



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

59

DETERMINACION DE LA COMPOSICION OPTIMA DE
UN CATALIZADOR Fe/Mo PARA LA OXIDACION DE
METANOL A FORMALDEHIDO.

441

IRMA DE LA TORRE LOZANO

INGENIERIA QUIMICA

1976



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.

CLAS. Tesis
ADQ. 1976
FECHA _____
PROC _____

~~#~~ 415



QUIMICA

PRESIDENTE *Martin Hernandez Luna*

VOCAL *Gildardo Acosta Ruiz*

SECRETARIO *Jorge Ramirez Solis*

1er. SUPLENTE *Jose Luis Herce Vigil*

2do. SUPLENTE *Rodolfo Mora Vallejo*

Sitio donde se desarrolló el tema: *Laboratorio de Catálisis*
Departamento de Ingeniería Química
División de Estudios Superiores

Nombre completo y firma del sustentante: *Irma de la Torre Lozano*

Irma de la Torre

Nombre completo y firma del asesor del tema: *Gildardo Acosta Ruiz*

Gildardo Acosta Ruiz

Por esta realización
producto de tu lucha,
gracias Alicia.

Agradezco la participación en el presente trabajo a los compañeros: Gildardo Acosta Ruiz, Carlos Guzmán de las Casas, Jorge - Ramirez Solis, Martín Hernández Luna, Arturo Montiel Castro, Jesús González Rivera Agustín Lopez M. Canales, Juana Saldaña - Ramirez y Elías Sánchez Arvizu.

A todos mis compañeros de Catálisis mi agradecimiento y estimación por el apoyo y compañerismo que me brindaron durante la realización de este trabajo.

A los departamentos de Rayos X, de Cromatografía, así como al departamento de compras de la Facultad de Química, mi reconocimiento por sus servicios.

Mi reconocimiento más profundo al asesor del presente trabajo Gildardo Acosta Ruiz por su magnífica labor .

C O N T E N I D O

Lista de Tablas

Lista de Figuras

Nomenclatura

Resumen

Introducción

CAPITULO I. *Bases para el estudio de la composición óptima del catalizador Fe/Mo.*

1.1 Fase Activa y composición del catalizador Fe/Mo.

1.2 Mecanismo de reacción de la oxidación de Metanol a formaldehído.

1.3 Tratamiento térmico.

CAPITULO II. *Preparación del catalizador Fe/Mo.*

2.1 Método de preparación.

2.2 Método analítico.

2.3 Tratamiento térmico.

2.4 Caracterización de los catalizadores preparados.

CAPITULO III. *Trabajo Experimental.*

3.1 Descripción del Equipo.

3.2 Condiciones de Operación.

3.3 Método de Análisis.

3.4 Procedimiento de Cálculo.

3.5 Ejemplo de Cálculo.

CAPITULO IV. Resultados Experimentales.

4.1 Catalizador A

4.2 Catalizador B

4.3 Catalizador C

4.4 Catalizador D

4.5 Catalizador E

4.6 Catalizador G

4.7 Catalizador C*

4.8 Catalizador D*

4.9 Catalizador E*

CAPITULO V. Discusión de Resultados.

CAPITULO VI. Conclusiones y Recomendaciones.

Apéndices.

Bibliografía.

LISTA DE TABLAS

- I DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE PREPARACION
- II CANTIDAD DE REACTIVOS EN LA PREPARACION DE LOS SOLIDOS CATALICOS
- III FASES DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS
- IV AREAS SUPERFICIALES DE LOS CATALIZADORES Fe/Mo.
- V CALCULO DE LOS VALORES ESPACIO VELOCIDAD
- VI CALCULO DE LA FRACCION EN PESO DE METANOL VS. AREA
- VII CONDICIONES DEL CROMATOGRAFO
- VIII TIEMPO DE RETENCION DE LOS GASES ANALIZADOS
- IX FACTORES DE RESPUESTA
- X PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR A
- XI CONDICIONES DE TRABAJO DE LOS CATALIZADORES Fe/Mo
- XII CONVERSION OBTENIDA CON EL CATALIZADOR A
- XIII SELECTIVIDAD OBTENIDA CON EL CATALIZADOR A
- XIV PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR B
- XV CONVERSION OBTENIDA CON EL CATALIZADOR B
- XVI SELECTIVIDAD OBTENIDA CON EL CATALIZADOR B
- XVII PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR C
- XVIII CONVERSION OBTENIDA CON EL CATALIZADOR C
- XIX SELECTIVIDAD OBTENIDA CON EL CATALIZADOR C
- XX PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR D
- XXI CONVERSION OBTENIDA CON EL CATALIZADOR D
- XXII SELECTIVIDAD OBTENIDA CON EL CATALIZADOR D
- XXIII PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR E

XXIV	CONVERSION OBTENIDA CON EL CATALIZADOR E
XXV	SELECTIVIDAD OBTENIDA CON EL CATALIZADOR E
XXVI	PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR G
XXVII	CONVERSION OBTENIDA CON EL CATALIZADOR G
XXVIII	SELECTIVIDAD OBTENIDA CON EL CATALIZADOR G
XXIX	CONVERSION OBTENIDA CON EL CATALIZADOR C*
XXX	SELECTIVIDAD OBTENIDA CON EL CATALIZADOR C*
XXXI	CONVERSION OBTENIDA CON EL CATALIZADOR D*
XXXII	SELECTIVIDAD OBTENIDA CON EL CATALIZADOR D*
XXXIII	CONVERSION OBTENIDA CON EL CATALIZADOR E*
XXXIV	SELECTIVIDAD OBTENIDA CON EL CATALIZADOR E*

LISTA DE FIGURAS

- 1.- DIAGRAMA DE LA INSTALACION
- 2.- DIAGRAMA DEL REACTOR
- 3.- CROMATOGRAMA DEL CATALIZADOR D*
- 4.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR A
- 5.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR A
- 6.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR B
- 7.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR B
- 8.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR C
- 9.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR C
- 10.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR D
- 11.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR D
- 12.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR E
- 13.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR E
- 14.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR G
- 15.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR G
- 16.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR C*
- 17.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR C*
- 18.- CONVERSION VS. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR D*
- 19.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR D*
- 20.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR E*

- 21.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DEL CATALIZADOR E*
- 22.- CONVERSION ESPACIO VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES A, B, C, D, E, G.
- 23.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES A, B, C, D, E, G.
- 24.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES C*, D*, E*.
- 25.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES C*, D*, E*.
- 26.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES C, D, E, C*, D*, E*.
- 27.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES C, D, E, C*, D*, E*.

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

A_i	: Area del compuesto i , cm^2 .
at_i	: número de átomos del compuesto i
% at	: por ciento atómico
δ_i	: factor de respuesta del compuesto i
gr_i	: gramos del compuesto i
HMo	: heptamolibdato de amonio
M_i	: peso del compuesto i , gr.
N_{Avo}	: número de Avogadro, No. de átomos/mol.
N_i	: flujo del componente i , moles/hr.
P	: presión del sistema, mm Hg.
P_i°	: presión de vapor del compuesto i , mm Hg.
PM_i	: peso molecular del compuesto i
q_M	: gasto de metanol, ml/min.
q_a	: gasto de aire, ml/min.
R	: relación atómica de Mo/(Mo + Fe)
S	: selectividad
T_{prep}	: temperatura de preparación de las soluciones, °C.
T_{cop}	: temperatura de coprecipitación, °C.
T_{sat}	: temperatura del segundo saturador, °C.

- w_i : fracción en peso del compuesto i
- w_i^0 : fracción en peso inicial del compuesto i
- w : peso del catalizador, gr.
- w/F : espacio velocidad, gr cat/ gr mol/ hr
- X_M : Conversión de metanol
- X_F : Conversión de metanol a formaldehído
- y_i : fracción mol del compuesto i

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo consistió en la determinación de la composición óptima del catalizador Fe/Mo en función de la conversión y de la selectividad alcanzadas durante la oxidación del metanol a formaldehído.

La preparación del catalizador se basa en la coprecipitación - de sales de Hierro y Molibdeno. Todas las condiciones de la coprecipitación se mantuvieron constantes (temperatura, pH, velocidad de agitación, etc.), variándose únicamente la proporción de dichas - sales para obtener diferentes composiciones. Los catalizadores fueron analizados gravimétricamente.

A todos los catalizadores se les sometió a un tratamiento térmico de dos horas a 110°C y de seis horas a 330°C.

La reacción se efectuó en un reactor tubular integral a 270°C y a tres valores de espacio velocidad para cada catalizador. El -- análisis de los productos fue hecho por Cromatografía de gases. Se determinaron la actividad y la selectividad en función de su composición.

A los catalizadores que presentaron los mejores resultados se les sometió a otro tratamiento térmico durante tres horas a 400°C, para determinar el efecto de éste en la conversión y en la selectividad.

Del presente trabajo podemos concluir que a las condiciones de preparación empleadas, la óptima composición es de 80% en una relación atómica Mo / (Mo + Fe) con un tratamiento térmico a 440°C obteniéndose una conversión de 0.7644 y una selectividad de -- 0.9470.

INTRODUCCION

La síntesis de formaldehído se efectúa actualmente por los siguientes procesos industriales:

- 1) Oxidación directa de gases de hidrocarburos
- 2) A partir de eter dimetilico
- 3) Por oxidación de metanol.

De estos tres procesos, la oxidación de metanol es la más importante en la manufactura del formaldehído (1).

1) OBTENCION DE FORMALDEHIDO POR OXIDACION DIRECTA DE GASES DE HIDROCARBUROS.-

Los procesos de oxidación de hidrocarburos involucran la reacción controlada del gas hidrocarburo con aire. Los productos son condensados por medio de un enfriamiento repentino lavándolos con agua para obtener una solución cruda, la cual deberá ser refinada para separar el formaldehído de los otros productos.

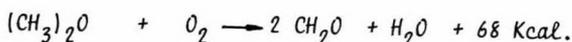
La variante dentro del proceso es la materia prima que se utiliza la cual puede ser metano, o bien, gases de hidrocarburos mayores, que son básicamente propano y butano.

2) OBTENCION DE FORMALDEHIDO A PARTIR DE ETTER DIMETILICO.-

Este proceso se desarrolló con el fin de aprovechar el eter dimetilico, el cual se obtiene como subproducto en la manufactura del metanol.

El proceso consiste en la oxidación del eter dimetilico, sucedien

dose la siguiente reacción:



3) OBTENCIÓN DEL FORMALDEHIDO POR OXIDACIÓN DE METANOL.-

Los procesos de oxidación de metanol constituyen la base de la producción de formaldehido; en este proceso se utilizan principalmente dos tipos de catalizadores: los metálicos como la plata, y los óxidos metálicos como el catalizador Fe/Mo.

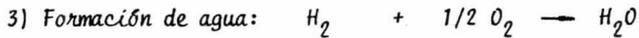
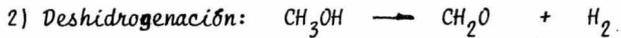
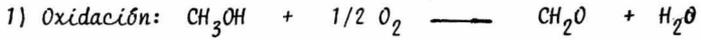
En forma general, podemos decir que estos procesos se llevan a cabo pasando una mezcla de vapores de metanol y aire caliente sobre un lecho catalítico fijo a presión atmosférica, absorbiéndose posteriormente en agua los gases de salida del reactor, para obtener una solución acuosa de formaldehido.

