

24
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ZARAGOZA

"OXIDACION CATALITICA DE ALCOHOLES SOBRE
M. O. EFECTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
EVODIO VICENTE RODRIGUEZ



México, D. F.

TESIS CON.
FALLA DE ORIGEN

1991



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.

INDICE

INTRODUCCION	1
--------------	---

CAPITULO 1

EL CONCEPTO DE SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA CRISTALINA

1.1 Las primeras investigaciones de Boudart.	5
1.2 Criterios para el estudio de reacciones sensibles a la estructura cristalina.	7

CAPITULO 2

SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA CRISTALINA EN OXIDOS METALICOS

2.1 La oxidación selectiva en el α -MoO ₃ .	10
2.1.1 Obtención del material activo.	10
2.2 Oxidación catalítica de alcoholes.	14
2.3 Análisis de los datos experimentales para el estudio de las reacciones sensibles a la estructura en el α -MoO ₃ .	23
2.4 La estructura superficial del α -MoO ₃ y los mecanismos de reacción.	28
2.5 Conclusiones de la sensibilidad a la estructura cristalina.	34

CAPITULO 3

EVALUACION CATALITICA

3.1 Preparación y caracterización del catalizador.	36
3.1.1 Caracterización del catalizador.	38
3.2 El equipo experimental.	40
3.2.1 Dosificación de reactivos.	40
3.2.2 Reactor experimental.	40
3.2.3 Análisis de reactivos y productos.	41
3.3 Condiciones de operación.	42
3.4 Caracterización catalítica.	45
3.5 Resultados experimentales.	46

CAPITULO 4
ANALISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Cálculos de selectividad.	85
4.2 Análisis de sensibilidad a la estructura cristalina.	97
4.3 Conclusiones.	104

REFERENCIAS	107
-------------	-----

I N T R O D U C C I O N

Hay dos problemas básicos con respecto a la catálisis. El primero es un problema de actividad: consiste en determinar como varia la velocidad de una reacción catalizada empleando distintos catalizadores de actividades diferentes.

El segundo problema es más sutil: consiste en determinar la variación de velocidad de unas reacciones a otras, cuando se utiliza un catalizador determinado para varias reacciones relacionadas entre sí. Este es el problema de selectividad. Hemos de indicar que los estudios de la actividad se refieren sobre todo, al catalizador, mientras que los estudios de la selectividad se refieren a la propia reacción catalizada.

Las reacciones de oxidación en el sector químico son procesos de gran importancia que se realizan de un modo selectivo y por medio de un catalizador que disminuye la energía de activación para el proceso elegido proporcionando una trayectoria accesible por la cual se pueden obtener productos de utilidad.

Así también, en los últimos veinte años se han desarrollado para este propósito una gran cantidad de fórmulas catalíticas industriales basadas en óxidos metálicos, la mayoría de ellas sistemas multicomponentes complejos, que se han diseñado y mejorado principalmente por medios empíricos.

Mucha de la investigación industrial sobre oxidación de materias primas se centra en aumentar la selectividad de formación de ciertos productos de oxidación parcial, teniéndose una demanda creciente de nuevos procesos que usen catalizadores muy selectivos .

De este modo, es obvio que el perfeccionamiento de los catalizadores existentes, así como el desarrollo de otros nuevos, deberá basarse en técnicas que proporcionen información sobre los factores que determinan el proceso de la catálisis heterogénea.

es decir, sobre la estructura electrónica de la superficie del catalizador y su interacción con las especies adsorbidas.

Este trabajo pretende relacionar la información sobre la estructura cristalina (global y superficial) del material catalítico con los resultados experimentales de su acción sobre una molécula orgánica.

Esto permitirá comprender un poco más el porque de la acción catalítica de un óxido metálico, conduciendo al desarrollo de mejores fórmulas catalíticas, obtenidas a partir de la solución (aún parcial) del problema central de la catálisis.

O B J E T I V O

El propósito de este trabajo es conocer el papel que juegan las caras cristalinas del α - MoO_3 , como portadoras de sitios activos en la oxidación catalítica de alcoholes, usando el concepto de SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA CRISTALINA en la obtención y análisis de los resultados experimentales.

El trabajo que se desarrolló está dividido en cuatro capítulos. En el primero de ellos se presentan las primeras investigaciones que permitieron identificar la existencia de reacciones que dependen de la estructura cristalina del material catalítico, así como definir los fundamentos del concepto de sensibilidad de la estructura. En el segundo se revisan los trabajos experimentales en los que el concepto de sensibilidad a la estructura se ha aplicado para el estudio de reacciones catalizadas por óxidos metálicos. Esta información se centra principalmente en el α - MoO_3 , óxido cuyas particulares características permiten llevar la investigación hasta temas tan difíciles de abordar como los mecanismos de reacción. El tercer capítulo se dedica al trabajo experimental que se realizó en el laboratorio, presentándose los informes sobre el equipo experimental, condiciones y resultados obtenidos.

Finalmente, en el cuarto capítulo, se realiza el análisis de la información experimental y se presentan las conclusiones que permitan cumplir con el objetivo planteado.

C A P I T U L O 1

EL CONCEPTO DE SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA

1.1 Las primeras investigaciones de Boudart.

La sensibilidad a la estructura cristalina es un concepto que recientemente se ha introducido a las investigaciones sobre óxidos catalíticos y que se ha convertido en una herramienta de gran utilidad en el estudio y análisis de estos sistemas.

Fue M. Boudart (2) quien introdujo el concepto de SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA CRISTALINA y usó este término para explicar sus observaciones sobre el comportamiento de algunos catalizadores metálicos. Sus investigaciones se basaron en la hidrogenación de ciclopropano usando catalizadores a base de platino que diferían entre sí por el grado de dispersión del metal en diferentes soportes (entendiéndose la dispersión como una medición de los átomos superficiales respecto al total de átomos, en un metal usado como catalizador). Boudart cubrió un rango de dispersión desde 0.73 en un catalizador de reformación 0.6% Pt- γ Al_2O_3 hasta 0.000039 en una hoja delgada de platino.

De acuerdo a las proposiciones de Poltorak (3) era posible observar un cambio en la actividad específica de estos catalizadores, pues se contaba con un cambio en el tamaño de los cristales de platino dentro del rango en el que se tiene un cambio de la estructura superficial al modificar el tamaño del cristal (de 10 a 50 Å) pues arriba de 40-50 Å los cristales muestran un comportamiento global y no puede observarse ningún cambio en la actividad específica.

Los resultados que obtuvo una pequeña variación en la actividad específica para los diferentes catalizadores, le condujeron a identificar a un tipo de reacciones que en un metal dado, presentan carencias de sensibilidad a los detalles de la estructura superficial. De este modo Boudart da una primera definición que "una reacción insensible a la estructura puede definirse como aquella en la que la actividad específica del catalizador es prácticamente independiente del modo en que éste se preparó".

Para poder decidir si una reacción catalizada son en realidad atribuibles a una estructura cristalina superficial diferente, y no a una impureza o a una interacción metal-soporte, Boudart sugiere elegir una molécula que reaccione en dos trayectorias paralelas y medir la selectividad, definiéndola como la relación de las rapidezces de las dos reacciones paralelas.

En base al trabajo de Anderson y Avery, Boudart investigo la reacción de neopentano en presencia de hidrógeno usando platino, en polvo y soportados como catalizadores. Esta reacción se eligió pues el neopentano sigue dos reacciones en paralelo: se isomeriza a isopentano y se descompone a isobutano y metano.

Las conclusiones del trabajo de Anderson y Avery (4), sobre la reacción del neopentano hacia la isomerización, consideran la posibilidad de que exista un estado especial de adsorción en la superficie del metal y en el cual el neopentano no tiende a descomponerse tan rápidamente como en otros estados y por razones geométricas este estado especial puede darse únicamente en las caras (111) del cristal o en sitios que tengan este mismo arreglo.

Los resultados de Boudart confirmaron la sensibilidad de esta reacción y mostraron la influencia del modo de preparación del catalizador sobre la selectividad, tal como se ve en la tabla 1.

Tabla 1. Selectividades en un catalizador al 1% Pt soportado en carbón .

Tratamiento del catalizador	Dispersión	Rapidez de reacción $\times 10^3$ (seg ⁻¹)		Selectividad r_t/r_h
		r_t	r_h	
Reducido en H_2 a 500°C	35	0.86	0.34	2.5
Como antes pero calcinado al vacío a 900°C	35	0.26	0.02	13.0

Los datos muestran que dos catalizadores de platino del mismo origen, con dispersión idéntica, tienen diferentes selectividades y que la mayor se obtiene después del tratamiento a alta temperatura. Esta ganancia en selectividad se debe principalmente a la disminución en la rapidez de hidrogenólisis.

1.2 Criterios para el estudio de reacciones sensibles a la estructura cristalina.

En este trabajo Boudart introdujo los conceptos esenciales en torno a los cuales se desarrollarán todos los trabajos posteriores, que utilizan además de metales, óxidos metálicos y sulfuros como catalizadores y del cuál podemos concluir que un estudio sobre la sensibilidad de una reacción a la estructura de la superficie de un catalizador implica:

- a) Conocer la estructura electrónica de la fase activa del catalizador pues finalmente, para explicar su actividad catalítica es necesario tener identificados a un grupo de átomos que funcionan como centros activos para la reacción en estudio. Es decir, la sensibilidad a la estructura

cristalina es un fenómeno que se debe a la carencia o presencia de un sitio activo en la superficie del material catalítico.

- b) Contar un reactivo que siga diferentes trayectorias de reacción de modo que la sensibilidad a la estructura de la superficie del catalizador se cuantificará a través de la selectividad de la reacción hacia algún producto en especial.

C A P I T U L O 2

SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA CRISTALINA EN OXIDOS METALICOS

2.1 La oxidación selectiva en el α -MoO₃.

Muchos son los puntos de vista que se han dado y parámetros que se han correlacionado para dar una explicación sobre las propiedades catalíticas de los óxidos metálicos. Actualmente se tienen dos enfoques.

El primero considera que la molécula que se adsorbe interactúa con el total del sólido, y enfoca su atención a las propiedades colectivas del catalizador, incluyendo las movilidades de los electrones de la red cristalina y de las entidades del oxígeno.

De acuerdo al segundo enfoque, la molécula interactúa solamente con un grupo de átomos, llamado sitio activo, lo que conduce a correlaciones con propiedades locales como la naturaleza del oxígeno y del catión metálico.

Sin embargo, todas estas propiedades utilizadas para explicar el comportamiento de un catalizador depende directamente de la estructura del sólido.

Dada la importancia del molibdeno como elemento de numerosas fórmulas catalíticas para oxidación parcial, un grupo de investigadores franceses examinó diferentes catalizadores a base de α -MoO₃ ortorrómbico.

2.1.1 Obtención del material activo.

Los efectos más importantes fueron estudiados de manera independiente por los dos grupos de investigadores, quienes usaron diferentes técnicas para la obtención del material activo.

- a) Tatibouët y colaboradores (10) prepararon cristales "grandes" de α -MoO₃ por sublimación a 800 °C del polvo comercial de gran pureza y condensándolos lentamente de una corriente de oxígeno que arrastraba los vapores del

óxido.

- b) Volta y colaboradores (11) obtuvieron cristales "pequeños" usando un nuevo método en el que se prepara el catalizador a base de α - MoO_3 orientado y que usa grafito como soporte. Los catalizadores de MoO_3 -Grafito se prepararon por oxihidrólisis de un compuesto de intercalación MoCl_5 -Grafito.

El análisis cristalográfico mostró que la transformación del compuesto de intersección no se completa hasta que no se alcanzan los 400 °C. Se observó que la geometría de los cristales depende fuertemente de la rapidez de calentamiento, de la temperatura final de calcinación (T_{oxh}) y de la duración del tratamiento a la temperatura final. De este modo se obtuvieron cristales en forma de placas hexagonales planas, cuya longitud varía de 5 a 40 μm y el control del crecimiento se hizo cambiando el tiempo y la temperatura durante la reacción de oxihidrólisis.

En la siguiente tabla se muestra la evolución de la longitud media del cristal de MoO_3 contra el aumento en la temperatura de calcinación T_{oxh} y el tiempo de calentamiento.

Tabla 2. Longitud promedio de los cristales de MoO_3 en el catalizador MoO_3 -Grafito obtenidas por microscopia electrónica.

Catalizadores			Longitud promedio de los cristales de MoO_3 en las correspondientes direcciones y planos.					
condición de preparación			(100)	(010)	(101)	(101)	(010)	(001)
T_{oxh}	Aumento de temperatura $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Tiempo de calentamiento hr	100	100	101	101	100	100
420	0.5	6	18	6	16		1.0	0
420	0.5	61	40	13	40		4.0	0
471	0.5	6	20	12	28		6.0	0
496	0.5	6	9	6	12		2.5	0
496	0.5	61	5	3	0		1.5	3

Los cristales preparados por los dos grupos de investigadores, tienen una estructura cristalina que presentan las mismas caras expuestas y que fueron indexadas por Kihlborg (9), ver figura 1.

La principal diferencia entre los cristales "pequeños" soportados en grafito y los "grandes" preparados por sublimación, es la magnitud de las caras apicales, pues en éstos últimos con frecuencia están mal definidas y contribuyen sólo en 4% a la superficie total, mientras que en los primeros tienen una contribución hasta del 20%. De este modo las agujas "grandes" de $\alpha\text{-MoO}_3$ pueden considerarse como un cristal de solamente "dos caras".

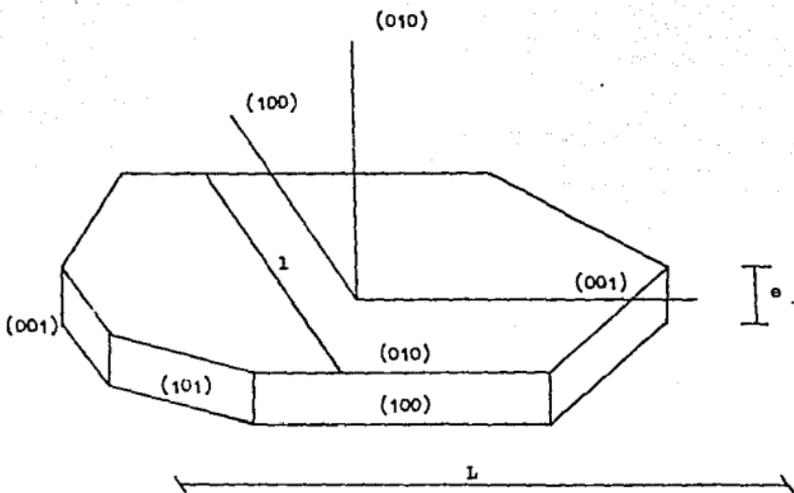


Fig. 1. Indexación de las caras cristalinicas del α - MoO_3 (9).

Plano (010) : Cara basal

Plano (100) : Cara lateral

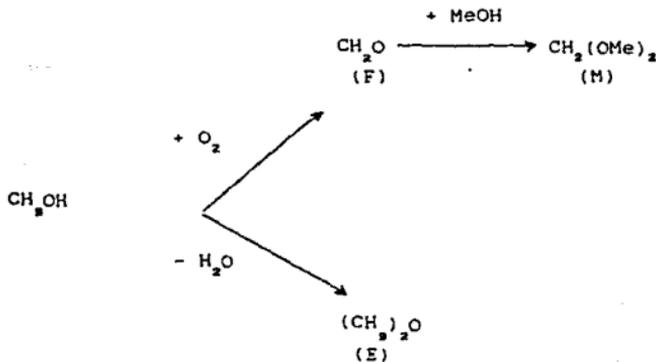
Planos (101)+(001)+(101) : Cara apicales

2.2 Oxidación catalítica de alcoholes.

Tatibouët y Germain (10) realizaron la oxidación catalítica de metanol con cristales "grandes" de MoO_3 que tenían las siguientes características:

catalizador	L (mm)	l (mm)	e (mm)	S m^2/g	cara basal (%)	cara lateral (%)	cara apical (%)
1	0.82	0.10	0.04	0.0154	69.0	27.6	3.4
2	1.05	0.16	0.04	0.0137	77.6	19.4	3.0
3	1.92	0.30	0.04	0.0123	86.6	11.6	1.8
4	2.14	0.45	0.04	0.0118	90.3	8.0	1.7
5 *	0.60	0.10	0.04	0.0156	69.2	29.1	1.7

La reacción fué en fase vapor con una mezcla de $\text{MeOH}/\text{O}_2/\text{He}: 8.2/19.7/72$ (molar) a $200-300^\circ\text{C}$ y 1 atm., con una alimentación tal que la conversión no excediera más del 5%. Los productos de reacción fueron formaldehído (F) y su acetal (M) (productos de oxidación) y dimetiléter (E) (deshidratación).



En este caso se obtuvieron los siguientes "VALORES INICIALES" de selectividad.

Catalizador	S_F (%)	S_M (%)	S_C (%)
1	65.0	27.1	7.9
2	76.7	15.7	7.6
3	83.7	11.0	5.3
4	89.0	8.0	3.0
5	67.2	28.6	4.2

Estos resultados experimentales muestran cambios importantes de la selectividad al tener diferentes porcentajes de las caras cristalinas expuestas, observando una clara correspondencia entre las tendencias de ambos valores.

Después de aplicar un tratamiento estadístico que permita cuantificar estas diferencias se obtienen los siguientes resultados:

Actividades intrínsecas relativas
de las diferentes caras cristalinas

Producto	Cara		
	Basal	Lateral	Apical
Formaldehído	1	0	0
Metilal	0	1	0
Dimetiléter	0	0	2.5

De este modo resulta claro que en cada cara cristalina se realiza únicamente una reacción y por lo tanto, cada uno de los productos se forma en una cara diferente.

