

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EFFECTO DE LA RELACION Sr/Ag SOBRE LA CINETICA DE LA OXIDACION CATALITICA DE ETILENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA

PATRICIA GRISELDA MUÑOZ LEDO CONTRERAS

MEXICO, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	Pag.
RESUMEN	i
I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	
I.1).- Oxido de etileno y sus derivados	1
I.2).- Plantas de Óxido de etileno y sus capacidades	4
I.3).- La Química Básica	7
I.4).- Tecnología del proceso de Óxido de etileno	8
I.5).- Objetivos	12
II. TRABAJOS RELACIONADOS	
II.1).- Cinética y mecanismo	13
II.2).- Adsorción característica de reactantes y productos en la superficie del catalizador	18
II.3).- Estudio sobre catalizadores	22
III. DESCRIPCION DEL EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
III.1).- Sección de alimentación y control de flujo	28
III.2).- Sección catalítica	29
III.3).- Sección analítica	31
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
III.4).- Preparación del catalizador	33
III.5).- Operación del sistema de reacción	36
III.6).- Procesamiento de datos	37
IV. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS	42
IV.1).- Discusión de resultados	77
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	81
BIBLIOGRAFIA	83
NOMENCLATURA	88

R E S U M E N

El presente estudio trata sobre la reacción de oxidación catalítica del etileno, en presencia de catalizadores preparados a base de plata soportada en alfa-alúmina y actuando el estroncio como modificador.

El objetivo principal fue investigar el efecto de la relación atómica Sr/Ag sobre las propiedades cataíticas de los catalizadores preparados en el laboratorio.

Las determinaciones fueron hechas en un reactor catalítico de canastas rotatorias de acuerdo al diseño da Carberry y Tajbl (59), a tres temperaturas en el reactor 280, 290 y 300°C, y a diferentes -- composiciones en la alimentación, en un rango de 0 a 5% en mol de etileno.

El análisis de las corrientes de alimentación y de salida del reactor se hicieron mediante cromatografía de gases, cuantificandose - únicamente etileno y dióxido de carbono.

El análisis del contenido de estroncio y plata en las muestras de catalizador, fueron determinadas por adsorción atómica.

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Con los avances de la tecnología moderna se torna cada vez más factible, económicamente hablando, la síntesis y producción a gran escala de productos químicos, tales como plásticos, fibras sintéticas, pigmentos y pinturas, que forman una gran parte de nuestra vida diaria.

No menos lo es el desarrollo de nuevas tecnologías, en lo que se refiere a la industria petroquímica, donde la práctica es la construcción de complejas estructuras moleculares a partir de unidades relativamente simples. Una de estas unidades es precisamente el óxido de etileno, que es el punto de partida de productos tan diversos como detergentes, fibras sintéticas, solventes para pinturas y bases de productos farmacéuticos.

El óxido de etileno es un producto altamente reactivo, tóxico, inflamable, y en ciertas circunstancias aún autoexplosivo. De ahí que, requiera medios un tanto sofisticados para su manejo y producción.

La tabla 1.1 nos muestra claramente cómo el óxido de etileno sigue siendo un derivado importante del etileno en las dos últimas décadas, independientemente del crecimiento del polietileno.

I.1).- Oxido de etileno y sus derivados

El óxido de etileno (EtO) es probablemente el producto petroquímico más versátil de la industria actualmente. Los productos más importantes en términos de volúmenes son los glicoles. El EtO se convierte

TABLA 1.1

Distribución porcentual de la utilización del etileno

	1960	1970	1980
Polietileno	25	33	44
Oxido de Etileno	32	21	16
Dicloroetano	5	7	13
Etilbenceno	9	9	8
Otro (acetaldehído, etanol, acetato de vinilo)	29	25	19
Producción mundial de etileno en millones de Tons/año	4.3	19	36

por hidratación térmica en una mezcla de glicoles, al monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG) y glicoles mayores. El MEG tiene dos usos principales: en la fabricación de fibras en combinación con el dimetiltereftalato, y en los sistemas de enfriamiento de motores, en donde actúa disminuyendo el punto de congelación del agua. El DEG se emplea también en la industria de las fibras y como agente humectante para tabaco. El TEG se usa en la fabricación de empaques alimenticios de celofán; el TEG y el DEG se utilizan para tratamiento de gases. Al hacer reaccionar el MEG y el DEG con más ETO se producen los poliglicoles de peso molecular específicos. Estos se emplean en la industria cosmética y farmacéutica como vehículo de las sustancias activas, en la industria de tintas e imprentas, como agente antiespumante en procesos de destilación y en la industria textil como lubricante.

El EtO puede reaccionar con amoníaco para dar una mezcla de etanolaminas y las mono-, di-, y trietanolaminas, que una vez obtenidas pueden recuperarse separadamente. Las mono- y dietanolaminas se usan como adsorbentes en gases de síntesis; la trietanolamina es ampliamente utilizada en preparaciones cosméticas (shampoo para el cabello).

El EtO reacciona con alcoholes para producir éteres glicólicos y, dependiendo del alcohol utilizado se producirán por ejemplo, éteres de metil-, etil-, isopropil, y butilglicol, en las formas mono-, di-, o tri-. Los monoéteres en particular son los más importantes, y encuentran aplicaciones como solventes de alta ebullición en la industria de los recubrimientos superficiales. Los di- y triéteres se emplean separadamente o mezclados como componentes de fluidos para frenos.

El EtO es también usado en la etoxilación de alcoholes y alquilfenoles de cadena larga, que se emplean como ingredientes activos en agentes surfactantes (detergentes)'

El EtO reacciona con la sacarosa para la producción de polioles, materia prima para la fabricación de espumas de poliuretano rígidas y flexibles.

El EtO se emplea también directamente como agente esterilizador y para fumigación.

La tabla 1.2 resume el uso del EtO en base porcentual para las principales aplicaciones en Europa Occidental.

TABLA 1.2

	1960	1970	1980
Etilenglicol	46.5	52	55
Poliglicoles	6	4	4
Etanolaminas	12.5	8.5	7
Otro glicoles	15.3	13.5	12
Agentes surfactantes	14.5	13	12
Polioles	---	3	4
Otros	7	6	6

I.2).- Plantas de Óxido de etileno y sus capacidades

La tabla 1.3 enlista algunas plantas de óxido de etileno y sus capacidades, tomando en cuenta que bastantes de las viejas plantas de óxido de etileno han sido cerradas después de la construcción de nuevas -- plantas con mayor capacidad de producción. Los datos registrados son de plantas en operación hasta mediados de 1980 y la capacidad en kt/a (kilo toneladas anuales).

TABLA 1.3

Europa		
Alemania Occidental	BASF	150 ^a
	Erdoelchemie	150 ^a
	Hoechst	170 ^a
	Huls	135 ^a (shell/Huls)
Bélgica	BASF	150 ^a
	BP	130 ^e
Países Bajos	Shell	210 ^a
	Dow	120 ^f

cont.

TABLA 1.3

Francia	Naphtachimie	200 (150 ^a , 50 ^b)
	Ethylox	80 ^b
Italia	Montedison	90 ^b
	ANIC	40 ^d
Reino Unido	Shell	120 ^a
	ICI	240 ^a
	BP	20 ^e
Suecia	Berol Kemi	40 ^b
España	IQA	70 ^a
	Alcudia	20 ^b
Alemania Oriental		80 ^b
Bulgaria		80 ^b
CSSR		70 (40 ^a , 30 ^d)
Polonia		30 ^d
Rumania		60 ^b
USSR		260 (200 ^b , 60 ^c)
USA	BASF-Wyandotte	210 ^a
	Calcasieu	100 ^a
	Dow	300 ^f
	Celanese	200 ^a
	Eastman	90 ^a
	Texaco Chemical	220 ^b
	Northern PC	100 ^b
	Olin	50 ^a
	PPG	70 ^b
	Shell	300 ^a
Sunolin	45 ^a	

cont.

TABLA 1.3

USA	UCC	1200 ^e
Canada	UCC	90 ^e
	Dow	75 ^f
Latinoamérica	Brasil (Oxiteno)	140 ^b
	México	140 ^b
Japón	Mitsubishi Yuka	135 (100 ^a , 35 ^b)
	Mitsui	200 (150 ^a , 50 ^b)
	Nisson Yuka	120 (60 ^a , 60 ^b)
	Nihon Shokubai	200 ^c
Australia	ICI	20 ^b
India	Nocil	12 ^a
	IPCL	18 ^b
Taiwan	Oriental Unio-	100 ^e
	CMFC	35 ^b
Corea	Honam PC	80 ^a
RP de China		30 ^b
RP de Corea		10 ^c

^aShell technology

^bScientific Design

^cNihon Shokubai (Japan Catalytic)

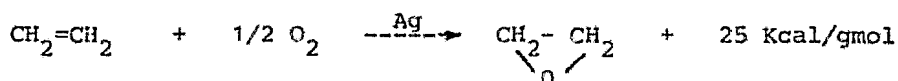
^dSNAM Progetti

^eUCC

^fDow

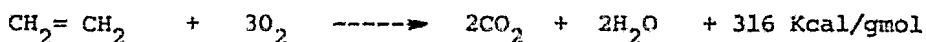
I.3).- La Química Básica.

El proceso del óxido de etileno involucra la oxidación directa en fase vapor del etileno sobre un catalizador con plata a temperaturas entre 200-300°C, para obtener EtO de acuerdo con la reacción:



El O₂ requerido se suministra normalmente por una planta de separación de aire.

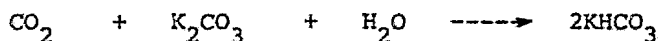
Los principales subproductos formados son CO₂ y H₂O según la reacción siguiente:



Una cantidad muy pequeña de EtO (Óxido de etileno) puede isomerizarse hacia acetaldehído, que a su vez es rápidamente oxidado hacia CO₂ y H₂O. De aquí que sólo se hallen trazas de acetaldehído en los productos de reacción.

El EtO producido se recupera de los gases de salida del reactor por adsorción con H₂O en el adsorbedor de EtO.

El subproducto CO₂ se elimina de la corriente de recirculación de etileno, haciéndolo reaccionar con carbonato de potasio acuoso y en caliente, de acuerdo a la siguiente reacción:



I.4).- Tecnología del Proceso de Oxido de Etileno

El método de obtención para el EtO por oxidación catalítica directa ha seguido dos líneas: una en la que se usa aire como fuente de oxí

geno, y otra en la cual se separa éste para emplearse puro. Cada una de estas modalidades tiene sus problemas y ventajas particulares.

De primera instancia se podría pensar que la oxidación con aire es la ruta más atractiva, ya que se evita la necesidad de una unidad de separación de aire, como en los procesos desarrollados por Scientific Design, Union Carbide, Japan Catalytic, y Chemische Werke Hüls. Sin embargo, al utilizar oxígeno como en los desarrollados por Shell, y más tarde por Scientific Design, el oxígeno encerrado en más o menos cuatro veces el volumen del nitrógeno, permite que el tamaño, y por tanto el costo de reactores y equipo asociados, sea substancialmente reducido, compensando así el costo de la unidad de separación.

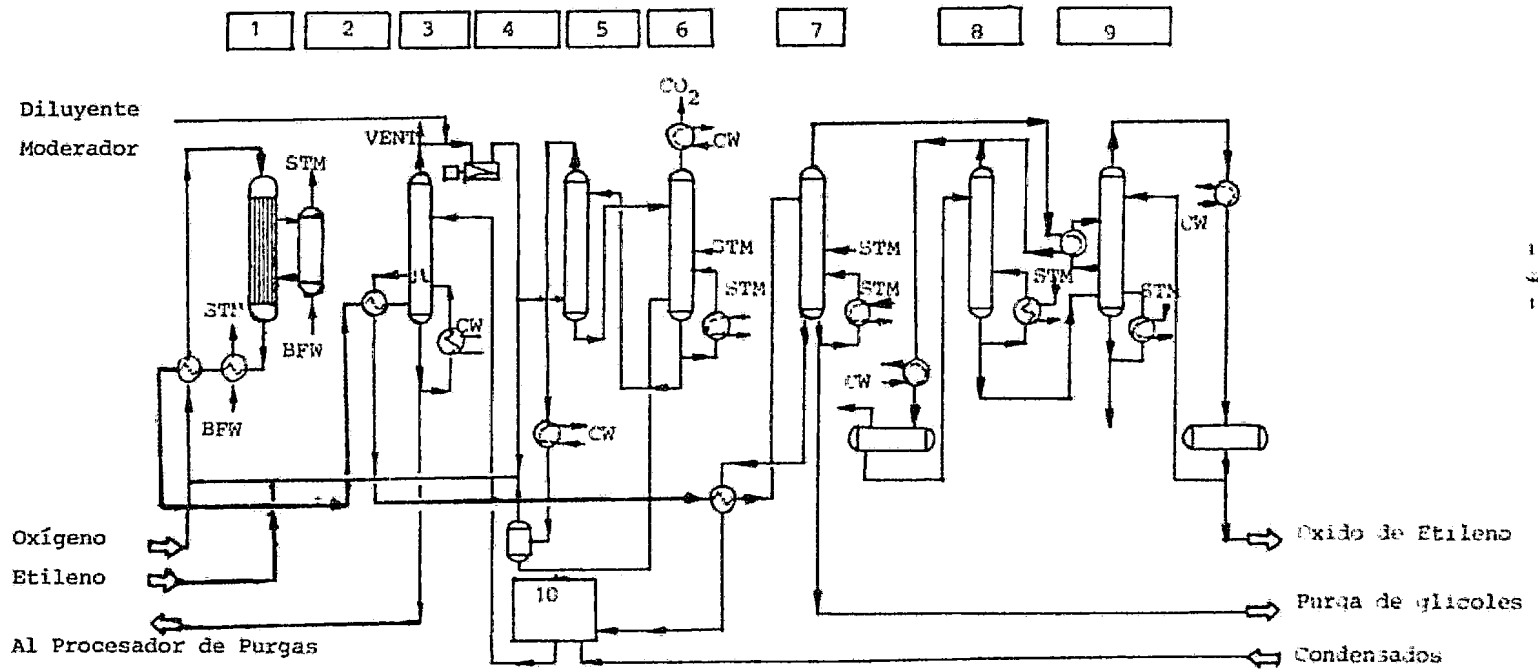
Estudios recientes del Stanford Research Institute (SRI) han mostrado que el proceso con oxígeno es económicamente más atractivo que el del aire. La excepción sería para plantas de una producción inferior a 20,000 tons/anuales (Scientific Design indica 10,000 tons/anuales).

La reacción se lleva en un reactor de lecho fijo a temperaturas entre 200-300°C. Las concentraciones de etileno para el proceso con oxígeno son de 20-30% en volumen, para aire alrededor del 5%, y las de oxígeno son tan altas como el límite de flamabilidad lo permita.

El proceso con aire emplea dos pasos de reactor, en el primero la baja conversión nos da altas selectividades (70-75%), y en el siguiente paso es deseable tener conversiones altas con selectividades bajas (50%) este proceso requiere de una unidad de compresión y tratamiento de aire, y las secciones de reacción y recuperación necesitan de un mayor tamaño de equipo, y de tiempos de residencia más altos.

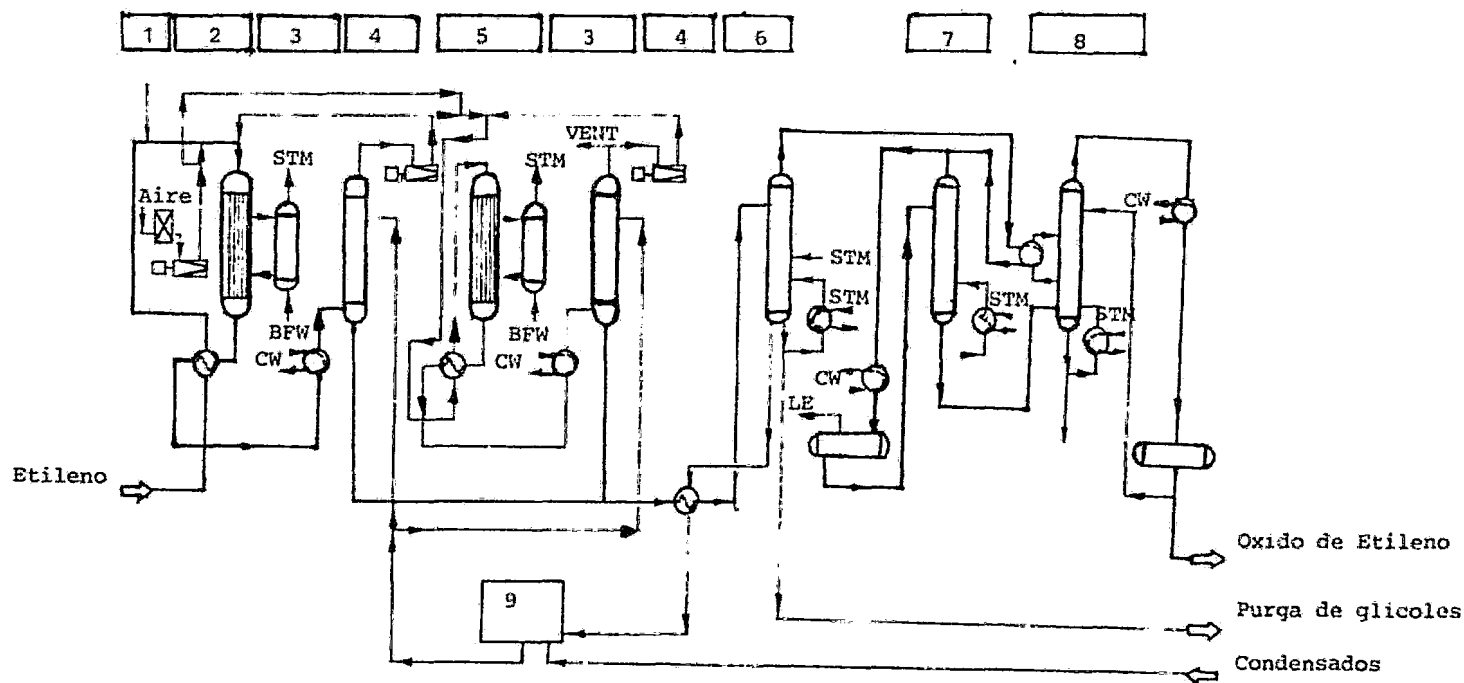
Las figuras 1.1 y 1.2 muestran los diagramas correspondientes a cada uno de los procesos.

Fig. 1.1 PROCESO DEL OXIDO DE ETILENO PARA EL CASO CON OXIGENO



- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------------|
| 1.- Reactor del EtO | 8.- Columna de colas ligeras |
| 2.- Generador de vapor | 9.- Columna de purificación del EtO |
| 3.- Absorbedor de EtO | 10.- Equipo de enfriamiento del absorbente |
| 4.- Compresor de recirculación | |
| 5.- Absorbedor de CO ₂ | |
| 6.- Destilador de CO ₂ | |
| 7.- Destilador de EtO | |

Fig. 1.2 PROCESO DEL OXIDO DE ETILENO PARA EL CASO CON AIRE



- | | |
|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1.- Filtro de aire | 7.- Columna de colas ligeras |
| 2.- Primera etapa de reacción | 8.- Columna de purificación del óxido de etileno |
| 3.- Generador de vapor | 9.- Equipo de enfriamiento del absorbente |
| 4.- Absorbedor de óxido de etileno | |
| 5.- Segunda etapa de reacción | |
| 6.- Destilador de óxido de etileno | |

Para obtener rendimientos óptimos de EtO se emplea un moderador que inhiba completamente la oxidación total.

