

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

00579  
1  
2ej

**OXIDACION CATALITICA DE ETILENO  
CON OXIGENO, EN PRESENCIA DE  
CATALIZADORES PREPARADOS A BASE  
DE PLATA SOPORTADA EN  
ALFA-ALUMINA Y MODIFICADOS  
CON CALCIO**

TRABAJO QUE SE ENVIA A LA DIVISION DE  
ESTUDIOS DE POSTGRADO DE LA FACULTAD  
DE QUIMICA DE LA U.N.A.M., CON VISTAS A  
OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
EN INGENIERIA QUIMICA

**RAFAEL HERRERA NAJERA**  
Ingeniero Químico

Director de Tesis  
**Dr. RODOLFO MORA VALLEJO**

00579  
1983

MEXICO  
1983

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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

	Pág.
RECONOCIMIENTO. . . . .	7
RESUMEN . . . . .	9
I. - INTRODUCCION Y OBJETIVOS	
I.1 - Introducción . . . . .	13
I.2 - Objetivos. . . . .	16
II. - REVISION BIBLIOGRAFICA	
II.1 - Esquema de Reacciones. . . . .	18
II.2 - Interacción entre Oxígeno y Plata. . . . .	21
II.3 - Oxidación de Etileno . . . . .	31
III. - EQUIPO Y MATERIALES	
III.1 - Equipo . . . . .	43
III.2 - Materiales . . . . .	47
IV. - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
Procedimiento Experimental . . . . .	51
V. - MANEJO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	
Manejo de los Resultados Experi- mentales. . . . .	57
Figura V.1 . . . . .	61
VI. - PRESENTACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS	
Presentación y Discusión de los Resultados. . . . .	63
Tablas VI.1 a VI.4 . . . . .	70-73
Figuras VI.1 a VI.13 . . . . .	74-86

<b>VII. - CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	
<b>Conclusiones y Recomendaciones . . .</b>	<b>88</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>93</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	
<b>Nomenclatura . . . . .</b>	<b>100</b>
<b>APENDICE</b>	
<b>TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y     CALCULADOS</b>	
<b>A.1 - Lista de Resultados. . . . .</b>	<b>103</b>
<b>A.2 - Ejemplo de los Cálculos. . . . .</b>	<b>112</b>

## RESUMEN

A continuación, se describe el trabajo realizado acerca de la oxidación catalítica de etileno con oxígeno en presencia de catalizadores preparados a base de plata soportada en alfa-alúmina y modificados intencionalmente con calcio o bario.

El objetivo principal fue investigar el efecto modificador que tiene la relación atómica calcio/plata sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores preparados en el laboratorio.

Mediante este procedimiento, se caracterizó a cada uno de los catalizadores a través de la conversión total de etileno y del rendimiento hacia óxido de etileno que mostraron tener cada uno de ellos, cuando se les hizo trabajar bajo condiciones de operación bien definidas.

Se utilizó un reactor agitado, diseñado por Carberry y Tajbl (7), que fue operado en forma continua y bajo las siguientes condiciones: temperatura, 280°C; presión atmosférica, 586 mmHg; composición de la alimentación al reactor, 2% mol de etileno y 98% mol de oxígeno; el tiempo de residencia fue ajustado a diferentes valores, controlando el gasto volumétrico de la alimentación al reactor.

Con objeto de tener un punto de referencia, se estudió el comportamiento de una muestra de catalizador

comercial bajo las mismas condiciones de operación en las que fueron probados los diferentes catalizadores -- preparados en el laboratorio.

El análisis de las corrientes de alimentación y de salida de reactor se hizo mediante cromatografía de gases, cuantificándose únicamente etileno y dióxido de carbono.

El análisis del contenido de calcio y plata -- en las muestras de catalizador se hizo por absorción -- atómica.

Se tomaron fotografías de algunas muestras con un microscopio electrónico de barrido (SEM), en las que se puede ver que los cristales de plata se encuentran predominantemente en una estructura CPH (closed packed hexagonal), notándose también la presencia de algunos tetraedros. El tamaño aproximado de los cristales es de 20-80 Å. Los patrones de difracción correspondientes, son típicos de plata.

En base a los resultados obtenidos se pueden hacer las siguientes observaciones:

i) El soporte utilizado (alfa-alúmina, de Norton) -- contiene calcio como impureza. En un lote, al cual no se introdujo ningún compuesto de calcio, se le hizo un análisis de absorción atómica, habiéndose detectado la presencia de calcio en una proporción de 100 pp.

ii) La relación atómica calcio/plata fue siempre menor en el catalizador que en la solución de impregnación.

Esto hace suponer que la plata se adsorbe preferentemente sobre el soporte, en relación al calcio.

iii) La actividad catalítica representada por la conversión total de etileno, varía en relación inversa a como lo hace el rendimiento hacia óxido de etileno, ambas -- con respecto a la relación atómica calcio/plata. La observación anterior viene de comparar las curvas de conversión total de etileno vs. relación atómica calcio/plata (figuras VI.8 y VI.10) con las curvas de rendimiento hacia óxido de etileno (figuras VI.9 y VI.11) -- vs. relación atómica calcio/plata; en ellas puede verse la dependencia antes mencionada; incluso, se observa claramente la correspondencia entre los puntos máximos de las primeras con los mínimos de las segundas.

iv) La actividad catalítica es una función relativamente más sensible a la temperatura de activación, que lo que mostró ser el rendimiento hacia óxido de etileno como se puede ver en la figura VI.13. Se ensayaron -- tres temperaturas de activación: 250, 350 y 450°C.

En conclusión, se puede afirmar que existe una relación estrecha entre las propiedades catalíticas del catalizador y su formulación e historia. Asimismo, al menos en las condiciones bajo las cuales fueron probados, los catalizadores números 6 y 7 demostraron que -- pueden competir exitosamente con el catalizador comercial.

**I. - INTRODUCCION Y OBJETIVOS**

## I.1 - INTRODUCCION

La oxidación catalítica de etileno con aire u oxígeno en presencia de plata, tiene como productos principales: óxido de etileno, dióxido de carbono y agua (30, 31, 50). Y es principalmente el tipo de catalizador utilizado lo que determina la producción selectiva de alguno de estos compuestos (30, 46, 47, 55).

Desde el punto de vista industrial, la importancia de esta reacción radica en que, hasta la fecha, es el proceso más económico para producir óxido de etileno (8, 38, 45, 57). A escala mundial, el 50% del óxido de etileno se destina a la producción de etilenglicol. No obstante que se conocen varios procesos para la preparación de este último compuesto, se estima (57) que el proceso a través de óxido de etileno seguirá -- siendo el más económico por mucho tiempo. Esto justifica los esfuerzos que se hacen para mejorar la producción de óxido de etileno y, en particular, el comportamiento del catalizador.

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

El costo del catalizador es muy inferior al costo del procesamiento de los materiales, sin embargo, es precisamente el comportamiento del catalizador lo que determina la productividad del proceso; tanto por

el rendimiento de óxido de etileno que se obtiene, como por la cantidad de energía desperdiciada en la oxidación completa del etileno.

El hecho de que la plata sea el único material capaz de favorecer la producción selectiva de óxido de etileno en cantidades apreciables, se ha constituido en una cuestión que aún no ha sido aclarada.

Todo esto explica porqué se han dedicado tantos esfuerzos a la investigación, tanto tecnológica como científica, de dicha reacción.

La oxidación catalítica de etileno sobre plata es un sistema heterogéneo, bastante complejo, y en él tienen lugar varias reacciones, algunas de las cuales están plenamente identificadas (11, 25, 50), en tanto que se sospecha la ocurrencia de otras (46, 50, 52, 55). No obstante, se han podido identificar los factores que determinan el desarrollo preferencial de los principales productos: óxido de etileno y dióxido de carbono.

Uno de los factores más importantes en el desarrollo preferencial del óxido de etileno es la composición-historia del catalizador. En este sentido, existe un notable contraste entre la cantidad de literatura patentada y la que se puede considerar como del dominio público.

Se ha comprobado (1) que la plata tiene una actividad característica en la oxidación de etileno, independientemente de la presentación en que se le use: polvo, película o soportada.

También es sabido (34, 43, 47) que la actividad y/o la selectividad del catalizador resultante dependen

apreciablemente de la presencia, en el sistema, de algunos otros materiales.

Se ha estudiado el comportamiento de catalizadores no-soportados, ya sea como plata pura (1, 32), o en forma de aleación (15, 35, 36). También el comportamiento de catalizadores soportados en materiales no metálicos ha sido estudiado (39). Se ha comprobado que aquellos soportes que presentan un área superficial baja favorecen la producción de óxido de etileno, siendo el más utilizado el alfa-alúmina, con un área menor de  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ .

También, es de suma importancia saber cuáles son y en qué proporción se encuentran los contaminantes que pueda tener el soporte, ya que se ha comprobado (18, 34) que dichas sustancias pueden interaccionar con la plata, alterando su comportamiento y no necesariamente en el sentido deseado.

Algunas sustancias tienen la particularidad de aumentar la velocidad relativa de producción del material de interés; se les llama promotores y se pueden introducir al sistema con la corriente de reactivos (16, 40) y/o a través de la formulación del catalizador (18, 46, 47).

Se han realizado varios trabajos (15, 18, 35, 46) con el propósito de investigar cuál es el efecto de promoción que presentan sustancias tales como Ba, Ca, Sr, Au, Pd. En términos generales, se afirma (34, 46, 47) que las propiedades catalíticas del catalizador se ven afectadas directamente por la cantidad relativa de la superficie del catalizador ocupada por dichas especies.

## I.2 - OBJETIVOS

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación acerca del efecto que tienen los compuestos alcalinos térreos como agentes modificadores en catalizadores de plata soportados en alfa-alúmina durante la oxidación catalítica de etileno.

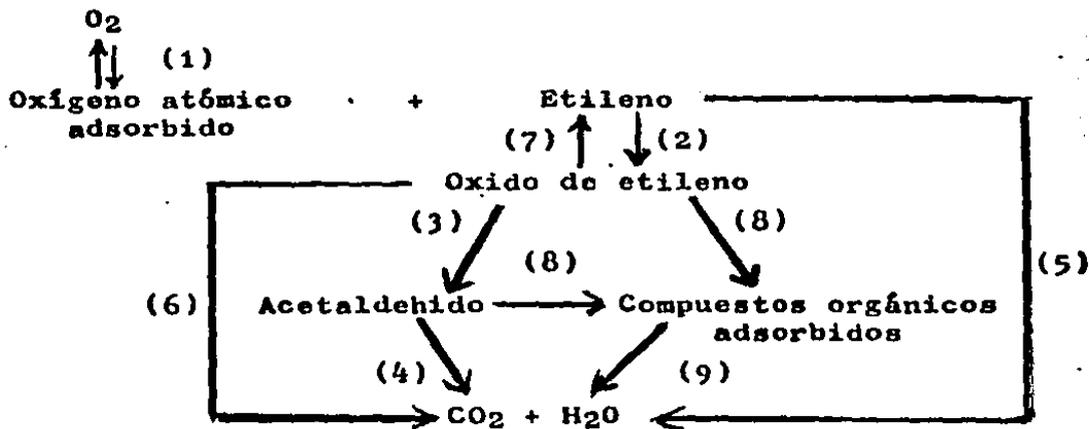
El objetivo principal de este trabajo consiste en determinar, bajo condiciones de laboratorio, cuál es el efecto de la relación atómica calcio/plata sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores preparados a base de plata soportada en alfa-alúmina y modificados por calcio o bario.

Además, teniendo como referencia el comportamiento a nivel de laboratorio de un catalizador comercial, se explorará la posibilidad de encontrar formulaciones que ameriten estudios posteriores, bajo condiciones de operación más cercanas a las existentes en procesos de escala industrial, con vistas a desarrollar una o más formulaciones que puedan considerarse competitivas en el mercado de estos catalizadores.

II. - REVISION BIBLIOGRAFICA

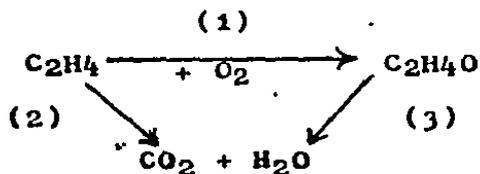
## II.1 - ESQUEMA DE REACCIONES

La obtención de óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno en presencia de plata fue descubierta por Lehner en 1931 (28). Sin embargo, fue Twigg, hasta 1945 (50), el primero que intentó establecer el mecanismo de la oxidación catalítica de etileno, utilizando para ello un catalizador a base de plata. Soportando la plata en fibra de vidrio y trabajando a 200-350°C y presión atmosférica, solamente pudo detectar óxido de etileno, dióxido de carbono y agua como productos de la reacción. En sus experimentos de adsorción, observó la quimisorción del oxígeno sobre la plata y asume que lo hace atómicamente. También observó una adsorción no reversible de algo que él llamó "compuestos orgánicos", los cuales, al elevar la temperatura del reactor, produjeron dióxido de carbono y agua. Con base en lo anterior, propuso el siguiente esquema global de reacciones:

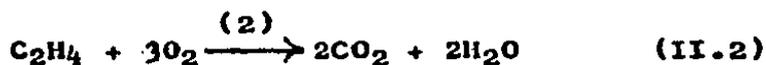
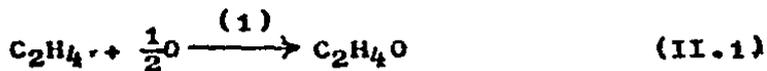


Combinando las anteriores observaciones con los resultados de sus pruebas cinéticas, propuso un mecanismo de reacción, en el cual la etapa controlante es la quimisorción del oxígeno sobre plata.

Sin embargo, el mismo Twigg simplifica el esquema anterior, argumentando que las condiciones en las que trabajó, solamente las reacciones (1), (5), (2), (3) y (4) son importantes, y debido a que la oxidación del acetaldehído es muy rápida, las reacciones (3) y (4) se reducen a la oxidación directa del óxido de etileno. El esquema simplificado que propone Twigg, mismo que es aceptado hasta la fecha, es el siguiente:



Se ha comprobado repetidamente (5, 8, 28, 30, 31, 55), que bajo ciertas condiciones de operación, la reacción (3) puede despreciarse, de tal modo que bajo esas condiciones la reacción catalítica entre el oxígeno y el etileno en presencia de plata puede representarse así:



Es claro que, aún en estas condiciones, se trata de un sistema complejo y es sabido que el desarrollo preferencial de alguna de las dos reacciones está determinada, principalmente, por los siguientes factores:

i) Las condiciones de operación del reactor (5, 8, -- 16, 24, 26, 40, 45), es decir, la temperatura y presión en el reactor, la masa de catalizador y la magnitud y composición de la alimentación al reactor.

ii) El catalizador utilizado (5, 15, 16, 30, 34, 39, - 46, 47, 48), particularmente su composición y su historia.

## II.2 - INTERACCION ENTRE OXIGENO Y PLATA

Se sabe (8, 9, 13, 25, 30, 55, 57) que en la mayoría de las reacciones catalíticas heterogéneas, en las que el oxígeno es el agente oxidante, una primera y fundamental etapa en el esquema global de reacción es la interacción entre el oxígeno y el agente activo. En el caso en cuestión, es un hecho comprobado (4, 8, 21, 25, 33, 55) que la producción de óxido de etileno, dióxido de carbono y agua a partir de etileno y oxígeno en presencia de plata, sólo se da cuando la plata ha estado o está expuesta a una atmósfera que contenga oxígeno. A temperaturas relativamente elevadas, 200-350°C y en presencia de oxígeno, la quimisorción de --etileno, óxido de etileno, dióxido de carbono y agua, es mucho menor que la quimisorción de oxígeno (25, --33, 51, 52), de ahí que se considere (52) a esta última como la primera e indispensable etapa de producción de óxido de etileno.

La interacción oxígeno-plata ha resultado ser tan complicada que se ha constituido, en sí misma, en un tema de investigación a cuyo estudio se han dedicado muchos esfuerzos.

La pureza de la plata, o mejor aún, el conocimiento de la calidad y cantidad de los contaminantes que se tengan en ella, es algo que debe tomarse muy en cuenta cuando se utilice u obtenga información del sistema oxígeno-plata. Se ha comprobado (11, 25, 40, 43)

que la presencia de ciertas sustancias afectan en forma definitiva la interacción oxígeno-plata, incluso, se ha dicho (52) que gran parte de la diferencia en los datos obtenidos y la controversia que ello ha ocasionado, se debe a la presencia insospechada de contaminantes. - La dificultad que representa la obtención de una superficie de plata "limpia" y reproducible, ha convertido a los métodos de preparación y pretratamiento de dichas superficies en factores clave en el estudio de la interacción oxígeno-plata.

Los métodos más utilizados, y que se combinan entre sí a fin de obtener superficies de plata "limpia", son los siguientes: evaporación de plata (35, -- 36), reducción con hidrógeno (11), bombardeo iónico -- (60) y desgasificación a ultravacío (11, 40). Los con taminantes más comunes y difíciles de eliminar son: -- CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> (11, 40), hidrógeno (43) y cloro (25, 40). Así, procurando evitar la presencia de impurezas, se han realizado trabajos (41) con equipo relativamente sofisticado y condiciones muy específicas, de ahí que los resultados así obtenidos son muy particulares.

En general, la investigación se ha efectuado - en torno a los procesos de adsorción y desorción de oxi geno en plata (29, 40), al estudio de los cambios que - produce la adsorción de oxígeno en la función trabajo - de la plata (48) y a la determinación de la reactividad de las diferentes orientaciones de los cristales de -- plata (23).

Otro aspecto que ha requerido especial cuidado es el análisis cualitativo y cuantitativo del sistema - oxígeno-plata. Al respecto, puede decirse que se han - utilizado la mayoría de las técnicas disponibles que --

permiten el estudio de las reacciones gas-sólido. Entre las más utilizadas pueden mencionarse las siguientes: microgravimetría (11, 12), intercambio isotópico (25, 42), desorción térmica (12), resonancia paramagnética electrónica (10), espectroscopia en el infrarrojo y en el ultravioleta (25), barrido iónico (20) y espectroscopia electrónica Auger (14). Cabe mencionar que estas técnicas también se han utilizado para estudiar la oxidación catalítica del etileno sobre plata.

Los resultados de las investigaciones de la interacción oxígeno-plata han dado lugar a conclusiones que, en algunos casos, resultan contradictorias. No obstante, y en términos muy generales, puede decirse que la interacción oxígeno-plata produce una o más especies de oxígeno quimisorbido en la superficie de plata, las cuales desempeñan un papel principal en la oxidación catalítica del etileno (11, 12, 24, 29, 44). Las especies que se mencionan más frecuentemente son:  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$  y  $O^{2-}$ , pero tanto su producción como el papel que desempeñan en la oxidación de etileno, son aún ahora temas de controversia.

A continuación, se mencionan algunos de los trabajos referidos comúnmente en la literatura de oxígeno-plata.

La mayoría de los investigadores (52) consideran que la adsorción de oxígeno sobre plata implica la generación de dos especies adsorbidas; una, monoatómica, producto de la adsorción disociativa del oxígeno; y otra, molecular, en la cual está presente el enlace O-O, y que es el producto de la adsorción no disociativa. -

Entre los que apoyan este criterio, están los siguientes: Czanderna (11, 12) y Kilty (25) estudiaron la adsorción y desorción de oxígeno sobre plata, encontrando tres valores de la energía de activación del proceso de adsorción, y los explicaron identificando cada uno de ellos con un cierto tipo de adsorción. El valor más pequeño -3 Kcal/mol- corresponde a una adsorción disociativa de la molécula de oxígeno, la cual tiene lugar en un arreglo de cuatro átomos de plata adyacentes. Se lleva a cabo rápidamente a cualquier temperatura. Introduciendo al sistema compuestos clorados, Kilty pudo comprobar que este tipo de adsorción disociativa de baja energía, se puede inhibir completamente mediante la preadsorción de un átomo de cloro por cada cuatro átomos de plata disponibles en la superficie.

Al segundo proceso -8 Kcal/mol- se le identifica con la adsorción no-disociativa del oxígeno. Consideran que se lleva a cabo sobre un solo átomo de plata, e implica la participación de un solo electrón. Ocurre cuando ya no se tienen disponibles arreglos de cuatro átomos de plata adyacentes.

El proceso de adsorción de más alta energía de activación -14-22 Kcal/mol- corresponde a una adsorción disociativa que, para llevarse a cabo, requiere de una migración superficial del oxígeno adsorbido, lo cual propicia que vuelvan a tenerse arreglos de cuatro átomos de plata adyacentes. Este proceso se presenta a temperaturas elevadas.

