

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO DE LA REACCION NITROGENO-
BIOXIDO DE CARBONO CON
CATALIZADORES FIBRILARES.**

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

LUIS MIRAMONTES VIDAL

MEXICO, D. F.

1973

M-165601



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE ING. ENRIQUE GARCIA LOPEZ

VOCAL DR. FRANCISCO ESPARZA HERRADA

SECRETARIO ING. ALEJANDRO ANAYA DURAND

1er. SUPLENTE DR. ENRICO MARTINEZ SAENZ

2o. SUPLENTE ING. ALEJANDRO LOZADA CAÑIBE

Sitio donde se desarrolló el tema: LABORATORIO DE QUIMICA INORGANICA
UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

SUSTENTANTE: LUIS MIRAMONTES VIDAL

ASESOR DEL TEMA: ING. ALEJANDRO ANAYA DURAND

A MIS PADRES:

LUIS E. MIRAMONTES CARDENAS Y

LILIA VIDAL DE MIRAMONTES

A: AMPARO

RECONOCIMIENTOS

- Al ING. ALEJANDRO ANAYA DURAND. Por su gentil ayuda para la presentación de esta Tesis.
- Al DR. FRANCISCO ESPARZA HERRADA. Por su colaboración para el establecimiento del mecanismo de reacción.
- Al QUIM. ARTURO FREGOSO INFANTE. Por su valiosa asesoría para realizar la experimentación.
- Al ING. LUIS E. MIRAMONTES. Por el apoyo e ideas originales que contribuyeron a la realización de este trabajo.
- A la UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA. Por las facilidades otorgadas para llevar a cabo el desarrollo de este tema.
- A la FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, por los conocimientos y experiencias adquiridas en sus aulas y a mis maestros en general.

I N D I C E

ANTECEDENTES HISTORICOS	1
ASPECTO TERMODINAMICO	6
PARTE EXPERIMENTAL	10
ASPECTO CINETICO Y CATALITICO	22
MECANISMO DE REACCION	39
RESULTADOS Y DISCUSION	44
BIBLIOGRAFIA	56
APENDICE A	58

ANTECEDENTES HISTORICOS

El marcado crecimiento de las industrias basadas en la fijación de nitrógeno, no tiene paralelo en la historia. Un estudio cuidadoso de los procesos actuales de fijación de nitrógeno hace pensar que la última palabra ha sido dicha o que el desarrollo futuro solo traerá mejoras en los detalles de los procesos existentes.

La investigación y el desarrollo han llevado las operaciones al uso de altas temperaturas y muy altas presiones; cuando se piensa que los microorganismos del suelo fijan nitrógeno atmosférico a temperatura y presión ambiente; se justifica entonces intentar y agotar todos los métodos obvios de atacar el problema general.

Ha pasado mucho tiempo desde que Cavendish (1), en el período 1781-1784, observó que cuando pasaban chispas eléctricas a través del aire, se producían pequeñas cantidades de óxido de nitrógeno. Un poco después Bunsen observó la formación de óxidos de nitrógeno en explosiones gaseosas.

El crédito para la primera idea de la aplicación de las observaciones de Cavendish pertenece a Madame Le-febre (1) de París, que en 1859 solicitó una patente inglesa, la 1034, para "La manufactura de ácido nítrico", lo que en verdad fué un gran avance para la época, ya que aunque la patente incluía el plan de una fábrica esta no pudo ser operada, ya que la tecnología eléctrica estaba en su infancia. La primera planta en operación fué la Atmospheric Products Company, en Jersey City N. Y., que fué erigida de acuerdo a las

ideas de Bradley y Lovejoy (1) entre 1902 y 1904, usando una descarga de corriente directa de alto voltaje, obteniéndose una concentración máxima del 1.8% de óxido nítrico pero pronto cesó la manufactura. El primer éxito en la obtención de óxido nítrico (es decir los primeros resultados técnicos aprovechables) fué conseguido en 1905 por dos investigadores noruegos: Birkeland y Eyde (2), quienes habían estudiado el problema desde 1903 en la planta experimental en Ankerlokken; obtuvieron una conversión a monóxido de nitrógeno del 2%. Estos investigadores usaron un horno de arco, donde hacían saltar corriente alterna entre dos electroimanes de corriente continua. En esta forma el arco se extendía en forma de disco hasta llegar a extinguirse, volviendo a saltar entre dos electrodos. Como este proceso se repite más de 100 veces por segundo, el arco da la impresión de un disco luminoso en el cual arde el aire inyectado.

En el mismo año, Schonherr (3), a quien la BASF había encomendado el estudio de la combustión del nitrógeno, obtuvo resultados favorables en su planta de Ludwigshafen; provocando en el interior de un tubo la formación de arcos de 5 a 6 m. de longitud.

Pauling (4) en 1907, llevó a cabo la combustión del nitrógeno por el uso de un arco eléctrico en forma de pararrayos de cuerno.

Haber y Koenig (5), también en 1907 obtuvieron óxido nítrico en arcos de alta tensión a temperaturas menores de 2000 K usando bajas presiones.

Haber y Coates (7) en 1907 publicaron experimentos en flamas es

tables de monóxido de carbono, mantenidas en atmósferas de aire con presiones hasta de 45 atmósferas: Haber y Coates hacen la observación de que los rendimientos de óxido nítrico obtenidos son más altos que los calculados por la ecuación de Nernst, para el equilibrio térmico puro y que, además de los factores térmicos, la "ionización" en la flama tiene una influencia importante.

En 1923 el Dr. Fr. Hauser (7) trató de establecer un proceso para la formación de monóxido de nitrógeno en cámaras de explosión; este fué el punto de partida para que un conjunto de investigadores encabezados por W. E. Bone (5) que en 1924 trabajan en cámaras de combustión y flamas bajo alta presión, trataran de efectuar un proceso para obtener óxido nítrico exitosamente; basados en la combustión del monóxido de carbono en presencia de oxígeno.

Son de mencionar los experimentos de Stokes y Knipe, los de Grosse, Leutner y Stokes (9) con conversiones alrededor del 2%, rendimientos más altos fueron obtenidos por La Roche (9), usando velocidades de detención rápidas, lo que produjo concentraciones del 4%, que es indicativo de la importancia de altas velocidades de detención.

Existen otros dos estudios sobre procesos térmicos para la producción de óxido nítrico a partir de aire: Uno es el proceso Wisconsin (10), que fué operado semi-comercialmente en 1956, con una planta diseñada para obtener 40 ton/por día de ácido nítrico.

Este proceso usó un lecho de guijarros calentado a 2500 K y un lecho de guijarros puros para tener una velocidad de detención del orden de 17,000 K por seg.; el rendimiento global de óxido nítrico fué 1.9%. El segundo proceso térmico es el de la Universidad Mc. Gill, (11) en Canadá, desarrollado en 1965, con el uso de un horno continuo para obtener 3000 K y con velocidades de detención muy altas (del orden de 400,000 K por seg.) logradas con un enfriador de agua; bajo las condiciones óptimas se obtuvo un máximo de 3.7% de óxido nítrico.

La vida promedio de operación de los materiales es muy corta a altas temperatura, junto con la corrosión son los mayores problemas de los procesos térmicos.

En 1911 Muthmann y Shaidhauf (12) estudiaron por primera vez la reacción $N_2 + 2 CO_2 \rightarrow 2 CO + 2 NO$, en arco eléctrico, e indicaron que era menor el rendimiento de óxido nítrico que el obtenido por el sistema $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$.

Krase y Mackey (13), afirmaron en 1929 que el sistema CO_2 y N_2 en arco daría una conversión 2 veces mayor que la obtenida por el uso de aire.

No fué sino hasta 1967 que Avramenko y Krans'kov (14) estudiaron cinéticamente esta reacción, esta vez en un sistema de flujo con descarga eléctrica.

Estas experiencias fueron repetidas por Herron y Huie (15) en 1968 y corroboraron los estudios cinéticos reportados por Avramenko

et al.

En 1972 el grupo de investigación ambiental de la Universidad Iberoamericana (16), observó un incremento de la concentración de óxido nítrico, en sistemas de catalizadores fibrilares vítreos cuando se oxidaba el monóxido de carbono en los gases de escape de los motores de combustión interna. Este fué el punto de partida para la realización de la presente Tesis.

ASPECTO TERMODINAMICO

La posibilidad de efectuar la fijación del nitrógeno por oxidación directa ha quedado demostrada por los procesos de arco y de cámaras de explosiones.

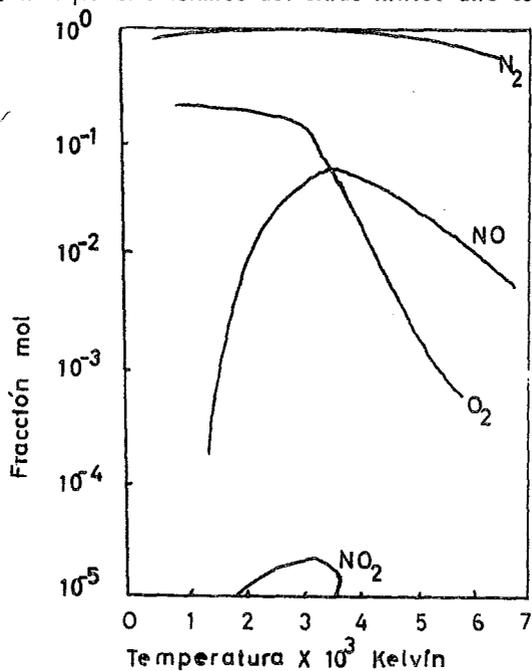
Las dificultades surgen de que:

a).- el óxido nítrico es un compuesto endotérmico, la formación de una molécula-gramo del mismo a 298 K requiere una absorción de 21.6 kcal.

b).- aunque obtenible por la reacción reversible $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, no se forma rápidamente a temperaturas menores de 2000 K y se descompone a temperaturas menores de 2500 K.

y c).- que la proporción de monóxido de nitrógeno en equilibrio con sus elementos, entre 2500 y 3000 K no excede del 2 ó 3%.

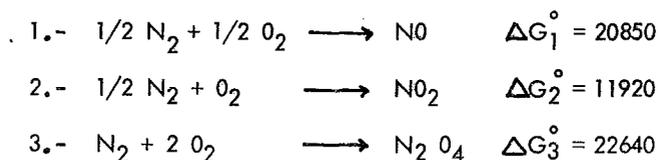
3%. El equilibrio térmico del óxido nítrico-aire es:



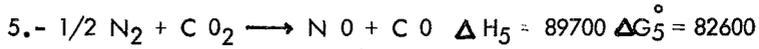
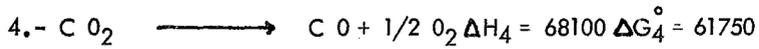
es de notarse que abajo de 2000 K se forma menos del 1% de óxido nítrico, pero la concentración aumenta rápidamente con la temperatura, alcanzando un máximo del 5.2% a 3500 K y después la concentración disminuye a valores tan bajos que el uso de temperaturas más altas es desfavorable. En los productos solo es posible detectar el 50% del óxido nítrico total formado.