Al considerar todos los tipos de procesos de conversión de metanol, se debe evitar la flamabilidad de las mezclas de vapor de metanol y aire, con el fin de prevenir una explosión. Los límites de explosividad son de 6% a 37% en volumen de metanol (2).

Con catalizadores metálicos (plata) se utiliza una mezcla con exceso de metanol sobre aire, arriba del límite superior de explosividad, por lo que será necesario separar los productos de la reacción del metanol excedente.

En los procesos con óxidos metálicos (Fe/Mo) se utiliza una mezcla con exceso de aire sobre metanol, la cual generalmente está por debajo del límite inferior de explosividad.

En general, se puede decir que en un proceso de oxidación de metanol se llevan a cabo tres reacciones fundamentales (3) :



Con el catalizador de plata se suceden principalmente la primera y la tercera reacción, mientras con el catalizador Fe/Mo predomina solo la primera reacción.

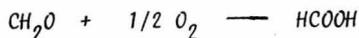
El catalizador de plata trabaja a temperaturas cercanas a -- 600°C, mientras que el catalizador Fe/Mo opera a una temperatura de 270 a 350°C, lográndose una mayor conversión y selectividad que con el de plata.

Las reacciones secundarias que se presentan en estos procesos provocan la destrucción del formaldehído:

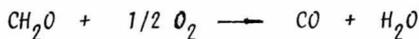
1) Descomposición térmica del Formaldehído



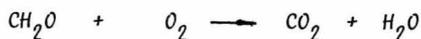
2) Oxidación parcial del Formaldehído



o bien,

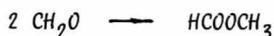


3) Oxidación total de Formaldehído



Bajo ciertas condiciones otras dos reacciones pueden llevarse a cabo:

1) Formación de Formiato de Metilo

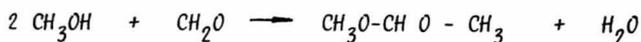


2) Hidrólisis del Formiato



Finalmente en medio acuoso puede sucederse la siguiente reacción

1) Formación de Metilal



La vida activa del catalizador Fe/Mo es considerablemente mayor que la del catalizador de plata, debido a que este último es mucho más sensible a la contaminación por las impurezas comunes en el metanol.

En México se produce el formaldehído únicamente por oxidación directa del metanol.

Los fabricantes de formaldehído en nuestro país son:

<i>compañía</i>	<i>toneladas/ año</i>
Adhesivos, S.A.	
Becco Ind., S.A.	
Catálisis, S.A.	7,500
Ind. Quím. Delgar, S.A.	3,500
Ind. Quím. Formex, S.A.	13,800
Industrias Resistol, S.A.	8,500
Ingsam, S.A.	1,000
Química Henkel, S.A.	3,500
<i>Total</i>	<i>33,300 ton/año</i>

A continuación se presenta la demanda esperada de formaldehído basada en un estudio económico realizado con anterioridad (38).

<i>Año</i>	<i>Demanda de formaldehído (ton)</i>	<i>Producción satisfecha con cat Fe/Mo</i>	<i>Cantidad de catalizador. (Ton).</i>
1976	49,000	34,300	14.30
1977	64,000	44,800	18.70
1978	71,000	49,700	20.70
1979	79,000	55,300	23.06
1980	89,000	62,300	26.00
1981	100,000	70,000	29.88
1982	110,000	77,000	32.00
1983	121,000	84,700	35.30

1984	130,000	91,000	38.00
1985	141,000	98,700	41.10

Se considera que de esta demanda, aproximadamente el 70% será satisfecha a través de formaldehído producido con el catalizador Fe/Mo. Si consideramos que actualmente todo el catalizador Fe/Mo se importa, en vista de la demanda del mismo, resulta indispensable el hacer un estudio sobre este catalizador con el fin de producirlo en México.

CAPITULO I

BASES PARA EL ESTUDIO DE LA COMPOSICION OPTIMA

DEL CATALIZADOR Fe / Mo

1.1 FASE ACTIVA Y COMPOSICION DEL CATALIZADOR Fe/Mo.

Uno de los primeros trabajos sobre el comportamiento catalítico de los óxidos de hierro y molibdeno, así como de su combinación en la oxidación de metanol para producir formaldehído, fue el realizado por Adkins & Peterson (4), quienes reportan una baja actividad del óxido de molibdeno (38% de metanol convertido) y una selectividad alta, indicando, que solo una reacción se llevaba a cabo.

Por otro lado, el óxido de hierro presentaba una alta actividad pero inducía a la formación de dióxido de carbono exclusivamente.

Encontraron que un catalizador preparado con cantidades atómicas iguales de hierro y molibdeno convertía un 90 % de metanol a formaldehído obteniéndose monóxido de carbono como único subproducto.

Existe un gran número de publicaciones a propósito de la posible reacción entre los óxidos de hierro y molibdeno cuando éstos son mezclados en la preparación del catalizador. Tamman (5) encontró que dicha reacción no se efectuaba, concluyendo que el catalizador así preparado es solo una mezcla de dichos óxidos; lo cual coincide con los trabajos realizados por otros investigadores (6).

Kosmanov (7) reporta que el óxido de molibdeno y el óxido de hierro reaccionan a temperaturas cercanas a 700°C y forman el molibdato férrico normal. A partir de sales de hierro y molibdeno otro investigador (8) preparó este mismo molibdato férrico normal.

Kolovertnov, Boreskov, et. al. (9) realizaron trabajos sobre la actividad específica del catalizador Fe/Mo en función de su composición, encontrando que las propiedades de la mezcla catalítica no son función lineal de las propiedades de sus componentes. Esto implica que durante la preparación del catalizador se formó un -- compuesto químico diferente a los óxidos de hierro y molibdeno, -- siendo este compuesto la parte activa del catalizador.

En estudios posteriores (10,11) estos mismos investigadores prepararon catalizadores con diferentes composiciones encontrando que todos presentaban una fase correspondiente al molibdato férrico normal, concluyendo que era éste el compuesto activo.

Dependiendo de la composición, los catalizadores presentaban además de la fase del molibdato férrico normal otra fase que en unos casos correspondía al óxido férrico y en otros al óxido de molibdeno.

El catalizador que dió los mejores resultados de conversión y de selectividad fue el de una relación Mo/Fe igual a 1.7 y que presentaba dos fases: molibdato férrico normal y óxido de molibdeno

Pernicone y Liberti (12, 13) estudiaron la relación entre la actividad catalítica y la estructura de un catalizador con una re-

lación Mo/Fe igual a 1.7. Encontraron que éste está constituido por un compuesto que tiene una deficiencia de hierro y por lo tanto, -- presenta un exceso de molibdeno con respecto a la cantidad estequiométrica del molibdato férrico normal, lo cual tiene un efecto promotor en el catalizador. Concluyeron que el compuesto activo no es el molibdato férrico normal, como afirmaban Kolovertov, Boreskov et al. (10,11), sino un compuesto similar no estequiométrico, al cual representaron por $\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Otros autores (14, 16, 17, 18, 26) apoyan esta teoría.

Peirs & Leroy (15) encontraron que el catalizador que estaba constituido unicamente por la fase activa, es decir, por molibdato férrico presentaba menor actividad y selectividad que aquel que tenía un exceso de molibdeno con respecto a la cantidad estequiométrica.

La óptima actividad específica la presentaba un catalizador con una relación atómica Mo / (Mo + Fe) igual a 75%, el cual presentaba dos fases: una de molibdato férrico y otra de óxido de molibdeno. Se observó además una desaparición de la fase correspondiente al óxido de molibdeno con respecto al tiempo de reacción, sin que disminuyera la actividad del catalizador.

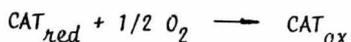
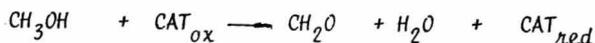
Sin embargo, si la fase del óxido de molibdeno no interviene directamente en la actividad del sólido, un catalizador constituido unicamente por molibdato férrico debiera presentar una actividad mayor que el sólido constituido por dos fases. El que esto no suceda puede deberse a que el óxido de molibdeno induce a una mayor dispersión de la fase activa.

El hecho de que las composiciones reportadas como óptimas por los distintos autores no sean las mismas, puede deberse a las variantes que existen entre los métodos de preparación empleados, pero podemos concluir que es necesario que este sólido catalítico -- contenga un exceso de molibdeno con respecto al necesario para la formación del molibdato férrico con el fin de que nos reporte una actividad y selectividad óptimas.

La formación de las fases así como la distribución de las mismas se obtendrán dependiendo del tratamiento térmico a que sea sometido el catalizador. Este aspecto será tratado en el tercer inciso de este mismo capítulo.

1.2 MECANISMO DE REACCION DE LA OXIDACION DE METANOL A FORMALDEHIDO CON CATALIZADOR Fe/Mo.

Con respecto al mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la oxidación del metanol a formaldehido con catalizador Fe/Mo, casi todos los autores [12, 19, 20,21,23] coinciden en que es el oxígeno del catalizador el que participa en el proceso catalítico y que el catalizador es regenerado o reoxidado por el oxígeno de la corriente de aire-metanol. De acuerdo con lo anterior, los dos estados fundamentales de este mecanismo serían los siguientes:



Con respecto a la energía de activación los valores reportados (18,19,22,23,27) fluctúan entre 19 y 25 Kcal. Este valor es -- prácticamente el mismo que el determinado en el catalizador de óxido de molibdeno. Debido a esta similitud, Perriconne & Lazzerin (24) consideran que tanto el mecanismo de reacción así como el paso controlante (la desorción de los productos de reacción), debieran ser los mismos para los dos catalizadores.

Como la energía de activación es la misma para ambos catalizadores, sería correcto excluir la posibilidad de que los iones Fe^{3+} tuvieran un efecto acelerador en el paso controlante. La presencia de los iones Fe^{3+} incrementaría el factor preexponencial de Arrhenius, el cual, en el caso de reacciones en superficies sólidas, se incrementa con la concentración de centros activos. Una posibilidad para explicar este comportamiento es que la presencia de los iones Fe^{3+} incrementa la concentración de centros de adsorción de metanol existentes.

En cuanto a los órdenes de reacción, existe cierta discrepancia: Dente y Poppi (22) afirman que el orden de la reacción varía dependiendo del rango de temperatura en el cual ésta se efectúe, reportando para temperaturas menores o iguales a 300°C un orden de reacción de 0.5 para el oxígeno y para el metanol, coincidiendo con los reportado por Popov et. al. (28).

Jiru y otros autores (18, 20, 27) afirman que se trata de una reacción de primer orden con respecto a ambos reactivos. Otros autores (14, 23) reportan orden cero para ambos y algunos más (10, 15) un orden cero para el oxígeno y primer orden para el metanol. Actualmente se siguen haciendo estudios sobre la cinética de la reacción (31), de los cuales se esperan resultados definitivamente concluyentes.

1.3 TRATAMIENTO TERMICO

Antes de llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol a formaldehído, los catalizadores son activados térmicamente.

Estos tratamientos térmicos varían en los trabajos mencionados anteriormente (4, 9, 10, 12, 14, 15) tanto en temperatura como en la duración del mismo. De una forma general, podemos decir que estos valores fluctúan entre $300 - 600^{\circ}\text{C}$ y entre tres y seis horas.