Posteriormente, Kilty y sus colaboradores (25) estudiaron la interacción de mezclas isotópicas de oxígeno - $^{16}\text{O}_2$  y  $^{18}\text{O}_2$ - y catalizadores de plata soportada en  $\text{SiO}_2$  y en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Utilizando espectroscopia de

absorción en el infrarrojo, observaron que la banda de absorción producida por la adsorción de óxido de etileno sobre estos mismos catalizadores, fue idéntica a la que obtuvieron cuando llevaron a cabo la adsorción de oxígeno primero y etileno después.

Con base en lo anterior, concluyen que, en la superficie del catalizador se forma una cierta especie de oxígeno diatómico, el cual, al reaccionar con el etileno produce un compuesto complejo que se transforma rápidamente en el óxido de etileno. La presencia de dicha especie molecular fue comprobada mediante los espectros de los mismos catalizadores, sometidos esta vez a la adsorción de mezclas isotópicas de oxígeno. Es conveniente mencionar que estos experimentos fueron realizados alrededor de temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$ .

Imre (22) estudió la adsorción de oxígeno sobre hojas de plata que contenían 1% de cadmio. Midió gravimétricamente la cantidad de oxígeno disuelto en el catalizador. Definió las condiciones bajo las cuales el oxígeno disuelto en el sólido está en equilibrio con el oxígeno atómico adsorbido en la superficie. Al poner en contacto el catalizador oxigenado con CO observó una disminución en el oxígeno disuelto y deduce que algo del oxígeno adsorbido ha reaccionado con el CO produciendo  $\text{CO}_2$ . Cuando puso en contacto al mismo catalizador con etileno observó un efecto contrario. Explica este resultado considerando que el etileno ha reaccionado con el oxígeno molecular adsorbido, produciendo tanto óxido de etileno como oxígeno atómico adsorbido; la presencia de este último en la superficie obliga a que aumente la concentración del oxígeno

disuelto, por el equilibrio que se considera existe entre ambos tipos de oxígeno.

Herzog (21) estudió, comparativamente, las reacciones de etileno con oxígeno y etileno con óxido nítrico, ambas sobre el mismo catalizador de plata. Observó rendimientos significativos de óxido de etileno cuando utilizó oxígeno como medio oxidante; en cambio, cuando dicho oxidante fue óxido nítrico, el producto que obtuvo fue dióxido de carbono. Sus conclusiones al respecto fueron que el óxido nítrico se descompuso para producir oxígeno atómico adsorbido, que es precisamente este tipo de oxígeno el precursor del  $\text{CO}_2$ ; en tanto que la quimisorción de oxígeno molecular propicia la formación de óxido de etileno. Es conveniente señalar que el óxido nítrico se descompone a temperaturas elevadas ( $250-350^\circ\text{C}$ ) en nitrógeno y oxígeno, por lo que las conclusiones obtenidas por Herzog no son definitivas.

Spath (49) estudió la cinética de la oxidación de etileno sobre catalizadores modificados por compuestos alcalino-térreos, y para explicar sus resultados propone un modelo de catalizador en el cual los átomos de plata actúan como donadores de electrones. Sobre dichos átomos, se adsorben dos tipos de oxígeno: uno molecular y otro atómico, los cuales son los responsables de la producción de óxido de etileno y  $\text{CO}_2$  y agua, respectivamente.

Carberry (5), Mora (34) y Forzatti (17) estudiaron las propiedades catalíticas de catalizadores irradiados con rayos gamma de  $\text{Co}^{60}$ . Para explicar los cambios de actividad catalítica que detectaron, asumen la existencia de dos especies de oxígeno adsorbidas: -

una atómica y otra molecular, que actúan como se indicó en el párrafo anterior.

También Berán y sus colaboradores (2), a partir de sus cálculos de orbital molecular, explican que la oxidación parcial del etileno se produce con la participación de una molécula de oxígeno, en tanto que el oxígeno atómico favorece la oxidación completa.

Otros investigadores (29, 33) señalan la existencia de más de una especie de oxígeno adsorbido sobre la superficie, pero a diferencia de los autores antes citados, no la identifican tan claramente.

Mikami (33) trabajó en la oxidación catalítica de etileno y óxido de etileno sobre plata soportada en alfa-alúmina a 200°C, utilizando una técnica de pulsos. Interpreta sus resultados proponiendo la existencia de dos especies de oxígeno adsorbidos, una fuertemente adsorbida, que reacciona con el etileno -el cual está en la fase gaseosa- oxidándolo completamente; en tanto que la especie débilmente adsorbida produce el óxido de etileno.

Marcinkowsky y Berty (29) usaron cromatografía para estudiar la adsorción de etileno sobre catalizadores de plata "oxigenados", a 25, 135 y 285°C. Dicen que existen dos tipos de sitios en donde se adsorbe el etileno; uno, en donde la adsorción es reversible, y otro, donde es irreversible. Proponen que existen, correspondientemente, dos tipos de oxígeno adsorbidos sobre la superficie de plata; esta conclusión la apoyan en el hecho de no haber detectado adsorción de etileno sobre los catalizadores reducidos.

También hay trabajos en los que se ha propues-

to la existencia de un solo tipo de especie (4, 10, 16); este criterio es el que menos se ha utilizado.

Los siguientes, son algunos de ellos:

Force y Bell (16) utilizaron espectroscopia en el infrarrojo para identificar los compuestos quimisorbidos existentes en el catalizador en condiciones típicas de reacción, es decir, a temperatura relativamente elevada  $-220^{\circ}\text{C}$ - y en presencia de los principales componentes del sistema. En los espectros obtenidos aparece una banda de  $865\text{ cm}^{-1}$  que es atribuida al óxido de etileno, pero no pudieron identificar la banda característica del oxígeno diatómico. Con base en estos resultados y los obtenidos en su trabajo cinético, proponen un mecanismo en el cual, tanto el óxido de etileno como el dióxido de carbono se producen a partir de oxígeno atómico.

Cant y Hall (4) estudiaron la cooxidación de etileno y óxido de etileno marcado con carbono  $-14$  sobre plata no soportada - esponja- a  $200-220^{\circ}\text{C}$ . Observaron que el óxido de etileno se descompone produciendo dióxido de carbono, pero no pudieron detectar ningún intercambio de oxígeno entre el etileno y el óxido de etileno. También utilizaron etileno marcado con deuterio en varias posiciones, y notaron que la sustitución de hidrógeno por deuterio producía un aumento considerable en el rendimiento hacia óxido de etileno. Con éstos y sus resultados cinéticos, proponen un modelo de reacción que supone un intermediario común en la producción tanto de óxido de etileno como de dióxido de carbono.

Clarkson y Cirilo (10) trabajaron con plata soportada en cuarzo-vcyor, e hicieron sus análisis con resonancia paramagnética electrónica (EPR). El cataliza-

dor fue caracterizado por medio de microscopía y difracción electrónicas, encontrando que las partículas de plata tuvieron un tamaño promedio de  $47 \text{ \AA}$ . Utilizaron una muestra "fresca" de catalizador, y otra, envejecida mediante el ciclo: desgasificación-adsorción-desgasificación-reducción; en ambas detectaron la presencia de la especie  $O_2^-$ . También comprobaron la reactividad de esa especie, haciéndola reaccionar con CO y estudiando la cinética de dicha reacción, proponen que a temperaturas bajas:  $300^\circ\text{K}$ , el  $CO_2$  se produce a partir de la especie  $O_2^-$ .

Recientemente, Backx (41) y sus colaboradores, identificaron tres tipos de oxígeno relacionados con la plata. Llevaron a cabo pruebas de adsorción y desorción de mezclas isotópicas de oxígeno sobre plata uniorientada (110). La identificación de las especies complejas, presentes en la superficie del catalizador, la hicieron por medio de difracción electrónica de baja energía --- (LEED) y espectroscopía electrónica de gran resolución (HREELS). Después de exponer el catalizador a un ambiente de oxígeno, desgasificarlo ( $10^{-10}$  torr) y calentarlo a la temperatura deseada, analizaron su superficie con HREELS y obtuvieron tres picos, a los que identificaron con las especies  $Ag-O_2$ ,  $O-O$  y  $Ag-O$ . La quimisorción de oxígeno atómico fue detectada incluso a  $-583^\circ\text{K}$ . Además, deducen que una parte del oxígeno ha penetrado la plata superficial, ya que después de haber llevado a cabo la desorción de todo el oxígeno detectable con LEED y HREELS, enfriaron la muestra y la pusieron en contacto con el otro tipo de isótopos de oxígeno; al llevar a cabo la desorción térmica detectaron la presencia de mezclas isotópicas, concluyendo que parte del

oxígeno del primer experimento se difundió hacia el interior de la plata; a ese oxígeno lo llaman oxígeno sub superficial.

### II.3 - OXIDACION DE ETILENO

Es claro que el sistema etileno-oxígeno-plata es más complicado que el sistema oxígeno-plata, de ahí que no es difícil comprender porqué la oxidación catalítica de etileno sobre plata haya sido explicada de diferentes maneras.

Aspectos fundamentales como el hecho de que la plata sea el único elemento capaz de favorecer apreciablemente la producción selectiva de óxido de etileno, así como el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo dicha reacción, son cuestiones que hasta el momento no han sido completamente aclaradas.

Ya se mencionó que el desarrollo preferencial de la producción de óxido de etileno está determinado por las condiciones de operación del reactor y por el tipo de catalizador utilizado. Pero, asimismo, es importante reconocer que ambos aspectos están íntimamente relacionados entre sí, a tal grado, que a cada catalizador le corresponden ciertas condiciones de operación (30), mediante las cuales se alcanzan el rendimiento y la conversión óptimos. Estas condiciones óptimas se determinan experimentalmente.

En seguida, se anotan algunos comentarios muy breves acerca de las condiciones de operación.

1) Temperatura: ha demostrado (4, 13, 25, 37, 56, 57) te

ner un efecto definitivo sobre las propiedades catalíticas del catalizador: actividad y rendimiento. Se ha explicado (25) que la temperatura determina la cantidad de especies de oxígeno adsorbidas en la superficie del catalizador, mismas que, como ya se mencionó, condicionan la oxidación total y selectiva del etileno.

ii) Presión: el efecto de ésta, variable sobre la producción de etileno es prácticamente nulo, sin embargo, industrialmente se trabaja a presiones elevadas a fin de tener una presión parcial de óxido de etileno elevada también, de tal manera que se facilite la recuperación de dicho material (38).

iii) Composición de la alimentación del reactor: es evidente que la pureza y composición de los reactivos, es un factor importante, y por lo mismo, ha sido suficientemente estudiado. Se ha explorado (15, 16, 26, 38, 49) un amplio rango de la relación molar etileno/oxígeno -desde 0.014 hasta 23.0-, especialmente cuando los trabajos han estado orientados hacia el estudio cinético del sistema; al respecto, los resúmenes (8, 30, 52, 55) tienen bastante información. En algunos casos se han utilizado solamente oxígeno y etileno, pero en otros se ha alimentado también nitrógeno como diluyente. Inclusive, a nivel industrial, existe controversia (57) respecto de las ventajas que se tienen al usar alguna de estas dos posibilidades. Un componente que ha entrado al sistema, insospechadamente, en algunos casos, es el cloro. La presencia de los compuestos clorados es de particular importancia, porque se ha comprobado (16, 40) que cuando se usa en pequeñas can-

tidades (ppm) aumenta la selectividad hacia óxido de etileno, hecho que se aprovecha en la producción masiva del óxido de etileno. Igualmente importante, es la eliminación de los compuestos de azufre, ya que éstos se quimi-sorben fuertemente en la superficie del catalizador (11), envenenándolo.

iv) La masa de catalizador y el gasto volumétrico de la alimentación al reactor, son un claro ejemplo del tipo de variables cuyo valor debe ajustarse experimentalmente, de acuerdo con el tipo de pruebas que se deseen realizar.

Catalizador. - Es obvia la importancia de las características del catalizador en un proceso catalítico. Se ha comprobado (39, 46, 47, 48) que el comportamiento del catalizador depende principalmente de sus componentes y de su historia, amén de las condiciones de operación, como ya se dijo.

Componentes. - Básicamente son tres componentes que pueden estar presentes en el catalizador: el agente activo, el soporte y el modificador.

i) Agente activo.-Cuando el objetivo fundamental es la producción de óxido de etileno a partir de etileno, la presencia de plata es indispensable (1, 4, 28, 50), de ahí que la plata sea considerada como el agente activo en esta reacción. Se ha intentado explicar ese comportamiento particular de la plata (25, 30, 55) tomando como base la producción de especies moleculares adsorbidas,

las cuales son las responsables de la producción de óxido de etileno.

Belaya y Rubanic (1) estudiaron el efecto de -- los métodos de preparación sobre la actividad específica de catalizadores de plata pura. Concluyen que esta tiene una actividad característica, independientemente del método de preparación.

La plata ha sido utilizada en las formas si- - guientes: bloques o volúmenes relativamente grandes - - (bulk) (1), película obtenida por evaporación (32, 36), polvo (32), aleación (15, 35, 36) y soportada en no-metales (19, 39).

ii) Soporte.-Sus funciones principales son: proporcionar el área suficiente para una adecuada distribución - del material activo, favorecer el control de los procesos de transferencia de calor y masa, y proteger contra efectos mecánicos, al material activo.

La plata ha sido soportada en sílica, sílica-alúmina, silicón-carbide, alúmina y cuarzo. Se ha estudiado (10, 39, 55) su comportamiento en la oxidación de etileno. Por ejemplo, Riassian y sus colaboradores (39) utilizaron alúmina, sílica y vidrio, encontrando que, bajo condiciones típicas de oxidación de etileno, existen diferencias significativas, tanto en la actividad como en la selectividad, en función del soporte. - Demostraron, además, que la naturaleza del soporte tie ne también un efecto importante sobre la velocidad de sinterización de la plata. Esto lo explicaron diciendo que, tanto la energía de superficie como las impurezas que se difunden desde la masa del soporte hasta la superficie del catalizador, afectan a la plata soportada.

Un argumento semejante utilizaron Mora (34) y Martínez (31) para explicar el aumento de selectividad que encontraron en catalizadores irradiados con rayos gamma de  $^{60}\text{Co}$ .

iii) Modificador.-Esta especie se introduce al sistema con objeto de aumentar la velocidad relativa de producción del material de interés, con respecto a la velocidad que se alcanzaría utilizando un catalizador no modificado. Los aditivos pueden incorporarse al sistema a través de la corriente de reactivos (16, 30), o en la preparación del catalizador (30, 47, 52, 57).

A través de varios estudios (15, 16, 34, 35, 46) se ha demostrado que existe una fuerte relación entre el tipo y cantidad de modificador contenido en la superficie del catalizador y las propiedades catalíticas de éste. En general, se ha encontrado que tanto la actividad como la selectividad dependen de la porción de superficie catalítica cubierta por modificador, y que un exceso de éste produce la inhibición del catalizador.

Inclusivo, se considera (1) que la plata pura tiene una actividad característica y que las diferencias encontradas se deben, principalmente, a la presencia insospechada de contaminantes.

En párrafos anteriores se mencionó que se ha comprobado (16, 25, 40, 55) que la adición de iones de cloro o de compuestos orgánicos halogenados, introducidos al sistema con la alimentación al reactor, aumentan considerablemente la producción de óxido de etileno, casi sin alterar la conversión total de etileno.

Por lo que respecta a los catalizadores sopor-  
tados (39, 46, 47, 54), se considera que cada uno exhibe  
propiedades catalíticas propias, debido a una posible -  
interacción entre el agente activo, el soporte y el mo-  
dificador. Según Boer y Verwey (3), la adición de modi-  
ficador produce cambios importantes en las propiedades -  
electrónicas del catalizador, y por lo tanto, en sus --  
propiedades catalíticas.

Carberry (5), Martínez (31), Mora (34) y For-  
zatti (17) estudiaron el efecto que produce la radia- -  
ción de rayos gamma de  $C_o^{60}$  sobre catalizadores de plata  
soportada en alfa-alúmina; evaluaron la actividad y se-  
lectividad de dichos catalizadores antes y después de -  
someterlos a la radiación. Demostraron que la radiación  
solamente produce un aumento en la velocidad de forma- -  
ción de óxido de etileno, pero no afecta a la velocidad  
de producción de dióxido de carbono y agua. Usando ESCA  
detectaron, en la superficie del catalizador, la presen-  
cia de átomos de calcio únicamente cuando el cataliza- -  
dor había sido sometido a la radiación. Sometieron al -  
catalizador al siguiente tratamiento cíclico: radiación  
con rayos gamma de  $C_o^{60}$  -reducción con hidrógeno- oxida-  
ción con oxígeno; después de este tratamiento, tampoco  
detectaron calcio. Para explicar sus resultados, asu- -  
men que el óxido de etileno se produce vía una especie -  
molecular ( $O_2^-$ ), en tanto que la oxidación completa re- -  
quiera de una especie atómica ( $O^-$ ); además, reconocen -  
la capacidad del calcio para formar un peróxido.

Con base en lo anterior, explican que la radia-  
ción produce una migración de impurezas de calcio, des-  
de la interior del soporte, hasta la superficie del ca-  
talizador, lo que a su vez ocasiona un aumento en la --

cantidad relativa de superóxido  $O_2^-$ , con respecto al peróxido  $O^-$ ; esto último explica, finalmente, el aumento en la selectividad hacia óxido de etileno.

Carberry y Kuczynski (6) y Forzatti y sus colaboradores (18) introdujeron pequeñas cantidades de calcio en el catalizador durante su preparación, con el fin de averiguar el papel que desempeña este elemento en la oxidación de etileno. Obtuvieron resultados muy semejantes a los obtenidos con catalizadores irradiados: de esta manera, comprobaron que la presencia de calcio en la superficie del catalizador es la responsable del cambio en la selectividad.

Spath y sus colaboradores (46, 47) prepararon y caracterizaron varios catalizadores, utilizando en cada uno un diferente tipo de modificador. Usaron Ca y Ba en forma de óxido, carbonato u oxalato, en diferentes cantidades y siguiendo además dos métodos para preparar sus catalizadores: uno a base de una solución de alcohol, y otro a base de acetona. Encontraron que existe una relación entre el tipo de modificador que se use, la cantidad que de él se ponga y el método empleado, con respecto a las propiedades catalíticas del catalizador resultante. Para explicar la diferencia en las propiedades catalíticas observadas en catalizadores modificados con  $BaO_2$  con respecto a los que se modificaron con  $BaCO_3$ , proponen un modelo de catalizador, según el cual, la matriz de plata está cubierta por una película semiconductor de carbonato de bario y plata, en la cual los átomos de plata actúan como donadores de electrones. Sostienen que esta película disminuye la función trabajo de la matriz catalítica, lo cual produce un aumento en la selectividad del catalizador.

Flank y Beachel (15) estudiaron la oxidación de etileno sobre aleaciones de plata y oro; demostraron que el oro, en pequeñas cantidades, promueve la formación del óxido de etileno. Concluyen, que la actividad global de la oxidación de etileno es función del espaciamiento de la estructura catalítica.

Moss y Thomas (35, 36) prepararon el catalizador por evaporación al vacío, de plata y paladio. Trabajando a  $240^{\circ}\text{C}$  observaron un rendimiento de óxido de etileno siempre menor respecto del que alcanzaron con plata pura; inclusive, dicho rendimiento fue nulo cuando la concentración de paladio fue mayor del 40%. También observaron que la velocidad de producción de dióxido de carbono disminuye levemente desde un catalizador con cero de paladio hasta uno que tiene aproximadamente 40% de paladio; a partir de ese catalizador, todos aquellos con una concentración de paladio mayor del 40% exhibieron una velocidad de producción de dióxido de carbono cada vez mayor. Lo explican considerando que, al aumentar la cantidad de paladio en la superficie, cambian también los tipos de oxígeno adsorbido en la superficie, que es el punto clave en la producción de óxido de etileno y dióxido de carbono. Proponen, además, que la inclusión de paladio en el catalizador modifica las propiedades electrónicas de las estructuras, tanto internas como externas del catalizador.

Historia del catalizador.—Se le identifica con el proceso al que se someten los componentes del catalizador, a fin de prepararlo y dejarlo en condiciones tales que su actividad sea constante, al menos durante un tiempo relativamente largo.