Es decir la oxidación del metanol sobre cristales ortorrómbicos de α - MoO_3 presenta una clara sensibilidad a la estructura cristalina del óxido metálico y que se debe a la especificidad catalítica de las diferentes caras expuestas.

Tatibouët y Germain (11) realizaron la oxidación de etanol en cristales "grandes" de MoO_3 en condiciones tales que la conversión no excediera del 5%. Dos experimentos se realizaron :

- a) Con oxígeno $\text{O}_2/\text{EtOH}/\text{He}$ 20/3.6/76.4 (molar) a 291°C y 1 atm.
 b) Sin oxígeno EtOH/He 3.6/86.4 (molar) a 215°C y 1 atm.

Los productos obtenidos fueron acetaldehído (deshidrogenación) dietiléter y etileno (deshidratación). Se obtuvieron las siguientes selectividades (valores iniciales).

Catalizador	N de las caras expuestas			con oxígeno			sin oxígeno		
	Basal	Lateral	Apical	S_A	S_O	S_E	S_A	S_O	S_E
1	69.0	27.5	3.5	99.1	0	0.9	25.4	73.7	0.9
2	77.5	19.5	3.0	97.4	0	2.6	29.1	69.4	1.5
3	86.5	11.5	2.0	96.1	0	3.9	34.8	64.0	1.2
4	50 ± 10	30 ± 10	20 ± 10	97.4	2	0.6	92.1	6.3	1.6

En las condiciones experimentales con oxígeno (a), el producto principal es el acetaldehído (96-99%) y no se observan diferencias significativas entre las cuatro muestras de MoO_3 .

En las condiciones (b) sí se observan diferencias importantes de selectividad para las diversas muestras, lo que indica una especificidad de las diferencias en las caras cristalinas.

El análisis estadístico de los datos obtenidos permite a los autores concluir que en las condiciones experimentales (b) sin oxígeno, la deshidratación a éter se realiza principalmente en la cara lateral, mientras que la deshidrogenación oxidativa se realiza en las otras caras, basal y apical. La actividad deshidratante de la cara lateral es casi completamente eliminada

por la presencia de oxígeno (a) y de aquí que se obtenga una alta selectividad a acetaldehído en estas condiciones.

Valores de actividad intrínseca relativa
para las diferentes caras cristalinas

Producto	Actividad		
	A ^b	A ^l	A ^a
A	1	0	44
E	0	25	0

Tatibouët, Germain y Volta (12), realizaron estas mismas oxidaciones usando ahora los cristales "pequeños" con el fin de comparar sus resultados anteriores. Se usaron cinco muestras de catalizadores con las siguientes características:

Muestra ⁺	L	l	e	Cara	Cara	Cara
	(μm)	(μm)	(μm)	Basal (%)	Lateral (%)	Apical (%)
420-6	12	6	1.0	85	10	5
420-61	40	13	4.0	76	16	8
471-6	20	12	6.0	61	18	21
496-6	9	6	2.5	64	18	18
496-61	5	3	1.5	55	28	17

⁺Para referirse a una muestra de catalizador se usa un número que indica la temperatura y el número de horas del tratamiento de oxihidrólisis.

Reacción de Metanol. Una mezcla de MeOH/O₂/He 6.8/18.6/74.6 (molar), se hizo reaccionar a 291 °C y 1 atm. Se obtuvieron los mismos productos que en la experiencia anterior, midiéndose actividades y selectividades iniciales, con los siguientes resultados:

Muestra	S _F	S _M	S _E
420-6	77.7	7.5	14.8
420-61	76.7	14.4	8.9
471-6	71.4	12.0	16.6
496-6	77.4	12.4	10.2
496-61	78.1	12.1	9.8

Estos datos conducen a los siguientes valores de actividades relativas (si $A_F^b = 1$).

Producto	Actividad		
	A ^b	A ⁱ	A ^a
F	1	0	1.7
M	0	0.9	0
E	0	0	1.1

Al comparar con los resultados anteriores, se ve que solo hay discrepancia en los valores de actividad para la cara apical. Se obtiene un valor de $A_F^a = 1.7$ que los autores explican considerando que en los cristales "grandes" la actividad a formaldehído de estas caras (4% de la superficie) se ve enmascarada por la actividad de la cara basal (b 70%) y el valor de $A_E^a = 1.1$ menor al va calculado debido a una subestimación del porcentaje de estas

caras.

La reacción de metanol también se hizo en ausencia de oxígeno con una mezcla de MeOH/He 7.6/92.4 (molar) a 238 °C y 1 atm. Los únicos productos fueron agua, metilal (M) y éter (E), con los siguientes valores iniciales de selectividad.

Muestra	S _M (%)	S _E (%)
420-6	38.2	61.8
420-61	38.6	61.4
471-6	45.9	54.1
496-6	45.6	54.4
496-61	50.5	49.5

De un análisis similar se obtienen la siguiente tabla de actividades relativas si $A_E^a = 1$.

Producto	A ^b	A ^l	A ^a
F	0	0	0
M	0	0	1.2
E	0	0.45	1

Reacciones con Etanol. Una mezcla de EtOH/O₂/He 3.6/20/76.4 (molar) se hizo reaccionar a 291 °C y 1 atm. Los productos iniciales (a baja conversión) fueron acetaldehído (A), dietiléter (E), etileno y agua, con las selectividades que se muestran.

Catalizador	S _A (%)	S _E (%)	S _{C H} (%)
460-6	96.4	1.6	2.0
420-61	96.1	2.4	1.5
471-6	91.4	5.8	2.8
496-6	92.0	4.6	3.4
496-61	93.0	4.5	2.5

A pesar de los altos valores de selectividad a acetaldehído se pueden ver cambios importantes en la selectividad a éter y que siguen los valores de porcentaje de las caras apicales. Para etileno, los cambios de selectividad no siguen un comportamiento de acuerdo a los porcentajes de alguna de las caras cristalinas.

Estos resultados son consistentes con los resultados en cristales "grandes" en que no se detectó diétiléter. Así también como en el caso del metanol, éter se forma únicamente en las caras apicales.

Los mejores valores de actividades intrínsecas relativas que se encontraron son (si $A_A^a = 1$).

Producto	Actividad		
	A^b	A^l	A^a
A	0.6	1	1
E	0	0	0.2

Los autores concluyeron que el acetaldehído se forma en todas las caras cristalinas, con rapidez similares, por tanto la deshidrogenación oxidativa presenta poca sensibilidad a la estructura. En cambio la deshidratación sí presenta sensibilidad.

En la experiencia sin oxígeno, una mezcla EtOH/He 3.6/96.4 (molar) se hizo reaccionar a 215 °C y 1 atm. Se obtuvieron los siguientes valores de selectividad.

Muestra	S_A	S_E	$S_{C_2H_4}$
	(%)	(%)	(%)
420-6	88.6	9.7	1.7
420-61	86.1	11.2	2.6
471-6	84.0	14.0	2.0
496-6	85.2	13.1	1.7
496-61	79.0	19.4	1.6

Los cambios de selectividad del aldehído y del éter son mayores que en presencia de oxígeno, aunque la selectividad a etileno es todavía pequeña, por lo que no se trató de correlacionar este producto.

El mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo con el siguiente conjunto de actividades intrínsecas relativas ($A_A^b = 1$).

Producto	Actividad		
	A^b	A^l	A^a
A	1	0	8.0
E	0	7.7	1.1

En ausencia de oxígeno, la formación de acetaldehído en las caras basal y lateral, decrece fuertemente, mientras que la formación de éter aparece en las caras laterales. Estos resultados coinciden bien cualitativamente con los resultados en cristales "grandes". Nuevamente se observa una discrepancia en la relación A_A^a/A_A^b (44 para los cristales "grandes" y 8 para los cristales soportados) debido a una subestimación de las caras apicales.

Germain (13) presenta las siguientes conclusiones generales a esta serie de trabajos:

-Los resultados experimentales en el α -MoO₃ no soportados y soportados en grafito coinciden bastante bien, considerando bien, considerando que el tamaño promedio de los cristales difiere por un factor de 1000, y las actividades específicas por un factor de 10^2 entre ambas muestras.

-Las discrepancias para las caras apicales son de esperarse: éstas caras representan menos del 4% de la superficie total en las agujas de α -MoO₃ no soportado y hasta el 20% en el α -MoO₃ soportado en grafito. Por tanto se tiene una gran imprecisión en el primer caso, agravada por la baja

actividad específica.

-La cara basal es específica para la deshidrogenación oxidativa de un alcohol a aldehído y su actividad deshidratante es nula. La cara lateral es bifuncional. Ésto es, cataliza simultáneamente la deshidrogenación y la deshidratación; en el caso de metanol el producto formado es el acetal y para el etanol una mezcla de aldehído y éter.

-No se dan conclusiones sobre las caras apicales, excepto su alta actividad en reacciones con alcoholes.

-La sensibilidad a la estructura varía con la estructura del reactivo; la oxidación de metanol es sensible a la estructura, en cambio la oxidación de etanol no lo es. con selectividades a acetaldehído entre 96-99% en todas las muestras de MoO_3 .

-Cuando se elimina el oxígeno de la muestra de alimentación, la actividad deshidrogenante de las caras basal y lateral desaparece; la actividad deshidratante de la cara lateral se mantiene. La mayor parte de los productos de reacción provienen de las caras apicales.

En conclusión, esta sensibilidad a la estructura se debe a la especificidad catalítica de las caras cristalinas, la cual está necesariamente relacionada con la estructura del cristal.

Otros reactivos como propeno (14,15) y butenos (16,17,18) han sido estudiados, encontrándose resultados similares. Así también otros catalizadores como el óxido de tungsteno (25,26) y óxido de vanadio (27,28,29) han mostrado características similares a las del óxido de molibdeno.

2.3 Análisis de los datos experimentales para el estudio de reacciones sensibles a la estructura en el α -MoO₃.

La actividad de un catalizador se mide a través de la velocidad de una reacción, en condiciones de temperatura, presión y composición perfectamente definidas y se expresa en moles del producto X formado por unidad de tiempo (moles/hr). Si la preparación del catalizador es homogénea, entonces es proporcional a la masa m del catalizador, lo que nos conduce a definir la actividad específica, rapidez por unidad de masa de catalizador.

Sin embargo, el fenómeno catalítico se realiza en la superficie de un sólido activo y la rapidez por unidad de superficie o actividad intrínseca (moles/hr m²) se convierte en una cantidad más precisa.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Actividad} & & \text{Actividad} & & \text{Area} \\ \text{específica} & = & \text{intrínseca} & \times & \text{específica} \\ \text{moles} & & \text{moles} & & \text{m}^2 \\ \left(\frac{\quad}{\quad} \right) & & \left(\frac{\quad}{\quad} \right) & & \left(\frac{\quad}{\quad} \right) \\ \text{hr gr} & & \text{hr m}^2 & & \text{gr} \end{array}$$

La actividad intrínseca A_x representa en realidad las características de un catalizador, independientemente del estado de división del sólido, siendo esta cantidad una constante para cada catalizador. Sin embargo esta afirmación supone que la superficie S (de un catalizador o de su fase activa) es homogénea, lo que resulta evidentemente incorrecto para una fase activa compuesta de cristales con caras de orientación cristalográfica diferente, ver figura 2.

En este caso es más conveniente asignar a cada tipo de cara una actividad intrínseca distinta, así la actividad intrínseca global del catalizador dependerá de la proporción de cada cara, es decir de la forma de los cristales en estudio. Bajo estas consideraciones tenemos que la superficie total S del cristal

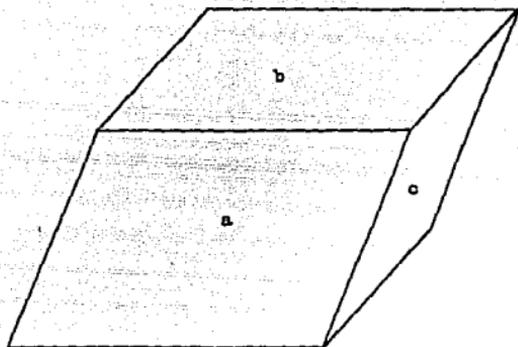


Fig. 2 . Efecto catalítico sobre un cristal que presenta 3 tipos de caras a,b,c. La actividad intrínseca global A_x del cristal dependerá de la proporción de las caras cristalinas.

está dado por:

$$S = S_a + S_b + S_c$$

Así también la rapidez de formación del producto X será:

$$V_x = V_x^a + V_x^b + V_x^c$$

ó

$$V_x = S_a A_x^a + S_b A_x^b + S_c A_x^c$$

Finalmente podemos obtener que:

$$A_x = \%a A_x^a + \%b A_x^b + \%c A_x^c$$

donde A_x^i es la actividad intrínseca de la cara i para la formación del producto X y $\%a, \%b, \%c$ es la contribución de cada cara a la superficie total y por lo tanto $\%a + \%b + \%c = 1$.

Si consideramos un catalizador en el que un reactivo R puede producir paralelamente dos productos diferentes X, Y la selectividad del catalizador dependerá de la relación de actividades intrínsecas A_x/A_y y por lo tanto de la proporción entre las diferentes caras cristalinas. Por ejemplo en el caso extremo en que X e Y se forman sobre las caras a, b diferentes, la selectividad dependerá únicamente de la relación de áreas de estas dos caras y así de la forma de los cristales.

Al poner en evidencia estas variaciones en las propiedades catalíticas, sólo será posible si se dispone de una serie de muestras del mismo catalizador en las que las proporciones de las caras del cristal son suficientemente diferentes. Si se encuentran que las actividades intrínsecas A_x^a, A_x^b, A_x^c difieren significativamente, entonces se tiene el caso de reacciones catalíticas sensibles a la estructura catalítica.

Para el caso del $\alpha\text{-MoO}_3$, cada actividad intrínseca A_x^1, A_x^2, A_x^3 se puede expresar en términos de una matriz del siguiente tipo:

Matriz de Actividades Intrínsecas

Producto	Cara		
	Basal (010)	Lateral (100)	Apical (001)+(101)
X	A_x^b	A_x^l	A_x^a
Y	A_y^b	A_y^l	A_y^a
Z	A_z^b	A_z^l	A_z^a

También se puede tener:

$$A_x = \%b A_x^b + \%l A_x^l + \%a A_x^a$$

$$A_y = \%b A_y^b + \%l A_y^l + \%a A_y^a$$

$$A_z = \%b A_z^b + \%l A_z^l + \%a A_z^a$$

y donde la actividad total por unidad de área superficial será:

$$A = A_x + A_y + A_z$$

Bajo condiciones de experimentación fija, los valores de actividad intrínseca de cada cara cristalina hacia un producto particular, son constantes, pero los valores $\%b$, $\%l$, $\%a$ varían de acuerdo a la preparación del catalizador. Así n muestras de catalizador conducirán a n ecuaciones lineales de la forma:

$$A_x = \%b A_x^b + \%l A_x^l + \%a A_x^a$$

y el problema de ajustar las constantes A_x^a , A_x^b , A_x^c es bien conocido. El proceso se repite para cada producto de reacción X,Y,Z obteniéndose la matriz de actividades intrínsecas que caracteriza completamente la especificidad de las caras

cristalinas.

Así también, se obtienen resultados más precisos si se usan valores relativos, éstos es selectividades en vez de actividades.

Las selectividades son por definición:

$$S_x = A_x/A \quad S_y = A_y/A \quad S_z = A_z/A$$

y por lo tanto las relaciones de selectividades serán:

$$\frac{S_x}{S_y} = \frac{A_x}{A_y} \quad \frac{S_y}{S_z} = \frac{A_y}{A_z}$$

o bien:

$$\frac{S_x}{S_y} = \frac{A_x}{A_y} = \frac{a A_x^a + b A_x^b + c A_x^c}{a A_y^a + b A_y^b + c A_y^c}$$

Esta ecuación se simplifica para los cristales "grandes" con forma de agujas, en donde $c \ll a, b$ y que frecuentemente conducen a gráficas lineales S_x/S_y vs a/b .

Además los valores de actividades intrínsecas relativa describen convenientemente la especificidad de las caras; esto se hace tomando arbitrariamente cualquiera de los parámetro A_x^i como la unidad.

2.4 La estructura superficial del α - MoO_3 y los mecanismos de reacción.

El MoO_3 resulta un óxido catalítico de gran utilidad para el estudio teórico del mecanismo de reacción entre el catalizador y la molécula reaccionante dada su bien determinada estructura.

Fué Bräkken (14) quien determinó la estructura cristalina del trióxido de molibdeno y Kihlberg (9) posteriormente realizó un refinamiento.

El sistema cristalográfico del MoO_3 es P_{nma} ortorrómbico ($a_0 = 3.962 \text{ \AA}$, $b_0 = 13.858 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.697 \text{ \AA}$). La estructura puede describirse como en capas, figura 3-a, cada una formada de octaedros MoO_6 en dos niveles, conectados en la dirección C por aristas y esquinas comunes, formando en hileras en zig-zag, figura 3-b, y solamente por esquinas en la dirección a, figura 3-c.

El octaedro MoO_6 está distorsionado tal como se ve en la figura 4, donde la posición de los átomos de oxígeno alrededor del molibdeno, se indica en el plano medio (001) y a ambos lados de éste. La estructura de los átomos de oxígeno se da en la figura 3-a, y 4a-c. El plano (100) se compone de una doble capa de átomos de oxígeno unidos a los átomos de molibdeno en la dirección (001). En la dirección (010) hay un oxígeno unido únicamente a un átomo de molibdeno, que corresponde al doble enlace con oxígeno (19) $\text{Mo-O} = 1.67 \text{ \AA}$. Finalmente en la dirección (100) se encuentran alternados un enlace Mo-O largo (2.25 \AA) en un Mo_4 y un enlace corto (1.73 \AA) en un Mo_2 .