Tal modificación se hace en la superficie de los catalizadores de plata soportada generalmente sobre alfa-alúmina, por medios físicos o químicos, o bien, una combinación de ambos.

Cuando se emplean medios químicos para modificar la superficie catalítica, existen dos maneras de realizar la operación: Una consiste en introducir el modificador junto con la corriente de alimentación al reactor, lo cual es práctica común en plantas industriales, utilizando para ésto hidrocarburos clorados, tales como 1,2 dicloroetano o cloruro de vinilo, los cuales se adsorben rápidamente sobre la plata, disminuyendo así el número de centros activos adyacentes necesarios para la adsorción disociativa de oxígeno. El otro método consiste en incorporar el modificador dentro de la formulación misma de catalizador al momento de prepararlo. Los agentes modificadores usados de esta forma son, azufre, selenio, o bien metales alcalinotérreos; y que para nuestra caso en particular en el presente estudio , emplearemos compuestos de estroncio como modificadores.

Con respecto a los medios físicos utilizados para las propiedades catalíticas de la plata, los más comunes son los de tratamiento térmico, y el de someter las partículas catalíticas a la acción de radiación de alta energía.

I.5).- Objetivos

A pesar de que la literatura concerniente a la oxidación catalítica del etileno sobre la plata es relativamente abundante, no existe ahora, un estudio sistemático completo acerca de la influencia de modificadores químicos incorporados dentro de la formulación, sobre las propiedades catalíticas de la superficie de plata metálica. Es decir, poco se sabe acerca del efecto de la variación en la concentración del agente mo dificador en el catalizador, ni se ha reportado un estudio comparativo del efecto de los diferentes modificadores en igualdad de circunstancias.

En este trabajo se realizará un estudio comparativo sobre uno de los modificadores alcalinotérreos, que para nuestro caso en particular será el nitrato de estroncio, esto con el fin de que para un futuro forme parte de una investigación más completa, ya que el hacer un trabajo más elaborado no estaría dentro de los objetivos de una tesis.

Así, los objetivos propuestos son:

i).- Determinación experimental de la actividad y selectividad catalítica, para muestras de catalizador a base de plata soportada en al fa-alúmina, conteniendo diferente relación atómica Sr/Ag, empleando al - estroncio como el modificador.

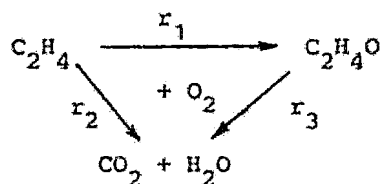
ii).- Observar el efecto de la concentración de modificador sobre los parámetros cinéticos de las diferentes reacciones involucradas en el sistema.

iii).- Determinar la importancia de la reacción consecutiva.

II. TRABAJOS RELACIONADOS

II.1).- Cinética y mecanismo

En 1931 Lehner (36) descubrió la posibilidad de producir óxido de etileno mediante la oxidación catalítica directa de la olefina correspondiente, utilizando plata metálica como catalizador; pero no fué sino hasta 1946 que Twigg (60,61) realizó el primer intento por establecer un mecanismo para la reacción, y concluyó que el etileno se oxida a través de una trayectoria triangular a óxido de etileno por un lado y dióxido de carbono y agua por otro:



Los investigadores que han intentado descubrir la cinética y el mecanismo de las reacciones de oxidación parcial y completa del etileno sobre catalizadores de plata, han encontrado grandes dificultades que incluyen:

- a).- La complejidad de las reacciones y su sensibilidad a la composición de alimentación.
- b).- La naturaleza de la mezcla explosiva etileno-oxígeno
- c).- La sensibilidad del catalizador a trazas de cloro, azufre y otros elementos usualmente presentes como impurezas en los gases de la alimentación, o bien en el catalizador.

d).- Grandes calores de reacción que provocan desviaciones de las condiciones isotérmicas.

La energía de activación y el orden de reacción para las tres reacciones ha sido investigado por numerosos grupos. Datos de los parámetros para r_1 y r_2 se muestran en la tabla 2.1.

TABLA 2.1

Parámetros Cinéticos para la Epoxidación y Oxidación total del Etileno sobre Catalizadores de Plata

E_1 kJ/mol	n_1 C ₂ H ₄	n_1 O ₂	E_2 kJ/mol	n_2 C ₂ H ₄	n_2 O ₂	Autor(año)	Ref.
67	1	0	67		0	Twigg (1946)	60
50	0	1	63		1	Murray (1950)	47
81	0.3	0.7				WanShen-Wu (1958)	65
64			83			Kurilenko (1958)	34
82	0	1	138			Fognani (1959)	16
36	0.5	0	31		0.5	Alfani (1970)	1
	0	1			0	Kenson (1970)	29
	1	1.5			1	Klugherz (1971)	33
	1	1.5	-0.3		1 1.5 -0.3	Metcalf (1972)	42
	-0.3	0.91			-0.2 1.1	Verma (1973)	63
	1	0.5			1 0.5	Force (1975)	17
105	1	0.5	99		1 0.5	Kripylo (1979)	35
77	0.7	1	63		1 0.7	Dettwiler (1979)	13

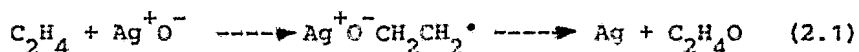
$$r_1 = k_1 P_{C_2H_4}^{n_1} P_{O_2}^{n_1} \exp(-E_1/RT)$$

$$r_2 = k_2 P_{C_2H_4}^{n_2} P_{O_2}^{n_2} \exp(-E_2/RT)$$

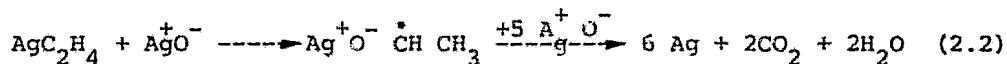
Gran parte de los autores están de acuerdo con Vogé (64), en que las dos reacciones paralelas se encuentran mutuamente acopladas. Es decir, si una especie diatómica de oxígeno forma un epóxido con el etileno donando un átomo de oxígeno, el segundo átomo tiene que consumirse de alguna otra forma, como podría ser la oxidación total de otra molécula de etileno.

Force et al (17) interpretan sus hallazgos suponiendo que el requerimiento de sitios es mayor para oxidación total que para la epoxidación, sus conclusiones consisten en los siguientes puntos de vista:

a).- La adsorción no disociativa lleva a la epoxidación y necesita solamente un sitio, esto se ve en la siguiente ecuación:



b).- La adsorción disociativa de oxígeno requiriendo dos sitios vacantes lleva a la oxidación total, resultando la ecuación 2.2



En cuanto al último punto de vista Force et al suponen que la reacción es relativamente lenta al isomerizar el radical $-\text{CH}_2\text{CH}_2^*$ al radical $-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \text{CH}_3$, e interpretan el orden de reacción de 0.5 como una adsorción disociativa de oxígeno.

Orzechowski y MacCormak (48) propusieron un mecanismo similar de acuerdo al cual ambas reacciones procedían vía interacción de moléculas de etileno gaseoso con átomos de oxígeno individualmente adsorbidos. Postularon dos reacciones paralelas de requerimientos de energía de activación diferentes, pero con una etapa de iniciación común para formar EtO. El EtO podría ya entonces, desorberse o isomerizarse a acetaldehído lo que

sería rápidamente oxidado a CO_2 y H_2O .

Spath (56) propone que el óxido de etileno se produce vía de oxígeno molecular quimisorbido en sitios adyacentes en una superficie de plata totalmente oxidada, mientras que el CO_2 se produce con un átomo de oxígeno quimisorbido.

Herzog (22) a su vez propone que el oxígeno molecular quimisorbido es responsable de la reacción de oxidación parcial, mientras que el oxígeno atómico es responsable de la oxidación completa.

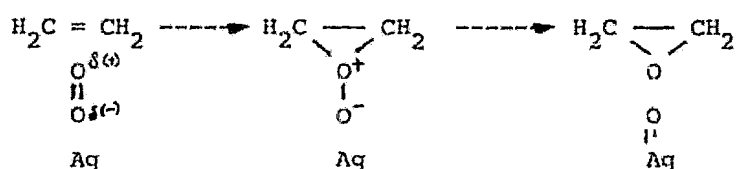
Paralelamente Ide (25), Kenson R.E. y Lapkin (29) proponen que la combustión completa a CO_2 y H_2O se efectúa a través de la formación de acetaldehído, isómero del óxido de etileno, el cual bajo las condiciones de reacción prevaletientes es rápidamente oxidado a CO_2 y H_2O .

Klugherz y Harriott (32) propusieron un mecanismo similar del tipo Langmuir-Hinshelwood, de acuerdo al cual las reacciones se llevan a cabo entre etileno adsorbido y un átomo de oxígeno o una molécula de oxígeno adsorbidos en sitios activos formados por la adsorción disociativa de una capa de oxígeno inferior en la plata metálica.

Mikami et al (43) asimismo, supusieron un mecanismo Rideal-Eley en este el etileno entra en reacción directa de la fase gaseosa y reacciona reversiblemente con el oxígeno molecular adsorbido en dos átomos de plata superficiales para producir EtO adsorbido; basados en sus experimentos con pulsos proponen que el Et no se adsorbe, y que si así fuera éste no reaccionaría.

Kilty et al (30,31) y Ayame (2) también propusieron un mecanismo Rideal-Eley preferentemente al Langmuir-Hinshelwood, ya que ellos pro

ponen que el etileno no quimisorbe en la plata metálica. De acuerdo a sus investigaciones sugieren que la molécula de oxígeno adsorbida se polariza adecuadamente para satisfacer las propiedades nucleofílicas de la molécula de etileno y así poder producir EtO y un átomo de oxígeno adsorbido, y el CO₂ y el H₂O se producirían a partir de la reacción del etileno con átomos de oxígeno adsorbidos.



Kabayashi et al (28) también apoyan el mecanismo tipo Rideal-Eley y especularon acerca del intermediarios para la producción de CO₂ y H₂O sosteniendo que podría ser ácido acético, producido por la reacción entre el Et gaseoso y el átomo de oxígeno adsorbido. La oxidación posterior del intermediario procedería vía oxígeno molecular adsorbido; éstos autores reportan Et adsorbido que no participa en la reacción.

Todos los autores están de acuerdo en que la etapa controlante es la reacción de superficie y en que ambas reacciones de oxidación parcial y total tienen involucradas especies de oxígeno molecular o atómico quimisorbidas.

Se ha encontrado que la cinética de la oxidación depende de las condiciones de reacción, así como también de las formulaciones de los catalizadores.

II.2).- Adsorción característica de reactantes y productos en la superficie del catalizador

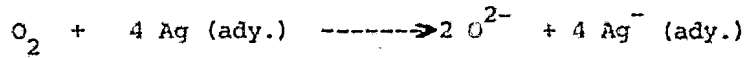
La naturaleza de las especies de oxígeno adsorbidas en la superficie de la plata, es de importancia especial para la oxidación catalítica del etileno; esto ha sido el tema de muchas investigaciones y un asunto de considerable controversia. Generalmente se ha aceptado que la quimisorción de oxígeno en plata es en parte disociativa y en parte no disociativa. Las especies que incluyen los estados adsorbidos más probables son O_2^- , O_2^{2-} , O^- y O^{2-} .

Fue en 1964 cuando apareció publicado el trabajo de Czanderna (12) acerca de la adsorción de oxígeno en plata, en éste se establece la existencia de diferentes especies adsorbidas, las cuales pueden clasificarse básicamente, de naturaleza atómica unas y otras de naturaleza molecular, estas especies han sido identificadas como radicales peróxido (O^-) y superóxido (O_2^-) respectivamente.

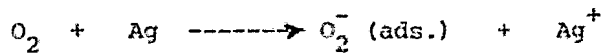
Voge y Adams (64), Margolis y Herzog (39) proponen que las especies de oxígeno atómicas adsorbidas son las responsables de la formación de CO_2 y H_2O , mientras que las especies moleculares dan lugar al producto deseado óxido de etileno.

Marcinkowsky y Bertý (38) por su parte concluyeron que al adsorberse el oxígeno sobre la plata se forman dos especies adsorbidas. Las velocidades de adsorción y de desorción de oxígeno fueron medidas por Smeltser (55), Czanderna(10,11,12) y Kilty (30), estos autores observaron uno o más cambios en su curva cinética, por lo que sugirieron va-

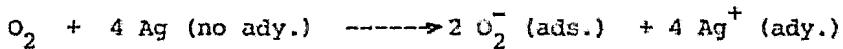
rios estados de adsorción del oxígeno en la plata y consideraron que una adsorción rápida al inicio con una energía de activación baja, cerca de 3 kcal/mol (10,11) es disociativa y se cree que toma lugar en un arreglo de 4 átomos de plata adyacentes, para formar iones de oxígeno atómico:



El segundo proceso de adsorción se considera no disociativo y ocurre con una energía de activación de aproximadamente 8 kcal/mol:



El tercer proceso observado ocurre a temperaturas mayores con una E_a de 14 (30) a 22 kcal/mol (10,11) estos valores dependen de la pureza de la superficie de plata. Este proceso también se consideró disociativo e involucra la migración activa de la plata superficial para formar arreglos de 4 átomos:



Jansen et al (26) usaron microscopía de emisión de campo (FEM) para obtener información acerca de la existencia de oxígeno monoatómico (O^{2-}) ó diatómico (O_2^-) en la superficie de la plata expuesta a oxígeno, y concluyeron que tanto oxígeno atómico como molecular coexisten en la superficie.

Clarson y Cirillo (9) a través de sus estudios de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) lograron tener evidencias de la existencia de especies moleculares de oxígeno sobre plata.

Englehardt y Manzel (13) también especularon en torno a la naturaleza de las especies de oxígeno adsorbidas en la superficie de plata,

y sugieren que las partículas adsorbidas son átomos de oxígeno , y proponen que la disociación no ocurre inmediatamente a la llegada del oxígeno a la superficie, sino que más bien, se presenta un estado intermedio en el proceso de adsorción.

Similarmente la adsorción disociativa es favorecida en los estudios realizados por Bradsaw et al (6) y Muller(40), acerca de la adsorción de oxígeno en la superficie de plata.

Observaciones con LEED (difracción Electrónica de Baja Energía) han revelado ciertas estructuras superficiales parecidas a Ag_2O en plata cubierta con oxígeno, por lo que sugieren la existencia de una tercera especie adsorbida O^{2-} . Las formas reportadas por Sato y Sea (53,54) corresponden a las O_2^- y O^- .

Force y Bell (17) han discutido que la mayor parte del O_2^- superficial se descompone en presencia de CO_2 y H_2O .

Rovida et al (52) estudiaron la desorción de oxígeno, una a bajas temperaturas atribuida a oxígeno molecular y otra a altas temperaturas correspondiente a oxígeno atómico.

Joyner et al (27) usaron espectroscopía fotoelectrónica de rayos X , para caracterizar al oxígeno molecular adsorbido en laminas de plata. Encontraron tres picos , dos de los cuales eran debidos a oxígeno atómico, mientras que la tercera especie será un grupo superficial superóxido.

Meisenheimer y Wilson (41) observaron que la contaminación superficial, y en particular de átomos de cloro, disminuyen fuertemente la velocidad de adsorción de oxígeno la plata; en una superficie de plata

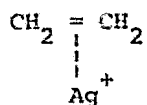
cubierta en un 25% de cloro, la velocidad de adsorción es 50 veces más pequeña que en una superficie de plata limpia.

Kilty (30) también investigó los efectos del cloro preadsorbido en la velocidad y en la cantidad de oxígeno subsecuentemente adsorbido en la plata, y encontraron que adsorbiendo 0.25 veces el número de átomos de plata superficiales, es posible inhibir casi completamente la combustión a CO_2 y H_2O . Esto se explica en base a que la adsorción de cloro evita la existencia de sitios activos adyacentes, sin los cuales no es posible la adsorción disociativa de oxígeno.

Forzatti (17) y Carberry (7) atribuyen el mismo papel del cloro preadsorbido a la adsorción de Ca en la superficie de plata.

Force y Bell (19) utilizando espectroscopía electrónica observaron que el etileno se adsorbe en la superficie de plata oxigenada sin ruptura de la unión C-C.

La existencia del etileno adsorbido como un complejo (8) en sitios de plata, parece estar bien establecido ahora, teniendo la siguiente estructura:

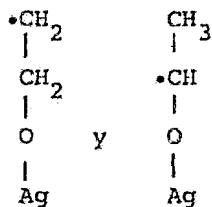


En 1970 Imre (24) mostró que la velocidad de epoxidación por unidad de área superficial de plata, es significativamente mejor (17 veces) que la adsorción disociativa de oxígeno.

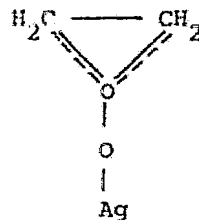
Más recientemente Ugo (62) ha argumentado que el átomo de oxígeno externo reactivo tiene el carácter de radical nucleófilo, y que en el caso de olefinas más grandes reaccionaría preferentemente sobre el átomo de hidrógeno en la posición alílica, haciendo así imposible la epoxidación.

Algunas interpretaciones de los espectros infrarrojos llevaron a Force y Bell (18) a proponer la siguiente estructura para el EtO adsorbido:

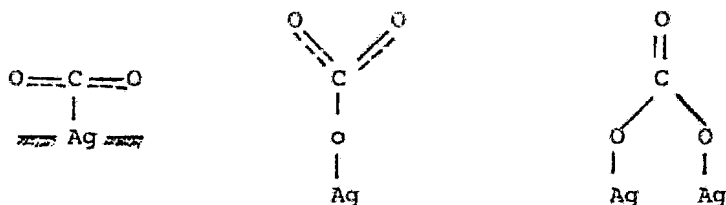
En ausencia de oxígeno



Coadsorbido con oxígeno



Estos mismos autores reportan evidencias de que el CO_2 se adsorbe de tres maneras, una con la molécula paralela a la superficie y en las otras dos el CO_2 interactúa con el oxígeno adsorbido para formar mono y bidentado:



y suponen que el H_2O se adsorbe disociativamente para formar dos grupos hidróxilos.

Benton y Elgin (3), indican que la adsorción de H_2O requiere de una oxidación parcial en la superficie, pero no nos dice nada acerca de la H_2O adsorbida.

II.3).- Estudio sobre catalizadores

La plata es de los catalizadores más ampliamente utilizados, para la oxidación selectiva del etileno a óxido de etileno, con una producción mínima de CO_2 y H_2O como subproductos.

Como catalizador la plata ha sido empleada en las siguientes formas: plata maciza (6), películas evaporadas (51), polvos (41), aleaciones (45), y soportada en compuestos no metálicos; esta última forma es la más usada industrialmente.

Muchos materiales han sido usados como soporte, todos ellos con una área superficial menor de $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Según varios trabajos (64,14) los soportes con altas áreas superficiales producen catalizadores con selectividades bajas. Los materiales soporte más comunmente empleados son; sílica, alúmina, sílica-alúmina y carburo de silicio, pero el más ampliamente utilizado para la plata es el soporte de alfa-alúmina.