El óxido nítrico es más estable con respecto a sus elementos a altas temperaturas y su velocidad de descomposición a temperatura ambiente es muy lenta; lo cual sugiere el proceso de fabricación, que sería la formación del óxido nítrico a alta temperatura, seguido por el enfriamiento rápido de los gases; por supuesto, como se indica más adelante, es posible bajar la temperatura a valores más accesibles y de menores problemas de ingeniería por el uso de algún catalizador.

Si se consideran las reacciones de formación de óxidos de nitrógeno, a temperatura y presión ordinarias, que revelan el hecho de que son inestables y que tienden a liberar nitrógeno, se tiene:



Si se combina la ecuación (1) con la expresión de la disociación del bióxido de carbono obtendremos la ecuación deseada:



$$C_p (1) = 0$$

$$C_p (C O + \frac{1}{2} O_2) = 9.75 + 0.0015 T$$

$$C_p (C O_2) = 7.00 + 0.0071 T - 0.00000185 T^2$$

$$C_p (5) = 2.75 - 0.0056 T + 0.00000186 T^2$$

de donde:

$$89700 = \Delta H_o + (2.75 \times 298) + \frac{0.0056 (298)^2}{2} + \frac{0.00000186 (298)^2}{6}$$

$$\Delta H_o = 89137$$

$$\Delta G = \Delta H_o - 2.75 T \ln T + 0.0028 T^2 - 0.00000031 T^3 + I T$$

$$\text{cuando } T = 298^\circ K \quad \Delta G = 82600 \text{ e } I = -7.09$$

$$\text{entonces } \Delta G^\circ = 89137 - 6.33T \log T + 0.0028 T^2 - 0.00000031 T^3 - 7.09 T$$

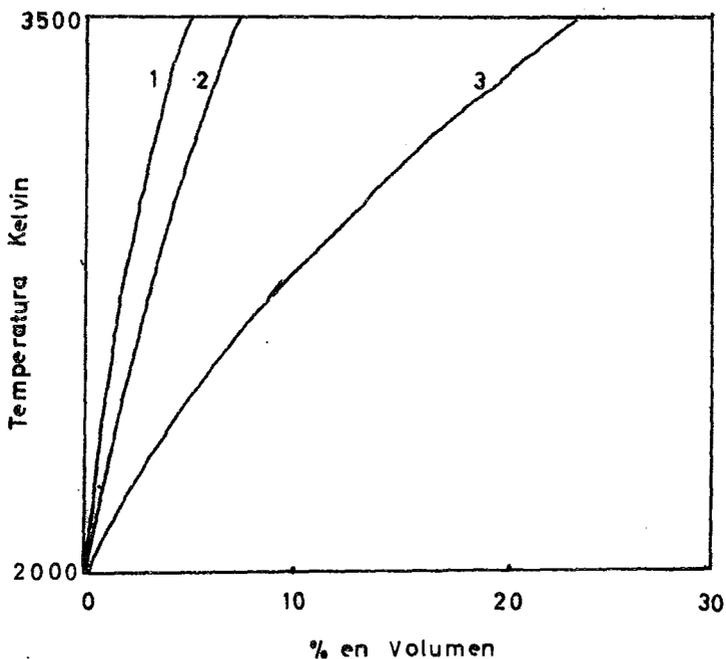
sustituyendo los valores de T y sustituyendo en la ecuación $\Delta G^\circ = -$

RT ln K se obtienen los valores de ΔG° y K:

Temperatura en K	ΔG° cal/mol	Constante de equilibrio K
298	82597.42	2.44×10^{-61}
573	75931.54	1.05×10^{-29}
673	73491.54	1.32×10^{-24}
773	71054.21	7.92×10^{-21}
873	68622.83	6.46×10^{-18}

973	66199.66	1.32×10^{-15}
1273	58990.41	7.35×10^{-11}
2000	41920.00	2.64×10^{-5}
3000	18580.00	4.44×10^{-2}
3500	6602.00	3.87×10^{-1}

En la siguiente gráfica se ve que los valores de conversión de óxido nítrico corresponden casi al doble de los valores para el uso del sistema $N_2 + O_2 \longrightarrow NO$ (13); por lo menos termodinámicamente es posible la reacción $N_2 + 2 CO_2 \longrightarrow 2 CO + 2 NO$ y lógicamente la conversión será más fácil a bajas temperaturas por el uso de un sistema catalítico adecuado:



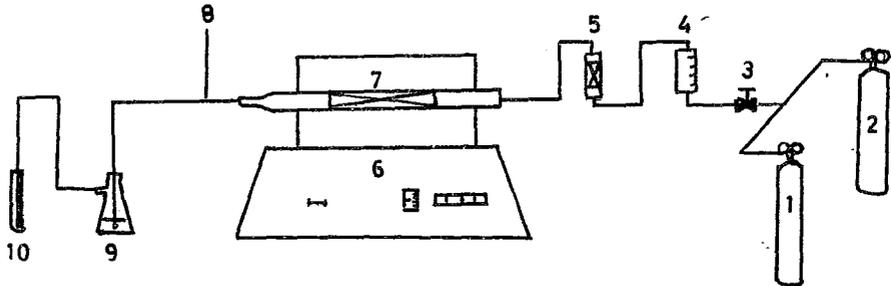
Curva 1. Aire \longrightarrow NO

Curva 2. $N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$

Curva 3. $N_2 + 2 CO_2 \longrightarrow 2 NO + 2 CO$

PARTE EXPERIMENTAL

Para la experimentación de la reacción nitrógeno más bióxido de carbono sobre catalizadores vítreos fibrilares, se montó el aparato que se muestra en la Fig. 1



que consiste de:

- 1.- Cilindro de nitrógeno AGA, con regulador,
- 2.- Cilindro de bióxido de carbono AGA con regulador,
- 3.- Válvula de control de flujo,
- 4.- Rotámetro Brooks Mite de 0 - 2 SCFH aire,
- 5.- Tubo de vidrio Pyrex de 13 cm. x 1.2 cm. con silica Gel - deshidratante,
- 6.- Horno eléctrico Lindberg Heavy Duty 54031 con consola automática de control Duty 59545, de $300-1200^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$
- 7.- Tubo refractario de alumina porcelanizada Mc Danel Impervious Mullite de 76.2 cm. x 2.3 cm.

- 8.- Termómetro Taylor de - 20° a 400°C de columna de mercurio
- 9.- Matraz Erlenmeyer con solución oxidante de KMnO₄
- 10.- Tubo de ensayo Pyrex de 155 x 14 mm.
y tubería de 1/8" fierro

y que se operó de la siguiente forma:

El nitrógeno y el bióxido de carbono contenidos en los cilindros (1) y (2) se mezclan al unirse sus conductos en una "T" a continuación, ya mezclados pasan por una válvula (3) donde se ajusta - el flujo deseado. El flujo se ajustó individualmente para cada gas - es decir, primero se ajustó el flujo de nitrógeno y después el flujo - de bióxido de carbono independientemente, mismo que se lee en el - rotámetro (4) pasan por el desecador (5) que tiene Silica Gel con in - dicador de Cloruro de Cobalto, entran al reactor tubular (7), dentro del cual se ha colocado:

- a) Pedacera de porcelana, que servirá para precalentar los gases y
- b) El catalizador fibrilar; que está colocado en el horno (6); los - gases a la salida pasan por una "T" de vidrio que tiene un termómetro (8) y se hacen burbujear en una solución oxidante de Permanganato de Potasio contenida en un matraz Erlenmeyer de 250 ml; a continuación - se burbujan de nuevo, esta vez en reactivo de Saltzman y se tiran - finalmente a la atmósfera.

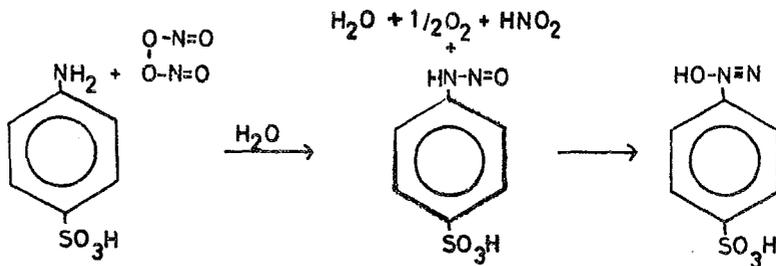
Dadas las características de los reactivos y de los productos y de las bajas conversiones esperadas se decidió hacer la evaluación de la conversión en base al óxido nítrico (NO), que se convierte a dióxido - de nitrógeno mediante la solución de Permanganato de Potasio.

El bióxido de nitrógeno al reaccionar con reactivo de Saltzman da coloración, misma que fué medida en un Espectrofotómetro Unicam SP 800, dado que no se cuenta con equipo analizador de óxido nítrico. Se aplicó el método de Saltzman (22); para detectar el óxido nítrico es necesario oxidarlo a bióxido de nitrógeno (NO_2), aunque el monóxido de nitrógeno se oxida espontáneamente en contacto con el aire, para mayor seguridad se hizo burbujear en una solución oxidante que se preparó como se indica a continuación:

Se disuelven 2.5 g. de Permanganato de Potasio en 50 ml. de agua destilada, a continuación se le agregan 2.5 ml. de ácido sulfúrico y se afora la solución a 100 ml. con agua destilada. Una vez obtenido el bióxido de nitrógeno se burbujea en reactivo de Saltzman que se prepara en dos pasos:

- 1.- Se disuelven 0.1 gr. de reactivo de Eastman (dihidrocloreto de N-(1-Naftil) etilen diamina) en 100 ml. de agua destilada.
- 2.- Se disuelven 5 gr. de ácido sulfanílico en 800 ml. de agua, se le agregan 50 ml. de ácido acético glacial, se añaden 50 ml. del reactivo preparado en la etapa (1) y se afora a 1000 ml. con agua.

La reacción con bióxido de nitrógeno se efectúa como sigue:



Se usa la forma Peróxido del dímero del $N_2 O_4$, ya que existe un equilibrio entre $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2 O_4$.

Anteriormente se habían usado dos métodos: el del ácido fenildi-sulfónico y el del m - Xylenol (22), pero son de rápida descomposición, baja eficiencia y poca respuesta a concentraciones de menos de 10 ppm.