Los factores que se toman en cuenta para seleccionar la materia prima del catalizador, así como el método que se va a seguir para su preparación, es el tipo de información que se publica sin mucho detalle, no obstante que son aspectos sumamente importantes en el comportamiento del catalizador resultante. Es sabido que la preparación de un catalizador es un proceso muy específico, porque la fisicoquímica implicada en un sistema, difícilmente puede extenderse a otro.

En términos generales, el procedimiento más común para la preparación de catalizadores está constituido por las etapas que a continuación se mencionan:

Selección de la materia prima - Al respecto, se toman en cuenta factores tales como solubilidad y estabilidad química de los compuestos iniciales y finales.

Preparación de la solución que contiene al agente activo - Esto se hace tomando en cuenta la información del punto anterior y la cantidad de agente activo que se desea tener presente en el catalizador. Los factores importantes son: concentración, temperatura y pH.

Preparación de la superficie activa - Para catalizadores no-soportados se sigue comúnmente el método de precipitación. Cuando se usa soporte se puede seguir el método de precipitación o el de impregnación.

En el método de precipitación se deben vigilar, -- cuidadosamente, la concentración, la temperatura, la -- agitación y el pH de las soluciones implicadas; en general, la precipitación del agente activo se logra mediante uncambio de pH en la solución que lo contiene.

Por lo que respecta al método de impregnación, hay dos versiones: Impregnación húmeda, según la cual el soporte se pone en contacto con una cantidad de solución mucho mayor de la que él puede adsorber. En este caso, además de las variables mencionadas en el método de precipitación, se debe dar el tiempo suficiente para que se alcance un equilibrio entre la solución y el sólido. El otro tipo se conoce como impregnación seca, en ella se pone en contacto al soporte con una cantidad de solución aproximadamente igual a la que dicho soporte es capaz de adsorber.

Lavado y secado.-El orden en que se deben realizar estos dos procesos no está fijo, incluso pueden efectuarse alternadamente. En general, se lava con agua destilada y/o desmineralizada, para eliminar los residuos solubles en ella. El secado es una etapa muy importante, porque es ahí donde se forman los cristales precursores de los centros activos.

Calcinación.-Este proceso consiste, básicamente, en calentar el catalizador "seco" hasta una temperatura superior a la de operación, por unos 50-100°C, dependiendo de la estabilidad del agente activo en ambiente de oxígeno. Mediante este proceso, se busca aumentar la actividad del catalizador; inclusive, a esta etapa y a la siguiente, se les conoce como procesos de activación -- (53).

Reducción.-Se ha comprobado (11) que este tratamiento modifica las propiedades catalíticas de los catalizadores. En el caso particular de la plata, mejora su se

lectividad hacia óxido de etileno, razón por la cual se usa frecuentemente (17, 31, 34) en la preparación de este tipo de catalizadores.

Una vez que el catalizador ha sido reducido y/o calcinado, se considera que se tiene un catalizador - - "fresco" o "nuevo". Sin embargo, debe tenerse muy presente que las propiedades catalíticas de un catalizador "fresco" cambia apreciablemente con el tiempo (39). De ahí que se considere necesario someter al catalizador a un proceso de envejecimiento o estabilización como parte final en la preparación del catalizador. Esta etapa se cumple cuando, trabajando en condiciones cercanas a las de operación, el catalizador alcanza una actividad constante. Precisamente, ésta es la condición en la que debe estar el catalizador a fin de estudiar sus -- propiedades.

Por lo que respecta a la oxidación catalítica de etileno sobre catalizadores de plata, soportados en alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  y modificados, son relativamente pocos los trabajos en los cuales se ha procurado relacionar la - cantidad de modificador con las propiedades catalíticas del catalizador.

III. - EQUIPO Y MATERIALES

### III.1 - EQUIPO

Los catalizadores fueron probados en un equipo que estuvo integrado, básicamente, por los siguientes sistemas (ver figura III.1).

#### 1.-Sistema para el control de flujos.

Es particularmente importante conseguir que -- tanto la magnitud como la composición de la alimentación al reactor se mantenga en el valor deseado (26). -- Esto se hizo regulando la presión de salida de los tanques de etileno y oxígeno, mediante reguladores de presión de doble etapa, y ajustando los valores del gasto de cada gas mediante un arreglo: válvula de control -- fino -- medidor de burbuja. Las conexiones se hicieron de tal manera (58) que se pudieron analizar indistintamente las corrientes de alimentación y de salida del -- reactor, como se indica en la figura III.1.

#### 2.-Reactor.

Se utilizó un reactor con el diseño de Carberry y Tabjl (7) figura III.2, al cual se le hicieron los arreglos necesarios para operarlo isotérmicamente.

Dicho reactor consiste básicamente de un cilindro  $-333 \text{ cm}^3-$ , a lo largo del cual tiene una flecha que sostiene cuatro canastillas en las que se carga el

catalizador. Tiene una propela arriba de las canastillas y otra abajo de ellas, para obtener un mejor contacto entre el gas y el catalizador. Las dimensiones de las canastillas son tales que permiten que el catalizador esté expuesto a la corriente gaseosa por ambos lados. Todo esto es de acero inoxidable 316.

La parte delicada del reactor son los sellos de grafito, que mantienen a la flecha en posición vertical y le permiten girar sin que se tengan fugas de gas. Para proteger los sellos contra un sobrecalentamiento, se instaló alrededor de ellos un serpentín de cobre, a través del cual se hizo circular agua fría.

El reactor fue calentado por medio de una resistencia eléctrica, enrollada en el cuerpo del reactor. La temperatura del reactor fue detectada por medio de un termopar (cromel-alumel), conectado a un termómetro digital.

La energía alimentada al reactor fue controlada mediante la lectura del termómetro digital y un autotransformador conectado a la resistencia eléctrica del reactor. Operando de esta manera se pudo tener un control de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  en la temperatura del reactor.

Estudios realizados con este tipo de reactores, con esta misma reacción y condiciones de operación muy similares (31, 34), han demostrado que el factor de efectividad interno es aproximadamente igual a uno, y que los gradientes exteriores, tanto de temperatura como de composición son despreciables.

Por lo tanto, puede resumirse que este reactor se comporta como un CSTR isotérmico.

### III.2 - MATERIALES

En la preparación de los catalizadores se utilizó óxido de plata  $-\text{Ag}_2\text{O}-$ , agua bidestilada (ambos fueron preparados en el laboratorio), lactato de calcio  $-\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$  q.p.-, ácido láctico  $-\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  q.p.- y agua oxigenada al 15%  $-\text{H}_2\text{O}_2-$ . Cuando el modificador  $-\text{Ba}(\text{OH})_2$  q.p. fue bario se utilizó hidróxido de bario  $-\text{Ba}(\text{OH})_2$  q.p.

Como soporte se utilizó alfa-alúmina  $-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3-$  con un área menor de  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ , de la Compañía Norton. - el óxido de plata se preparó a partir de una solución de nitrato de plata  $-\text{AgNO}_3-$ , y otra de hidróxido de sodio  $-\text{NaOH}-$ .

El etileno fue proporcionado por INFRA, y fue de un agrado de alta pureza.

El oxígeno fue comprado a INFRA, de grado extra seco.

En el cromatógrafo se utilizó helio (grado UHP) como acarreador.

### 3.-Sistema analítico.

El análisis cuantitativo de las corrientes, -- tanto de entrada como de salida, del reactor, se hizo -- por medio de un cromatógrafo "Varian" (modelo A-700), -- equipado con una columna de porapak-Q (80/100) y una -- válvula de muestreo (500  $\mu$ l). Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes: temperatura del detector, 115°C; temperatura de la columna, -- 110°C; corriente en los filamentos, 150 mA; gasto de -- acarreador, 60 ml/min. en condiciones ambiente, y un -- factor de atenuación de uno.

La columna utilizada (porapak-Q) permite cuantificar confiablemente etileno y dióxido de carbono. -- El análisis cuantitativo del óxido de etileno no es con fiable, porque esta columna retiene mucho tiempo el óxi do de etileno. Los cálculos fueron hechos midiendo los picos de etileno y dióxido de carbono directamente de -- los cromatogramas; para ello se utilizó un planímetro. Se tomaron un mínimo de tres cromatogramas por muestra a fin de disminuir el error experimental.

El contenido de plata y calcio en las muestras de catalizador se determinó por absorción atómica, utili zando el equipo del Laboratorio de Química Analítica, -- después de que el catalizador había sido utilizado en -- la oxidación de etileno.

El contenido de plata y calcio en la solución de impregnación, se conoce directamente de la formulación del catalizador.

Algunas muestras de catalizador fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM), para obtener información de la composición de la superficie catalítica.

Figura III.1. - DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO PARA LA OXIDACION DE ETILENO

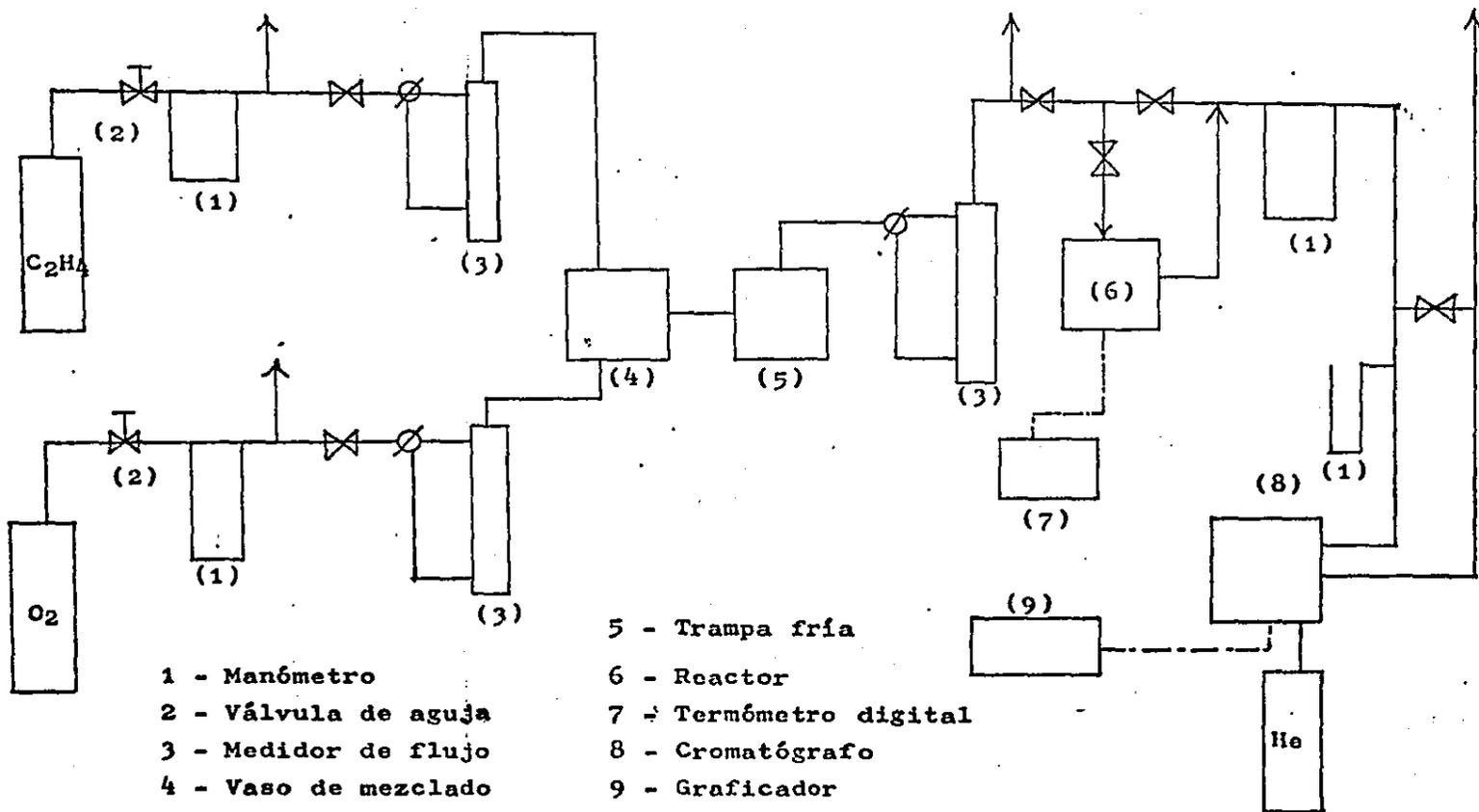
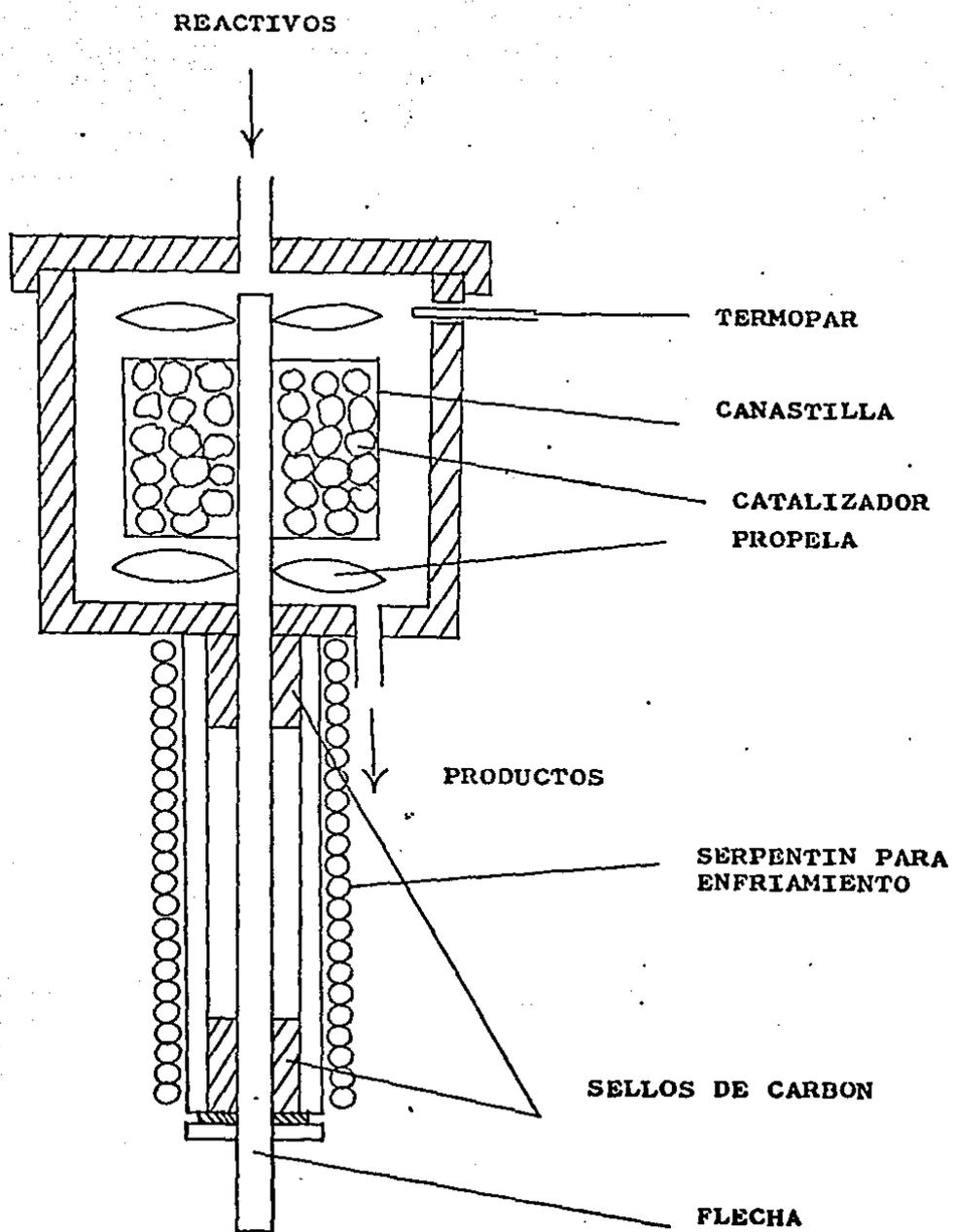


Figura III.2. - Reactor diseñado por J.J. Carberry.



#### IV. - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 1.-Preparación del catalizador.

Para llevar a cabo esta tarea, se tomó como base una formulación patentada (59), a la que se hicieron algunas modificaciones. Consiste básicamente en una impregnación húmeda del soporte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en una solución que contiene ácido láctico, lactato de calcio o hidróxido de bario y óxido de plata. La solución antes mencionada se preparó de la siguiente manera: se mezclaron -- 13.0 ml de ácido láctico con 2.8 ml de agua; se calentó hasta  $90\text{-}95^\circ\text{C}$ ; se adicionaron 15.0 g de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en un lapso de aproximadamente 30 minutos, manteniendo la temperatura en el rango antes fijado y agitando continuamente; el resultado fue una solución viscosa, café oscuro. En seguida, se adicionó la cantidad necesaria de agua oxigenada (al 15%) --1.0 a 6.0 ml--, hasta obtener una solución amarillo brillante y menos viscosa. Se adicionó la cantidad deseada de modificador, agitando bien durante 15 minutos y manteniendo la temperatura en  $90\text{-}95^\circ\text{C}$ . Se agregó el soporte, el cual debió haberse calentado a  $95^\circ\text{C}$  durante 10 horas. La impregnación se hizo durante 15 minutos y agitando. Las pastillas se separaron por decantación. Se secó a  $70^\circ\text{C}$  durante 10 horas. Para activar el catalizador se le calentó hasta  $450^\circ\text{C}$ , en atmósfera de oxígeno durante 4 horas. Se ensayaron --

tres temperaturas de activación: 250, 350 y 450°C. Finalmente, se optó por esta última.

La Tabla IV.1 resume las cantidades de cada material utilizado en la preparación de los catalizadores. Estos han sido identificados con el número que se muestra en la primera columna de dicha tabla, y así se les refiere en lo que resta del texto.

La etapa final fue un proceso de estabilización o envejecimiento; esta operación se llevó a cabo directamente en el reactor. Una vez que el catalizador "fresco" se cargaba al reactor, se calentaba este a una velocidad aproximada de 3°/min., en una atmósfera de oxígeno-etileno -2% mol etileno- y a presión atmosférica. Una vez alcanzada la temperatura de operación - - -280°C- se dejaba al sistema en esas condiciones por espacio de 12 horas, después de lo cual se obtenía un catalizador estable, es decir, con una actividad catalítica constante. Esto fue comprobado analizando la composición de la salida del reactor cada hora, durante varias horas. Después de seis horas de operación, los ~~cambios entre una y otra corrida fueron pequeños, pero~~ para tener la seguridad de que la actividad del catalizador era constante, al menos durante el tiempo que duraban las pruebas, se decidió envejecerlo durante 12 horas. Este dato concuerda con los resultados de Riasian (39), por lo que respecta al tiempo de estabilización.

## 2.-Propiedades catalíticas del catalizador.

La caracterización de los catalizadores se hizo a partir de la conversión total de etileno y el rendimiento hacia óxido de etileno que mostraron tener cada uno de dichos catalizadores, cuando el reactor fue operado en las condiciones de operación previamente establecidas.

El reactor trabajó bajo las siguientes condiciones de operación: temperatura, 280°C; presión atmosférica, 586 mmHg; composición de la corriente de alimentación al reactor, 2% mol de etileno y 98% mol de oxígeno; masa de catalizador, en todos los casos se cargaron al reactor 80 pastillas de catalizador -los pesos exactos de cada corrida están reportados en las tablas del apéndice-; el gasto volumétrico que se alimentó al reactor fue la variable independiente en este trabajo.

Cada formulación del catalizador se "corrió" con 4-6 tiempos de residencia diferentes. Se tomaron 3-5 cromatogramas de cada corrida, tanto de la alimentación como de la salida del reactor; en la mayoría de casos, no fueron detectadas diferencias importantes, por lo que se tomó un promedio de esos valores.

Es conveniente señalar que una vez que empezaba el estudio de una muestra -precisamente con el proceso de envejecimiento-, no se interrumpían los experimentos sino hasta haber obtenido la información que se consideró necesaria para describir el comportamiento de dicho catalizador.

Con el propósito de obtener el tipo de información que permitiera estudiar el efecto de la relación

atómica calcio/plata sobre las propiedades catalíticas del catalizador, haciendo uso del equipo y materiales ya mencionados, se procedió como a continuación se describe.