En la literatura encontramos que el método de preparación del catalizador comúnmente citado, es mediante la impregnación del soporte, con una solución de alguna sal de plata, la más usual es la del nitrato; seguida de la reducción de hidrógeno y de la calcinación.

La influencia del soporte en la actividad catalítica y la selectividad de la plata depositada en sílica, alúmina y vidrio, fue investigada por Riassian et al (59).

El trabajo de Wilson et al (66) muestra que el P, S y Cl hacen que la superficie de plata empiece a hacerse más negativa.

Belaya y Rubic (4) en sus estudios concluyen que sin importar el método por el cual la plata pura sea preparada, siempre tendrá la misma actividad específica, también muestran que las variaciones en actividad son principalmente debido a variaciones a bajas concentraciones de los iones clo

ruro presentes en el catalizador. Esta misma conclusión no se puede extender a los catalizadores de plata soportados, debido a que se encuentran presentes varios fenómenos tales como, interacción de metal soporte, los cuales pueden ser causados por la presencia del soporte.

Estudios de los efectos del material en la actividad y selectividad de los catalizadores de plata soportados para la oxidación de etileno han sido llevados a cabo por Harriott (21) y por Riassian et al (50). Los primeros autores utilizaron alúminas y sílicas de alta área superficial y midieron muy bajas selectividades para catalizadores soportados en alfa-alúmina o en sílica gel grado desecado. Aún cuando en general los catalizadores soportados en alúmina parecen ser los más activos, no se pueden obtener conclusiones debido a muchas variables incontrolables, que dentro de las más importantes están, el área superficial total, la forma de distribución de los cristales de plata y el factor de efectividad. De cualquier forma, los resultados sugieren una posible influencia de interacciones entre el metal soporte en el desempeño del catalizador.

Se han observado diferencias significativas en cuanto a la actividad y selectividad, dependientes éstas de la naturaleza del soporte; las diferencias se atribuyen a impurezas originadas del soporte y de la adsorción del material orgánico en la superficie del soporte.

Los primeros investigadores que consideran el efecto del tamaño del cristal en el catalizador de plata soportada fueron Presland et al : Durante la evaporación de películas de plata observaron cambios en la actividad catalítica debido a la reorganización del metal cuando el catalizador

fue expuesto a oxígeno a la temperatura de reacción.

Wu y Harriott (68) usaron catalizadores con un promedio de cristal de plata entre 20 y 500 Å⁰ obtenidos por sinterización, midieron actividades por unidad de área superficial de plata, para el óxido de etileno y el CO₂, el cual disminuye con el aumento del tamaño de cristal. La selectividad para el óxido de etileno fue cercana a cero e iba aumentando gradualmente hasta 60% para partículas de 500 Å⁰.

Woodward et al (67) oxidaron el etileno sobre películas con aleaciones de plata-paladio, obteniendo el más alto rendimiento para plata pura, y disminuyendo hasta cero para aleaciones con un 40% o mayor para paladio, la actividad alta para esta aleación en la reacción de oxidación completa fue relacionada a un bajo calor de quimisorción de oxígeno.

Kilty et al (31) en sus estudios concluyen que la adición de cloro tiene como efecto el inhibir la adsorción disociativa de oxígeno, esto como ya se había mencionado anteriormente, es debido a que el oxígeno molecular adsorbido es responsable de la oxidación selectiva de etileno a óxido de etileno.

En general se ha aceptado que la máxima selectividad o actividad ocurre cuando la superficie de plata esta parcialmente cubierta por el aditivo, mientras que una alta cobertura parece envenenar al catalizador.

Ostrovskii et al (49) estudiaron los efectos de los aditivos azufre, selenio, cloro y telurio, éstos a concentraciones pequeñas (10⁻² átomos%) aumentan la selectividad del catalizador, solamente el telurio tiene un efecto más pequeño; y a concentraciones altas estos aditivos disminuyen la actividad catalítica, pero aumentan la selectividad. Los cambios en actividad

y selectividad catalítica se explican en base a los cambios en las energías de enlace de oxígeno adsorbido, llevados a cabo por los aditivos.

Margolis y colaboradores (40) muestran que el efecto de estos aditivos, es al cambiar la función trabajo electrónica de la superficie de plata.

Otros aditivos también empleados son los compuestos alcalinotérreos, y la hipótesis más aceptada es de que forman una capa muy delgada sobre la superficie de plata (58), generalmente en la forma de carbonatos la cual, debido a la difusión de átomos de plata a través de ella, adquiere el carácter de semiconductor, moderándose de esta forma la capacidad donadora de electrones en la superficie. Dado que la adsorción disociativa de oxígeno es un proceso que requiere dos electrones en contraposición a la adsorción molecular, que requiere solamente uno, es de esperarse que la primera sea inhibida por la segunda. Siguiendo este razonamiento es de esperar que exista una relación óptima de modificador/plata, en el sentido de que se alcance un comportamiento adecuado entre actividad y selectividad catalítica.

Otra explicación es propuesta por Force y Bell (17) quienes observaron una reducción en la velocidad de la oxidación total y un aumento en la selectividad después de que el catalizador de plata es expuesto al dicloroetano.

Se ha propuesto que los aditivos Ca y Ba, tienen un papel controvertido para los catalizadores de plata en la oxidación del etileno. Algunos autores (20) reportan que la adición de Ca aumenta la selectividad, mientras que otros (56), dicen que la adición de Ba o Ca influye únicamente en la actividad. El aumento en la actividad de los catalizadores promovidos con BaO_2 o $BaCO_3$ se atribuye a Spath (57).

Teniendo en mente la discusión anterior, resulta evidente que con objeto de lograr una mayor selectividad hacia el producto deseado, óxido de etileno , es necesario que se modifique la superficie catalítica, de tal modo que la población relativa de especies adsorbidas se altere en la dirección adecuada. Es decir, que se incremente el número de especies moleculares de oxígeno adsorbidas sobre el catalizador en relación al número de especies atómicas.

III. DESCRIPCION DEL EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El sistema experimental para su estudio se dividió en tres secciones: una de alimentación y control de flujo, otra catalítica y por último la de análisis.

III.1).- Sección de alimentación y control de flujo

Los reactivos empleados fueron: etileno con una pureza mínima de 99.6%, proporcionado por Matheson, y oxígeno grado extra seco, suministrado por Infra.

En esta sección el equipo consistió básicamente de:

- a).- Dos reguladores de doble etapa, para el control de la presión.
- b).- Dos columna empacadas con sílica gel, con el objeto de adsorber parte de la humedad proveniente de la corriente de gases.
- c).- Dos válvulas de aguja de control fino Nupro B-4SG para el etileno y B-4MG para el oxígeno, con las cuales fue posible controlar el flujo para cada una de las corrientes.
- d).- Dos rotámetros de tamaño apropiado para cada uno de los flujos individuales, en función de la composición deseada para cada uno.
- e).- Dos burbujómetros con el fin de calibrar los rotámetros para un error máximo de $\pm 2\%$, de acuerdo con el criterio de Levy (37).
- f).- Un mezclador donde se unieron las corrientes después de haber sido controlado el flujo.
- g).- Una trampa fría, en la cual se colocó la mezcla de hielo seco y acetona, para permitir la eliminación de trazas de agua de la co--

riente gaseosa.

h).- Una válvula diversora de tres vías, que en una posición permite el paso de los gases al reactor catalítico y en la otra directamente al equipo de análisis.

i).- Una válvula reguladora para equilibrar la caída de presión a través de ambos ramales, de tal modo que al cambiar de dirección la válvula diversora no se ocasionen variaciones en la velocidad de flujo.

j).- Dos manómetros de aceite, con el objeto de detectar fugas en el reactor y de asegurar un tamaño de muestra constante al cromatógrafo de gases.

La tubería empleada para el sistema fue de Tygon, con un diámetro interno de 3/16".

Un diagrama esquemático del montaje experimental se muestra en la Fig. 3.1.

III.2).- Sección catalítica

Una vez mezclados los reactivos pasan al equipo de reacción, el cual consiste de un reactor catalítico, del tipo de canastas giratorias, de acuerdo al diseño de Tajbl y Carberry.(59).

El reactor se encuentra integrado por una canasta cruciforme, hecha de malla de acero inoxidable, en la cual se colocaron las partículas del catalizador. En la parte superior e inferior de la canasta se encuentran dos propelas de acero inoxidable, con el objeto de impartir una mayor turbulencia y asegurar un mezclado perfecto, esta canasta se encuentra contenida en un cilindro de acero inoxidable 316 con un diámetro interno de 7.8 cm y una altura de 7 cm e insertada a una flecha de acero inoxidable, conectada a un motor de 1700 rpm.

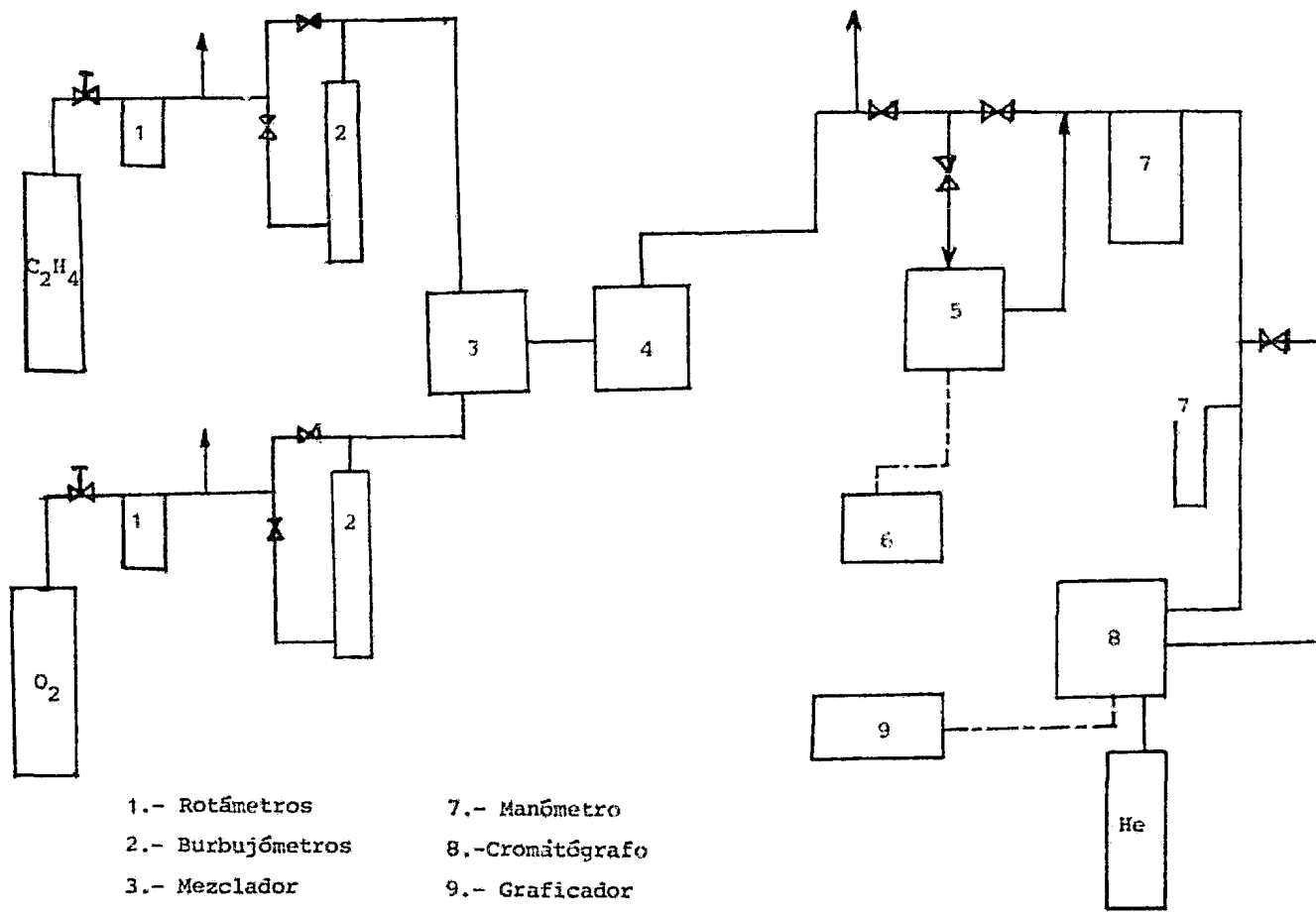


Fig. 3.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO PARA LA OXIDACION DE ETILENO

La parte superior del reactor lleva una tapa bridada con el fin de evitar fugas y en la parte inferior se encuentra un sello de grafito, con el mismo objetivo.

Para elevar la temperatura dentro del reactor se utilizan resistencias eléctricas (700 Watts) , las cuales envuelven la pared cilíndrica externa del reactor.

Con un controlador automático de temperatura marca LINDERG modelo 59344, se puede mantener la temperatura en un rango de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ del valor deseado, a éste se conecta un termopar de Cromel-Alumel como sensor de la temperatura dentro del reactor, y por medio de un termómetro digital conectado en serie al controlador, es posible medir continuamente la temperatura.

Este reactor ha probado ser eficiente en la eliminación de las resistencias a los procesos de transferencia externos a las partículas catalíticas, y dado que el catalizador empleado en este trabajo tiene una área total baja (menor de $10 \text{ m}^2/\text{g}$), se espera que el factor de efectividad sea cercano a uno; un cálculo de éste factor ha sido efectuado en los trabajos realizados por Mora (44) y Herrera (23), el cual se puede apreciar en los apéndices respectivos.

Un diagrama del CSTCR se muestra en la fig. 3.2.

III.3).- Sección analítica

El equipo empleado para analizar la corriente de productos, así como la corriente de alimentación al reactor, según fuera el caso, consiste de un cromatógrafo de gase Aerograph modelo A-700, con un detector de conductividad térmica y una válvula muestreadora conectada en serie al resto del sistema.

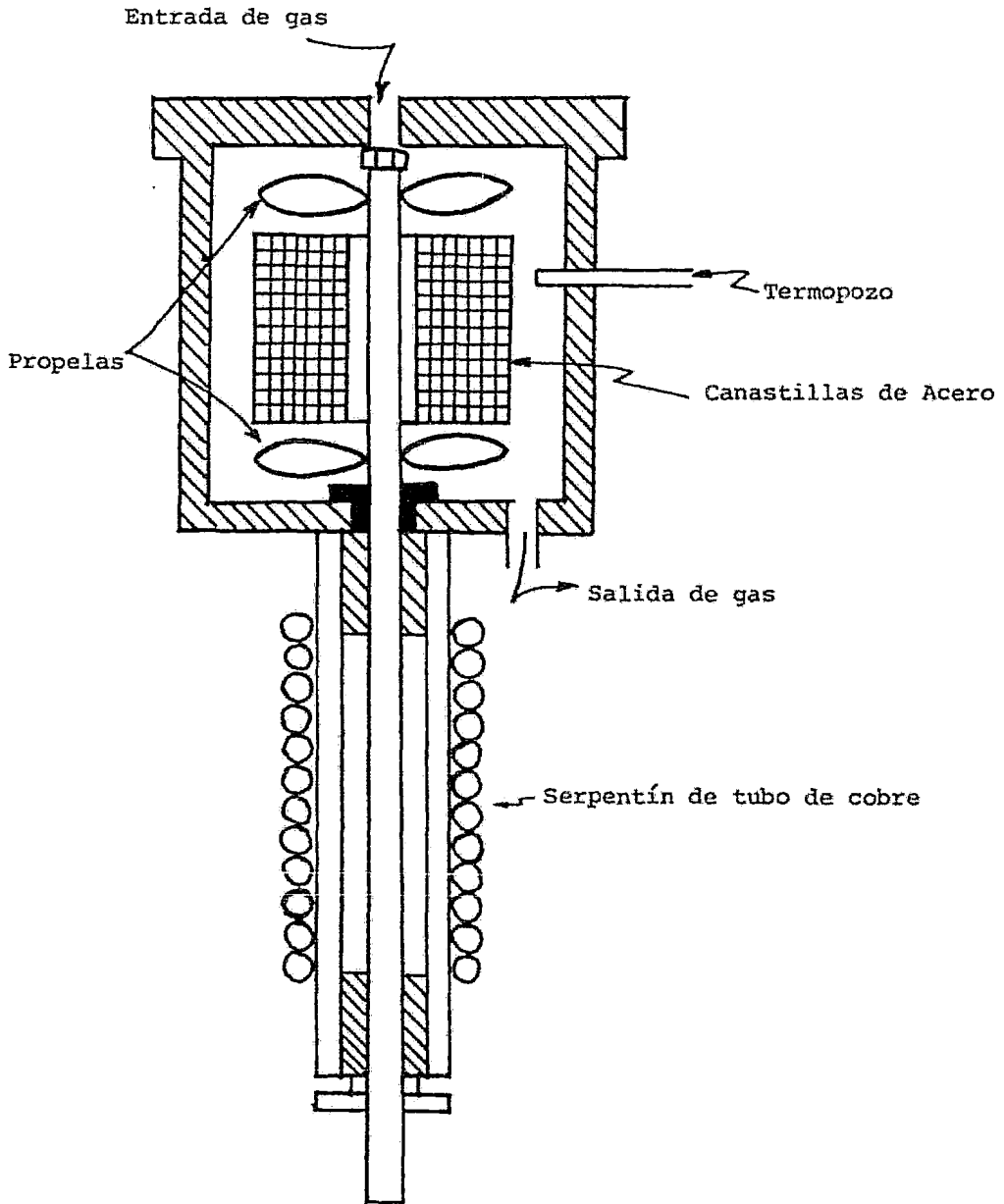


Fig. 3.2 Diagrama del CSTCR

El cromatógrafo está equipado con una columna de 6ft por 1/8" empacada con Porapak Q 80-100 mallas; como gas acarreador se empleó al helio con un flujo de 60 cc/min, la temperatura en la columna era de 40°C y la del detector de 110°C.

El cromatógrafo fue calibrado con mezclas de oxígeno-etileno y oxígeno-dióxido de carbono, a composiciones conocidas.

En un graficador GOW MAC modelo 70-750 se registraban los cromatogramas y las áreas se calcularon por integración, así fue posible determinar la fracción mol para cada componente, un ejemplo de éstos se muestra en las gráficas 3.1 y 3.2.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.4) .- Preparación del catalizador

Las muestras de catalizador fueron preparadas por el método de impregnación, con una solución conteniendo una relación variables de Ag/Sr y empleando como soporte alfa-alúmina, con un diámetro de partícula de 3/16".

Su preparación consistió en disolver 40 partes de nitrato de plata en 220 partes de agua bidestilada, a esta solución se le agregó un volumen igual de una solución ya preparada con anterioridad de hidróxido de sodio al 5%.

Una vez formado el precipitado obscuro de óxido de plata, éste fue filtrado y lavado repetidas ocasiones, para posteriormente secarlo a vacío a una temperatura de 60°C durante 12 h.