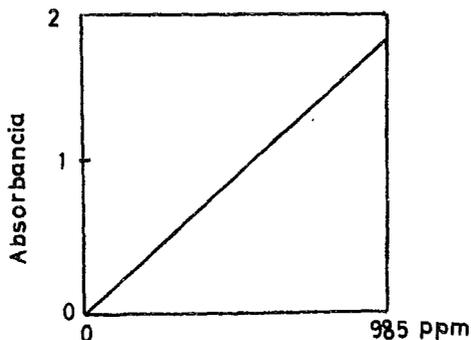
En cambio el reactivo de Saltzman tiene una eficiencia $\eta = 0.77$; aunque una comprobación posterior demostró que en nuestros experimentos teníamos una eficiencia $\eta = 0.85$ (ver apéndice A), factor con el que se corrigieron todas las experiencias.

Una vez coloreado el reactivo de Saltzman se analiza en el Espectrofotómetro U V. Unicam SP 800. Con objeto de obtener una relación de absorbancia v.s. concentración se hicieron varias soluciones:

Solución de $Na NO_2$ 0.0203 g/lr	Reactivo de Saltzman	PPm equivalente de NO_2	Absorbancia
9. ml	91. ml	607.6	1.08
1.8 ml	98.2	121.52	0.21
0.9	99.1	60.76	0.10
0.6	99.4	41.16	0.06
0.3	99.7	19.6	0.02

Ver apéndice A

Se graficó ppm de bióxido de nitrógeno vs absorbancia:



de donde se obtiene la pendiente = 0.349315 de donde:

$$\frac{\text{absorbancia}}{0.349315} = \text{p.p.m.}$$

y para mayor facilidad se determinó la relación entre la altura del máximo en las curvas del Espectrograma y la absorbancia:

$$\text{absorbancia} = 0.013333 \times \text{mm.}$$

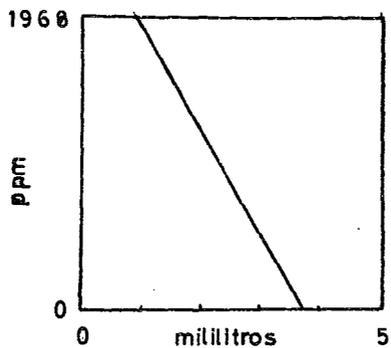
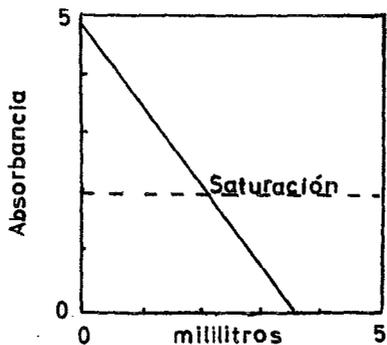
sustituyendo la absorbancia en la primera relación:

$$\text{ppm} = 0.038169941 \times \text{mm.}$$

Lo que facilita enormemente los cálculos, ya que elimina dos pasos. La cantidad de Saltzman que se decidió usar fué 1 ml. colocado en un tubo de ensaye de 155 x 14 mm con un tubo de vidrio de 12 mm de diámetro exterior, lo que obliga al líquido a llenar un volumen de tan solo 6.33 cm³ esto incrementa el contacto entre las dos fases; además el ácido acético de la formulación actúa como espumante para dar burbujas grandes y proporcionar un área de contacto aún mayor.

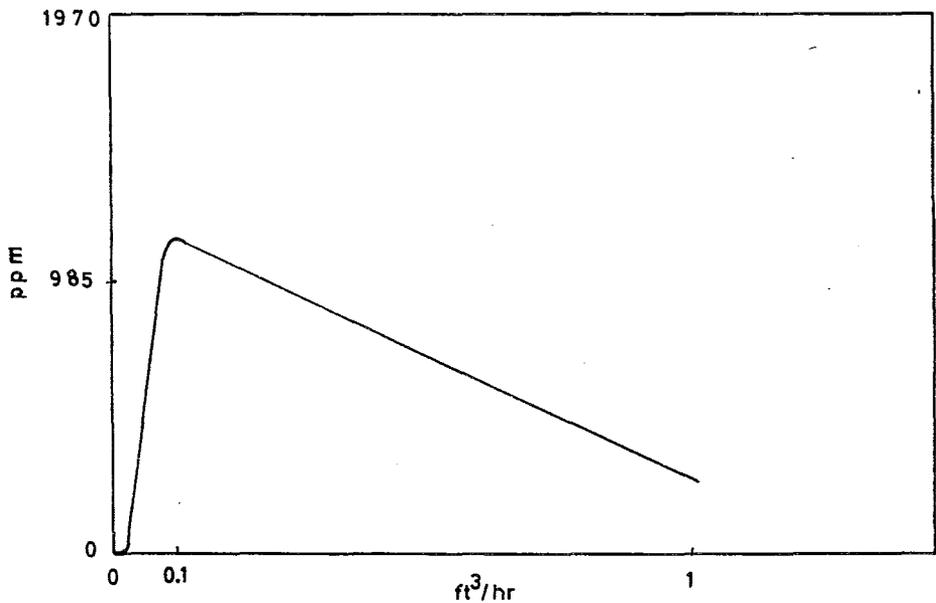
Algunas pruebas dieron concentraciones tales que se salían del rango del aparato, por lo que se buscó la manera de correlacionarlas, lo primero que se pensó fué en obtener la muestra de Saltzman y diluirlo 1 : 1 con más solución de Saltzman, este procedimiento probó ser in

correcto; por lo que se hicieron experiencias con diferentes cantidades de reactivo: 1, 2 y 3 ml. obteniéndose la siguiente gráfica:

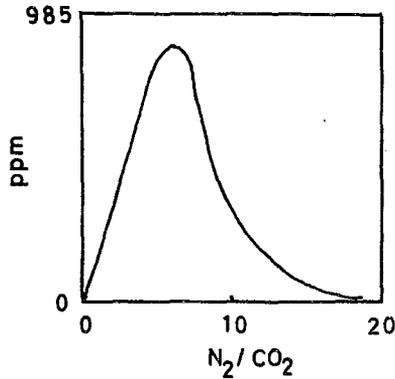


que tiene la pendiente de $m = -3.815$, la relación es: $(ml_x \times \Delta ml)$ -
- $ppm_{x ml} = ppm_{1 ml}$ dando resultados satisfactorios con un mínimo de -
error, una vez adecuado el método analítico se procedió a encontrar las
condiciones de flujo de gases y mezcla de reactivos.

Se hicieron experiencias a diferentes flujos a una temperatura constante y una mezcla constante de reactivos, calculándose la conversión por el método ya descrito contra flujo y graficando para obtener el flujo óptimo para toda la experimentación:



Se determinó que el flujo ideal de gases es de 0,1 ft³/hr de la mezcla N₂ - CO₂; lo primero que se puede pensar es que la mezcla óptima es la estequiométrica o sea 1/3 de N₂ y 2/3 CO₂, o como indican Newitt y Lamont (6), una mezcla de 50% de cada uno de los gases. Sin embargo las experiencias realizadas demuestran que ambos criterios son equivocados. Para mayor facilidad se denomina la cantidad de mezcla como la relación N₂ / CO₂:



Estas pruebas se hicieron a temperatura constante y ya con el flujo que se determinó como el óptimo; el valor máximo de la relación N_2/CO_2 corresponde a un 87.2% - 90% de N_2 y un 12.8 - 10% de CO_2 que fué la proporción que se alimentó al reactor para todas las pruebas restantes.

Como ya se indicó en la figura 1 se usó un tubo con agente deshidratante para los gases; al principio se usó cloruro de calcio como deshidratante pero los gases venían tan húmedos que el cloruro de calcio se fundió en una masa que ya no permitió el paso de los gases; por lo que se usó sílica gel con indicador de cloruro de cobalto, de color azul cuando está anhidro y rosa al formar el complejo con agua. Con este sistema se hicieron muchas pruebas, ya que se pensó que resultaba lo más adecuado hacer toda la experimentación en condiciones anhidras, pero al revisarse la literatura, Bone et al (5) reporta el uso de trazas de vapor de agua, técnica que se decidió probar encontrando que efectivamente pequeñas cantidades de vapor de agua favorecen e incrementan

por 16 veces la producción de óxido nítrico. El procedimiento para pasar agua en fase vapor al reactor consistió en colocar un matraz erlenmeyer conteniendo agua acidulada con ácido sulfúrico, con objeto de desplazar el equilibrio e impedir que el bióxido de carbono que es sumamente soluble en agua, se disolviera en la misma y burbujeando la mezcla gaseosa para pasarla ya húmeda al reactor. Después adoptó la técnica de Bone, sustituyendo en el tubo deshidratante, la Silica Gel por fibra de vidrio, misma que se humedeció con agua; eliminando así la posibilidad de que el bióxido de carbono se disolviera en el agua y obteniéndose en esta forma el agua necesaria como vapor por simple arrastre.

Los tubos refractarios de porcelana usados como reactores fueron lavados con una solución de ácido clorhídrico al 5%, a continuación con acetona y finalmente fueron secados pasándoles una corriente de aire seco. Una vez preparados de esta forma se les empacó con el catalizador fibrilar y a continuación se colocó pedacería de porcelana para tener una zona de precalentamiento.

Se experimentó con fibras vitreas preparadas según el método desarrollado por Abdalá y colaboradores (16) con porcentos en peso nominales de:

Cobre	30 %
Oxido de Zinc	30 %
Manganato III de Plata	10 %

Manganato 111 de plata 20 %

Cuando se habla de porcentajes nominales, se entiende que es el por ciento en peso de sustancia en la formulación original.

Para determinar el por ciento real de catalizador de la fibra vítrea se han hecho análisis (23) en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 290.

Los porcentajes "efectivos" se dan a continuación:

Catalizador	% nominal	% real
Cobre	30	1.23
Manganato 111 de plata	20	13.70
Manganato 111 de plata	10	6.85
Oxido de Zinc	30	19.81

Además se hicieron experiencias con fibras metálicas de:

Cobre

Fierro

Fierro con Cobre

en esta última fibra se usó el fierro como soporte para el cobre metálico en polvo, mismo que se impregnó a la fibra de fierro por medio de goma arábica; esta fibra se preparó con objeto de poder aumentar la temperatura hasta 1000° Centígrados sin tener problemas de sinterización.

Se hicieron además otras pruebas con los reactores sin empacar, para determinar la conversión debida exclusivamente al efecto térmico.

Para comprobar la interesante proposición de Bone, Townend, -

Outridge, Newitt, y Lamont (5, 6, 24) se preparó una mezcla de monóxido de carbono, nitrógeno y oxígeno con los siguientes porcentajes en volumen:

	Prueba 1	Prueba 2
Gas	%	%
Oxígeno	42.857	27.142
Monóxido de Carbono	28.571	18.094
Nitrógeno	28.571	54.761

la mezcla se colocó en un pequeño cilindro de acero, que se conectó, - sustituyendo la "T" del sistema por la salida del depósito; esta mezcla se pasó sobre el catalizador vítreo de cobre al 30%.