Germain (13) en base a estos datos, propuso una estructura ideal, las superficies del MoO_3 y en torno a ella explica la interacción con los reactivos ya estudiados.

La cara basal (010) corresponde a un plano de corte estable perpendicular al eje Y, ver figura 5-a. El oxígeno que sobresale de esta superficie ($\text{Mo-O} = 1.67 \text{ \AA}$) se describe como doblemente unido ($w = 992 \text{ cm}^{-1}$) Mo=O (19): las longitudes del enlace Mo-O

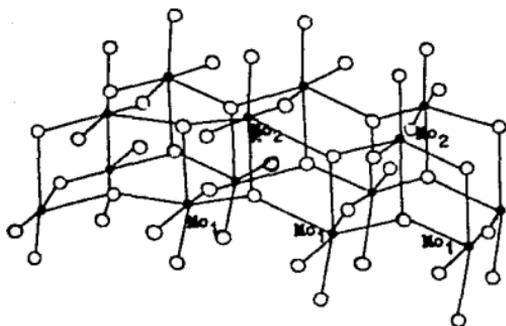
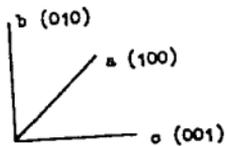


Fig. 3-a. Estructura del MoO_3 (9).



- Molibdeno
- Oxígeno

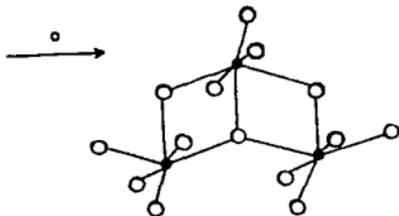


Fig. 3-b.

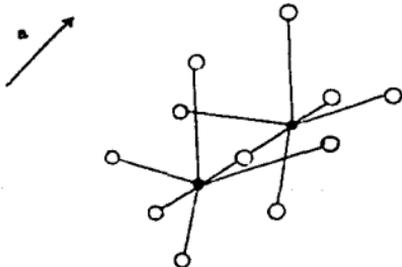


Fig. 3-c.

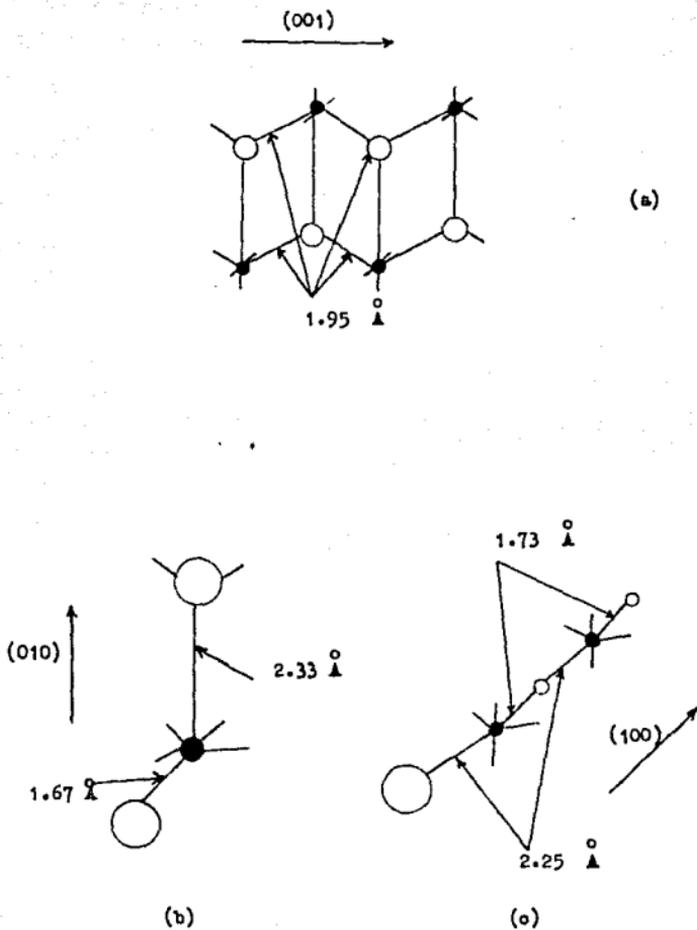


Fig. 4. Estructura de los átomos de oxígeno en diferentes direcciones.

para los otros cuatro oxígeno que están en este plano son desiguales (1.73, 1.95, 2.25 Å).

La cara lateral (100) es normal al eje X, ver figura 5-b. Al aplicar un balance eléctrico se ve que existe una carga negativa excedente de $1 \frac{1}{2}$ por Mo^{6+} para cada octaedro MoO_6 . Se logra restablecer el balance eléctrico si se remueve en O^{2-} por cada par Mo; considerando las longitudes de enlace el oxígeno con coordinación sencilla unido al Mo (2) se puede suprimir, quedando un catión Mo sin coordinar, ver figura 6-b.

Actualmente es bien aceptado (20) que el grupo superficial oxo Mo=O es un sitio activo para la deshidrogenación. Así también los grupos cis-dioxo O=Mo=O se usaron para aplicar la deshidrogenación (21). Ambos grupos pueden formarse fácilmente en las caras (010) y (100) del MoO_3 por el proceso mostrado en la figura 6.

De este modo cada grupo oxo Mo=O extrae un átomo H de la molécula orgánica y el grupo dioxo convierte el CH_2OH a CH_2O (se tiene evidencias que el paso controlante es la ruptura de enlace C-H). La conversión final del 2H a H_2O puede realizarse en cualquier otro sitio superficial localizado en otras caras, regenerándose los grupos Mo=O sin perder un oxígeno de la cara activa.

Los sitios activos responsables de la deshidratación se identifican como sitios con acidez de Lewis, que se forman en la cara (100) en el catión Mo (2). Estos sitios no existen en la cara (010) que es monofuncional. La reacción bifuncional que es la conversión del metanol al acetal en la cara (100) es una consecuencia de la presencia de ambos sitios en esta cara.

Cuando estos mecanismos se aplican al etanol el proceso de deshidrogenación es muchos más rápido (pues los enlaces C-H son más débiles) y opera en ambas caras; por lo tanto la sensibilidad a la estructura desaparece, formándose únicamente acetaldehído.

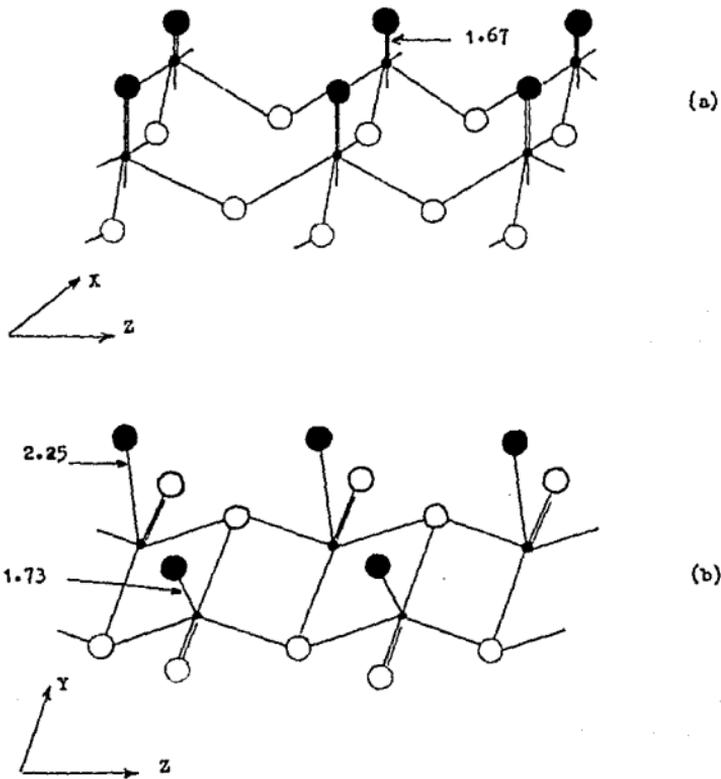


Fig. 5. Estructura ideal de las caras (a) basal (010) y (b) lateral (100) del cristal de MoO_3 .

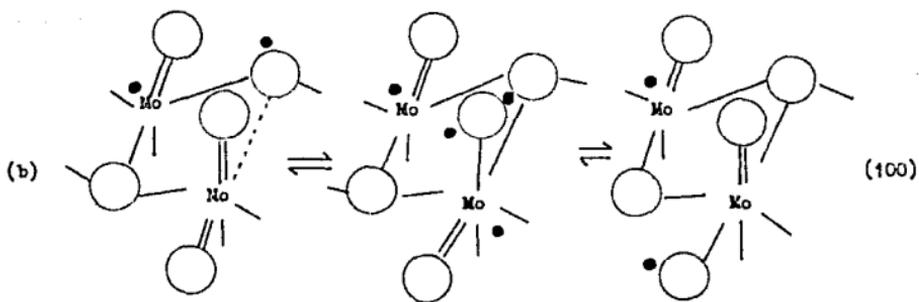


Fig. 6. Sitios activos en las caras basal y lateral del $\alpha\text{-C-MoO}_3$.

Por el contrario, si el proceso de deshidrogenación se vuelve muy lento, en ausencia de oxígeno, el proceso de deshidratación en la cara (100) da el éter, tal como se observó para el MeOH y EtOH. La sensibilidad a la estructura para el EtOH se restablece.

2.5 Conclusiones de la sensibilidad a la estructura cristalina.

Después de conocer algunos trabajos experimentales, podemos concluir que la mejor interpretación de las evidencias experimentales depende fuertemente de la información disponible sobre la estructura cristalina del material catalítico.

Para este tipo de estudios $\alpha\text{-MoO}_3$ presenta dos grandes ventajas sobre otros óxidos: una es su bien determinada estructura y principalmente lo es la más fuerte anisotropía de su hábito cristalino. Es esta propiedad la que permite modificar con facilidad la influencia de las diferentes estructuras electrónicas (sitios activos) sobre las propiedades catalíticas de una serie de cristales, bastando tener cristales de diferentes dimensiones para contar con una estructura diferente.

Desafortunadamente, esta característica de $\alpha\text{-MoO}_3$ es difícil de conseguir en otros óxidos, o aun más, el tratar de encontrar un parámetro de utilidad, aplicable al estudio de catalizadores mixtos es todavía difícil; por esto se requiere de gran cantidad de experimentación que permita la aplicación del concepto de sensibilidad a la estructura al estudio de los catalizadores que poseen mejores propiedades y que son responsables de reacciones de interés industrial.

C A P I T U L O 3

EVALUACION CATALITICA

3.1 Preparación y caracterización del catalizador.

En base a la información que se presentó anteriormente, se decidió que el estudio del efecto de la estructura cristalina en la selección selectiva de alcoholes se realizara utilizando cristales "grandes" de MoO_3 debido a que es el material catalítico más sencillo de preparar y conduce a resultados similares a los que se obtienen con cristales de menores dimensiones.

La preparación del material activo se basó en una técnica de condensación del vapor del material sólido, MoO_3 , Merck.

El equipo consistió en un horno tubular SOLA-BASIC con resistencias de calentamiento en forma de resorte, montadas sobre piezas de cerámica y rodeadas con material aislante. El horno cuenta con un termopar colocado en el centro de la zona de resistencias y que se conectó a un dispositivo que permite mantener la temperatura en el valor fijo.

El recipiente que se usó para crecer los materiales fue un tubo de cuarzo, con el fin de alcanzar altas temperaturas sin que éste funda.

En estas experiencias se comprobó la fuerte sublimación del MoO_3 , y se obtuvo que por debajo de 760°C la sublimación ya no es importante y que por arriba de 800°C el óxido se funde formándose una costra sólida de color oscuro.

En la siguiente etapa se siguió la recomendación de Germain (10,11) de crecer los cristales haciendo pasar una corriente de gas dentro del sistema de crecimiento.

Se encontró que las condiciones que permiten el crecimiento de agujas de MoO_3 son:

Gasto de aire = 1130 ml/min

$T_{\text{horno}} = 770^\circ\text{C}$

En relación a los cristales obtenidos se observaron tres situaciones interesantes: el MoO_3 que inicialmente se coloca en

forma de polvo, al terminar una etapa de crecimiento, presenta también la forma de pequeñas agujas; de la experiencia en la que se hace pasar un gran gasto de aire se observó que después de aproximadamente una hora ya no se producía ningún vapor; así también se observó que el crecimiento de los cristales se da únicamente en una zona bien delimitada, situada en el lado opuesto a donde se coloca el material inicial.

El procedimiento que se siguió para preparar el material catalítico fué:

- a) Lavar el recipiente de crecimiento de modo que no exista ningún depósito en las paredes del mismo.
- b) Secarlo en una estufa eléctrica.
- c) Colocar el polvo de MoO_3 (aproximadamente dos gramos) dentro del tubo de cuarzo y del lado de la entrada de la corriente de aire.
- d) Calentar el horno lentamente hasta 770°C .
- e) Introducir en el horno el tubo con el polvo ya colocado.
- f) Iniciar la circulación de la corriente de aire.
- g) Después de una hora, sacar el tubo del horno y enfriarlo hasta la temperatura ambiente.
- h) Colocar polvo nuevo previniendo el desprender los cristales ya formados.
- i) Los pasos desde e) hasta h) se repiten dos veces más hasta que finalmente se extraen cuidadosamente los cristales ya obtenidos.

Cambiar el material de origen más de tres veces ya no influye en la cantidad de cristales formados y como se requiere reunir más de un gramo de cada fracción, la operación global se repitió tantas veces como fué necesario para reunir la suficiente cantidad como fué necesario para reunir la suficiente cantidad en gramos del material catalítico.

Para lograr la separación de estos cristales en diferentes fracciones que difieran entre sí por sus dimensiones, se utilizó una serie de tamices metálicos.

Las fracciones que se obtuvieron se denominan del siguiente modo de acuerdo a su presencia en un tamiz determinado.

Denominación de las diferentes fracciones de cristales de MoO_3 .

Número de malla	Muestra
18	VII
20	VI
40	V
60	IV
100	III
325	II
Base	I

3.1.1 Caracterización del catalizador.

El poder realizar un estudio del Efecto de la Estructura Cristalina utilizando cristales de MoO_3 , requiere establecer la relación entre las selectividades y la contribución de la caras cristalinas a la superficie total del cristal, para determinar con estos datos las actividades intrínsecas de cada cara. Por lo tanto, la caracterización de las fracciones colectadas consiste en determinar los valores promedio de las tres dimensiones, largo, ancho y espesor de los cristales que la forman y a través de ellas calcular las contribuciones de cada cara así como el valor del Área superficial (m^2/gr).

Este último valor no es posible de obtener por el método tradicional de la isoterma de adsorción de nitrógeno pues los valores de Área superficial que pueden producir cristales de ~ 1 mm de largo son demasiado bajos para intentar cualquier medición. Por lo tanto este valor se estimó a través de la densidad del MoO_3 y la relación VOLUMEN/ÁREA de cada fracción, suponiendo que el

hábito cristalino es un paralelepípedo.

En la determinación de las dimensiones se utilizaron un microscopio estereoscópico, un microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido, según fuera necesario de acuerdo a las dimensiones de cada fracción.

Todas las determinaciones del ancho de los cristales se realizaron en el microscopio óptico que contaba con un ocular graduado y que se calibró usando un objetivo micrométrico en el que se encuentra grabada una escala de un milímetro de largo, dividida en cien partes (mínima división 0.01 mm) así también este mismo microscopio se usó para determinar el largo de las muestras I y II, para la medición del largo de las muestras III, IV, V y VI se utilizó el microscopio estereoscópico con una escala graduada en milímetros. El espesor de todas las muestras se determinó en el microscopio óptico y se confirmaron los valores obtenidos a través de fotografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido. En este caso se utilizaron barritas de carbón para colocar los cristales en una posición adecuada que permita la observación de la cara lateral. En la siguiente tabla se reportan las dimensiones de cada fracción, los porcentajes de cada cara así como el Área Superficial estimada.

Características de las Muestras de MoO₃.

Muestra	Longitud (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	% cara basal	% cara lateral	% cara apical	S (m ² /gr)
I	0.143	0.025	0.006	78.0	18.7	3.3	0.0011
II	0.314	0.089	0.006	85.9	13.1	1.6	0.0838
III	4.3	0.167	0.014	92.0	7.7	0.9	0.0811
IV	5.2	0.252	0.014	94.4	5.2	0.9	0.0322
V	5.7	0.408	0.014	96.9	2.9	0.2	0.0814
VI	7.5	0.574	0.014	97.4	2.4	0.2	0.0812

3.2 El equipo experimental.

Tres son las partes principales que componen el equipo que se usó para obtener las propiedades catalíticas de cada fracción colectada, siendo:

- a) Dosificación de reactivos.
- b) Reacción catalítica.
- c) Análisis de reactivos y productos.

3.2.1 Dosificación de reactivos.

Es en esta parte donde se prepara la mezcla de reacción que consta de dos componentes: Alcohol y Aire. El modo de preparar la mezcla de reacción es a través del uso de saturadores por los cuales se hace burbujear aire. Así la alimentación al reactor se obtiene saturando con el alcohol una corriente de aire. El aire se obtiene de un tanque a presión, la corriente pasa por un flotador adecuado a los gastos volumétricos.

La corriente de aire se alimenta a dos saturadores de vidrio Pyrex conectados en serie, los cuales se encuentran en un baño de temperatura constante (cuya composición se conoce a través de la presión de vapor del alcohol a la temperatura del baño).