En todos los casos se reporta la formación de fases de molibdato férrico, óxido de molibdeno y óxido férrico, dependiendo de la composición del sólido catalítico.

Un aspecto importante es la determinación de los cambios en las propiedades fisicoquímicas del catalizador Fe/Mo durante los tratamientos térmicos a temperaturas elevadas.

Wanke y Aruanno (29) y (30) encontraron que estos tratamientos a temperaturas elevadas producen un crecimiento y una segregación de los cristales del molibdato férrico y del óxido de molibdeno, con una disminución del área específica. Explican los cambios de la actividad del catalizador en función de un empobrecimiento de molibdeno en la fase del molibdato férrico.

La importancia en este punto estriba en que una vez que el catalizador se ha estabilizado, es decir, ha alcanzado un nivel de actividad constante, permanece en esta condición durante varias semanas, después de las cuales empieza a decaer.

Dado que en un proceso industrial es necesario mantener cierto nivel de conversión, el decaimiento de la actividad del catalizador se contrarresta con un aumento progresivo de la temperatura del reactor, por lo que mediante variaciones en las condiciones de operación se optimiza el tiempo de vida activa del catalizador.

Aun cuando el número de publicaciones de los trabajos realizados sobre el catalizador Fe/Mo es muy amplio, existen serias discrepancias que no nos permiten establecer con certeza cual es el componente activo del catalizador, así como cual es la composición y la relación de fases óptimas, ya que éstos son función de las condiciones de preparación y del tratamiento térmico.

Por lo tanto, si lo que pretendemos es preparar un catalizador que sea utilizado industrialmente, tendremos que determinar cual es la composición que nos ofrezca mayor conversión así como el tratamiento térmico mas adecuado, de tal forma que la estructura del catalizador, es decir, la relación de fases y su distribución nos ofrezca la máxima actividad y selectividad, siendo éstos los puntos a desarrollar en el presente trabajo.

CAPITULO I I

PREPARACION DEL CATALIZADOR Fe / Mo

1.1 METODO DE PREPARACION

Se realizó una revisión bibliográfica desde 1950 a la fecha sobre los métodos de preparación de este catalizador, seleccionando aquel que tuviese posibilidad de utilizarse a nivel industrial en base a las condiciones de preparación, a los reactivos empleados y a la posibilidad de obtener una alta eficiencia en términos del porcentaje de reactivos utilizados que pasen a formar parte del sólido catalítico.

El método de preparación seleccionado consiste en la coprecipitación de óxidos de hierro y molibdeno a partir de soluciones de cloruro férrico y heptamolibdato de amonio.

Se hizo una primera evaluación de los distintos parámetros involucrados durante la preparación. Una vez seleccionadas las mejores condiciones de coprecipitación, éstas se mantuvieron constantes con excepción de la cantidad de reactivos, la cual se varió para obtener los catalizadores dentro del rango de composición deseado. La selección de este rango se basa en los resultados reportados en la literatura (10, 14, 15) que presentan la máxima actividad y selectividad del catalizador Fe/Mo con respecto a la conversión de metanol a formaldehído. Este rango corresponde a valores de composición de $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Fe})$ ente 0.70 y 0.90.

El procedimiento de preparación se describe a continuación:

a) Preparar solución A.

Disolver 20 gr. de cloruro férrico en un litro de agua ajustando a pH ácido con ácido clorhídrico concentrado.

b) Preparar solución B.

Disolver 42 gr de heptamolibdato de amonio en un litro de agua ajustando a pH ácido con ácido clorhídrico concentrado.

c) La solución B se adiciona lentamente a la solución A (aproximadamente 5 ml por minuto) manteniendo el pH menor a 1.5

d) Dejar reposar el coprecipitado durante 12 - 14 hrs.

e) Decantar y Filtrar

f) Lavar con agua destilada

g) Secar 2 horas a 110°C

Durante la primera evaluación del método se prepararon tres sólidos utilizando la misma cantidad de reactivos en cada caso, variando únicamente las temperaturas de preparación de las soluciones y las de coprecipitación.

La composición esperada en los tres casos fue de 78.21 %, calculada de la siguiente forma:

$$PM_{FeCl_3} = 270.21$$

$$PM_{Fe} = 55.847$$

$$\text{gr Fe} = \frac{270.21 \times 5}{55.847} = 0.9677$$

$$\text{at Fe} = 1.043 \times 10^{22}$$

$$PM_{HMo} = 1181.6058$$

$$PM_{Mo_7} = 671.58$$

$$\text{gr Mo} = \frac{671.58 \times 10.5}{1181.6058} = 5.9678$$

$$\text{at Mo} = 3.7446 \times 10^{22}$$

$$\frac{\text{at Mo}}{\text{at Mo} + \text{at Fe}} = 0.7821$$

$$\% \text{ at} = 0.7821 \times 100 = 78.21$$

Las composiciones obtenidas a cada condición de preparación de las soluciones y de coprecipitación se muestran en la Tabla 1.

	T°C prep	T°C cop	gr Fe	at Fe	gr Mo	at Mo	%at
1)	20°C	20°C	0.5103	5.50×10^{21}	2.0792	1.3046×10^{22}	70.34
2)	90 °C	90°C	0.5779	6.229×10^{21}	2.9914	1.877×10^{22}	75.08
3)	16°C	16°C	0.5688	6.1311×10^{21}	2.2653	1.4214×10^{22}	69.87

Se seleccionaron las temperaturas del segundo inciso por ser a las que se obtenía el mayor porcentaje de reactivos en el sólido.

Se prepararon seis catalizadores manteniendo fija la cantidad de cloruro férrico y variando la cantidad del heptamolibdato de amonio con el fin de obtener composiciones entre 0.70 y 0.90 de la relación atómica Mo/(Mo + Fe), se tomó en cuenta el porcentaje de error entre la composición esperada y la obtenida.

Las cantidades de heptamolibdato de amonio a utilizar en cada catalizador se calcularon de la siguiente forma:

$$1.1.1) \quad \frac{\text{at Mo}}{\text{at Mo} + \text{at Fe}} = R$$

$$1.1.2) \quad \text{at Mo} = \frac{(R) (\text{at Mo})}{1 - R}$$

si por cada molécula de heptamolibdato de amonio tenemos 7 átomos de molibdeno,

$$\text{gr Mo} = M_{\text{HMo}} \times \frac{PM_{\text{Mo}}}{PM_{\text{HMo}}} \times 7$$

expresado en átomos se tiene que:

$$\text{at Mo} = \frac{(\text{gr Mo}) (N_{\text{Avo}})}{PM_{\text{Mo}}} = \frac{(M_{\text{HMo}}) (PM_{\text{Mo}}) (7) N_{\text{Avo}}}{PM_{\text{HMo}} PM_{\text{Mo}}}$$

$$1.1.3) \quad \text{at Mo} = \frac{M_{\text{HMo}} \times 7 N_{\text{Avo}}}{PM_{\text{HMo}}}$$

$$1.1.4) \quad at \text{ Fe} = \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{PM_{\text{FeCl}_3}} N_{\text{Avo}}$$

sustituyendo la ecuación 1.1.4) en la ecuación 1.1.1)

$$1.1.5) \quad at \text{ Mo} = \frac{(R) (M_{\text{FeCl}_3} / PM_{\text{FeCl}_3}) N_{\text{Avo}}}{1 - R}$$

igualando la ecuación 1.1.3) con la ecuación 1.1.5)

$$\frac{M_{\text{HMo}} (7)}{PM_{\text{HMo}}} N_{\text{Avo}} = \frac{R (M_{\text{FeCl}_3} / PM_{\text{FeCl}_3}) N_{\text{Avo}}}{(1 - R)}$$

despejando M_{HMo} ,

$$M_{\text{HMo}} = \frac{(R) (M_{\text{FeCl}_3}) (PM_{\text{HMo}})}{(1 - R) (7) (PM_{\text{FeCl}_3})}$$

TABLA 2.- CANTIDADES DE REACTIVOS EN LA PREPARACIÓN DE LOS
SOLIDOS CATALITICOS.

Catalizador	gr FeCl_3	gr HMo	R
A	20 gr	33.5791	73 %
B	20 gr	38.4960	75 %
C	20 gr	44.5388	78 %
D	20 gr	52.2500	81 %
E	20 gr	62.3520	83 %
G	20 gr	66.2490	88 %

2.2 METODO ANALITICO

La determinación de la composición se hizo por medio de análisis gravimétrico (32) tanto para el hierro como para el molibdeno por ser el que ofrecía mayor facilidad para separar ambos elementos, ya que existe interferencia de uno con respecto al otro si se analizan conjuntamente (33).

El método consiste en disolver la muestra en ácido clorhídrico (6M), y precipitar el Fe presente con hidróxido de amonio y separarlo de la solución por filtración.

En la solución queda contenido el molibdeno el cual es precipitado con una solución al 4 % de acetato de Plomo en medio ácido y se separa por filtración.

Ambos precipitados se calcinan para obtener el hierro como óxido férrico y el molibdeno como molibdato de plomo.

Para determinar el porcentaje de error del método gravimétrico, se analizaron muestras de composición conocida de mezclas de óxido de hierro y molibdeno con relación de 0,5, 0,7, 0,75, 0,8 y 0,9, encontrándose un error máximo de 1.2 % para el hierro y de 1.9 % para el molibdeno.

Se tomaron tres muestras de cada catalizador y se analizaron por separado con el fin de que los resultados fueran confiables.

Se analizó también el catalizador que se utiliza industrialmente y se encontró que tiene una composición de 86.62 %.

Con el fin de determinar el porcentaje de sólidos que no reaccionaban durante la coprecipitación se llevó el agua de filtrado del catalizador B a sequedad, obteniéndose 11.6241 gr de sólidos, los que se analizaron utilizando nuevamente el mismo

método gravimétrico encontrando 0.0544 gr de Fe_2O_3 que corresponden a 1.3% del total de hierro y no se encontraron rastros de molibdeno, corroborando así la eficiencia del método de preparación.

2.3 TRATAMIENTO TERMICO

Una vez preparados los catalizadores A, B, C, D, E, G, se les sometió a un mismo tratamiento térmico a $330^{\circ}C$ durante seis horas.

Posteriormente, a los catalizadores que presentaron la mejor actividad y selectividad se les dió un nuevo tratamiento térmico de tres horas a $440^{\circ}C$ con el fin de determinar el efecto de dicho tratamiento en la reacción de oxidación de metanol a formaldehído.

Ambos tratamientos se hicieron en una mufla marca Thermolyne tipo 1500 que presentó una gran estabilidad en el control de temperatura.

2.4 CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

La composición de fases de los catalizadores preparados fue determinada por Rayos X. De acuerdo a la composición los catalizadores presentaron las siguientes fases:

TABLA III. FASES DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

Catalizador	composición (R)	Fases
A	72.5	MoO_3 , $Fe_2(MoO_4)_3$
B	74.76	MoO_3 , $Fe_2(MoO_4)_3$
C	77.71	MoO_3 , $Fe_2(MoO_4)_3$

D	80.21	$\text{MoO}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
E	82.65	$\text{MoO}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
G	87.12	$\text{MoO}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
C*	77.71	$\text{MoO}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
D*	80.21	$\text{MoO}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
E*	82.65	$\text{MoO}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

En la muestra D el MoO_3 se encuentra en forma hexagonal y en la muestra E en forma ortorrómbica.