Para probar que es necesaria la presencia de dióxido de carbono - en los reactivos iniciales se agregó el mismo tanque y se tuvo la siguiente composición:

Gas	% en volumen
Oxígeno	25.270
Monóxido de Carbono	16.847
Nitrógeno	50.985
Dióxido de Carbono	6.677

esta composición tiene la relación N_2/CO_2 fijada como la óptima, la mezcla se alimentó al reactor empacado con fibra catalítica de Cobre - al 30%.

Otras experiencias efectuadas fueron:

a).- Colocar a la salida del horno una región de detención de la reacción (Quenching), aprovechando que una zona de 18 cm. de longitud del reactor quedaba fuera del horno; sobre esta porción del reactor se colocó un tubo de cartón de 10 cm. de diámetro, dentro del cual se puso una mezcla de hielo seco-acetona, la rápida detención de la reacción favorece la conversión.

b).- Poner dos reactores en serie: el primero colocado exteriormente (del horno), empacado con catalizador vítreo de manganato III de plata al 20% y calentado con mecheros de Bunsen a una temperatura de 300°C.; el segundo reactor se empacó con catalizador vítreo de cobre al 30%, se colocó dentro del horno y se calentó a 700°C. sin embargo, hubo que desechar la idea ya que la temperatura del primer reactor no fué constante y así no fué posible confiar en los resultados.

y c).- Recircular parte de los gases de salida del reactor a una "T" colocada a la entrada del reactor (Carberry(17) para tener un incremento en la producción de nitrógeno activo (24). Para recircular los gases se dispuso de una pequeña bomba del tipo usado en los automóviles para bombear líquido limpiador a los cristales, desafortunadamente este sistema no dió los resultados esperados debido a las variaciones de gasto de la bomba.

ASPECTO CINETICO Y CATALITICO

Antes de iniciar el estudio catalítico, es necesario dar una breve exposición acerca de las propiedades del soporte usado (vidrio) y de los motivos que llevaron a escoger la fibra de vidrio como soporte para catalizadores.

Para entender el comportamiento del vidrio con respecto a los estados líquido y sólido observaremos el cambio de una propiedad física (el volumen), con las variaciones de temperatura (19).

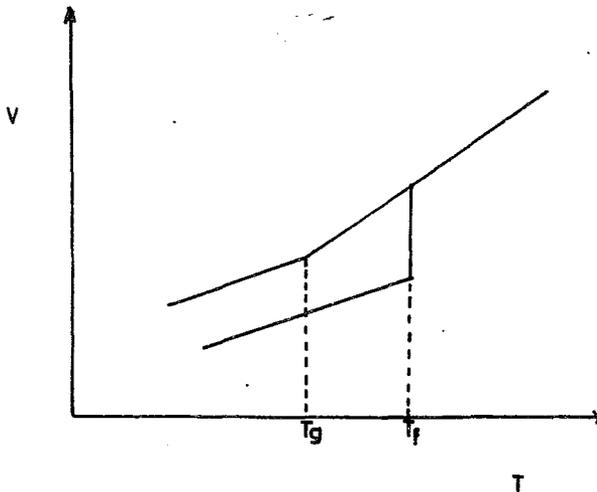


Fig. 1

Comenzando por el lado de alta temperatura de la fig. 1, se ve que conforme el líquido es enfriado a través del punto de "congelamiento" (T_f), puede "congelarse" a un estado cristalino con un cambio discontinuo en volumen, o puede continuar con un líquido superenfriado -

abajo de esta temperatura.

Es importante señalar que un líquido super enfriado está en un sis tema en equilibrio térmico interno; esto es, su estructura tiene menor - energía libre que cualquier estructura en su vecindad, podemos decir - que está en un "canal" de energía libre; por supuesto, la energía libre del sólido cristalino es más baja, pero es usual encontrar estados meta- estables que pueden persistir casi indefinidamente en tales condiciones. Es interesante hacer notar que el fenómeno inverso, se observa muy ra- ramente.

Así, no hay discontinuidad en el comportamiento del líquido con- forme es enfriado hasta el estado de super enfriamiento; se tiene toda- - vía un verdadero líquido en todos los aspectos. A medida que enfria- - mos progresivamente abajo de punto de "congelamiento" hay un incre- - mento en la diferencia en energía libre entre los estados sólido y lí- - quido, lo que implica una tendencia ascendente hacia la cristalización o devitrificación. Aunque es necesario un enfriamiento rápido para - evitar este paso, siempre se permanece en la región del uso normal del vidrio.

A temperaturas más bajas, aparece un nuevo tipo de fenómeno, - que afecta las propiedades del vidrio a temperatura ordinaria. Se pue- de ver en la Fig. 1, que a cierta temperatura la curva para el líquido super enfriado se dobla. Y luego continúa con una nueva pendiente, - que a menudo es igual que la de la curva del cristal.

La región de temperatura a la que este cambio ocurre se localiza por una temperatura de transición, T_g . El punto más interesante es - que abajo de T_g la curva ya no es de equilibrio.

Se han encontrado valores típicos de viscosidad en diferentes regiones de la curva; en estado líquido la viscosidad es alrededor de 10^2 poises; a la temperatura normal de trabajo es entre 10^6 y 10^8 poises y a la temperatura de transición es cercana a 10^{13} poises.

Si la sustancia se enfría más, continúa contrayéndose, pero a menor velocidad; su viscosidad aumenta hasta volver de 10^{20} poises y - el resultado es que el flujo viscoso (flujo en frío) es indetectable y - el material se comporta como un sólido ideal elástico.

La estructura ya no está en equilibrio interno y a cualquier material en este estado (de 10^{13} poises o más) se le llama vidrio.

Ya podemos decir que el vidrio es un producto inorgánico de fusión que se ha enfriado hasta adquirir un estado rígido sin ninguna - cristalización.

Hay dos tipos muy usados de vidrio, el "E" y el "A". El tipo "E" es un vidrio de borosilicato con un contenido de alcalí bajo (menos del 1%) que lo hace particularmente usable para aislamiento eléctrico. Además de sus propiedades eléctricas es recomendado donde - se requieren propiedades de alta resistencia a la temperatura y a los cambios bruscos de temperatura u ópticas.

Otra propiedad importante de estos vidrios es su estabilidad quí-

mica, que es una consecuencia del hecho de que su contenido de alca-
 lí es pequeño.

Composiciones	(valores promedio) E	y propiedades A
SiO ₂	52.4	72.5
Al ₂ O ₃	14.4	1.5
Fe ₂ O ₃		
Ca O	21.8	12.5
Mg		
B ₂ O ₃	10.6	----
Na ₂ O	0.8	13.5
K ₂ O		
Gravedad específica	2.56	2.45
resistencia a la tensión	37200	33000
módulo Young $\frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$	7.73×10^5	7.03×10^5
coef. de expansión térmica °C	4.9×10^{-6}	7.9×10^{-6}
coef. de conductividad W/°Cm	0.04	0.94
Indice de difracción	1.545-1.549	1.510-1.515

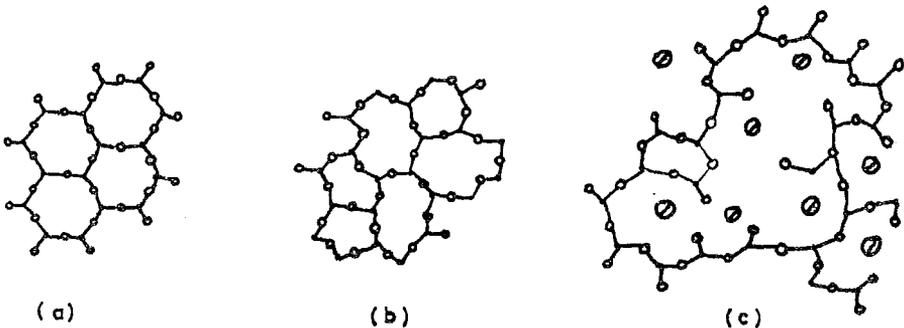


Fig. 2

Por técnicas de RMN y rayos X se ha demostrado que los átomos de Boro pueden aceptar cuatro átomos de oxígeno en su vecindad. El cambio de coordinación de 3 a 4 ha sido asociado a la "anomalía del Boro", un término dado al hecho de que ciertas propiedades físicas exhiben máximo o mínimo a algunas concentraciones del modificador (Para los vidrios tipo E, el modificador es anhídrido bórico y está en una concentración importante, del 10.6 %).

Los vidrios de borosilicato, muestran un comportamiento muy complejo (19) y existe la evidencia de tipos distinguibles de ajustes configuracionales, que pueden ser caracterizados por, digamoslo así, dos valores de Tg. Esto puede dar origen a efectos inesperados en el rango de temperatura entre ellos; uno de los cuales puede ser la opalización, que es una "devitrificación" o sea un paso de la conformación mostrada en la figura 2C a una estructura similar a la de la fig. 2B. Normalmente el efecto normal de la estabilización es una reducción de la permeabilidad del vidrio a los gases, el vidrio "E" muestra un comportamiento contrario durante el calentamiento prolongado.

En 1836, Berzelius (20) concluyó que en algunos procesos en los cuales, por el uso de ciertas sustancias, que permanecían inalteradas, podía alterarse la velocidad de reacción y estableció que se trataba de una fuerza catalítica. Aunque en la actualidad se ha desechado el concepto de Berzelius, se sigue usando el término catálisis para los procesos químicos en los cuales, aunque el catalizador si actúe químicamente,

permanece sin cambio al final de la reacción.

Los catalizadores no cambian las composiciones de equilibrio en las reacciones reversibles, lo que alteran es la velocidad de reacción, ya sea disminuyendo o aumentando la energía de activación necesaria para la reacción. En una reacción, los centros activos de los cuales se requieren relativamente pequeñas cantidades, se combinan por lo menos con uno de los reactivos, formando un complejo activado que es inestable y de enlace "suelto" el cual reacciona con él ó los demás reactivos para formar un producto, el cual es liberado y quedando el centro activo preparado para comenzar un nuevo ciclo.

En 1948, Dowden y colaboradores (21) propusieron una clasificación de los catalizadores, basados en una de las propiedades electrónicas, la movilidad de los electrones y así los clasifican como conductores, semiconductores y aislantes. Los conductores son los metales y tienen la propiedad de efectuar la quimisorción por transferencia de electrones; los catalizadores semiconductores son los óxidos, que tienen la capacidad de intercambiar electrones de las capas de valencia llenas, cuando se les suministra la energía suficientemente y después de esta transferencia actúan como conductores; los catalizadores aislantes son aquellos materiales usualmente usados como soportes para catalizadores aún a altas temperaturas, los electrones no tienen movilidad suficiente para poder decir que se comportan como conductores.