3.2.2 Reactor experimental.

La zona donde el catalizador y la mezcla de reacción se pone en contacto se localizó en un tubo Pyrex con las siguientes partes:

- a) Serpentin de precalentamiento que permite a los reactivos alcanzar la temperatura de reacción.
- b) Tapón de rosca por donde se alimenta y descarga el catalizador.
- c) Dos brazos de vidrio que permiten hacer las conexiones con el resto del equipo.

d) Se usó fibra de vidrio para dar soporte al catalizador.

La temperatura de reacción se controló con un termostato de precisión PERKIN-ELMER. Este termostato consta de una cámara de material aislante, dentro de la cual se encuentran las resistencias de calentamiento y de un ventilador que permite homogeneizar la temperatura dentro de la cámara.

3.2.3 Análisis de Reactivos y Productos.

El análisis de las diferentes mezclas Aire-Productos orgánicos se realizó con una técnica de Cromatografía de Gases, en línea con el equipo de reacción. Para esta parte de la experimentación se contó con un cromatógrafo de gases GOW-MAC Modelo 750. En la figura 8 se muestran las diferentes líneas usadas en la conducción de la mezcla Aire-Productos orgánicos. La tubería contó de dos rutas: por una de ellas se alimenta al cromatógrafo, la mezcla de Aire-Productos orgánicos una vez que estuvo en contacto con el material catalítico y por la otra se alimenta al cromatógrafo, la mezcla sin haber pasado por el reactor de vidrio.

La elección de la alimentación al cromatógrafo se hace cambiando de posición la válvula de dos vías y cerrando o abriendo la válvula de teflón colocada a la entrada del reactor.

Se utilizó una válvula de aguja en la tubería cuyo flujo no pasa por el reactor, con el fin de igualar la caída de presión producida por el material catalítico.

Inmediatamente antes de la entrada al cromatógrafo se colocó un manómetro en U con columna de agua y una válvula de aguja, esto para conocer la presión de alimentación al cromatógrafo y poder mantenerla siempre en el mismo valor. Las líneas que van desde el reactor hasta el cromatógrafo, son de acero inoxidable.

Todas las líneas, desde las tapas de los saturadores hasta la entrada del cromatógrafo se enrollaron con cinta de calentamiento y se cubrieron con FIBERFRAX, aislante de fibra cerámica, evitándose de este modo la condensación de los materiales orgánicos sobre las paredes de la tubería. El control de este calentamiento se hizo por medio de un regulador de voltaje al cual se conectan las cintas de calentamiento.

3.3 Condiciones de operación.

A continuación se presenta el informe de la condiciones que se establecieron para llevar a cabo la caracterización catalítica.

a) En la zona de dosificación de reactivos.

La composición de la mezcla aire-alcohol al salir de los saturadores se determinó a través de la temperatura del baño de agua. Esta se fijó en función del tipo de alcohol trabajar, la composición de cada uno de los componentes se muestra en la siguiente tabla:

Componente	Temperatura del baño (°C)	Composición en la alimentación (% mol)
n-butanol	35	2.2
Etanol	3	2.4
Isopropanol	3	1.7

b) En la zona de reacción catalítica.

Siguiendo la recomendación de Germain (10) se utilizaron alrededor de 1.5 gramos de cada fracción, dada su baja actividad catalítica. Los límites de temperatura inferior y superior fueron tomado en base a la baja actividad catalítica (casi nula) y descomposición del alcohol respectivamente. En la siguiente tabla se muestran los límites inferior y superior en la zona de reacción.

Componente	Temperatura de Operación		
n-butanol	240	255	270
Etanol	240	270	290
Isopropanol	130	160	180

c) En la zona de Análisis.

Las condiciones de operación del cromatógrafo de gases son dependientes de los resultados de la zona anterior, siendo necesario determinar el material de empaque de la columna cromatográfica que separe los diferentes componente de la mezcla de reacción, así como la temperatura del horno de la columna, teniendo presente que se requiere obtener una buena resolución de los picos cromatográficos en un tiempo de análisis razonable. Se utilizó una columna cromatográfica empacada con Porapak Q para la separación de los componentes de reacción del n-butanol, la temperatura del horno se fijó en 195 °C. Una columna cromatográfica empacada con Carbobax se empleó para eparar lo diferentes componentes de la mezcla de reacción tanto para el etanol como para el isopropanol, la temperatura del horno se fijó a 60 °C. La temperatura del detector-puerto de inyección- 40 °C más arriba, según indicaciones del fabricante. En estas condiciones el tiempo de análisis fué de 15 minutos.

Los gastos de aire e hidrógeno para el detector y el gasto de helio para la columna se fijaron siguiendo las recomendaciones del fabricante.

Una vez que la separación por cromatografía de gases e podía practicar de manera confiable, se realizó la identificación de las señales que aparecían en el cromatografo debido a la mezcla producida en el reactor, utilizando el tiempo de retención (T_R) como parámetro de comparación.

Componente	T _R
n-Butanol	8' 30''
Butiraldehído	5' 30''
Mezcla de Buteno	1' 30''
Isopropanol	2' 41''
Acetona	1' 41''
Isopropileno	29''
Etanol	1' 02''
Acetaldehído	55''
Eter etílico	33''
Etileno	23''

Dada la imposibilidad de investigar la presencia de CO_2 utilizando nuestro sistema de cromatografía se utilizó un método químico para detectarlo en la corriente gaseosa que sale del reactor.

La técnica utilizada, descrita en (31), consistió en burbujear la corriente gaseosa que sale del análisis cromatográfico a través de una solución saturada de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ contenido en un burbujeador empacado con trozos de vidrio.

La cantidad de CO_2 que se produjera se cuantificaría a través de las siguientes cantidades:

- Volumen de solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- Tiempo de burbujeo.
- Diminución de la concentración de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, cuantificada por titulación con HCl usando fenolftaleína como indicador.

En todas las experiencias se realizó esta operación, encontrándose que la solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (antes y después del burbujeo) presentaba únicamente variaciones contenidas en el error

experimental de la titulación.

Por tanto podemos afirmar que el CO_2 no es producido en las reacciones.

Finalmente se determinaron las curvas de calibración Moles vs. Area para el alcohol y aldehídos.

3.4 Caracterización catalítica.

La evidencia experimental de las propiedades de un material catalítico se obtienen al cuantificar su interacción con el reactivo alimentado, haciendo variar el tiempo en el que reactivo y el catalizador permanecen en contacto y manteniendo tanto la temperatura de reacción como la composición de la alimentación en un valor constante.

De este modo, la única variable que se modificó durante cada prueba catalítica fue el gasto de aire que se alimenta al saturador, modificando por lo tanto el gasto de alimentación del alcohol al reactor.

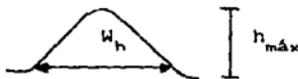
Dos son las cantidades que permiten cuantificar las propiedades de las diferentes fracciones de MoO_3 y que se obtienen directamente del cromatograma producido en cada muestreo de la mezcla que sale del reactor. Estas se definen como siguen (32):

$$\text{Conversión total} = X_T = \frac{\text{Moles de alcohol reaccionado}}{\text{Moles de alcohol alimentado}}$$

$$\text{Rendimiento al producto} = Y_i = \frac{\text{Moles de alcohol reaccionados al producto "i"}}{\text{Moles de alcohol alimentado}}$$

Estos cálculos se realizaron de acuerdo al siguiente procedimiento.

- a) La información del área del pico cromatográfico se obtuvo según la recomendación reportada en (33) y que se calcula como se indica a continuación :



Método de cálculo:

$$A = h_{\text{máx}} \times W_h$$

a donde:

$h_{\text{máx}}$: altura del pico en su máximo.

W_h : anchura del pico a la mitad de la altura.

- b) Como se dispone de la curvas de calibración para los alcoholes y aldehidos, la información en mole de estos dos compuestos se obtiene directamente del Área del pico cromatográfico.
- c) Para calcular los moles de los alquenos se recurrió a lo valores de sensibilidad relativa para un detector de ionización de flama. reportados en (34).

Estos cálculos son los que se realizaron para obtener la información presentada en las siguientes tablas.

3.5 Resultados experimentales.

La dimensiones de los parámetros estan dados en:

Q : grmol/min

W/Q : gr de catalizador/(grmol/min)

Altura, ancho : cm

Area : cm^2

E T A N O L

T = 240 °C

Muestra : I

O	W/Q	Alt	Anc	Area	X _T (%)	X _{ald} (%)	X _{ster} (%)	X _{alq} (%)
1.3506	0.1430	1.3	0.15	0.195	2.85	2.65	0.12	0.08
		1.1	0.20	0.220				
		4.2	0.30	1.260				
		9.8	0.40	3.920				
1.8008	0.1073	2.1	0.15	0.315	1.61	1.50	0.07	0.04
		2.2	0.20	0.404				
		3.9	0.30	0.170				
		9.9	0.50	4.950				
2.2510	0.0715	5.0	0.10	0.500	0.85	0.79	0.04	0.02
		4.5	0.20	0.900				
		3.1	0.30	0.930				
		26.7	0.40	10.680				
3.1514	0.0613	5.0	0.10	0.500	0.66	0.62	0.03	0.01
		3.9	0.20	0.780				
		2.5	0.30	0.750				
		29.3	0.40	11.720				

E T A N O L

T = 270 °C

Muestra : I

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _r (%)	Y _{ald} (%)	Y _{éster} (%)	Y _{alq} (%)
1.3506	0.1430	1.2	0.10	0.12	6.72	6.40	0.221	0.099
		0.8	0.20	0.16				
		5.4	0.30	1.62				
		4.4	0.45	1.98				
1.8008	0.1073	3.5	0.10	0.350	3.80	3.58	0.159	0.061
		2.9	0.15	0.435				
		9.8	0.30	2.940				
		8.8	0.45	3.960				
2.2510	0.0858	7.7	0.10	0.770	3.06	2.89	0.128	0.042
		7.3	0.15	1.095				
		9.4	0.25	2.350				
		13.7	0.45	6.165				
2.7012	0.0715	5.2	0.10	0.520	1.95	1.84	0.082	0.028
		5.2	0.15	0.780				
		2.7	0.25	0.675				
		18.9	0.45	8.505				
3.1514	0.0613	3.3	0.10	0.33	1.10	1.04	0.046	0.014
		3.4	0.15	0.51				
		5.3	0.20	1.06				
		15.5	0.50	7.75				

E T A N O L

T = 290 °C

Muestra : I

O	W/Q	Alt	Anc	Area	X _T (%)	X _{ald} (%)	X _{eter} (%)	X _{ald} (%)
1.3506	0.1430	3.6	0.10	0.360	10.65	10.035	0.556	0.0590
		1.8	0.20					
		4.5	0.30					
		8.3	0.45					
1.8008	0.1073	6.4	0.10		8.60	8.103	0.449	0.0480
		3.1	0.20					
		6.5	0.30					
		11.7	0.45					
2.2510	0.0858	6.7	0.10		5.15	4.750	0.269	0.0131
		4.7	0.20					
		6.5	0.30					
		10.7	0.50					
2.7012	0.0715	4.0	0.1		2.90	2.732	0.151	0.0170
		2.8	0.2					
		3.3	0.3					
		11.6	0.5					
3.1514	0.0613	5.2	0.1		2.00	1.750	0.104	0.0146
		3.8	0.2					
		3.7	0.3					
		18.5	0.5					

E T A N O L

T = 240 °C

Muestra : II

D	W/O	Alt	Anc	Area	X _r (%)	X _{ald} (%)	X _{eter} (%)	X _{alq} (%)
1.8008	0.2270	3.7	0.20	0.740	1.90	1.74	0.085	0.075
		1.3	0.30	0.390				
		9.3	0.45	4.185				
		11.4	0.70	7.980				
2.2510	0.2215	2.9	0.20	0.580	1.30	1.19	0.061	0.049
		1.2	0.30	0.360				
		8.1	0.45	3.645				
		10.7	0.70	7.490				
2.7012	0.1846	3.0	0.20	0.600	0.87	0.80	0.043	0.027
		1.5	0.25	0.325				
		9.1	0.50	4.550				
		14.3	0.70	10.010				
3.1514	0.1582	2.8	0.20	0.560	0.35	0.32	0.018	0.012
		1.5	0.25	0.375				
		8.8	0.50	4.400				
		16.0	0.70	11.200				

E T A N O L

T = 270 °C

Muestra : II

Q	W/Q	Alt	Anc	Area	X _T (%)	X _{ald} (%)	X _{ster} (%)	X _{alg} (%)
1.3506	0.3692	2.7	0.20	0.540	6.82	6.196	0.280	0.3500
		1.9	0.25	0.475				
		20.0	0.50	10.000				
		8.9	0.70	6.230				
1.8008	0.2770	2.6	0.20	0.520	4.10	3.720	0.168	0.2120
		2.0	0.25	0.500				
		10.1	0.50	5.050				
		10.9	0.75	8.175				
2.2510	0.2214	3.7	0.20	0.740	2.90	2.630	0.119	0.1510
		2.7	0.25	0.675				
		8.6	0.50	4.300				
		10.3	0.80	8.240				
2.7012	0.1846	3.2	0.20	0.640	1.92	1.740	0.079	0.0787
		2.3	0.25	0.575				
		7.2	0.50	3.600				
		13.6	0.75	10.200				
3.1514	0.1582	3.3	0.20	0.660	0.78	0.071	0.032	0.0310
		2.2	0.25	0.550				
		6.9	0.50	3.450				
		16.1	0.75	12.075				

E T A N O L

T = 290 °C

Muestra : II

O	W/Q	Alt	Anc	Area	X _T (%)	X _{ald} (%)	X _{diar} (%)	X _{alq} (%)
1.3506	0.3692	2.1	0.20	0.420	11.1	10.052	0.688	0.360
		1.5	0.20	0.300				
		3.3	0.55	1.815				
		11.7	0.90	10.530				
1.8008	0.2770	3.0	0.15	0.450	7.1	6.429	0.440	0.231
		2.0	0.20	0.300				
		4.2	0.50	2.100				
		6.7	0.90	6.030				
2.2510	0.2215	9.3	0.1	0.93	4.6	4.165	0.285	0.150
		5.0	0.2	1.00				
		5.4	0.4	2.10				
		7.2	0.9	6.48				
2.7012	0.1582	10.8	0.1	1.08	1.92	1.738	0.119	0.063
		6.9	0.2	1.38				
		6.8	0.4	2.72				
		9.0	0.9	8.10				
3.1514	0.1582	5.9	0.1	0.59	1.92	1.738	0.119	0.063
		3.3	0.2	0.66				
		3.0	0.4	1.20				
		9.5	0.9	8.55				

E T A N O L

T = 240 °C

Muestra : III

O	W/Q	Alt	Anc	Area	X _T (%)	X _{ald} (%)	X _{star} (%)	X _{alq} (%)
1.3500	0.1079	2.1	0.20	0.420	2.75	2.247	0.142	0.138
		1.5	0.20	0.300				
		3.3	0.55	1.815				
		11.7	0.90	10.530				
1.8008	0.0810	3.0	0.15	0.450	1.75	1.58	0.092	0.078
		2.0	0.20	0.40				
		4.2	0.50	2.10				
		6.7	0.90	6.03				
2.2510	0.0647	9.3	0.10	0.93	1.25	1.13	0.062	0.058
		5.0	0.20	1.00				
		5.4	0.40	2.16				
		7.2	0.90	6.48				
2.7012	0.0540	10.8	0.10	1.08	0.83	0.75	0.043	0.037
		6.9	0.20	1.38				
		6.8	0.40	2.72				
		9.0	0.90	8.10				
3.1514	0.0462	5.9	0.1	0.59	0.50	0.45	0.027	0.023
		3.3	0.2	0.66				
		3.0	0.4	1.20				
		9.5	0.9	8.55				

E T A N O L

T = 270°C

Muestra : III

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{éster} (%)	Y _{alq} (%)
1.3500	0.1079	3.3	0.10	0.33	6.5	5.9	0.332	0.268
		1.8	0.25	0.45				
		7.3	0.50	3.65				
		6.5	0.90	5.85				
1.8008	0.0810	6.9	0.10	0.69	3.7	3.35	0.199	0.157
		3.9	0.20	0.78				
		9.4	0.40	3.76				
		5.0	0.90	4.50				
2.2510	0.0647	8.7	0.10	0.87	2.9	2.63	0.148	0.122
		5.5	0.20	1.10				
		5.5	0.40	2.20				
		5.9	0.85	5.015				
2.7012	0.0540	6.0	0.10	0.50	1.75	1.59	0.089	0.071
		3.8	0.2	0.76				
		3.3	0.4	1.32				
		8.9	0.9	8.01				
3.1514	0.0462	6.1	0.1	0.61	0.93	0.84	0.047	0.043
		3.9	0.2	0.78				
		3.2	0.4	1.28				
		9.0	0.9	8.10				

E T A N O L

T = 290 °C

Muestra : III

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{ster} (%)	Y _{alq} (%)
1.3500	0.1079	6.7	0.10	0.67	10.86	9.558	0.685	0.557
		2.0	0.20	0.40				
		7.0	0.45	3.15				
		4.6	0.90	4.14				
1.8008	0.810	8.4	0.10	0.84	6.80	6.018	0.431	0.351
		3.3	0.20	0.66				
		5.6	0.40	2.24				
		5.4	0.90	4.86				
2.2510	0.0647	7.2	0.10	0.72	4.80	4.248	0.304	0.248
		4.2	0.20	0.84				
		5.1	0.30	1.53				
		6.4	0.85	5.44				
2.7012	0.0540	7.2	0.10	0.72	3.00	2.655	0.190	0.155
		5.3	0.20	1.060				
		5.5	0.35	1.925				
		8.0	0.85	6.800				
3.1514	0.0462	7.6	0.10	0.760	1.85	1.637	0.117	0.096
		5.9	0.20	1.180				
		5.7	0.35	1.995				
		8.9	0.85	7.565				