El area superficial de los catalizadores preparados fueron determinadas por el método clásico de S. Brunauer, P.H. Emmet & E. Teller (BET) en un aparato de vidrio mediante la adsorción física de nitrógeno. Los resultados se reportan en la tabla IV.

TABLA IV. AREAS SUPERFICIALES DE LOS CATALIZADORES

Area Superficial Catalizador	Area Superficial m^2/gr	coeficiente de correlación
A	5.0000	0.96258
B	7.24772	0.9747
C	4,1215	0.98233
D	6.9400	0.99853
E	2.96	0.98096

G	3.38	0.98983
C*	5.20	0.94744
D*	3.33	0.87800
E*	6.24	0.93557

CAPITULO III

TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO

La instalación que se utilizó para determinar la actividad y la selectividad de los catalizadores preparados durante la oxidación de metanol a formaldehído se muestra en la Fig. 1.

Sistema de Flujo de reactivos.-

El metanol es arrastrado por medio del aire que proviene de un cilindro que contiene una válvula reguladora de presión para la salida del gas. La presión en el cilindro y la presión de salida pueden ser leídas en los manómetros que se encuentran junto a la válvula.

Este aire fluye por medio de mangueras de plástico tygon de 1/4" hasta dos trampas de sílica gel con el fin de quitarle toda el agua que pueda traer, ya que ésta tiene un efecto inhibitor muy fuerte en la reacción de oxidación del metanol (24).

El gasto de aire se regula por medio de un rotámetro marca Fischer & Porter con flotador de acero inoxidable de 1/8", el cual fue calibrado por la rapidez de desplazamiento de burbujas en un tubo de vidrio de volumen conocido, (apéndice 1).

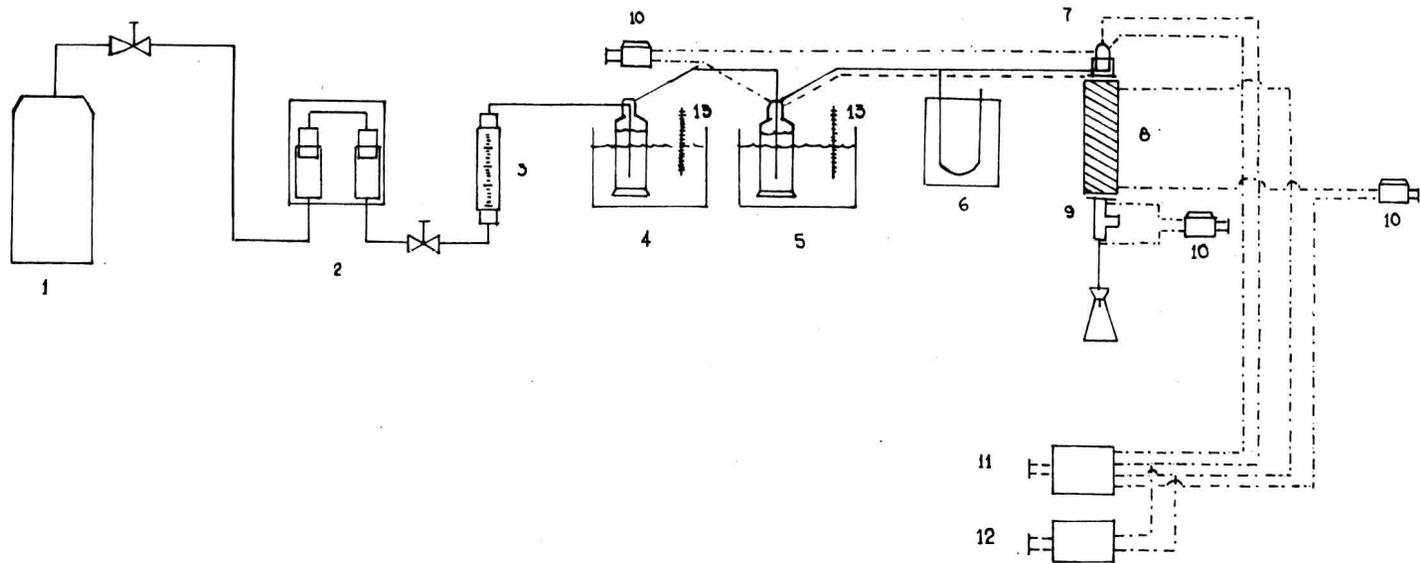


FIGURA 1. DIAGRAMA DE LA INSTALACION

FIGURA 1

diagrama de la instalación

- 1.- Cilindro de aire
- 2.- Trampas de sílica gel
- 3.- Rotámetro
- 4.- Primer saturador
- 5.- Segundo saturador
- 6.- Manómetro de mercurio
- 7.- Termopar
- 8.- Reactor
- 9.- Toma de muestra
- 10.- Reóstatos
- 11.- Control de temperatura
- 12.- Registro de temperatura
- 13.- Termómetro

-.-.-.-.-. Red eléctrica
----- resistencia eléctrica

Saturadores .-

El aire que sale del rotámetro llega a los saturadores a través de una manguera de plástico tygon de 1/4". Los saturadores se encuentran conectados en serie, el primero a temperatura ambiente (18°C aproximadamente) y el segundo a 3.5°C; a esta temperatura la presión de vapor del metanol es de 35.1 mm Hg. Aplicando la Ley de Raoult se tiene que la fracción mol del metanol es igual a su presión de vapor dividida por la presión total, siendo el valor obtenido de 0.06.

De la salida del 2o. saturador los reactivos fluyen a través de una tubería de acero inoxidable de 1/4 " hasta la entrada del reactor. A mitad de esta línea se encuentra un manómetro de mercurio para medir la presión en el sistema.

La saturación se comprobó haciendo pasar metanol por el reactor a temperatura ambiente, sin catalizador, condensándolo a la salida, encontrando que la cantidad de metanol era de 2.7189 gr que correspondía a un 99.6% del valor esperado.

Reactor.-

Para llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol a formaldehído se utilizó un reactor de tipo tubular integral, fabricado con vidrio pyrex, con una longitud de 35 cm y un diámetro interno de 1 cm. (Fig. 2.).

El registro de la temperatura de reacción se efectúa en un indicador digital que conectado a un sistema de control permite regular la temperatura de calentamiento. Un termopar de hierro/constantan colocado dentro de un termopozo en contacto con el lecho, actúa como sensor para efectuar dicho control.

A la salida del reactor se encuentra una toma de muestra la cual se calienta con el fin de evitar la condensación de los gases.

FIGURA 2. DIAGRAMA DEL REACTOR

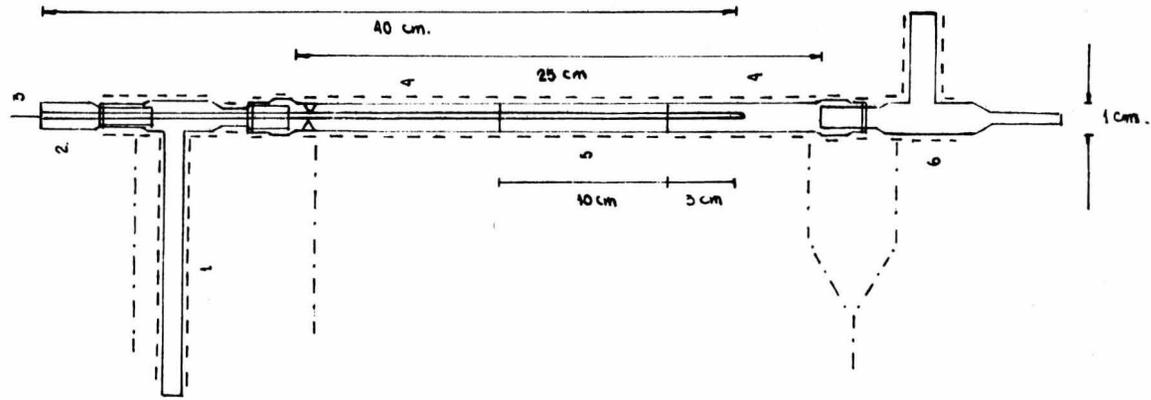


FIGURA 2

d i a g r a m a d e l r e a t o r

- 1.- *Entrada al reactor*
- 2.- *Termopozo*
- 3.- *Termopar*
- 4.- *Empaque con cuarzo*
- 5.- *Lecho catalítico*
- 6.- *Toma de muestra*

Todo el sistema de calentamiento desde la salida del 2o. saturador hasta la toma de la muestra es a base de resistencias eléctricas controladas por reóstatos. (Fig. 1.)

3.2 PROCEDIMIENTO DE OPERACION DEL EQUIPO

Se carga el reactor con cristales de cuarzo hasta una distancia de 10 cm a partir de la entrada, esta sección sirve como zona de precalentamiento. A continuación se empaqueta el catalizador diluido con el mismo material inerte distribuyendo 0.4 gr de catalizador en 10 cm de Longitud y por último se tiene otra zona de 5 cm con cristales de cuarzo.

Con el fin de lograr la isothermicidad del reactor, se determina el perfil de temperatura en el lecho catalítico y se hacen los arreglos necesarios de la resistencia que produce el calentamiento. La determinación del perfil se hace midiendo la temperatura a cada centímetro a lo largo del lecho catalítico.

Se hicieron corridas en blanco con el fin de verificar si ocurriría una reacción de tipo homogénea; se analizaron los gases de salida del reactor por cromatografía de gases y no se detectó producción de formaldehído ni descomposición de metanol.

Una vez que el reactor se encontraba isotérmico y el segundo saturador a 3,5°C, se comienza a pasar aire regulando el flujo con el rotámetro. En estas condiciones se trabaja durante 24 horas para lograr la estabilización del catalizador antes de empezar a hacer las

determinaciones de conversión y selectividad.

Durante el período de estabilización se analizaron los gases de salida del reactor a intervalos de dos horas, hasta que la composición de los mismos permaneciera constante. Se determinó así que el catalizador se estabilizaba en 24 horas de tiempo de reacción.

Con el fin de eliminar las resistencias externas a la transferencia de masa y de calor, se efectuaron corridas de prueba a un cierto valor de espacio velocidad y se determinó la conversión de metanol a formaldehído. Se varió la masa de catalizador utilizada y se ajustó el flujo de reactivos de tal manera que siempre se hicieran las determinaciones de conversión con el mismo valor de espacio velocidad.

Se encontró que para el rango de valores de espacio velocidad a utilizar en los experimentos, con 0.4 gr de catalizador se eliminaban las resistencias a la transferencia de masa y calor.

Al no tener resistencias externas y tomando en cuenta el tamaño de la pastilla (0.4 - 0.8 mm) y el área superficial de los catalizadores (menor a $8 \text{ m}^2/\text{gr}$) podemos decir que las resistencias internas son despreciables.