Aunque esta teoría presenta muchas incertidumbres, proporciona un modo conveniente y valioso para clasificar los catalizadores sólidos.

El hecho de que se use un catalizador heterogéneo, conduce a incluir los procesos físicos (transferencia de calor y masa), dentro de la ecuación de velocidad usada para estos sistemas.

Generalmente se plantea una secuencia de pasos, en la conversión de reactivos a productos:

- 1.- Transporte de los reactivos de la masa fluída a la interfase sólido fluído (en la superficie externa del catalizador).
- 2.- Transporte de los reactivos dentro de la partícula.
- 3.- Adsorción de los reactivos en sitios ocupados por el catalizador.
- 4.- Reacción química de los reactivos adsorbidos a productos adsorbidos.
- 5.- Desorción de los productos adsorbidos.
- 6.- Transporte de productos de los sitios interiores a la superficie externa de la partícula.
- 7.- Transporte de productos de la interfase a la corriente fluída.

Si se tiene un estado estable las velocidades para cada paso serán iguales. Puesto que el catalizador es no poroso se eliminan los pasos 2 y 6.

Hasta las superficies más cuidadosamente pulidas presentan irregularidades en su área; estas irregularidades son susceptibles de tener campos de fuerza residuales; en estas regiones los átomos de la superficie pueden atraer átomos o moléculas del medio fluído circundante. Pueden ocurrir dos ti-

pos de adsorción:

a).- Adsorción física, en este tipo de adsorción las fuerzas que atraen las moléculas del fluido a la superficie sólida son relativamente débiles y el calor involucrado durante el proceso es de la misma magnitud del calor de condensación, de 0.5 a 5 K cal/gr mol. El equilibrio se alcanza rápidamente y es reversible. La adsorción física obviamente no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas muy estables, como son las del nitrógeno y del bióxido de carbono, ya que no existe la posibilidad de efectuar grandes reducciones en la energía de activación. Sin embargo la adsorción física juega un papel muy importante en la catálisis, como es el concentrar las moléculas de una o más sustancias en la superficie del sólido. La adsorción física decrece rápidamente conforme la temperatura aumenta y es pequeñísima a temperaturas mayores de la temperatura crítica de los componentes adsorbidos, ($T_c = -147^\circ\text{C}$ para N_2 y $T_c = 31^\circ\text{C}$ para CO_2).

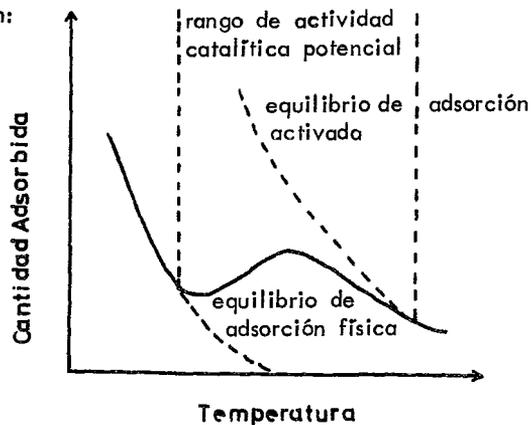
A pesar de lo que puede pensarse, la adsorción física no está limitada a una capa monomolecular.

y b).- Quimisorción.

Este tipo de adsorción involucra fuerzas mucho mayores que la adsorción física. Según Langmuir (25) las moléculas adsorbidas son retenidas en superficie por fuerzas de valencia similares a las fuerzas entre los átomos en las moléculas. Los calores de adsorción química son del mismo orden que los calores de reacción, de 5 a 100 Kilocalorías por gramo mol.

La relación entre temperatura y cantidad adsorbida se muestra a con-

tinuación:



La clave para un tratamiento cualitativo de los dos tipos de adsorción está dada por Langmuir (26); El tratamiento de Langmuir puede ser extendido aún para ciertas superficies que no obedecen la teoría de Langmuir, de la cual se establecen los postulados a continuación:

- 1.- Cada sitio puede adsorber únicamente una partícula.
- 2.- Toda la superficie del catalizador tiene la misma actividad para adsorción (es energéticamente uniforme).
- 3.- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- 4.- Toda la adsorción ocurre por el mismo mecanismo y cada complejo adsorbido tiene la misma estructura.
- 5.- La extensión de la adsorción es menor que una capa monomolecular sobre la superficie.

En un sistema de superficie sólida y un gas, las moléculas del mismo estarán golpeando continuamente la superficie sólida y una fracción de las

moléculas se adherirá, pero debido a sus energías cinéticas, rotacionales y vibracionales, las moléculas con mayor contenido de energía continuamente estarán abandonando la superficie y se establecerá un equilibrio en el cual la velocidad de adsorción y permanencia en la superficie estará balanceada por la velocidad de desorción.

Debido a la incertidumbre acerca de como ocurre una reacción entre los reactivos quimisorbidos, es debatible con cuanto detalle debe incluirse la adsorción en las expresiones de velocidad de reacción.

Velocidad de adsorción.

La velocidad de adsorción de un componente A puede escribirse como:

$$r_a = K_a (C_a \bar{C}_v - K_a^{-1} \bar{C}_a) \text{ -----(1)}$$

donde \bar{C}_v representa la concentración de sitios vacíos.

\bar{C}_a concentración de A en la superficie.

C_a concentración de A en la masa fluída.

si la resistencia a la adsorción es despreciable \bar{C}_A está en equilibrio con

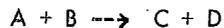
C_A y r_a se aproxima a cero;

$$(\bar{C}_a)_{eq} = K_a C_a \bar{C}_v \text{ -----(2)}$$

donde K_a es la constante de adsorción de equilibrio para el reactivo A.

Reacción en la superficie.

El mecanismo depende de la naturaleza de la reacción. Si la reacción es del tipo



Puede expresarse como:



o como:



Para el primer caso se puede establecer que:

$$r_s = k_s \left(\bar{C}_a \bar{C}_b - \frac{1}{K_s} \bar{C}_c \bar{C}_d \right) \text{-----}(3)$$

y para el segundo caso:

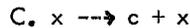
$$r_s = \frac{k_s}{\bar{C}_m} \left(\bar{C}_a \bar{C}_b - \frac{1}{K_s} \bar{C}_c \bar{C}_d \right) \text{-----}(4)$$

donde \bar{C}_m es la concentración molar de sitios.

$$y K_s = \left(\frac{\bar{C}_d}{\bar{C}_a} \frac{\bar{C}_c}{\bar{C}_b} \right)_{eq} \text{-----}(5)$$

Desorción.

El mecanismo para este proceso puede ser representado por:

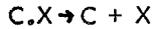


$$y r_d = - K_d \left(C_c \bar{C}_v - \frac{1}{K_c} \bar{C}_c \right) \text{-----}(6)$$

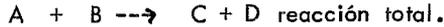
Ecuación de velocidad en términos de concentraciones en la masa fluída en la superficie del catalizador.

En estado estable, las velocidades de adsorción, reacción en la superficie y desorción son iguales. Para expresar la velocidad en términos de concentraciones en el fluído, deben eliminarse los términos que expresan la concentración de los reactivos adsorbidos. Si se tiene un sistema del tipo:





desorción



y se dispone de un catalizador no poroso, por lo que resulta fácil suponer que la reacción en la superficie controla:

$$(\bar{C}_b)_{eq} = K_b C_b \bar{C}_v \text{ ----- (7)}$$

$$(\bar{C}_c)_{eq} = K_c C_c \bar{C}_v \text{ ----- (8)}$$

$$(\bar{C}_d)_{eq} = K_d C_d \bar{C}_v \text{ ----- (9)}$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación de velocidad para reacción superficial queda:

$$r_s = \frac{k_s}{\bar{C}_m} \left(K_a K_b C_a C_b \bar{C}_v^2 - \frac{K_c K_d}{K_s} C_c C_d \bar{C}_v^2 \right) \dots (10)$$

$$\text{y } \bar{C}_m = \bar{C}_v + \bar{C}_a + \bar{C}_b + \bar{C}_c + \bar{C}_d \text{ ----- (11)}$$

ya que \bar{C}_a o $(\bar{C}_b, \bar{C}_c \text{ y } \bar{C}_d)$ corresponden a valores de equilibrio, pueden combinarse las ecuaciones 2, 7, 8, 9 con la ecuación 11 y resulta:

$$C_v = \frac{\bar{C}_m}{1 + K_a C_a + K_b C_b + K_c C_c + K_d C_d} \text{ ----- (12)}$$

$$\text{Si tenemos que: } K = \left(\frac{C_c C_d}{C_a C_b} \right)_{eq} \text{ ----- (14)}$$

que es la constante de equilibrio convencional para reacciones homogéneas y que es obtenible de datos termodinámicos por medio de la relación $\Delta G = - RT \ln K$; puede ser relacionada a las constantes de equilibrio para adsorción y reacción superficial por medio de las expresiones de equilibrio

de estos procesos resultando:

$$K = \left(\frac{K_a}{K_c} \quad \frac{K_b}{K_d} \right) \left(\frac{\bar{C}_d}{\bar{C}_a} \quad \frac{\bar{C}_c}{\bar{C}_b} \right)_{eq} \text{-----(15)}$$

y de acuerdo con la ecuación (5):

$$K = \left(\frac{K_a}{K_c} \quad \frac{K_b}{K_d} \right) K_s \text{-----(16)}$$

sustituyendo en la expresión (13) se obtiene la expresión final.

$$r = K_s \bar{C}_m K_a K_b \frac{C_a C_b - (1/K) C_c C_d}{(1 + K_a C_a + K_b C_b + K_c C_c + K_d C_d)^2} \text{---(17)}$$

a).- Se supuso que la reacción en la superficie controló los tres pasos.

b).- La ecuación se aplicó a una reacción sencilla $A + B \rightarrow C + D$ y se asume que el mecanismo involucra una molécula de A y una de B adsorbidas ambas.

c).- Los conceptos de adsorción y cinético parten de la teoría de Langmuir si la adsorción es débil, el denominador de (17) se aproxima a uno y la expresión se reduce a la forma usual para una reacción homogénea; donde K es la constante de equilibrio obtenible de datos termodinámicos y que fué evaluada en el capítulo de aspecto termodinámico.

$$r = K_1 (C_a C_b - \frac{1}{K} C_c C_d) \text{-----(18)}$$

Los reactores tubulares catalíticos son muy usados en los laboratorios de investigación, dado que según la geometría de un reactor tubular es posible obtener perfiles de concentración, temperatura, etc. con respecto a la posición y puede controlarse el flujo y el mezclado.