A una solución conteniendo 13 ml de ácido láctico y 2.8 ml de agua

$$A_{Et^*} = 89.7785$$

$$A_{CO_2} = 22.0369$$

$$A_{Et} = 71.3911$$

$$y_{Et^*} = 0.01471$$

$$T = 290^\circ C$$

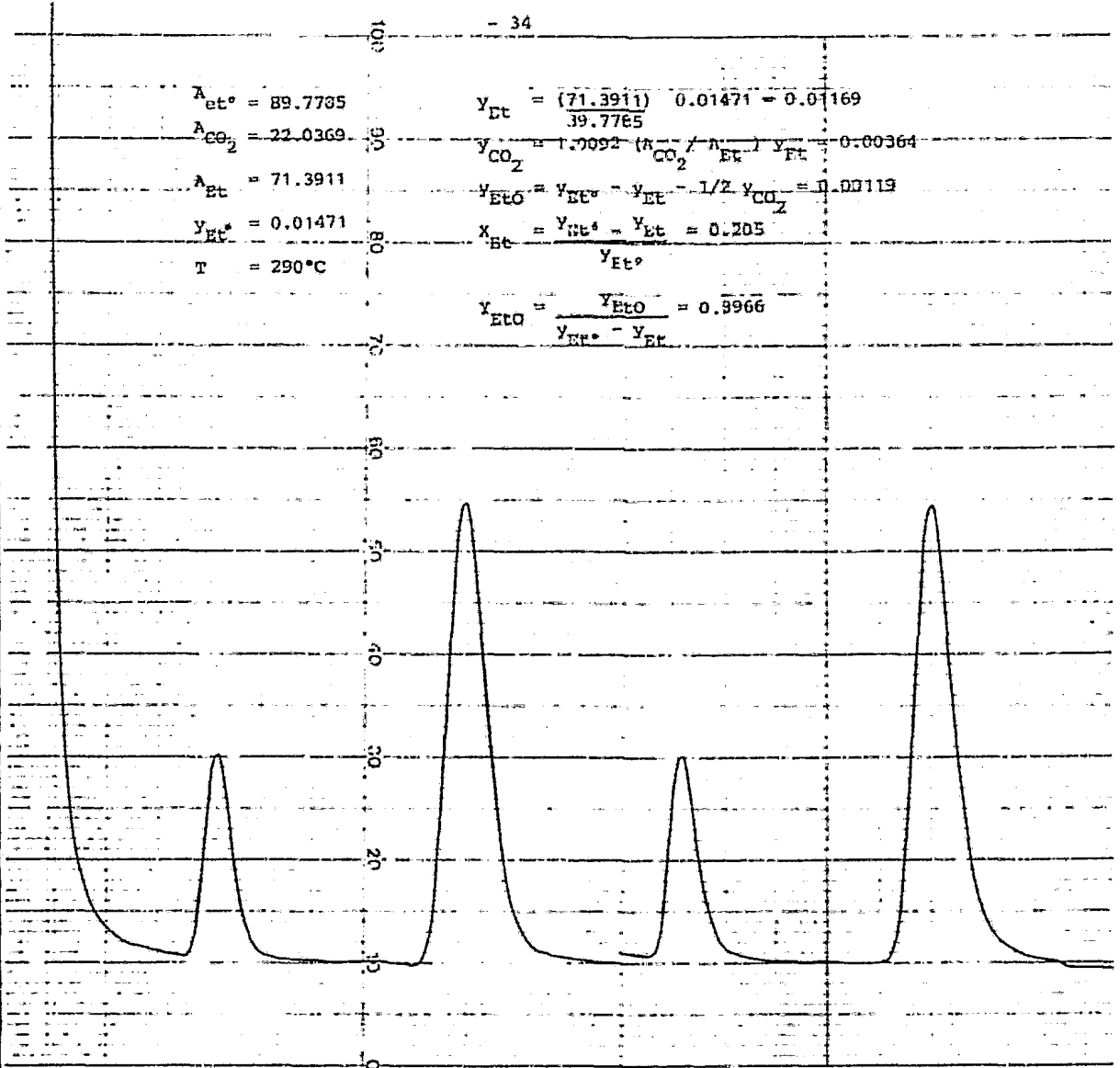
$$y_{Et} = \frac{(71.3911) \cdot 0.01471}{39.7785} = 0.01169$$

$$y_{CO_2} = 1.0092 \cdot (A_{CO_2} / A_{Et}) \cdot y_{Et} = 0.00364$$

$$y_{EtO} = y_{Et^*} - y_{Et} - 1/2 y_{CO_2} = 0.00119$$

$$x_{Et} = \frac{y_{Et^*} - y_{Et}}{y_{Et^*}} = 0.205$$

$$y_{EtO} = \frac{y_{EtO}}{y_{Et^*} - y_{Et}} = 0.9966$$



Gráf. 3.1. Cromatograma para el cálculo de las fracciones mol

$$A_{Et^o} = 98.1272$$

$$A_{CO_2} = 53.30$$

$$A_{Et} = 50.57$$

$$y_{Et^o} = 0.0516$$

$$T = 300^{\circ}C$$

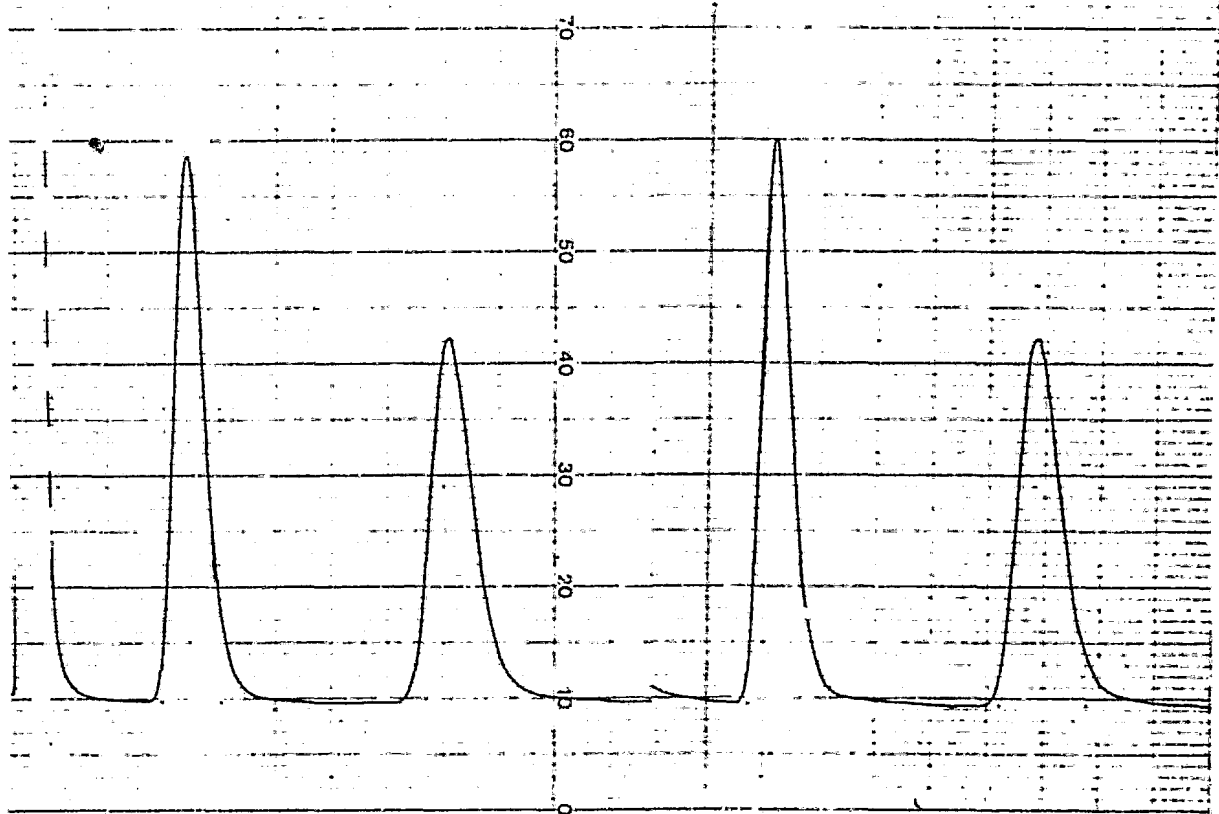
$$y_{Et} = (A_{Et} / A_{Et^o}) y_{Et^o} = 0.0266$$

$$y_{CO_2} = 0.283$$

$$y_{EtO} = 0.0108$$

$$y_{Et} = 0.4846$$

$$y_{EtO} = 0.4345$$



Gráf.3.2. Cromatograma para el cálculo de las fracciones mol

bidestilada y manteniendo la mezcla en agitación, se adicionaron 15 g del óxido de plata ya seco, la temperatura de la mezcla en agitación se mantuvo entre 90 y 95°C en un período de 30 a 40 min.

Teniendo la mezcla homogénea se adicionó la cantidad necesaria de nitrato de estroncio para cada muestra, así como la cantidad de 20 g de esferas de alfa-alúmina para cada una de ellas, para un período aproximado de impregnación de 15 min con agitación intermitente.

Las esferas fueron separadas por decantación y posteriormente secadas a vacío a 70°C durante 12 h aproximadamente, una vez secas se colocaron en un tubo de cuarzo dentro de un horno eléctrico en donde se mantuvo una atmósfera oxidante en un período de 4 h a 450°C.

III.5).- Operación del sistema de reacción

Las corridas experimentales se llevaron a cabo a tres temperaturas (280, 290 y 300°C) y a diferentes composiciones en la alimentación en un rango de 0 a 5% en mol de etileno.

El primer paso al iniciar una corrida experimental consistió en ajustar los flujos individuales de reactivos a una composición deseada e iniciar el calentamiento del reactor con el sistema de agitación funcionando, ya estabilizada la temperatura del reactor se inyectaron muestras de la corrientes de productos al cromatógrafo de gases a intervalos de 30 min.

Una vez hecho el análisis de productos se cambia de posición la válvula diversora, y así es analizada la corriente de alimentación. Obtenidos los cromatogramas fueron medidos los flujos individuales para determinar la fracción mol en la alimentación.

Para conocer la relación Ag/Sr fue necesario separar de cada lote de catalizador una muestra y emplear las técnicas adecuadas, para obtener por medio de adsorción atómica la cantidad de plata y por emisión la cantidad de estroncio, ambas en un espectrofotómetro Technic Vitroc modelo AA6.

Para tener en consideración la reacción consecutiva, se realizó el mismo procedimiento anteriormente descrito, con la única variación de introducir óxido de etileno en lugar de etileno en la alimentación, logrado lo anterior fue posible determinar la expresión de velocidad individual para cada reacción.

III.6).- Procesamiento de datos

La información obtenida para aquellas corridas que tienen como alimentación los flujos de etileno y oxígeno es la siguiente:

- fracción mol de etileno en la alimentación , y_{Et}^o
- fracción mol de etileno en productos, y_{Et}
- fracción mol de dióxido de carbono, y_{CO_2}
- fracción mol de óxido de etileno en productos, y_{EtO}

Haciendo un balance estequiométrico, la fracción de óxido de etileno se puede expresar en términos de la fracción de CO_2 y la de etileno:

$$y_{EtO} = y_{Et}^o - y_{Et} - 1/2 y_{CO_2} \quad (3.1)$$

- flujo molar total, F (gmol/h)
- masa de catalizador en el reactor, W (g)
- temperatura del reactor, T
- conversión de etileno, X_{Et}

$$X_{Et} = \frac{\text{gmol de } C_2H_4 \text{ convertidos}}{\text{gmol de } C_2H_4 \text{ alimentados}} = \frac{Y_{Et}^o - Y_{Et}}{Y_{Et}^o} \quad (3.2)$$

- rendimiento de óxido de etileno, Y_{EtO}

$$Y_{EtO} = \frac{\text{gmol de } C_2H_4 \text{ convertidos a } C_2H_4O}{\text{gmol de } C_2H_4 \text{ convertidos}} = \frac{Y_{EtO}}{Y_{Et}^o - Y_{Et}} \quad (3.3)$$

Con el objeto de calcular las velocidades de reacción y poder evaluar los efectos de las resistencias difusionales, tanto fuera como dentro de las partículas del catalizador, se utilizan las ecuaciones de conservación de un reactor perfectamente agitado. La ecuación de balance de materia para la especie química i , puede escribirse como:

$$F_{Y_i}^o - F_{Y_i} + W \sum_{ij} \alpha_{ij} R_j = 0 \quad (3.4)$$

donde R_j se refiere a la rapidez con que ocurre la reacción j y α_{ij} al coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j , siendo positivo para productos y negativo para reactivos.

Recordando el esquema reaccionante propuesto por Twigg (61), las reacciones que ocurren son tres:



Para efectos de despreciar la reacción consecutiva (3.7), se aplica la ecuación (3.4) a las reacciones (3.5) y (3.6). Así para etileno y dióxido de carbono obtenemos respectivamente:

$$F (y_{Et}^o - y_{Et}) - W (R_1 + R_2) = 0 \quad (3.8)$$

$$2 WR_2 - F y_{CO_2} = 0 \quad (3.9)$$

Resolviendo las ecuaciones (3.8) y (3.9) para R_1 y R_2 obtenemos:

$$R_1 = \frac{ (y_{Et}^o - y_{Et}) - 1/2 y_{CO_2} }{ W/F } \quad (3.10)$$

$$R_2 = \frac{ y_{CO_2} }{ 2 (W/F) } \quad (3.11)$$

Una vez obtenidas las velocidades de reacción para cada una de las corridas, por medio de las siguientes expresiones y empleando el método de mínimos cuadrados se calculó k_o , E y n.

$$f = \sum_{i=1}^n (\ln R_i - \ln k_o + E/RT - n \ln p_i)^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial \ln k_o} = 2 (\ln R_i - \ln k_o + E/RT - n \ln p_i) (-1) = 0$$

$$- N(\ln k_o) + E(1/R (1/T_i)) - n (\ln p_i) = - \ln R_i$$

$$\frac{\partial f}{\partial E} = 2 (\ln R_i - \ln k_o + E/RT - n \ln p_i) (1/RT) = 0$$

$$- (\ln k_o) (1/R (1/T_i)) + E(1/R^2 (1/T_i^2)) - n (1/R (\ln p_i / T_i)) =$$

$$- 1/R (\ln R_i / T_i)$$

$$\frac{\partial f}{\partial n} = 2 (\ln R_i - \ln k_o + E/RT - n \ln p_i) (-\ln p_i) = 0$$

$$\ln k_o (\ln p_i) - E (1/R (\ln p_i / T_i)) + n (\ln p_i^2) = (\ln R_i) (\ln p_i)$$

Ahora bien considerando la contribución de la reacción consecutiva (3.7) a la producción de CO_2 , se tienen en la alimentación los flujos de óxido de etileno y oxígeno ; la información obtenida tomando en cuenta la consideración anterior es la siguiente:

- fracción mol de óxido de etileno en reactivos, y_{EtO}^o

Para el cálculo de esta fracción se tomó en consideración la relación C_2H_4/C_2H_4O , ya que el flujo de óxido de etileno no se podía obtener directamente.

- fracción de CO_2 en productos, y_{CO_2}

Para la fracción y_{CO_2} se hizo una curva de calibración en donde a cada área le corresponde la fracción de CO_2 .

La velocidad de reacción se expresó en función de la fracción de CO_2 de acuerdo a la siguiente expresión:

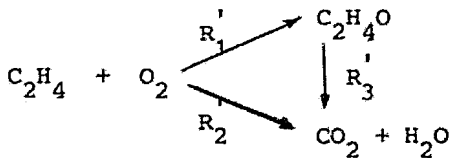
$$R_3 = 1/2 \frac{y_{CO_2}}{W/F} \quad (3.12)$$

resultando la expresión de velocidad de la forma siguiente:

$$R_3' = k P_{C_2H_4O} = k_0 e^{-E_3/RT} P_{C_2H_4O} \quad (3.13)$$

Con las variables E_3 y k_0 se evaluaron las velocidades R_3' para cada una de las corridas que se realizaron, y así fue posible calcular las velocidades individuales con las siguientes relaciones:

considerando el mecanismo,



para R_2' obtenemos

$$R_2 = R_2' + R_3' \quad (3.14)$$

$$R_2' = R_2 - R_3' \quad (3.15)$$

sustituyendo la ecuación (3.11) en la (3.10) tenemos,

$$R_1 = \frac{(y_{Et}^o - y_{Et})}{W/F} - R_2 \quad (3.16)$$

y la (3.14) en la (3.16) nos queda :

$$R_1 = \frac{(y_{Et}^o - y_{Et})}{W/F} - R_2' - R_3'$$

así,

$$R_1 = R_1' - R_3'$$

$$R_1' = R_1 + R_3' \quad (3.17)$$

Por último, obtenidas las velocidades individuales R_1' y R_2' se calcularon los parámetros cinéticos para cada una de estas velocidades, empleando para ello, el mismo método de mínimos cuadrados descrito anteriormente.

IV. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

El estudio fue llevado a cabo con tres muestras de catalizador manteniendo cada una diferente relación atómica Sr/Ag. La tabla 4.1 muestra los valores de dicha relación, así como también la relación correspondiente a la solución con que se impregnaron las partículas del soporte , estos valores como ya se había mencionado fueron determinados por adsorción atómica.

Para cada muestra de catalizador se obtuvieron corridas a tres temperaturas (280, 290 y 300°C) y a diferentes composición en la alimentación.

La tabla 4.2 , 4.3 y 4.4 contienen la información correspondiente para cada una de las corridas.

