

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

**PROPOSICION DE UN MECANISMO Y CINETICA PARA LA  
OXIDACION CATALITICA DE ETILENO SOBRE PLATA**

**T E S I S**

**Que para obtener el título de:**

**INGENIERO QUIMICO**

**p r e s e n t a**

**LUIS ANGEL LUNA RAMOS**

México, D. F.

182  
1974



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 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.

PRESIDENTE: PROF. ENRIQUE GARCIA LOPEZ

VOCAL: PROF. MARTIN HERNANDEZ LUNA

SECRETARIO: DR. ENRICO MARTINEZ SAENZ

1er. SUPLENTE: PROF. LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ

2o. SUPLENTE: PROF. ALEJANDRO LOZADA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE QUIMICA DE LA U.N.A.M.

SUSTENTANTE: LUIS ANGEL LUNA RAMOS

ASESOR DEL TEMA: DR. ENRICO MARTINEZ SAENZ

PROPOSICION DE UN MECANISMO Y CINETICA

PARA LA OXIDACION CATALITICA DE ETILENO SOBRE PLATA

A MIS QUERIDOS PADRES:

Como testimonio de mi agradecimiento  
a su esfuerzo y comprensión.

A MIS HERMANOS:

Con todo cariño

AL DR. ENRICO MARTINEZ SAENZ

Por su ejemplo y loable desarrollo  
dentro de la reforma educativa,  
así como por su esmerada colabora-  
ción en la realización de este traa  
bajo.

## ABSTRACTO

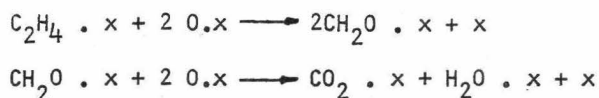
Se parte de un estudio de la cinética de oxidación de etileno sobre un catalizador de plata, utilizando un reactor catalítico a tanque continuo agitado. En este aparato, las resistencias al transporte externo decrecen conforme se incrementa la velocidad de la canasta giratoria.

Las velocidades de formación de óxido de etileno y dióxido de carbono, se incrementan conforme se incrementa la concentración de etileno alcanzando un máximo. Los datos obtenidos son interpretados en términos de un mecanismo consistente con estudios de adsorción conocidos, donde el oxígeno es primeramente adsorbido dissociándose sobre la superficie de la plata para formar los sitios activos. La reacción ocurre entre etileno adsorbido y dos especies de oxígeno las cuales compiten por los sitios activos sobre la superficie catalítica.

Para obtener una expresión de velocidad a partir de los datos cinéticos experimentales, primeramente planteamos el mecanismo más probable para dicha reacción y a través de métodos estadísticos obtenemos el mejor ajuste de la ecuación con los datos cinéticos experimentales. Así, la prueba del mecanismo propuesto, se hace evaluando las constantes en la ecuación de velocidad y posteriormente comparando las velocidades de reacción experimentales con los valores calculados a partir de la ecuación planteada.

Siguiendo el método de análisis descrito en el párrafo anterior, se tiene como conclusión para este trabajo y de acuerdo con muchos investigadores, que la reacción de oxidación de etileno sobre un catalizador de plata involucra dos trayectorias de reacción diferentes para la formación de productos.

En la formación de dióxido de carbono, el paso controlante está dado por la reacción entre etileno y oxígeno atómico adsorbidos sobre la superficie catalítica, el esquema de reacción está dado como sigue:



La segunda trayectoria de reacción involucra la formación de óxido de etileno, para esta reacción el paso controlante está dado por la adsorción de etileno sobre la superficie catalítica, la reacción que se tiene es:





## I N D I C E

	PAG
ABSTRACTO	4
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	i
NOMENCLATURA	ii
CAPITULO I	INTRODUCCION
	7
CAPITULO II	OBJETIVOS
	12
CAPITULO III	REVISION DE TRABAJOS PREVIOS RELACIONADOS CON EL TEMA
	13
CAPITULO IV	ASPECTOS TEORICOS Y RESOLUCION DEL PROBLEMA
	27
CAPITULO V	PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS
	43
CAPITULO VI	CONCLUSIONES
	66
CAPITULO VII	APENDICES
	73
CAPITULO VIII	BIBLIOGRAFIA
	98

	PAG.
Figura No. 1	97
Tabla 1	74
Tabla 2	75
Tabla 3	76
Tabla 4	78
Tabla 5	80
Tabla 6	82
Tabla 7	83
Tabla 8	84
Tabla 9	86
Tabla 10	87
Tabla 11	88
Tabla 12	89
Tabla 13	90
Tabla 14	91
Tabla 15	92
Tabla 16	93
Tabla 17	94
Tabla 18	95
Tabla 19	96

## NOMENCLATURA

$P_{C_2H_4}$	Presión parcial de etileno ATM
$P_{C_2H_4O}$	Presión parcial de óxido de etileno ATM
$\theta$	Superficie catalítica
$C_1$	Concentración de oxígeno atómico gr.mol/lto
$C_{12}$	Concentración de oxígeno molecular gr.mol/lto.
$C_2$	Concentración de etileno gr. mol/lto.
$C_3$	Concentración de óxido de etileno gr.mol/lto
$C_4$	Concentración de formaldehido
$C_5$	Concentración de dióxido de carbono gr.mol/lto.
$C_6$	Concentración de agua gr.mol/lto
$r_a$	Velocidad de adsorción
$r_s$	Velocidad de reacción en la superficie
$r_d$	Velocidad de desorción
$k$	Constantes en las ecuaciones de velocidad
$k_a$	Constantes de velocidad para la desorción
$k_s$	Constantes de velocidad para la reacción
$\bar{C}_v$	Sitios vacíos de la superficie catalítica
$\bar{C}$	Concentración adsorbida sobre la superficie
$\bar{C}_m$	Concentración de sitios totales
$K_a$	Constantes de equilibrio para adsorción
$K_c$	Constantes de equilibrio para desorción
$K_s$	Constantes de equilibrio para reacción
$r_1$	Velocidad de producción de $C_2H_4O$ por oxidación directa de $C_2H_4$
$r_2$	Velocidad de producción de $CO_2$ por oxidación de $C_2H_4$
$r_3$	Velocidad de producción de $CO_2$ por oxidación de $C_2H_4O$
	Evaluación del determinante

## SUB-INDICES

1	Oxígeno atómico
1 2	Oxígeno molecular
2	Etileno
3	Oxido de etileno
4	Formaldehido
5	Dióxido de carbono
6	Agua

## 1. INTRODUCCION

Durante la oxidación catalítica heterogénea de hidrocarburos, se produce una gran variedad de compuestos conteniendo oxígeno, algunas de estas reacciones, -- son de gran importancia industrial y todas son interesantes, desde el punto de vista científico. Tal es el caso de la oxidación de etileno sobre un catalizador de plata, así, cuando el etileno reacciona con oxígeno en la superficie, tenemos aquí un ejemplo típico de una reacción compleja, o sea, diversos productos son generados vía dos o más trayectorias de reacción. En este caso particular, existen dos pasos competitivos dominantes; a completar la combustión, o a la producción de óxido de etileno, el cual, obviamente, es el producto deseado.

En vista de la gran importancia industrial que tiene actualmente la reacción de oxidación de etileno, y de acuerdo con la gran variedad de trabajos escritos para la cinética de oxidación de etileno sobre catalizador de plata, se tratará de plantear un modelo cinético para esta reacción, para lo cual, se cuenta con los suficientes datos experimentales obtenidos a partir del estudio de un reactor tipo tanque continuo agitado, por medio del cual se obtienen datos cinéticos para catalizadores irradiados y no-irradiados, estas dos series de datos se analizan para estudiar los efectos de radiación sobre la selectividad de las reacciones heterogéneas (1).

Uno de los problemas más difíciles de la catálisis heterogénea, es la identificación de los com

puestos intermedios de la reacción, los que se forman por interacción de las especies reaccionando y los centros activos de la superficie. Además, el campo general de la cinética y catálisis heterogénea está limitado porque no se tiene un verdadero conocimiento de la naturaleza de la superficie catalítica.

Por lo tanto, el problema principal en el entendimiento de reacciones de oxidación catalítica heterogénea es el poder determinar detalladamente mecanismos, estructuras y energías de activación de los intermediarios y definir la actividad catalítica en términos de propiedades de superficie. Otro problema que se presenta, es el de evaluar velocidades para este tipo de reacciones heterogéneas. Usualmente, ecuaciones cinéticas empíricas describen los efectos de concentración, presión y nivel de conversión de una manera que es valiosa para aplicaciones técnicas.

Muchos de los mecanismos establecidos están basados sobre datos cinéticos, pero ésto es muy aventurado, principalmente porque se presentan problemas difíciles experimentalmente, como la interacción entre la transferencia de masa y calor y la actividad catalítica. Así, la cinética de reacción debe ser considerada cuando se intenta postular los mecanismos, pero datos cinéticos sólomente no son suficientes para poder confiar la fijación de un mecanismo. Por lo tanto, para poder predecir un determinado modelo de reacción, a partir de los datos obtenidos, el método más adecuado será:

1. Se suponen varios mecanismos y pasos controlantes para cada mecanismo planteado, desarrollándose una ecuación de velocidad para cada mecanismo y paso controlante.
2. Se determinan los valores numéricos de las constantes que den la mejor coincidencia de cada ecuación con los datos de velocidad observados.
3. Deberá seleccionarse la ecuación que mejor se adapte a los datos y que además coincida con la información acerca de la reacción.

El mecanismo planteado, de acuerdo con la catálisis heterogénea lo aplicamos postulando los 3 pasos del proceso: (1) quemisorción de los reactantes sobre la superficie sólida, (2) reacción en la superficie de las sustancias quemiasorbidas, y (3) desorción de los productos de la superficie catalítica.

Nuestro objetivo aquí, será formular las velocidades y ecuaciones de equilibrio para estos pasos, para lo cual, tendremos que considerar la cinética y equilibrio de adsorción y examinar las ecuaciones de velocidad para la reacción global,

En un primer intento para formular el mecanismo más factible para esta reacción, a partir de varios estudios previos, se formuló una serie de reacciones, éstas, incluyen los 3 pasos catalíticos mencionados anteriormente.

En base a esto, el primer análisis consistió en tratar de plantear las ecuaciones de velocidad para cada una de las reacciones consideradas en el proceso glo-

bal, considerando que ningún paso está en equilibrio, ésto es, no hay paso controlante en particular en la reacción global (2), como no existen reacciones en equilibrio, obtener las ecuaciones de velocidad para cada uno de los pasos catalíticos resulta demasiado complicado, además, las ecuaciones obtenidas no es posible analizarlas, en este caso particular, ya que no existe linea ridad alguna, y no hay manera de obtener una relación entre los datos cinéticos obtenidos y las ecuaciones planteadas.

No pudiendo ser analizados los datos cinéticos por este método, el análisis se hizo por el método clásico, ésto es, suponiendo que un paso en la reacción total controla la velocidad, entonces los otros pasos ocurren a con diciones cercanas al equilibrio, y ésto, simplifica grandemente las expresiones de velocidad y reduce el número de velocidades y constantes de equilibrio que deben determinarse a partir de experimentos.

Una vez establecidas las ecuacio nes de velocidad para cada uno de los procesos mencionados anteriormente, o sea, expresiones de velocidad para la adsorción, reac ción en la superficie y desorción, éstas se transforman en ecuacio nes lineales del tipo

$$y = a + bx_1 + cx_2 + \dots$$

donde el problema principal estriba en la evaluación de las constantes de la ecuación.



El método a seguir para evaluar estas constantes, es por mínimos cuadrados, utilizando la ley - Gaussiana de error para obtener la relación óptima entre las - ecuaciones y los datos cinéticos obtenidos. Por lo tanto, para el cálculo de estas constantes, de acuerdo con el método descrito, se procedió a escribir un programa Fortran para facilitar - los cálculos.

## II. OBJETIVOS

El principal propósito de este trabajo es:

Diseñar un modelo de reacción y a partir de éste, obtener el mecanismo para dicho modelo. Este mecanismo de reacción debe adaptarse a los datos cinéticos con que se cuenta. Se utilizarán los resultados de estudios adicionales que se han efectuado, para ayudarnos a interpretar los datos experimentales. Tal es el caso de la quemisorción de oxígeno sobre la superficie del catalizador, mediante lo cual, podemos identificar los centros activos, y con éste, crear un criterio propio que ayude a discriminar los demás mecanismos propuestos para dicha reacción.

El análisis del mecanismo de reacción se hará tanto para catalizador no irradiado como irradiado, así, por medio de éste, se podrá concluir que efecto tiene dicha radiación sobre la selectividad de reacciones heterogéneas.

## CAPITULO III

REVISION DE TRABAJOS PREVIOS RELACIONADOS CON EL TEMA

A. OXIDACION CATALITICA DE ETILENO

B. CATALIZADORES Y MODERADORES

C. ESTUDIOS DE QUEMIADSORCION

D. EFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE SOBRE EL CATALIZADOR

### III. REVISION DE TRABAJOS PREVIOS RELACIONADOS CON EL TEMA

#### A. OXIDACION CATALITICA DE ETILENO

La oxidación de etileno a óxido de etileno es única comparada con otro tipo de oxidaciones, en la oxidación de etileno tenemos que uno de los principales productos, normalmente óxido de etileno, es formado a partir de etileno con la adición de solamente un átomo de oxígeno. La producción de óxido de etileno por oxidación catalítica en fase vapor, es la base para grandes instalaciones industriales. Por esta razón, hay una gran cantidad de investigaciones tratando de describir la mejor forma de esta reacción. Muchos de estos trabajos, dan conclusiones que son variables en cuanto al entendimiento de los estudios cinéticos y catalíticos. Para obtener un entendimiento del mecanismo y cinética de esta reacción de oxidación para formarnos un criterio propio, necesitamos hacer una revisión previa de todos los trabajos.

Así, la primera descripción original fué llevada a cabo por Lefort (3) en 1931 estudiando la oxidación de etileno a óxido de etileno sobre un catalizador de plata, con la formación de dióxido de carbono y agua, en base a ésto, esta reacción ha sido estudiada extensamente, surgiendo una gran cantidad de contradicciones en cuanto al entendimiento del mecanismo y cinética de dicha reacción. La presente confusión, se debe principalmente a la gran cantidad de aparatos que emplea cada autor para el estudio de la reacción, así

como por la amplia lista de preparaciones catalíticas usadas en cada estudio, al igual que las concentraciones de reactivos y la naturaleza de las especies adsorbidas sobre el catalizador.

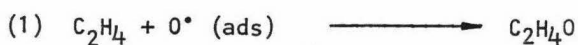
En la oxidación de etileno a óxido de etileno sobre plata, hay muchos caminos por los que el oxígeno puede ser adsorbido sobre la superficie de la plata. Una descripción propia de reacciones de oxidación catalítica heterogénea puede tratar varios problemas simultáneamente difíciles.

Primero es la caracterización de la superficie sólida en su estado reactivo, que especies de oxígeno existen en esta superficie y que reacciones sobre cada superficie se llevan a cabo. Cuales otros sitios están presentes para la adsorción. En segundo lugar, está el problema de la trayectoria de reacción, cuales son los pasos que involucra la reacción. Cuales son las estructuras y contenidos de energía de los intermediarios. Tercero, es el problema de la velocidad de reacción, energía de activación, y probabilidades de reacción para los pasos involucrados.

El primer trabajo reportado sobre el mecanismo de esta reacción fué dado por Twigg en 1945 (4), de acuerdo con su estudio, postuló que a 200 y 350°C el oxígeno se quemíadsorbe en forma de átomos y que ninguno de los otros reactivos se adsorbe. Así mismo, Twigg indica que determinando la fracción de plata cubierta por el oxígeno, por medio de medidas de conductividad eléctrica podemos obtener una explicación

de la cantidad de oxígeno adsorbido sobre la superficie de la plata. La adsorción y desorción de oxígeno fué lenta, proceso activado, y además, tenemos reacciones de varios gases con las capas adsorbidas de oxígeno. Así, los pasos individuales en la reacción total fueron separados y estudiados individualmente. Argumentando con ésto que, el etileno puede ser oxidado por los átomos de oxígeno adsorbidos para darnos óxido de etileno o directamente dióxido de carbono y agua, pero además, este óxido de etileno formado puede posteriormente isomerizarse a acetaldehído, el cual, es entonces rápidamente oxidado a dióxido de carbono y agua.