Los reactores tubulares experimentales pueden usarse básicamente de

3 formas: diferencial, integral y a recirculación.

Antes de describir cada tipo de reactor hablaremos de la forma de la ecuación para un reactor tubular.

El balance de masa para un reactor tubular, asumiendo flujo ideal es:

$$r \, d w = F \, d x$$

donde r = velocidad de reacción.

W = masa del catalizador.

F = velocidad de alimentación de reactivos.

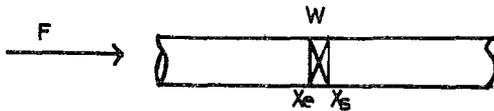
x = conversión del reactivo.

arreglando la ecuación anterior e integrando:

$$\frac{W}{F} = \int_0^x \frac{d x}{r}$$

y se puede definir $d x = -\left(\frac{1}{C_0}\right)$

Para un reactor diferencial, donde la sección empacada es muy - pequeña, y donde se espera una conversión muy pequeña, que solo será posible detectar con instrumental muy preciso y delicado.



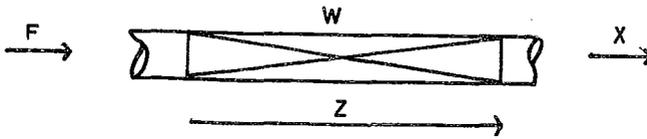
$$(X_s - X_e) \rightarrow 0$$

nos queda la ecuación general como : $\frac{W}{F} = \frac{X_s - X_e}{r_{(x_s)}}$

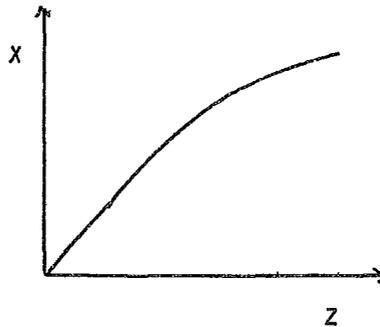
$$y \quad r = \frac{F}{W} (X_s - X_e)$$

y las corridas se hacen a diferentes valores de F, se obtienen los valores correspondientes de X_s , X_e y r ; y posteriormente por tanteos se obtiene la expresión de velocidad de reacción en la forma usual $r = K c^n$

En un reactor integral, la sección empacada es grande y la conversión también será grande.



se tiene un perfil de conversión con respecto a la posición:



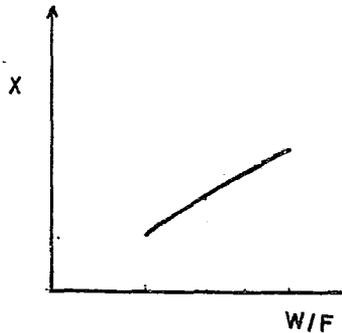
y la ecuación general se convierte en; $d \left(\frac{W}{F} \right) = \frac{dx}{r}$

$$y \text{ r} = \frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)}$$

como se usa una W fija; se puede tabular

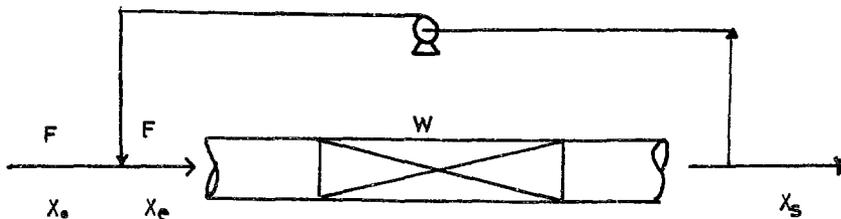
$\frac{W}{F}$, F, x a diferentes valores de F,

graficando x vs. $\left(\frac{W}{F}\right)$



se obtiene una curva, la pendiente en cualquier posición de la misma - es la velocidad r, y se puede tabular c, x, r de donde es obtenible el valor de las constantes k y n.

En el caso del reactor con recirculación se usa una bomba para - recircular una parte de la masa fluída de salida a la entrada del reactor.



donde $Fr \gg F$, $(X_s - X_e) \rightarrow 0$ y $X_s \gg X_o$

$$F X_s + Fr X_s = (Fr + F) X_e$$

$$r = \left(\frac{X_s - X_o}{W} \right) F$$

Mecanismo de Reacción.

Al estudiar la literatura (27, 28, 29, 30, 32, 33) se pueden ver proposiciones que establecen especies activadas de nitrógeno, existe una cantidad enorme de proposiciones y mecanismos; la gran complejidad de las reacciones de nitrógeno activo se deben atribuir al hecho de que el nitrógeno es trivalente, lo que implica no menos de nueve estados electrónicos abajo del límite de disociación.

Hace más de 50 años desde que Strutt (31) sugirió la posibilidad de átomos de nitrógeno como especie de nitrógeno activo. Se han hallado concentraciones bajas de átomos de nitrógeno metaestables (2D , 2P) pero solo se consideran las reacciones de átomos en estado basal (4S). Debido a su alta energía de unión (9.76 eV.), la disociación térmica en un filamento caliente es improbable.

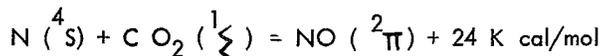
Según Lewis y Rayleigh (29) además de átomos de nitrógeno existe otra especie, el nitrógeno activo diatómico (N_2^+) y se propone el estado $A^3 \Sigma^+$, que solo requiere 3.5 eV de activación.

Las especies de nitrógeno activo no pueden ser producidas a partir de nitrógeno puro, pero es relativamente fácil producirlas cuando se dispone de una mezcla gaseosa con impurezas como son vapor de agua, bióxido de carbono y monóxido de nitrógeno.

El nitrógeno activo tiene una vida media (32) de 0.1 seg, pero este valor puede ser incrementado disminuyendo la presión y es posible, por medio de esta técnica, demostrar la existencia del nitrógeno activo

diatómico.

Un mecanismo para la reacción que nos ocupa fué propuesto por Rayleigh (33) en 1940 y se muestra a continuación:

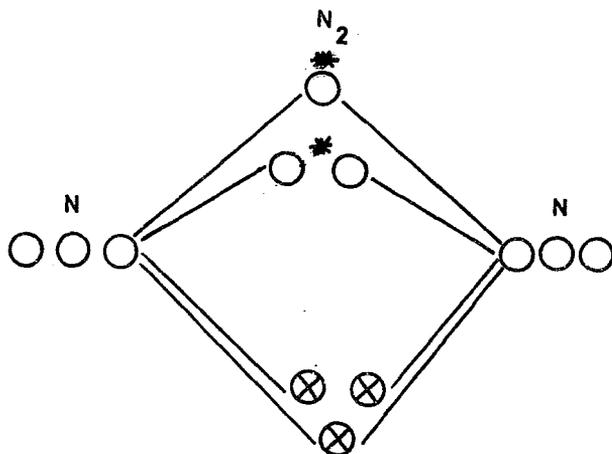


que tiene una constante de velocidad de reacción $K = 5.1 \pm 0.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{mol seg}$ a 196°K y según Avramenko (14) $K = (3.2 \pm 0.4) \times 10^{-13} e^{-\frac{3400 \pm 300}{RT}} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1} \text{ molécula}^{-1}$.

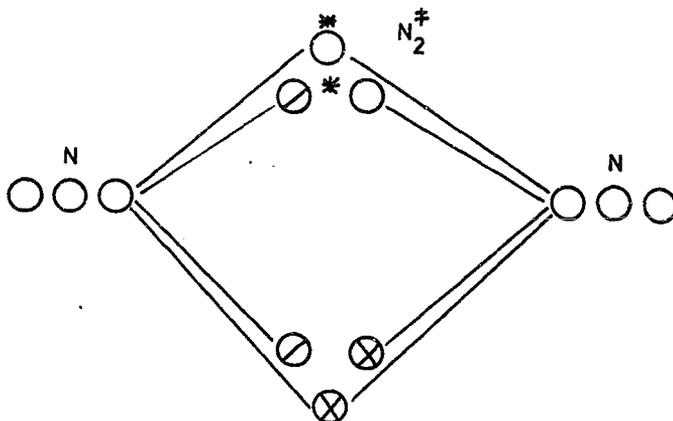
Y esta velocidad de reacción a bajas temperaturas facilita las reacciones prohibidas por el spin.

La reacción anterior estaría seguida por: $\text{N} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O} + 75 \text{ K cal/mol}$.

Puesto que el catalizador de mayor rendimiento fué el cobre que es un catalizador del tipo conductor, es decir que puede sustraer electrones de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador y que una de estas especies; el nitrógeno, que como se ha visto puede promover a un nivel energético superior o aún remover un electrón. Lo más probable es que la energía de activación del nitrógeno, que es de 80.65 K cal/mol, por el uso de filamentos calientes que además contienen una especie catalítica, sea disminuida drásticamente. Si se observa un diagrama de correlación para el nitrógeno, que tiene una estructura, en su capa de valencia; de $1 \text{ s } 2 \text{ p }^2 2 \text{ p }^3$, si se considera que el nivel 2s es más bajo energéticamente que el nivel 2p, lo más probable es una promoción de algún electrón que esté en un nivel p.