TABLA 4.1

Muestra No	(Sr/Ag) _{soln.} x 10 ³	(Sr/Ag) _{cat.} x 10 ³
1	0	0
2	4.9	1.87
3	9.81	6.88

TABLA 4.2

Muestra No.1				
T = 280°C				
W = 8.63 g _{cat.}				
$y_{Et}^o \times 10^2$	$y_{Et} \times 10^2$	$y_{CO_2} \times 10^2$	$y_{EtO} \times 10^2$	F x 10 ² ($\frac{gmol}{h}$)
1.471	1.191	0.297	0.1321	452.435
2.510	2.075	0.680	0.9510	274.295
2.893	2.075	1.127	0.2543	220.292
3.494	2.442	0.946	0.5704	193.956
3.964	2.550	1.515	0.6560	170.167
4.431	2.658	1.772	0.8856	150.201
5.392	3.217	2.369	0.9898	143.889
T = 290°C				
1.471	1.169	0.364	0.1190	452.435
2.892	1.820	1.439	0.3520	220.292
3.964	2.287	1.820	0.7668	170.167
4.431	2.530	2.178	0.7911	150.201
5.392	2.857	2.979	1.0454	143.889
T = 300°C				
1.142	0.982	0.257	0.0318	582.594
1.329	1.093	0.404	0.0334	489.556
2.510	1.800	0.960	0.229	274.284
3.537	2.225	1.473	0.5800	191.524

TABLA 4.3

Muestra No. 2				
T = 280°C			W = 8.91 g _{cat.}	
$y_{Et}^o \times 10^2$	$y_{Et} \times 10^2$	$y_{CO_2} \times 10^2$	$y_{EtO} \times 10^2$	F × 10 ² (gmol/h)
6.582	4.815	1.056	1.2380	685.352
5.172	4.013	0.840	0.7381	677.099
4.231	3.502	0.684	0.3873	541.353
3.523	3.048	0.352	0.3128	482.214
2.953	2.586	0.340	0.1973	404.217
2.542	2.198	0.233	0.2275	347.945
1.160	1.112	0.077	0.0087	158.794
T = 290°C				
6.581	4.313	1.655	1.4405	685.352
5.172	3.764	1.030	0.8924	677.100
4.231	3.230	0.951	0.5225	541.354
2.953	2.516	0.504	0.1847	404.217
T = 300°C				
6.581	4.032	2.044	1.5270	685.352
4.525	3.384	0.964	0.6582	568.104
2.953	2.267	0.690	0.3406	404.217
1.487	1.302	0.216	0.0764	187.580

TABLA 4.4

Muestra No.3				
T = 280°C				
W = 9.27 g _{cat.}				
$y_{Et}^o \times 10^2$	$y_{Et} \times 10^2$	$y_{CO_2} \times 10^2$	$y_{EtO} \times 10^2$	F x 10 ² (gmol) h
4.283	2.536	2.039	1.2668	665.835
4.661	2.737	1.433	1.2071	649.255
3.966	2.603	1.114	0.8057	564.792
3.035	2.518	0.591	0.2212	432.212
3.012	2.480	0.398	0.3334	438.320
2.480	2.008	0.327	0.3074	362.238
1.408	1.304	0.184	0.0124	195.325
T = 290°C				
4.823	2.171	2.685	1.308	665.835
3.967	2.301	1.553	0.8893	564.792
3.035	2.154	0.936	0.4134	432.212
2.479	1.849	0.423	0.4185	362.238
1.332	1.207	0.193	0.0281	195.470
T = 300°C				
5.168	2.663	2.832	1.0882	710.280
3.966	2.078	1.917	0.9291	564.792
3.035	1.933	1.145	0.5294	432.322
2.747	2.055	0.710	0.3370	379.311
1.332	1.135	0.246	0.0742	195.470

Las tablas 4.5, 4.6 y 4.7 muestran los resultados obtenidos con respecto a las determinaciones experimentales de la conversión de etileno X_{Et} , que nos da la medida de la actividad catalítica; y el rendimiento de óxido de etileno Y_{EtO} , que es el indicador de la selectividad hacia el producto deseado.

TABLA 4.5

Muestra No. 1			
T = 280°C			
$Y_{Et}^o \times 10^2$	W/F (gcat h/gmol)	$X_{Et} \times 10^2$	$Y_{EtO} \times 10^2$
1.471	1.9073	19.00	47.00
2.510	3.1461	17.32	21.87
2.893	3.9172	28.28	31.09
3.494	4.4491	30.09	55.01
3.964	5.0711	35.67	46.40
4.431	5.7452	40.00	49.97
5.392	5.9972	40.32	45.51
T = 290°C			
1.471	1.9073	20.53	39.66
2.892	3.9172	37.05	32.84
3.964	5.0711	42.28	45.72
4.431	5.7452	42.43	42.07
5.392	5.9972	47.01	41.23

cont.,

TABLA 4.5

$T = 300^{\circ}\text{C}$

1.142	1.4812	14.04	19.83
1.329	1.7627	17.73	14.19
2.510	3.1461	28.26	32.31
3.537	4.5056	37.09	44.21

TABLA 4.6

Muestra No.2

$T = 280^{\circ}\text{C}$

$y_{\text{Et}}^{\circ} \times 10^2$	W/F (gcat h/gmol)	$x_{\text{Et}} \times 10^2$	$y_{\text{EtO}} \times 10^2$
1.160	1.5879	4.08	18.40
2.542	3.4794	13.53	66.12
2.953	4.0421	12.42	53.10
3.523	4.8221	13.50	65.80
4.231	5.4135	17.23	53.10
5.172	6.7709	22.40	63.72
6.582	6.8535	26.83	70.10

$T = 290^{\circ}\text{C}$

2.953	4.0427	14.80	42.25
4.231	5.4135	23.65	52.50
5.172	6.7709	27.51	63.40
6.581	6.8533	34.43	63.50

cont.,

TABLA 4.6

1.487	1.8758	12.41	41.38
2.953	4.0421	23.21	49.67
4.525	5.6810	25.19	57.72
6.581	6.8533	38.73	60.00

TABLA 4.7

Muestra No.3

T = 280°C

$y_{Et}^o \times 10^2$	W/F (gcat h/gmol)	$x_{Et} \times 10^2$	$y_{EtO} \times 10^2$
1.408	1.9532	7.43	11.84
2.480	3.6224	19.00	65.23
3.012	4.3221	17.03	42.80
3.035	4.3832	17.68	62.57
3.966	5.6479	34.35	59.13
4.661	6.4925	41.27	62.75
4.283	6.6583	47.40	55.41

T = 290°C

1.332	1.9546	14.80	37.66
2.479	3.6223	25.41	66.41
3.035	4.3221	29.04	46.90
3.967	5.6479	42.01	53.37
4.823	6.6583	54.97	49.35

cont.,

TABLA 4.7

T = 300°C			
1.332	1.9546	14.80	37.66
2.747	3.7931	25.20	48.67
3.035	4.3221	36.30	48.04
3.966	5.6479	47.58	49.22
5.168	7.1028	48.46	43.52

Con el objeto de visualizar mejor las diferencias en actividad y selectividad catalítica de cada muestra de catalizador, se construyeron curvas de conversión total de etileno, contra la relación W/F y de rendimiento de óxido de etileno contra la conversión total de etileno. Dichas curvas se muestran de las figs. 4.1 a la 4.6.

De acuerdo con las ecuaciones (3.10) y (3.11) para la obtención de las velocidades de reacción para el óxido de etileno y el dióxido de carbono, y despreciando la contribución de la reacción (3.7), a la producción de CO₂ se tienen los resultados en las tablas 4.8, 4.9 y 4.10.

TABLA 4.8

Muestra No. 1			
T = 280°C			
$Y_{Et} \times 10^2$	$W/F \times 10^2$ (gcat h/gmol)	$R_1 \times 10^4$ (gmol/gcat h)	$R_2 \times 10^4$ (gmol/gcat h)
1.147	190.732	6.878	7.800

cont.,

TABLA 4.8

2.510	314.614	3.030	10.79
2.893	391.720	6.483	14.38
3.494	444.910	13.000	10.63
3.964	507.112	12.950	14.94
4.431	574.520	15.430	15.42
5.392	599.720	16.510	19.75
<hr/>			
T = 290°C			
<hr/>			
1.471	190.732	6.281	9.55
2.892	391.720	8.990	18.37
3.964	507.112	15.120	17.94
4.431	574.520	13.770	18.95
5.392	599.720	17.430	24.84
<hr/>			
T = 300°C			
<hr/>			
1.142	148.120	2.150	9.68
1.329	176.27	1.920	11.47
2.510	314.61	7.290	15.26
3.537	450.56	12.880	16.24

TABLA 4.9

Muestra NO.2

T = 280°C

$y_{Et}^o \times 10^2$	$W/F \times 10^2$	$R_1 \times 10^4$	$R_2 \times 10^4$
	(gcat h/gmol)	(gmol/gcat h)	(gmol/gcat h)
<hr/>			

cont.,

TABLA 4.9

$y_{ET}^{\circ} \times 10^2$	$W/F \times 10^2$	$R_1 \times 10^4$	$R_2 \times 10^4$
1.160	158.79	2.44	0.55
2.542	347.94	3.35	6.54
2.953	404.21	4.19	4.88
3.523	482.21	3.37	6.49
4.231	541.35	6.32	7.15
5.172	677.09	6.21	10.91
6.582	685.35	7.71	18.06
<hr/>			
$T = 290^{\circ}C$			
<hr/>			
2.953	404.21	6.24	4.57
4.231	541.35	8.78	9.71
5.172	677.09	7.61	13.19
6.581	685.32	12.08	21.02
<hr/>			
$T = 300^{\circ}C$			
<hr/>			
1.487	187.58	5.77	4.08
2.953	404.21	8.53	8.43
4.525	568.10	8.48	11.59
6.581	685.33	14.91	22.28
<hr/>			

TABLA 4.10

Muestra No. 3			
T = 280°C			
$y_{Et} \times 10^2$	$W/F \times 10^2$ (gcat h/gmol)	$R_1 \times 10^4$ (gmol/gcat h)	$R_2 \times 10^4$ (gmol/gcat h)
1.408	195.32	4.73	0.63
2.480	362.24	4.52	8.49
3.012	438.32	4.55	7.61
3.035	432.21	6.84	5.11
3.966	564.79	9.86	14.26
4.661	649.79	11.03	18.59
4.283	665.83	15.31	19.02
T = 290°C			
1.332	195.46	4.94	1.44
2.470	362.23	5.85	11.55
3.035	432.31	10.82	9.56
3.967	564.79	13.75	15.75
4.823	665.83	20.16	19.65
T = 300°C			
1.332	195.46	4.94	1.44
2.747	379.31	9.37	8.89
3.035	432.31	13.24	12.25
3.966	564.79	16.97	16.45
5.168	710.28	19.94	15.32

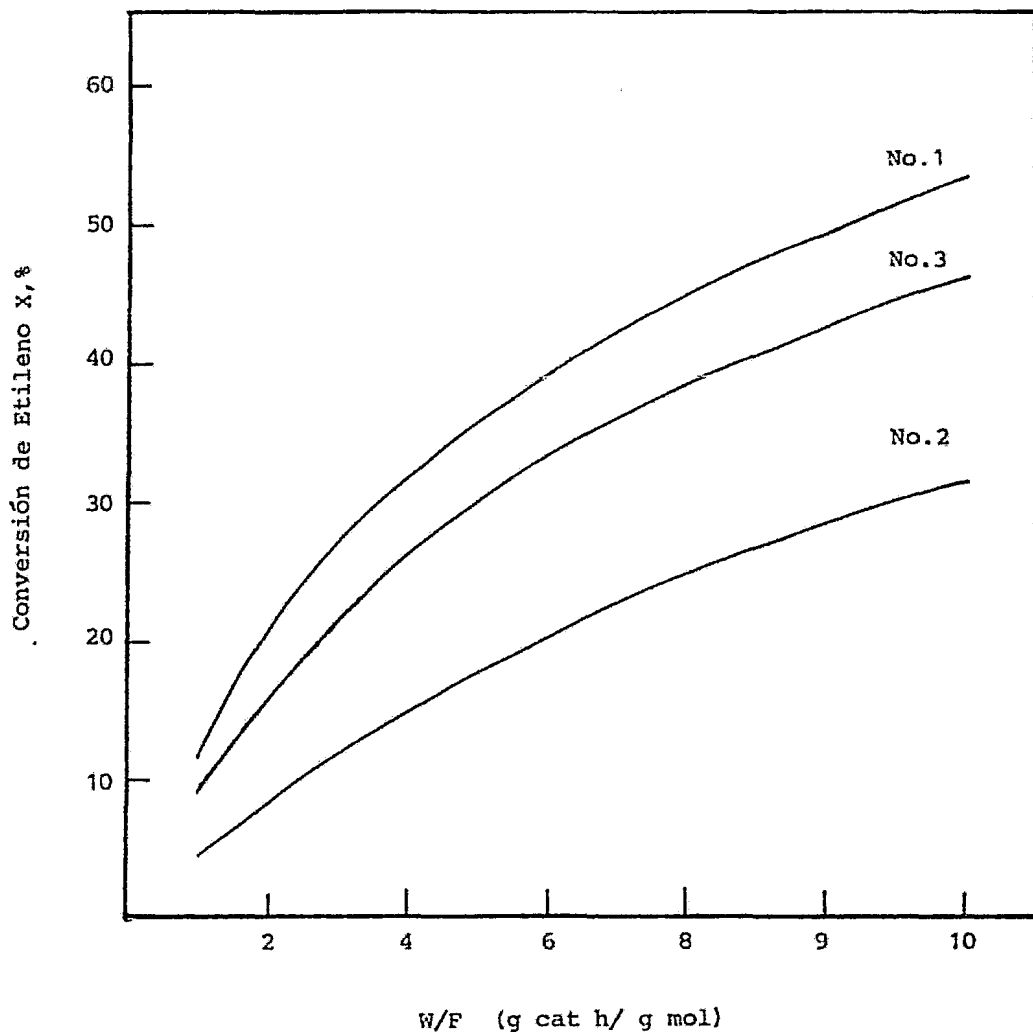


Fig. 4.1 Conversi3n total de Etileno vs. Tiempo de Residencia a $T = 280^{\circ}\text{C}$; $y_{\text{Et}^{\circ}} = 0.05$, para las tres muestras.

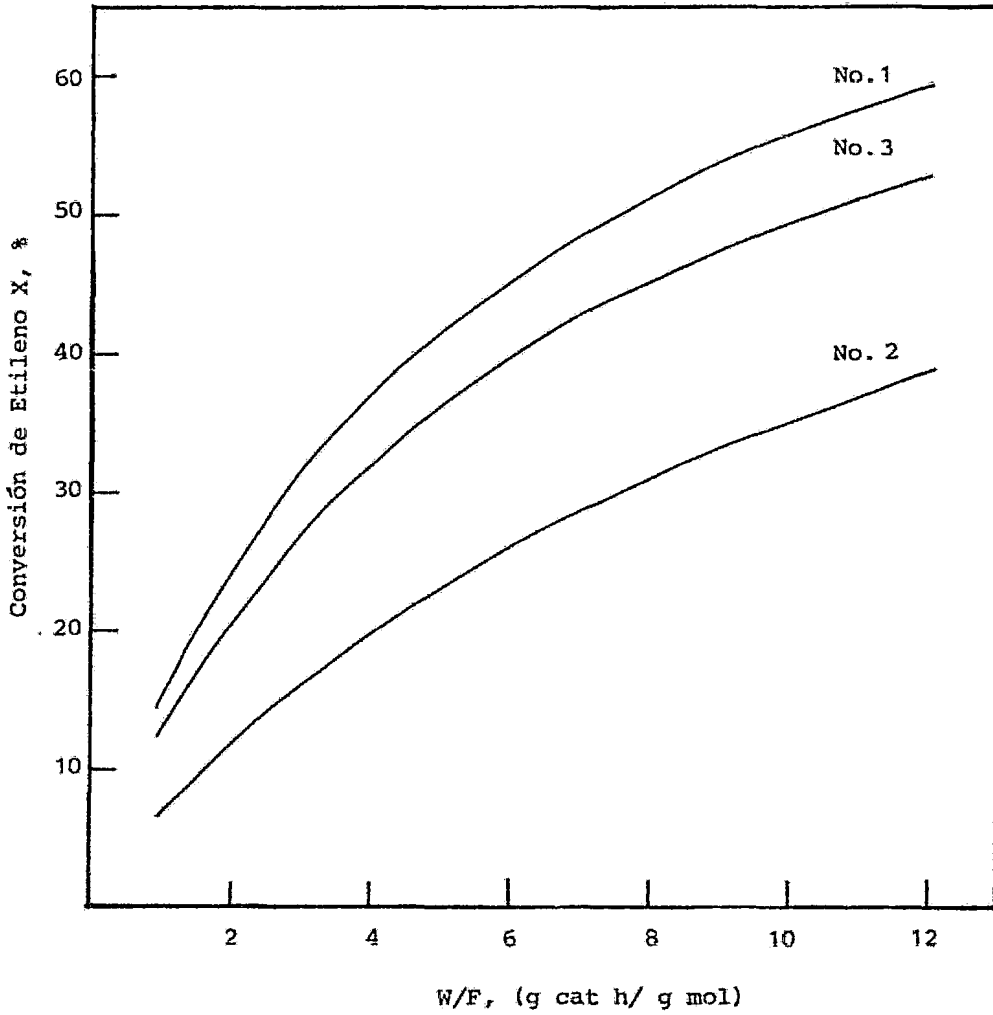


Fig. 4.2 Conversi3n Total de Etileno vs. Tiempo de residencia a $T = 290^{\circ}\text{C}$; $y_{\text{Et}0} = 0.05$, para las tres muestras.

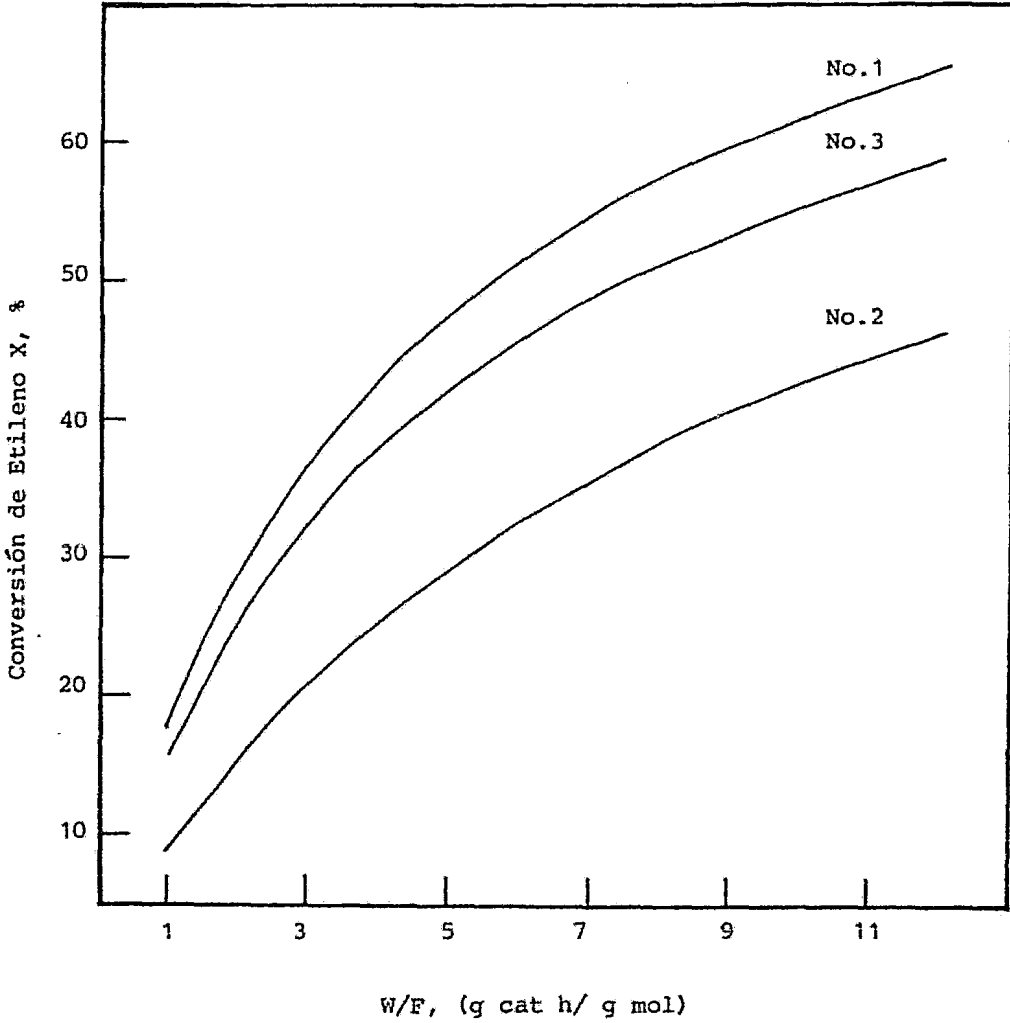


Fig. 4.3 Conversi3n Total de Etileno vs. Tiempo de Residencia a $T = 300^{\circ}\text{C}$; $y_{\text{Et}^0} = 0.05$, para las tres muestras.

