

EFFECTO DE SELECTIVIDAD CATALÍTICA ABSOLUTA POR ACTIVACIÓN CON IONES DE NÍQUEL

R. Roque; G. Rodríguez; C. Hernández; A. Susarte y
R. López-Cordero

Centro Nacional de Investigaciones Científicas.
Habana, Cuba

Las Zeolitas tienen propiedades catalíticas sumamente desarrolladas (1-4). Sobre todo en el campo petroquímico. En la deshidratación de alcoholes han sido también empleadas las Zeolitas en forma protónica (5-10); lográndose concretamente la producción de etileno a partir del alcohol (7) la cual normalmente se realizaba sobre alúmina (11-13).

Partiendo de la hipótesis de que el campo iónico del níquel dispuesto en los poros y cavidades de una Zeolita protónica (ácida); promovía una alta selectividad en la producción de etileno y utilizando el efecto de que el níquel y el amonio dispuestos en solución acuosa en el

complejo de hexa-amino-níquel se intercambian separadamente al destruirse el complejo durante el intercambio iónico (14) se preparó un catalizador Zeolítico con una mezcla natural de mordenita y clinoptilolita (40 % de cada uno y 20 % de montmorinolita, cuarzo, sustancias amorfas, etc.) intercambiándolas con una solución de 12 g/l de níquel en un licor saturado de amoníaco y activándolas térmicamente a 500°C (Catalizador 1).

Este catalizador se probó en un reactor tubular de 15 mm de diámetro y 200 mm de largo cargado con 35g de catalizador por el cual se pasaba un flujo de vapores de alcohol (50-300 cm³/min.) a temperatura de 200 a 450°C y se comparó con otros dos catalizadores, uno preparado con la misma zeólita tratada con un licor saturado en amoníaco sin níquel y activado térmicamente a 500°C.

(Catalizador 2) y el otro con la misma Zeólita en estado natural activado térmicamente a 500°C (Catalizador 3).

El catalizador 1 dio como producto un 99.9 % de etileno con 0.1 % de dietil-eter, propeno, buteno y penteno, de 350 a 450°C el catalizador 2 rindió un 85 % de etileno con un 15 % de dietil-eter, propeno, buteno y penteno y el catalizador 3 rinde un 70 % de etileno solamente.

Este efecto de selectividad está evidentemente relacionado con la presencia del Níquel y tiene una gran importancia económica y científica.

En el mismo reactor se estudió la dependencia de la conversión:

$$X = \left(X = \frac{\text{flujo de etileno a la salida del reactor}}{\text{flujo de etanol a la entrada del reactor}} \right)$$

con la temperatura y la relación W/F (donde W es el peso del catalizador y F es el flujo del etanol a la entrada del reactor), encontrándose que existía una relación lineal entre $\ln \left(\frac{1}{1-X} \right)$ y W/F lo cual según puede demostrarse (15) implica que la reacción de deshidratación del etanol en el catalizador es de primer orden, siendo su energía de activación de 22.4 kcal/mol.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rabo, J.A.; R.D. Bezman; M.L. Poustma.
Proceeding of the symposium on Zeolites, Szeged, Hungary (1978) pag. 39.
2. Magee, J.S.
ACS. Symposium series No. 40 Molecular Sieves II.
Katzner, J.R. editor (1977) pag. 650.
3. López Agudo, A.
Química e Industria 22, 175 (1976)
4. Chen, N.Y. et al
Natural Zeolitas. Occurrence properties Use. Sand,
L.B. Mumpton, J. editors. Pergamon Press. N.Y.
(1978) pag. 411.

5. Barthomeuf, D.
Catalysis by Zeolites. Imelik, B. editor Elsevier.
Amsterdamm (1980) pag. 55.

6. Turkevich, J.
Catalysis Reviews. 1, 1 (1968)

7. Minachev, Kh.
I. zv. Akad. Navk. SSSR. Ser. Khim. 999 (1963)

8. Poncelet, G. et al
Proceeding of the symposium on Zeolites Szeged.
Hungary (1978) pag. 273.

9. Spencer, M.S.; T.V. Whittam.
ibid. pag. 306

10. Zatorski, W.; S. Krzyzanovski.
ibid. pag. 306

11. Pines, H.; J. Manassen.
Adv in Cat 16, 49 (1966)

12. Ipatieff, V.M.
Catalytic Reactions of High Pressures and
Temperature. Mc. Millan, N.Y. 1932 pag. 60

13. De Boer, J.H.
Catalysis Reviews. 5, 55 (1972).

14. Rodríguez, G.; R. Roque; M. Torres
en preparación

15. Levenspiel, O.
Chemical reaction engineering (1962) pag. 109.

Recibido 23. 4. 83.