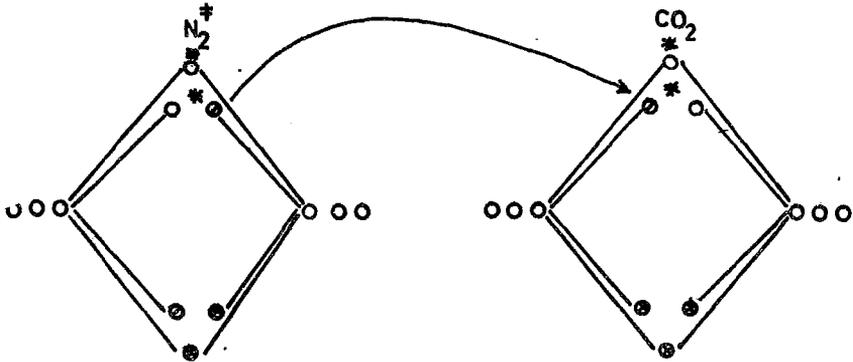


La promoción de un electrón, provocaría que el mismo se hallara en un orbital de antiunión, lo que trae como consecuencia una disminución en el orden de unión; de un valor de 3 a 2:

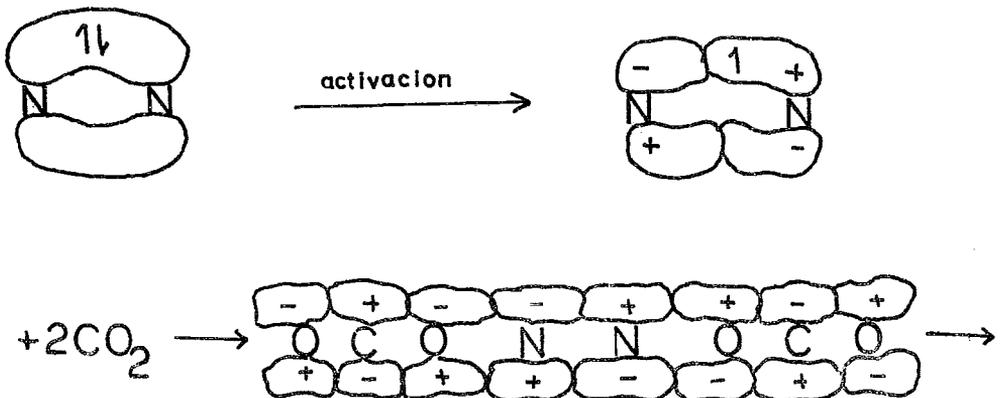


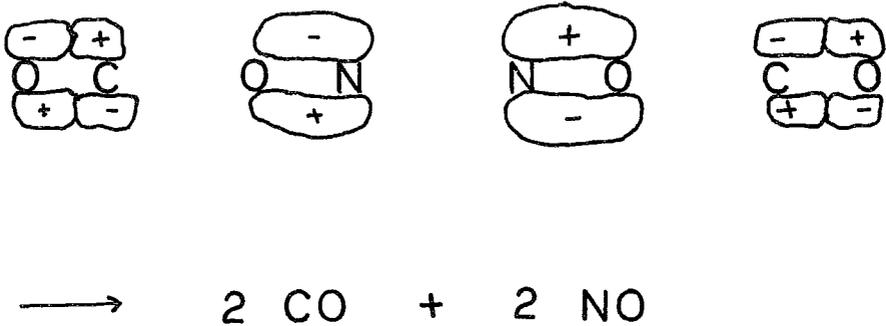
Si esta especie activada se une al otro reactivo en este caso el - bióxido de carbono (que también tiene un orden de unión de 3) cediendo o compartiendo su electrón que está en antiunión, este electrón pasará a otro orbital de antiunión bajando el orden de unión del bióxido de

carbono a 2.5:



Este mecanismo (41) puede ser más fácilmente visualizado si consideramos que al debilitar su orden de unión y hacer lo mismo con el bióxido de carbono forma un complejo activado que es inestable:





Las bases para la proposición de este mecanismo son:

- a).- La necesidad de alimentar un exceso de nitrógeno que indica que la probabilidad de activar el nitrógeno es muy pequeña, por lo que hay que alimentar una concentración más alta para aumentar la probabilidad.
- b).- El nitrógeno es activable por el uso de filamentos calientes (en el caso de nitrógeno activo diatómico)
- c).- El cobre es un catalizador conductor que facilita el movimiento de electrones.
- y d).- La disminución de los órdenes de unión en los reactivos o sea en los componentes del complejo activado, bajando las energías de unión en las moléculas de nitrógeno y de bióxido de carbono.

Resultados y Discusión.

Los resultados serán presentados en forma tabulada, expresando la -
 concentración de óxido nítrico en partes por millón (10000 ppm = 1%), -
 el flujo en ft³/hr temperatura Kelvin, tiempo de burbujeo en minutos, -
 fracción mol de nitrógeno y bióxido de carbono en la alimentación y ca-
 talizador usado.

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
673	0.1	0.9	0.1	---	60	Ninguno
773	"	"	"	---	"	"
873	"	"	"	poca	"	"
973	"	"	"	poca	"	"
1073	"	"	"	poca	"	"
1273	"	"	"	2.95	"	"

Tabla 1

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.9	0.1	4.26	60	Cu° 30 %
673	"	0.9	0.1	9.8	"	"
773	"	0.1	0.9	14.43	"	"
773	"	0.5	0.5	20.01	"	"
773	"	0.9	0.1	22.00	"	"
773	"	0.95	0.05	9.18	"	"

Tabla 2

Después de las experiencias reportadas en la tabla dos, se sacó el catalizador del reactor, observándose un cambio de color atribuido a una microcristalización (opalización). Una vez empacado de nuevo el catalizador se obtuvieron los siguientes resultados:

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.9	0.1	123	10	Cu ^o 30%
673	"	"	"	182	"	"
773	"	"	"	388	"	"
873	"	"	"	1724.5	"	"

Tabla 3

Se observa un incremento de alrededor de 20 veces en la conversión; mismo que se supone debido al aumento de superficie al quebrarse el soporte del catalizador; las fibras en este punto tienen una longitud media de 1.95 cm.

Las tablas 4 y 5 muestran los resultados obtenidos de las experiencias en condiciones anhidras y con trazas de vapor de agua respectivamente.

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.9	0.1	66.9	5	Cu ^o 30%
673	"	"	"	171.3	"	"
773	"	"	"	2208.0	"	"

Tabla 4

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.9	0.1	165.4	5	Cu° 30%
673	"	"	"	181.1	"	"
773	"	"	"	1504.	"	"
873	"	"	"	3008.0	"	"

Tabla 5

Se ve claramente que pequeñas cantidades de agua favorecen un incremento en la reacción.

En las siguientes tablas, 6,7,8,9, están tabulados los resultados obtenidos usando una mezcla de aire-bióxido de carbono, hecha para obtener además de la diferencia en el rendimiento entre las dos mezclas, la relación N₂/CO₂ óptima.

T	F	N ₂	CO ₂	O ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.711	0.1	0.189	47.3	5	Cu° 30%
673	"	"	"	"	181.1	"	"
773	"	"	"	"	763.8	"	"
873	"	"	"	"	1194.8	"	"

Tabla 6

T	F	N ₂	CO ₂	O ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.724	0.083	0.192	84.7	5	Cu° 30%
673	"	"	"	"	74.7	"	"
773	"	"	"	"	923.3	"	"
873	"	"	"	"	2169.4	"	"

Tabla 7

T	F	N ₂	CO ₂	O ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.737	0.067	0.196	620	5	Cu° 30%
673	"	"	"	"	157.5	"	"
773	"	"	"	"	62	"	"
873	"	"	"	"	62	"	"

Tabla 8

T	F	N ₂	CO ₂	O ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.750	0.050	0.200	45.3	5	Cu° 30%
673	"	"	"	"	11.8	"	"
773	"	"	"	"	33.5	"	"
873	"	"	"	"	744.1	"	"

Tabla 9

La tabla 10 muestra el efecto del gasto, a 873 K, con una relación $N_2/CO_2 = 8.72$ en la mezcla aire-bióxido de carbono:

T	F	N ₂	CO ₂	O ₂	ppm	t	Catalizador
873	0.05	0.724	0.083	0.192	43.3	5	Cu° 30%
"	0.1	"	"	"	2315	"	"
"	0.5	"	"	"	1630	"	"
"	1.0	"	"	"	582.7	"	"

Tabla 10

La siguiente tabla muestra los datos de concentración obtenida al efectuarse experimentos a 973 K, experimentos que se hicieron cuando se tuvo la seguridad de que el catalizador de Cu° 30% había sufrido una mi-

rocristalización y resistió temperaturas más altas sin sinterizar. Antes de la opalización solo resistía 873 K.

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
973	0.1	0.9	0.1	15048	5	Cu° 30%
973	0.1	0.9	0.1	11713	5	"
973	0.1	0.9	0.1	11713	1.5	"
973	0.1	0.9	0.1	7431	5	"

Tabla 11

a 973 K se obtiene una concentración promedio de 11476 ppm. que equivale a una concentración del 1.1476 % de óxido nítrico.

Los datos reportados en la tabla 12 corresponden a pruebas hechas para determinar la conversión a óxido nítrico a partir de aire. Solo se reportan los valores en los que se obtuvo coloración del reactivo de Saltzman.

T	F	N ₂	CO ₂	O ₂	ppm	t	Catalizador
873	0.1	0.79	0	0.21	83	5	Cu° 30%
973	"	"	"	"	2012	"	"

Tabla 12

En la tabla 13 están enlistados los valores para la conversión de óxido nítrico a partir de aire pero es esta ocasión húmedo en contraposición con los valores de la tabla 12.

T	F	N ₂	CO ₂	O ₂	ppm	t	Catalizador
773	0.1	0.79	0	0.21	37.4	5	Cu° 30%
873	"	"	"	"	143.7	"	"
973	"	"	"	"	2824	"	"

Tabla 13

La tabla 14 muestra los valores obtenidos de la preparación de una mezcla $N_2 - O_2 - CO$ con trazas de agua.

T	F	N_2	O_2	CO	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.285	0.428	0.285	15.7	5	Cu° 30%
673	"	"	"	"	37.4	"	"
773	"	"	"	"	----	"	"
873	"	"	"	"	43.3	"	"
973	"	"	"	"	870.1	"	"
973	"	"	"	"	2523.7	"	"

Tabla 14

El último valor de la tabla anterior es el obtenido por el uso de una detención rápida (quenching) por medio del sistema hielo seco-acetona descrito en la parte experimental.

T	F	N_2	O_2	CO	ppm	t	Catalizador
773	0.1	0.285	0.428	0.285	397.6	5	Cu° 30%
873	"	"	"	"	240	"	"
973	"	"	"	"	870	"	"

condiciones anhidras

Tabla 15

T	F	N ₂	O ₂	CO	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.547	0.271	0.181	112.2	5	Cu ^o 30%
673	"	"	"	"	90.5	"	"
773	"	"	"	"	194	"	"

Con vapor de agua

Tabla 16

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador.
573	0.1	0.9	0.1	3275.	5	Ag Mn O ₂ 20%
673	"	"	"	456	"	"
773	"	"	"	452	"	"
873	"	"	"	594	"	"

Tabla 17

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.9	0.1	29.5	5	Co-Cu
673	"	"	"	74.8	"	"
773	"	"	"	149.6	"	"
873	"	"	"	273.6	"	"

Tabla 18

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.9	0.1	171.2	5	ZnO 30%
673	"	"	"	291.4	"	"
773	"	"	"	383.8	"	"
873	"	"	"	1277.6	"	"

Tabla 19

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.9	0.1	533.5	5	Fibra metálica de cobre
673	"	"	"	1653.6	"	"
773	"	"	"	765.7	"	"
873	"	"	"	216.5	"	"
973	"	"	"	303.2	"	"
1073	"	"	"	104.3	"	"

Tabla 20

Los datos de la tabla 20, son los resultados de usar fibra metálica - de cobre, mostró un máximo a 673 K y después se desactivó, debido a un principio de oxidación y de sinterización.