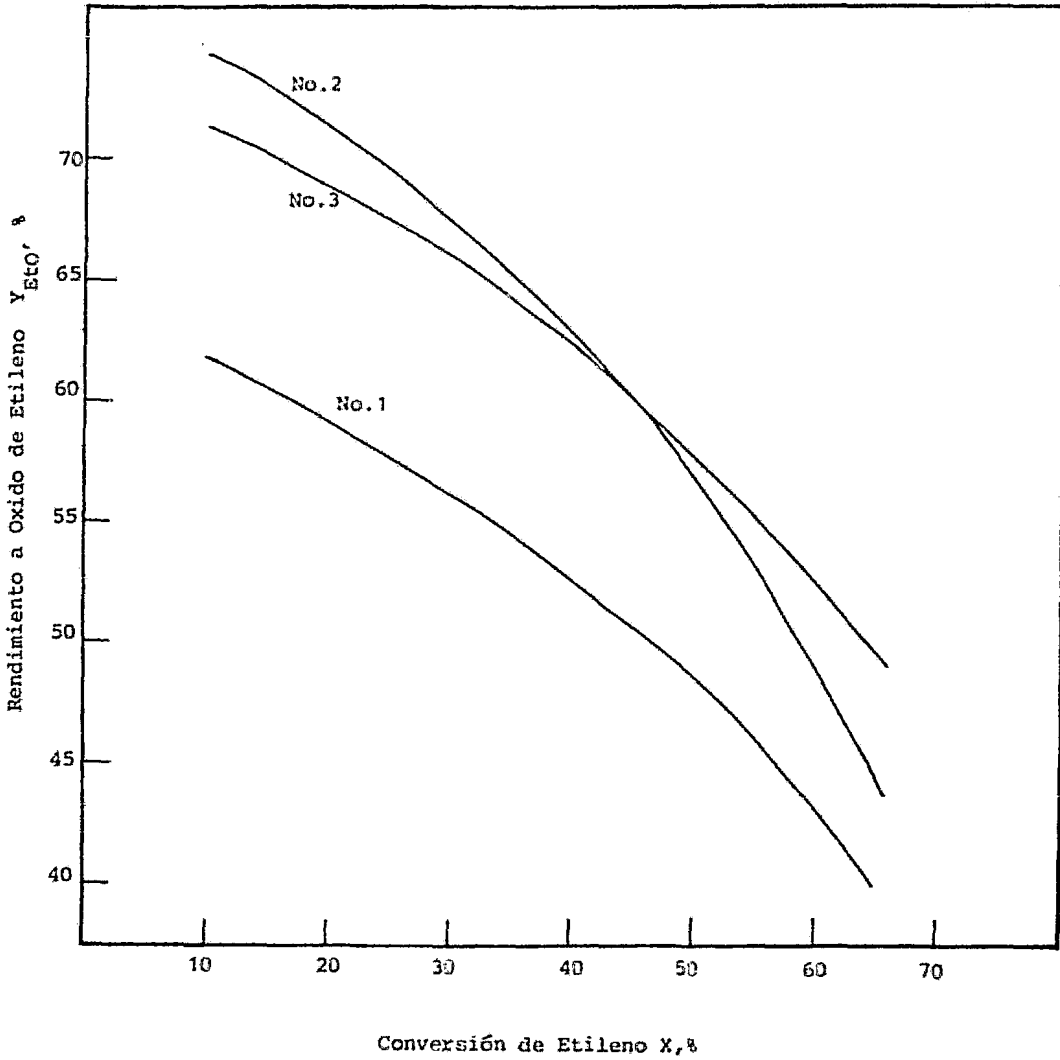


Fig. 4.4 Rendimiento hacia Oxido de Etileno vs. Conversi3n Total a Etileno
a $T = 280^{\circ}C$ $Y_{Et} = 0.05$

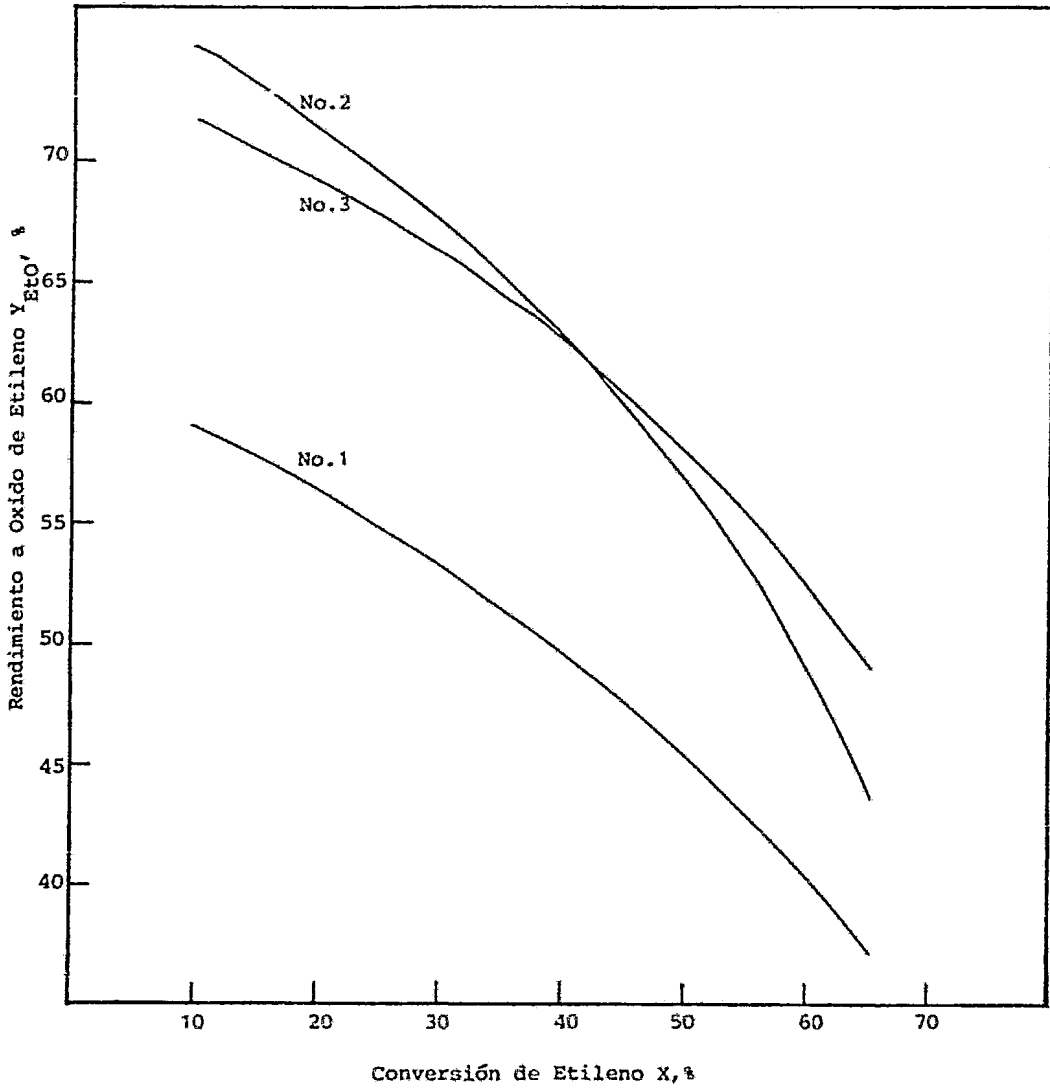


Fig. 4.5 Rendimiento hacia Oxido de Etileno vs. Conversi3n Total de Etileno
a $T = 290^{\circ}C$ $Y_{Et}^{\circ} = 0.05$

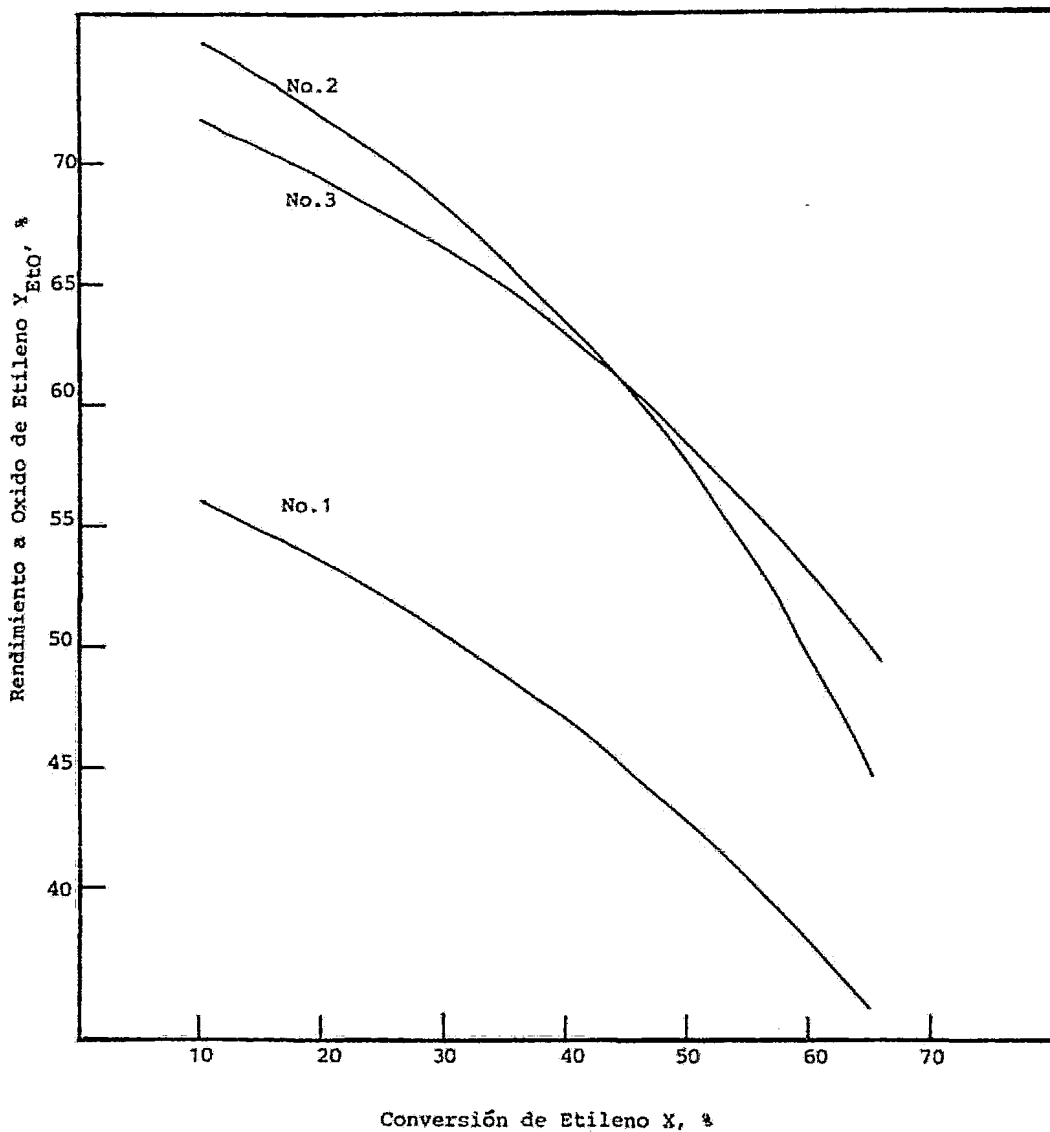


Fig. 4.6 Rendimiento hacia Oxido de Etileno vs. Conversi3n Total de Etileno
a $T = 300^{\circ}C$ $Y_{Et}^0 = 0.05$

La tabla 4.11 contiene la información de los parámetros cinéticos sin haber considerado la contribución de la reacción consecutiva (3.7) a la producción de CO₂.

TABLA 4.11

Muestra No. 1	
$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow[1/2 \text{ O}_2]{R_1} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow[3 \text{ O}_2]{R_2} 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
$k = 20.463 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$	$k = 114.033 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$
$E = 13.636 \text{ kcal/gmol}$	$E = 21.814 \text{ kcal/gmol}$
$n = 1.81$	$n = 1.07$
Muestra No. 2	
$k = 406.991 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$	$k = 23.943 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$
$E = 22.748 \text{ kcal/gmol}$	$E = 23.896 \text{ kcal/gmol}$
$n = 1.9$	$n = 0.67$
Muestra No. 3	
$k = 85.926 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$	$k = 13.413 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$
$E = 20.047 \text{ kcal/gmol}$	$E = 21.520 \text{ kcal/gmol}$
$n = 1.94$	$n = 1.12$

Ahora bien, tomando en cuenta la reacción 3.7 para la producción de CO₂ y empleando en la alimentación los flujos de óxido de etileno y oxígeno, tenemos para este sistema las ecuaciones 3.12 y 3.13, que empleando el procedimiento anteriormente descrito, se tienen los resultados en la tabla 4.12.

TABLA 4.12

$y_{EtO} \times 10^2$	$y_{CO_2} \times 10^2$	$y_{EtO} \times 10^2$	$W/F \times 10^2$ (gcat h/gmol)	$R_3 \times 10^4$ exp. (gmol/gcat h)	$R_3 \times 10^4$ calc. (gmol/gcat h)
$T = 280^\circ C$					
2.060	0.231	1.944	4.092	2.823	3.030
2.878	0.527	2.623	5.716	4.612	3.922
$T = 290^\circ C$					
2.060	0.304	1.907	4.092	3.679	3.772
2.877	0.552	2.602	5.716	4.829	4.953
4.928	1.306	4.275	9.791	6.667	7.616
$T = 300^\circ C$					
2.060	0.365	1.877	4.092	4.461	4.660
2.877	0.740	2.507	5.716	6.475	5.997
4.794	1.786	3.901	9.525	9.379	8.818

$k = 5143.043 \text{ h}^{-1}$

Error = 7.77%

$E = 14\,465.84 \text{ cal/gmol}$

$n = 0.872$

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos de la expresión de velocidad 3.13, se hizo el cálculo de las velocidades individuales R_3' para cada una de las corridas que se llevaron a efecto, empleando su fracción respectiva de y_{EtO} ; asimismo teniendo las R_3' se evaluaron las velocidades individuales R_1' y R_2' de acuerdo a las ecuaciones 3.15 y 3.17. Las tablas 4.13, 4.14 y 4.15, presentan dichos resultados.

TABLA 4.13

Muestra No. 1			
T = 280 ^o C R (gmol/gcat h)			
$y_{EtO} \times 10^2$	$R_3' \times 10^6$	$R_1' \times 10^4$	$R_2' \times 10^4$
0.132	28.995	7.168	7.510
0.096	21.765	3.248	10.572
0.254	51.334	6.996	13.867
0.570	103.846	14.038	9.591
0.656	117.314	14.123	13.763
0.886	152.414	16.954	13.896
0.989	167.942	18.189	18.070
T= 290 ^o C			
0.119	33.511	6.616	9.215
0.352	86.294	9.853	17.507
0.766	170.175	16.821	16.238
0.791	174.869	15.518	17.201
1.045	22.992	19.660	22.610

cont.,

TABLA 4.13

T = 300°C			
0.031	13.303	2.283	8.547
0.034	13.903	2.060	11.331
0.230	74.432	8.034	14.515
0.589	167.402	14.554	14.566

TABLA 4.14

Muestra No.2

T = 280°C

$y_{EtO} \times 10^2$	$R_3' \times 10^6$	$R_1' \times 10^4$	$R_2' \times 10^4$
0.008	2.705	0.577	2.413
0.227	46.606	7.006	2.884
0.197	41.162	5.291	3.784
0.312	61.526	7.105	2.754
0.387	74.127	7.891	5.578
0.738	130.090	12.210	4.909
1.238	204.240	20.102	5.667

T = 290°C

0.184	49.170	5.060	5.753
0.525	122.390	10.934	7.556
0.892	194.246	15.132	5.667
1.440	294.246	23.970	9.130

cont.,

TABLA 4.14

T= 300°C			
0.076	28.574	4.365	5.484
0.340	105.231	9.478	7.548
0.658	186.933	13.460	6.610
1.527	389.446	26.174	11.915

TABLA 4.15

Muestra No. 3			
T = 280°C			
$y_{EtO} \times 10^2$	$R_3' \times 10^6$	$R_1' \times 10^4$	$R_2' \times 10^4$
0.124	3.684	0.668	4.693
0.307	60.598	9.096	3.914
0.334	65.045	8.260	3.890
0.221	45.482	5.573	6.381
0.806	140.423	15.671	8.457
1.207	199.786	20.590	9.036
1.266	208.381	21.109	13.227

T = 290°C			
0.028	9.530	1.535	4.845
0.418	100.352	12.553	4.846
0.413	99.302	10.560	9.834
0.889	193.670	17.690	11.815
1.308	271.218	22.365	17.456

cont.,

TABLA 4.15

$T = 300^{\circ}\text{C}$			
0.074	27.884	4.080	6.010
0.337	104.257	9.932	8.327
0.530	154.591	13.795	11.698
0.930	252.486	18.975	14.445
1.088	289.824	18.220	17.040

De la tabla 4.16 a la 4.21 se tienen los resultados de las variables k , E y n para cada muestra, así como las velocidades calculadas con los parámetros cinéticos, y que mediante las gráficas de $R_{\text{exp.}}$ vs. $R_{\text{calc.}}$

que van de la figura 4.7 a la 4.12, correspondiendo a cada una de las tablas, se puede apreciar la desviación obtenida para la expresión de velocidad empleada.

