g . reporta --- 8.92 % de pentóxido de vanadio, y en una muestra de ésta misma carga (ya calcinada y sulfatada) de 2.5 g . reporta 6.77% de pentóxido de vanadio. Puede observarse que este porciento de Pentóxido - de Vanadio no es el deseado.

Para obtener un catalizador con las características y especificaciones deseadas es muy importante llevar a cabo un adecuado control en la forma de alimentar los materiales .

La acertada constitución química de un catalizador no es una garantía de que el sólido obtenido tenga actividad catalítica deseada . La actividad catalítica de una sustancia, está gobernada por su -- estructura física o cristalina. Un mal control de humedad hace que la estructura cristalina del sólido sea indeseable (que para los dos casos, con exceso o deficiencia sucede lo mismo, y la forma de agregado total según el tiempo necesario), ya que para una carga - de 10 Kg . necesita exactamente 3.800 litros de agua .

ALIMENTACION DE AGUA PARA UNA CARGA DE 10 KILOGRAMOS

La cantidad de agua que se necesita alimentar para una carga normal de 186.5 Kg . es

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 Z = 70.939056 \text{ litros}$$

donde D = Diámetro del tanque de almacenamiento de agua .

Z = La altura de líquido en el tanque debe utilizarse .

Por consiguiente, para una carga de 10 Kg . , la cantidad de agua necesaria es

$$V = 70.939056 \frac{10}{186.5} = 3.800 \text{ litros}$$

Como es muy común que suceda en la investigación, los resultados no son buenos en los primeros intentos, se repite esta misma carga en varias pruebas hasta que finalmente se obtiene, en una muestra ya calcinada y sulfatada una composición de 8.7 % de V_2O_5 .

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En base al resultado que se ha tenido con el catalizador, nosotros debemos de preocuparnos, como una situación importante; por la eficiencia del catalizador para los fines que está destinado .

El catalizador ideal será aquel que reúne las especificaciones de - la calidad y el funcionamiento en el proceso. Así pues , con el ca talizador que hemos obtenido será importante analizar, si éste, tie ne la capacidad según el proceso en cuanto a la transformación del reactivo SO_2 a SO_3 , ya que los procesos industriales se proyec tan para obtener ciertos productos con una determinada calidad, con forme a la instalación del proceso .

Para obtener el producto deseado, requiere no solamente de una condición óptima del proceso, sino también, de un buén control de mate riales en la alimentación y en la forma que requiere dicho proceso.

Quizá con el porcentaje deseado de V_2O_5 del catalizador que obtenemos nos conviene tener un catalizador ideal, para los fines a que está destinado, pero debemos tomar en cuenta que las características y propiedades que conserva al catalizador, depende de las cantidades de los materiales que lo componen dicho producto. Así pues, si en una carga normal (catalizador ideal), la composición es como sigue :

8.84 % es de Pentóxido de Vanadio ,
24.12 % es de Sulfato de Potasio, y el
67.02 % es de Celite

En la reutilización de material usado para la obtención de un catalizador con las características y especificaciones deseadas requiere analizar indudablemente en el material usado, no sólo la composición de pentóxido de Vanadio, sino también los demás componentes para poder definir la calidad de este material, puesto que, si el catalizador que obtenemos utilizando el material usado tratamos de ajustar las cantidades de V_2O_5 , K_2SO_4 y Celite que debe tener el catalizador, estamos logrando obtener un catalizador que debe de cumplir con todas las características, y especificaciones tal como una carga normal.

En una carga normal conociendo el porcentaje de V_2O_5 y K_2SO_4 por diferencia podemos conocer el porcentaje de Celite.

Quizá el porcentaje de V_2O_5 en el catalizador que se obtiene utilizando material usado logramos ajustar, pero, si el sulfato de potasio y el Celite no están presentes con las cantidades adecuadas, --

lógicamente el catalizador no tendrá las características y especificaciones deseadas. Por lo tanto, es conveniente también hacer - el análisis de K_2SO_4 en el material usado, y con ello hacer un balance, considerando los porcentajes de los componentes tanto en las materias primas, material usado, como en el material que se obtiene como el producto con las especificaciones requeridas.

SOLO LECTURA

INDICE ALFABETICO

Abrasión, Pérdidas, 79
Agua, Alimentación, 108
Análisis, Componentes, 76-98
Catálisis, 9, 38, 41
 Historia, 9
 heterogénea, 38
 homogénea, 41
Catalítica, Reacciones, 16, 43, 48
Catalizadores Heterogéneos, Clasificación, 42
Centro Activo, Predicciones, 22
Cinética de las Reacciones, 59
Cinética Química, 44
Clasificación, Reacciones, 45, 47
Complejo de Transición, 57
Conclusiones y recomendaciones, 109-111
Contenido de Pentóxido de Vanadio, 90
 en polvo envasado, 96
Definición de la Velocidad, 49
Densidad Aparente, 85
Descubrimiento del Catalizador de Vanadio, 63
Difusión en los Poros, 16
Dureza por Compresión, 89
Eficiencia, factor, 31-35
Envejecimiento Acelerado, 80
Especificaciones, Pentóxido de Vanadio, 74, 75
Etapa Controlante, 19-25
Fase líquida, Oxidación Catalítica, 40
Factor de Eficiencia, 31-35
Fenómeno de Superficie, 21
Forma y Tamaño, 82
Generalidades, Catálisis, 9
Grado de Conversión, 76
Humedad en el Catalizador, 87
Introducción, 7
Iones y Sustancias Polares, 57
Intermedios Productos, 56
Métodos de Prueba, 75, 76-98
Moléculas, Productos Intermedios, 57
Molecularidad, Orden de las reacciones, 61

INDICE ALFABETICO

- Objetivo, Recuperación del Catalizador, 67
- Orden de las Reacciones, Molecularidad, 61
- Oxidación Catalítica, fase líquida, 40
- Pastillas Porosas de Catalizador, 35
- Película Gaseosa, Resistencia, 16
- Pentóxido de Vanadio, Especificaciones, 74, 75
- Pérdidas por Abrasión, 79
- Porosidad, Catalizador, 93
- Presión de Operación, variación, 25
- Proceso de Fabricación, Catalizador, 70
- Productos Intermedios, 56-58
 - radicales libres, 56
 - iones y sustancias polares, 57
 - moléculas, 57
 - complejo de transición, 57, 58
- Proporciones de Materia Prima, 103-106
- Reacciones, Tabla 1, 47
 - clasificación, 45
 - factores que afectan, 16, 43, 48
 - catalizados por sólidos, 12
 - elementales y no elementales, 54, 59
 - simples y múltiples, 53
- Recuperación del Catalizador, 101
 - pentóxido de vanadio, 101, 106
 - desarrollo experimental, 101
- Resistencia, 16
 - a la difusión de los productos en los poros, 17, 26
 - al flujo de calor, 17
 - de la película gaseosa para los productos, 17
 - difusión en los poros, 16
 - de la película gaseosa, 16
 - en la superficie, 17
- Resultados, Recuperación, 107
- Tamaño y forma, 82
- Tipos de Catálisis, 37
- Tratamiento Cinético, Reacciones Homogéneas, 40
- Usos y vida útil, Catalizador, 99
- Vanadio, 63, 65
 - descubrimiento del catalizador, 63
- Velocidad de Reacción, definición, 49
- Vida útil del Catalizador, 99