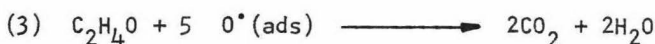
En suma, Twigg estudió la oxidación de etileno en sistema fluido. A partir de este estudio, de los efectos del tiempo de contacto, concentración de reactivos y temperaturas, concluye que las siguientes reacciones se presentan en el mecanismo:



$$Vel. \propto [ P_{C_2H_4} ; \theta(O_2) ]$$



$$Vel. \propto [ P_{C_2H_4} ; [\theta(O_2)]^2 ]$$



$$Vel. \propto [ P_{C_2H_4O} ; \text{independiente } \theta(O_2) ]$$

donde  $\theta(O_2)$  es la fracción de la superficie catalítica cubierta por  $O_2$  adsorbido.

El mecanismo de Twigg ha sido - aparentemente confirmado en algunos trabajos recientes por Murray (5). Este, define que la oxidación de etileno a óxido de etileno involucra una energía de activación de 12 Kcal., y que la reacción correspondiente a la producción de dióxido de carbono tiene una energía de activación de 15 Kcal. Es también interésante hacer notar que Murray define que la oxidación de propileno con oxígeno sobre el mismo catalizador produce sólomente dióxido de carbono y agua; ésto nos indica que la oxidación de propileno es menos estable que la de óxido de etileno y consecuentemente el producto es destruido conforme es formado.

Estudios adicionales de la cinética de oxidación de etileno sobre catalizador de plata han sido reportados por Andrianova y Todes (6), éstos, concluyen que el óxido de etileno es un intermediario en la oxidación de etileno a dióxido de carbono. En base al rango de condiciones investigadas, las velocidades de reacción se describen de acuerdo a la siguiente ecuación:

(1) Oxidación de etileno

$$-\frac{d(C_2H_4)}{dt} = 100 e^{-13000/RT} (U)^{1/2} (O_2)^{1/2}$$

donde U = velocidad de flujo volumétrico de gas

(2) Oxidación de óxido de etileno

$$-\frac{d(C_2H_4O)}{dt} = 4 \times 10^5 e^{-21000/RT} [C_2H_4O] [O_2]$$

Ambas reacciones son reportadas como rápidas, y que particularmente controla la difusión bajo las condiciones estudiadas.

Orzechowski y Mac Cormack (7), han publicado sus resultados sobre el estudio detallado de la oxidación de etileno sobre catalizador de plata. A partir de sus estudios, determinaron que la actividad catalítica y selectividad fueron independientes al tratamiento previo del catalizador, las corridas de medición fueron hechas después de este tratamiento y bajo condiciones standard. La cinética se estudió a presión atmosférica y en un rango de concentraciones de oxígeno de 10 a 73%, y concentraciones de etileno de 2.35 a 9.4% siendo el resto Nitrógeno. Las velocidades de flujo, las cuales se mantuvieron en la región laminar, se varían para darnos diferentes tiempos de residencia, este estudio se hizo a temperaturas de 234 a 274°C. Se obtuvieron velocidades iniciales de formación de óxido de etileno y dióxido de carbono. En este estudio particular isomerización a acetaldehído no se observó.

Así, concluye que los datos pueden estar representados por:

$$r_o = \frac{k}{1 + \frac{a}{P_e} + \frac{b}{P_o}}$$



donde:

$r_o$  = velocidad inicial de oxidación de etileno

$P_e$  = presión inicial de etileno

$P_o$  = presión inicial de oxígeno

$P_x$  = presión inicial de óxido de etileno

Estos autores en coincidencia con Twigg, concluyeron que ambos, óxido de etileno y dióxido de carbono son productos primarios de la oxidación de etileno.

La oxidación de óxido de etileno se estudia bajo condiciones similares a las utilizadas en la oxidación de etileno, concluyendo que los datos pueden representarse por:

$$r_o^i = \frac{A}{1 + \frac{A}{P_x} + \frac{C}{P_o}}$$

Los resultados indican que la isomerización no es el paso determinante en la oxidación de óxido de etileno. Ellos sugieren que la oxidación involucra la reacción de gases u óxido de etileno débilmente adsorbido con átomos de oxígeno quemadsorbidos.

En coincidencia con Orzechowski y Mac Cormack, Kurilenko (9) estudió la cinética en un reactor de flujo recirculado y mezclado de productos, incluyendo un gran rango de concentraciones de reactivos y productos a una presión total de 1 atm., y a una temperatura de 218°C. Ajustaron sus datos a una ecuación del tipo Langmuir-Hinshelwood para la producción de óxido de etileno con quemisorción de todos los productos

los cuales, inhiben la reacción.

Concluye que la oxidación de etileno sobre plata depende de la historia previa del catalizador y en particular de la cantidad de oxígeno adsorbido sobre la capa de plata adyacente a la superficie.

Bolme (10) estudió la oxidación de etileno a 200 y 220°C en un reactor diferencial usando un catalizador de plata soportado sobre sílice. La observación más notable referente a este trabajo, fué que la velocidad de oxidación de etileno es marcadamente inhibida por la adición de dióxido de carbono a la corriente reaccionante.

Las velocidades, para ambos, - óxido de etileno y dióxido de carbono, varían aproximadamente en forma lineal con la concentración de oxígeno, mientras que la velocidad se incrementa conforme se incrementa la concentración de etileno a presiones parciales bajas observando que es esencialmente constante a una concentración de etileno arriba de 5% en mol.

En contraste con la conclusión de Twigg, estos datos indican que el paso controlante de la velocidad, es la reacción de etileno quemadsorbido con cualquier oxígeno gaseoso o adsorbido en la superficie de plata.

Klugherz y Harriot (11) obtuvieron datos cinéticos para la oxidación de etileno sobre un amplio rango de presiones de reactivos. Con objeto de seguir las varia

ciones en la actividad catalítica, utilizaron velocidades de reacción, relativas a los valores de velocidad definidos para un conjunto de condiciones standard.

Definieron que la velocidad de oxidación es máxima conforme se incrementa la presión de etileno y que la velocidad es inferior a un primer orden a presiones bajas de oxígeno y altas de etileno. Interpretaron estos resultados postulando un paso de velocidad controlante involucrando una reacción bimolecular entre etileno adsorbido y una especie de oxígeno adsorbida sobre un sitio activo, reconocieron que, el etileno, el oxígeno, y los productos de reacción compiten por los sitios de adsorción sobre la superficie de catalizador.

Mikami (12) utilizó un reactor de pulso para estudiar la oxidación de etileno y la adsorción de oxígeno, etileno, dióxido de carbono y óxido de etileno sobre el catalizador de plata soportado sobre alúmina. Los resultados muestran un decremento en la selectividad de óxido de etileno conforme el oxígeno es removido del catalizador al reaccionar con el etileno. Explican esta reducción sugiriendo que el óxido de etileno se forma por reacción de etileno gaseoso con el oxígeno más fuertemente enlazado en la superficie. Así mismo, también concluyeron que el dióxido de carbono se adsorbe en el otro tipo de oxígeno, y así, tiende a inhibir la formación de más dióxido de carbono.

Kenson y Lapkin (13) estudiaron la cinética de la oxidación de etileno, y óxido de etileno sobre un catalizador de plata. Para lo cual, utilizaron un reactor de flujo diferencial, definen que la reacción principal del óxido de etileno sobre plata a temperaturas entre 200 y 285°C fué la isomerización a acetaldehído, la cual, va seguida de una oxidación rápida a dióxido de carbono y agua en presencia de oxígeno. Estos resultados fueron interpretados sugiriendo la quemiadsorción de óxido de etileno como el paso determinante en la reacción de isomerización.

Metcalf (14) también estudió la reacción sobre un catalizador de plata, bajo un rango extenso de concentraciones de reactivos y de productos. Definió que el dióxido de carbono y el agua, ambos inhiben la formación de óxido de etileno. Observó también, que la adición de una pequeña cantidad de dicloro etileno en la corriente de alimentación tiende a modificar los sitios catalíticos, de una manera en la que etileno y oxígeno son fuertemente adsorbidos sobre la superficie del catalizador. Además, cuando el óxido de etileno fué sumado a la alimentación, hay una pequeña variación en la velocidad de formación de óxido de etileno, donde toda la actividad catalítica declina gradualmente. Metcalf interpretó estos resultados en términos del mismo modelo cinético descrito por Klugherz y Harriot. El modelo no da una descripción completa sobre el efecto de variación en la concentración de productos observados por Metcalf.

## B. CATALIZADORES Y MODERADORES

Como se ha mencionado, el catalizador capaz de producir el óxido de etileno es la plata, así, un gran número de preparaciones han sido empleadas en varios soportes y también modificadores han sido combinados para obtener una mejor selectividad.

El catalizador de plata utilizado en las pruebas experimentales y trabajos industriales incluye numerosas formulaciones que son preparadas por diferentes métodos, los cuales, tienen efecto importante sobre la actividad y selectividad propia del catalizador.

Los soportes catalíticos son más ampliamente usados, siendo la alúmina preferida, debido a su baja área superficial, lo cual, es una propiedad necesaria para reducir la combustión total de etileno por oxígeno.

## C. ESTUDIOS DE QUEMIADSORCION

La adsorción de oxígeno y etileno sobre la plata obviamente juegan un papel importante en la oxidación catalítica y varios estudios se han realizado.

### QUEMIADSORCION DE OXIGENO

La adsorción de oxígeno sobre plata ha sido estudiada más ampliamente, se han efectuado medidas de equilibrio y cinética, y así, es conocido que el oxígeno es fácilmente adsorbido sobre plata a temperatura ambiente.

Después de cuidadosas investigaciones, algunos investigadores, tales como Smeltzer, Tollefson, y Cambron (16), Ostrovski y Temkin (17) y Czaderna (18) llegaron a concluir que existen sobre la superficie oxígeno atómico y molecular. Otros como Sandler y Düringon (19) concluyeron, a partir de experimentos con intercambios isotópicos que el  $O_2$  es adsorbido sobre la plata en dos estados de enlace. Por último, de acuerdo con Margolis (20), que oxígeno adsorbido sobre la superficie de plata, se presenta como moléculas y átomos cargados negativamente y bajo estas circunstancias etileno se adsorbe con una carga positiva. De todos estos estudios, se concluye que oxígeno es adsorbido sobre la superficie de la plata en forma atómica y molecular. Es evidente así, que el óxido de etileno y el  $CO_2$  son producidos a través de rutas completamente diferentes, de este modo, cualquier mecanismo catalítico implicará la adsorción de oxígeno en el paso primario en la catálisis

heterogénea, y ésto, tal vez controlará la velocidad de oxidación de etileno. En este caso particular, oxígeno molecular deberá ser tomado en consideración para la producción de óxido de etileno, donde oxígeno atómico adsorbido da  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### QUEMIADSORCION DE ETILENO Y PRODUCTOS

Hay una evidencia considerable incluyendo a Twigg y Trapnell (21), así como a otros investigadores que muestran y coinciden en que el etileno no se adsorbe sobre plata metálica. Sin embargo ha sido reportado por Trapnell y Margolis (22) que el etileno se adsorbe sobre la superficie de plata cubierta de oxígeno a temperaturas iguales a las que se usan durante la oxidación de etileno.

Marcienkowsky y Bertý (23) utilizaron una técnica de cromatografía frontal por medio de la cual, muestran que el etileno es adsorbido sobre una superficie de plata reducida, pero que es quemiasorbido sobre dos sitios diferentes de plata oxidada, de acuerdo con ésto, concluyen que dos tipos de oxígeno quemiasorbido existen sobre la superficie de la plata.

#### D. DEFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE SOBRE EL CATALIZADOR

El primer estudio del efecto de la radiación sobre la actividad catalítica heterogénea, fué hecho en 1922, cuando Shwarz y Klingenfuss estudiaron la oxidación de  $\text{SO}_2$  usando un catalizador de platino sobre asbesto. Diferentes experimentos se llevaron a cabo entre 1923-1937, los cuales, están recopilados por Taylor (24), pero no fué sino hasta que surgieron las fuentes de alta energía de radiación, por medio de las cuales se puede estudiar la gran variedad de defectos causados sobre los sólidos, orientando el interés hacia el estudio de sus efectos sobre la actividad de los catalizadores.

La gran mayoría de los sistemas estudiados, involucran reacciones de una sola trayectoria en los que el cambio en actividad del catalizador se examina después de la radiación. Los experimentos con metales irradiados son obviamente interesantes en relación a este estudio, los metales son considerados que son catalizadores sencillos (3), consistentes en un único tipo de átomo cuando están puros, teniendo una gran cantidad de electrones conductores, de modo que el efecto electrónico introducido por la irradiación no es estable (1)

Los efectos de radiación sobre el catalizador, propios a la presencia de impurezas sobre la superficie, siempre se consideran aún en los metales puros, así, tenemos que en la preparación de catalizadores por varios métodos, una gran cantidad de moderadores son incorporados y las sa-



les usadas para precipitar plata sobre el soporte usualmente con tienen impurezas que fácilmente son depositadas con el ingrediente activo. Esta es, entonces, una área que debe ser cuidadasa mente investigada en atención a explicar los efectos de radiación sobre la selectividad y conversión.

## CAPITULO IV

ASPECTOS TEORICOS Y RESOLUCION DEL PROBLEMA

CONSIDERACIONES TEORICAS

ESQUEMA DE REACCION

FÓRMULACION DE LAS EXPRESIONES DE VELOCIDAD

EVALUACION CUANTITATIVA DE LAS CONSTANTES DE LAS ECUACIONES

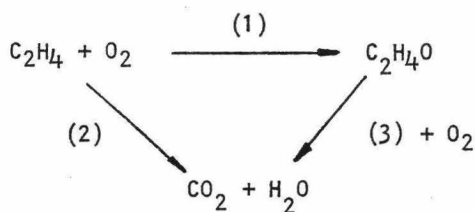
DE VELOCIDAD

#### IV. ASPECTOS TEORICOS Y RESOLUCION DEL PROBLEMA

Cinética  
Mecanismo de Reacción

##### CONSIDERACIONES TEORICAS

A partir de los trabajos citados previamente y también en base a los fundamentos de varios trabajos experimentales (4,20) el esquema de reacción para la oxidación de etileno sobre catalizador de plata puede ser satisfactoriamente descrito por el siguiente esquema de reacciones:



Los pasos individuales pueden escribirse como:



Como se ha propuesto anteriormente, hay una gran incertidumbre en lo concerniente a la importancia relativa de las ecuaciones (2) y (3) en la producción del  $\text{CO}_2$ . Este es un efecto propio de la gran diferencia en la preparación de catalizadores para cada estudio experimental, sin embargo, no existen evidencias suficientes de que altas conversiones existan a altas temperaturas, por lo tanto, no tenemos suficientes bases para proponer que la reacción (3) llegue a ser -

demasiado importante en la contribución al aumento total de CO<sub>2</sub> producido.

Así, podemos definir la existencia de un mínimo de 2 tipos de adsorción de oxígeno sobre plata O<sub>2</sub> y O<sup>-</sup>, determinándose la selectividad de los productos en el aumento relativo de éstos.

La mayoría de los estudios sobre la oxidación catalítica de etileno con oxígeno molecular tienden a enfatizar la ruta de diferentes formas de oxígeno adsorbidos en la formación de los productos: óxido de etileno, dióxido de carbono y agua. Estos estudios nos muestran la fuerte evidencia respecto a la presencia de oxígeno en forma atómica o molecular para obtener óxido de etileno en altas producciones (60-70%), lo cual, depende de la forma molecular absorbida. De acuerdo con este punto de vista, el problema de la selectividad de la reacción es la adsorción de oxígeno.

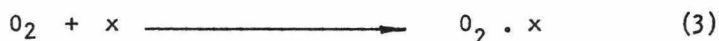
#### ESQUEMA DE REACCION

El mecanismo de reacción posible para la oxidación de etileno puede ser representado por el siguiente esquema. El primer paso mostrado en la ecuación (1) es la formación de los sitios activos por una adsorción disociativa de oxígeno sobre la superficie de plata.



Ag representa la superficie de la plata, pero ésto no implica que sólamente un átomo de plata está involucrado por sitio. Es más indicado que cada átomo de oxígeno adsorbido está asociado en un mínimo de dos átomos de plata sobre la superficie catalítica. La combinación de oxígeno adsorbido sobre plata es representada por x, que es el sitio activo.

Etileno y oxígeno son entonces adsorbidos sobre estos sitios activos. El oxígeno que participa en la reacción está en cualquiera de las dos especies atómica o molecular.