Una vez que se preparó el catalizador y se envejeció -actividad constante-, se hicieron diferentes corridas variando el tiempo de residencia. Se calcularon la conversión total de etileno y el rendimiento hacia óxido de etileno correspondientes a cada uno de esos tiempos de residencia, usando para ello los datos del análisis cromatográfico de las corrientes de entrada y salida del reactor.

Se puso especial interés en procurar que todas las muestras fuesen sometidas exactamente al mismo tratamiento, desde la preparación del catalizador hasta su prueba, con objeto de que las diferencias en los resultados pudieran ser atribuidas únicamente a la diferencia en composición del catalizador, es decir, a la relación atómica calcio/plata.

Tabla IV.1 - PREPARACION DEL CATALIZADOR

$\text{Ag}_2\text{O}$  = 15.0 g  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  = 13.0 ml  
 $\text{H}_2\text{O}$  = 2.8 ml  
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  = 8.5  $\pm$  0.15 g.

Catalizador	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)$ (g)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 15% (ml)
0	0.0	2.9
1	0.0644	1.2
2	0.1287	0.8
3	0.1931	2.0
4	0.2580	2.4
5	0.3225	3.2
6	0.3861	0.9
7	0.5160	6.0
8*	0.2453	3.4
10	0.2580	2.4
11	0.2580	3.0

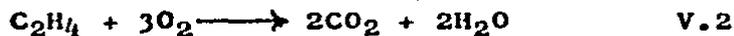
\* Corresponde al catalizador a base de bario, y se usaron 0.2453 g de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

V. - MANEJO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

## MANEJO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como previamente se explicó (inciso II.1), la oxidación catalítica de etileno sobre plata puede estudiarse considerando únicamente las reacciones (II.1) y (II.2), porque se ha demostrado (31, 34) que bajo las condiciones de reacción en las que se operó el reactor, dichas reacciones son los principales contribuyentes de los productos de reacción: óxido de etileno y dióxido de carbono y agua. En estas condiciones, la conversión total de etileno y el rendimiento hacia óxido de etileno fueron obtenidos mediante el siguiente procedimiento de cálculo.

Sistema de reacción:



Definiciones:

COMPONENTE	Gasto molar alimentado al reactor (entrada)	Gasto molar que sale del reactor (salida)
Etileno	QETA	QETS
Oxígeno	QOXA	QOXS
Oxido de etileno	QOEA	QOES
Dióxido de carbono	QDCA	QDCS
Agua	QAGA	QAGS
TOTAL	QTA	QTS

Conversión total de etileno:

$$CTET = (QETA - QETS)/QETA \quad V.3$$

Conversión de etileno a dióxido de carbono;  
en base a la reacción V.2:

$$CDC = QDCS/2 \cdot QETA \quad V.4$$

Conversión de etileno a óxido de etileno;  
en base a consideraciones anteriores:

$$COE = CTET - CDC \quad V.5$$

En el sistema analítico utilizado, solamente se pudo determinar la fracción mol de etileno y de dióxido de carbono; como además se sabe que existe una relación directa entre dichas fracciones mol y las áreas correspondientes, en los cromatogramas de la muestra, los cálculos de las propiedades catalíticas se hicieron en términos de las áreas de etileno y dióxido de carbono. Además, se asume que la alimentación al reactor no contiene dióxido de carbono, agua, ni óxido de etileno.

Rendimiento hacia óxido de etileno:

$$RETO = COE/CTET \quad V.6$$

Balace estequeométrico:

COMPONENTE	Gasto molar alimentado al reactor (entrada)	Gasto molar que sale del reactor (salida)
Etileno	QETA	QETA (1 - TCET)
Oxígeno	QOXA	QOXA - QETA · COE/2 - QETA · 3 CDC
Dióxido de carbono	0	2 · QETA · CDC
Agua	0	2 · QETA · CDC
Oxido de etileno	0	QETA · COE
TOTAL	QTA	QTA - QETA · COE/2

Ya que el gasto molar alimentado de etileno es pequeño (QETA ~ 0.02) y la conversión de etileno a óxido de etileno es también pequeña (< 1), se puede asumir -- que el gasto molar total que se alimenta al reactor permanece constante, entonces:

$$QTA = QTS$$

Esto permite calcular la conversión total de etileno y el rendimiento hacia óxido de etileno, en términos de las áreas de etileno y CO<sub>2</sub>, de los cromatogramas de las corrientes de alimentación y salida del reactor (figura V.2).

Por cromatografía de gases se sabe que el número de moles de un componente en una mezcla gaseosa, es directamente proporcional al área de dicho componente en el cromatograma correspondiente, ya que el volumen total de la muestra alimentada al cromatógrafo se ha mantenido constante, se puede hablar de una proporcionalidad entre la fracción mol del componente i y su área correspondiente, es decir:

$$Y_i \propto A_i$$

ya que:

$$Y_i = \frac{Q_i}{Q_{TOT}}$$

donde  $Q_i$  es el gasto molar del componente  $i$ ,

por lo tanto:  $Y_i = F_i \cdot A_i$

donde  $F_i$  es un factor de proporcionalidad, que permite establecer la relación entre la fracción mol del componente  $i$  y su área. Este factor se puede obtener midiendo el área del componente  $i$  en una mezcla de gases, cuya composición en dicho componente  $i$  se conoce. Precisamente, de esta manera fue obtenido el factor de proporcionalidad para el dióxido de carbono (FDC), como se muestra en la figura V.1.

Aplicando los conceptos anteriores a las ecuaciones V.3 y V.4, se tiene:

$$CTET = \frac{AETA - AETS}{AETA} \quad V.3a$$

$$CDC = \frac{FDC \times ADC}{2 \times YOET} \quad V.3b$$

En esta última ecuación se ha hecho uso de la igualdad

$$YOET = FET \cdot AETA$$

en donde FET es el factor de proporcionalidad del etileno y AETA es el área de etileno en la alimentación al reactor. Por lo tanto, la conversión total de etileno y el rendimiento hacia óxido de etileno fueron calculados mediante las ecuaciones V.3a, V.3b, V.5 y V.6.

Un ejemplo de dichos cálculos aparece en el Apéndice.

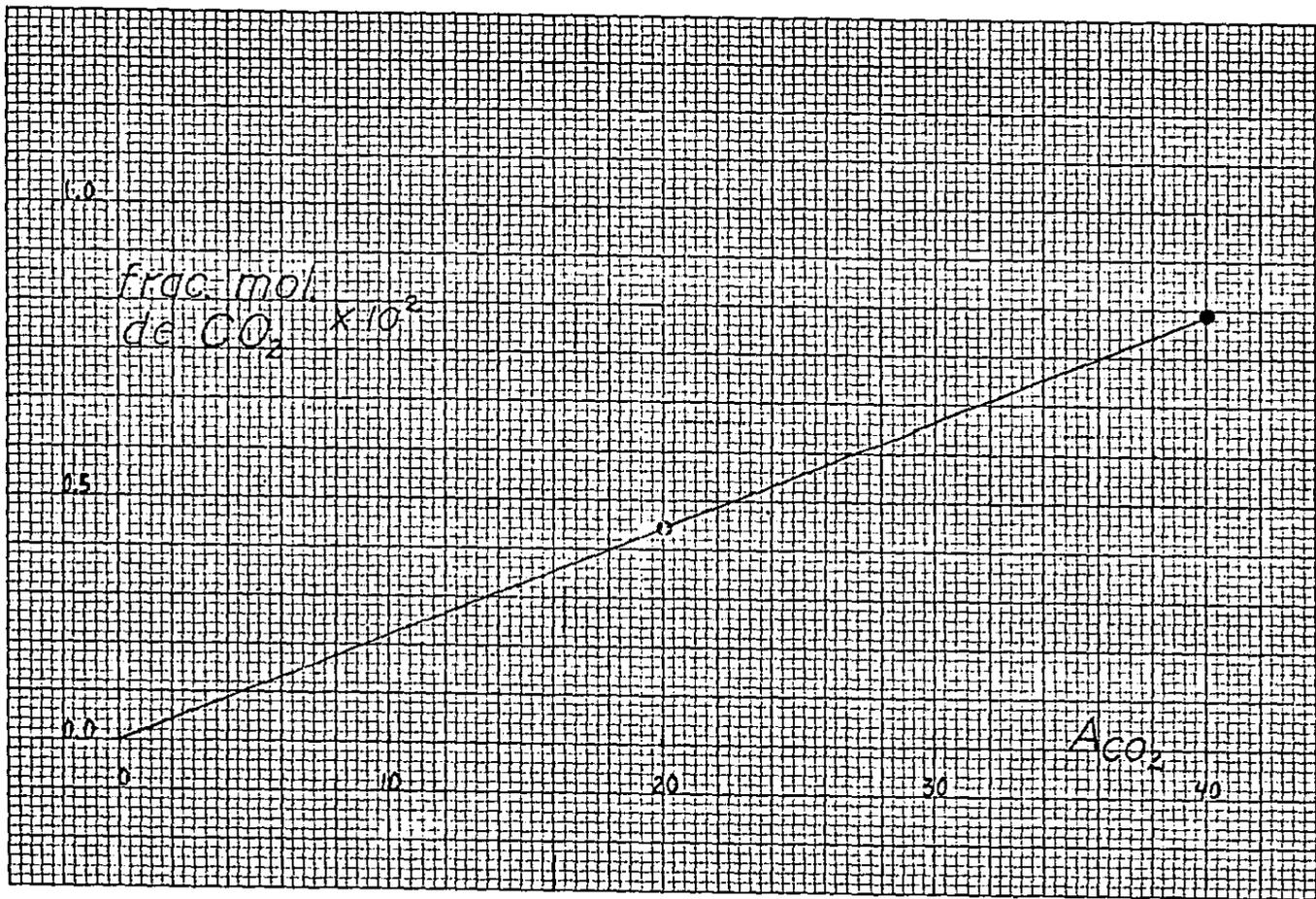


Figura V.1 - Calibración de CO<sub>2</sub>

**VI. - PRESENTACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS**

## PRESENTACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento catalítico de catalizadores preparados a base de plata soportada en alfa-alúmina y modificados con calcio o bario, en la oxidación catalítica de etileno a nivel laboratorio. La discusión se hace en términos de la actividad catalítica y del rendimiento hacia óxido de etileno que mostraron dichos catalizadores.

Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación húmeda (Tabla VI.1), como ya se explicó, variando, en cada caso, la relación atómica modificador/plata, de la solución de impregnación. Excepto por la muestra número 8, que fue preparada con bario, en todas las demás el modificador utilizado fue calcio. La prueba con bario se hizo a fin de tener un primer punto de comparación entre estos dos modificadores.

La Tabla VI.1, en la cual cada formulación-catalizador ha sido identificada por un número, muestra los valores de la relación atómica Ca/Ag, tanto en la solución de impregnación (segunda columna) como en el sólido, es decir, el catalizador (tercera columna); este último dato, como ya se dijo, fue obtenido por absorción atómica (Tabla VI.2). En esta misma tabla está indicada también la temperatura de activación.

La actividad de cada catalizador se determinó graficando los datos de conversión total de etileno contra la relación masa de catalizador/gasto molar de la alimentación al reactor ( $W/F$ ), que es una medida del tiempo de residencia. Asimismo, el rendimiento hacia óxido de etileno fue graficado contra los mismos valores de tiempo de residencia. Los resultados están en el Apéndice y las figuras resultantes, de la VI.2 hasta la VI.7, inclusive. Se incluyen también los datos del catalizador comercial (Núm. 9), así como los del catalizador modificado con bario (Núm. 8).

En todos los casos se observa que a mayor tiempo de residencia se obtiene mayor conversión total de etileno (figuras VI.2 a VI.4), como es de esperarse.

Al mismo tiempo, se observa una disminución en el rendimiento hacia óxido de etileno (figuras VI.5 a VI.7), lo cual puede atribuirse a la combustión del óxido de etileno. Se ha demostrado (31, 34), que cuando el sistema se encuentra en las condiciones de operación aquí utilizadas, la combustión del óxido de etileno se presenta en pequeña proporción con respecto a la oxidación y/o a la combustión del etileno. Sin embargo, dicha oxidación total del óxido de etileno se vuelve importante a tiempo de residencia altos, ya que en tales condiciones el óxido de etileno tiene una mayor probabilidad de reaccionar al estar en contacto con el catalizador por períodos más largos.

Para observar mejor el efecto de la relación atómica  $\text{Ca/Ag}$  sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores, se graficaron la conversión total de etileno y el rendimiento hacia óxido de etileno, ambos contra la relación atómica  $\text{Ca/Ag}$  del catalizador, manteniendo como parámetro a la relación  $W/F$  (Tablas VI.3 y

VI.4). Las curvas obtenidas se presentan en las Figuras VI.8 y VI.9; en ellas pueden observarse varios rasgos importantes.

Por lo que respecta a las curvas de actividad (Figura VI.8), se ve claramente que no se intersectan en el rango de condiciones de operación estudiadas, pero, además, muestran dos máximos, uno cuando la relación atómica es de aproximadamente  $2.1 \times 10^{-3}$ , y otro, alrededor de  $5.3 \times 10^{-3}$ , siendo este último el que predomina.

En la Figura VI.9 puede verse claramente que existe una dependencia entre la relación atómica Ca/Ag y el rendimiento hacia óxido de etileno. También se puede observar que las curvas de rendimiento se cruzan en varios puntos. En esa misma Figura se ve que el rendimiento de cada catalizador (Ca/Ag fijo) tiende a permanecer constante con respecto de W/F.

Es claro que el efecto de la relación atómica Ca/Ag sobre la actividad es contrario al que tiene dicha relación sobre el rendimiento; es decir, cuando la actividad catalítica aumenta, el rendimiento hacia óxido de etileno disminuye. Se puede observar también,-- que los dos máximos de las curvas de actividad catalítica corresponden con los dos mínimos de las curvas de rendimiento, para la misma formulación del catalizador (Ca/Ag).

Las mismas observaciones son válidas cuando se analizan las Figuras VI.10 y VI.11, en donde se ha graficado la relación atómica Ca/Ag de la solución de impregnación contra la conversión total de etileno y el rendimiento hacia óxido de etileno.

En el proceso de diseño de un catalizador para sistemas complejos de reacción, en donde no sólo la ac-

tividad catalítica es importante, sino también lo es el rendimiento hacia el producto deseado, es obvio el beneficio que puede obtenerse de estudios experimentales de este tipo, ya que, a partir de curvas como las mostradas en las Figuras VI.8 y VI.9, pueden obtenerse conclusiones importantes acerca de la formulación catalítica que prometa la mejor relación entre actividad y rendimiento.

Por otro lado, como lo indican los datos de la Tabla VI.1, a pesar de que en la preparación del catalizador denominado "cero" no se utilizó ningún compuesto de calcio, este elemento fue detectado en el análisis de dicho catalizador ( $\sim 100$  ppm). Esto permite considerar que el soporte tiene calcio como impureza.

En la Figura VI.12 se han graficado los datos de la Tabla VI.1; en dicha figura se hace evidente que, excepto en el catalizador denominado "cero", la relación atómica Ca/Ag es siempre menor en el catalizador que en la solución de impregnación. Para explicar esto, se puede empezar por suponer que el tiempo de impregnación fue lo suficientemente grande como para que las fases en contacto llegaran al equilibrio, y que, en tales condiciones, probablemente la plata tiene una mayor tendencia a concentrarse en la fase sólida.

A fin de investigar el efecto del proceso de activación sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores, se tomaron tres muestras con la misma formulación (las identificadas con los números 4, 10 y 11), y se les sometió a cada una de ellas a un tratamiento térmico diferente. Los resultados están en la Figura VI.13; en ellos puede verse que, aparentemente,

la actividad catalítica varía ligeramente con la temperatura de activación, en tanto que el rendimiento - tiende a permanecer constante. Sin embargo, es conveniente aclarar que el catalizador número 11 fue preparado en un lote distinto al de los catalizadores números 4 y 10, por lo que las diferencias observadas también pueden deberse a factores ajenos al tratamiento - térmico.

No se hace una comparación entre el comportamiento del calcio y el del bario por dos razones principales: la primera es que, de los dos elementos, sólo el calcio fue estudiado en diferentes formulaciones y bajo diferentes condiciones, mientras que el bario fue utilizado en una sola muestra. La segunda razón, y -- tal vez la más importante, es que el bario fue introducido en la solución de impregnación como hidróxido, -- mientras que el calcio se introdujo como lactato. El hidróxido de bario al ser prácticamente insoluble en -- la solución de ácido láctico, a 90-95°C, permaneció finamente suspendido. Esta diferencia en solubilidad -- puede ser un factor más importante que el hecho de usar Ca o Ba (47) en la preparación del catalizador. Sin -- embargo, observando en las Figuras VI.3 y VI.6 la posi ción de la curva del catalizador modificado con bario -- (número 8) con respecto de las demás, puede decirse que el bario tiende a comportarse de manera semejante a co -- mo lo hizo el calcio, y entonces es de esperarse que un catalizador modificado con bario, que tenga una activi -- dad alta, probablemente será poco selectivo hacia óxido de etileno.

Una explicación mecanística de los resultados obtenidos en este estudio, requiere de un conocimiento

profundo de la estructura superficial del catalizador en las condiciones de reacción, conocimiento del cual, obviamente, no se dispone.

Sin embargo, tomando el criterio mediante el cual otros investigadores (5, 11, 25, 34, 46) han explicado sus resultados, en el sentido de que el papel de un modificador (Ba, Ca, etc.), en los catalizadores a base de plata, es producir alteraciones en la estructura electrónica de la superficie, de tal modo que al ser expuesta ésta a una atmósfera conteniendo oxígeno, la población relativa de las especies adsorbidas que conducen a la formación del óxido de etileno, se ve favorecida. Con esta perspectiva, los catalizadores que fueron preparados a base de lactato de calcio, formaron una verdadera solución, lo que seguramente favoreció la distribución uniforme del calcio y la plata en la superficie del catalizador, formando, probablemente, una película semiconductor, en la cual los átomos de plata actúan como donadores (46, 47). La situación del bario fue completamente diferente, ya que al no poderse disolver totalmente el hidróxido de bario en la solución de ácido láctico que contenía a los átomos de plata disueltos, no se puede pensar en haber obtenido una distribución uniforme de bario y plata, semejante a la que se obtenía con calcio y plata. Aun cuando en muchos casos el producto final fuera del mismo tipo ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{BaCO}_3$ ), ya se ha demostrado (46) que la distribución del modificador en la solución de impregnación es una variable importante en la estructura final del catalizador, y por lo tanto, en sus propiedades catalíticas. Es evidente que se requiere de más trabajo experimental para obtener conclusiones en este sentido.

Finalmente, vale la pena mencionar que, con el propósito de obtener alguna información de la superficie del catalizador, y para ilustrar alguno de los experimentos que pueden realizarse a futuro, se tomaron fotografías con un microscopio electrónico de barrido (SEM), así como también los patrones de difracción correspondientes de algunos catalizadores. La Figura VI.14 muestra una de las fotografías obtenidas, en la cual pueden observarse los cristales de plata, la que se encuentra predominantemente en una estructura CPH (closed packed hexagonal), notándose también la presencia de algunos tetraedros. El tamaño de los cristales muestra una distribución más o menos amplia, con un rango aproximado de 20-80 Å.

Los patrones de difracción de los catalizadores números 4 y 6 se muestran en la Figura VI.15, los cuales son típicos de la plata.

Tabla VI.1. - RELACION ATOMICA CALCIO/PLATA

Catalizador	$(Ca/Ag)_{cat} \times 10^3$	$(Ca/Ag)_{sol} \times 10^3$
0	1.1199	0.0000
1	2.1113	2.1222
2	3.8922	4.2410
3	3.4181	6.3632
5	5.2998	10.6273
6	6.1089	12.1299
7	8.3023	17.0037

Relación atómica Ca/Ag en el catalizador\* - -  
 $(Ca/Ag)_{cat}$  y en la solución para impregnar  $(Ca/Ag)_{sol}$ ;  
 temperatura de activación:  $450^{\circ}C$ .

- \* La cantidad de plata en el catalizador fue determinada también por absorción atómica, encontrándose un valor de 23% en peso.

Tabla VI.2. - CALCIO EN EL CATALIZADOR

Cataliza- dor	Masa de cataliza- dor (g)	Lectura	Masa de calcio (mg)	Relación $\frac{\text{Masa calcio}}{\text{Masa catalizador}} \times 10^4$
0	0.9644	5.9	0.0923	0.9571
1	0.9228	10.8	0.1665	1.8043
2	0.9885	20.6	0.3288	3.3263
3	0.9072	16.9	0.2650	2.9211
5	0.9538	26.3	0.4320	4.5292
6	0.9654	30.0	0.5040	5.2206
7	0.9577	38.3	0.6795	7.0951

El calcio en el catalizador es determinado por medio de absorción atómica.