Se trabajaron tres valores de espacio velocidad con cada catalizador, $W/F = 6.85$, $W/F = 10.18$ y $W/F = 19.42 \text{ gr cat}/(\text{gr mole}/\text{hr})$. Los valores de W/F se calcularon suponiendo comportamiento de gas ideal y corrigiendo los valores de flujo de gas a las condiciones de 760 mm Hg y 18°C , mediante las siguientes ecuaciones:

La fracción mol de metanol está dada por la siguiente ecuación:

$$y_M = \frac{P_M^o}{P}$$

El flujo de alimentación de metanol es: $q_M = q_T y_M$

si $q_T = q_a + q_M$

$$q_M = (q_M + q_a) y_M$$

$$q_M (1 - y_M) = q_a y_M$$

$$3.3.3) \quad q_M = \frac{(q_a) (y_M)}{1 - y_M}$$

si suponemos comportamiento de gas ideal,

$$PV = NRT$$

despejando N,

$$N = \frac{PV}{RT}$$

$$3.3.4) \quad V_M = q_M y_M$$

$$3.3.5) \quad N_M = \frac{P q_M y_M}{RT}$$

TABLA V.- CALCULO DE LOS VALORES ESPACIO VELOCIDAD

Lectura	P_s	q_a	q_m	y_a	y_m	N_m	w	w/F
3	588	167.32	10.617	0.9403	0.0597	0.0206	0.4	19.42
4	590	318.47	20.148	0.9405	0.0595	0.0393	0.4	10.18
5	592	473.19	29.830	0.9407	0.0593	0.0584	0.4	6.85

Se hicieron corridas sin catalizador a 270°C para obtener una gráfica

de area del cromatograma contra la fracción en peso de metanol alimentado; diferentes fracciones en peso de metanol se obtuvieron variando la temperatura del segundo saturador. Los resultados se muestran en la tabla VI y la gráfica resultante en el apéndice 2.

TABLA VI. CALCULO DE LA FRACCION EN PESO DE METANOL VS. AREA

P_s	T_{sat}	P^o	q_a	y_m	q_m	N_m	N_a	w_m	Area
590	0°C	28.5	318.47	0.0508	17.0441	0.033	0.6213	0.0558	5.7
590	3.5	35.1	318.47	0.0619	21.0141	0.041	0.6313	0.0679	6.97
590	5.0	40.0	318.47	0.0678	23.1626	0.045	0.6213	0.0743	7.60
590	8.0	48.5	318.47	0.0822	28.5228	0.056	0.6213	0.0899	9.15

3.3 METODO DE ANALISIS

El análisis de los gases de salida del reactor se efectuó por medio de un cromatógrafo de gases marca GOWMAC 550, el cual trabaja con celda de conductividad térmica. Se utilizó Helio como gas de arrastre.

Las condiciones de operación del cromatógrafo se reportan en la tabla VII.

TABLA VII. CONDICIONES DEL CROMATOGRAFO

Temperatura de la columna	115°C
Temperatura Detector	155°C
Temperatura del inyector	140°C

Corriente	170 mA
Gasto de Helio	0.22 ml/sej
Atenuación	32
Velocidad de la carta	0.2 in/min

Para sacar la muestra de la toma a la salida del reactor y hacer la inyección al cromatógrafo se utilizó una jeringa de gases marca glenco No. 19925 -5 de 5ml, ésta se calentó con resistencia eléctrica para evitar la condensación de los gases.

Se seleccionó una columna tipo Porapak N de 1/8" de diámetro y 8 ft. de longitud, en base a que es la que ofrece mayor separación de las mezclas de metanol, agua y formaldehído (34).

Los tiempos de retención de los compuestos analizados, bajo las condiciones del cromatógrafo antes mencionadas se muestran en la tabla VIII.

TABLA VIII. TIEMPO DE RETENCIÓN DE LOS GASES ANALIZADOS

COMPUESTO	Tiempo de Retención
AIRE	4' 15"
FORMALDEHIDO	6' 35"
AGUA	11' 03"
METANOL	16' 24"

En la Fig. 3 se muestra un cromatograma de los gases de salida del reactor obtenido con el catalizador D*.

El cálculo de la composición de las muestras inyectadas al cromatógrafo se realizó integrando los picos por triangulación y corri-



GOW-MAC INSTRUMENT CO.

MADISON, N.J.

WHEN REORDERING, SPECIFY CHART NO. 141-125

F

giendo el area medida con los factores de respuesta correspondientes a cada compuesto, Estos se indican en la tabla IX.

TABLA IX. FACTORES DE RESPUESTA

Compuesto	Factor de Respuesta
Metanol	0.55
Agua	0.58
Formaldehido	0.65

Los factores de respuesta del agua y del metanol se encuentran reportados en la literatura (35). El factor de respuesta del formaldehido se determinó inyectando al cromatógrafo una solución de formalina e integrando los picos por triangulación, utilizando la siguiente ecuación,

$$w_F = \frac{A_F \delta_F}{A_i \delta_i} = \frac{A_F \delta_F}{A_M \delta_M + A_A \delta_A + A_F \delta_F}$$

despejando el factor de respuesta del formaldehido

$$\delta_F = \frac{w_F (A_M \delta_M + A_A \delta_A)}{A_F (1 - w_F)}$$

Para obtener el valor de la fracción en peso del formaldehido en la solución de formalina, se hizo una curva de calibración de soluciones agua - metanol en distintas proporciones, obteniéndose la gráfica que aparece en el apéndice 3.

Con las areas del cromatograma de la formalina y la curva

de calibración de las soluciones agua - metanol obtenemos las fracciones en peso del agua y del metanol. Puesto que,

$$w_F + w_A + w_M = 1$$

$$w_F = 1 - w_A - w_M$$

sustituyendo este valor en ecuación del factor de respuesta del formaldehído obtenemos el valor de 0.65.

3.4 PROCEDIMIENTO DE CALCULO

Como resultado del análisis cromatográfico de los gases de salida del reactor, se obtienen las fracciones en peso del metanol, del formaldehído y del agua.

La conversión de metanol queda determinado mediante el siguiente desarrollo:

$$3.4.1) \quad X_M = 1 - \frac{N_M}{R_M^o} = 1 - \frac{M_M}{M_M^o}$$

$$3.4.2) \quad M_M = 32 N_M = 32 N_M^o (1 - X_M) = w_M M_T^o$$

$$w_M = w_M \frac{M_T^o}{M_T^o}$$

$$3.4.3) \quad w_F = w_F \frac{M_T^o}{M_T^o}$$

sustituyendo $w_M = w_M \frac{M_T^o}{M_T^o}$ en la ecuación 3.4.1.)

$$3.4.4) \quad X_M = 1 - \frac{w_M M_T^o}{M_M^o}$$



$$3.4.5) \quad w_M^o = \frac{M_M^o}{M_T^o}$$

sustituyendo el inverso de la ecuación 3.4.5) en la ec. 3.4.4)

$$3.4.6) \quad X_M = 1 - \frac{w_M}{w_M^o}$$

La conversión de metanol a formaldehído fue calculada mediante el siguiente procedimiento

$$3.4.7) \quad \frac{M_F}{M_M} = \frac{30 N_F}{32 N_M} = \frac{w_F}{w_M} = \frac{A_F \delta_F / \sum A_i \delta_i}{A_M \delta_M / \sum A_i \delta_i} = \frac{A_F \delta_F}{A_M \delta_M}$$

$$3.4.8) \quad \frac{w_F}{w_M} = \frac{A_F \delta_F}{A_M \delta_M}$$

despejando la fracción en peso del formaldehído

$$3.4.9) \quad w_F = \frac{A_F \delta_F}{A_M \delta_M} w_M$$

$$\text{si } X_F = \frac{N_F}{N_M} = \frac{M_F / 30}{M_M / 32} = \frac{32}{30} \frac{w_F}{w_M} = \frac{32}{30} \frac{w_F M_T^o}{w_M^o M_T^o}$$

$$3.4.10) \quad X_F = \frac{32}{30} \frac{w_F}{w_M^o}$$

sustituyendo la ec. 3.4.8) en la ec. 3.4.10) tenemos que:

$$3.4.11) \quad X_F = \frac{32 \quad A_F \quad \delta_F \quad w_M}{30 \quad A_M \quad \delta_M \quad w_M^o}$$

$$\text{si } \delta_F = 0.65$$

$$\delta_M = 0.55$$

$$3.4.12) \quad X_F = 1.2404 \frac{A_F}{A_M} \frac{w_M}{w_M^o}$$

y entonces la selectividad estará dada por

$$3.4.13) \quad S = \frac{X_F}{X_M}$$

3.5 EJEMPLO DE CALCULO

Se presenta como ejemplo numérico, la determinación de la conversión y selectividad correspondiente al catalizador B (75.0%) para un W/F igual a 6.85.

Area del formaldehido	1.25 cm ²
Area del agua	1.09 cm ²
Area del metanol	5.04 cm ²

Los datos de las areas se obtuvieron del cromatograma de los gases de salida del reactor.

De la gráfica del apéndice 2 se tiene que $w_M = 0.049$

de la tabla VI $w_M^o = 0.0679$

cálculo de la conversión de metanol:

$$X_M = \frac{1 - 0.049}{0.0679} = 0.2784$$

Cálculo de la conversión de metanol a formaldehído:

$$X_F = \frac{1.2404 \times 1.25 \times 0.049}{5.04 \times 0.0679} = 0.2220$$

Cálculo de la Selectividad:

$$S = \frac{0.2220}{0.2784} = 0.7974$$

C A P I T U L O I V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con cada uno de los catalizadores al operar la instalación - descrita anteriormente. Se incluyen también los resultados de preparación.

4.1 CATALIZADOR A.

Este catalizador al igual que los catalizadores B, C, D, E y G, fue preparado mediante el procedimiento descrito en el capítulo 2.1.

El análisis del sólido catalítico se hizo tomando tres muestras de 2gr. cada una y determinando el porcentaje atómico por el método descrito en el capítulo 2.2, obteniéndose los resultados de la tabla X.

TABLA X.-

$w_{Fe_2O_3}$	w_{Fe}	w_{PbMoO_4}	w_{Mo}	% atómico
0.3211	0.1123	1.9334	0.5052	72.62
0.3198	0.1118	1.9328	0.5051	72.45
0.3201	0.1119	1.9332	0.5052	72.44

$$\% \text{ atómico} = 72.5 \%$$

Se sometió a todos los catalizadores a un tratamiento térmico de 2 horas a 110°C y posteriormente de seis horas a 330°C, y se les estabilizó dentro del reactor a 270°C con un $W/F = 19.42$ (el mas alto de los trabajados) durante 24 horas.

Las condiciones de trabajo para los catalizadores son las señaladas en la tabla XI

TABLA XI. CONDICIONES DE TRABAJO

tamaño de pastilla	masa cat. (W)	F	W/F
0.4 -0.8 mm	0.4 gr	0.0584	6.85
0.4 -0.8 mm	0.4 gr	0.0393	10.18
0.4 -0.8 mm	0.4 gr	0.0202	19.42

La conversión determinada para cada relación espacio velocidad se encuentra reportada en la tabla XII.