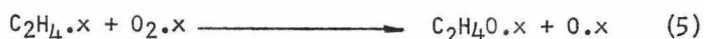


#### FORMULACION DE LAS EXPRESIONES DE VELOCIDAD

Al hacer la siguiente discusión sobre los pasos limitantes en la reacción, trataremos de hacer un análisis tanto cualitativo como cuantitativo. Así, la velocidad de reacción podrá estar controlada por:

1. Cualquier número de los procesos de transporte
2. La velocidad de adsorción de una o más de las especies reaccionando sobre el catalizador.
3. La velocidad de reacción del paso o pasos lentos en la superficie de reacción.
4. La velocidad de desorción de producto o productos.
5. Alguna combinación de los cuatro pasos anteriores.

De acuerdo con ésto, formularemos una expresión de velocidad para cada modelo de reacción, primeramente escribiremos el modelo de reacción global sobre el cual se harán los análisis y obtención de las expresiones de velocidad.



Para evaluar la velocidad y las constantes de adsorción en equilibrio, es necesario expresar los datos de velocidad como una función de las concentraciones en la fase fluida. Estos datos deberán estar a una serie de temperaturas para poder establecer la dependencia de las constantes con respecto a la temperatura.

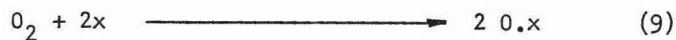
Por lo tanto, el mecanismo de formación de óxido de etileno y dióxido de carbono se discutirá en términos de un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Por medio del cual, los estudios de adsorción nos indican que la superficie catalítica es energéticamente heterogénea, la reacción puede tomar parte sólomente sobre una porción pequeña de la superficie total, ésto es, sobre un número limitado de sitios activos. Si estos sitios activos tienen sólomente un rango pequeño de energías de su-

perficie, el catalizador podrá ser considerado que tiene una su perficie ideal, y entonces la reacción podrá ser interpretada en términos del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Ahora estudiaremos las ecuaciones de velocidad de reacción para cada uno de los mecanismos pro puestos y compararemos éstos con los resultados experimentales - para poder proponer el mecanismo más adecuado en base a los resul tados experimentales obtenidos.

La primera ecuación propuesta se rá para cuando la adsorción de oxígeno atómico sobre la superfi- cie de la plata controla en la producción de dióxido de carbono y agua.

La reacción está dada por



La expresión de velocidad será

$$r_{a1} = k_{a1} (C_1 \bar{C}_v - \frac{1}{k_{a1}} \bar{C}_1^2) \quad (10)$$

Las expresiones de velocidad para las expresiones 2,3,5,6,7,8 son:

$$r_{a2} = k_{a2} (C_1 \bar{C}_v - \frac{1}{k_{a2}} \bar{C}_1^2) \quad (10')$$

$$r_{a3} = k_{a2} (C_2 \bar{C}_v - \frac{1}{k_{a2}} \bar{C}_2) \quad (11)$$

$$r_{s1} = \frac{k_{s1}}{\bar{C}_m} (\bar{C}_1 \bar{C}_2 - \frac{1}{k_{s1}} \bar{C}_3 \bar{C}_1) \quad (12)$$

$$r_{s2} = \frac{k_{s2}}{\bar{C}_m} (\bar{C}_1^2 \bar{C}_2 - \frac{1}{k_{s2}} \bar{C}_4^2 \bar{C}_v) \quad (13)$$

$$r_{s3} = \frac{k_{s3}}{\bar{c}_m} (\bar{c}_1^2 \bar{c}_4 - \frac{1}{k_{s3}} \bar{c}_5 \bar{c}_6 \bar{c}_v) \quad (14)$$

$$r_{s4} = k_{s4} (\bar{c}_1 \bar{c}_3 - \frac{1}{k_{s4}} \bar{c}_4^2) \quad (15)$$

Las expresiones para la desorción de productos

$$\bar{r}_{d1} = -k_{d1} (c_3 \bar{c}_v - \frac{1}{k_{c1}} \bar{c}_3) \quad (16)$$

$$r_{d2} = -k_{d2} (c_5 \bar{c}_v - \frac{1}{k_{c2}} \bar{c}_5) \quad (17)$$

$$r_{d3} = -k_{d3} (c_6 \bar{c}_v - \frac{1}{k_{c3}} \bar{c}_6) \quad (18)$$

La expresión que suponemos que controla el proceso es la No. 10, por lo cual, los demás pasos tienden a llevarse en condiciones cercanas al equilibrio.

Las expresiones de equilibrio para estas reacciones son

$$(\bar{c}_2)_{e_q} = k_{a2} c_2 \bar{c}_v \quad (19)$$

$$k_{s1} = \left( \frac{\bar{c}_1 \bar{c}_3}{\bar{c}_1 \bar{c}_2} \right) e_q \quad (20)$$

$$k_{s2} = \left( \frac{\bar{c}_4 \bar{c}_v}{\bar{c}_1 \bar{c}_2} \right) e_q \quad (21)$$

$$k_{s4} = \left( \frac{\bar{c}_4}{\bar{c}_1 \bar{c}_3} \right) e_q \quad (22)$$

$$k_{s3} = \left( \frac{\bar{c}_1^2 \bar{c}_4}{\bar{c}_5 \bar{c}_6 \bar{c}_v} \right) e_q \quad (23)$$

$$(\bar{c}_6)_{e_q} = k_{c3} c_6 \bar{c}_v \quad (24)$$



$$(\bar{c}_3)e_q = k_{C1}C_3\bar{c}_v \quad (25)$$

$$(\bar{c}_5)e_q = k_{C2}C_5\bar{c}_v \quad (26)$$

De la ecuación 22

$$\bar{c}_4^2 = k_{s4} \bar{c}_1 \bar{c}_3 \quad (27)$$

Sustituyendo 27 en 21

$$k_{s2} = \left( \frac{\bar{c}_4^2 \bar{c}_5}{\bar{c}_1 \bar{c}_2} \right) = \frac{k_{s4} \bar{c}_1 \bar{c}_3 \bar{c}_v}{\bar{c}_1^2 \bar{c}_2} = \frac{k_{s4} \bar{c}_3 \bar{c}_v}{\bar{c}_1 \bar{c}_2}$$

$$\bar{c}_1 = \frac{k_{s4} \bar{c}_3 \bar{c}_v}{k_{s2} \bar{c}_2} = \frac{k_{s4} k_{C1} C_3 \bar{c}_v^2}{k_{s2} k_{a2} C_2 \bar{c}_v} \quad (28)$$

Sustituyendo 28 en 27

$$\bar{c}_4^2 = k_{s4} \bar{c}_1 \bar{c}_3 = k_{s4} \left( \frac{k_{s4} k_{C1} C_3 \bar{c}_v^2}{k_{s2} k_{a2} C_2 \bar{c}_v} \right) k_{C1} \bar{c}_3 \bar{c}_v \quad \bar{c}_4^2 = \frac{k_{s4} k_{C1} C_3 C_v}{(k_{s2} k_{a2} C_2)^{1/2}} \quad (29)$$

La concentración de sitios totales será

$$\bar{c}_m = \bar{c}_v + \bar{c}_1 + \bar{c}_{1.2} + \bar{c}_2 + \bar{c}_3 + \bar{c}_4 + \bar{c}_5 + \bar{c}_6$$

$$\bar{c}_m = C_v + \frac{k_{s4} k_{C1} C_3 \bar{c}_v}{k_{s2} k_{a2} C_2} + \frac{k_{s4} k_{C1} C_3^2 C_v}{k_{s1} k_{s2} k_{a2} C_2^2} + k_{a2} C_2 \bar{c}_v + k_{C1} C_3 \bar{c}_v +$$

$$\frac{k_{s4} k_{C1} C_3 \bar{c}_v}{(k_{s2} k_{a2} C_2)^{1/2}} + k_{C2} C_3 \bar{c}_v + k_{C3} C_6 \bar{c}_v$$

De esta expresión obtenemos  $\bar{c}_v$  para sustituirlo en la ecuación 10

$$r_{a1} = k_{a1} \left( C_1 \bar{C}_v^2 - \frac{1}{k_{a1}} \bar{C}_1^2 \right)$$

$$r_{a1} = \frac{k_{a1} \bar{C}_m^2 \left[ C_1 - \frac{k_{s4}^2 k_{c1}^2 C_3^2}{k_{s2}^2 k_{a2}^2 k_{a1} C_2^2} \right]}{1 + \frac{k_{s4} k_{c1} C_3}{k_{s2} k_{a2} C_2} + \frac{k_{s4} k_{c1}^2 C_3^2}{k_{s1} k_{s2} k_{a2}^2 C_2^2} + k_{a2} C_2 + k_{c1} C_3 + \frac{k_{s4} k_{c1} C_3}{k_{s2} k_{a2} C_2^{1/2}} + k_{c2} C_5 + k_{c3} C_6}$$

(30)

De la ecuación 8 y 5 suponemos que  $k_{c1} \longrightarrow 0$

Entonces la ecuación (30) toma la forma

$$r_{a1} = \frac{k_{a1} \bar{C}_m C_1}{\left[ 1 + k_{a2} C_2 + k_{c2} C_5 + k_{c3} C_6 \right]^2}$$

pero:

$$C_5 = C_6 \quad \text{ó} \quad [H_2O] = [CO_2]$$

$$r_{a1} = \frac{k_{a1} \bar{C}_m C_1}{\left[ 1 + k_{a2} C_2 + k_{c3} C_6 \right]^2}$$

Esta ecuación tomará la forma lineal

$$y = a + \frac{b}{x_2} + c x_5 \quad (31)$$

Esta expresión de velocidad se obtiene cuando el paso controlante para el esquema de reacción total está dado por la adsorción de oxígeno atómico sobre la superficie de plata.

Ahora obtendremos la expresión de velocidad, suponiendo que el paso controlante es la adsorción de oxígeno molecular sobre la superficie de plata para la producción de óxido de etileno!

La expresión de velocidad para la reacción 3 está dada por:

$$r_{a2} = k_{a12} ( C_{12} \bar{C}_V - C_{12} )$$

A partir de varios pasos algebraicos, y tomando en consideración las expresiones de equilibrio, la expresión general toma la forma

$$r_{a2} = \frac{k_{a12} \bar{C}_m \left[ C_{12} - \frac{k_{s4} k_{C1}^2 C_3^2}{k_{a12} k_{s1} k_{s2} k_{a2}^2 C_2^2} \right]}{\left[ 1 + \frac{k_{s4} k_{C1} C_3}{k_{s2} k_{a2} C_2} + \frac{k_{s4} k_{C1}^2 C_3^2}{k_{s1} k_{s2} k_{a2}^2 C_2^2} + k_{a2} C_2 + k_{C1} C_3 + \frac{k_{s4} k_{C1} C_3}{k_{s2} k_{a2} C_2^{1/2}} + k_{C2} C_5 + k_{C3} C_6 \right]}$$

La suposición que haremos aquí para simplificar esta ecuación de velocidad es que  $k_{s4} \longrightarrow 0$ ;  $k_{C2} \longrightarrow 0$ , y  $k_{C3} \longrightarrow 0$ , para esto, diremos que la producción de  $CO_2$  y  $H_2O$  es muy pobre y que los productos de reacción tienden a permanecer en la superficie catalítica.

Así, la ecuación tomará la forma:

$$r_{a2} = \frac{k_{a12} \bar{C}_m C_{12}}{1 + k_{a2} C_2 + k_{C1} C_3}$$

La expresión lineal de esta ecuación será:

$$y = a + b_{x2} + c_{x3} \quad (32)$$

La ecuación de velocidad para la adsorción de etileno está dada por la expresión No. 11

Sustituyendo 29 en la expresión 21

$$k_{s2} = \left( \frac{\bar{c}_4 \bar{c}_5}{\bar{c}_1 \bar{c}_2} \right) \bar{c}_2 = \frac{(k_{s4} k_{c1} c_3)^2 c_v}{k_{s2}^2 k_{a1} k_{a2} c_1 c_2}$$

La expresión de velocidad, tomando en cuenta las condiciones de equilibrio

$$r_{a3} = k_{a2} \left( c_2 \bar{c}_v - \frac{1}{k_{a2} k_{s2}^2 k_{a1} k_{a2} c_1 c_2} \frac{k_{s4}^2 k_{c1}^2 c_3^2 c_v}{k_{a2} k_{s2}^2 k_{a1} k_{a2} c_1 c_2} \right)$$

$$r_{a3} = \frac{k_{a2} c_m \left[ c_2 - \frac{k_{s4}^2 k_{c1}^2 c_3^2}{k_{a2} k_{a1} k_{s2}^2 c_1 c_2} \right]}{1 + k_{a1}^{1/2} c_1^{1/2} + k_{a1} c_1 + \frac{k_{s4}^2 k_{c1}^2 c_3^2}{k_{a2} k_{a1} k_{s2}^2 c_1 c_2} + k_{c1} c_3 + \frac{k_{s4} k_{s1} c_3}{(k_{s2} k_{a2})^{1/2} c_2^{1/2}} + k_{c2} c_5 + k_{c3} c_6}$$

Suponiendo que todo el óxido de etileno es formado por reacción con oxígeno molecular y además que la contribución de la reacción 8 para la formación de CO<sub>2</sub> es poca, tendremos que  $k_{s4} \longrightarrow 0$ ; entonces, la ecuación anterior toma la forma

$$r_{a3} = \frac{k_{a2} \bar{c}_m c_2}{1 + k_{a1}^{1/2} c_1^{1/2} + k_{a1} c_1 + k_{c1} c_3 + k' c_5}$$

entonces

$$y = a + e_{x1}^{1/2} + b_{x3} + d_{x5} \quad (33)$$

para este caso

$$e = k_{a1}^{1/2} + k_{a12} c_{12}^{1/2}$$

Para cuando el mecanismo de reacción controlante es la reacción en la superficie entre etileno y oxígeno molecular adsorbido, - la expresión de velocidad de reacción estará dada por la ecuación:

$$r_{s1} = \frac{k_{s1}}{\bar{c}_m} \left( \bar{c}_2 \bar{c}_{12} - \frac{1}{k_{s1}} \bar{c}_3 \bar{c}_1 \right)$$

Como los demás pasos se encuentran en condiciones cercanas al equilibrio, la expresión se reduce a:

$$r_{s1} = \frac{k_{s1} \bar{c}_m^{-2} \left[ k_{a12} c_{12} k_{a2} c_2^{1/2} \right]}{\bar{c}_m \left[ 1 + k_{a1}^{1/2} c_1^{1/2} + k_{a12} c_{12} + k_{a2} c_2 + k_{c1} c_3 + \frac{k_{s4} k_{c1} c_3}{(k_{s2} k_{a2} c_2)^{1/2}} + k_{c2} c_5 + k_{c3} c_6 \right]^2}$$

Para simplificar esta expresión haremos que

$$\begin{array}{l} k_{c2} \longrightarrow 0 \\ k_{c3} \longrightarrow 0 \\ k_{s4} \longrightarrow 0 \end{array}$$

Con esto, estamos suponiendo que, los subproductos de la reacción agua y dióxido de carbono permanecen adsorbidos sobre la superficie catalítica, ya que las constantes de desorción tienden a cero, además que la contribución a la formación de subproductos por la reacción 8 es casi nula, por lo tanto, la ecuación simplificada es:

$$y = a + e_{x1}^{1/2} + b_{x2} + d_{x3} \quad (34)$$

La expresión de velocidad de reacción para cuando el paso controlante es la reacción en la superficie entre etileno y oxígeno - atómico adsorbido, lo cual contribuye a la formación de dióxido de carbono es:

$$r_{s2} = \frac{k_{s2}}{\bar{c}_m} (\bar{c}_1^2 \bar{c}_2) \quad \text{Irreversible}$$

al aplicar las expresiones para las condiciones en equilibrio a partir de los demás pasos de la reacción global tenemos que

$$r_{s2} = \frac{k_{s2} \bar{c}_m^3 [k_{a1} k_{a2} c_1 c_2]}{\bar{c}_m \left[ 1 + k_{a1}^{1/2} c_1^{1/2} + k_{a12} c_1 + k_{a2} c_2 + k_{c1} c_3 + \frac{k_{s4} k_{s1} c_3}{(k_{s2} k_{a2})^{1/2} c_2^{1/2}} + k_{c2} c_5 + k_{c3} c_6 \right]^3}$$

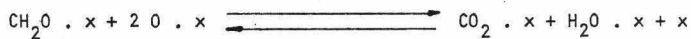
haciendo las mismas suposiciones que para el caso de la expresión anterior

$$r_{s2}^{1/3} = \frac{k_{s2}^{1/3} \left[ \bar{c}_m k_{a1} k_{a2} c_1 c_2 \right]^{1/3}}{\bar{c}_m^{1/3} \left[ 1 + k_{a1}^{1/2} c_1^{1/2} + k_{a12} c_1 + k_{a2} c_2 + k_{c1} c_3 \right]}$$

entonces:

$$y = a + e_{x1}^{1/2} + b_{x2} + d_{x3} \quad (35)$$

Con el propósito de analizar cada uno de los modelos de la reacción global, ahora obtenemos la expresión de velocidad para cuando el paso controlante está dado por la reacción intermedia de:



La expresión de velocidad es

$$r_{s3} = \frac{k_{s3}}{\bar{c}_m} (\bar{c}_1^2 \bar{c}_4) - \frac{k_{s3}}{\bar{c}_m} \left( \frac{1}{k_{s3}} \bar{c}_5 \bar{c}_6 \bar{c}_v \right)$$

Aplicando las condiciones de equilibrio

$$r_{s3} = \frac{k_{s3} \bar{c}_m^2 \left[ \frac{k_{c2} k_{c3}}{k_{s3}} c_5 c_6 \right]}{\bar{c}_m \left[ 1 + k_{a1} c_1^{1/2} + k_{a12} c_{12} + k_{a2} c_2 + k_{c1} c_3 + \frac{k_{s4} k_{c1} c_3}{(k_{s2} k_{a2} c_2)^{1/2}} + k_{c2} c_5 + k_{c3} c_6 \right]^2}$$

Suponemos que

$$k_{c1} = \frac{[C_{2H_4O}] x}{[C_{2H_4O} \cdot x]} \longrightarrow 0$$

entonces la mayor parte está adsorbido sobre la superficie catalítica, por lo tanto:

$$r_{s3} = \frac{k_{s3} \bar{c}_m^2 \left[ \frac{k_{c2} k_{c3}}{k_{s3}} c_5 c_6 \right]}{\bar{c}_m \left[ 1 + K_{a1} c_1^{1/2} + k_{a12} c_{12} + k_{a2} c_2 + k_{c2} c_5 + k_{c3} c_6 \right]^2}$$

La expresión lineal tomará la forma

$$y = a + e \frac{1}{x_1} + b \frac{1}{x_2} + d \frac{1}{x_5} \quad (36)$$

La expresión de velocidad para cuando la reacción en la superficie catalítica entre óxido de etileno y oxígeno atómico adsorbidos es el paso controlante en la producción de dióxido de carbono, la expresión de velocidad

$$r_{s4} = k_{s4} (\bar{C}_1 \bar{C}_3)$$

explicando las condiciones de equilibrio

$$r_{s4} = \frac{k_{s4} \bar{C}_m^2 \left[ k_{a1}^{1/2} k_{c1} C_1^{1/2} C_3 \right]}{\left[ 1 + k_{a1}^{1/2} C_1^{1/2} + k_{a1} C_1 + k_{a2} C_2 + k_{c1} C_3 + (k_{s2} k_{a1} k_{a2} C_1 C_2)^{1/2} + k_{c2} C_5 + k_{c3} C_6 \right]^2}$$

suponiendo que

$$k_{c2} = \frac{[CO_2] x}{[CO_2 \cdot x]} \longrightarrow 0$$

$$k_{c3} = \frac{[H_2O] x}{[H_2O \cdot x]} \longrightarrow 0$$

Esto es, que los productos de reacción se adsorben sobre la superficie catalítica

$$r_{s4}^{1/2} = \frac{k_{s4}^{1/2} \bar{C}_m \quad k_{a1}^{1/2} k_{c1} C_1^{1/2} C_3^{1/2}}{\left[ 1 + k_{a1}^{1/2} C_1^{1/2} + k_{a1} C_1 + k_{a2} C_2 + (k_{s2} k_{a1} k_{a2} C_1 C_2) \right]^{1/2}}$$

Además, como no tenemos alimentación de etileno en la entrada  $C_2 = 0$ , así

$$y = a + e_{x1}^{1/2} + d_{x3} \quad (37)$$



## EVALUACION CUANTITATIVA DE LAS CONSTANTES DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD.

De acuerdo con las conclusiones alcanzadas anteriormente, a partir de los modelos de reacción planteados, las constantes de las ecuaciones resultantes, serán evaluadas utilizando los datos obtenidos en un reactor tipo tanque continuo agitado (1). La conversión necesaria, producción, selectividad y datos cinéticos pueden averiguarse fácilmente en este tipo de reactores, que bajo condiciones de perfecto mezclado producen datos libres de difusiones de masa y calor internos, estos datos se obtienen para diferentes concentraciones de oxígeno, etileno, dióxido de carbono, y óxido de etileno, los valores experimentales de este estudio están dados en el apéndice de la tabla No. 1.

Las constantes de las ecuaciones para los mecanismos propuestos se evalúan por el método de mínimos cuadrados. En el desarrollo de las constantes de una ecuación para representar datos experimentales observados, se desea llegar a la relación más adecuada u óptima que pueda representar todos los datos con un promedio de error mínimo.

Este principio de mínimos cuadrados, es particularmente valioso para la evaluación de ecuaciones que pueden ser escritas en una forma lineal con respecto a cada constante desconocida.

Esta forma general es:

$$y = a + b_{xb} + c_{xc} + \dots$$

Así, las cuatro constantes a, b, c, y d fueron evaluadas para cada uno de los mecanismos propuestos. Un requerimiento de esta teoría sobre la cual están basadas las ecuaciones, es que todas las constantes tienen valores positivos o cero.

Las constantes de equilibrio de adsorción que aparecen en las ecuaciones de velocidad teóricamente pueden ser determinadas independientemente por medidas de adsorción sobre los componentes individuales.

V. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

ANALISIS DEL MECANISMO PLANTEADO

PRESENTACION DE RESULTADOS

## ANÁLISIS DEL MECANISMO PLANTEADO

En la teoría de la reacción de adsorción de Langmuir, la suposición que se hace es que la velocidad de adsorción de un reactante es directamente propor - cional a la concentración de los reactantes en la interfase y a la concentración de los sitios vacíos de adsorción.

Las ecuaciones que se han obte - nido, las podemos analizar en términos de un coeficiente ciné - tico ( por ejemplo  $k_{a2}\bar{C}_m$  en la ecuación 33 ), un gradiente de fuerzas ( $C_2kC_3^2 / C_1C_2$ ) y un término de adsorción ( $1 + k_{a1}^{1/2} C_1^{1/2} + k_{a12} + k_{C1}C_3 + k'C_5$ ), ésto nos ofrece una manera más fácil para analizar una situación específica de las ecuaciones de velocidad.

De esta manera, a partir de es - tas expresiones y de los datos cinéticos, podemos obtener valo - res numéricos para las constantes involucradas. Esto signifi - ca, por ejemplo, que  $k_{a2}\bar{C}_m$ ,  $k_{a1}$ ,  $k_{C1}$  y  $k'$ , en la ecuación 33 pueden obtenerse a partir de medidas de velocidad.

Ahora procederemos a hacer un - análisis general de las ecuaciones de velocidad de los mecanis - mos planteados.

1. La velocidad de adsorción de los reactantes es el paso controlante.

En este caso, cualquiera de los pasos de adsorción 2,3

y 4 podrá ser un paso de velocidad controlante:



Las expresiones de velocidad obtenidas, para cuando la adsorción de reactivos son los pasos controlantes están dados por:

$$y = a + e_{x1}^{1/2} + b_{x3} + d_{x5} \quad (33)$$

$$y = a + b_{x2} + c_{x3} \quad (32)$$

$$y = a + b_{x2} + c_{x5} \quad (31)$$

respectivamente.

Las constantes de las expresiones de velocidad están resumidas en la tabla No. 3.

Haciendo un análisis de la tabla No. 3, en la cual, se encuentran evaluadas las constantes de las expresiones de velocidad para este paso de velocidad controlante supuesto, se observa que algunas de las constantes tienen resultados negativos y de acuerdo con la naturaleza de los pasos Químicos involucrados, las constantes deben ser positivas para que el mecanismo supuesto sea el controlante.

Partiendo de este primer análisis, se concluye que la adsorción de reactivos no es el paso controlante en el mecanismo dado.

2. La reacción Química de la superficie es el paso controlante.

Analizando los pasos posteriores en los cuales se supone que el paso controlante está dado por la reacción Química, esto es, la reacción entre reactivos sobre la superficie catalítica, los pasos establecidos están dados por las reacciones 5, 6, 7, y 8, las expresiones de velocidad para estos sistemas controlantes obtenidas en el capítulo anterior las enlistamos a continuación.

$$y = a + e_{x1}^{1/2} + b_{x2} + c_{x3} \quad (34)$$

$$y = a + e_{x1}^{1/2} + b_{x2} + c_{x3} \quad (35)$$

$$y = a + e_{x1}^{1/2} + b_{x2} + c_{x5} \quad (36)$$

$$y = a + e_{x1}^{1/2} + b_{x3} \quad (37)$$

las cuales, representan a los pasos 5, 6, 7, y 8 respectivamente.

Las constantes para este sistema de ecuaciones lineales se encuentran evaluadas en la tabla No. 3

Para tratar de analizar el caso, para el cual, el paso controlante está dado por la ecuación 7.



La expresión de velocidad para este paso está dada por:

$$\frac{(C_5 C_6)^{1/2}}{Y_{s3}} = a + e_{x1}^{1/2} + b_{x2} + c_{x5}$$

en este caso particular  $r_{s3} = r_3 + r_2$ , ésto corresponde a la producción total de  $CO_2$ , en donde:

$r_3$  es la producción de  $CO_2$  por oxidación de  $C_2H_4O$

$r_2$  Velocidad de producción de  $CO_2$  por oxidación de  $C_2H_4$

$r_1$  Velocidad de producción de  $C_2H_4O$  por oxidación directa de  $C_2H_4$ .

Con los datos obtenidos en las tablas 1 y 2 sólomente encontramos las velocidades  $r_1$  y  $r_2$ , por lo cual, este caso particular no es posible analizarlo con estos datos es necesario contar con datos de  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$ ; para este caso, los datos más confiables están dados en la tabla 4 y 5.

Tomando en consideración lo anterior, podemos evaluar los valores de las constantes de las expresiones de velocidad correspondiente, estos valores están tabulados en la tabla No. 3.

Para el caso correspondiente a la reacción 8, en la cual, la reacción en la superficie catalítica está dada por:



aquí, la expresión de velocidad correspondiente es:

$$\left( \frac{c_1^{1/2} c_3}{r_{s4}} \right)^{1/2} = y = a + ec_1^{1/2} \quad (38)$$

en la cual,  $r_{s4}$  es la velocidad de producción de  $CO_2$  por oxidación de  $C_2H_4O$ . Para obtener esta velocidad para analizar este caso particular, debemos tener datos cinéticos para la oxidación de óxido de etileno tales como los dados en la tabla No. 5 y 7.

Las constantes de la expresión correspondiente están dadas en la tabla No. 3. Así mismo, las razones por las cuales dicho mecanismo se desecha.

3. La desorción de productos es el paso controlante.

La posibilidad que la velocidad de desorción de los productos de reacción sea el paso controlante, se puede analizar de la siguiente manera. En una reacción catalítica irreversible donde la desorción de un producto fuertemente adsorbido es el paso controlante, los sitios catalíticos son rápidamente ocupados por los productos adsorbidos, entonces la velocidad está determinada por el número de sitios catalíticos y la velocidad de desorción (13).

La velocidad en este caso, no se ve afectada por la concentración de reactivos. A partir de un análisis de la tabla No. 3 por corridas a 280, 270, 260, 240 y 230°C, se puede observar que todos los mecanismos pueden rechazarse, porque ciertas constantes son negativas.



## PRESENTACION DE RESULTADOS

La figura 1 indica que la concentración de etileno afecta a la velocidad de formación de óxido de etileno, se ve que la velocidad aumenta conforme la concentración de etileno se incrementa, estas curvas tienden a ser esencialmente lineales, pero se observa que hay ligeras desviaciones, las cuales pueden explicarse por el efecto de adsorción del etileno, aparentemente mayor a bajas temperaturas, además, a partir de estas curvas, se puede concluir que la velocidad de reacción es de primer orden respecto a la concentración de etileno, ya que estas velocidades resultan ser lineales respecto a la concentración de etileno.

Así mismo, la figura 1 muestra la velocidad de oxidación de etileno y dióxido de carbono, ambos como una función de la concentración de etileno muestra un cambio lento en la actividad catalítica en relación a los cambios que podamos tener en la concentración de etileno.

## DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD SOBRE LA CONCENTRACION DE OXIGENO

Como ya habíamos mencionado, los datos cinéticos para la oxidación de etileno fueron obtenidos utilizando un exceso de oxígeno en los reactivos, lo cual, trae como consecuencia que su concentración permanezca prácticamente constante en todas las corridas. Por lo tanto, procederemos a analizar las ecuaciones de velocidad obtenidas anteriormente considerando constante la concentración de oxígeno.

Partiendo de lo anterior, cuando la adsorción de oxígeno atómico sobre la superficie catalítica es el paso controlante, se obtiene una expresión del tipo:

$$r_{a1} = \frac{k_{a1} C_m C_1}{[1 + k_{a2} C_2 + k' C_5]^2}$$

aplicando la conclusión anterior tenemos:

$$r_{a1} = \frac{k_{a1} C_m}{[1 + k_{a2} C_2 + k' C_5]^2}$$

en su forma linealizada toma la forma

$$y = a + b_{x2} + c_{x5} \quad (31')$$

Nuevamente, la evaluación de estas constantes se hace por el método de mínimos cuadrados descrito anteriormente, los valores

numéricos de estas constantes los damos en la tabla No. 8

Así, el nuevo análisis que haremos de las expresiones de velocidad formuladas, es considerando que la concentración de oxígeno es constante, por lo tanto, dichas expresiones de velocidad sólo quedarán en función de la concentración de etileno, óxido de etileno, y dióxido de carbono, no teniendo la concentración de oxígeno presente.

Entonces, cada una de estas ecuaciones las expresaremos de la siguiente forma:

$$\frac{1}{Y_{a2}} = a + b_{x2} + c_{x3} \quad (32')$$

$$y = a + b_{x3} + c_{x5} \quad (33')$$

$$y = a + b_{x2} + c_{x3} \quad (34')$$

$$y = a + b_{x2} + c_{x3} \quad (35')$$

$$y = a + b_{x2} + c_{x5} \quad (36')$$

$$y = a + b_{x3} \quad (37')$$

La evaluación de cada una de estas constantes se encuentran ordenadas en la tabla No. 8. Analizando esta tabla, se observa que el mecanismo 4 y 6 cumple con las condiciones planteadas anteriormente, esto es, todas las constantes tienen valores positivos, pero además se puede observar que dicha condición no se cumple totalmente, ya que para determinadas temperaturas las constantes resultan con valores numéricos negativos, debido a esto, no podemos hacer una afirmación -

concreta acerca de que estos mecanismos sean los controlantes en el mecanismo formulado.

## DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD SOBRE LA CONCENTRACION DE ETILENO

El análisis más cuidadoso de ésto, se puede observar a partir de la figura 1, la cual, muestra una dependencia directa de la velocidad, la velocidad se incrementa conforme la concentración de etileno sobre la superficie catalítica se incrementa. De acuerdo con otros estudios efectuados para la reacción, se tiene que esta velocidad de formación se incrementa hasta un máximo y después decrece, en el presente estudio, la velocidad de formación máxima se alcanza a una concentración de .0010 gr. mol/litro; aquí, la ausencia de un máximo y un mínimo se debe a que sólo algunas concentraciones moderadas de etileno fueron estudiadas.

El mecanismo planteado por Twigg (4), concluye que la reacción involucra la quemisorción de átomos de oxígeno sobre la superficie catalítica, seguida por la reacción de moléculas de etileno débilmente adsorbidas con un átomo de oxígeno para formar óxido de etileno, o con dos átomos para formar productos que son rápidamente oxidados a dióxido de carbono y agua. Entonces, de acuerdo con Twigg, procederemos a hacer un análisis de las expresiones de velocidad, basándonos en sus conclusiones.