Nota: Las muestras fueron disueltas en 2.0 mol de  $\text{HNO}_3$  concentrado, aforándose a 50.0 ml con agua des-mineralizada.

Tabla VI.3. - CONVERSION TOTAL DE ETILENO

Catalizador	Tiempo de residencia			
		$\frac{W}{F}$	$\frac{g \text{ cat hr}}{g \text{ mol}}$	
	5	6	7	8
0	0.150	0.180	0.200	0.216
1	0.240	0.285	0.315	0.340
2	0.172*	0.181*	0.185	0.186
3	0.274	0.286	0.297	0.300
4	0.370	0.400	0.430	0.455
5	0.436	0.460	0.500	0.530*
6	0.376	0.415	0.444	0.466
7	0.115	0.140	0.156	0.170
9	0.213	0.236	0.255	0.272

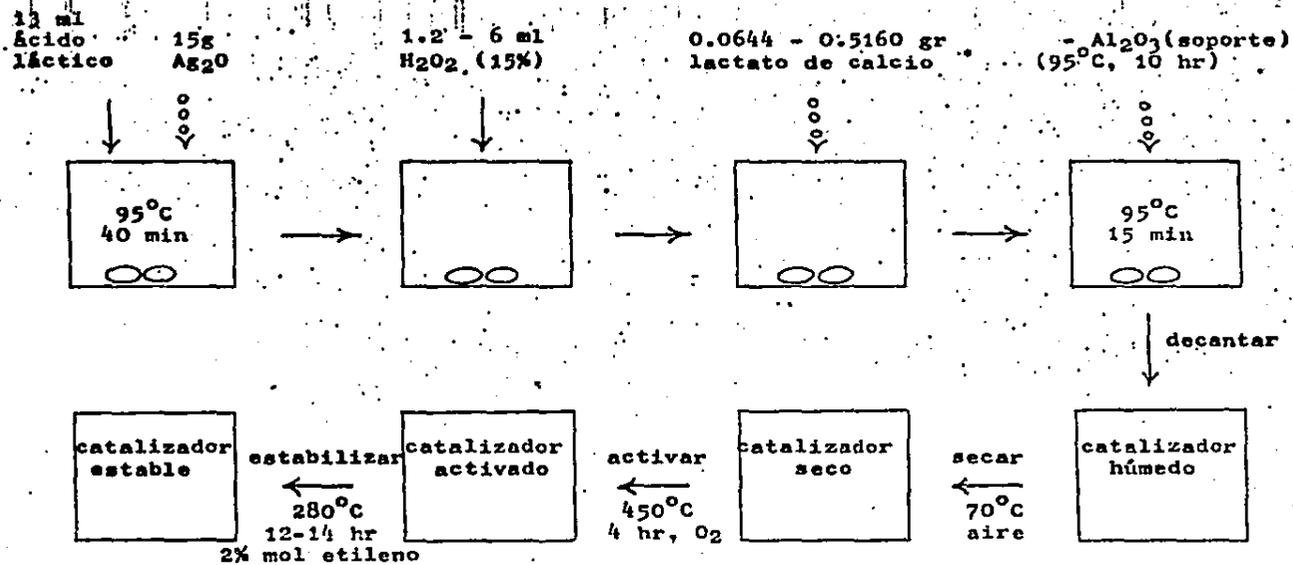
\* Los datos de las Tablas VI.3 y VI.4 provienen de las Figuras VI.2 a la VI.7, y fueron utilizadas para - - construir las Figuras VI.8 a la VI.11.

Tabla VI.4. - RENDIMIENTO HACIA OXIDO DE ETILENO

Catalizador	Tiempo de residencia			
		$\frac{W}{F}$	$\frac{g \text{ cat hr}}{g \text{ mol}}$	
	5	6	7	8
0	0.730	0.725	0.715	0.700
1	0.590	0.588	0.585	0.580
2	0.660*	0.670*	0.672	0.673
3	0.751	0.735	0.710	0.688
4	0.570*	0.573	0.570	0.564
5	0.573	0.563	0.550	0.533
6	0.634	0.634	0.625	0.614
7	0.658	0.640	0.625	0.605
9	0.603	0.600	0.587	0.570

\* Los datos de las Tablas VI.3 y VI.4 provienen de las Figuras VI.2 a la VI.7, y fueron utilizadas para - - construir las Figuras VI.8 a la VI.11.