TABLA 4.16

Muestra No. 1	$k = 11.250 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$	$n = 1.89$
$T = 280^{\circ}\text{C}$	$E = 15.000 \text{ kcal/gmol}$	Error = 24.7%
$R_1' \times 10^4$ experimental	$R_1' \times 10^4$ calculada	
7.168	2.935	
3.248	8.345	
6.996	8.134	
14.038	11.402	
14.123	12.373	
16.954	13.380	
18.189	19.195	

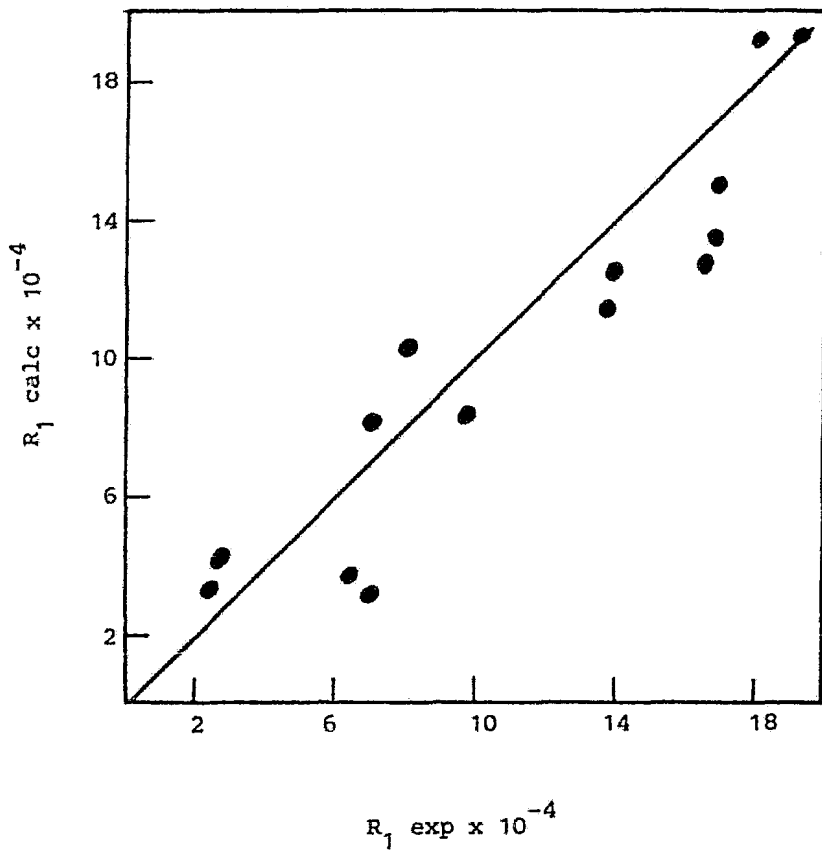


Fig. 4.7 Velocidad calculada vs. Velocidad experimental para la Muestra No.1

cont.,

TABLA No. 4.16

T = 290°C		
	6.616	3.624
	9.853	8.347
	16.821	12.774
	15.518	15.548
	19.660	19.470
T = 300°C		
	2.283	3.292
	2.606	4.030
	8.034	10.338
	14.554	15.420

TABLA 4.17

Muestra No. 1	$k = 24.256 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$	$n = 0.97$
T = 280°C	E = 22.000 kcal/gmol	Error = 13.7 %
$R_2' \times 10^4$ experimental	$R_2' \times 10^4$ calculada	
7.510	6.110	
10.572	10.472	
13.867	10.473	
9.591	12.300	
13.763	12.282	
13.896	13.357	
18.070	16.086	

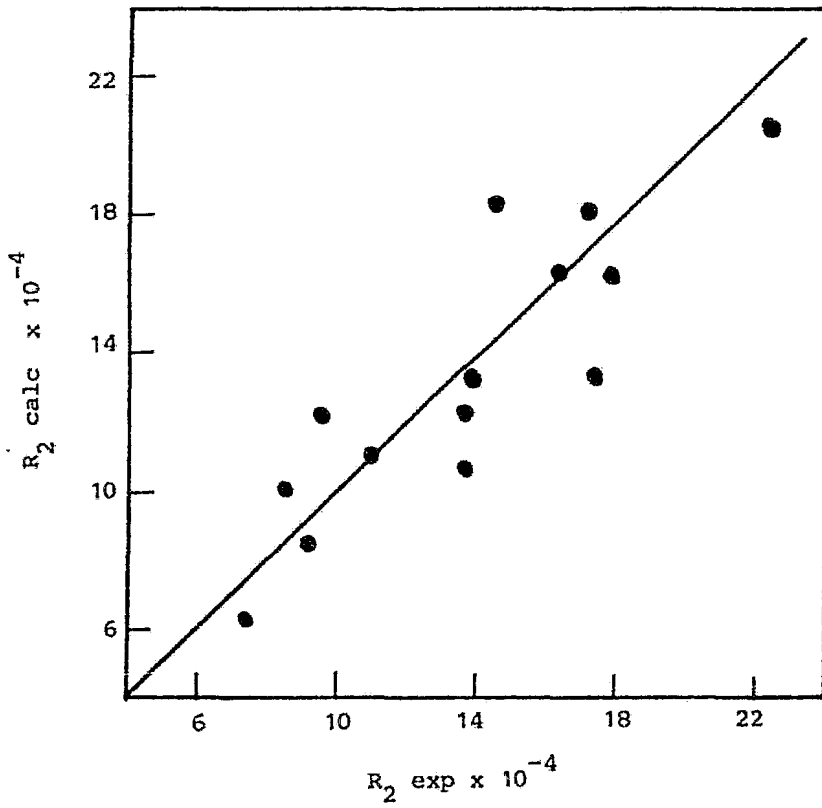


Fig. 4.8 Velocidad calculada vs. Velocidad experimental para la Muestra No.1

cont.,

TABLA 4.17

T = 290°C		
	9.215	8.586
	17.507	13.202
	16.238	16.432
	17.201	18.190
	22.610	20.426
T = 300°C		
	8.547	10.220
	11.331	11.343
	14.515	18.431
	14.566	22.654

TABLA No. 4.18

Muestra No. 2		
	$k = 34.443 \times 10^8 \text{ h}^{-1}$	$n = 1.98$
T = 280°C	E = 24.467 kcal/gmol	Error = 19 %
$R_1' \times 10^4$ experimental	$R_1' \times 10^4$ calculada	
0.577	0.956	
7.006	3.688	
5.291	5.091	
7.105	7.053	
7.891	9.287	
12.210	12.167	
20.102	17.460	

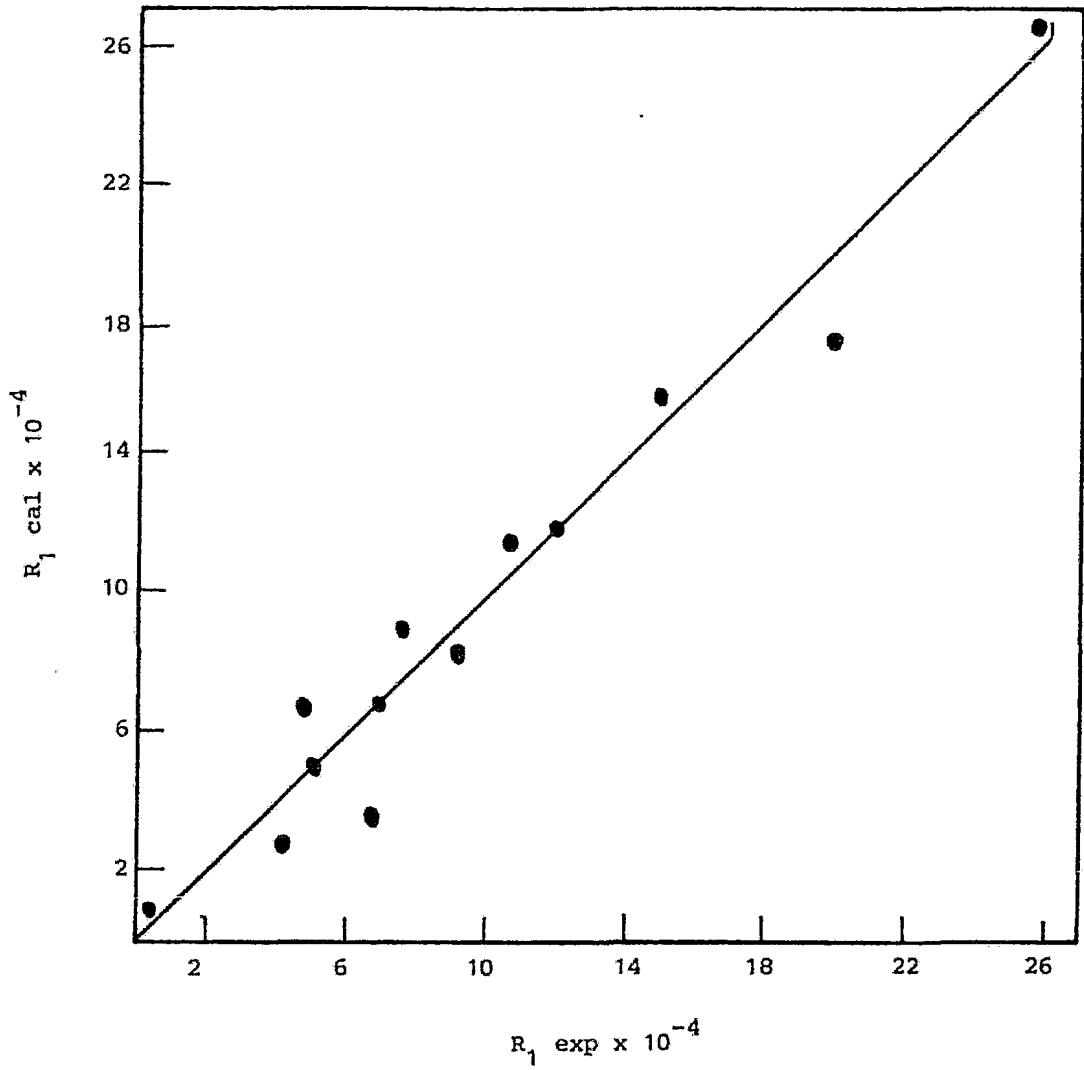


Fig. 4.9 Velocidad calculada vs. Velocidad experimental para la Muestra No.2

cont.,

Tabla 4.18

T = 290°C	
5.060	7.167
10.934	11.762
15.132	15.925
23.970	20.860
T = 300°C	
4.365	2.847
9.478	8.547
13.460	18.905
26.174	26.743

TABLA 4.19

Muestra No. 2	$k = 6.200 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$	$n = 0.60$
T = 280°C	$E = 23.396 \text{ kcal/gmol}$	Error = 12 %
$R_2' \times 10^4$ experimental	$R_2' \times 10^4$ calculada	
2.413	2.242	
2.884	3.365	
3.784	3.707	
2.754	4.088	
5.578	4.441	
4.909	4.817	
5.667	5.370	

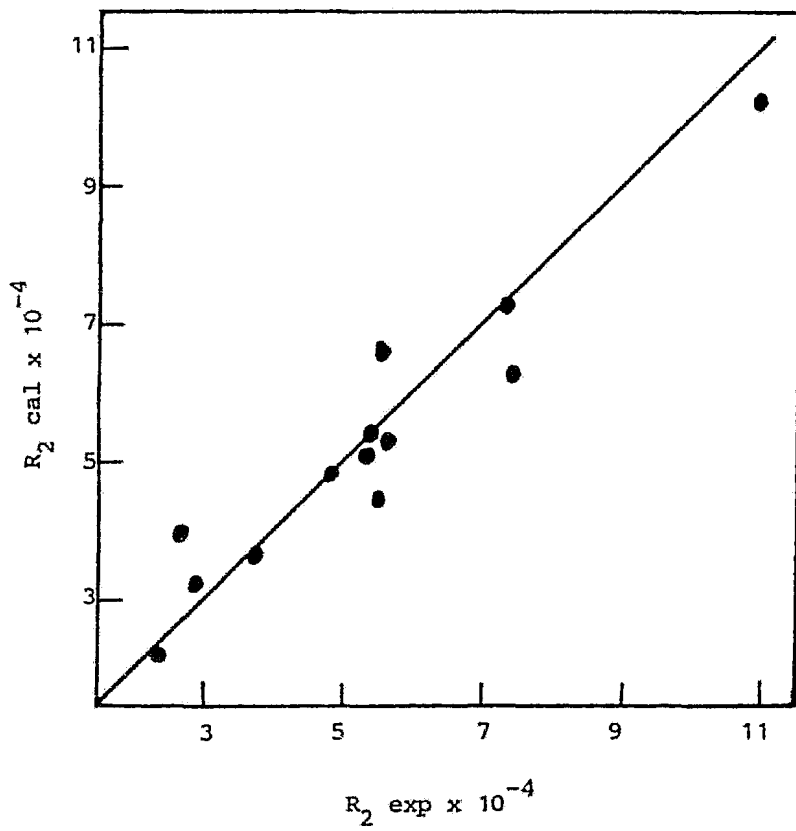


Fig. 4.10 Velocidad calculada vs. Velocidad experimental para la Muestra No.2

cont.,

TABLA 4.19

T = 290°C	
5.573	5.331
7.556	6.187
5.667	6.778
9.130	7.350
T = 300°C	
5.484	5.193
7.484	7.227
6.610	9.175
11.015	10.183

TABLA 4.20

Muestra No. 3		$k = 770.96 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$	$n = 2.0$
T = 280°C		$E = 21.912 \text{ kcal/gmol}$	Error = 25.4 %
$R_1' \times 10^4$ experimental	$R_1' \times 10^4$ calculada		
0.668	0.668		
9.096	6.330		
8.260	9.656		
5.573	9.969		
15.671	10.643		
20.590	11.765		
21.109	10.096		

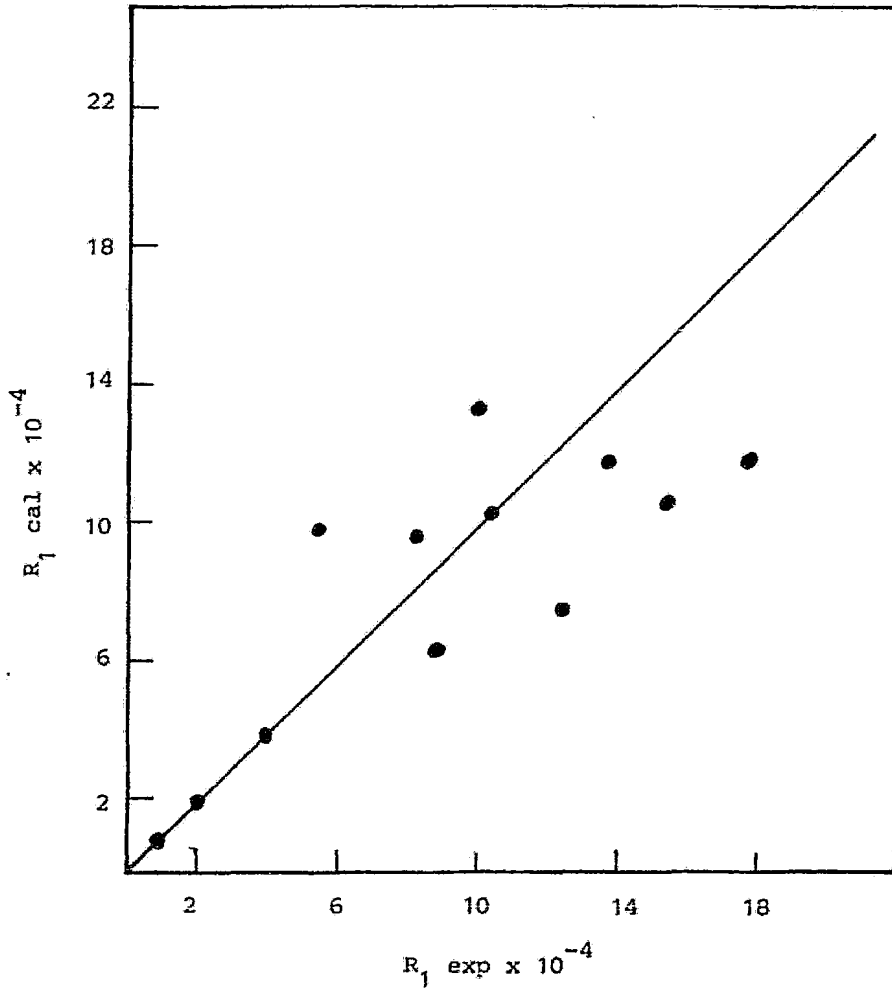


Fig. 4.11 Velocidad calculada vs. Velocidad experimental para la Muestra No,3

cont.,

TABLA 4.20

T = 290°C	
1.535	3.266
12.553	7.660
10.560	10.392
17.690	11.851
T = 300°C	
4.080	4.066
9.932	13.266
13.795	11.800
18.975	13.631
18.220	24.605

TABLA 4.21

Muestra No.3		$k = 6.748 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$	$n = 1.0$
T = 280°C		$E = 21.113 \text{ kcal/gmol}$	Error = 26 %
$R_2' \times 10^4$ experimental	$R_2' \times 10^4$ calculada		
4.693	3.715		
3.914	5.721		
3.890	7.066		
6.381	7.180		
8.457	7.418		
9.036	7.800		
13.227	7.225		

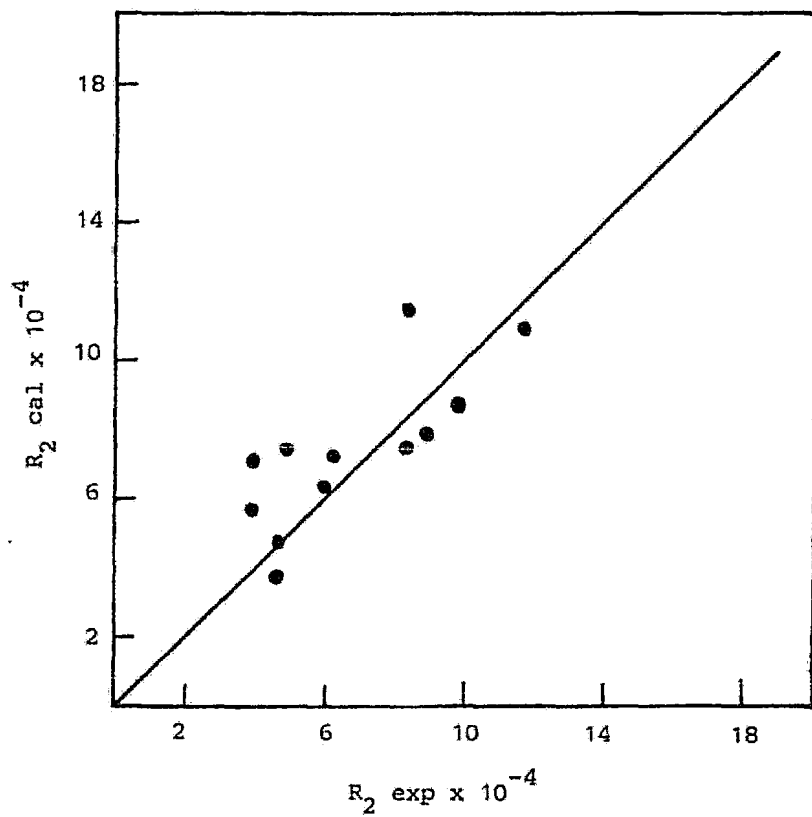


Fig. 4.12 Velocidad calculada vs. Velocidad experimental para la Muestra No.3

cont.,

TABLA 4.21

$T = 290^{\circ}\text{C}$

4.845	4.845
4.846	7.420
9.834	8.643
11.815	9.230

$T = 300^{\circ}\text{C}$

6.010	6.338
8.327	11.445
11.698	10.798
14.445	11.605
17.040	15.434

IV.1)- Discusión de resultados. A partir de los resultados obtenidos en el presente estudio, podemos establecer los siguientes hechos:

1.- Si definimos un coeficiente de distribución K_D con la relación $K_D = (Sr/Ag)_{cat} / (Sr/Ag)_{soln}$, y ésta es menor que 1, para los casos de la muestra No.2 y No.3 que se aprecian en la tabla 4.1 y que corresponde a una relación atómica de $(Sr/Ag)_{cat}$ de 1.97 y 6.88×10^{-3} respectivamente, nos indica que en el proceso de impregnación, la plata se adsorbe más fuertemente sobre el soporte de alfa-alúmina en relación al estroncio.

2.- En general, observamos que la máxima conversión a cualquier temperatura, se presenta en la muestra No.1, en una relación de (Sr/Ag) de cero, lo anterior nos quiere decir, que el modificador actúa inhibiendo la reacción de oxidación total del etileno hacia dióxido de carbono y agua, por lo tanto disminuye la conversión total de la reacción, esto se aprecia en las gráficas de conversión vs, W/F en las figs. 4.1, 4.2 y 4.3.