Por ejemplo, tenemos que la expresión de velocidad obtenida para cuando el paso controlante es la adsorción de oxígeno atómico sobre la superficie catalítica, tiene la forma:

$$Y_{a1} = \frac{k_{a1} \bar{C}_m C_1}{1 + k_{a2} C_2 + k' C_5} \cdot 2$$

Considerando que etileno es débilmente adsorbido, el denominador de la ecuación quedará solamente en función de la concentración de dióxido de carbono, obteniéndose una ecuación del tipo

$$Y_{a1} = \frac{k_{a1} \bar{C}_m C_1}{1 + k' C_5} \quad (31'')$$

De este modo, las demás ecuaciones tendrán una forma similar a ésta, la cual, estará expresada en función de la concentración de oxígeno, óxido de etileno y dióxido de carbono. Ecuaciones del tipo:

$$Y_{a2} = \frac{k_{a12} \bar{C}_m C_{12}}{1 + k_{C1} C_3} \quad (32'')$$

$$y = a + b_{x1}^{1/2} + c_{x3} + d_{x5} \quad (33'')$$

$$y = a + b_{x1}^{1/2} + c_{x3} \quad (34'')$$

$$y = a + b_{x1}^{1/2} + c_{x3} \quad (35'')$$

$$y = a + b_{x1}^{1/2} + c_{x5} \quad (36'')$$

Estas ecuaciones son por adsorción de oxígeno atómico, molecular y etileno y reacción en la superficie respectivamente.

Cada una de estas constantes se encuentran evaluadas en la tabla No. 9, haciendo un análisis de esta tabla se observa que alguna de las constantes tienen resultados negativos y por ésto, el mecanismo planteado no está de acuerdo con los datos experimentales obtenidos.

De acuerdo con los valores calculados de las constantes de las ecuaciones, existe una gran desviación entre los valores experimentales calculados para la expresión formulada.

Ahora, con lo descrito anteriormente, suponemos que las dos especies reaccionando son débilmente adsorbidas, por lo tanto, el denominador de la ecuación sólo quedará en función de las concentraciones de óxido de etileno y dióxido de carbono, ésto es, se dice que los productos de reacción son fuertemente adsorbidos sobre la superficie catalítica.

Así, sólo podremos analizar aquellas expresiones de velocidad que estén en función de la concentración de reactivos, tal es el caso para cuando el mecanismo de reacción controlante, es la reacción en la superficie entre etileno y oxígeno molecular adsorbido, obteniéndose una expresión del tipo:

$$Y_{s1} = \frac{k_{s1} \bar{c}_m^2 [k_{a12} c_{12} k_{a2} c_2]^{1/2}}{\bar{c}_m [1 + k_{a1}^{1/2} + k_{a12} c_{12} + k_{c1} c_3 + k_{a2} c_2]^2}$$

Si los reactivos son débilmente adsorbidos, el denominador de la ecuación tomará la forma:

$$Y_{s1} = \frac{k_{s1} \bar{c}_m^2 [k_{a12} c_{12} k_{a2} c_2]^{1/2}}{\bar{c}_m [1 + k_{c1} c_3]^2} \quad (37)$$

que en su forma linealizada toma la forma siguiente

$$y = a + b_{x3} \quad (37')$$

Otro caso susceptible de ser analizado, considerando lo anterior, es cuando el paso controlante es la reacción en la superficie catalítica entre etileno y oxígeno atómico adsorbido, lo cual, contribuye a la formación de dióxido de carbono, la expresión así obtenida es:

$$Y_{s2}^{1/3} = \frac{k_{s2}^{1/3} \bar{c}_m [k_{a1} k_{a2} c_1 c_2]^{1/3}}{\bar{c}_m^{1/3} [1 + k_{a1}^{1/2} c_1^{1/2} + k_{a12} c_{12} + k_{a2} c_2 + k_{c1} c_3]}$$

entonces:

$$Y_{s2}^{1/3} = \frac{k_{s2}^{1/3} \bar{c}_m [k_{a1} k_{a2} c_1 c_2]^{1/3}}{\bar{c}_m^{1/3} [1 + k_{c1} c_3]} \quad (38)$$



Para este caso la expresión lineal es:

$$y = a' + b' x_3 \quad (38')$$

Así también para la reacción intermedia de :



Da la expresión de velocidad

$$Y_{s3} = \frac{k_{s3} \bar{c}_m^{-2} \left[ \frac{k_{c2} k_{c3}}{k_{s3}} C_1 C_2 \right]}{\bar{c}_m \left[ 1 + k_{a1}^{1/2} C_1^{1/2} + k_{a12} C_1 C_2 + k_{a2} C_2 + k' C_5 \right]^2}$$

Aplicando la consideración anterior

$$Y_{s3} = \frac{k_{s3} \bar{c}_m^{-2} \left[ \frac{k_{c2} k_{c3}}{k_{s3}} C_1 C_2 \right]}{\bar{c}_m \left[ 1 + k' C_5 \right]^2} \quad (39)$$

Las constantes para estas ecuaciones se encuentran sumariadas en la tabla 10.

Analizando esta tabla, se puede observar lo siguiente, las constantes para el mecanismo 6 todas son positivas, por lo tanto podemos concluir:

1. Para el mecanismo propuesto, el paso controlante para la formación de dióxido de carbono, está dado por la reacción en la superficie catalítica entre oxígeno atómico y etileno, lo cual, está dado por la siguiente reacción:



lo cual, sufriendo una oxidación posterior



2. Así mismo, partiendo del análisis hecho al principio, la reacción se lleva a cabo entre las especies de etileno y oxígeno atómico, las cuales se encuentran adsorbidas sobre la superficie catalítica.

3. La velocidad de formación de dióxido de carbono es función de la concentración de oxígeno, etileno y de la concentración de óxido de etileno formado sobre la superficie.

4. Haciendo una tabla de velocidades calculadas y experimentales (tabla No. 11), se observa que la desviación promedio entre estos valores es cercana al 2,5%

Como se ha visto a través de varios trabajos experimentales, es evidente que el óxido de etileno y el dióxido de carbono se producen a través de rutas completamente diferentes. Hasta aquí, se ha visto que la producción de dióxido de carbono es por la reacción entre etileno y oxígeno atómico adsorbidos sobre la superficie catalítica.

Es necesario hacer otro tipo de análisis de las ecuaciones planteadas para tratar de definir cual es el paso controlante en la producción de óxido de etileno.

Partiendo de las consideraciones que se hicieron al formular las expresiones de velocidad y de acuerdo

do con la conclusión de Twigg y otros investigadores (6,7,11,20) encontramos que los productos de reacción se adsorben fuertemente sobre la superficie catalítica, a partir de esto, tendremos otra base para probar lo que algunos investigadores concluyen acerca de la formación de dióxido de carbono, esto es, en los productos de reacción, el dióxido de carbono tiende a permanecer fuertemente adsorbido sobre la superficie catalítica, inhibiendo así la formación de más dióxido de carbono.

De acuerdo con esto se tiene - que las velocidades de reacción formuladas en los casos anteriores serán modificadas al hacer las siguientes consideraciones:

a) Oxígeno y etileno son débilmente adsorbidos sobre la superficie, reaccionando entre sí para la producción de dióxido de carbono.

b) Los productos de reacción formados en la superficie, son óxido de etileno y dióxido de carbono, éste se adsorbe fuertemente y el óxido de etileno permanece débilmente adsorbido sobre la superficie, facilitando de esta manera la desorción y la formación de más óxido de etileno.

c) Sólo podrán ser analizadas las expresiones de velocidad en las cuales estén presentes las concentraciones de productos, o solamente dióxido de carbono, puesto que estamos considerando que éste es el que permanece en la superficie. A partir de las expresiones de velocidad para las reacciones 2, 4 y 7, y aplicando las consideraciones anteriores, se tiene:

$$V_{a1} = \frac{k_{a1} C_m C_1}{1 + k' C_5} \quad (40)$$

$$y = a + b x_5 \quad (40')$$

$$V_{a3} = \frac{k_{a2} C_m C_2}{1 + k' C_5} \quad (41)$$

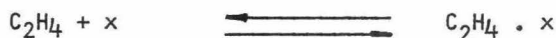
$$y = a' + b' x_5 \quad (41')$$

$$V_{s3} = \frac{k_{s3} \bar{C}_m^{-2} \frac{k_{c2} k_{c3}}{k_{s3}} C_5 C_6}{\bar{C}_m (1 + k' C_5)^2} \quad (42)$$

$$y = a'' + b'' x_5 \quad (42')$$

Como se observa, las tres ecuaciones anteriores son función de la concentración de dióxido de carbono, debido a las consideraciones anteriores. Las constantes se evalúan en la misma forma como se han evaluado en los casos anteriores, los valores numéricos de estas constantes se encuentran en la tabla 12.

Analizando la tabla 12, se puede observar que las constantes para el mecanismo No. 2 todas son positivas, esto corresponde a la reacción

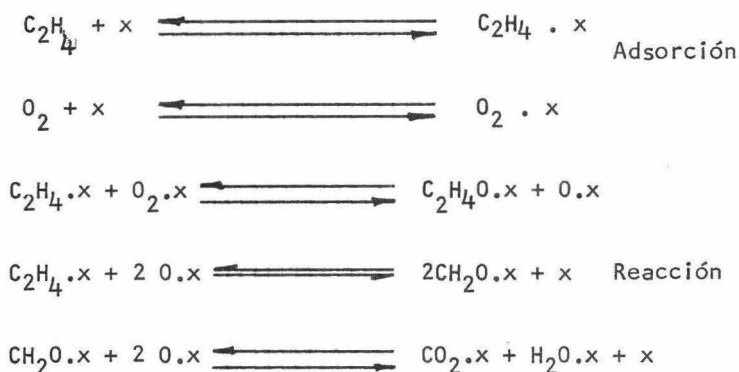


de aquí podemos sacar las siguientes conclusiones:

1. La velocidad de producción del óxido de etileno está controlada por la adsorción de etileno sobre la superficie catalítica.
2. Este óxido de etileno es producido por la reacción en la superficie catalítica entre etileno adsorbido y oxígeno molecular, ya que la otra especie adsorbida oxígeno atómico está presente en la producción de dióxido de carbono.
3. Con este análisis se comprueba que el dióxido de carbono se adsorbe sobre la superficie catalítica, inhibiendo de esta manera, la formación de más dióxido de carbono, en cambio, el óxido de etileno se adsorbe débilmente, siendo la desorción de este producto muy rápida.
4. Observando la tabla 13, la desviación promedio que existe entre los resultados experimentales y los calculados a partir de las constantes es de 3.43%. Los resultados experimentales se adaptan a este mecanismo para la producción de óxido de etileno.

Ahora, como un último punto, analizaremos los datos obtenidos para el catalizador irradiado. Estos datos cinéticos serán aplicados a las mismas expresiones de velocidad para el mecanismo diseñado. Por medio de esto, se podrá concluir cual es el efecto de la radiación ionizante sobre la selectividad de las reacciones heterogéneas, en este caso particular estudiado.

En esta última parte, sólo serán analizados los casos para las reacciones 2, 3, 5, 6 y 7, las cuales, se citan abajo:



Sólo se hace este análisis en particular para estas reacciones, porque son los únicos pasos controlantes más probables, ya que del anterior análisis, los demás pasos pueden rechazarse.

Este será un análisis más rápido, puesto que las conclusiones alcanzadas anteriormente en el primer tratamiento, son básicas para analizar los datos cinéticos con catalizador irradiado.

Las expresiones de velocidad que describen a cada una de las reacciones anteriores, son las 32, 33, 34, 35, y 36, las cuales se han obtenido previamente en el capítulo IV. Las constantes para estas expresiones aplicando le los datos cinéticos obtenidos con catalizador irradiado se en

cuentran evaluadas en la tabla 14, analizando esta tabla se observa que para cada uno de los mecanismos analizados, al menos una constante resulta ser negativa y ésto es suficiente para rechazar el mecanismo que se propone, debido a ésto, es necesario hacer una serie de consideraciones en el caso anterior para determinar la forma en que actúan reactivos y productos sobre la superficie catalítica.

Nuevamente, la primera consideración que se hace, debido a las condiciones experimentales, es que la concentración de oxígeno es prácticamente constante para todas las corridas, de acuerdo con ésto, las ecuaciones resultantes son las 33', 34', 35', y 36', las cuales han sido obtenidas en el capítulo anterior. Las constantes evaluadas se encuentran sumariadas en la tabla 15. Como se observa en esta tabla, para cada uno de los mecanismos analizados, al menos una constante resulta ser negativa, y por ésto, dichos mecanismo se rechazan.

De acuerdo con el análisis descrito anteriormente, lo que hacemos ahora, es suponer que las dos especies reaccionando oxígeno y etileno, son débilmente adsorbidos sobre la superficie catalítica, por lo tanto, el denominador de la ecuación sólo quedara en función de las concentraciones de los productos, óxido de etileno, y dióxido de carbono, las ecuaciones para este caso son las 37', 38', y 39' que describen los mecanismos 5, 6, y 7 respectivamente, las constantes de estas ecuaciones se encuentran indicadas en la tabla 16.

Analizando esta tabla, se puede observar lo siguiente, las constantes para el mecanismo 6 todas son positivas, por lo tanto, podemos concluir : Para el mecanismo propuesto, la formación de dióxido de carbono, coincide con los datos cinéticos para la reacción entre oxígeno atómico y etileno.

Observando la tabla 11 y 17 se tiene que para los datos cinéticos con catalizador no irradiado el promedio de desviación entre los resultados experimentales y los valores calculados es de 2.25% y para los datos con catalizador irradiado el promedio de desviación que existe es de 1.733%. Con esto, se concluye que los resultados cinéticos para catalizador irradiado muestran un mejor ajuste con los valores obtenidos.

Es necesario plantear otro tipo de análisis de las ecuaciones formuladas, para llegar a obtener el paso controlante en la producción de óxido de etileno. Seguiremos el mismo análisis planteado al estudiar los datos para catalizador no irradiado, esto es, ahora etileno y el producto principal óxido de etileno son débilmente adsorbidos sobre la superficie catalítica. Las ecuaciones que se obtienen al hacer esta suposición son las ecuaciones 40 y 42, las cuales, describen a los mecanismos 2 y 7. Los valores numéricos para las constantes que se obtienen con estas ecuaciones se dan en la tabla 18. Si observamos esta tabla, se tiene que para el mecanis



mo 2 todas las constantes son positivas y a partir de ésto se concluye que el paso controlante en la producción de óxido de etileno está dado por la adsorción de etileno sobre la superficie catalítica.

Esta misma conclusión fué alcanzada en el análisis de los datos para catalizador no irradiado. Así mismo, a partir de la tabla 13 y 19, la desviación promedio que existe entre los resultados experimentales y los valores calculados para catalizador no irradiado es del 3.43% y para catalizador irradiado es de 0.395%, ésto es, se tiene un mejor ajuste entre los datos experimentales y calculados para catalizador irradiado.

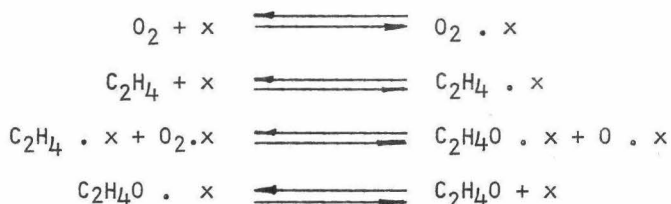
CAPITULO VI

C O N C L U S I O N E S

## CONCLUSIONES

1. A partir de los datos para el catalizador no irradiado se obtuvieron los siguientes resultados.

a) En el caso de la producción del óxido de etileno, el único mecanismo que se ajusta a los datos experimentales comprende los siguientes pasos:



Siendo el paso controlante la adsorción de etileno sobre un centro activo. La ecuación cinética para este caso está dada por la siguiente expresión.

$$r_3 = \frac{k_1 C_2}{k + k' C_5}$$

donde

$$k = 1 + k_{a1} C_1^{1/2}$$

$$k' = k_{C2} + K_{C3}$$

expresada en su forma lineal es

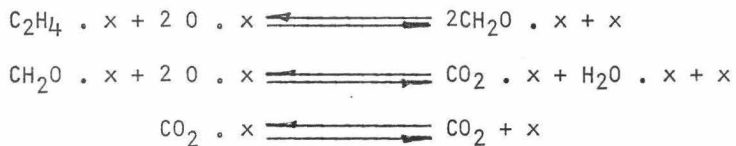
$$y = a + b x_5$$

ésto es

$$\frac{C_2}{r_3} = \frac{K}{K_1} + \frac{K'}{K_1} C_5$$

Podemos observar a partir de esta ecuación, que con los datos experimentales disponibles, no es posible determinar el valor de las constantes individuales de reacción y adsorción, por lo cual, no podemos obtener datos de energías de activación y valores de reacción.

b) En el caso de la producción de dióxido de carbono, el único mecanismo que se ajusta a los datos experimentales comprende los siguientes pasos:



Siendo el paso controlante la reacción en la superficie catalítica entre etileno y oxígeno atómico adsorbidos sobre la superficie.