TABLA XII . CONVERSIONES PARA EL CATALIZADOR A

W/F	w_M^o	w_M	X_M
6.85	0.0679	0.058	0.2100
10.18	0.0679	0.048	0.2931
19.42	0.0679	0.037	0.4551

(Ver figura 4)

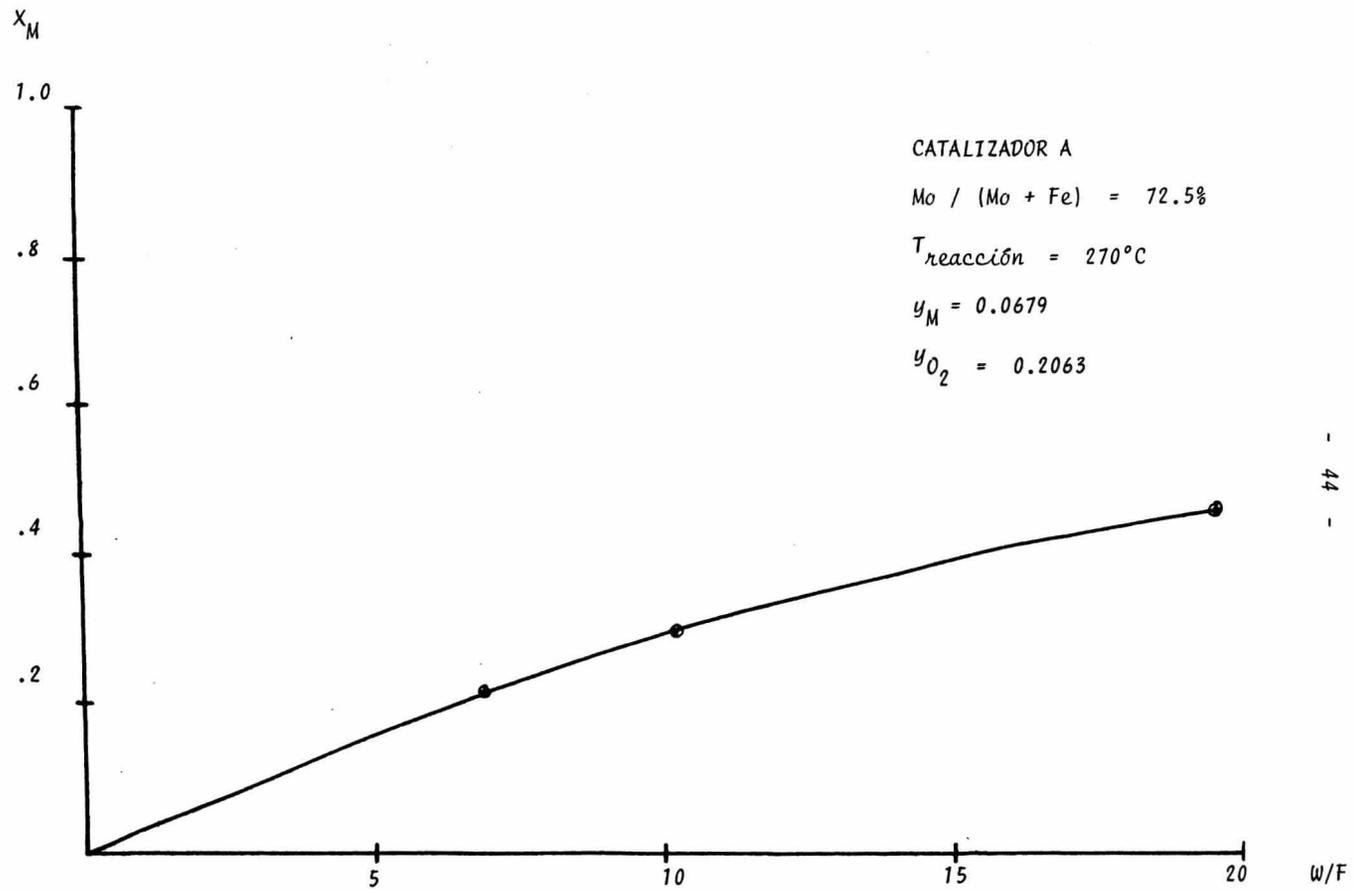


FIGURA 4.- Conversión vs. espacio velocidad. CATALIZADOR A.

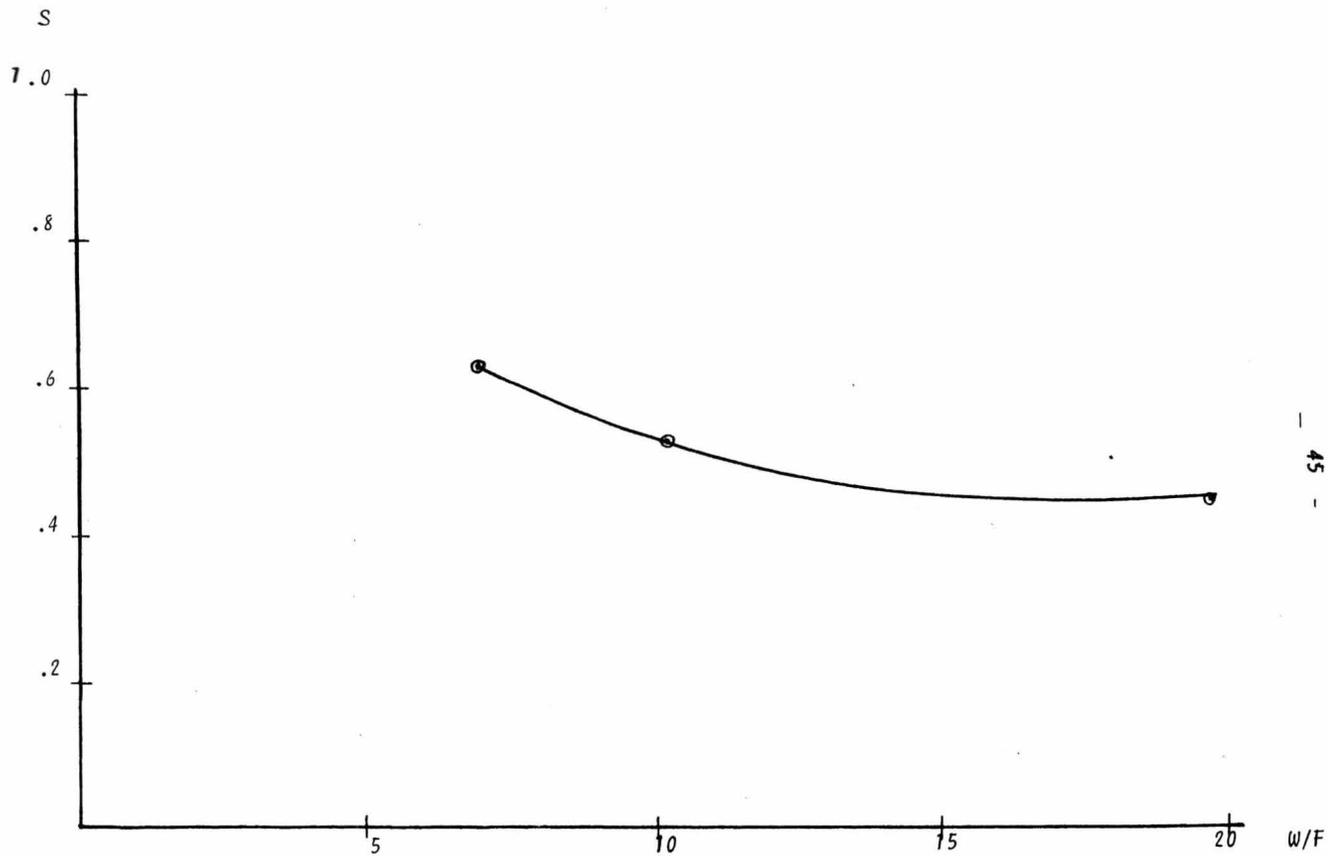


FIGURA 5.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD. CATALIZADOR A.

La selectividad alcanzada por el catalizador A para cada W/F se encuentra reportada en la tabla XIII.

TABLA XIII. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR A

W/F	X_M	X_F	S
6.85	0.2100	0.1312	0.6250
10.18	0.2931	0.1573	0.5367
19.42	0.4551	0.2023	0.4444

(Ver figura 5)

4.2 CATALIZADOR B

Los resultados obtenidos para el catalizador B, tanto para la conversión como para el porcentaje atómico y para la selectividad se encuentran reportados en las tablas XIV; XV, XVI.

En la figura 6 se muestra la gráfica de conversión y en la figura 7 la gráfica de W/F contra selectividad.

TABLA XIV. PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR B

$w_{Fe_2O_3}$	w_{Fe}	w_{PbMoO_4}	w_{Mo}	% atómico
0.5567	0.1947	3.8144	0.9968	74.88
0.5585	0.1953	3.7763	0.9860	74.97
0.5573	0.1949	3.7995	0.9929	74.78

% atómico = 74.9 %

TABLA XV. CONVERSIONES PARA EL CATALIZADOR B

W/F	w_M^o	w_M	X_M
6.85	0.0679	0.049	0.2784
10.18	0.0679	0.044	0.3720
19.42	0.0679	0.034	0.4993

(Ver figura 6)

TABLA XVI. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR B

W/F	X_M	X_F	S
6.85	0.2784	0.2162	0.7765
10.18	0.3720	0.2610	0.7015
19.42	0.4993	0.2932	0.5872

(Ver figura 7)

4.3 CATALIZADOR C

Los resultados obtenidos para el catalizador C, o sea, el porcentaje atómico, la conversión y la selectividad se encuentran reportados en las tablas XVII, XVIII, XIX.

En la figura 7 se muestra la gráfica de conversión vs. espacio velocidad y en la figura 8 la gráfica de selectividad vs. espacio velocidad.