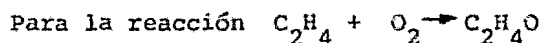
3.-Analizando las gráficas 4.4, 4.5 y 4.6 podemos ver, que para una relación diferente de cero la selectividad aumenta, lo cual nos indica que la presencia del modificador hace selectiva la reacción de oxidación del etileno y observamos que a conversiones mayores la muestra No.3 es la que presenta la más alta selectividad.

4.- Visto lo anterior, podemos decir que al existir el estroncio dentro de la formulación del catalizador, modifica a éste disminuyendo el número de centros activos adyacentes necesarios para la adsorción disociativa de oxígeno, que nos llevaría a la oxidación total del etileno.

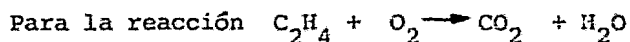
5.- Comparando las velocidades de reacción para cada muestra, las cuales se encuentran en las tablas 4.8, 4.9 y 4.10, podemos observar que la

muestra No. 1 para una relación atómica Sr/Ag de cero, presenta las velocidades de reacción más altas y la muestra No.2 para una relación Sr/Ag_{cat} de 1.87×10^{-3} contiene las velocidades más bajas, por lo que podemos decir que la muestra No.1 contiene el catalizador más activo por tener las velocidades de reacción más altas, lo cual se justifica, ya que esta misma muestra es la que nos ha representado la mayor conversión.

6.- Haciendo un análisis de los parámetros cinéticos de la tabla 4.11 con respecto a los obtenidos de la tabla 4.16 a la 4.21, encontramos las siguientes variaciones porcentuales al poner en consideración la reacción consecutiva:



	Muestra No.1	Muestra No.2	Muestra NO.3
ΔE	10.0%	7.5%	9.3%
$\Delta \ln k$	14.0	10.7	12.0
Δn	4.4	4.2	3.0



	Muestra No.1	Muestra No.2	Muestra No.3
ΔE	0.85%	2.1%	1.9%
$\Delta \ln k$	3.34	7.8	4.1
Δn	9.34	10.4	10.7

A partir de las variaciones observadas, podemos decir, que para el caso de la reacción de epoxidación, el parámetro que se ve más afectado al tomar en consideración la reacción consecutiva es el factor de frecuencia, y vemos que la relación de Sr/Ag que contribuye más a ésta variación de los parámetros cinéticos corresponde a la muestra No.1, en

una relación atómica de cero; por lo que concluimos que la presencia del modificador , interviene en la reacción disminuyendo la variación de los parámetros al querer tomar en consideración la reacción consecutiva.

Ahora bien vemos que para la reacción de oxidación total el parámetro más afectado es el orden de reacción , y a diferencia de la reacción de epoxidación , vemos que la máxima variación de los parámetros no es observada para una sola relación de Sr/Ag , lo cual quiere decir, que dependiendo de la relación obtenida se va a ver más afectado un parámetro con respecto a otro.

7.- Haciendo un análisis de sensibilidad, nos podemos dar cuenta de que significa la variación de los parámetros cinéticos en la velocidad de reacción, asimismo , podemos determinar cual de estos parámetros es el que contribuye en mayor medida a un cambio de velocidad de reacción.

Análisis de sensibilidad:

teniendo la expresión $R = k e^{-(E/RT)} P_{C_2H_4}^n$

y $\ln k = 18:$

$k_o = 65.66 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$

$E_o = 20,000 \text{ cal/gmol}$

$n_o = 1.5$

$T_o = 280 \text{ }^\circ\text{C}$

$R_o = 2.6 \times 10^{-3}$

$P_{C_2H_4} = 0.02$

Considerando un 10% de variación para los parámetros tenemos:

k	R_s
72.22×10^6	$R_o (1.1)$
59.09×10^6	$R_o (0.9)$

E	R_s
22,000	$R_o (0.16)$
18,000	$R_o (6.1)$
n	R_s
1.65	$R_o (0.56)$
1.35	$R_o (1.8)$

De acuerdo a lo anterior, podemos apreciar en que forma afecta una variación de un 10%, y encontramos que la energía de activación es la variable que modifica más a la velocidad de reacción.

8.- En general las velocidades de reacción no presentaron una - variación mayor de un 10% por la contribución de la reacción consecutiva lo cual se aprecia en las tablas 4.8, 4.9 y 4.10 con respecto a las tablas 4.13, 4.14 y 4.15, en donde se encuentran las velocidades de reacción sin considerar la reacción consecutiva.

9.- Al hacer una diferenciación de acuerdo a la relación atómica , encontramos que la relación que presenta la mayor variación es para Sr/Ag de cero, por lo que concluimos que el modificador hace la reacción consecutiva cada vez más despreciable.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Desde el punto de vista industrial, la importancia de la reacción de oxidación catalítica del etileno radica en que, hasta la fecha, es el -- proceso más económico para producir óxido de etileno. A escala mundial, el 50% del óxido de etileno se destina a la producción de etilenglicol.

A la fecha, se fabrican en México alrededor de 100,000 toneladas al año de óxido de etileno, y todo el catalizador requerido es importado.

De acuerdo al capítulo anterior, observamos que la relación atómica Sr/Ag ejerce una influencia importante sobre las propiedades catalíticas. Así, tenemos los siguientes puntos de vista:

1).-En el proceso de impregnación del soporte (γ -Al₂O₃), con la solución conteniendo compuestos de Ag y Sr, el equilibrio termodinámico -- que se establece entre la fase adsorbida y la solución, es tal que:

$$(Sr/Ag)_{cat} \ll (Sr/Ag)_{soln}$$

2).-Los valores de selectividad encontrados en este estudio indican que la muestra No2 para una relación de Sr/Ag_{cat} de 1.87×10^{-3} , puede producir buenos rendimientos a nivel comercial, ya que los catalizadores comerciales más comunes muestran generalmente rendimientos de óxido de etileno entre 65 - 70%.

3).-El estroncio actúa como modificador en el catalizador, disminuyendo el número de centros activos adyacentes necesarios para la adsorción disociativa de oxígeno, el cual nos llevaría a la oxidación total del etileno.

4).- La actividad catalítica es una función relativamente más sensible a la temperatura, que lo que mostró ser el rendimiento hacia óxido de etileno como se puede apreciar en las Figs. 4.4, 4.5 y 4.6, a diferentes temperaturas.

5).- Hemos visto que para la relación Sr/Ag de cero, que corresponde a la muestra No.1, se tienen los valores más altos para la velocidad de reacción, por lo que nos representa el catalizador más activo, lo cual se justifica, ya que para ésta muestra se obtuvieron las mayores conversiones.

6).- Al hacer una comparación de los parámetros cinéticos considerando la reacción consecutiva, se apreció que las variables no se ven afectadas por la contribución de la reacción, por lo cual se concluye que es despreciable.

7).- En la tabla 4.11 donde se tiene el resumen de los parámetros cinéticos, vemos que la relación Sr/Ag de cero tiene la menor energía de activación, lo que significa que la reacción se producirá más fácilmente en relación a las otras muestras.

Las etapas siguientes del proyecto de investigación, para obtener una formulación que llegue a ser comercialmente competente deberán centrarse en estudiar el efecto de las variables sobre las propiedades catalíticas, como: la concentración de la plata en la solución de impregnación, compuesto a través del cual se introduce el elemento modificador en la formulación del catalizador, proceso de activación (tratamiento térmico y/o reducción), condiciones de operación.

Posteriormente, reproducir a escala piloto los resultados de laboratorio y determinar si las propiedades catalíticas se conservan.

Para obtener información acerca de la superficie del catalizador se podrían hacer estudios de Adsorción y Desorción, Difracción de electrones de baja energía (LEED), Espectrometría, esto con el fin de obtener datos a nivel microscópico y tener una información más completa sobre el mecanismo de la reacción.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Alfani, F., and Carberry, J.J. ; Chim. Ind. (Milan) 52 , 1192 (1970)
- 2) Ayame, A., Dano, H., Tanazuka, T., and Baba, H.; Bull. Jpn. Pet. Inst., 15 (2), 150 (1973)
- 3) Benton, A.F.; "Kinetics of Reaction and Adsorption in the System Silver-Oxygen", Journal of the American Chemical Society, 56 , 225 (1934)
- 4) Benton , A.F.; Ibid. 56 , 501 (1934)
- 5) Belaya, A.A., and Rubanik Ya. M.; "The Effect of the Conditions Used in the Preparation of Silver on its Specific Activity in the Catalytic Oxidation of Ethylene"; Kinetic Catalytic, 3 , 171 (1962)
- 6) Bradshaw, A.M., Engelhardt, A., and Menzel, D.; Berichte der Bunsenges Physical Chemistry, 76 , 500 (1972)
- 7) Carberry, J.J., Kuczynski, G.C., and Martínez, E.; "on the Influence of gamma Irradiation Upon Catalytic Selectivity- I. Oxidation of Ethylene over Supported Silver"; Journal of Catalysis, 26 , 247(1972)
- 8) Clarkson, R.B., and Cirillo, A.; Journal of Catalysis, 33 , 392(1974)
- 9) Carter, J.L., Yates, D.J., Lucchisi, C., Elliot, D.J., and Kevorkian, V.; Journal Physical Chemistry, 70 , 1126 (1966)
- 10) Czanderna, A.W.; Journal of Physical Chemistry, 70 , 2120 (1966)
- 11) Czanderna, A.W.; Journal Colloid Interface Sci., 24 , 500 (1967)
- 12) Czanderna, A.W.; " The Adsorption of Oxygen on Silver", Journal of Physical Chemistry, 68 , 2765 (1964)
- 13) Dettwiler, R.H., Baker, A., and Richarz, W.; Helv. Chim. Acta, 62 , 1680 (1979)
- 14) Dixon, J.K., and Longfield, J.E.; Catalysis, 7 , (P.H. Emmett, ed) Reinhold, N.Y., 248 (1960)

- 15) Engelhardt, H.A., and Menzel, D.; Surf. Sci., 57 , 59 (1976)
- 16) Fognani, F., and Montarnal, R.; Rev. Inst. Fr. Pet., 14 , 191 (1959)
- 17) Force, E.L., and Bell, A.T.; "The effects of Dichloroethane Moderation on the Adsorbed species Present During the Oxidation of Ethylene Over Silver", Journal of Catalysis, 44 , 175 (1976)
- 18) Force, E.L., and Bell, A.T.; Journal of Catalysis, 40 , 356 (1975)
- 19) Forzatti, P., Martínez, E., Kuceynski, G.C., and Carberry, J.J.; "Influence of alfa-Irradiation Upon Catalytic Selectivity. II The Role of Ca in the Ag Catalysed Oxidation of Ethylene"; Journal of Catalysis, 28 , 56 (1971)
- 20) Forzatti, P., Klimasara, A., Kuczynsky, G.C., and Carberry, J.J.; Journal of Catalysis, 29 , 169 (1973)
- 21) Harriot, P.; "The Oxidation of Ethylene Using Silver on Different Supports"; Journal of Catalysis, 28 , 56 (1971)
- 22) Herzog, W.; "Mechanism of the Oxidation of Ethylene on Silver Catalyst"; Translated from Berichte der Busenges, 74 , 216 (1970)
- 23) Herrera, N.R.; "Oxidación Catalítica de Etileno con Oxígeno en presencia de Catalizadores Preparados a base de Plata Soportada en Alfa-Alumina y Modificados con Calcio". Tesis U.N.A.M. (1982)
- 24) Imre, V.L.; "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Carbon Monoxide on Silver as Catalyst", Translated from Berichte der Busenges, 72 , 863 (1968)
- 25) Ide, T., Tagabi, T.; "Isomerization and Decomposition of Ethylene Oxide on Silver Catalyst", Nippon Kagaku Zasshi, 86 , 1249 (1965)
- 26) Jansen, M.P., Moolhugsen, J., and Sachtler, W.M.; Surf. Sci., 33 , 625 (1972)
- 27) Joyner, R.W., and Roberts, M.W.; Chem. Phys. Lett., 60 , 459 (1979)

- 28) Kabayashi, M., Yamamoto, M., and Kobayashi, H; Proc. 6th Int. Congr. Catal., 1 , 336 (1976)
- 29) Kenson, R.E., Lapkim, M.; "Kinetics and Mechanism of Ethylene and Ethylene Oxide on a Silver Catalyst", Journal of Physical Chemistry, 74 , 1493 (1970)
- 30) Kilty, P.A., and Sachtler, M.H.; "The Mechanism of the Selective Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide", Cat. Rev. Sci. Eng., 10 , 1 (1974)
- 31) Kilty, P.A., and Rol, N.C.; Proc. 5th International Congress of Catalysis, 2 , 929 (1973)
- 32) Klugherz, P.D., and Harriot, P.; AIChE J , 17 , 856 (1971)
- 33) Klugherz, P.D., and Harriot, P.; "The Oxidation of Ethylene Using Silver on Different Supports", Journal of Catalysis, 21 , 56 (1971)
- 34) Kurilenko, A.I.; Kul'kova, N.V., Rybakowa, N.A., and Temkin, M.I.; "The Kinetics of Catalytic Oxidation of Ethylene", Translate from Kinetika Kataliz, 3 , 208-213, (1962)
- 35) Kripylo, P. et al; Chemical Technology, 31 , 82 (1979)
- 36) Lehner, S.; U.S. Patent, 1, 995,991 (1935)
- 37) Levy, A.; "The Accuracy of the Bubble Meter Method for Gas Flow Measurement", 41 , 449 (1964)
- 38) Marcinkovsky, A.E., and Berty, J.M.; "Ethylene Adsorption on Oxygenated Silver: Evidence for Two Types of Chemisorbed Oxygen", Journal Catalysis, 29 , 494 (1973)
- 39) Margolis, L.; "Catalytic Oxidation of Hydrocarbons", Advances in Catalysis, 14 , 429 (1963)
- 40) Margolis, L., Enikeev, E., Isaev, O., and Kusherov, M.; Kinet. Catal., 3 , 153 (1962)
- 41) Meisenheimer, R.G., Wilson, J.N.; "Oxygen Adsorption and Exchange on Silver Catalysts", 2nd, Int. Congr. Surface Activity, 2 , 299 (1957)

- 42) Metcalf, P.L., and Harriot, P.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 11 ,
478 (1972)
- 43) Mikami, J., Satch, S., and Kabayashi,; "Studies on the Catalytic Oxida-
tion of Ethylene by Means of the Pulse Technique", Journal of Catalysis,
18 , 265 (1970)
- 44) Mora Vallejo, R.; "Effects of gamma and x-Irradiation Upon Activity and
Selectivity of a Supported Silver Catalyst in Oxidation of Ethylene and
Carbon Monoxide", Notre Dame, I.N. (1975)
- 45) Moss, R.L., and Thomas D.H.; Journal Catalysis, 8 , 151 (1967)
- 46) Muller, K.; Z.Phys, 195 (1966) (English Abstract)
- 47) Murray, K.; Aust. J. Sci. Res., A-3 ,433 (1950)
- 48) Orzechovski, A., and MacCormak, K.E.; Canadian Journal of Chemistry, 32 ,
415,443 (1954)
- 49) Ostrovskii, V.E., Kul'kova, N.V., Kharson, V.M., and Temkin, M.I.; "Kine-
tics of the Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide on Silver Catalyst --
Promoted by Selenium ", Translated from Kinetika i Kataliz, 5 , 469 (1964)
- 50) Riassian, M., Trimm, D.L., and Williams, P.M.; "The Catalytic Activity of
Supported Silver for the Oxidation of Ethylene. Activity Patterns of Dif-
ferents Supports", Journal of Catalysis, 46 , 82 (1977)
- 51) Riassian, M., Trim, D.L., and William, P.M.; J. Chem. Soc., Faraday Trans.
1 , 72 , 925 (1976)
- 52) Rovida, G., Pratesi, F., and Ferroni, E.; "Interaction of Dichloroethane
and Oxygen with the Silver Surface", Journal of Catalysis, 41 , 140 (1976)
- 53) Sato, N., and Seo, M.; Journal of Catalysis, 24 , 224 (1972)
- 54) Sato, N., and Seo, M.; Nature (London) , 216, 361 (1967)
- 55) Smeltzer, V.W., Tollefon, E.L; Canadian Journal of Chemistry, 34 , 1046(1956)

- 56) Spath, H.T., and Torkar, K.; "The Mechanism of the Action of Alkaline Earth Compounds as Additives to Silver Catalysts in the Direct Oxidations of Ethylene", Journal of Catalysis, 26 ,163 (1972)
- 57) Spath, H.T., Tomazic, G.S., Wurm, H., and Torkar, K.; "The Mechanism of the Action of BaO₂ and BaCO₃ as Additives to Silver Catalysts in the Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide", Journal of Catalysis, 26 , 18 (1972)
- 58) Spath, H.T., Mayer, K. Torkar; "Photoelectric Work Functions of Silver Catalysts and Silver Catalysts Modified by Addition of Alkaline Earth Compounds", Journal of Catalysis, 35 , 100(1974)
- 59) Tajbl, D.G., Simmons, J.B., and Carberry, J.J.; Industrial and Engineering Chemistry (Fundamentals), 3 , 171 (1966)
- 60) Twigg, G.H.; "The Catalytic Oxidation of Ethylene", Transactions of the Faraday Society, 42 , 284-291 (1946)
- 61) Twigg, G.H.; "The Mechanism of the Catalytic Oxidation of Ethylene", Proceeding of the Royal Society, A-188, 92 (1946)
- 62) Ugo, R.; Relations entre Catalyse Homogene et Catalyse Hétérogene(Colloques Internationaux du CNRS no. 281), Lyon, 1977
- 63) Verma, A., and Kaliaguine, S.; Journal of Catalysis, 30 , 430 (1973)
- 64) Voge, H.H., and Adams, C.R.; "Catalytic Oxidations of Olefins", Advances in Catalysis, 17 , 151-221 (1967)
- 65) Wan Shen-Wu; Industrial and Engineering Chemistry, 45 , 234 (1953)
- 66) Wilson, J.N., Voge, H.H., Stevenson, D.P., Smith, A.E., and Atkins L.T.; Journal Physical Chemistry, 63 , 463 (1959)
- 67) Woodward, J.W., Lindgren, R.G., and Corcoran W.H.; Journal of Catalysis, 25 , 292 (1972)
- 68) Wu, J.C., and Harriot, P.; Journal of Catalysis, 39 , 395 (1975)

N O M E N C L A T U R A

X_{Et}	Conversión Total de Etileno
E	Energía de Activación, Kcal/g mol
k	Factor Pre-exponencial de Arrhenius, g mol/g cat h atm
F	Flujo Molar Total, g mol/h
Y_{CO_2}	Fracción mol de Dióxido de Carbono
Y_{Et^*}	Fracción mol de Etileno en la Alimentación
Y_{Et}	Fracción mol de Etileno en Productos
Y_{EtO}	Fracción Mol de Oxido de Etileno
W	Masa de Catalizador, g
n	Orden de reacción
Y_{EtO}	Rendimiento de Oxido de Etileno
T	Temperatura del reactor, °C
R_1	Velocidad de Formación de Oxido de Etileno, g mol/h g cat
R_2	Velocidad de Formación de Dióxido de Carbono, g mol/h g cat
R_3	Reacción Consecutiva para la Formación de Dióxido de Carbono, g mol/h g cat
R'	Velocidad de Reacción Individual, gmol/h g cat