La ecuación cinética para este caso, está dada por la siguiente expresión:

$$r_2 = \frac{k_1 C_2}{k + k' C_3}$$

donde

$$K = 1 + K_{a1}^{1/2} C_1^{1/2} + K_{a12} C_{12}$$

$$K' = K_{C2} + K' C_3$$

expresada en su forma lineal es

$$y = a + bx_3$$

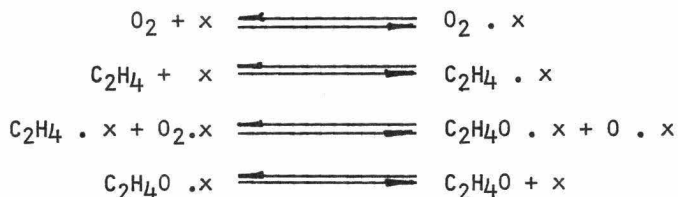
ésto es

$$\frac{C_2}{r_2} = \frac{K}{K_1} + \frac{K'}{K_1} C_3$$

Aquí, como en el caso anterior, se observa a partir de esta ecuación que con los datos experimentales disponibles, no es posible determinar el valor de las constantes individuales de reacción y adsorción, por lo cual, no podemos obtener datos de energías de activación y calores de reacción.

2. Para el catalizador irradiado se obtuvieron los siguientes resultados:

a) En el caso de la producción del óxido de etileno, el único mecanismo que se ajusta a los datos experimentales - comprende los siguientes pasos:



Siendo el paso controlante la adsorción de etileno sobre un centro activo. La ecuación cinética para este caso, está dada por la siguiente expresión:

$$r_3 = \frac{K_1 C_2}{K + K' C_5}$$

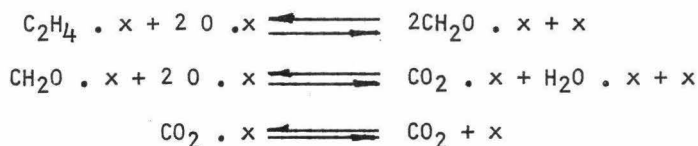
la cual expresada en su forma lineal es

$$y = a + b x_5$$

ésto es

$$\frac{C_2}{r_3} = \frac{K}{K_1} + \frac{K'}{K_1} C_5$$

- b) En el caso de la producción de dióxido de carbono, el único mecanismo que se ajusta a los datos experimentales comprende los siguientes pasos:



Siendo el paso controlante la reacción en la superficie catalítica entre etileno y oxígeno atómico, los cuales, se encuentran adsorbidos sobre la superficie catalítica. La ecuación cinética para este caso, está dada por:

$$r_2 = \frac{K_1 C_2}{K + K' C_3}$$

Expresada en su forma lineal es

$$y = a + b x_3$$

ésto es

$$\frac{C_2}{r_2} = \frac{K}{K_1} + \frac{K'}{K_1} C_3$$

3. Como podrá observarse, la producción de  $C_2H_4O$  y  $CO_2$ , se lleva a cabo a través del mismo mecanismo tanto para el caso del catalizador no-irradiado como para el irradiado.

4. El mecanismo obtenido para la producción de  $C_2H_4O$  concuerda con las predicciones a partir de las observaciones de otros autores en el hecho de que el  $C_2H_4O$  se produce a través de la reacción entre etileno adsorbido y oxígeno molecular adsorbido. La desorción de los productos de combustión  $CO_2$  y  $H_2O$ , inhiben la producción de  $C_2H_4O$ .

En cuanto a la producción de  $CO_2$ , el mecanismo obtenido también es compatible con lo sugerido anteriormente, pues el  $CO_2$  se produce por reacción de  $C_2H_4$  con oxígeno atómico sobre la superficie del catalizador.

El  $C_2H_4O$  adsorbido en la superficie inhibe la producción de más  $CO_2$ .

5. Debido a la imposibilidad de obtener valores de las energías de activación y calores de adsorción para los catalizadores antes y después de la irradiación, no es posible predecir nada respecto al efecto sobre dichos parámetros.

CAPITULO VII

A P E N D I C E S



TABLA 1  
CINETICA DE LA OXIDACION DE ETILENO  
CATALIZADOR DE PLATA NO-IRRADIADO

TEMP. °C	VEL. TOTAL cc/seg	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> EN PRODUCTO GR. MOL/LTO X 10 <sup>4</sup>	CONC. O <sub>2</sub> EN PRO DUCTO GR. MOL / LTO. X 10 <sup>2</sup>	CONC. CO <sub>2</sub> EN PRO DUCTO GF. MOL / LTO. X 10 <sup>2</sup>	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O EN PRODUCTO GR. MOL/LT. X 10 <sup>3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONSUMO	CO <sub>2</sub> PRODUCIDO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O PRODUCCION
270	16.77	8.45	2.18	4.87	.152	2.342	1.440	0.902
270	16.86	10.19	2.17	5.99	.165	2.774	1.779	0.995
270	16.51	6.52	2.19	4.14	.137	2.022	1.202	0.820
270	16.17	4.86	2.21	3.70	.0921	1.591	1.051	0.540
270	16.17	4.85	2.21	3.44	.0942	1.579	1.013	0.566
270	16.41	9.16	2.16	3.66	.142	2.478	1.641	0.837
260	16.14	4.14	2.22	3.69	.0798	1.541	1.050	0.491
260	16.31	7.31	2.20	5.25	.1180	2.200	1.510	0.690
260	16.30	7.14	2.20	4.86	.1240	2.120	1.399	0.721
260	16.31	7.45	2.20	4.94	.106	2.035	1.420	0.615
260	16.39	4.16	2.22	3.37	.0725	1.401	0.973	0.427
260	16.39	4.16	2.22	3.34	.0742	1.401	0.964	0.437
260	16.43	9.40	2.18	5.89	.149	2.587	1.708	0.879
240	8.70	8.025	2.30	2.93	.120	0.8220	0.4484	0.3736
240	8.40	8.025	2.30	2.87	.130	0.8173	0.4238	0.3935
240	8.40	7.961	2.30	2.96	.120	0.7979	0.4378	0.3601
240	8.72	11.146	2.28	3.50	.128	0.9386	0.5375	0.4011
240	8.94	14.489	2.26	2.44	.140	0.9800	0.5410	0.4390
240	9.01	18.470	2.24	3.66	.175	1.1441	0.5006	0.5635
240	9.03	18.788	2.24	3.63	.167	1.1190	0.5771	0.5419
230	16.19	6.41	2.36	1.45	.0618	0.771	0.4125	0.3585
230	14.84	7.08	2.35	1.62	.0602	0.750	0.4220	0.3280
230	14.97	11.11	2.33	2.12	.0692	0.931	0.5590	0.3720
230	13.80	12.30	2.32	2.16	.0830	0.937	0.5240	0.4130
230	12.57	14.62	2.30	2.70	.1040	1.052	0.5960	0.4560

TABLA 2

CINETICA DE LA OXIDACION DE ETILENO  
 CATALIZADOR DE PLATA -IRRADIADO

TEMP °C	VELOCIDAD TOTAL ALIM. cc/seg.	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PROD. Gr.Mol/ftco. X 10 <sup>4</sup>	CONC. CO <sub>2</sub> PROD. GRMOL/ LTO. X 10 <sup>4</sup>	CONC. O <sub>2</sub> GRMOL/ LTO X 10 <sup>-2</sup>	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O GRMOL/LTO X 10 <sup>3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONSUMO	CO <sub>2</sub> PRODUCCION	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O PROD. GR. MOL/HR. GR. CAT. X 10 <sup>3</sup>
270	15.46	5.24	3.69	2.20	.127	1.709	1.003	0.706
270	15.47	5.31	3.69	1.48	.134	1.761	1.007	0.754
270	15.79	11.55	6.25	1.46	.187	1.802	1.740	1.062
270	15.82	11.62	6.44	1.46	.207	2.980	1.795	1.185
270	15.83	12.09	6.44	1.46	.225	3.621	1.180	1.280
270	15.54	6.72	4.31	1.48	.156	2.050	1.799	0.870
270	15.73	5.56	3.75	1.48	.133	1.780	1.040	0.740
260	14.53	9.02	3.44	1.48	.130	1.619	0.943	0.676
260	15.04	11.48	3.66	1.48	.127	1.651	0.971	0.680
260	15.15	13.69	4.40	1.47	.158	2.036	1.172	0.864
260	15.84	9.01	3.28	1.48	.110	1.558	0.916	0.642
260	14.74	13.73	4.21	1.47	.161	2.023	1.178	0.845
260	14.85	6.94	3.01	1.49	.108	1.360	0.787	0.573
240	8.40	12.30	2.75	1.51	.158	0.407	0.874	0.467
240	8.55	18.31	2.93	1.49	.176	0.439	0.970	0.537
240	8.48	16.40	2.62	1.50	.159	0.400	0.882	0.482
240	8.30	9.29	2.27	1.52	.123	0.332	0.692	0.367
240	8.47	9.39	2.38	1.52	.126	0.356	0.734	0.378
240	8.45	9.50	2.41	1.52	.121	0.359	0.726	0.367
240	8.70	16.56	2.72	1.50	.164	0.418	0.930	0.512
240	8.78	18.92	2.71	1.49	.174	0.420	0.965	0.545
230	8.85	15.65	2.01	1.52	.107	0.651	0.314	0.337
230	9.01	15.92	1.85	1.52	.109	0.295	0.651	0.353
230	8.44	8.45	1.54	1.53	.076	0.233	0.402	0.229
230	8.40	8.90	1.64	1.52	.084	0.243	0.497	0.254
230	8.40	13.88	1.97	1.52	.100	0.290	0.594	0.304

TABLA No. 3

CONSTANTES PARA LOS MECANISMOS PROPUESTOS

TEMP. °C.	MECANISMO	a	b	c	e	Razones para despreciarlo
270	4	5.5728	-2231.258	356.204		b debe ser +
260	4	6.4721	210.945	-5366.251		c debe ser +
240	4	10.6933	127.093	-12404.150		c debe ser +
230	4	8.6680	-1534.177	-1101.288		b y c debe ser +
270	3	65.202	5660.97	-303634.51		c debe ser +
260	3	74.076	-4579.15	-317310.95		b y c debe ser +
240	3	100.310	-8053.86	-264088.02		b y c debe ser +
230	3	91.810	-8972.51	-284412.79		b y c debe ser +
270	2	4.065	190.052	114.791	-25.780	e debe ser +
260	2	11.623	-1363.315	159.651	-75.735	b y e debe ser +
240	2	-63.834	1169.877	-146.230	428.564	a y e debe ser +
230	2	37.485	-8502.094	-156.030	-219.580	c y e debe ser +
270	5	1.1378	321.541	-3774.119	-0.02695	c y e debe ser +
260	5	-24.3720	631.069	-1284.281	168.974	a y c debe ser +
240	5	16.2179	-49.091	-2938.805	-96.118	b, c y e debe ser +
230	5	4.6481	315.253	-5273.453	-21.058	c y e debe ser +
270	6	-0.9176	76.254	-66.428	8.158	a y c debe ser +
260	6	-1.0282	86.284	-130.420	7.408	a y c debe ser +
240	6	-5.4010	156.670	-143.121	37.347	a y c debe ser +
230	6	-0.2237	74.310	62.552	3.288	a debe ser +
280	7	-51873.29	-28.887	-0.02632	-3.510	a, b, c y e debe ser +
260	7	-.1280E+11	-25.265	43.822	8.495	a y b debe ser +
240	7	-.1843E+11	-0.828	15.303	0.441	a y b debe ser +

(continua Tabla No. 3)

TEMP. °C, MECANISMO	a	b	c	e	Razones para despreciarlo
280        8	3,1451			-19,086	e debe ser +
260        8	5,2572			-32,000	e debe ser +
240        8	3,2160			-16,059	e debe ser +

TABLA 4

CINETICA DE LA OXIDACION DE ETILENO  
 CATALIZADOR DE PLATA NO-IRRADIADO

TEM. °C	FRAC. MOL X 10 <sup>2</sup> ETILENO ALIM.	CONC. O <sub>2</sub> GRMOL/LT. X 10 <sup>2</sup>	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> LTO X 10 <sup>4</sup>	GRMOL/	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O LTO X 10 <sup>4</sup>	GRMOL/	CONC. CO <sub>2</sub> LTO X	GRMOL/ 10 <sup>4</sup>	VEL. TOTAL CO <sub>2</sub> X 10 <sup>3</sup>	VELOCIDADES	
										r <sub>1</sub> X 10 <sup>4</sup>	r <sub>2</sub> X 10 <sup>3</sup>
280	2,750	2,12	2,62		1,996		13,40		1,53	8,54	11,18
280	1,909	2,13	2,27		1,330		8,36		1,31	7,46	9,80
280	3,070	2,11	4,41		2,429		11,51		2,48	14,59	20,21
280	2,420	2,10	4,89		1,810		8,20		2,24	13,71	18,48
280	3,170	2,07	4,41		2,586		11,02		2,28	16,30	19,10
280	4,300	2,12	3,47		2,820		20,79		2,40	11,48	19,02
280	2,740	2,09	4,57		1,921		11,69		2,31	11,74	19,06
280	3,950	2,13	6,28		3,187		16,88		2,08	13,19	15,54
280	2,602	2,13	5,61		1,291		6,20		3,14	16,44	28,17
280	2,602	2,13	5,90		1,640		6,91		2,70	16,48	23,37
280	2,460	2,13	5,98		1,619		5,64		1,49	15,46	20,82
										r <sub>1</sub> X 10 <sup>3</sup>	
260	4,160	2,16	6,88		2,935		14,42		1,887	1,022	1,638
260	2,770	2,21	4,64		1,907		9,59		1,264	0,679	1,033
260	2,740	2,21	2,40		2,458		12,91		0,602	0,937	0,384
260	3,590	2,21	5,74		3,080		11,80		1,331	0,955	1,074
260	3,970	2,19	6,69		3,210		12,88		1,386	0,984	1,081
260	3,980	2,17	7,31		3,248		11,51		1,720	1,235	1,455
260	1,930	2,17	2,84		1,664		6,78		0,909	0,623	0,733
260	3,440	2,22	6,72		3,098		8,53		1,590	1,417	1,333
260	2,460	2,18	3,00		2,814		9,22		0,691	0,615	0,448
260	2,450	2,21	4,26		2,310		6,75		1,009	0,886	0,794
260	3,190	2,21	7,89		1,947		3,21		2,104	1,443	1,910
260	4,20	2,19	9,63		2,693		4,91		2,425	1,556	2,188
260	3,930	2,16	9,50		2,398		4,21		2,259	1,495	2,039
260	3,530	2,17	8,72		2,172		3,58		2,116	1,483	1,909

... (continua)

... (continua Tabla No. 4)

							$r_1 \times 10^4$	$r_3 \times 10^4$
240	3.24	2.28	8.56	2.205	4.43	7.47	8.48	6.43
240	3.31	2.28	9.77	2.144	3.28	8.20	11.74	7.18
240	3.31	2.28	8.20	2.832	5.09	5.55	7.40	4.33
240	4.40	2.26	12.24	2.763	5.74	6.89	7.83	5.68
240	4.44	2.26	13.12	2.707	4.75	7.56	9.79	6.38
240	3.16	2.28	8.69	2.231	4.03	5.98	7.65	4.93
240	2.52	2.32	5.74	2.137	4.91	4.50	4.92	3.48
240	1.99	2.33	3.821	1.965	4.71	3.61	3.97	2.65
240	4.28	2.26	12.738	2.595	4.45	7.06	9.38	5.91
240	2.79	2.32	9.76	0.983	1.64	6.64	8.58	6.02
240	2.79	2.32	9.06	1.295	2.26	6.62	8.29	5.88
240	2.77	2.32	8.751	1.607	2.48	5.65	8.20	4.81
240	2.83	2.32	9.31	0.937	1.89	7.28	8.14	6.68