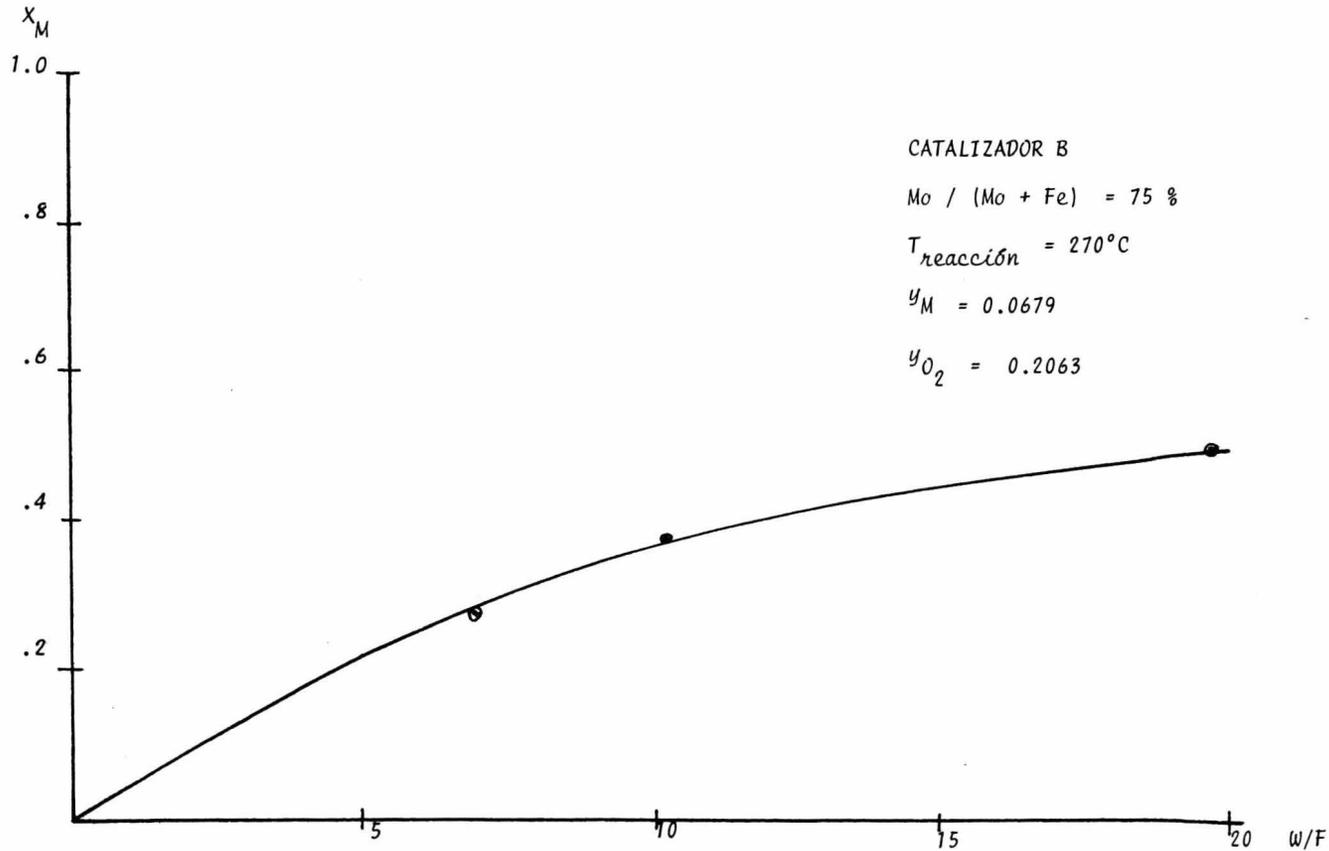


FIGURA 6.- CONVERSION VS.VELOCIDAD CATALIZADOR B.

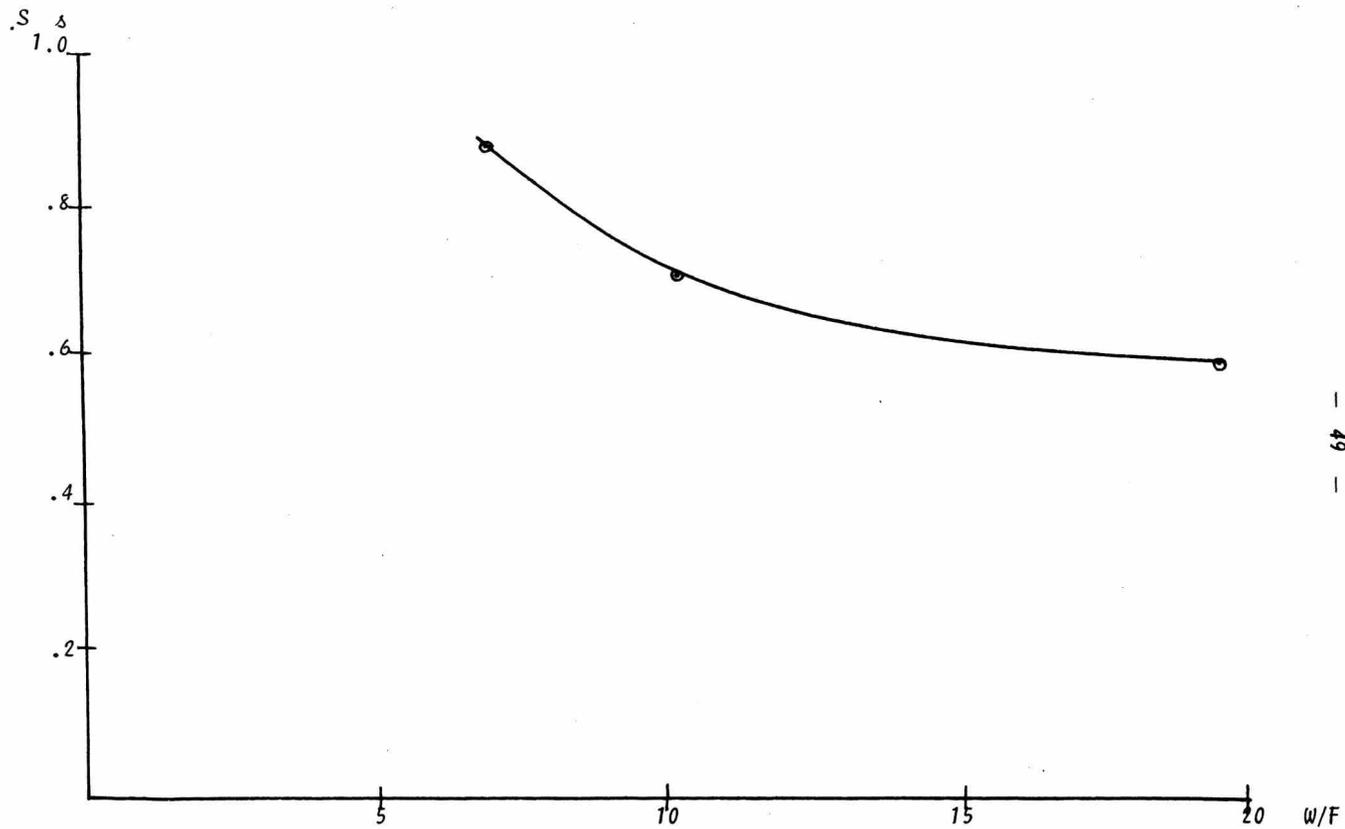


FIGURA 7.- SELECTIVIDAD VS. VELOCIDAD CATALIZADOR B.

TABLA XVII. PORCIENTO ATÓMICO DEL CATALIZADOR C

$w_{Fe_2O_3}$	w_{Fe}	w_{PbMoO_4}	w_{Mo}	% atómico
0.6320	0.2210	5.1981	1.3584	78.20
0.6292	0.2200	4.8984	1.2801	77.72
0.6304	0.2200	5.0359	1.3160	77.72

% atómico = 77.71

TABLA XVIII. CONVERSION DEL CATALIZADOR C

W/F	w_M^o	w_M	X_M
6.85	0.0679	0.044	0.3520
10.18	0.0679	0.039	0.4256
19.42	0.0679	0.033	0.5240

(Ver figura 8)

TABLA XIX. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR C

W/F	X_M	X_F	S
6.85	0.3520	0.2950	0.8381
10.18	0.4256	0.3102	0.7288
19.42	0.5240	0.3194	0.6095

(Ver figura 9)

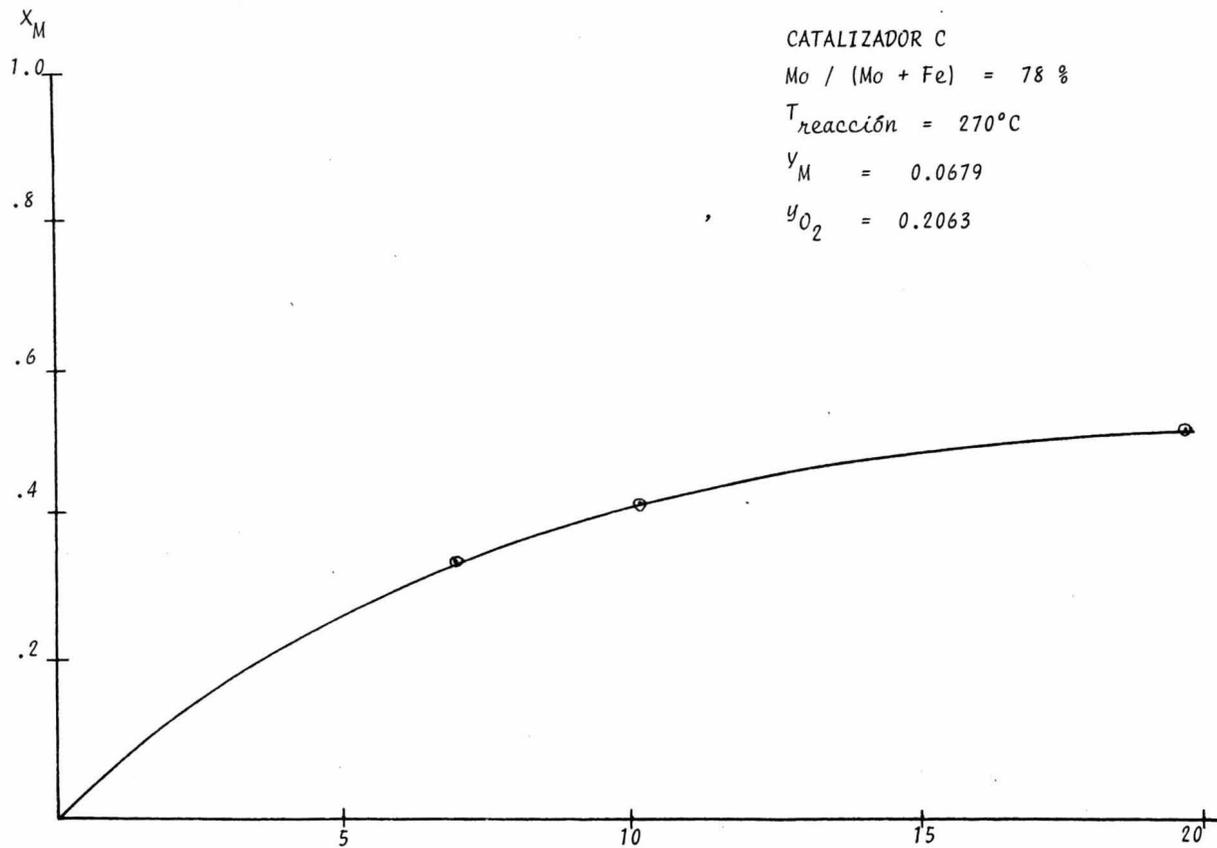


FIGURA 8.- CONVERSION VS. VELOCIDAD CATALIZADOR C.