Figura VI.1 - ESQUEMA DEL METODO DE PREPARACION DEL CATALIZADOR



\* 0.2453 gr de  $Ba(OH)_2$  para el catalizador Núm. 8

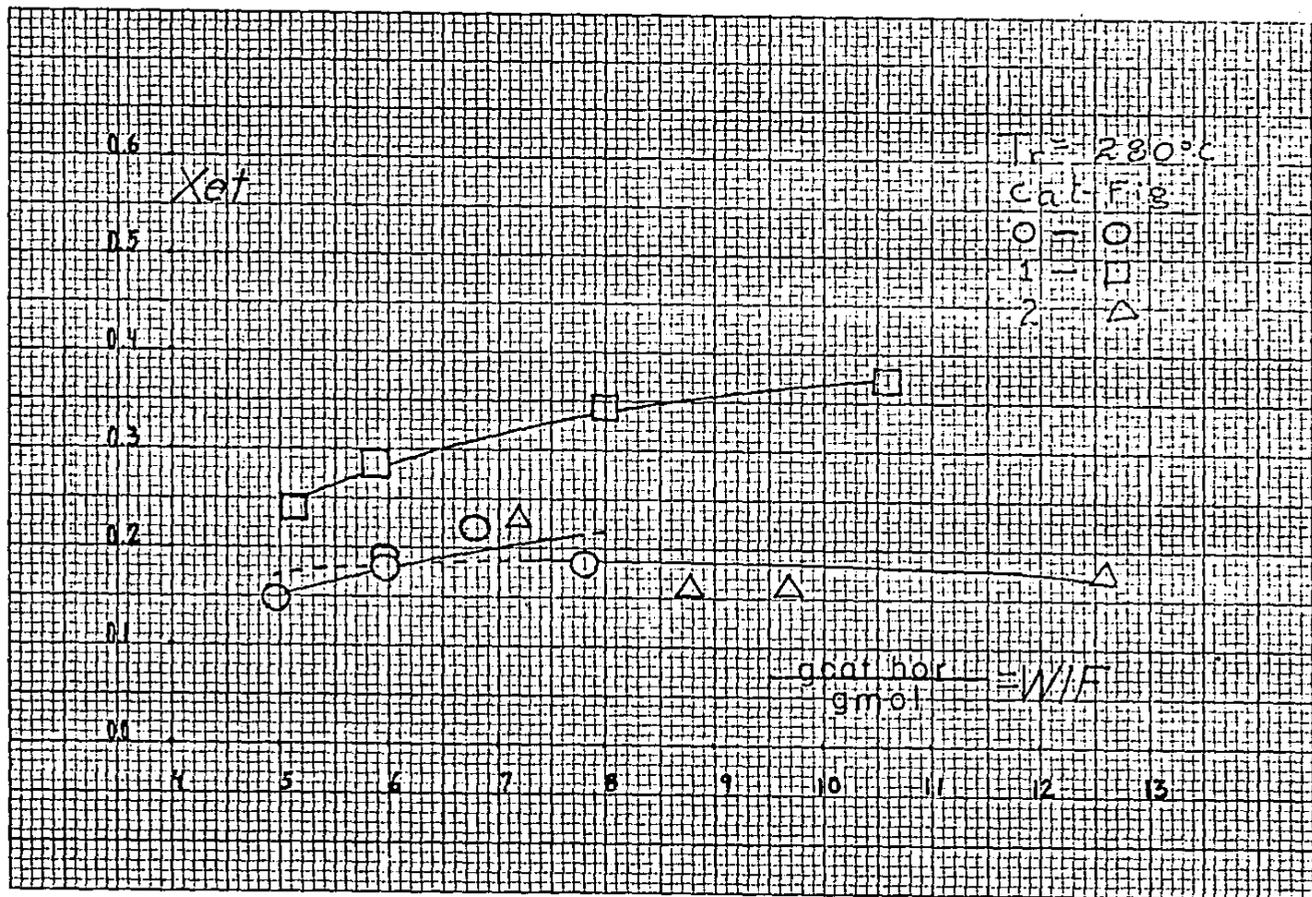


Figura VI.2 - Tiempo de Residencia contra Conversión total de Etileno

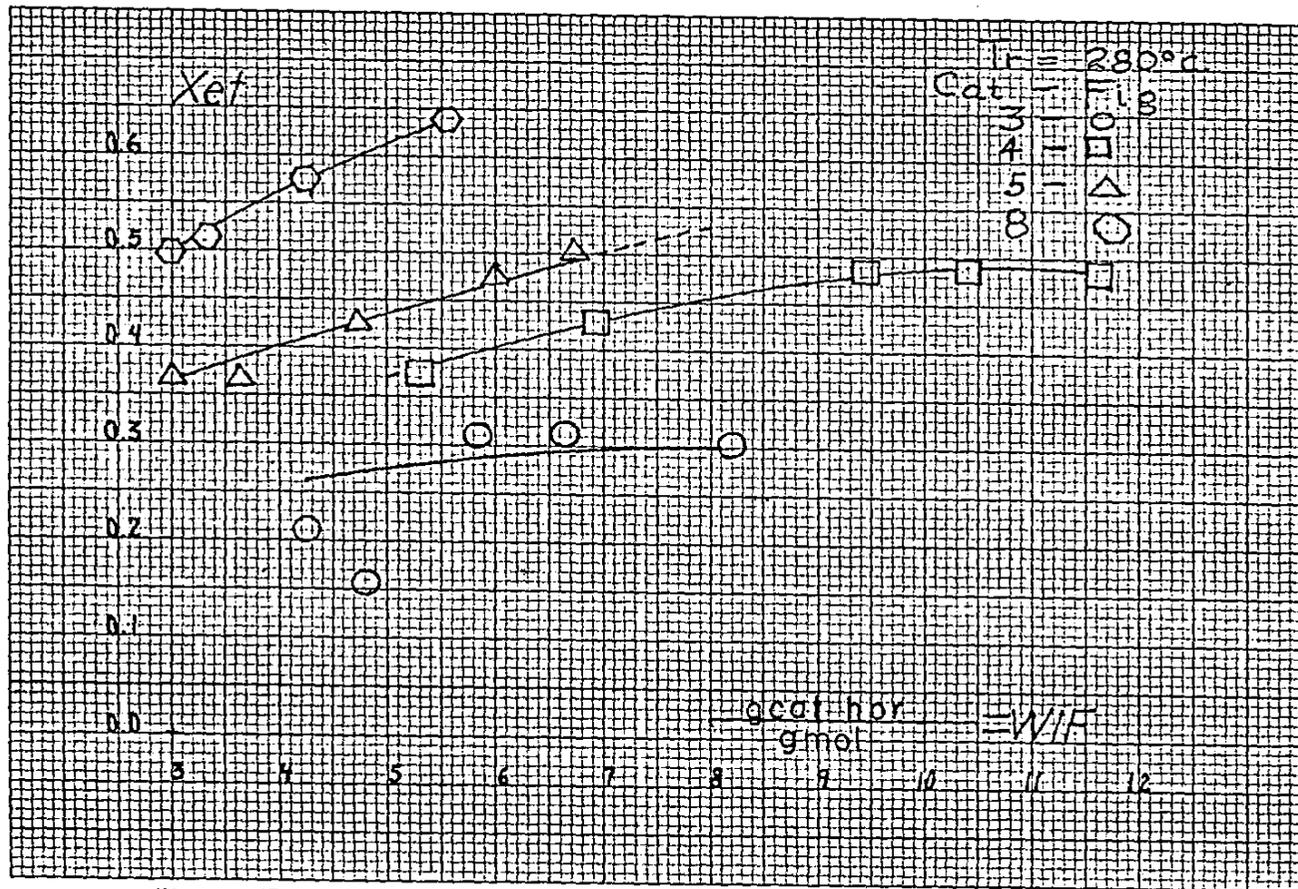


Figura VI.3 - Tiempo de Residencia contra Conversión Total de Etileno

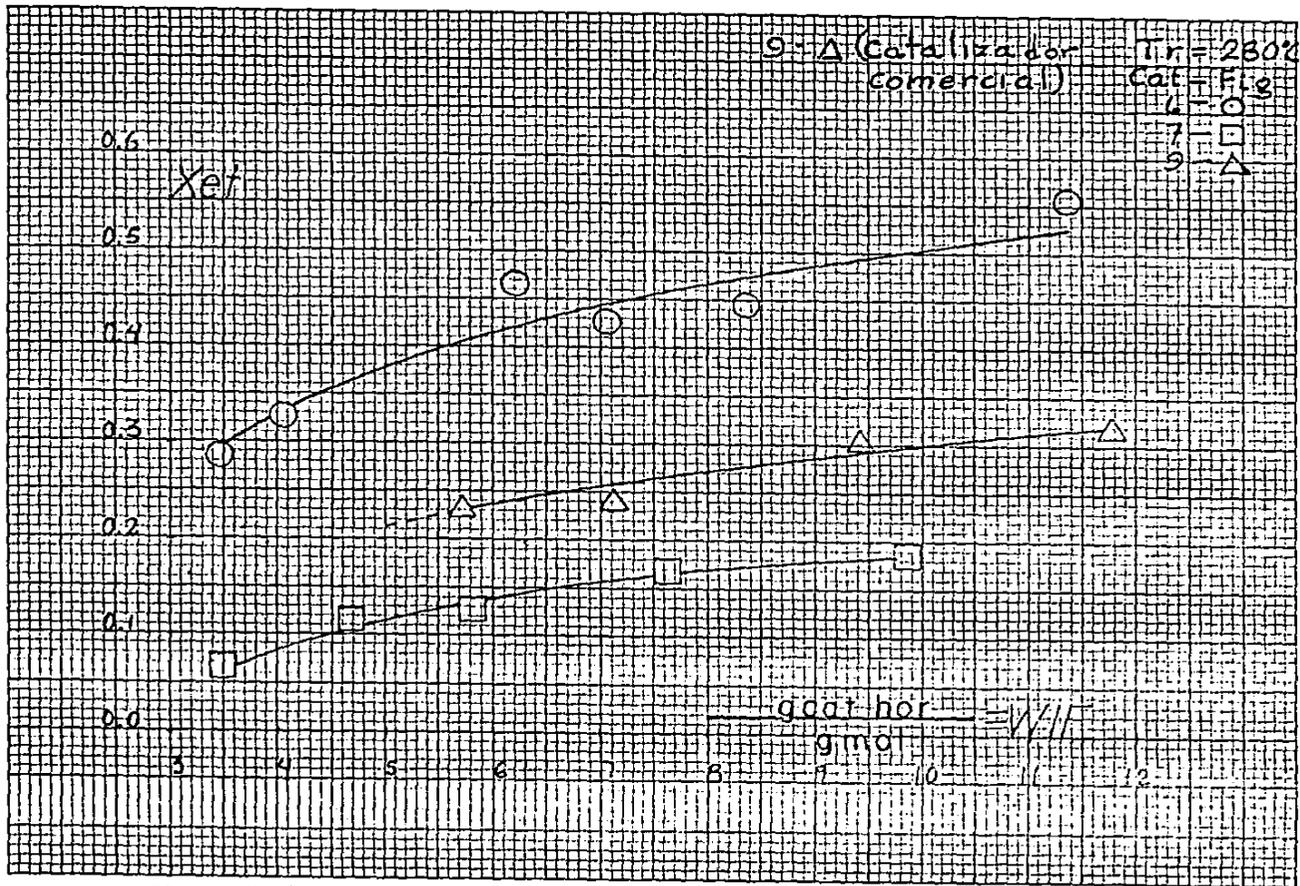


Figura VI.4 - Tiempo de Residencia contra Conversión Total de Etileno

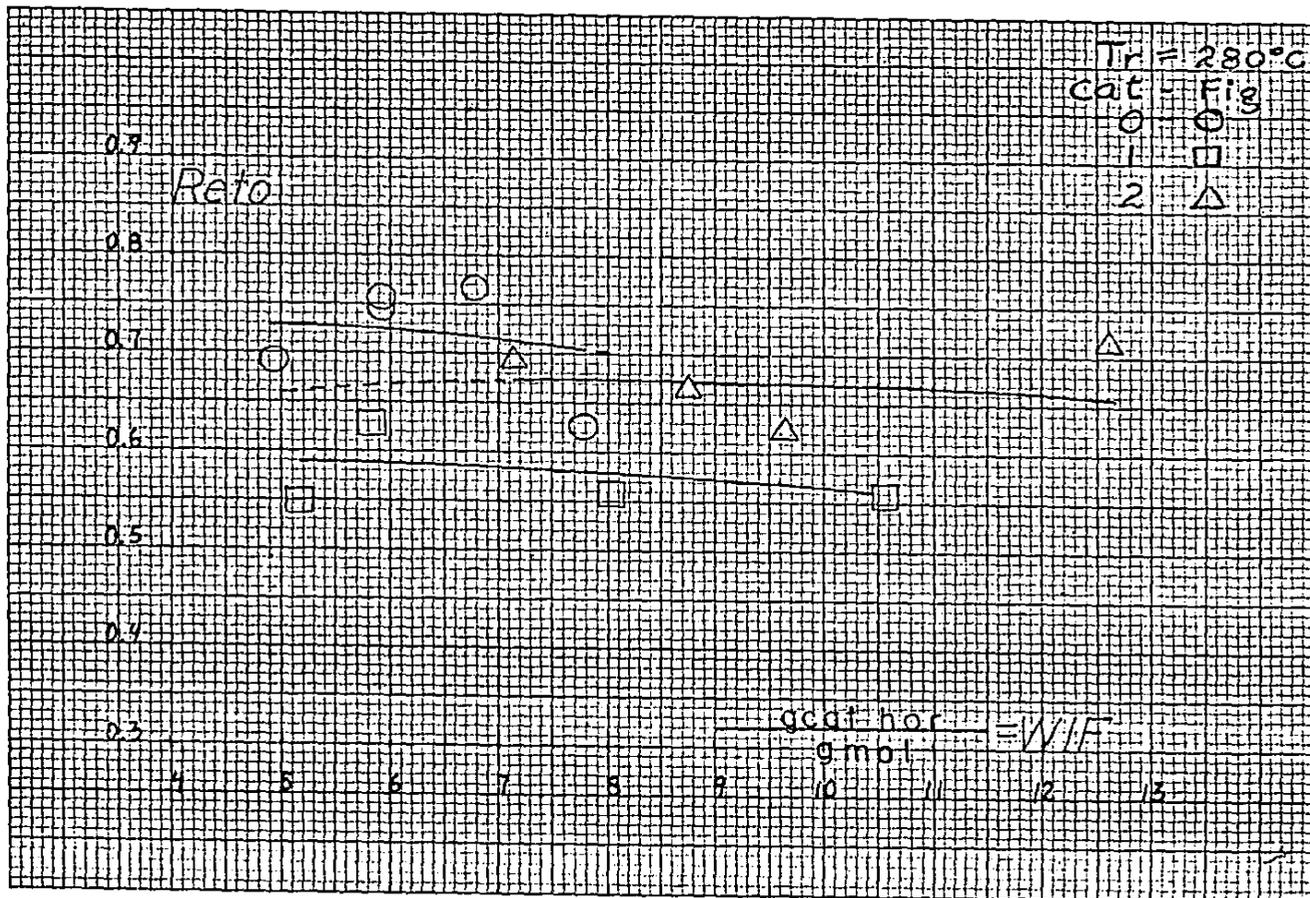


Figura VI.5 - Tiempo de Residencia contra Rendimiento hacia Oxido de Etileno

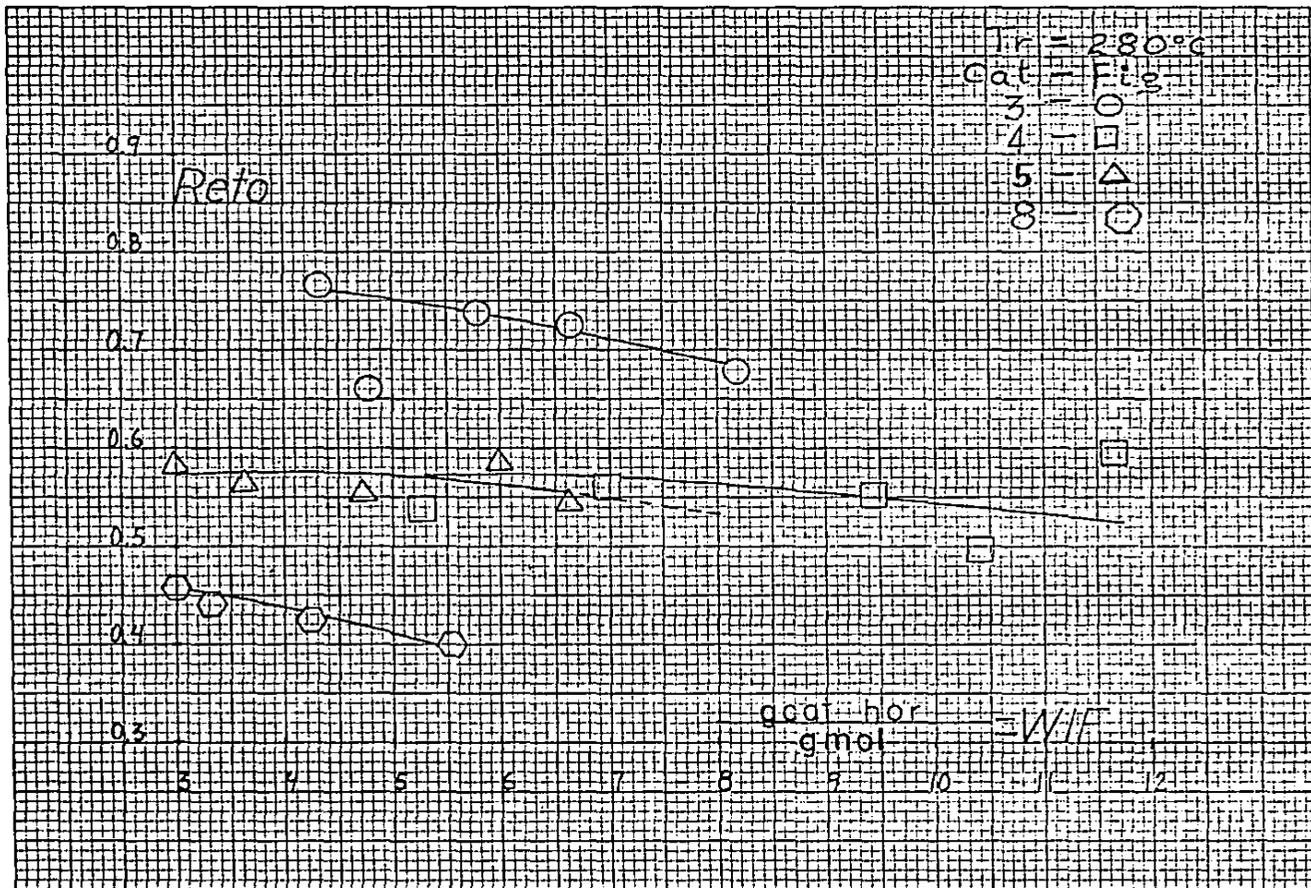


Figura VI.6 - Tiempo de Residencia contra Rendimiento hacia Oxido de Etileno

ESTA TESIS NO DEBE  
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

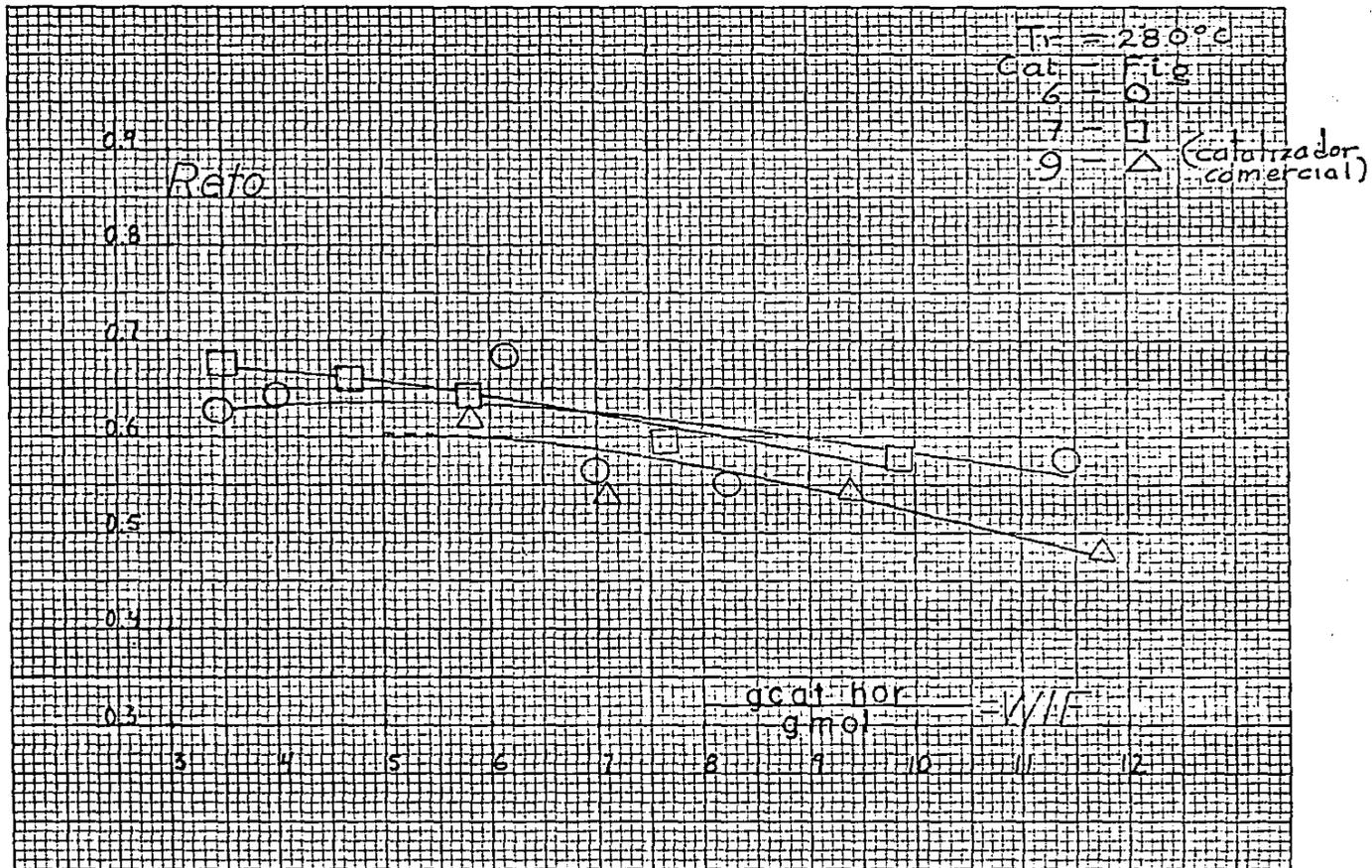


Figura VI.7 - Tiempo de Residencia contra Rendimiento hacia Oxido de Etileno

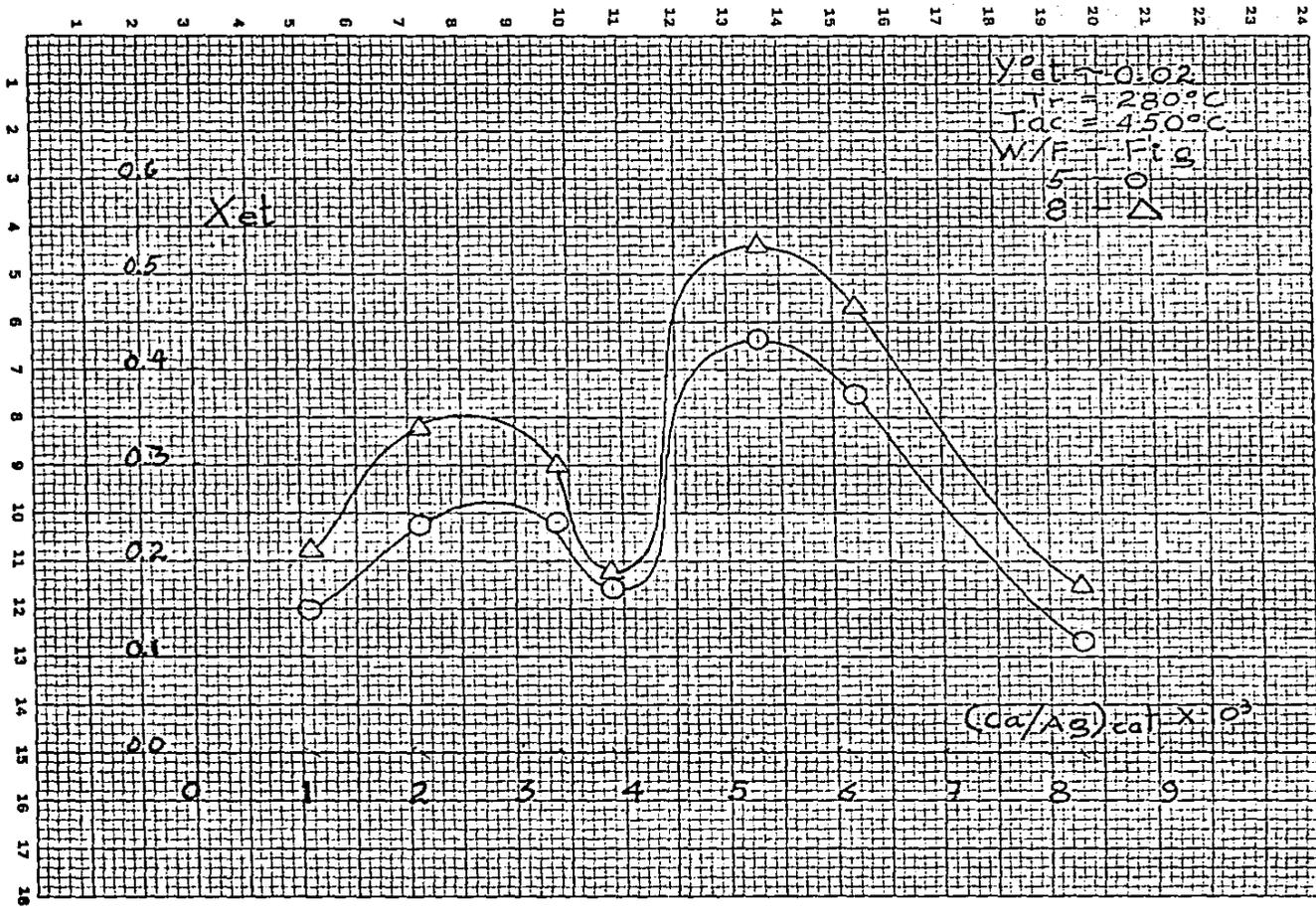


Figura VI.8 - Conversión Total de Etileno y Relación Atómica Ca/Ag en el Catalizador

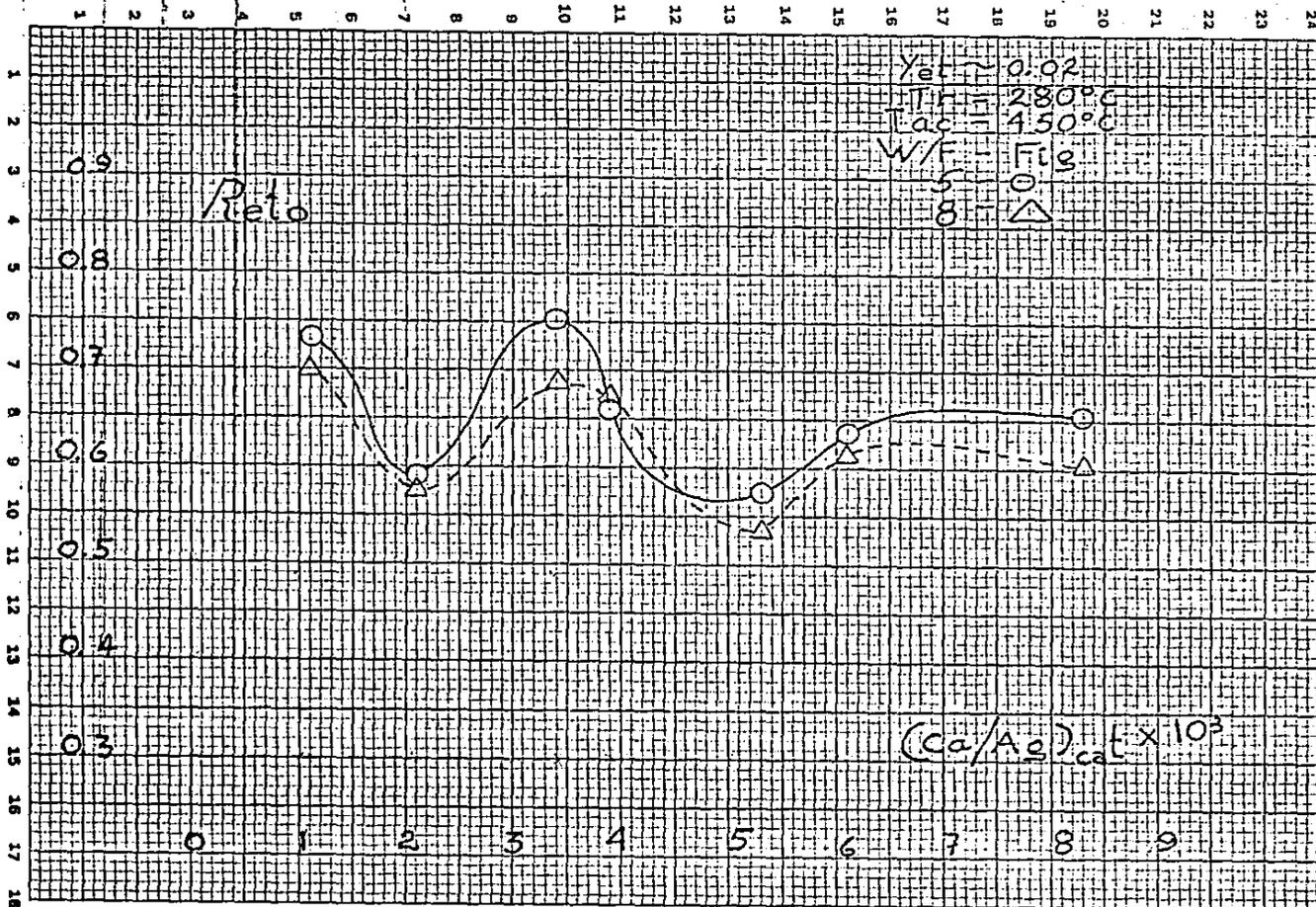


Figura VI.9 - Rendimiento hacia Oxido de Etileno y Relación Atómica Ca/Ag en el Catalizador

CITARELQ NO. 639 - SCIENCE - 8 SQUARES TO CENTIMETER - NUMBERED LINES

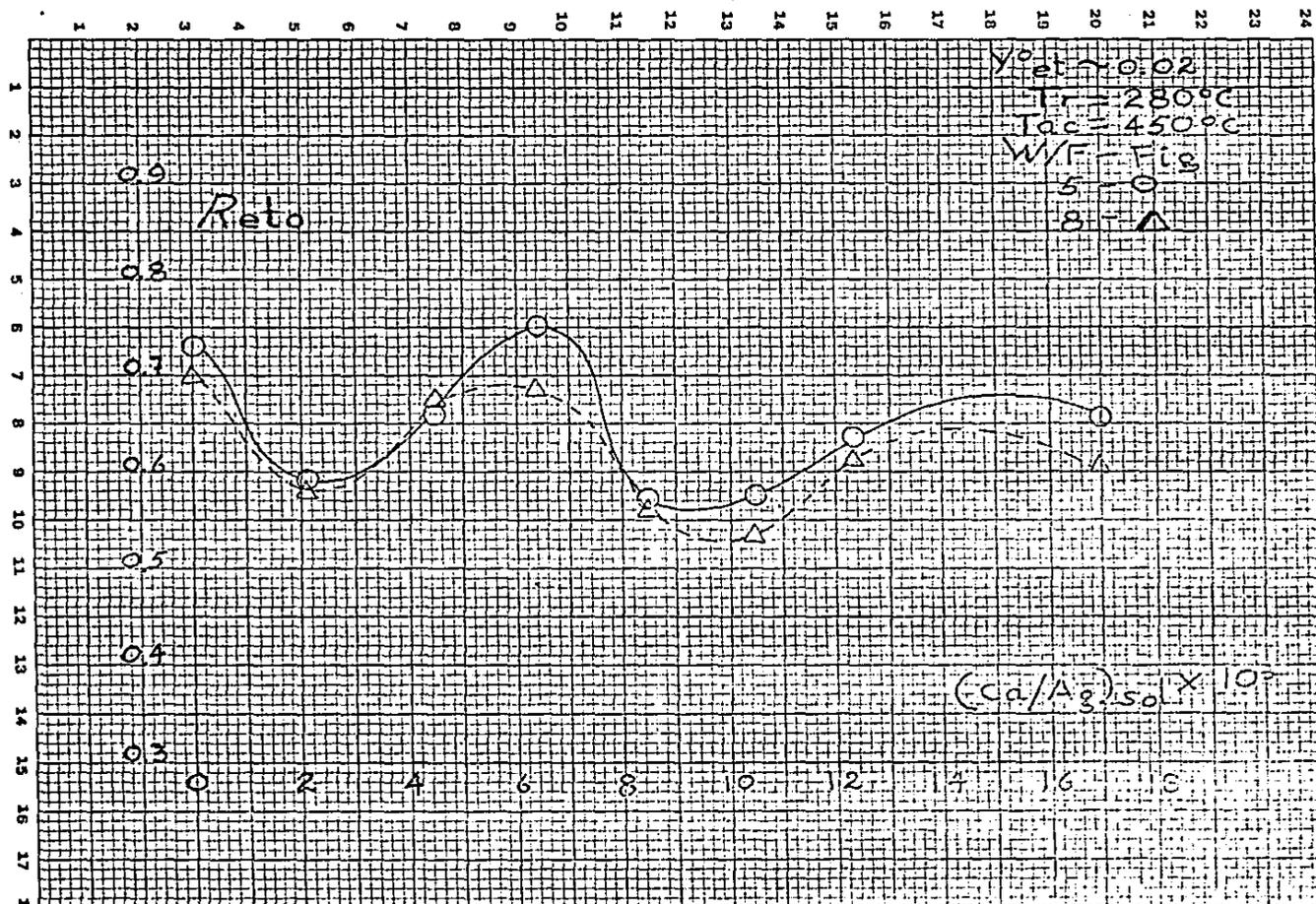


Figura VI.10 - Rendimiento hacia Oxido de Etileno y Relación Atómico Ca/Ag en la Solución de Impreg-  
 (nación)