TABLA 5  
CINETICA DE LA OXIDACION DE ETILENO  
CATALIZADOR DE PLATA IRRADIADO

TEMP. °C	FRAC. MOL x 10 <sup>2</sup> ETILENO ALIMEN	CONC. DE O <sub>2</sub> GR. MOL/LT <sup>0</sup> x 10 <sup>2</sup>	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GR. MOL/LT <sup>0</sup> x 10 <sup>4</sup>	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O x 10 <sup>4</sup>	CONC. CO <sub>2</sub> GR. MOL/ LTO. x 10 <sup>4</sup>	VEL. TOTAL CO <sub>2</sub> x 10 <sup>3</sup>	VELOCIDADES	
							r <sub>1</sub> x 10 <sup>3</sup>	r <sub>2</sub> x 10 <sup>3</sup>
280	2.956	2.11	2.620	2.28	14.42	0.822	0.69	0.381
280	4.420	2.07	6.724	3.60	15.59	1.729	1.328	1.159
280	3.218	2.11	4.428	2.33	12.83	1.449	0.976	1.000
280	4.411	2.07	5.720	3.56	17.50	1.430	1.149	0.869
280	3.784	2.09	7.171	3.03	10.61	2.547	1.977	2.028
280	3.834	2.12	6.528	3.16	12.06	2.067	1.615	1.537
280	2.730	2.11	3.537	2.19	10.95	1.093	0.871	0.666
280	4.140	2.11	6.431	3.63	16.09	1.679	1.329	1.108
280	3.130	2.10	4.341	2.64	11.73	1.308	1.071	0.827
280	3.620	2.10	4.759	2.94	14.30	1.459	1.110	0.950
280	3.650	2.10	6.779	2.65	11.08	1.940	1.413	1.459
280	3.890	2.09	6.833	3.17	11.90	1.805	1.494	1.275
						x 10 <sup>4</sup>		
260	3.460	2.18	8.68	2.78	5.40	0.891	1.159	0.652
260	2.68	2.21	5.15	2.37	6.94	0.555	0.599	0.337
260	2.34	2.22	4.50	2.20	5.78	0.525	0.606	0.315
260	3.43	2.18	8.75	2.64	5.36	0.826	1.046	0.592
260	2.39	2.22	3.86	2.42	7.05	0.503	0.571	0.279
260	2.48	2.22	5.72	2.13	4.61	0.649	0.807	0.444
260	3.96	2.17	10.55	3.04	5.31	0.992	1.393	0.738
260	3.82	2.17	8.68	3.37	7.20	0.767	0.990	0.496
260	3.74	2.17	8.10	3.34	7.74	1.022	1.159	0.753
260	3.74	2.17	7.94	3.27	8.20	1.085	1.134	0.819
260	3.68	2.18	7.81	3.52	7.46	0.973	1.202	0.695
260	3.72	2.17	8.53	3.28	6.3	1.083	1.264	0.871

(continua Tabla No. 5)

VELOCIDADES

TEMP. °C	FRAC. MOL $\times 10^2$ ETILENO ALIMEN	CONC. DE O <sub>2</sub> GR. MOL/LTO $\times 10^2$	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> GR. MOL/LT. $\times 10^4$	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O $\times 10^4$	CONC. CO <sub>2</sub> GR. MOL/ LTO. $\times 10^4$	VEL. TOTAL CO <sub>2</sub> $\times 10^3$	r <sub>1</sub> $\times 10^3$	r <sub>2</sub> $\times 10^3$
						$\times 10^3$		
240	4.66	2.25	14.15	3.26	3.27	0.467	1.039	0.333
240	3.09	2.28	8.84	2.29	3.06	0.437	0.763	0.331
240	3.65	2.27	10.55	2.58	3.73	0.487	0.784	0.372
240	4.16	2.26	13.51	2.10	2.90	0.695	1.054	0.585
240	4.21	2.26	11.74	3.03	4.98	0.448	0.672	0.320
240	3.18	2.28	7.94	2.66	4.82	0.346	0.499	0.229
240	1.81	2.32	3.99	1.81	3.21	0.275	0.407	0.183
240	4.27	2.26	13.83	2.19	2.98	0.539	0.897	0.436



TABLA No. 6

## CINETICA DE LA OXIDACION DE OXIDO DE ETILENO

## CATALIZADOR DE PLATA NO-IRRADIADO

TEMP. °C.	VELOCIDAD DE FLUJO O <sub>2</sub>	ML. / SEG. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	FRACCION MOL. ALIMENT. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O × 10 <sup>2</sup>	FRACCION MOL. PRO- DUCTO CO <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup>	CONC. O <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup>	CONCENTRACION EN PRODUCTO C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O × 10 <sup>2</sup>	VELOCIDAD DE CON- SUMO DE C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O × 10 <sup>2</sup>
280	15.88	0.93	5.52	2.44	2.07	1.762	14.33
280	15.88	0.93	5.42	2.44	2.07	1.761	13.16
280	15.88	1.16	6.80	2.34	2.06	2.305	13.80
280	15.88	0.77	4.36	1.88	2.08	1.405	11.92
280	15.88	0.75	4.50	2.48	2.08	1.338	12.46
280	18.83	0.65	3.42	1.75	2.11	1.048	10.29
280	16.94	1.47	7.98	2.30	2.03	2.800	17.67
280	16.94	0.96	8.48	2.56	2.01	2.960	19.25
280	16.94	0.83	4.40	2.16	2.08	1.360	10.83
280	16.94	0.73	4.07	1.57	2.09	1.343	9.86
280	16.94	0.75	4.24	1.79	2.08	1.370	10.89
260	15.88	0.75	4.50	1.26	2.18	1.586	6.56
260	15.88	0.75	4.50	1.53	2.16	1.530	7.12
260	15.88	0.90	5.56	1.78	2.14	1.832	7.42
260	15.88	0.80	4.80	1.67	2.15	1.625	6.95
260	16.94	1.08	5.99	1.80	2.13	2.083	7.95
260	16.94	0.97	5.36	1.32	2.14	1.921	7.56
260	16.94	0.56	3.18	0.92	2.19	1.112	5.24
240	15.02	0.86	5.41	0.56	2.24	2.102	4.21
240	14.91	1.12	6.92	0.84	2.23	2.660	5.01
240	14.91	1.03	6.45	0.79	2.23	2.442	4.53
240	17.23	0.91	5.10	0.73	2.25	1.958	3.88
240	17.23	0.19	6.56	0.59	2.23	2.570	5.43
240	17.23	0.80	4.50	0.59	2.21	1.729	4.16
240	15.88	0.77	4.65	0.75	2.25	1.751	3.87
240	15.88	0.60	3.64	0.07	2.28	1.354	3.66
240	16.40	0.49	2.90	0.04	2.31	1.096	3.31
240	17.23	0.75	4.21	0.07	2.27	1.570	3.61

TABLA 7  
 CINETICA DE LA OXIDACION DE OXIDO DE ETILENO  
 CATALIZADOR DE PLATA IRRADIADO

TEMP. °C	VELOCIDAD DE FLUJO O <sub>2</sub>	ML./SEG C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	FRAC. MOL ALI- MENT. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O X 10 <sup>2</sup>	FRAC. MOL PROD. CO <sub>2</sub> X 10 <sup>2</sup>	CONC. O <sub>2</sub> X 10 <sup>2</sup>	CONC. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O PRODUCTO X 10 <sup>3</sup>	VELOCIDA CONSUMO DE C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O X 10 <sup>4</sup>
280	16.92	0.70	3.97	1.400	2.09	1.321	9.16
280	16.92	1.80	9.60	3.390	1.96	3.240	18.50
280	14.91	1.75	10.50	3.160	1.94	3.550	21.25
280	15.39	0.51	3.15	1.22	2.11	1.041	8.11
280	16.92	0.46	2.64	1.12	2.13	0.854	7.21
280	16.92	0.30	1.74	0.80	2.15	0.550	5.16
280	16.92	0.91	5.04	2.06	2.10	1.641	10.89
260	16.92	0.80	4.50	1.259	2.16	1.586	6.11
260	14.91	1.01	6.34	1.873	2.12	2.219	8.12
260	14.91	1.36	8.36	2.153	2.07	2.980	9.49
260	16.92	1.00	5.58	1.609	2.14	1.956	7.60
260	16.92	0.86	4.83	1.469	2.15	1.680	6.94
260	16.92	1.01	5.63	1.392	2.14	2.040	7.50
260	16.92	0.53	2.98	0.629	2.21	1.092	5.04

TABLA No. 8

CONSTANTES PARA EL MECANISMO PROPUESTO

TEMP. °C.	MECANISMO	a	b	c	Razones para despreciarlas
270	4	37.280	-14761.78	2639.751	b debe ser +
260	4	43.474	383.83	34365.29	acceptable
240	4	68.446	2204.90	79068.22	acceptable
230	4	56.481	8057.40	-15655.49	b y c deben ser +
270	3	2870.02	402951.15	-13748520	c debe ser +
260	3	3365.19	-145627.09	-14719157	b y c deben ser +
240	3	4338.59	-273442.51	-11836470	b y c deben ser +
230	3	3850.54	-227147.32	-13104667	b y c deben ser +
270	2	.2244	1003.90	-32.901	c debe ser +
260	2	.1727	-208.17	383.50	b debe ser +
240	2	4.719	5930.0	-15352.14	c debe ser +
230	2	1.805	15143.98	-12513.72	c debe ser +
270	5	7.427	1949.67	-22516.40	c debe ser +
260	5	7.842	2833.06	-30828.39	c debe ser +
240	5	12.025	1946.69	-39990.20	c debe ser +
230	5	9.208	2378.55	-35612.88	c debe ser +
270	6	.6995	-26.631	1030.65	b debe ser +
260	6	.6997	238.663	-679.63	c debe ser +
240	6	1.382	370.495	7064.10	acceptable
230	6	2.166	462.619	779.78	acceptable

(continua Tabla No. 8)

TEMP. °	MECANISMO	a	b	c	Razones para despreciarlo
270	5'	1.133	321.45	-3772.40	c debe ser +
260	5'	1.062	35.985	-1367.34	c debe ser +
240	5'	1.841	280.11	-6166.66	c debe ser +
230	5'	1.375	373.27	-5283.36	c debe ser +
280	7	.008223	-15.2015	20.3661	b debe ser +
260	7	.01279	-37.0276	35.1437	b debe ser +
240	7				

TABLA No. 9

CONSTANTES PARA EL MECANISMO PROPUESTO

TEMP. °C	MECANISMO	a	b	c	Razones para rechazarlo
270	4	5.572	-3470.24		b debe ser +
260	4	10.329	-10814.25		b debe ser +
240	4	9.236	11792.29		Aceptable
230	4	6.409	4932.87		Aceptable
270	3	64.204	-264097.96		b debe ser +
260	3	74.495	-349126.64		b debe ser +
240	3	113.630	-430653.77		b debe ser +
230	3	94.451	442065.82		Aceptable
270	5	6.074	-33.409	-2100.84	b y c deben ser +
260	5	-4.009	33.595	-270.97	a y c deben ser +
240	5	9.787	-54.420	-2188.81	b y c deben ser +
230	5	14.570	-85.077	-3274.47	b y c deben ser +
270	6	.4083	-1.497	318.09	b debe ser +
260	6	.7088	-3.451	224.36	b debe ser +
240	6	.07514	.2274	1860.40	Aceptable

TABLA No. 10

CONSTANTES PARA LOS MECANISMOS PROPUESTOS

TEMP. °C.	MECANISMO	a	b	RAZONES PARA RECHAZARLO
270	5	1.077	- 1527.63	b debe ser +
260	5	1.059	- 1117.32	b debe ser +
240	5	1.378	- 373.58	b debe ser +
230	5	1.205	1275.34	Aceptable
270	6	.1843	343.79	Aceptable
260	6	.1933	250.12	Aceptable
240	6	.1104	1851.90	Aceptable
230	6	.2688	1190.71	Aceptable
280	7	.02658	5.03154	
260	7	.00660	23.321	

TABLA 11

DATOS EXPERIMENTALES Y EVALUACION DE LOS TERMINOS DEL DETERMINANTE (MECANISMO 6)

CORRIDA	TEMP. °C	GR.MOL/HR X 10 <sup>3</sup>	GR.MOL/HRGR CAT.	R EXPERIM.	R CALCULADA	$\delta$	$\delta^2 \times 10^{-4}$	% $\delta$
1	270	.000152	1.440	.2320	.2366	.004615	.213033	1.283
2	270	.000165	1.779	.2470	.2410	-.005915	.349885	-2.394
3	270	.000137	1.202	.2270	.2314	.004458	.198794	1.964
4	270	.000092	1.051	.2160	.2159	-.000012	.000001	-0.0056
5	270	.000054	1.013	.2190	.2166	-.002324	.054035	-1.0610
6	270	.000142	1.641	.2340	.2331	-.000822	.006763	-0.3514
1	260	.000079	1.050	.207	.2131	.006104	.372605	2.948
2	260	.000118	1.510	.223	.2285	-.000141	.000198	-0.063
3	260	.000124	1.399	.224	.2243	.000359	.001294	0.160
4	260	.000106	1.420	.225	.2198	-.005114	.264453	-2.285
5	260	.000072	0.973	.212	.2113	-.000646	.004182	-0.0305
6	260	.000074	0.964	.214	.2118	-.002146	.046073	-1.003
7	260	.000149	1.708	.229	.2306	.001612	.026012	0.704
1	240	.000120	0.448	.342	.3326	-.009323	.869321	-2.726
2	240	.000130	0.423	.350	.3511	.001195	.014286	.341
3	240	.060120	0.437	.345	.3326	-.012323	1.151874	-3.572
4	240	.000128	0.537	.307	.3474	-.040494	16.3955	13.189
5	240	.000140	0.541	.392	.3697	-.022285	4.9665	-5.685
6	240	.000175	0.500	.434	.4345	.000530	.002817	.1223
7	240	.000167	0.517	.418	.4197	.001715	.029433	.4104
1	230	.000061	0.4125	.331	.3214	.01045	1.0928	3.158
2	230	.000060	0.4220	.339	.3402	.001263	.01595	.372
3	230	.000069	0.5590	.358	.3509	-.007020	.4928	-1.961
4	230	.000083	0.5240	.380	.3676	-.01235	1.5253	-3.250
5	230	.000103	0.5960	.385	.3926	.007654	.5859	1.988

TABLA 12

CONSTANTES PARA EL MECANISMO PROPUESTO

TEMP. °C	MECANISMO	a	b	RAZONES PARA DESPRECIARLO
270	2	0.2485	215.424	Aceptable
260	2	0.1776	324.664	Aceptable
240	2	0.0953	653.367	Aceptable
230	2	0.0562	932.031	Aceptable
270	4	5.572	-3470.24	b debe ser +
260	4	10.329	-10814.25	b debe ser +
240	4	9.236	-11792.29	b debe ser +
230	4	6.409	-4932.81	b debe ser +
280	7	0.02658	-0.03154	b debe ser +
260	7	0.00669	23.321	Aceptable
240	7			



TABLA 13

DATOS EXPERIMENTALES Y EVALUACION DE LOS TERMINOS DEL DETERMINANTE (MECANISMO 2 )

CORRIDA	TEMP °C	GR. MOL/HS X 10 <sup>4</sup>	GR. MOL/HRGR CAT. X 10 <sup>3</sup>	R EXPERIM.	R CALCUL.	$\delta \times 10^{-3}$	$\delta^2 \times 10^{-6}$	% $\delta$
1	270	4.87	2.342	0.362	0.361	-0.8736	0.7633	-0.2241
2	270	5.99	2.774	0.375	0.373	-1.897	3.601	-0.506
3	270	4.14	2.022	0.323	0.347	24.308	590.088	7.525
4	270	3.70	1.591	0.310	0.305	-4.146	17.194	-1.330
5	270	3.44	1.579	0.307	0.307	0.695	0.484	0.226
6	270	3.66	2.478	0.370	0.351	-18.085	327.097	-4.888
1	260	3.69	1.541	0.268	0.297	29.179	851.45	10.88
2	260	5.25	2.200	0.332	0.338	6.889	47.464	2.075
3	260	4.86	2.120	0.341	0.345	4.306	18.544	1.262
4	260	4.94	2.035	0.366	0.326	-39.94	1595.55	-10.913
5	260	3.37	1.401	0.295	0.289	5.306	28.161	-1.790
6	260	3.34	1.401	0.295	0.291	-3.167	10.034	-1.073
7	260	5.89	2.587	0.364	0.372	8.04	64.696	2.209
1	240	2.93	0.8220	0.975	0.970	0.290	0.084	7.88
2	240	2.87	0.8173	0.985	0.960	-0.320	0.102	-4.46
3	240	2.96	0.7579	0.990	0.993	0.510	0.260	8.03
4	240	3.50	0.9386	1.114	1.130	-1.02	1.04	-18.05
5	240	3.44	0.9800	1.48	1.470	0.80	0.64	3.69
6	240	3.66	1.1441	1.62	1.610	-0.40	0.160	-6.35
7	240	3.63	1.1190	1.81	1.790	0.25	0.063	4.54
1	230	1.45	0.771	0.831	0.820	4.306	18.54	2.075
2	230	1.62	0.750	0.940	0.945	-1.897	3.601	-0.506
3	230	2.12	0.931	1.190	1.120	0.120	0.014	1.85
4	230	2.16	0.937	1.310	1.250	-0.30	0.090	-3.69
5	230	2.10	1.052	1.390	1.450	0.70	0.049	0.320