Los datos de la tabla 21 son los obtenidos por el uso de 10 g. de - catalizador de Ag Mn O₂; (en todos los casos anteriores se usaron 20 g. de catalizador)

T	F	N ₂	CO ₂	ppm		Catalizador
573	0.1	0.9	0.1	2779.6	2	Ag Mn O ₂
673	"	"	"	1096.5	"	"
773	"	"	"	1275.6	"	"
873	"	"	"	732.3	"	"

Tabla 21

En la tabla 22 se muestran valores obtenidos con el mismo cataliza-
dor una hora después.

T	F	N ₂	CO ₂	ppm	t	Catalizador
573	0.1	0.9	0.1	663.4	2	Ag Mn O ₂
673	"	"	"	468.5	"	"
773	"	"	"	419.3	"	"
873	"	"	"	403.5	"	"

Tabla 22

Es evidente que el catalizador de manganato de plata II da un buen rendimiento de óxido nítrico, aún a temperaturas bajas; pero desafortunadamente se desactiva con la temperatura y con el tiempo.

Discusión.

La obtención de la ecuación para un reactor tubular empacado, para ser usada en el diseño de un reactor industrial no cae dentro de los objetivos de este trabajo, sin embargo, es de mencionar que la sustitución de la ecuación 18 dentro de la expresión para un reactor tubular integral queda:

$$\frac{W}{F} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{r} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{k_1 (c_a c_b - 1/K c_d c_c)} = \frac{-1}{c_0 k_1} \int_{x_0}^x \frac{dc}{c_a c_b - 1/K c_c c_d}$$

la integración de esta ecuación presenta bastantes dificultades; Aprovechando la circunstancia de que se halla reportada en la literatura (36,37) el valor de la constante de velocidad para la reacción $2 \text{ CO} + 2 \text{ NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2 \text{ CO}_2$ en la forma $k = 10^{9.8} \exp(-100,000/RT) \text{ lt. mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$. Sabiendo que en el equilibrio $K = \frac{k_1}{k_2}$ y $k_1 = k_2 K$ donde los subíndices 1 y 2 denotan las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda respectivamente para la reacción $\text{N}_2 + 2 \text{ CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NO} + 2 \text{ CO}$. Conociendo los valores de la constante de equilibrio termodinámico K es posible obtener valores de k_1 por simple sustitución.

T	K	k_2	k_1
298	2.44×10^{-61}	1.56×10^{-29}	3.80×10^{-58}
573	1.05×10^{-24}	3.31×10^{-23}	3.50×10^{-47}
673	1.32×10^{-21}	1.61×10^{-19}	2.12×10^{-39}
773	7.92×10^{-18}	2.66×10^{-16}	2.10×10^{-33}
873	6.46×10^{-15}	1.73×10^{-13}	3.05×10^{-28}
973	1.32×10^{-11}	1.80×10^{-8}	2.38×10^{-18}
1273	7.35×10^{-5}	3.71×10^{-5}	2.72×10^{-6}
2000	2.64×10^{-2}	0.06	1.79×10^0
3000	4.44×10^{-2}	3.08×10^2	1.36×10^2
3500	3.87×10^{-1}	3.41×10^3	1.32×10^2

obtenidos los valores de estas constantes, la ecuación para el diseño de un reactor tubular puede ser resuelta numéricamente, ya que experimentalmente se han obtenido los valores de cada una de las concentraciones a la salida y r puede ser sustituida por su valor numérico.

Se encuentra además en la literatura (38) que la mezcla nitrógeno-bióxido de carbono muestra una desviación del comportamiento ideal de las soluciones, pero la desviación es tan pequeña que está justificado despreciarla. Pompei y Heywood (35) publicaron un estudio estadístico del mezclado en la generación de monóxido de carbono y óxido nítrico por medio de un quemador; establecieron en conclusión un modelo para predecir concentraciones de óxido nítrico y de monóxido de carbono (40) en base al mecanismo de Zel'dovich y unos parámetros para determinar el mezclado perfecto que ocurre a una distancia de 3 veces el diámetro del ducto en el punto de mezclado; en cuanto al mezclado se puede tener la certeza de tener un mezclado perfecto y que no se presentarán problemas de difusión secundarios. La difusividad para el sistema nitrógeno-bióxido de carbono es (39) $D_{12} = 0.144 \text{ cm}^2/\text{seg.}$

Del análisis de los datos obtenidos y reportados en las tablas 1-22 se puede ver:

- 1).- El rendimiento en óxido nítrico en este sistema catalítico es mayor cuando se usa la mezcla $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ que para las mezclas $\text{N}_2 + \text{O}_2$, $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$, $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}$.
- 2).- La conversión a óxido nítrico se ve favorecida por el uso de

pequeñas cantidades de vapor de agua, presumiblemente el agua ayuda a la activación del nitrógeno.

3).- Es lógica la suposición de la activación del nitrógeno.

4).- El Catalizador de mejor rendimiento es el de Cu 30 %, que resiste hasta 973 K debido a un rearrreglo en la estructura microcristalina.

5).- El flujo óptimo es de 0.1 Ft/Hr.

6).- La mezcla óptima es de 0.9 N₂ y 0.1 CO₂.

7).- El usar una detención rápida incrementa la concentración de óxido nítrico en los productos.

8).- Se tiene una reacción reversible de segundo orden.

9).- Se obtiene una conversión hasta del 1.14 % factible de ser aumentado quizá el 2 % por la aplicación de detención rápida.

En suma, es posible la obtención de óxido nítrico por este proceso; además se puede pensar paralelamente en la posibilidad de una vía barata para la fabricación de monóxido de carbono que puede ser usado para la síntesis de fósforo y otras sustancias.

Este trabajo puede ser el primer paso de una tecnología encaminada a obtener ácido nítrico a partir de gases de chimenea y de aire.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- The Atmosferic Nitrogen Industry Vol I
Bruno Waeser
P. Plakiston's Sons and Co.
Philadelphia 1926
- 2.- Chem. Ind. pag 699-707 (1905) Loc. Cit. I
- 3.- Electrotechn. Zeitsch (1909) Loc. Cit. I
- 4.- Procesos de Obtención de Oxido Nítrico.
Tesis UNAM 1971
Ma. de los Angeles Fernández Ruvalcaba.
- 5.- Roy. Soc. Proc. (London) 105 A 406-33 (1924) IV
- 6.- Roy. Soc. Proc. (London) 39 A 83-93 (1933) XVI
- 7.- Z. Phys. Chem. 69, 337 (1909) Loc. Cit. 6
- 8.- Chemistry and Industry. pag 750
agosto 1923 Loc. Cit. 5
- 9.- The Application of Plasmas to Chemical Processing
R. F. Baddour y R. S. Timmins
MIT Press
Massachusetts 1967
- 10.- Chem. Eng. Prog. 52, #4, 149 (1956) Loc. Cit. 9
- 11.- Al Thompson "Formation and quenching of nitric oxide in a
continuous flow furnace" 1963 Loc. Cit. 9
- 12.- Z. Electrochem 17,497 (1911)
- 13.- J. Phys. Chem. 32, 1488-94 (1928)
- 14.- Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. (3) 516-19 (1967)
- 15.- J. Phys. Chem. 72 (6), 2235-6 (1968)
- 16.- Nuevos catalizadores para el control de la emisión vehicular.
Tesis UIA 1972
H. Chávez, H. Abdalá, M. Gavaldón, M. Múgica.
- 17.- IEC 56, 59 (1954)
- 18.- J. Chem. Phys. 27, 1141 (1957)
- 19.- Glass. G. O. Jones. Chapman and Hall Ltd. and Science.
Paperbacks G. B. 1971
- 20.- "Chemical Engineering Kinetics" J. M. Smith
2a. ed. Mc. Graw-Hill 1970

- 21.- Disc. Faraday Soc. 8, 187 (1950)
- 22.- Anal. Chem. 26, 1949-55 (1954)
- 23.- Análisis de Catalizadores Vítreos por Espectrofotometría de Absorción Atómica.
Tesis. UIA 1972
Ma. del Carmen Sánchez Regules.
- 24.- Roy. Soc. Proc. (London) 139 A 74-83 (1933) XV
- 25.- J. Am. Chem. Soc. 38, 221 (1916)
- 26.- J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918)
- 27.- Izv. Akad. Nauk. (7) 1196-1203 (1963)
- 28.- Nature 121 982-3 1928
- 29.- Nature 123 716 1929
- 30.- Compt. Rend. 197 328-30 (1933)
- 31.- Progress Reaction Kinetics 4 (1) 1967
- 32.- Nature 123 715-6 (1929)
- 33.- Proc. Roy. Soc. (London) 176 A 1 (1940)
- 34.- Roy. Soc. Proc. (London) 139 A 57-74 (1933) XIV
- 35.- Combustion and Flame 19, 407-18 (1972)
- 36.- Atmospheric Environment 7, 177-186 (1973)
- 37.- Atmospheric Environment 7, 187-199 (1973)
- 38.- Physica 25, 525 (1959)
- 39.- Indian J. Phys. 35, 573-82 (1961)
- 40.- Combustion Sci. J. Tech 4, 149-158 (1971) Loc. Cit. 35
- 41.- Dr. Francisco Esparza H. Comunicación personal 1973

A P E N D I C E A

a) Para confirmar los datos obtenidos por la preparación de las soluciones de nitrito de sodio, se hizo el siguiente experimento: Se pesaron exactamente 0.2 g. de nitrito de plata, que se colocó en una cápsula de combustión que a su vez fué colocada dentro del reactor de porcelana, en el horno eléctrico.

Se le hizo pasar una corriente de aire de 18 lt. con un flujo de 600 ml./min. durante media hora, simultaneamente se elevó la temperatura gradualmente de 300° a 900°C.

El gas que pasó por el reactor, arrastrando el dióxido de nitrógeno resultante de la descomposición del nitrito de plata, fué colectado en un recipiente cilíndrico de polietileno.

La cantidad pesada de nitrito de plata resulta en 1916 p.p.m. de NO₂.

El gas almacenado se burbujea posteriormente en reactivo de Saltzman y se analiza de manera convencional.

Los valores obtenidos checan con los resultantes de las soluciones de nitrito de sodio.

b) La eficiencia se determinó haciendo el vacío en un recipiente de volumen conocido, agregando un volumen perfectamente medido de reactivo de Saltzman y con gas calibrado de NO₂, permitir que se llene el recipiente a la presión atmosférica. A continuación se agita el recipiente durante 5 minutos y se deja reposar 15 minutos; el reactivo de Saltzman, que se supone está saturado o sea que ha absorbido la totalidad

de NO_2 presente en el gas, se analiza.

La comparación del valor obtenido para NO_2 en la parte experimental -
con el valor obtenido por este método da una eficiencia $\eta = 0.85$ pa
ra toda la experimentación.