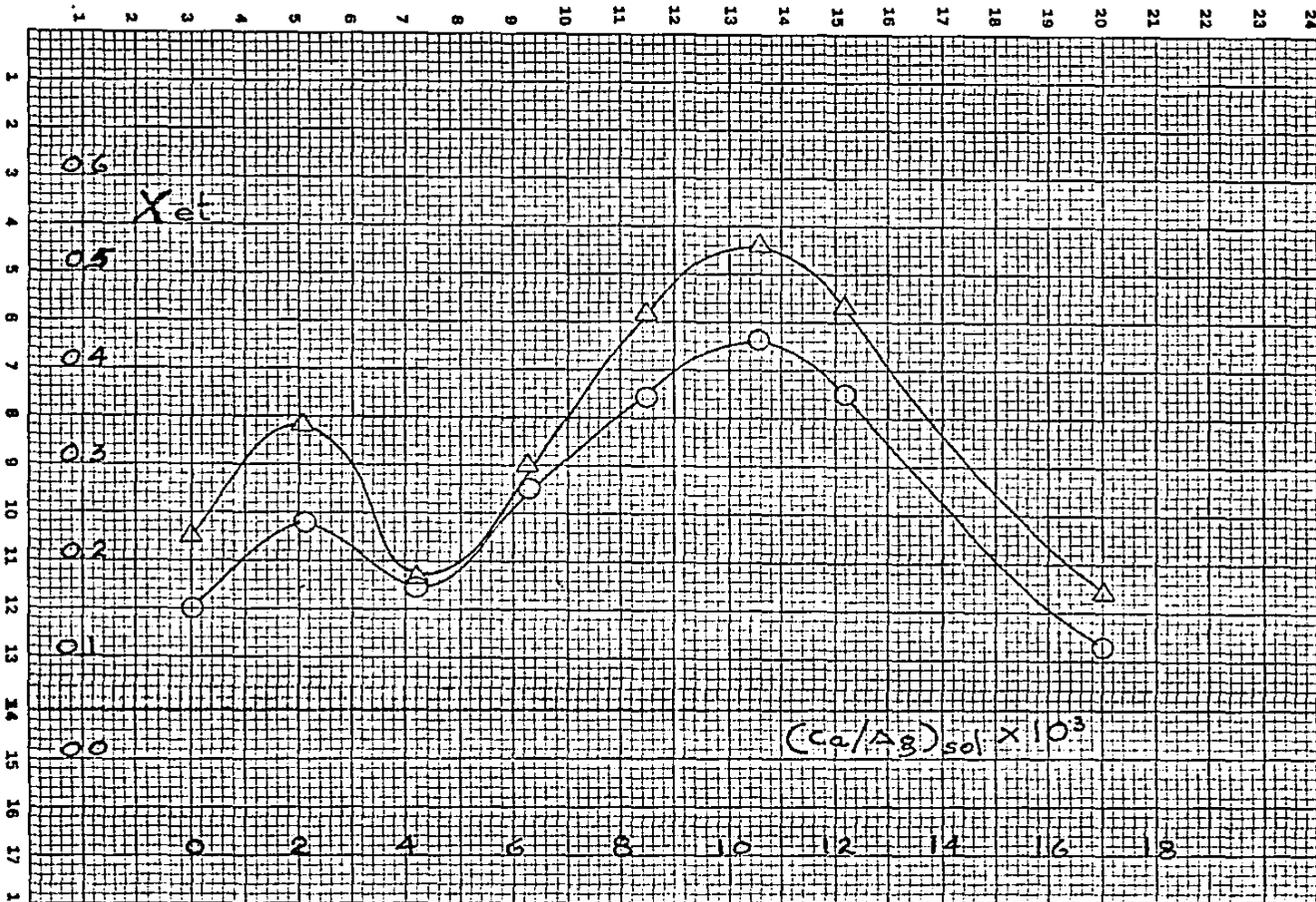


Figura VI.11 - Conversión total de Etileno y Relación Atómica Ca/Ag en la Solución de Impregación

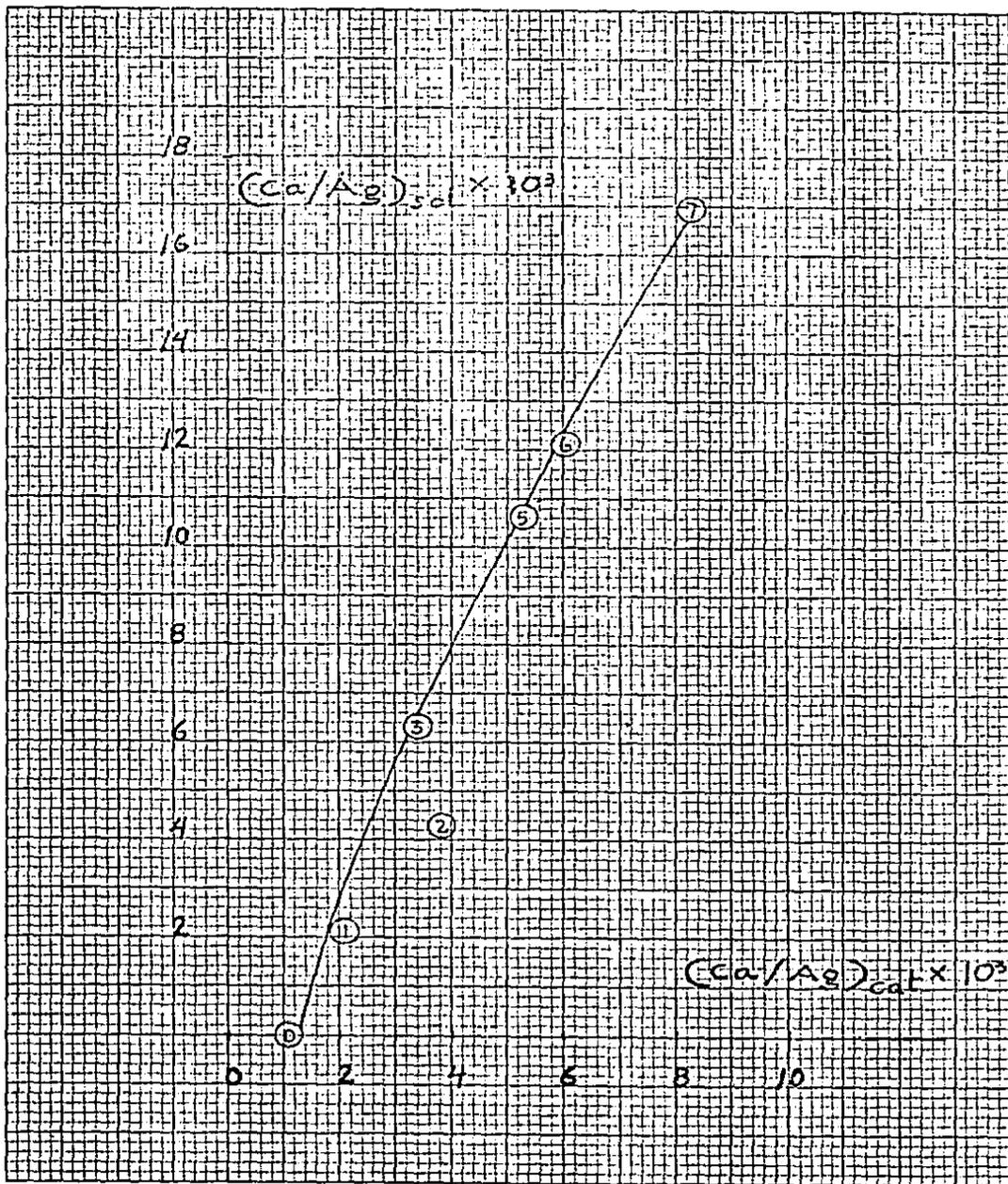


Figura VI.12 - Eficiencia en la Impregnación

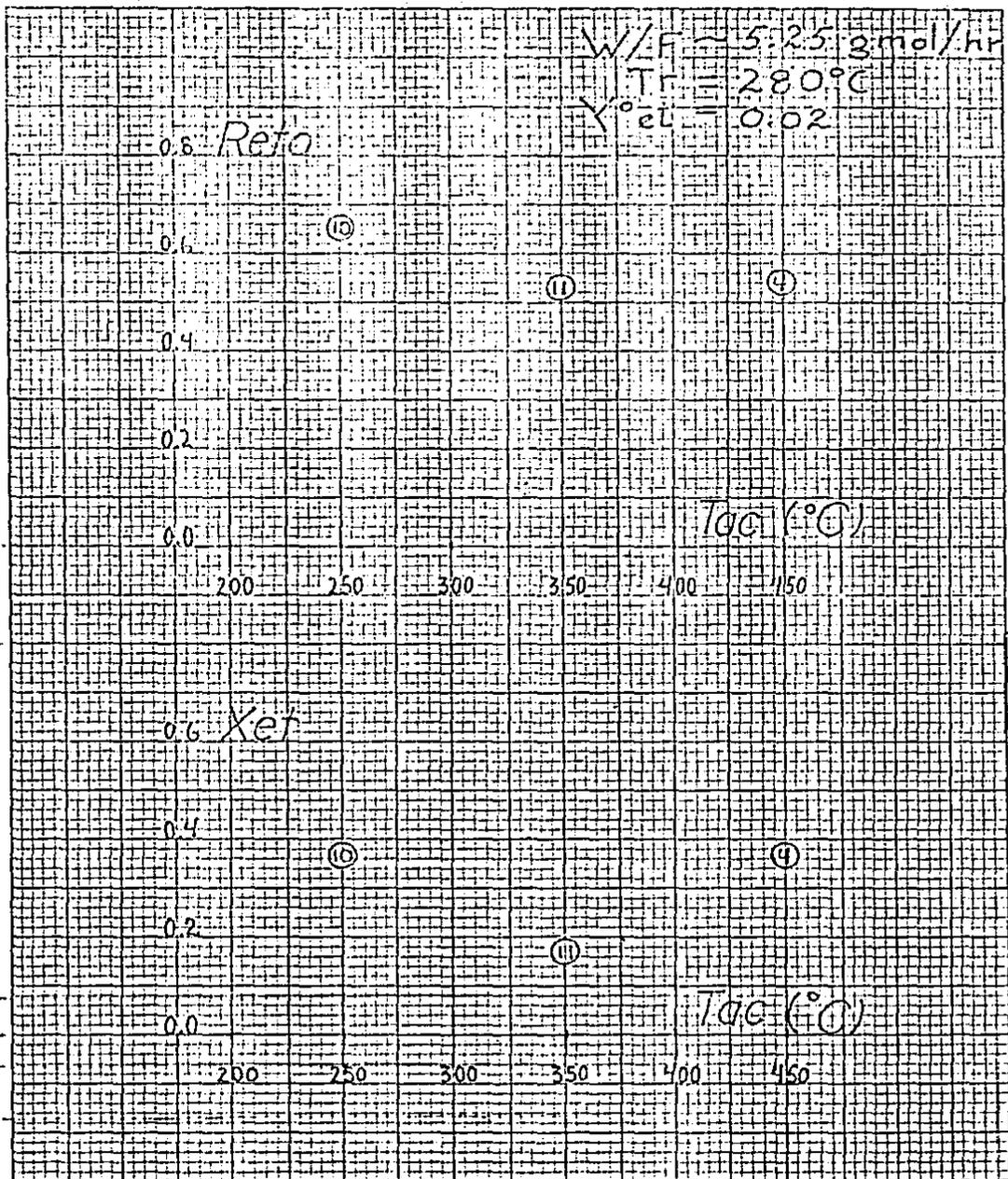


Figura VI.13 - Efecto de la Temperatura de Activación sobre la  
 Conversión Total de Etileno (a) y sobre el Ren-  
 dimiento hacia Oxido de Etileno (b)



VII. - CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las investigaciones realizadas hasta la fecha han podido demostrar que la reacción catalítica entre etileno y oxígeno, en presencia de catalizadores preparado a base de plata, modificador y soporte, es un sistema en el cual se llevan a cabo una serie de procesos, conocidos algunos de ellos y otros meramente supuestos, que han resultado imposibles de explicar en forma categórica (38, 41, 52).

En este trabajo, el sistema reaccionante se estudió desde un punto de vista netamente macroscópico, y por lo tanto, debe quedar claro que los resultados obtenidos engloban, en sí mismos, un conjunto de fenómenos, los cuales se desarrollan simultáneamente y a una escala de magnitud mucho menor que la representada por las variables utilizadas en la caracterización de los catalizadores estudiados. Estas variables "macroscópicas", muy probablemente no están relacionadas de manera sencilla con las variables "microscópicas" aludidas.

Dado que el principal objetivo de este trabajo fue el de determinar, bajo condiciones de laboratorio, cuál es el efecto de la relación atómica Ca/Ag sobre los catalizadores preparados a base de plata soportada en alfa-alúmina y modificados con calcio o bario, puede decirse que, efectivamente, dicha relación atómica Ca/Ag tiene un efecto bien definido sobre las propieda-

des catalíticas: actividad y rendimiento hacia óxido de etileno. Debido a que estas propiedades varían en dirección contraria, en el diseño del catalizador se establece el compromiso de hallar el valor de la relación atómica Ca/Ag que proporcione el valor óptimo de actividad y rendimiento, cuando todas las demás condiciones de -- reacción están fijas.

Asimismo, se concluye que en este tipo de experimentos, en los que se desea aislar el efecto de una variable en particular, es de suma importancia vigilar cuidadosamente la preparación de las diferentes muestras de catalizador, ya que las propiedades catalíticas del catalizador que se obtiene son muy sensibles, tanto a la -- formulación de este último como a su historia.

Las etapas siguientes del proyecto de investigación de los efectos de los compuestos alcalinotérreos como agentes modificadores en catalizadores plata soportada en alfa-alúmina, en la oxidación de etileno, deberán definirse de acuerdo con el objetivo final que se persiga.

Si el objetivo final es el de obtener una formulación que llegue a ser comercialmente competitiva, -- los trabajos posteriores deberán centrarse en estudiar el efecto de las variables que a continuación se enlistan, sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores resultantes.

1.-Concentración de plata en la solución de impregnación.

2.-pH de la solución de impregnación.

3.-Relación atómica modificador/plata en el catalizador.

4.-Elemento utilizado como modificador (Ca, Ba, Sr, etc.).

5.-Compuesto a través del cual se introduce el elemento modificador en la formulación del catalizador (carbonato, nitrato, hidróxido, etc.).

6.-Proceso de activación; tratamiento térmico y/o reducción.

7.-Condiciones de operación del reactor; principalmente temperatura y tiempo de residencia.

De este modo, haciendo estudios a escala de laboratorio, se pueden obtener un cierto número de formulaciones cuyos resultados se pueden comparar con los obtenidos con el catalizador comercial, en las mismas condiciones de operación.

La siguiente etapa, sería el estudio a escala piloto, bajo condiciones de operación similares a las que se tienen en las plantas comerciales, en donde, además de comprobar si los resultados de laboratorio se producen, deberá determinarse si es que las propiedades catalíticas se conservan por períodos de operación suficientemente largos, para que el uso de dichas formulaciones sean económicamente factible.

Cuando el objetivo sea dar una explicación en términos mecanísticos, del efecto de la formulación o de la historia del catalizador sobre sus propiedades catalíticas, los trabajos deberán orientarse hacia la investigación de la composición de la superficie del cata

lizador en condiciones cercanas a las de reacción. En ese sentido, se podrían combinar datos "macroscópicos", como son la determinación de las propiedades catalíticas obtenidas mediante el procedimiento que se siguió en este trabajo, el estudio cinético de la reacción, etc., con datos "microscópicos" que proporcionen información acerca de la superficie de los catalizadores -- utilizados, como por ejemplo:

- 1.-Adsorción selectiva de gases.
- 2.-Difracción de electrones de baja energía - (LEED).
- 3.-Espectrometría Auger.

Cada una de estas orientaciones posee atractivos suficientes para un Departamento de Ingeniería Química como el nuestro.

La primera porque permite a la Universidad incursionar en el desarrollo de tecnología en procesos -- catalíticos, campo de acción que, lamentablemente, ha sido poco explorado.

La segunda orientación es precisamente una de las actividades académicas más importantes de la Universidad, que es la de encontrar una explicación científica a un fenómeno real y de interés económico.

Lo ideal sería poder estudiar simultáneamente ambas orientaciones, ya que, seguramente, así se obtendrían más rápidamente respuestas útiles.

## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Belaya, A.A., and Ya. M. Rubanik; "The Effect of the Conditions Used in the Preparation of Silver on its Specific Activity in the Catalytic Oxidation of Ethylene"; Kinet. Catal., 3, 171.(1962).
- (2) Berán S., P. Jiru, B. Wichterlova, and R. Zahradnik; "A Molecular Orbital Study of the Catalytic Oxidation of Ethylene and Propylene on Silver"; Proc. 6th Int. Congr. Catal.; London, 1976; Vol. I, p. 324.
- (3) Boer, J.H., and I.W. Verwey; Proc. Phys. Soc.; (London). Extra Part 49, 59.(1937).
- (4) Cant, N.W., and W.K. Hall; "Catalytic Oxidation VI. Oxidation of Labeled Olefins Over Silver"; Journal of Catalysis 52, 81-94. (1978).
- (5) Carberry, J.J., G.C. Kuczynski, and E. Martínez; -- "On the Influence of  $\gamma$ -Irradiation Upon Catalytic Selectivity. I. Oxidation of Ethylene Over Supported Silver"; Journal of Catalysis 26, 247-253. -- (1972)
- (6) Carberry, J.J., and G.C. Kuczynski; "Why Radiation Increase ED Catalyst Selectivity"; Chemtech, 4, -- 237. (1973).
- (7) Carberry, J.J.; "Designing Laboratory Catalytic -- Reactors"; Industrial and Engineering Chemistry -- (Fundamentals), 56, 39. (1964).
- (8) Carra, S., and P. Forzatti; "Engineering Aspects of Selective Hydrocarbon Oxidation"; Cat. Rev. Sci. -- Eng. 15, 1-52. (1977).
- (9) Cha, D.Y., and G. Parravano; "Surface Reactivity of Supported Gold. I. Oxygen Transfer Between CO and CO<sub>2</sub>"; Journal of Catalysis 18, 200. (1970).

- (10) Clarkson, R.B., and A.C. Cirillo Jr.; "The Formation and Reactivity of Oxygen as O<sub>2</sub> on a Supported Silver Surface"; *Journal of Catalysis* 33, 392-401. (1974).
- (11) Czanderna, A.W.; "The Adsorption of Oxygen on Silver"; *The Journal of Physical Chemistry*, 68, 2765. (1964).
- (12) Czanderna, A.W., "The Effect of Cyclic Oxygen Adsorption and Reduction on a Silver Surface"; *Journal of Physical Chemistry*, 70, 2120. (1966).
- (13) Denny, P.J., and M.V. Twigg; "Factors Determining the Life of Industrial Heterogeneous Catalysis"; -- Imperial Chemical Industries Limited. Agricultural Division; Billingham, Cleveland (UK); B. Delmon -- and G.F. Froment (Editors), "Catalyst Reactivation", 1980. Elsevir Scientific Publishing Co., Amsterdam-Printed in the Netherlands.
- (14) Edgar, T.F.; "Application of Auger and ESCA Spectroscopies"; CEP, March, 1981.
- (15) Flank, W.H., and H.C. Beachell; "The Geometric Factor in Ethylene Oxidation Over Gold-Silver Alloys Catalysts"; *Journal of Catalysis* 8, 316. (1967).
- (16) Force, E.L., and A.T. Bell; "The Effect of Dichloroethane Moderation on the Adsorbed Species Present -- During the Oxidation of Ethylene Over Silver"; *Journal of Catalysis* 44, 175. (1976).
- (17) Forzatti, P., A. Klimasara, G.C. Kuczynski, and J.J. Carberry; "γ-Irradiation Enhanced Yield in the Ag -- Catalyzed Oxidation of Ethylene. The Kinetics of -- the Irradiation Process"; *Journal of Catalysis* 29, - 169. (1973).
- (18) Forzatti, P., E. Martinez, G.C. Kuczynski, and J.J. Carberry; "Influence of γ-Irradiation Upon Catalytic Selectivity. II. The Role of Ca in the Ag -- Catalyzed Oxidation of Ethylene"; *Journal of Catalysis* 28, 455. (1973).
- (19) Harriot, P.; "The Oxidation of Ethylene Using Silver on Different Supports"; *Journal of Catalysis* 21, 56. (1971).

- (20) Heiland, W., F. Iberl, E. Taglauer, and D. Menzel; "Oxygen Adsorption on (110) Silver"; Surf. Sci., 53, 383. (1975).
- (21) Herzog, V.W.; "Mechanism of the Oxidation of Ethylene on Silver Catalyst"; Translated from Berichte der Bunsenges, 74, 216. (1970).
- (22) Imre, V.L.; "Investigation of the Mechanism of the Oxidation of Carbon Monoxide on Silver as Catalyst"; Translated from Berichte der Bunsenges, 72, 863. (1968).
- (23) Jaeger, H.; "The Influence of Orientation and Crystal Defects on the Catalytic Activity of Silver"; Journal Catalysis, 9, 237. (1967).
- (24) Kenson, E.R., M. Lapkin; "Kinetics and Mechanism of Ethylene Oxidation. Reactions of Ethylene and Ethylene Oxide on a Silver Catalyst"; The Journal of Physical Chemistry, 24, 1493-1502. (1970).
- (25) Kilty, P.A., and W.M. Sachtler; "The Mechanism of the Selective Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide"; Cat. Rev. - Sci. Eng., 10, 1. (1974).
- (26) Kurilenko, A.I., N.V. Kul'kova, L.P. Baranova, and M.J. Temkin; "The Kinetics of Catalytic Oxidation of Ethylene"; Translate from Kinetika i Kataliz, 3, 208-213. (1962).
- (27) Larrabee, A.L., and R.L. Kuczkowski; "The Oxidation of Ethylene -12-d<sub>2</sub> Over Silver Catalyst Studied by Microwave Spectroscopy"; Journal of Catalysis, 52, 72. (1978).
- (28) Lehner, S.; U.S. Patent: 1,995,991. (1935).
- (29) Marcinkowsky, A.E., and J.M. Berty; "Ethylene Adsorption on Oxygenated Silver: Evidence for Two Types of Chemisorbed Oxygen"; Journal Catalysis 29, 494. (1973).
- (30) Margolis, L. YA.; "Catalytic Oxidation of Hydrocarbons"; Advances in Catalysis, 14, 429. (1963).
- (31) Martinez, E.; "Effects of Ionizing Radiation upon Catalytic Selectivity During Oxidation of Ethylene over Supported Silver"; Doctoral Dissertation, Chemical Engineering Department. University of Notre Dame. (1972).