E T A N O L

T = 290 °C

Muestra : IV

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{ster} (%)	Y _{alq} (%)
1.3506	0.1895	14.6	0.10	1.46	2.7	2.58	0.071	0.049
		1.9	0.30	0.57				
		8.1	0.40	3.24				
		5.3	0.70	3.71				
1.8008	0.1421	10.8	0.20	2.16	1.7	1.62	0.044	0.036
		2.5	0.20	0.50				
		8.8	0.40	3.52				
		8.0	0.70	5.60				
2.2510	0.1137	3.2	0.20	0.64	1.2	1.14	0.031	0.029
		2.0	0.20	0.40				
		3.2	0.40	1.28				
		3.9	0.80	3.12				
2.7012	0.0947	2.4	0.20	0.48	0.6	0.57	0.016	0.014
		1.2	0.20	0.24				
		3.2	0.40	1.28				
		5.0	0.80	4.00				
3.1514	0.0812	3.7	0.20	0.74	0.4	0.38	0.011	0.009
		3.5	0.20	0.70				
		5.2	0.40	2.08				
		7.5	0.80	6.00				

E T A N O L

T = 290 °C

Muestra : IV

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{ster} (%)	Y _{alg} (%)
1.3506	0.1895	2.5	0.15	0.375	6.0	5.766	0.144	0.090
		1.0	0.25	0.250				
		1.4	0.60	0.840				
		2.6	0.80	2.080				
1.8008	0.1421	15.6	0.15	2.340	3.60	3.459	0.086	0.055
		9.7	0.20	1.94				
		15.2	0.40	6.08				
		12.3	0.80	9.84				
2.2510	0.1137	9.1	0.15	1.365	2.67	2.565	0.064	0.041
		5.6	0.20	1.120				
		8.8	0.40	1.120				
		8.0	0.80	6.400				
2.7012	0.0947	5.3	0.10	0.530	1.60	1.537	0.038	0.025
		3.1	0.20	0.620				
		5.0	0.40	2.000				
		5.3	0.75	3.975				
3.1514	0.8120	6.2	0.15	0.930	1.10	1.057	0.026	0.017
		3.6	0.20	0.720				
		5.8	0.40	2.320				
		7.1	0.75	5.325				

E T A N O L

T = 290 °C

Muestra : IV

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	X _{eter} (%)	Y _{alq} (%)
1.3506	0.1895	6.9	0.10	0.690	8.8	8.324	0.308	0.168
		3.9	0.20	0.780				
		8.3	0.45	3.735				
		6.9	0.80	5.520				
1.8008	0.1421	4.0	0.10	0.400	5.5	5.253	0.192	0.055
		2.1	0.20	0.420				
		4.4	0.40	1.760				
		3.0	0.80	2.400				
2.2510	0.1137	12.9	0.10	1.290	3.9	3.689	0.136	0.075
		8.3	0.20	1.290				
		16.8	0.40	6.720				
		9.7	0.80	7.760				
2.7012	0.9470	6.5	0.10	0.650	2.27	2.150	0.079	0.041
		4.0	0.20	0.800				
		7.4	0.35	2.590				
		5.5	0.80	4.400				
3.1514	0.0812	3.1	0.10	0.310	1.60	1.513	0.056	0.031
		1.9	0.20	0.380				
		3.4	0.40	1.360				
		6.3	0.75	4.725				

E T A N O L

T = 240 °C

Muestra : V

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{éster} (%)	Y _{alq} (%)
1.3506	0.2481	1.6	0.20	0.32	2.4	2.31	0.036	0.054
		1.0	0.25	0.25				
		1.8	0.50	0.90				
		11.9	0.60	7.14				
1.8008	0.1861	13.2	0.10	1.32	1.5	1.44	0.023	0.037
		6.6	0.20	1.32				
		5.9	0.40	2.36				
		16.1	0.70	1.27				
2.2510	0.1489	5.6	0.1	0.56	1.1	1.06	0.017	0.023
		2.6	0.2	0.52				
		2.3	0.5	1.15				
		9.5	0.7	6.65				
2.7012	0.1241	6.9	0.10	0.69	0.67	0.64	0.010	0.020
		2.8	0.20	0.56				
		2.2	0.50	1.10				
		14.3	0.60	8.58				
3.1514	0.1063	3.8	0.10	0.38	0.20	0.19	0.003	0.007
		1.5	0.20	0.30				
		2.2	0.40	0.88				
		15.9	0.70	11.13				

B U T A N O L

T = 240 °C

Muestra : I

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.5099	0.3789	1.3	0.3	0.39	6.8	6.20	0.60
		4.9	1.8	8.82			
		8.6	0.2	17.20			
0.7648	0.2526	1.3	0.4	0.52	5.7	5.25	0.45
		13.7	0.7	9.59			
		15.0	1.5	22.50			
1.0197	0.1895	2.4	0.4	0.96	3.3	3.00	0.30
		3.8	0.7	2.66			
		15.0	1.5	22.50			
1.2746	0.1516	2.2	0.4	0.88	2.5	2.30	0.20
		3.4	0.7	2.38			
		11.0	1.6	17.60			
1.5296	0.1263	2.0	0.4	0.80	1.6	1.40	0.20
		3.0	0.7	2.10			
		5.7	1.6	9.12			
1.7845	0.1083	2.0	0.4	0.80	1.0	0.85	0.15
		2.9	0.8	2.32			
		5.9	1.6	9.44			

B U T A N O L

T = 255 °C

Muestra : I

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.5099	0.3789	1.8	0.4	0.72	10.33	9.820	0.510
		4.0	0.8	3.20			
		7.2	2.3	16.56			
0.7648	0.2526	1.6	0.5	0.80	8.63	8.207	0.423
		2.8	0.8	2.24			
		3.9	3.8	14.82			
1.0197	0.1895	2.3	0.4	0.92	5.44	5.170	0.270
		6.2	0.8	4.96			
		5.5	2.3	12.65			
1.2746	0.1516	2.3	0.4	0.92	3.77	3.580	0.190
		5.4	0.8	4.32			
		6.8	2.4	16.32			
1.5296	0.1263	1.4	0.4	0.56	2.59	2.460	0.150
		4.1	0.8	3.28			
		7.5	2.4	18.00			
1.7845	0.1083	0.8	0.4	0.32	1.53	1.450	0.080
		2.4	0.8	1.92			
		7.8	2.3	17.94			

B U T A N O L

T = 270 °C

Muestra : I

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.5099	0.3789	3.0	0.4	1.20	15.40	13.40	2.00
		6.3	0.8	5.04			
		7.5	2.2	16.50			
0.7648	0.2526	2.1	0.4	1.10	11.17	9.20	1.97
		4.2	0.8	4.52			
		9.8	2.2	21.56			
1.0197	0.1895	2.1	0.4	0.84	8.00	6.80	1.20
		4.8	0.8	3.90			
		11.8	2.2	25.96			
1.2746	0.1516	2.2	0.4	0.88	5.30	4.50	0.80
		6.1	0.8	4.88			
		11.6	2.3	25.52			
1.5296	0.1263	1.8	0.4	0.72	3.60	3.00	0.60
		5.2	0.8	4.16			
		6.9	2.3	15.87			
1.7845	0.1083	1.0	0.4	0.40	1.80	1.70	0.10
		3.3	0.8	2.24			
		7.5	2.3	17.25			

B U T A N O L

T = 240 °C

Muestra: II

Q	W/Q	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.5099	0.9780	5.4	0.35	1.890	4.6	4.2	0.4
		6.1	0.75	4.575			
		10.8	2.20	23.760			
0.7648	0.6521	5.7	0.30	1.710	3.6	3.2	0.4
		5.8	0.70	4.06			
		6.8	1.70	11.56			
1.0197	0.4891	8.4	0.30	2.520	2.1	1.8	0.3
		11.5	0.60	6.900			
		26.0	1.15	29.90			
1.2746	0.3913	3.7	0.30	1.110	1.6	1.4	0.2
		4.8	0.60	2.880			
		13.7	1.30	17.810			
1.5296	0.3260	2.9	0.30	0.880	1.2	1.0	0.2
		3.7	0.60	2.220			
		7.8	1.30	10.140			
1.7845	0.2795	2.6	0.30	0.780	0.9	0.8	0.1
		3.2	0.60	1.920			
		7.9	1.35	10.665			

B U T A N O L
 T = 270 °C Muestra: II

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _r (%)	X _{ald} (%)	X _{alq} (%)
0.5099	0.9780	7.2	0.3	2.16	14.6	12.2	2.4
		5.5	0.7	3.85			
		2.6	1.7	4.42			
0.7648	0.6521	13.3	0.35	4.655	8.4	7.0	1.4
		5.1	0.70	3.570			
		6.0	1.50	9.000			
1.0197	0.4891	8.0	0.30	2.400	6.9	5.8	1.1
		5.8	0.70	4.06			
		5.1	1.50	7.65			
1.2746	0.3913	7.4	0.30	2.220	5.2	4.4	0.8
		5.0	0.70	3.500			
		6.6	1.60	10.560			
1.5296	0.3260	6.5	0.30	1.950	3.4	3.0	0.4
		4.1	0.70	2.870			
		7.0	1.60	11.200			
1.7845	0.2795	6.1	0.30	1.830	1.6	1.2	0.4
		3.7	0.7	2.590			
		7.7	1.6	12.320			

B U T A N O L

T = 255 °C

Muestra: II

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	X _{ald} (%)	X _{alq} (%)
0.5099	0.9780	7.8	0.35	2.730	10.3	9.6	0.7
		9.3	0.70	6.510			
		13.1	1.55	20.305			
0.7648	0.6521	5.3	0.40	2.120	8.4	7.8	0.6
		6.6	0.70	4.62			
		6.1	1.50	9.15			
1.0197	0.4891	5.7	0.35	1.995	4.9	4.5	0.4
		7.7	0.70	5.390			
		10.4	1.55	16.120			
1.2746	0.3913	4.5	0.35	1.575	3.6	3.3	0.3
		5.8	0.70	4.060			
		7.1	1.16	8.236			
1.5296	0.3260	4.0	0.35	1.400	2.4	2.3	0.1
		4.6	0.70	3.220			
		7.5	1.60	12.00			
1.7845	0.2795	3.6	0.35	1.260	1.3	1.2	0.1
		3.8	0.85	3.230			
		7.7	1.65	12.705			

B U T A N O L

T = 240 °C

Muestra: III

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.5099	0.2857	2.2	0.3	0.66	6.6	4.62	1.98
		2.3	0.6	1.38			
		1.5	2.1	3.15			
0.7648	0.1905	1.8	0.3	0.54	5.0	3.50	1.50
		1.7	0.6	1.02			
		3.1	1.9	5.89			
1.0197	0.1429	2.1	0.3	0.63	3.0	2.00	1.00
		4.8	0.6	2.68			
		7.7	1.2	9.24			
1.2746	0.1143	2.4	0.3	0.72	2.1	1.50	0.60
		6.5	0.6	3.90			
		10.7	1.2	12.84			
1.5296	0.0953	2.6	0.3	0.78	1.1	0.77	0.33
		6.9	0.6	4.14			
		7.0	1.2	8.40			
1.7845	0.0816	2.6	0.3	0.78	0.7	0.49	0.21
		7.0	0.55	3.85			
		9.8	1.2	11.76			

B U T A N O L

T = 255 °C

Muestra: III

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.5099	0.2857	2.0	0.3	0.60	10.30	7.5	2.80
		6.3	0.6	3.78			
		3.2	2.5	8.00			
0.7648	0.1905	2.3	0.3	0.69	8.20	5.9	2.30
		7.6	0.55	4.18			
		9.3	1.6	14.88			
1.0197	0.1429	3.0	0.3	0.90	4.80	3.5	1.30
		5.1	0.55	2.805			
		14.4	1.25	18.00			
1.2746	0.1143	3.3	0.30	0.99	3.6	2.6	1.00
		6.9	0.55	3.795			
		18.3	1.20	21.960			
1.5296	0.0953	4.4	0.30	1.320	2.3	1.6	0.70
		3.6	0.55	1.980			
		8.9	1.20	10.680			
1.7845	0.0816	4.9	0.30	1.470	1.1	0.8	0.29
		3.7	0.60	2.220			
		12.4	1.20	14.880			

B U T A N O L

T = 270 °C

Muestra: III

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _r (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.5099	0.2857	3.2	0.3	0.96	15.0	9.1	5.90
		7.1	0.6	4.26			
		2.9	2.7	7.83			
0.7648	0.1905	5.1	0.30	1.530	10.4	6.1	4.30
		9.3	0.55	5.115			
		10.4	1.50	15.600			
1.0197	0.1429	9.0	0.25	2.250	6.8	4.1	2.70
		8.0	0.60	4.80			
		12.5	1.20	15.00			
1.2746	0.1143	4.7	0.30	1.410	5.0	3.1	1.90
		3.9	0.60	2.340			
		9.2	1.15	10.580			
1.5296	0.0953	6.4	0.30	1.920	3.2	1.92	1.28
		4.7	0.60	2.820			
		8.4	1.20	10.080			
1.7845	0.0816	7.2	0.25	1.800	1.6	0.96	0.64
		4.9	0.55	2.695			
		5.4	1.25	6.75			

B U T A N O L
 T = 240 °C Muestra: IV

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{uld} (%)	Y _{alg} (%)
0.5099	0.5019	1.3	0.30	0.39	6.3	4.599	1.701
		2.4	0.55	1.32			
		2.3	1.30	2.99			
0.7648	0.3346	2.5	0.30	0.75	4.8	3.600	1.200
		3.6	0.55	1.98			
		7.1	1.15	8.165			
1.0197	0.2510	2.3	0.30	0.69	2.7	1.971	0.729
		3.3	0.55	1.815			
		8.6	1.10	9.460			
1.2746	0.2010	2.0	0.25	0.50	1.9	1.387	0.513
		2.9	0.55	1.595			
		5.0	1.10	5.000			
1.5296	0.1673	1.8	0.30	0.54	1.2	0.950	0.250
		2.6	0.55	1.43			
		4.2	1.10	4.62			
1.7845	0.1434	1.8	0.40	0.72	0.6	0.438	0.162
		2.6	0.70	1.82			
		6.2	1.60	9.92			

B U T A N O L

T = 255 °C

Muestra: IV

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.7648	0.3346	1.8	0.30	0.54	8.0	5.65	2.35
		6.0	0.55	3.30			
		8.6	1.10	9.46			
1.0197	0.2510	3.4	0.30	1.02	4.6	3.20	1.40
		3.3	0.60	1.98			
		17.1	1.10	18.81			
1.2746	0.2010	3.7	0.30	1.11	3.6	2.40	1.20
		3.6	0.55	1.98			
		13.5	0.12	1.62			
1.5296	0.1673	4.3	0.30	1.29	2.3	1.60	0.70
		3.3	0.60	1.98			
		7.7	1.12	8.624			
1.7845	0.1434	4.1	0.30	1.23	0.7	0.60	0.10
		3.0	0.60	1.80			
		8.4	1.12	9.408			

BUTANOL

Q	W/O	T = 270 °C		Muestra: IV			
		Alt	Ans	Area	N _r	V _{ald}	V _{alq}
1.0197	0.2510	2.1	0.30	0.63	6.7	4.70	2.00
		4.0	0.60	2.40			
		3.1	1.2	3.72			
1.2746	0.2010	5.5	0.30	1.65	4.9	3.40	1.50
		9.5	0.55	5.225			
		16.5	1.25	20.625			
1.5296	0.1673	6.9	0.30	2.07	3.1	2.35	0.75
		4.8	0.60	2.88			
		13.0	1.20	15.60			
1.7845	0.1434	2.9	0.30	0.87	1.6	1.00	0.60
		4.0	0.60	2.40			
		7.8	1.20	9.36			

B U T A N O L

T = 240 °C

Muestra: V

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.7648	0.4382	3.2	0.3	0.96	4.0	2.912	1.088
		2.7	0.6	1.62			
		2.1	1.5	1.62			
1.0197	0.3286	5.0	0.3	1.50	2.2	1.500	0.700
		4.1	0.6	2.46			
		4.6	1.5	6.90			
1.2746	0.2639	5.9	0.3	1.77	1.6	1.164	0.435
		4.8	0.6	2.88			
		7.8	1.5	11.70			
1.5296	0.2191	4.6	0.3	1.38	0.93	0.677	0.253
		3.9	0.6	2.34			
		8.5	1.5	12.75			
1.7845	0.1878	3.9	0.3	1.17	0.46	0.400	0.060
		3.2	0.6	1.92			
		9.0	1.5	13.5			

B U T A N O L

T= 255 °C

Muestra: V

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.7648	0.4382	3.1	0.3	0.93	7.9	5.6	2.3
		2.8	0.6	1.68			
		3.9	1.1	4.29			
1.0197	0.3286	2.5	0.3	0.75	4.5	3.2	1.3
		2.1	0.6	1.26			
		4.4	1.3	5.72			
1.2746	0.2630	2.0	0.3	0.60	3.3	2.3	1.0
		2.0	0.6	1.20			
		9.0	1.3	11.70			
1.5296	0.2191	1.9	0.3	0.57	2.0	1.5	0.5
		1.6	0.6	0.96			
		5.0	1.3	6.50			
1.7845	0.1878	2.0	0.3	0.60	0.8	0.57	0.23
		1.8	0.6	1.08			
		5.3	1.3	6.89			