TABLA 14

CONSTANTES PARA EL MECANISMO PROPUESTO

CATALIZADOR IRRADIADO

TEMP.°C	MECA NISMO	a	b	c	d	RAZONES PARA DESPRECIARLO
270	2	3.0634	-19.0899	183.537	137.652	b debe ser +
260	2	4.1980	-26.5752	-1936.244	1631.872	b y c debe ser +
240	2	35.2820	-218.520	7719.802	-7500.281	b y d deben ser +
230	2	81.9030	-525.719	-192.569	2234.374	b y c deben ser +
260	3	-0.14262	-1926.60	1968.63		a y b deben ser +
240	3	107.150	-3594.601	-340817.7		b y c deben ser +
230	3	191.885	5825.13	-1242727.4		c debe ser +
270	6	0.63451	-2.8197	1.5159	82.062	b debe ser +
260	6	0.40605	-0.8885	46.401	-311.910	b y c deben ser +
230	6	1.6380	-8.2254	48.1605	23.492	b debe ser +
280	7	0.066712	-0.03764	-4.5425	3.3136	b y c deben ser +
260	7	0.001183	-0.00689	-0.3651	1.3698	b y c deben ser +
240	7	-0.002208	+0.145116	-0.1245	5.7524	c debe ser +

TABLA 15

CONSTANTES PARA EL MECANISMO PROPUESTO

CATALIZADOR IRRADIADO

TEMP. °C.	MECANIS MO	a	b	c	RAZONES PARA DESPRECIARLO
270	2	0.18602	49.772	319.675	Aceptable
260	2	0.14262	-1926.60	1968.63	b debe ser +
240	2	0.08736	-736.83	213.830	b debe ser +
230	2	0.0376	-2360.36	2346.62	b debe ser +
270	6	0.2653	49.630	-236.635	c debe ser +
260	6	0.3069	63.738	-298.360	c debe ser +
240	6	0.3358	89.699	-357.658	c debe ser +
230	6	0.3563	100.230	-420.708	c debe ser +
280	7	0.1140 E-02	-3.6470	3.1866	b debe ser +
260	7	0.1493 E-03	-0.3547	1.3840	b debe ser +
240	7	0.3711 E-03	-0.5365	5.3453	b debe ser +

TABLA 16  
 CONSTANTES PARA EL MECANISMO PROPUESTO  
 CATALIZADOR IRRADIADO

TEM °C	MECANISMO	a	b	Razones para desprec- ciararlo
270	6	0.20709	158.99	Aceptable
260	6	0.23882	344.34	Aceptable
240	6	0.24825	1184.81	Aceptable
230	6	0.29542	1814.83	Aceptable
280	7	-.4648 E-03	2.9252	a debe ser +
260	7	.2663 E-03	1.6658	Aceptable
240	7	-.3075 E-03	5.6593	a debe ser +

TABLA 17

DATOS EXPERIMENTALES Y EVALUACION DE LOS TERMINOS DEL DETERMINANTE

C3								
CORRIDA	TEMP. °C	GR. MOL/HS X 10 <sup>3</sup>	GR. MOL/HRGR CAT X 10 <sup>3</sup>	R EXPER.	R CALCUL	$\delta$	$\delta^2$	% $\delta$
1	270	0.127	1.003	0.226	0.227	.1287 E - 02	.1657 E-05	0.569
2	270	0.134	1.007	0.233	0.228	-.4899 E - 02	.2400 E-04	-2.100
3	270	0.187	1.740	0.241	0.236	-.4172 E - 02	.1741 E-04	-1.731
4	270	0.207	1.795	0.240	0.240	.6860 E - 03	.4706 E-10	-0.0028
5	270	0.225	1.799	0.242	0.242	.8687 E - 02	.7546 E-06	0.358
6	270	0.156	1.180	0.232	0.233	.1488 E - 02	.1488 E-05	0.641
7	270	0.133	1.040	0.226	0.231	.5421 E - 02	.2939 E-04	2.398
1	260	0.130	0.943	0.276	0.283	.7587 E - 02	.5756 E-04	2.749
2	260	0.127	0.971	0.294	0.282	-.1144 E - 01	.1310 E-03	-3.893
3	260	0.158	1.172	0.292	0.293	.1288 E - 02	.1509 E-05	0.420
4	260	0.110	0.916	0.280	0.276	-.8251 E - 04	.1088 E-04	-1.178
5	260	0.161	1.178	0.294	0.293	.6011 E - 02	.6809 E-08	-0.028
6	260	0.108	0.787	0.270	0.276	-.3299 E - 02	.3614 E-04	2.226
1	240	0.158	0.407	0.410	0.435	.2545 E - 01	.6479 E-03	6.208
2	240	0.176	0.439	0.452	0.450	.4782 E - 02	.2286 E-04	1.057
3	240	0.159	0.400	0.450	0.436	-.1335 E - 01	.1784 E-03	-2.968
4	240	0.123	0.332	0.402	0.393	-.8013 E - 02	.6420 E-04	-1.993
5	240	0.126	0.356	0.392	0.397	.5541 E - 02	.1464 E-08	1.413
6	240	0.121	0.359	0.392	0.391	-.3827 E - 03	.1180 E-04	-0.097
7	240	0.164	0.418	0.446	0.442	-.3435 E - 02	.1120 E-03	-0.770
8	240	0.174	0.420	0.465	0.454	-.1058 E - 01	.3070 E-04	-2.227
1	230	0.107	0.314	0.485	0.489	.4615 E - 02	.2129 E-04	0.951
2	230	0.109	0.295	0.497	0.493	-.3755 E - 02	.1410 E-04	-0.755
3	230	0.076	0.238	0.438	0.433	-.4644 E - 02	.2157 E-04	-1.060
4	230	0.084	0.243	0.441	0.447	.6873 E - 02	.4725 E-04	1.558
5	230	0.100	0.290	0.480	0.476	-.3088 E - 02	.9540 E-05	-0.643

TABLA 18  
 CONSTANTES PARA EL MECANISMO PROPUESTO  
 CATALIZADOR IRRADIADO

TEMP. °	MECANISMO	a	b	RAZONES PARA DESPRECIARLO
270	2	0.012728	6878.5	Acceptable
260	2	0.17866	1175.0	Acceptable
240	2	1.4182	751.0	Acceptable
230	2	0.3348	14180.0	Acceptable
280	7	-0.4648 E-03	2.9252	a debe ser +
260	7	-0.2663 E-03	1.6658	a debe ser +
240	7	-0.3075 E-03	5.6593	a debe ser +

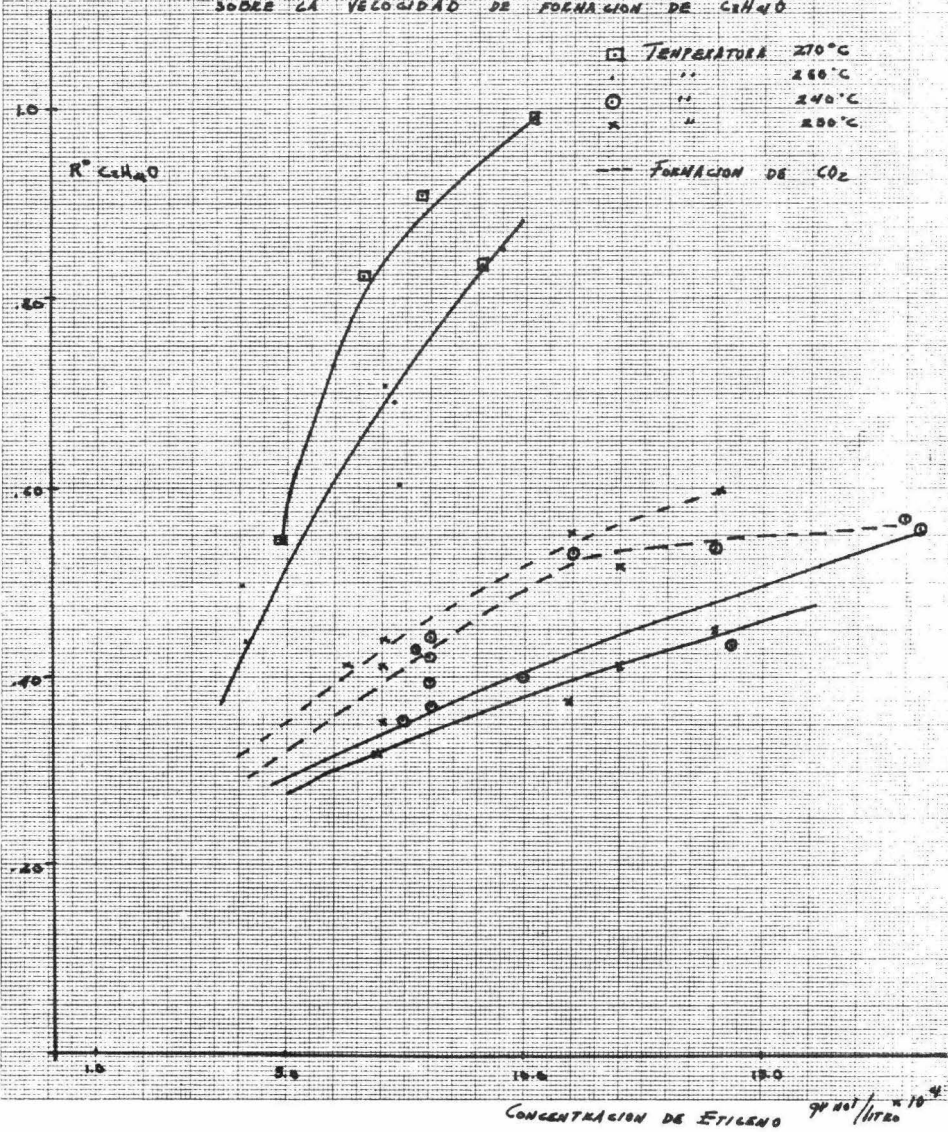
TABLA 19

DATOS EXPERIMENTALES Y EVALUACION DE LOS TERMINOS DEL DETERMINANTE.

CORRIDA	TEMP. °C	C5		GR CAT.	R EXPER.	R CALCUL.	$\delta$	$\delta^2$	% $\delta$
		GR. MOL/HS X 10 <sup>4</sup>	GR. MOL/HR X 10 <sup>3</sup>						
1	270	3.69	1.709		.305	.307	.2330 E-02	.5429 E-05	1.081
2	270	3.69	1.761		.301	.295	-.4852 E-02	.2355 E-04	-2.080
3	270	6.25	1.802		.401	.402	-.3831 E-03	.1468 E-06	-.1589
4	270	6.44	2.980		.392	.393	.7533 E-03	.5675 E-06	.3138
5	270	6.44	3.621		.400	.401	-.3300 E-03	.1089 E-06	-.1363
6	270	4.31	2.050		.328	.327	-.4519 E-03	.2042 E-06	-.1948
7	270	3.75	1.780		.331	.333	.2934 E-02	.8612 E-05	1.298
1	260	3.44	1.619		.562	.564	.2640 E-02	.6972 E-05	.956
2	260	3.66	1.651		.696	.690	-.6741 E-02	.4544 E-05	-2.29
3	260	4.40	2.036		.675	.678	.3000 E-02	.9003 E-04	1.027
4	260	3.28	1.558		.581	.579	-.1394 E-02	.1944 E-05	-.498
5	260	4.21	2.023		.682	.683	.1140 E-02	.1301 E-05	.388
6	260	3.01	1.360		.511	.512	.1353 E-02	.1832 E-05	.501
1	240	2.75	0.874		1.405	1.420	.5228 E-02	.2733 E-04	1.27
2	240	2.93	0.970		1.881	1.886	.5927 E-02	.3513 E-04	1.31
3	240	2.62	0.882		1.870	1.864	-.5642 E-02	.3183 E-04	-1.25
4	240	2.27	0.696		1.336	1.328	-.8157 E-02	.6654 E-04	-2.02
5	240	2.38	0.734		1.268	1.271	.2553 E-02	.6518 E-04	.651
6	240	2.41	0.726		1.302	1.305	.3345 E-02	.1111 E-04	.850
7	240	2.72	0.930		1.872	1.871	-.5055 E-03	.255 E-06	-.113
8	240	2.71	0.965		1.960	1.957	-.2738 E-02	.7497 E-05	-.588
1	230	2.01	0.651		2.40	2.45	.5747 E-02	.330 E-04	1.184
2	230	1.86	0.651		2.442	2.438	-.4046 E-02	.1637 E-04	-.814
3	230	1.54	0.462		1.812	1.812	.1962 E-04	.3851 E-09	.0044
4	230	1.64	0.497		1.812	1.812	.3288 E-02	.1081 E-06	.0745
5	230	1.74	0.594		2.332	2.330	-.2048 E-02	.4197 E-05	-.426

FIGURA 1

EFECCO DE LA CONCENTRACION DE ETILENO  
 SOBRE LA VELOCIDAD DE FORMACION DE  $C_2H_4O$





**CAPITULO VIII**

**BIBLIOGRAFIA**

## BIBLIOGRAFIA

1. MARTINEZ, E. AND CARBERRY J.J.  
Effects of Radiation on Heterogeneous Catalytic Selectivity  
During Ethylene Oxidation  
University of Notre Dame, Notre Dame, Ind. (1971)
2. EAKMAN JAMES M.  
Industrial and Eng. Chemistry Fund.  
8, 53 (1969)
3. LEFORT, T.E.  
French Patent 729, 952 (1931)  
To Societe Francaise de Catalyse Generale
4. TWIGG, G.H.  
Trans Faraday Soc.  
42, 284 (1946)
5. MURRAY, K.E.  
Australian J. Sc. Research  
34,933 (1950)  
CA 45, 6576 (1951)
6. ANDRIANOVA, J.I. & TODES, O.H.  
Journal Ploys Chem. (URSS)  
30, 552 (1956)

7. ORZECZOWSKI, A. & K.E. MAC. CORMACK  
Canadian Journal of Chemical  
32, 385, 415, 432, 443 (1954)
8. J.H. SMITH  
Chemical Engineering Kinetics, 2nd. Ed.  
Mc. Graw Hill- Kogakusha
9. KURILENKO, A.I. et al  
Zhuv. Fiz. Khim 32 No. 45, 1043 (1955)
10. BOLME, D.W.  
Ph. D. Thesis: Adsorption and the Catalytic Oxidation of Ethylene  
University of Wisconsin (1957)
11. PETER D. KLUGHERZ AND P. HARRIOT  
Aiche Journal Vol. 17 No. 4, 856 (1971)\*
12. MIKAMI, J.,; SHOICHI, S. & HARVO KOBAYASHI  
Journal of Catalysis 18, 265-270 (1970)\*
13. KENSON, R.E.; M. LAPKIN  
Journal of Physical Chemistry 74, 7, 1493 (1970)\*
14. METCALF. P.L.  
The kinetics of Silver Catalyzed Ethylene Oxidation  
Ph. D. Thesis. Cornell University Ithaca, New York (1971)
15. O.A. HOUGUEN AND K.M. WATSON  
Chemical Process Principles, vol. III

16. W.W. SMELTZER: L. TOLLEFSON & A. CAMBRON  
Canadian Journal Chemical  
34, 1046 (1956)
17. OSTROVSKI? V.E. & M.I. TEMKIN,  
Kinetic Catal. 7, 529 (1966)
18. A.W. CZADERNA  
The adsorption of Oxygen on Silver  
Journal of Physical Chemistry  
(1964), 68, 10, 2765
19. SANDLER, Y.L. & D.D. DURINGON  
Journal of Physical Chemistry  
69, 4201 (1965)
20. MARGOLIS, L. Ya. AND ROGINSKII, S.Z.  
" Problemy Kinetik i Kataliza "  
Vol. IX, p. 107, AKAD, Nauk. S.S.S.R. MOSKA, 1957
21. TRAPNELL, B.M.  
Proc. Royal Soc.  
Sec. A 218, 566 (1953)
22. L. YA. MARGOLIS  
Catalytic Oxidation of Hydrocarbons  
Advances in Catalysis 14, 429, 501 (1963)
23. A.E. MARCIENKOWSKY & J.M. BERTY  
Ethylene Adsorption on Oxygenated Silver - Evidence of two types -  
of Chemisorbed Oxygen - To be presented at V International Congress

on Catalysis.

August 21-25 (1972), Miami, Florida

24. TAYLOR, E.H.

Advances in Catalysis, 18, III (1968)

25. D.D. Mc. CRACKEN & W.S. DORN

Métodos Numéricos y Programación Fortran

LIMUSA- WILEY, S.A. (1966)