CORRECCIÓN A LA ECUACIÓN DE LA CINÉTICA DE LA ADSORCIÓN EN SÓLIDOS MICROPOROSOS

R. Roque Malherbe; A. Picart Ruiz-Lavin; M. Autie
Centro Nacional de Investigaciones Científicas,
Habana, Cuba

El flujo de un gas que se adsorbe estacionariamente en una partícula esférica de un adsorbente (J), viene dado por la ecuación (1):

$$(1) \quad J = \frac{D P}{R T (r_0 - r)} \quad (\text{moles/seg. cm}^2)$$

donde D es el coeficiente de difusión, P la presión del gas que se adsorbe, r_0 el radio de la partícula y r, la posición del frente donde la concentración de gas adsorbido es cero. R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Ahora bien, $r_0 - r = r_0 \xi$ (2), donde $0 < \xi < 1$

Así, (3)
$$J = \frac{D P}{R T r_0 \xi}$$

La cantidad de sustancia gaseosa que se adsorbe en la partícula en gramos por minuto será:

$$\frac{dq}{dt} = J \cdot 4\pi r_0^2 \cdot M$$

donde M es el peso molecular del gas que se adsorbe.

Así, (4)
$$\frac{dq}{dt} = \frac{4\pi r_0^2 D P M}{R T r_0 \xi}$$

Por otra parte, si q_0 es la cantidad total de sustancia adsorbida en la partícula en el equilibrio,

$$q_0 = \rho \cdot \frac{4}{3}\pi r_0^3 a_m$$

donde ρ es la densidad del sólido adsorbente a la temperatura del experimento de adsorción y a_m es la magnitud de adsorción máxima a la temperatura T del experimento y la presión P por gramo de adsorbente.

Es evidente que
$$\xi = \frac{q}{q_0} = \frac{1}{3} \frac{dq}{dt} \frac{3}{4\pi r_0^3 \rho a_m} = \frac{1}{4\pi r_0^3 \rho a_m} \frac{dq}{dt} \quad (5)$$

Y por lo tanto para el caso de partículas esféricas,

$$\frac{dq}{dt} = \frac{4\pi r_0^3 \rho a_m R T \xi}{3 D P M} \quad (6)$$

$$\frac{1}{\xi} = \frac{3 D P M}{4\pi r_0^3 \rho a_m R T} = \frac{1}{\xi} = \frac{K}{\xi} = \text{cte}$$

Sin embargo, las partículas adsorbentes no son esféricas y en el caso de las zeolitas naturales los microcristales observados al microscopio electrónico tienen formas aciculares de plaquetas, etc., lo cual provoca que cuando por una dirección se saturó ya el cristal, la difusión por la otra parte continúa por lo diferente de las dimensiones en esas direcciones. Este efecto proponemos tenerlo en cuenta utilizando el mismo artificio que se emplea en la teoría de las transformaciones de fases para considerar el solapamiento durante el crecimiento de los núcleos de la nueva fase (2), o sea, la fracción transformada $d\xi'$ virtual, o sea, sin solapamiento como ocurre en una partícula esférica que va a estar relacionada con la fracción transformada real $d\xi^0$ de acuerdo a:

$$(7) \quad d\xi^0 = d\xi' (1 - \xi)$$

la cual sustituyendo en (6) da:

$$\frac{\xi d\xi}{1 - \xi} = K dt$$

Así, $Kt = \xi - \ln(1 - \xi)$

Será la ecuación corregida en vez de:

$$\xi^2 = Kt$$

que sería la obtenida sin la corrección.

BIBLIOGRAFÍA

1. Tunitskii, N.N.; B.A. Kaminskii; S.F. Timoshev.
Metodi fisico-jimicheskoi kinetiki. Ed. Jimia,
Moscú (1972) Pag. 64.
2. Christian, J.W.
The theory of transformations in metals and
alloys. Pergamon Press. N.Y. (1975), Cap. I.

Recibido 24. 3.83