- (32) Meisenheimer, R.G., A.W. Ritchie, D.O. Schissler, -  
D.P. Stevenson, H.H. Voge, and J.N. Wilson; "Oxygen  
Adsorption and Exchange on Silver Catalysts"; 2nd,  
Int. Congr. Surface Activity, Vol. 2, 299. (1957).
- (33) Mikami, J., S. Satoh, and H. Kobayashi; "Studies on  
the Catalytic Oxidation of Ethylene by Means of the  
Pulse Technique"; Journal of Catalysis, 18, 265. -  
(1970).
- (34) Mora-Vallejo, R.; "Effects of  $\gamma$ - and  $x$ -Irradiation -  
Upon Activity and Selectivity of a Supported Silver  
Catalyst in Oxidation of Ethylene and Carbon Mono-  
xide"; Notre Dame, IN. (1975).
- (35) Moss, R.L., and D.H. Thomas; "The Oxidation of - -  
Ethylene Over Evaporated Palladium-Silver Alloys -  
Films. I. Film Structure and Stability Under - -  
Reaction Conditions"; Journal of Catalysis 8, 151.  
(1967).
- (36) Moss, R.L., and D.H. Thomas; "The Oxidation of - -  
Ethylene Over Evaporated Palladium-Silver Alloys -  
Films. II. Variation of Activity with Catalyst - -  
Composition"; Journal Of Catalysis, 8, 162. (1967)."
- (37) Orzechowski, A., and K.E. Mc Cormack; "The Silver -  
Catalyzed Oxidation of Ethylene"; Canadian J. of --  
Chem. Vol. 32, 338.
- (38) Porcelli, J.V.; "Ethylene Oxidation-Exploratory - -  
Research"; Catal. Rev. Sci. Eng., 23 (1 & 2), 151.  
(1981).
- (39) Riassian, M., D.L. Trimm, and P.M. Williams; "The -  
Catalytic Activity of Supported Silver for the Oxidation  
of Ethylene. Activity Patterns on Different  
Supports"; Journal of Catalysis, 46, 82. (1977).
- (40) Rovida, G., F. Pratesi, and E. Ferroni; "Interaction  
of Dichloroethane and Oxygen with the Silver (110) -  
Surface"; Journal of Catalysis, 41, 140. (1976).
- (41) Sachtler, W.M.H., C. Backx, and A. Van Santen; "On &  
the Mechanism of Ethylene Epoxidation"; Catal. Rev.  
Sc. Eng., 23 (1 & 2), 127. (1981).
- (42) Sandler, Y.L., and D.D. Durigon; "The Desorption and  
Isotopic Exchange of Oxygen at a Silver Surface"; --  
The Journal Of Physical Chemistry, 69, 4201 - 4207.  
(1965).

- (43) Sandler, Y.L., S.Z. Beer, and D.D. Durigon; "The Effect of Impurities on the Activity of Oxygen Chemisorbed on Silver"; The Journal of Physical Chemistry, 70, 3881-3887. (1966).
- (44) Shakhouskaya, L.J., L.A. Rudnitskii, N.V. Kul'kova, and M.J. Temkin; "Reactivity of Oxygen Chemisorbed on Silver and the Electron Work Function"; Translate from Kinetika i Katalis, 11, 467. (1970).
- (45) Sittig, M.; "Catalysis and Catalytic Processes"; - Noyes Dev. Corp. (1967). Hydrocarbon Oxidation - - Processes, p. 248.
- (46) Spath, H.T., G.S. Tomazic, H. Wurm, and K. Torkar; "The Mechanism of the Action of BaO<sub>2</sub> and BaCO<sub>3</sub> as Additives to Silver Catalysts in the Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide"; Journal of Catalysis, 26, 18. (1972).
- (47) Spath, H.T., and K. Torkar; "The Mechanism of the Action of Alkaline Earth Compounds as Additives to Silver Catalysts in the Direct Oxidation of Ethylene"; Journal of Catalysis, 26, 163. (1972).
- (48) Spath, H.T., K. Mayer, and K. Torkar; "Photoelectric Work Functions of Silver Catalysts Modified by Addition of Alkaline Earth Compounds"; Journal of Catalysis, 35, 100. (1974).
- (49) Spath, H.T., and K.D. Handel; "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Ethylene Over Silver Catalysts"; Chemical Reaction Engineering II, 395-409. - (1974).
- (50) Twigg, G.H.; "The Catalytic Oxidation of Ethylene"; Trans. Faraday Soc., 42, 284-291. (1946).
- (51) Twigg, G.H.; "The Mechanism of the Catalytic Oxidation of Ethylene"; Proceeding of the Royal Society A-188, 92. (1946).
- (52) Verykios, X.E., F.P. Stein, and R.W. Coughlin; "Oxidation of Ethylene Over Silver: Adsorption, Kinetics, Catalysts"; Catal. Rev. Sc. Eng., 22(2), 197. (1980).

- (53) Verykios, X.E., F.P. Stein, and R.W. Coughlin; "Influence of Metal Crystallite Size and Morphology on Selectivity and Activity of Ethylene Oxidation Catalyzed by Supported Silver"; *Journal of Catalysis*, 66, 368. (1980).
- (54) Verykios, X.E., F.P. Stein, and R.W. Coughlin; "Metal Support Interaction Effects of Silver Catalysts During Ethylene Oxidation"; *Journal of Catalysis*; - 66, 77. (1980).
- (55) Voge, H.H., and C.R. Adams; "Catalytic Oxidation of Olefins"; *Advances in Catalysis*, 17, 151-221. (1967).
- (56) Wachs, I.E., and C.C. Chersich; "Postreactor Reactions During Ethylene Oxidation Over Silver"; *Notes Journal of Catalysis*, 72, 160. (1981).
- (57) Zomeraijk, J.C., and M.W. Hall; "Technology for the Manufacture of Ethylene Oxide"; *Catal. Rev. Sci. -- Eng.*, 23 (1 & 2), 163. (1981).
- (58) Flores Coto, N.; Tesis para obtener la Licenciatura de Química. U.N.A.M.
- (59) Patente: Halcon International Inc. *Neth. Appl.* 6, - 606, 498. Nov. 15, 1966; *U.S. Appl.*, May. 14, 1965.
- (60) Sosnovsky, H.C.M.; "Catalytic Activity of Silver - Crystals of Various Orientations After Bombardment with Positive Ions"; *J. of Phys. and Chem. of Solids*, 10, 304. (1959).

**NOMENCLATURA**

## NOMENCLATURA

CTET	=	Conversión Total de Etileno.
CDC	=	Conversión de Etileno a Dióxido de Carbono.
QETA	=	Gasto molar de Etileno alimentado al reactor.
QETS	=	Gasto molar de Etileno que sale del reactor.
QOXA	=	Gasto molar de Oxígeno alimentado al reactor.
QOXS	=	Gasto molar de Oxígeno que sale del reactor.
QOEA	=	Gasto molar de Oxido de Etileno alimentado al reactor.
QOES	=	Gasto molar de Oxido de Etileno que sale del reactor.
QDCA	=	Gasto molar de Dióxido de Carbono alimentado al reactor.
QDCS	=	Gasto molar de Dióxido de Carbono que sale del reactor.
QAGA	=	Gasto molar de Agua alimentada al reactor.
QAGS	=	Gasto molar de Agua que sale del reactor.
QTA	=	Gasto molar Total alimentado al reactor.
QTS	=	Gasto molar Total que sale del reactor.
COE	=	Conversión de Etileno a Oxido de Etileno.
RETO	=	Rendimiento hacia Oxido de Etileno.
Yi	=	Fracción mol del Componente i.
Ai	=	Area del Componente i, en el Cartograma - - correspondiente.
Fi	=	Factor de proporcionalidad del Componente i, entre Ai y Yi.
FDC	=	Factor de proporcionalidad para el Dióxido de Carbono.
W	=	Masa de Catalizador.

- F = Gasto volumétrico de Alimentación al reactor.  
Tr = Temperatura de la fase gaseosa en el reactor.  
Pr = Presión en el reactor.  
 $Y^{\circ}_{et}$  = Fracción de Etileno alimentado al reactor.  
 $A^{\circ}_{et}$  = Area del Etileno alimentado al reactor, en el cromatograma correspondiente.  
Aet = Area del Etileno en la salida del reactor.  
Aco<sub>2</sub> = Area del Dióxido de Carbono en la salida del reactor.  
R = Constante de los gases.

A P E N D I C E

TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS

**A.1. - LISTA DE RESULTADOS**

## C A T A L I Z A D O R Núm. 0

(0% ca)

W = 8.5745 g

Tr = 280°C

Tac = 450°C

Co- rrida	Q tot	Y <sup>o</sup> et	A <sup>o</sup> et	Aet	Aco <sub>2</sub>	Xet	Reto	W/F
1	12.6755	0.0200	103.42	84.05	8.17	0.1873	0.7577	5.9551
2	9.6726	0.0200	102.30	83.78	12.25	0.1811	0.6241	7.8039
3	15.2423	0.0208	109.67	93.33	8.17	0.1490	0.6954	4.9523
4	10.9732	0.0201	110.00	86.00	9.25	0.2182	0.7656	6.7890
5	12.7023	0.2000	102.25	84.00	8.10	0.1785	0.7479	5.9426

## C A T A L I Z A D O R Núm. 1

(25% Ca)

W = 8.6927 g

Tr = 280°C

Tac = 450°C

1	7.2651	0.0203	103.50	64.89	10.17	0.3730	0.5573	10.5331
2	9.5293	0.0193	97.50	64.00	26.25	0.3436	0.5602	8.0314
3	14.8944	0.0199	99.00	75.33	19.33	0.2391	0.5486	5.1378
4	13.0851	0.0202	99.00	70.75	19.25	0.2854	0.6289	5.8482

## C A T A L I Z A D O R Núm. 2

(50% Ca)

W = 8.1730 g

Tr = 280°C

Tac = 450°C

Co- rrida	Q tot	Y <sup>o</sup> et	A <sup>o</sup> et	Act	Aco <sub>2</sub>	Xet	Reto	W/F
1	5.7203	0.0206	115.00	89.00	12.50	0.2261	0.7018	12.5776
2	8.1896	0.0192	100.50	84.33	9.33	0.1609	0.6644	8.7853
3	7.4500	0.0202	99.50	83.50	11.00	0.1608	0.6237	9.6575
4	10.1044	0.0201	104.00	80.00	12.86	0.2308	0.6919	7.1204

## C A T A L I Z A D O R Núm. 3

(75% Ca)

W = 9.2213 g

Tr = 280°C

Tac = 450°C

1	9.9068	0.0200	105.50	73.33	17.75	0.3049	0.6766	8.1940
2	12.2224	0.0202	103.92	71.33	15.55	0.3136	0.7273	6.6416
3	13.9798	0.0200	105.50	72.58	14.66	0.3120	0.7390	5.8071
4	16.9342	0.0199	103.00	86.75	9.67	0.1578	0.6578	4.7936
5	18.7267	0.0202	105.50	82.83	9.05	0.2149	0.7683	4.3348

## C A T A L I Z A D O R Núm. 4

(100% Ca)

W = 9.0631 g

Tr = 280°C

Tac = 450°C

Co- rrida	Q tot	Y <sup>o</sup> et	A <sup>o</sup> et	Aet	Aco <sub>2</sub>	Xet	Reto	W/F
1	6.8525	0.0206	106.61	54.25	32.00	0.4863	0.6451	11.6431
2	8.4384	0.0206	105.66	53.94	40.67	0.4895	0.5537	9.4549
3	11.4712	0.0205	105.11	60.17	34.56	0.4276	0.5619	6.9552
4	15.1206	0.0202	103.37	64.72	31.33	0.3739	0.5391	5.2765
5	7.6672	0.0194	98.60	47.00	46.00	0.5233	0.4966	10.4059

## C A T A L I Z A D O R Núm. 5

(125% Ca)

W = 8.6360 g

Tr = 280°C

Tac = 450°C

1	12.6717	0.0197	99.00	51.75	35.20	0.4773	0.5840	5.9995
2	11.3954	0.0195	102.5	51.17	40.17	0.5008	0.5429	6.6714
3	16.0754	0.0204	103.0	59.33	34.89	0.4240	0.5518	4.7292
4	20.8355	0.0205	101.0	64.25	29.22	0.3639	0.5647	3.6488
5	25.8241	0.0197	104.5	65.75	27.50	0.3708	0.5817	2.9439

C A T A L I Z A D O R Núm. 6

(150% Ca)

W = 7.9139 g

Tr = 280°C

Tac = 450°C

Co- rrida	Q tot	Y <sup>o</sup> et	A <sup>o</sup> et	Aet	Aco <sub>2</sub>	Xet	Reto	W/F
1	6.0926	0.0201	115.00	51.50	42.20	0.5522	0.5775	11.4348
2	8.3311	0.0201	105.00	58.33	36.00	0.4445	0.5523	8.3623
3	9.9044	0.0198	107.75	61.75	33.00	0.4269	0.5662	7.0340
4	11.2850	0.0209	104.00	55.72	27.33	0.4642	0.6870	6.1735
5	20.2012	0.0198	95.75	68.67	18.67	0.2828	0.6296	3.4487
6	17.2988	0.0202	98.00	66.00	21.00	0.3265	0.6462	4.0273

C A T A L I Z A D O R Núm 7

(200% Ca)

W = 9.2929 g

Tr = 280°C

Tac = 450°C

1	8.3246	0.0194	96.84	78.55	13.89	0.1889	0.5788	9.8271
2	10.7480	0.0206	104.00	86.33	12.72	0.1699	0.5962	7.6113
3	17.4577	0.0208	106.00	93.33	7.60	0.1195	0.6603	4.6860
4	23.4420	0.0193	97.25	90.67	3.85	0.0677	0.6724	3.4897
5	14.0830	0.0206	102.50	89.67	8.21	0.1252	0.6452	5.8089

## C A T A L I Z A D O R Núm. 8

(100 Ba)

W = 8.8714 g

Tr = 280°C

Tac = 450°C

Co- rrida	Q tot	Y <sup>o</sup> et	A <sup>o</sup> et	Aet	Aco <sub>2</sub>	Xet	Reto	W/F
1	14.0701	0.0197	105.00	37.50	68.09	0.6429	0.4026	5.5505
2	18.2195	0.0199	101.25	43.00	59.00	0.5753	0.4274	4.2864
3	23.4580	0.0200	99.00	48.00	51.90	0.5152	0.4403	3.3292
4	30.2357	0.0200	105.25	51.05	48.02	0.5150	0.4800	2.5829
5	41.8959	0.0191	94.67	58.00	39.95	0.3873	0.4601	1.8641

## C A T A L I Z A D O R Núm. 10

(100% Ca)

W = 8.0757 g

Tr = 280°C

Tac = 250°C

Co- rrida	Q tot	Y <sup>o</sup> et	A <sup>o</sup> et	A <sub>et</sub>	A <sub>co2</sub>	X <sub>et</sub>	R <sub>et</sub>	W/F
1	13.5571	0.098	106.25	66.00	23.33	0.3788	0.6544	5.2439
2	17.0034	0.0198	100.50	68.17	19.66	0.3217	0.6570	4.1811
3	19.8143	0.0200	103.00	71.67	17.83	0.3042	0.6743	3.5879
4	22.6757	0.0200	100.00	78.63	14.33	0.2137	0.6275	3.1352
5	14.8953	0.0199	103.5	67.5	20.67	0.3478	0.6682	4.7728

Continúa

## C A T A L I Z A D O R Núm. 10

(Otra muestra)

W = 7.5667 g

6	8.0061	0.0204	103.75	65.17	30.00	0.3719	0.5606	8.3201
7	10.0014	0.0197	102.50	64.00	26.00	0.3756	0.6096	6.6603
8	8.0865	0.0205	104.5	63.15	28.33	0.4024	0.6184	8.2774

## C A T A L I Z A D O R Núm. 11

(100% Ca)

W = 7.1061 g

Tr = 280°C

Tac = 350°C

Co- rrida	Q tot	Y <sup>o</sup> et	A <sup>o</sup> et	A <sub>et</sub>	A <sub>co2</sub>	X <sub>et</sub>	Reto	W/F
1	11.4676	0.0202	100.50	83.00	14.87	0.1741	0.5303	5.4550
2	13.6088	0.0202	100.25	83.00	12.40	0.1741	0.6083	4.5967
3	10.8669	0.0200	103.05	82.36	15.87	0.2008	0.5609	5.7543

## C A T A L I Z A D O R Núm. 9

(Comercial)

W = 8.1034 g

Tr = 280°C

1	6.7003	0.0200	100.17	68.21	29.87	0.3191	0.4799	11.7515
2	7.5872	0.0197	102.25	71.36	24.55	0.3021	0.5417	9.4021
3	10.0448	0.0198	102.75	78.40	19.45	0.2370	0.5394	7.1017
4	12.5097	0.0204	103.66	79.85	15.67	0.2297	0.6284	5.7024

**A.2. - EJEMPLO DE LOS CALCULOS**

## EJEMPLO DE LOS CALCULOS

Calculo del tiempo de residencia (W/f), de la conversión total de etileno (CTET) y del rendimiento hacia óxido de etileno (RETO).

Datos: Corresponden al catalizador 0, corrida número 1.

- Temperatura de la mezcla gaseosa en el reactor:

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

- Presión en el reactor:  $P_r = 586 \text{ mmhg}$

- Masa de catalizador:  $W = 4.6206 \text{ g}$

- Gasto total alimentado al reactor:

$$Q_T = 12.6755 \text{ cm}^3/\text{seg}$$

- Fracción molar de etileno en QTA:  $Y^{\circ}_{\text{et}} = 0.0200$

$$\frac{\text{mol } \text{C}_2\text{H}_4}{\text{mol tot}}$$

- Area del etileno en la alimentación:

$$A^{\circ}_{\text{et}} = 103.42 \text{ cm}^2$$

- Area del etileno en la salida:  $A_{\text{et}} = 84.05 \text{ cm}^2$

- Area del dióxido de carbono en la salida:

$$A_{\text{CO}_2} = 8.17 \text{ cm}^2$$

Cálculo del tiempo de residencia: (W/F)

Asumiendo que los gases se comportan idealmente

$$F = \frac{P}{T} \frac{Q_T}{R} = \frac{\text{g mol}}{\text{h}}$$

$$\text{donde } R = \frac{\text{atm cm}^3}{\text{gmol } ^\circ\text{K}}$$

por lo tanto:

$$F = \frac{586 \text{ mmHg} \times 12.6755 \text{ cm}^3/\text{seg} \times 3600 \text{ seg/h}}{(25^\circ\text{C} + 273)^\circ\text{K} \times 82 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{gmol } ^\circ\text{K}} \times 760 \text{ mmHg/atm}}$$
$$= 1.4399 \frac{\text{gmol}}{\text{h}}$$

por lo tanto:

$$\frac{W}{F} = \frac{8.5745}{0.7759 \text{ gmol/h}} = 5.9551 \text{ g/gmol/h}$$

Cálculo de la conversión total de etileno (CTET)

Por la ecuación VI.3b:

$$\text{CTET} = \frac{103.42 - 84.05}{103.42} = 0.1873$$

Cálculo del rendimiento hacia óxido de etileno (RETO)

De la Figura V.1 se tiene que:  $\text{FDC} = 2.2222 \times 10^{-4}$

$$\text{CDC} = \frac{2.2222 \times 10^{-4} \times 8.17}{2 \times 0.0200} = 0.0454$$

por la ecuación VI.5

$$\text{COE} = 0.1873 - 0.0454 = 0.1419$$

finalmente, por la ecuación VI.6

$$\text{RETO} = \frac{0.1419}{0.1873} = 0.7577$$