B U T A N O L

T= 270 °C

Muestra: V

Q	W/Q	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{ald} (%)	Y _{alq} (%)
0.7640	0.4382	7.4	0.3	2.22	9.50	5.40	4.10
		6.2	0.6	3.72			
		9.2	1.2	11.04			
1.0197	0.3286	5.6	0.3	1.68	6.30	3.40	2.90
		4.7	0.6	2.82			
		5.9	1.2	7.08			
1.2746	0.2630	6.0	0.3	1.80	4.30	2.36	1.94
		5.0	0.6	3.00			
		7.4	1.2	8.88			
1.5296	0.2191	5.6	0.3	1.68	2.90	1.50	1.40
		4.5	0.6	2.70			
		8.9	1.2	10.68			
1.7845	0.1878	5.6	0.3	1.68	1.10	0.61	0.49
		4.4	0.6	2.64			
		10.8	1.2	12.96			

I S O P R O P A N O L

T = 130 °C

Muestra: I

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{alq} (%)	Y _{acet} (%)
1.0096	0.1914	7.4	0.10	0.740	3.0	2.85	0.15
		0.9	0.50	0.450			
		20.7	0.65	13.455			
1.3462	0.1435	9.2	0.10	0.920	1.35	1.23	0.12
		0.9	0.50	0.450			
		11.1	0.65	7.215			
1.6827	0.1148	6.8	0.10	0.680	0.49	0.45	0.04
		1.4	0.50	0.700			
		7.9	0.70	5.530			
2.0193	0.0960	8.2	0.10	0.820	0.37	0.34	0.03
		1.9	0.40	0.760			
		9.2	0.70	6.440			
2.3558	0.0820	5.7	0.10	0.570	0.30	0.27	0.03
		1.1	0.40	0.440			
		6.8	0.80	5.440			

I S O P R O P A N O L

T = 160 °C

Muestra: I

Q	W/Q	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{alq} (%)	Y _{acet} (%)
1.0096	0.1914	7.0	0.10	0.790	4.50	4.23	0.27
		0.7	0.45	0.315			
		7.7	0.60	4.620			
1.3462	0.1435	3.4	0.10	0.340	1.17	1.60	0.11
		0.5	0.45	0.225			
		5.6	0.60	3.360			
1.6827	0.1148	4.3	0.10	0.430	0.90	0.85	0.05
		1.4	0.45	0.630			
		7.8	0.65	5.070			
2.0193	0.0960	14.5	0.10	1.450	0.57	0.54	0.03
		4.9	0.40	1.960			
		10.7	0.70	7.490			
• 2.3558	0.0820	10.8	0.10	1.080	0.45	0.42	0.03
		4.0	0.45	1.800			
		9.6	0.70	6.720			

I S O P R O P A N O L

T = 180 °C

Muestra: I

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _r (%)	Y _{alq} (%)	Y _{acet} (%)
1.0096	0.1914	6.5	0.1	0.65	5.65	4.6	1.05
		0.9	0.4	0.36			
		6.1	0.7	4.27			
1.3462	0.1435	3.9	0.1	0.39	2.45	2.0	0.45
		1.1	0.4	0.44			
		4.2	0.7	2.94			
1.6827	0.1148	8.2	0.1	0.82	1.34	1.1	0.24
		2.4	0.4	0.96			
		8.9	0.7	6.23			
2.0193	0.0960	9.1	0.1	0.91	0.80	0.65	0.15
		2.9	0.4	1.16			
		8.5	0.7	5.95			
2.3558	0.0820	15.2	0.1	1.52	0.64	0.52	0.12
		5.4	0.4	2.16			
		7.2	0.7	5.04			

I S O P R O P A N O L

T = 130 °C

Muestra: II

Q	W/Q	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{alc} (%)	Y _{acet} (%)
1.0096	0.4940	3.3	0.1	0.33	2.94	2.55	0.39
		0.4	0.8	0.32			
		3.0	0.7	2.10			
1.3462	0.3705	1.8	0.1	0.18	1.23	1.05	0.18
		0.4	0.5	0.20			
		4.8	0.7	3.36			
1.6827	0.2964	7.4	0.1	0.74	0.58	0.35	0.23
		6.9	0.45	3.105			
		11.3	0.70	7.910			
2.0193	0.2470	3.0	0.1	0.30	0.35	0.29	0.06
		1.7	0.5	0.85			
		6.4	0.7	4.48			
2.3558	0.2120	4.0	0.1	0.40	0.20	0.17	0.03
		2.4	0.45	1.08			
		9.2	0.70	6.44			

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

I S O P R O P A N O L

T = 160 °C

muestra: II

Q	W/Q	Alt	Anc	Area	X _r (%)	Y _{alq} (%)	Y _{acet} (%)
1.0096	0.4940	9.1	0.1	0.91	4.60	4.00	0.60
		0.7	0.7	0.49			
		6.4	0.6	3.84			
1.3462	0.3705	13.3	0.15	1.995	1.72	1.50	0.22
		4.8	0.40	1.920			
		20.0	0.60	12.000			
1.6827	0.2964	9.8	0.10	0.980	0.93	0.82	0.11
		2.8	0.45	1.260			
		7.6	0.65	4.940			
2.0193	0.2470	3.5	0.10	0.350	0.48	0.42	0.06
		1.9	0.45	0.855			
		7.4	0.65	4.810			
2.3558	0.2120	3.3	0.10	0.330	0.38	0.33	0.05
		1.9	0.45	0.855			
		8.4	0.70	5.880			

I S O P R O P A N O L

T = 180 °C

Muestra: II

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{alq} (%)	Y _{acet} (%)
1.0096	0.4940	9.4	0.1	0.94	5.50	4.40	1.10
		0.4	0.6	0.24			
		2.7	0.7	1.89			
1.3462	0.3705	5.1	0.1	0.51	2.65	2.12	0.53
		2.4	0.5	1.200			
		12.1	0.65	7.865			
1.6827	0.2964	8.4	0.10	0.84	1.30	1.00	0.30
		2.3	0.45	1.035			
		5.9	0.70	4.130			
2.0193	0.2470	4.4	0.10	0.44	0.80	0.64	0.16
		2.8	0.45	1.26			
		8.1	0.70	5.67			
2.3558	0.2120	3.7	0.10	0.37	0.55	0.44	0.11
		2.4	0.45	1.08			
		10.1	0.70	7.07			

I S O P R O P A N O L

T = 130 °C

Muestra: III

O	W/Q	Alt	Anc	Area	X _r (%)	Y _{alq} (%)	Y _{acet} (%)
1.0096	0.1443	13.5	0.1	1.35	2.96	2.300	0.6600
		2.0	0.6	1.20			
		4.4	0.8	3.52			
1.3462	0.1082	11.2	0.1	1.12	1.32	1.056	0.2640
		8.3	0.55	4.565			
		8.0	0.80	6.400			
1.6827	0.0866	7.2	0.1	0.72	0.68	0.544	0.1360
		6.3	0.5	3.15			
		5.3	0.9	4.77			
2.0193	0.0722	3.7	0.1	0.37	0.34	0.272	0.0680
		2.8	0.5	1.40			
		5.6	0.9	5.04			
2.3558	0.0618	3.5	0.1	0.35	0.24	0.192	0.0480
		2.7	0.45	1.215			
		5.8	0.90	5.220			

I S O P R O P A N O L

T = 160 °C

Muestra: III

Q	W/O	Alt	Anc	Area	X _T (%)	Y _{alq} (%)	Y _{acet} (%)
1.0096	0.1443	8.2	0.10	0.82	4.40	3.60	0.80
		2.0	0.55	1.10			
		4.5	0.90	4.05			
1.3462	0.1082	10.0	0.10	1.00	1.60	1.30	0.30
		4.5	0.50	2.25			
		11.7	0.90	10.53			
1.6827	0.0866	7.2	0.10	0.72	0.85	0.71	0.14
		5.0	0.45	2.25			
		9.5	0.90	8.55			
2.0193	0.0722	3.6	0.10	0.36	0.43	0.36	0.07
		2.8	0.50	1.40			
		5.3	0.90	4.77			
2.3558	0.0618	3.5	0.10	0.35	0.30	0.25	0.05
		2.9	0.45	1.305			
		5.7	0.90	5.130			

I S O P R O P A N O L

T = 180 °C

Muestra: III

O	W/O	Alt	Anc	Area	X _f (%)	Y _{alq} (%)	Y _{acet} (%)
1.0096	0.1443	4.9	0.10	0.490	5.75	4.00	1.75
		1.0	0.60	0.600			
		3.3	0.95	3.135			
1.3462	0.1082	8.7	0.10	0.870	2.35	1.60	0.75
		7.7	0.45	3.465			
		10.2	0.95	9.690			
1.6827	0.0866	6.9	0.10	0.690	1.15	0.80	0.35
		9.5	0.45	4.275			
		8.7	0.95	8.265			
2.0193	0.0722	3.7	0.15	0.555	0.60	0.41	0.19
		6.1	0.45	2.745			
		5.5	0.90	4.590			
2.3558	0.0618	3.5	0.15	0.525	0.46	0.32	0.14
		3.0	0.50	1.500			
		5.4	0.90	4.860			

C A P I T U L O 4

ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Cálculo de selectividad.

En general los óxidos de carbono y otros subproductos que se observan en una reacción de oxidación, pueden producirse ya sea en rutas paralelas a las formación de productos o a través de la oxidación consecutiva de los productos ya formados. Por lo tanto la selectividad que se mide experimentalmente es una función que depende de estos dos eventos y en su caso extremo la rápida oxidación de alguno de los productos puede enmascarar una reacción altamente selectiva para la formación de un producto en especial.

Para poder relacionar el evento que forma un producto con las propiedades del catalizador se necesitaría analizar las contribuciones relativas de estas dos rutas de reacción, pero en la práctica el método que se utiliza consiste en medir la variación de la selectividad al variar el tiempo de contacto y extrapolar a conversión cero. Esta condición nos lleva a operar experimentalmente en condiciones diferenciales, de manera que la conversión que se alcance sea muy baja y esto nos permite suponer que las temperaturas y concentraciones promedio en la zona de reacción pueden considerarse como representativas del reactor y por lo tanto la rapidez de reacción será una constante (condición de operación del reactor diferencial).

En nuestro trabajo la selectividad de cada muestra de cristales de MoO_3 se obtuvo al graficar los rendimientos individuales de cada producto como una función de la conversión. De este modo las unidades de la selectividad serán:

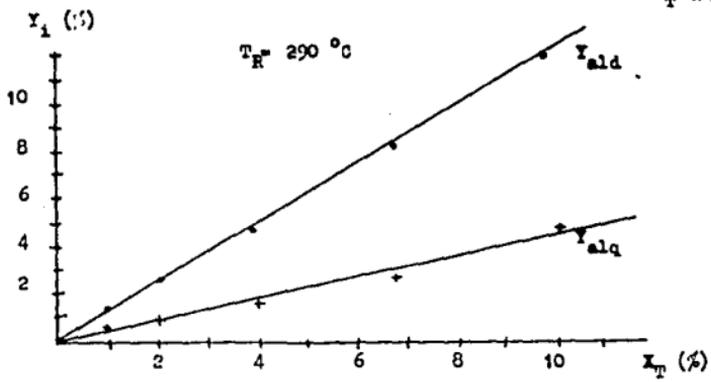
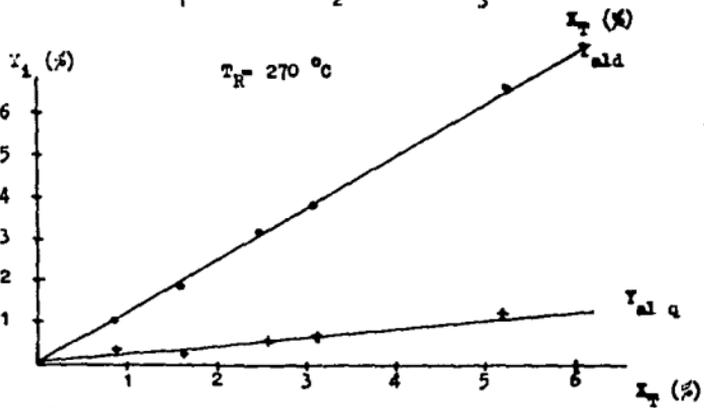
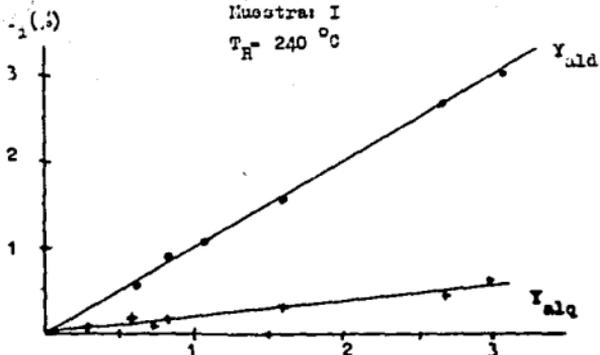
$$S_i = \frac{\text{Moles de alcohol reaccionados al producto "i".}}{\text{Moles de alcohol reaccionados}}$$

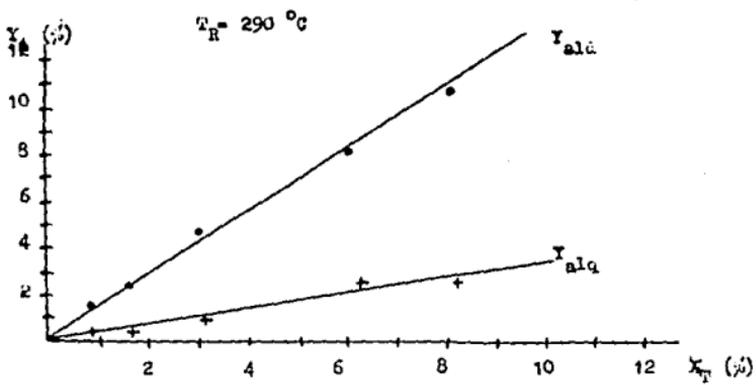
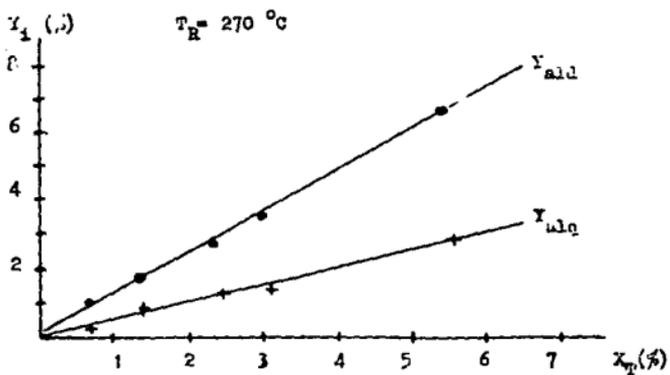
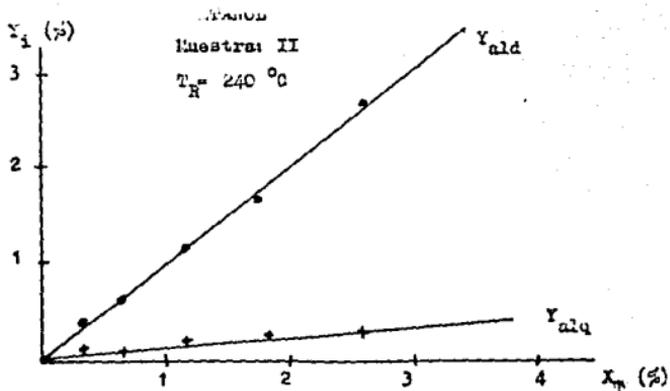
A continuación se presentan las gráficas Y_t vs X_t para cada una de las experiencias.

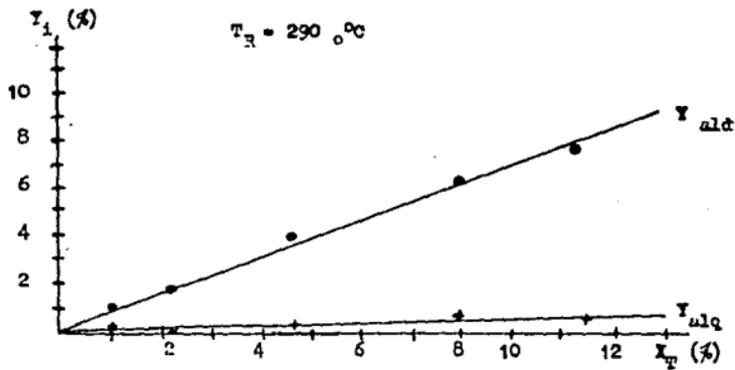
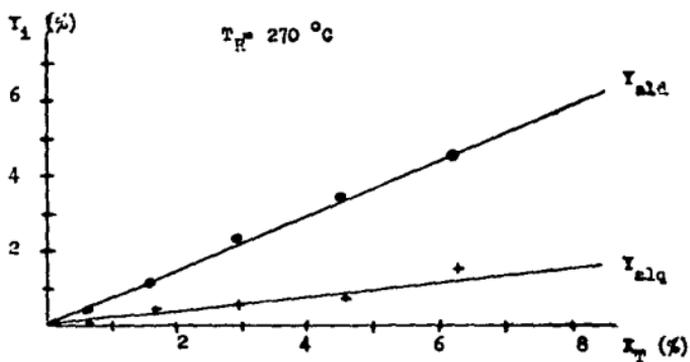
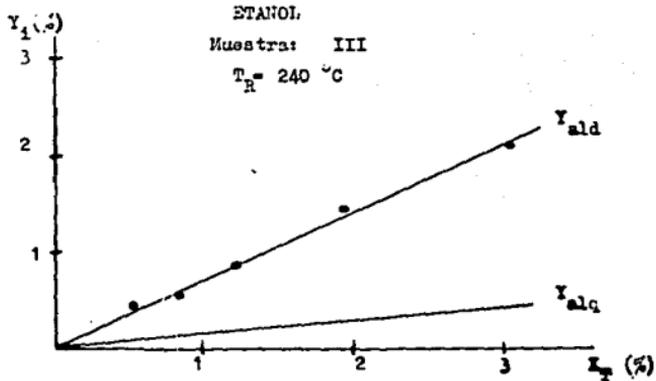
STAINOL

Muestra: I

$T_R = 240^\circ\text{C}$



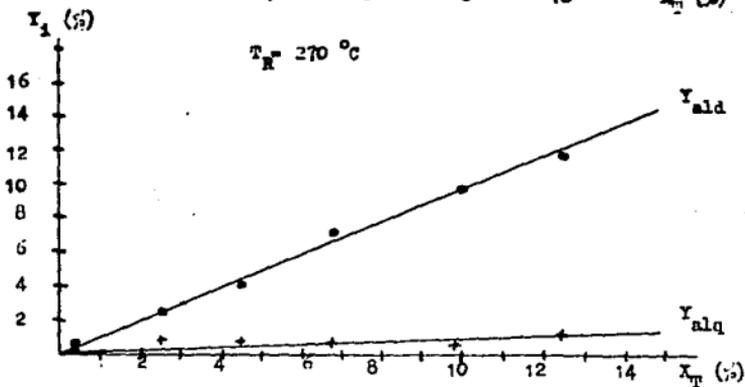
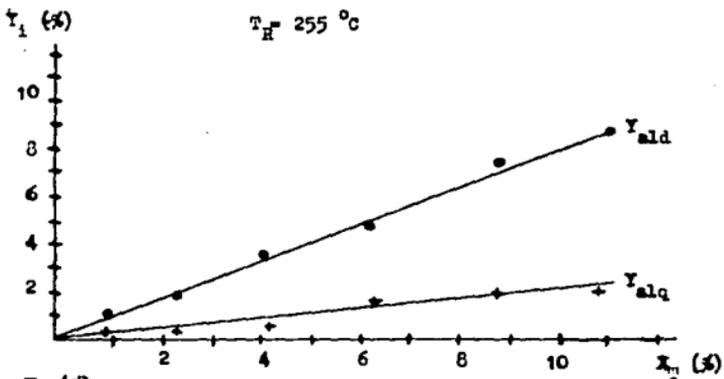
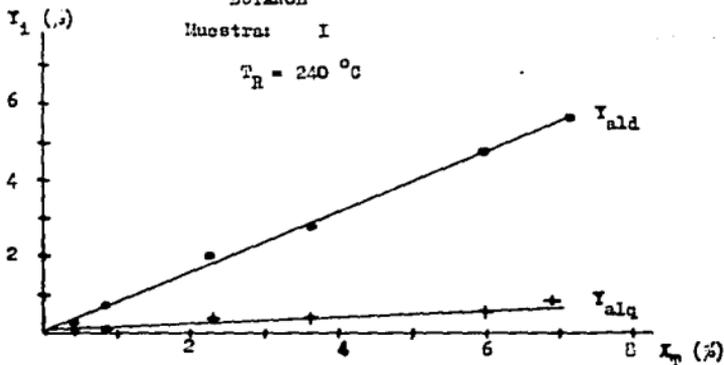




BUTANOL

Muestra: I

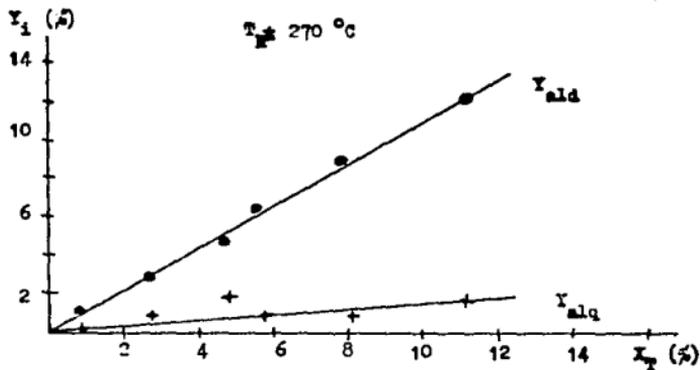
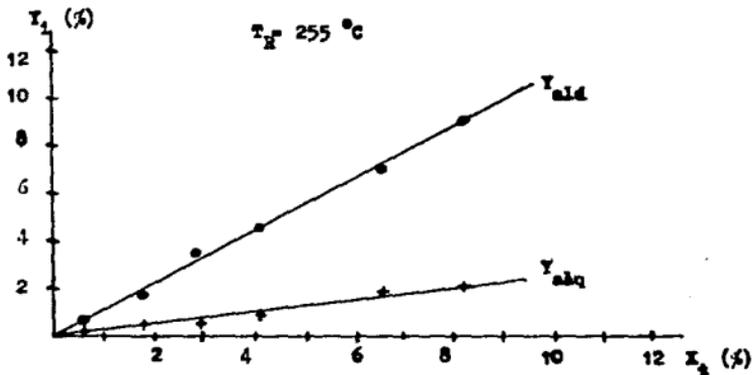
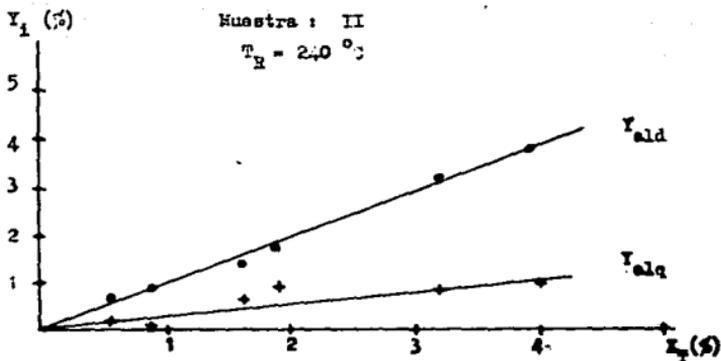
$T_R = 240\text{ }^\circ\text{C}$

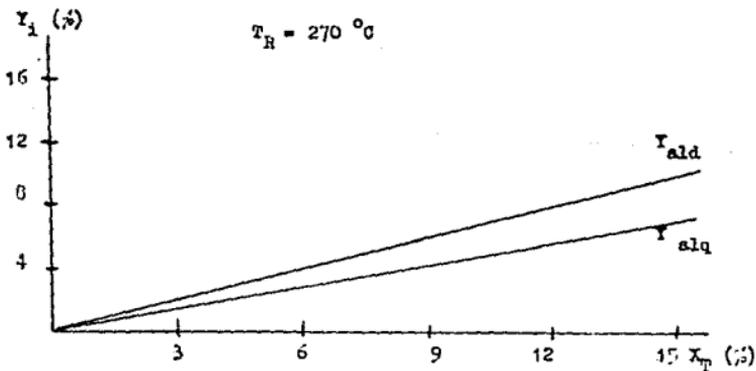
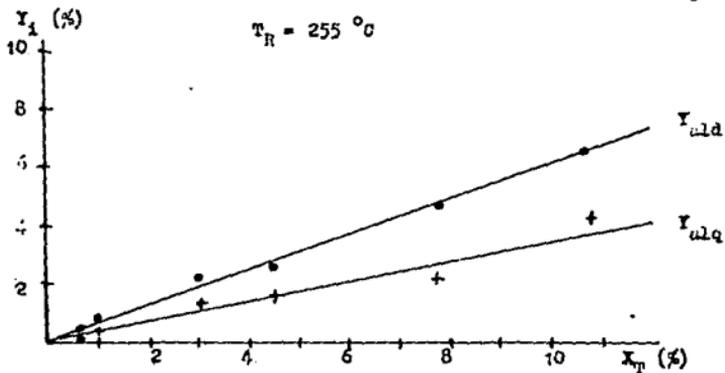
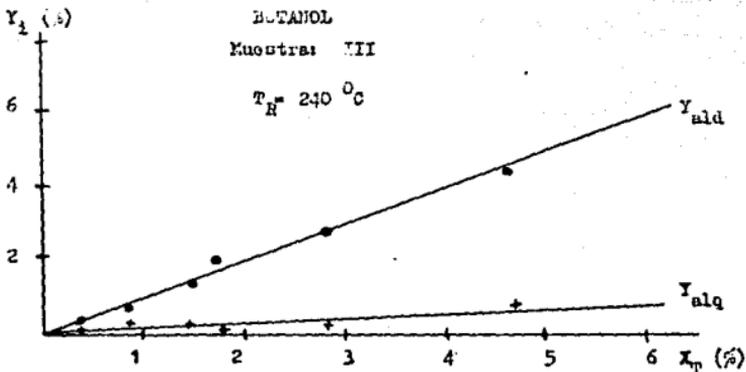


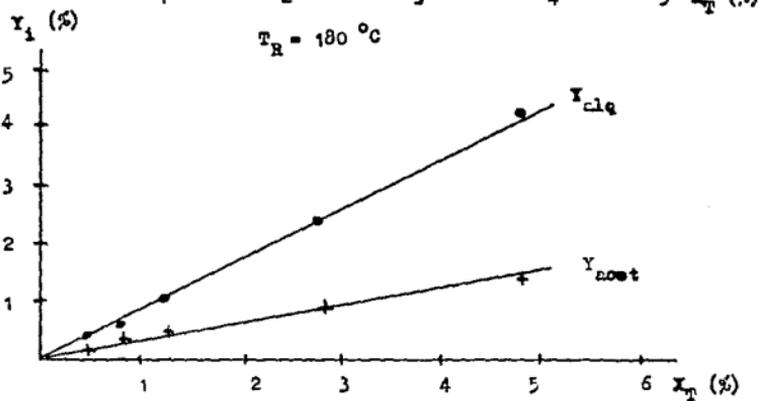
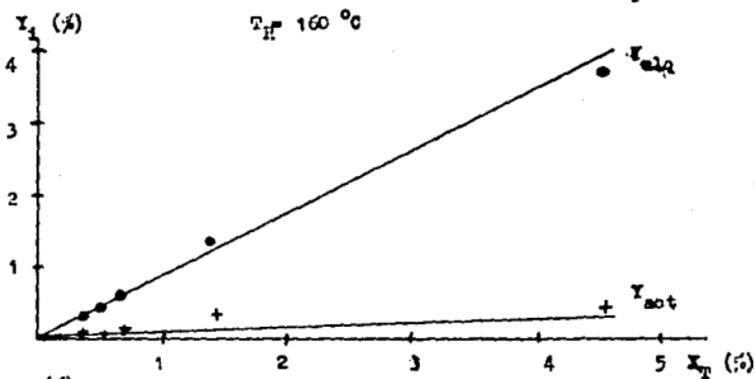
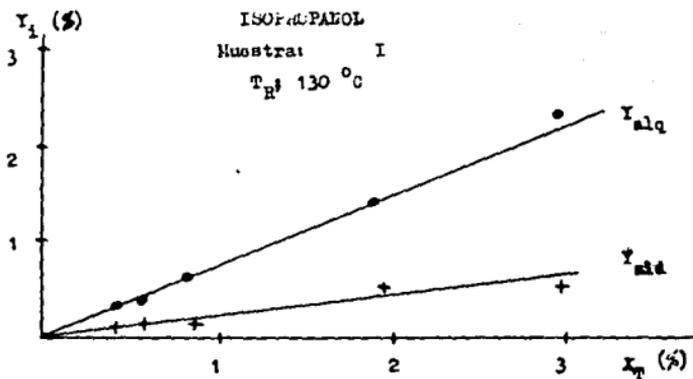
BUTANOL

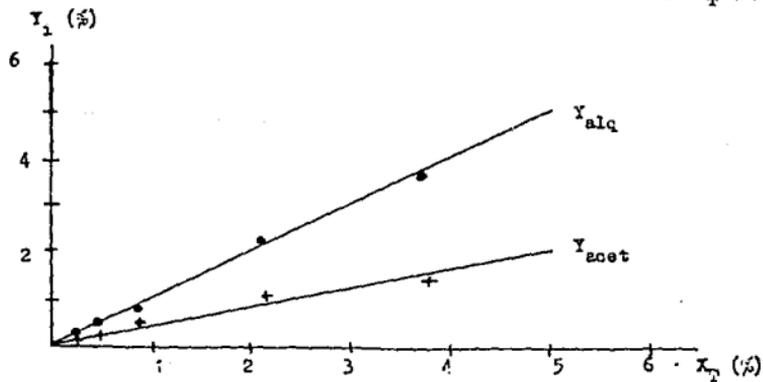
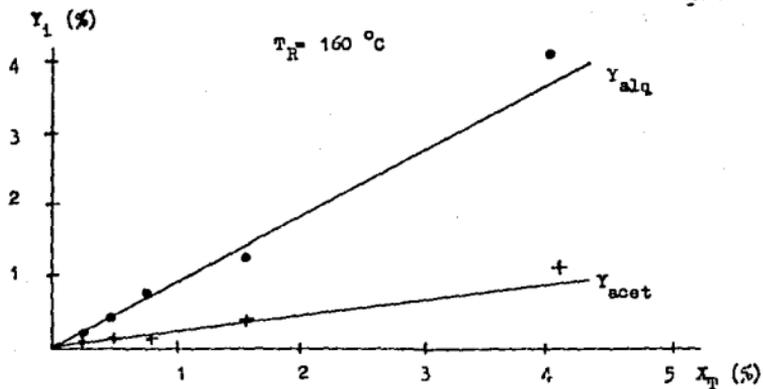
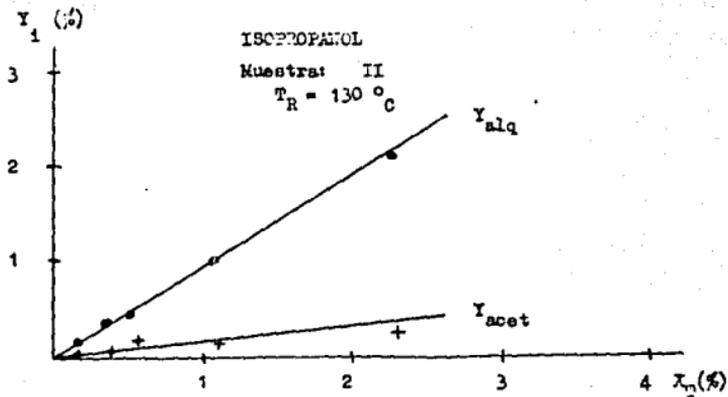
Muestra : II

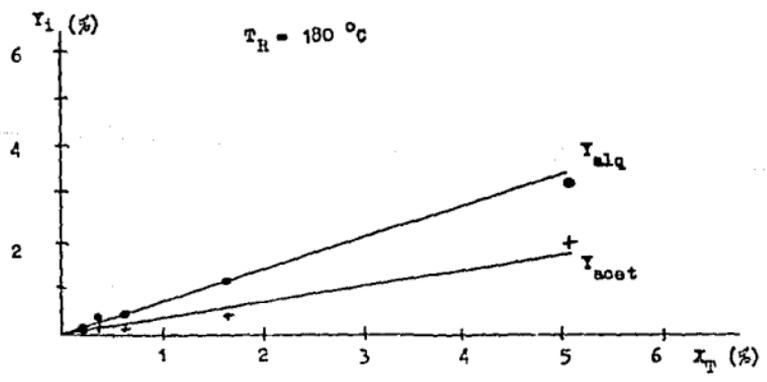
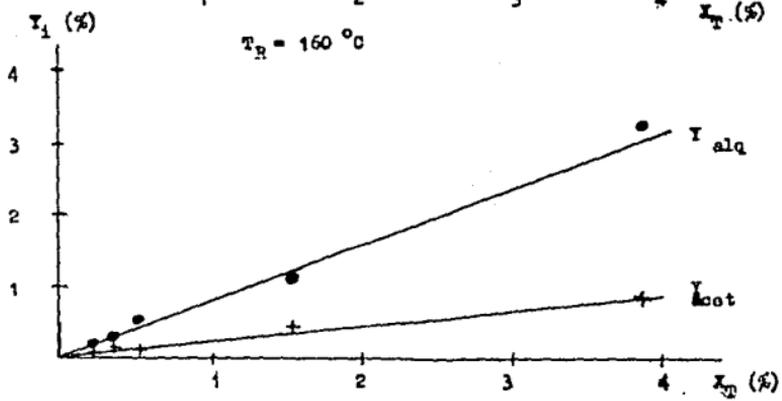
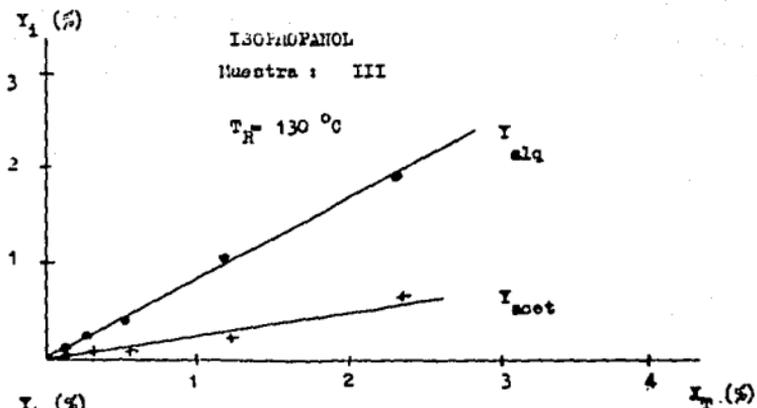
$T_B = 240^\circ\text{C}$











La información de las características catalíticas de cada muestra de MoO_3 , se resume en las siguientes tablas.

E T A N O L

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

Muestra	240			270			290		
	S_{ald}	S_{eter}	S_{alq}	S_{ald}	S_{eter}	S_{alq}	S_{ald}	S_{eter}	S_{alq}
I	92.91	4.10	2.99	95.39	3.09	1.52	92.22	5.02	2.55
II	91.88	4.67	3.45	90.79	5.15	4.07	90.57	6.43	2.64
III	90.75	5.16	4.09	90.53	5.37	4.10	99.90	6.85	3.35
IV	96.21	2.61	1.18	96.11	2.41	1.49	94.74	3.50	1.76
V	96.38	1.51	2.11	96.32	1.61	2.05	96.00	1.50	2.50

B U T A N O L

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

Muestra	240		255		270	
	S_{ald}	S_{alq}	S_{ald}	S_{alq}	S_{ald}	S_{alq}
I	92.54	7.46	94.90	5.10	83.63	16.37
II	92.25	7.75	93.03	6.99	85.50	14.50
III	69.92	30.08	72.84	27.16	60.10	39.90
IV	73.22	26.76	70.45	29.55	69.97	30.07
V	73.79	26.21	78.54	21.46	54.41	45.59

I S O P R O P A N O L

Muestra	Temperatura (°C)					
	130		160		180	
	S _{alq}	S _{acet}	S _{alq}	S _{acet}	S _{alq}	S _{acet}
I	95.32	4.68	93.96	6.04	81.40	18.60
II	88.39	11.61	86.88	13.12	80.21	19.79
III	77.48	22.52	81.60	18.40	69.57	30.43

4.2 Análisis de Sensibilidad a la Estructura Cristalina.

En este trabajo, para conocer el papel que juega cada cara cristalina en la oxidación catalítica de etanol, n-butanol e isopropanol, se siguió el procedimiento recomendado por Volta (15) y que se basa en realizar un ajuste por el método de mínimos cuadrados, tomando como:

Variable Dependiente: al cociente de selectividades.

Variable Independiente: los coeficientes de los porcentajes de las caras cristalinas.

Constantes a Optimizar: los valores de actividades de cada cara hacia un producto.

La ecuación fundamental para realizar el ajuste, de acuerdo al análisis presentado en la sección 2.3, será de la forma:

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{(\% b) A_A^b + (\% l) A_A^l + (\% a) A_A^a}{(\% b) A_B^b + (\% l) A_B^l + (\% a) A_B^a}$$

Esta ecuación se simplifica para los cristales grandes con forma de agujas en donde $a \approx 15$, $b \approx 15$ y que frecuentemente conduce a críticas lineales de tipo $S_{alq} \approx 15 \cdot b\%$. Por otra parte si calculamos valores de actividad intrínseca relativa podremos describir, convenientemente la especificidad de las caras, esto se hace tomando arbitrariamente cualquiera de los parámetros A_n^i como unidad.

La figura 2 muestra el resultado de graficar, para los cristales grandes (III, IV y V), la relación de selectividades de alqueno (S_{alq}) a aldehído (S_{ald}) como una función de la relación del porcentaje de área lateral (L%) a basal (B%). La correlación lineal obtenida sugiere que el modelo simplificado que desprecia en este caso la contribución de la cara apical por ser un porcentaje bajo del área total es aproximadamente correcto. Sin embargo, en el caso de los cristales pequeños (muestra I y II) donde las contribuciones del área de la cara apical al área total son va del orden del 5% siendo esto no posible despreciar la contribución de las caras apicales.

En las tablas de selectividades a aldehídos y alquenos de la sección 4.1, se aprecia que si se analiza el comportamiento de todos los cristales en conjunto no se obtiene un patrón claro de comportamiento. Sin embargo, dado que las características geométricas de los cristales pequeños (muestra I y II) son sustancialmente diferentes a los cristales grandes (muestra III, IV y V) en cuanto al porcentaje de cara apical presente en ellos, los resultados de selectividad deben analizarse para cada tipo de cristales de manera separada.

El lado derecho de la ecuación fundamental se divide por cualquiera de los valores A_n^i de modo que a este valor se le asignará posteriormente el valor de 1 y obtener así valores de actividades relativas.

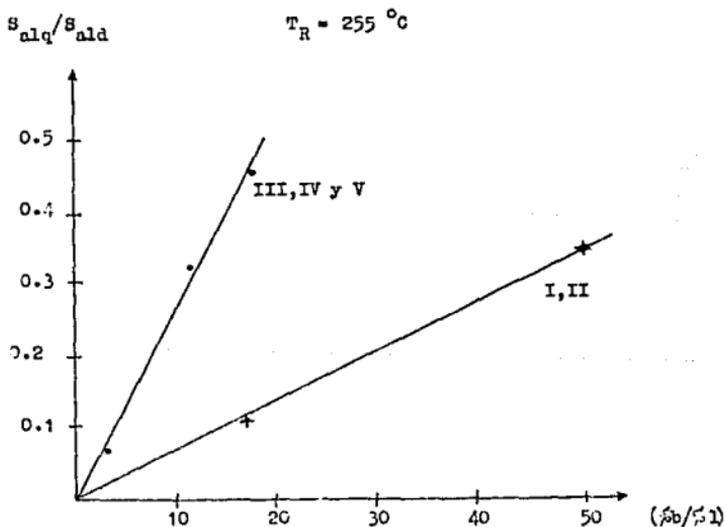
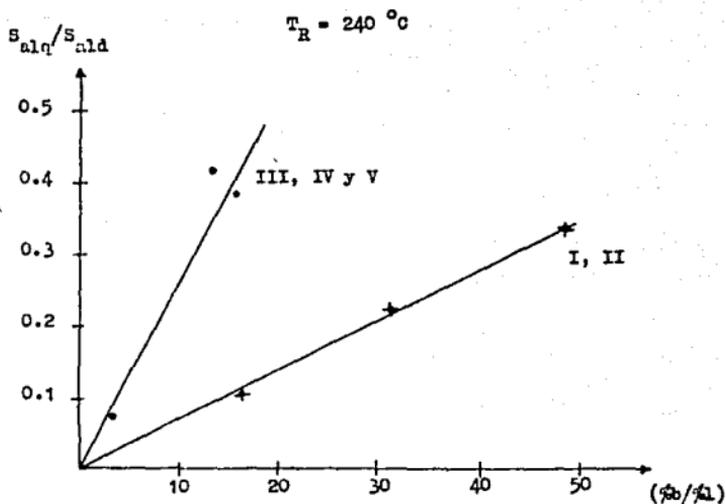
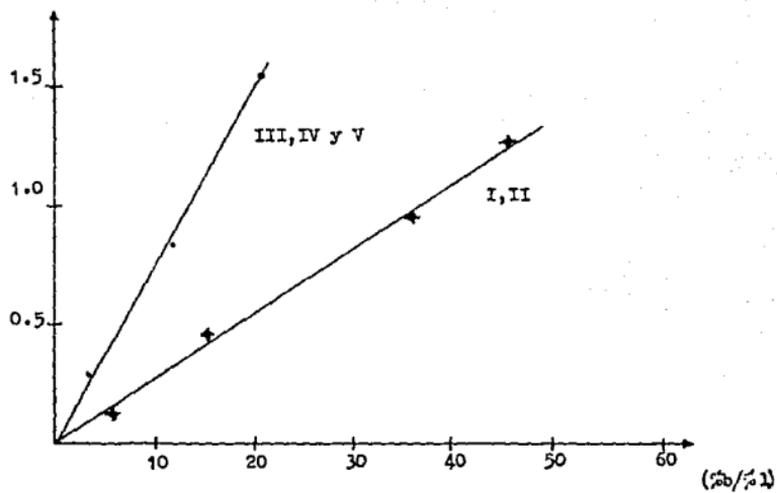


Fig. 8. Relación de graficar los cristales grandes (III, IV y V) con respecto a la relación de selectividades como una función de la relación del porcentaje del área lateral a basal.

$s_{\text{alq}}/s_{\text{ald}}$ $T_{\text{I}} = 270^{\circ}\text{C}$ 

Por tanto tenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{(A_A^b/A_B^b) + (1\%/b\%) (A_A^l/A_B^b) + (a\%/b\%) (A_A^a/A_B^b)}{1 + (1\%/b\%) (A_B^l/A_B^b) + (a\%/b\%) (A_B^a/A_B^b)}$$

Esta expresión puede reescribirse como:

$$Z = \frac{A + B X + C Y}{1 + D X + E Y}$$

Donde: X = (1%/b%) e Y = (a%/b%), serán las variables independientes, Z la variable dependiente y A,B,C,D,E las constantes a optimizar.

La optimización se hará por el método de mínimos cuadrados, el cual permite calcular las constantes A,B,C,D y E, sin embargo se requiere de un cálculo numérico iterativo.

Este método, aunque laborioso, permite optimizar simultáneamente todos los parámetros A,B,C,D,E sin necesidad de postular ninguna hipótesis restrictiva en cuanto al papel de las caras cristalinas pues solamente se utiliza como criterio de cálculo el mejor ajuste de los datos experimentales.

Así pues, el resultado del cálculo de las actividades de las diferentes caras para los cristales pequeños da como resultado las siguientes matrices.

E T A N O L

T = 240 °C

C A R A

PRODUCTO	BASAL	LATERAL	APICAL
Acetaldehído	1	1.3	4.11
Diethyléter	0	0	0.28

T = 290 °C

C A R A

PRODUCTO	BASAL	LATERAL	APICAL
Acetaldehído	1	0.74	6
Diethyléter	0	0	1.92

n-B U T A N O L

T = 240 °C

C A R A

PRODUCTO	BASAL	LATERAL	APICAL
Butiraldehído	1	0.85	9.56
Buteno	0	0	6

T = 270 °C

C A R A

PRODUCTO	BASAL	LATERAL	APICAL
Butiraldehido	1	5.1	7.14
Buteno	0	0	0.71

I S O P R O P A N O L

T = 130 °C

C A R A

PRODUCTO	BASAL	LATERAL	APICAL
Propileno	1	11	0
Acetona	a	0	0

T = 180 °C

C A R A

PRODUCTO	BASAL	LATERAL	APICAL
Propileno	1	9.3	1.9
Acetona	1	0	0

4.3 Conclusiones al estudio de la oxidación catalítica de alcoholes sobre MoO_3 .

- I Se pudieron observar fuertes diferencias de selectividad para la oxidación de los alcoholes entre las diferentes fracciones de MoO_3 , siendo además estos valores altamente reproducibles en todas las experiencias realizadas, tal como lo muestra la buena correlación de los datos Y_1 vs X_1 .
- II Al realizar el análisis de los datos experimentales se observa que para la oxidación del etanol, el acetaldehído se forma en todas las caras cristalinas, en la cara basal y lateral de manera similar, aumentando fuertemente en la cara apical. Por tanto la deshidrogenación oxidativa presenta poca sensibilidad a la estructura. Así también la deshidratación si presenta sensibilidad, formándose el éter únicamente en las caras apicales.
- III La transformación de Butanol en presencia de oxígeno presenta sensibilidad a la estructura obteniéndose que la actividad deshidrogenante crece para las caras basal, lateral y apical respectivamente. Las caras basal y lateral tuvieron bajo las condiciones de la experimentación, un carácter monofuncional (deshidrogenante) mientras que la cara apical mostró un carácter bifuncional (deshidrogenante, deshidratante).
- IV Para el caso del propileno, es la cara lateral la que principalmente produce la deshidratación, situación diferente a la de los alcoholes etanol y n-butanol estudiados en los que la cara apical es la que principalmente realiza este proceso. Las tres caras son más selectivas con respecto a la formación de propileno, mientras que la cara basal mostró un carácter bifuncional.

(deshidrogenante, deshidratante).

V El trabajo de microscopia electrónica realizado sobre los cristales indica que estos pueden tener un buen número de defecto. Esto se piensa, es debido posiblemente al método de preparación y tratamiento (separación mecánica de los cristales).

VI Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos para cristales grandes en donde no se detectó la formación de éter para la oxidación de los alcoholes.

VII Dada la alta dispersión de los valores largo, ancho y espesor de las diferentes muestras de MoO_3 , deberá realizarse un trabajo mucho más exhaustivo que el hasta ahora realizado, para caracterizar las fracciones de MoO_3 , de modo que los valores de las distribuciones de las diferentes caras a la superficie del cristal sean más representativas de cada fracción y repetir con estos valores un nuevo análisis de los resultados experimentales.

VIII Se presentan algunas sugerencias para el interezado en realizar una experimentación más fina que tome como base las experiencias vividas en este trabajo:

- a) El equipo de preparación de cristales es la parte más débil de este trabajo, tanto por la falta de equipo adecuado (un horno con zonas de temperatura controlada) como la dificultad de controlar el crecimiento de cristales a partir de una fase vapor. En este trabajo la experimentación se limitó a obtener cristales; sin importar si su obtención se realizaba en las condiciones más adecuadas para controlar sus dimensiones y limitándonos a encontrar un modo que nos permitiera

obtener suficientes gramos para probarlos en el reactor.

- b) El método de separación de los cristales es por demás inadecuado. La malla realiza una separación de éstos de acuerdo al ancho del cristal más no por su longitud. Esto conduce a una fuerte dispersión en los valores de largo de los cristales dentro de lo que se consideró una fracción homogénea.
- c) Dado que la separación de los cristales es prácticamente irrealizable será necesario conseguir la homogeneidad de las diferentes fracciones a través del método de preparación.
- d) También se tienen fuertes deficiencias en el método para obtener la contribución superficial de las caras al total de la superficie del cristal, pues actualmente se utiliza un método de observación directa el cual es difícil de aplicar dadas las estrictas condiciones de observación en el microscopio de barrido.

Para resolver este problema puede buscarse alternativas como el uso de rayos X.

R E F E R E N C I A S

1. R.K. Grasselli and J.D. Burrington, *Advances in Catalysis*, Vol. 30, pág. 133. Academic Press, N.Y., 1980.
2. Boudart M., *Advances in Catalysis*, Vol. 20 p. 153. academic Press, N.Y. 1969.
3. Poltorak, O.M., "Lektzii po teorii heterogennogo kataliza", Chapter 8. Moscow Univ.Press, 1968.
4. Anderson, J.R., and Avery, N.R., *J. Catalysis* 5, 446, (1966).
5. Lyon, H.B., and Somarjai,G.A. *J. Chem. Phys.* 46, 2539, (1967).
6. Mc Lean, M., and Mykura, H. *Surface Sci.* 5, 446 (1966).
7. G.C.A. Schuit, *Chem. Ind.*, 51 1307 (1969).
8. C.F. Cullis and D.J. Hucknall, *Catalysis*, 5, 273 (1962).
9. L. Kihlberg, *Ark. Kemi.* 21 357 (1963).
- 10 J.M. Tatibouet and J.E. Germain, *J. Catalysis*, 72, 365 (1981).
- 11 J.M. Tatibouet and J.E. Germain, *J. Chem. Research*, 268 1981.
- 12 J.M. Tatibouet and J.E. Germain, *J.C. Volta, J. Catal.*, 82, 240 (1983).
- 13 Germain J.E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1985.
- 14 Volta J.E., Forissier, M. Theobald, F., and Pham, T.P., *Faraday Disc. Chem. Soc.* 72, 225 (1981).
- 15 J.C. Volta and J.M. Tatibouet, *J. Catal.* 93, 471 (1985).
- 16 J.M. Tatibouet, Ch. Phichitkul, and J.E. Germain, *J. Catal.* 99, 231 (1986).
- 17 Volta, J.C., Tatibouet, J.M., Phichitkul, C., and Germain. *Proc. Int. Congress on catalysis. 8th (Berlin, 1984)*". Vol 4, p. 451, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
- 18 H. Brakken, *Z. Kristallogr.*, 1931, 78, 1984.
- 19 J. Guidot, Y. Arnaud and J.E. Germain, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, I, 209 (1980).
- 20 R.K. Grasselli, and J.D. Burringtan, *Adv. in Catal.*, 30 133 (1981).
- 21 F. Trifiro, S. Notarbartolo, I. Pasquon, *J. Catal.*, 22,

324. (1971).
- 22 J.E. Germain. Intra-Science Chem Repot., 6 (1972) 101.
 - 23 J.C. Volta, J.M. Tatibouët, C. Phichitkul, Proc. 7th Int. Congr. Catalysis (1981).
 - 24 K. Brückmann, R. Grabowski, J. Haber, A. Mazurkiewicz, J. Stoczynsky, and T. Wiltowski, J. Catal., 104, 71 (1987).
 - 25 F. Figueras, M. Figlarz, J.L. Portefaix, M. Forissier, B. Gerand and J. Guenot, J. Catal., 71, 389 (1981).
 - 26 B. Coq, F. Figueras et. M. Figlarz, C.R. Acad. Sci., 296, 1229 (1983).
 - 27 A. Byström, K.A. Wilhelmí and O. Brotzen, Acta. Chem. Scand., 4 1119 (1983).
 - 28 M. Gasior and T. Machej, J. Catal., 83, 472 (1983).
 - 29 J.M. Tatibouët et J.E. Germain, C.R. Acad. Sci., 296, 613 (1983).
 - 30 J. Ramirez Solis. Tesis de Doctorado. Universidad de Edinburgo. 1974.
 - 31 Kolthoff. Treatise on Analytical Chemistry. Part II. Vol. 1. p. 271.
 - 32 Higgins R. and Hayden P. Catalysis (Specialist Periodical Reports). The Chemical Society, London. 1977. p. 168-203.
 - 33 Yost. Practical Liquid Chromatography. An introduction. PERKIN ELMER. USA. 1980.
 - 34 Dietz W. A. J. of G.C. February 1967. p.68-71.
 - 35 A.A. Chernov. Modern Crystallography III. Crystal Growth. Springer Series in Solid-Verlag. Berlin Heidelberg. New York.
 - 36 E. Schönherr. The growth of large crystals from the vapor phase. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. New York.
 - 37 Th. Dupuis. Microchemie ver. Mikrochim Acta. 35, 449, 1950.
 - 38 Paul Pascal. Nouveau Traité de Chimie Minérale. Tomo XIV. Masson et C^{ie}. Editeurs. Paris 1959.

G