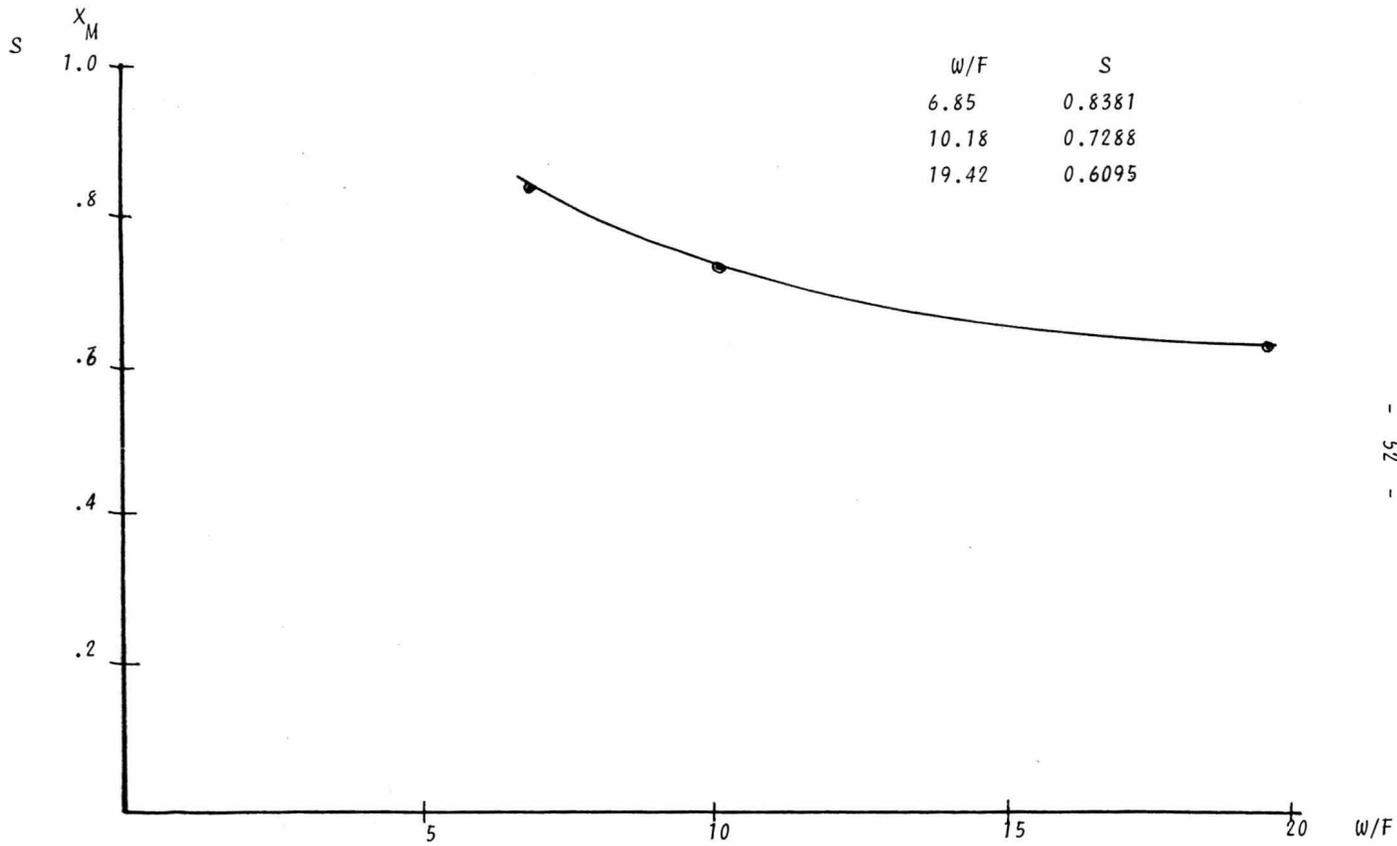


FIGURA 9.- SELECTIVIDAD VS. VELOCIDAD CATALIZADOR C.

4.4 CATALIZADOR D

TABLA XX. PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR D

$w_{Fe_2O_3}$	w_{Fe}	w_{PbMoO_4}	w_{Mo}	% atómico
0.6974	0.2439	6.4793	1.6932	80.16
0.7001	0.2448	6.3872	1.7214	80.36
0.7027	0.2457	6.5141	1.7027	80.12

TABLA XXI. CONVERSION DEL CATALIZADOR D

w/F	w_M^o	w_M	x_M
6.85	0.0679	0.38	0.4404
10.18	0.0679	0.032	0.5287
19.42	0.0679	0.029	0.5829

(Ver Figura 10)

TABLA XXII. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR D

w/F	x_M	x_M	S
6.85	0.4404	0.3755	0.8526
10.18	0.5287	0.3880	0.7339
19.42	0.5829	0.3953	0.6907

(Ver figura 11)

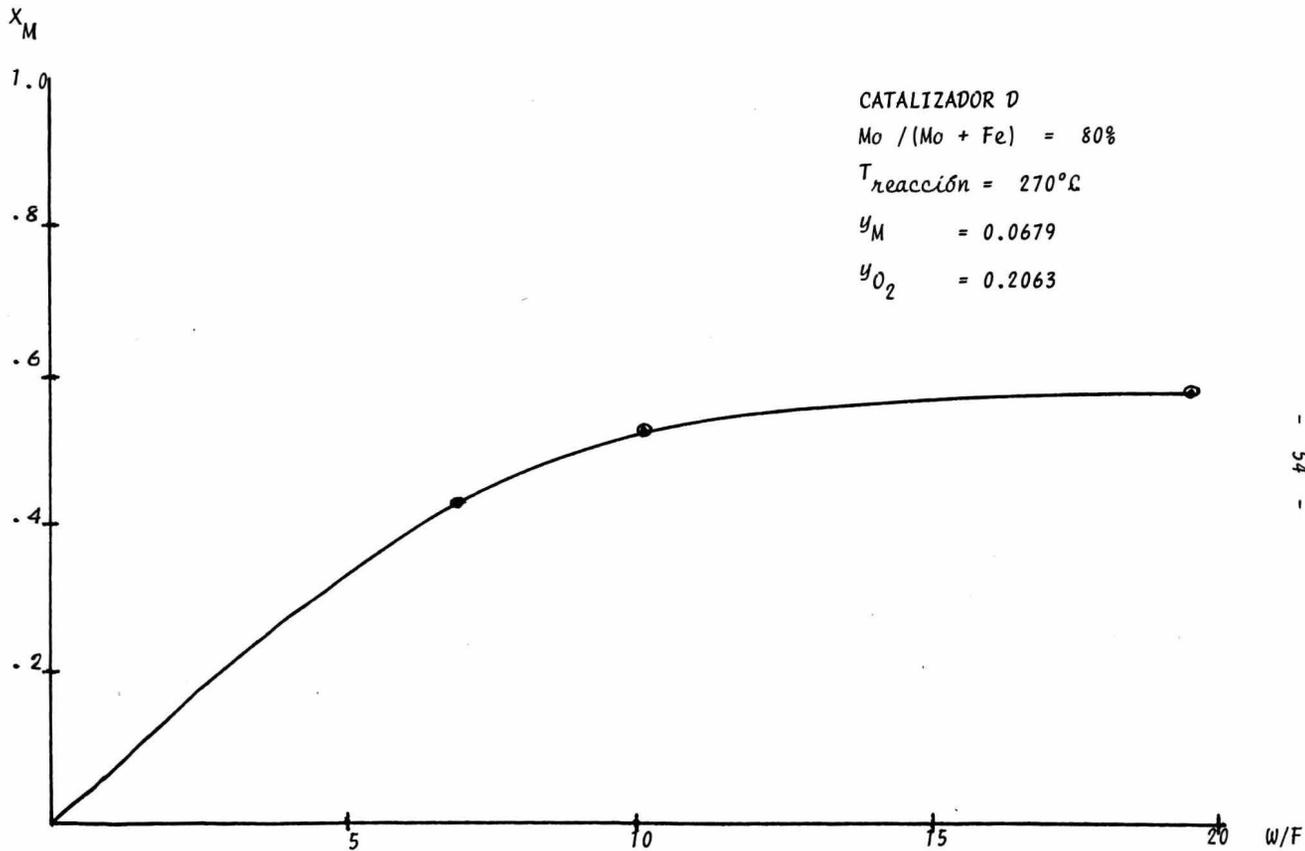


FIGURA 10.- CONVERSION VS. VELOCIDAD CATALIZADOR D.

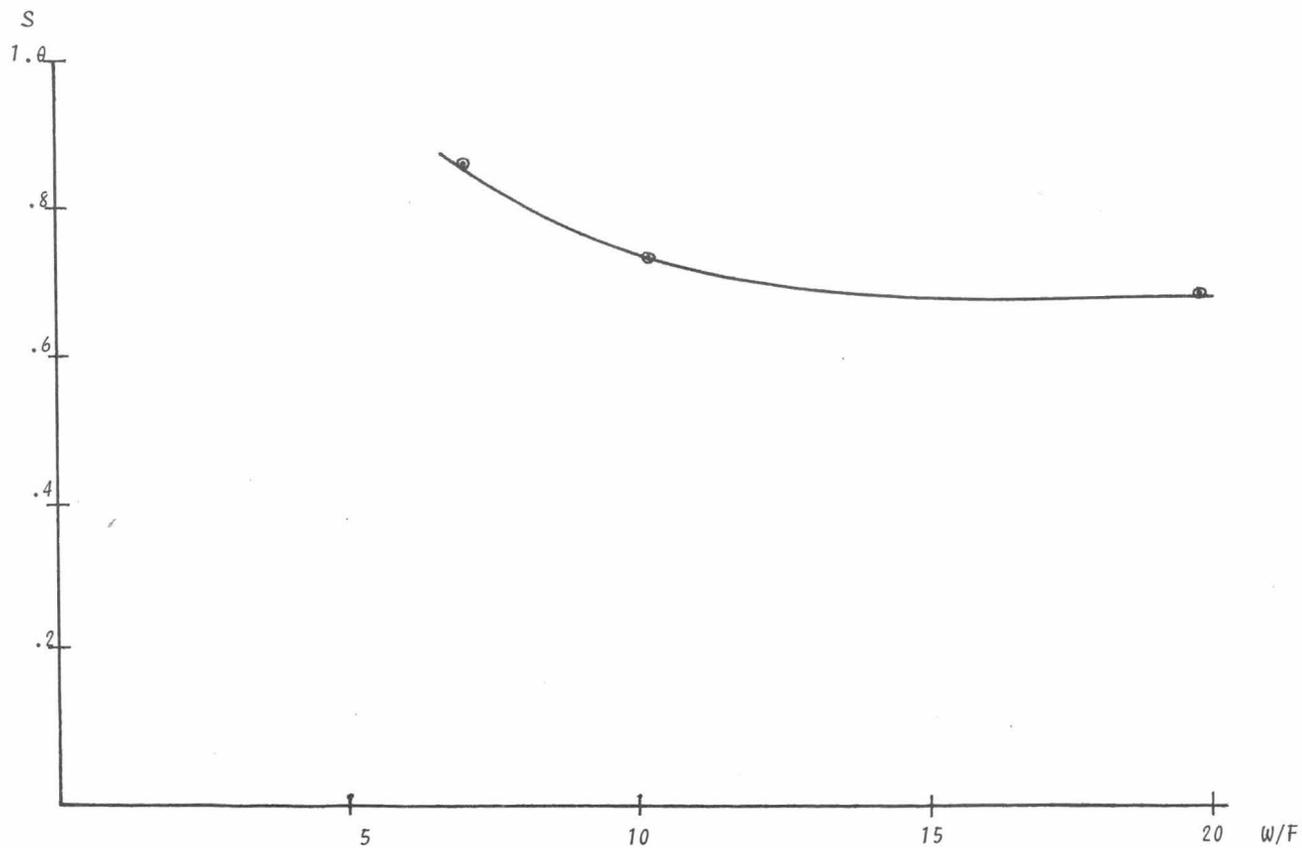


FIGURA 11.- SELECTIVIDAD VS. VELOCIDAD CATALIZADOR D.

4.5 CATALIZADOR E

TABLA XXIII. PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR E

$w_{Fe_2O_3}$	w_{Fe}	w_{PbMoO_4}	w_{Mo}	% atómico
0.1217	0.0426	1.3110	0.3426	82.41
0.1183	0.0414	1.3148	0.3436	82.87
0.1185	0.0415	1.3003	0.3398	82.65

% atómico = 82.65 %

TABLA XXIV. CONVERSION DEL CATALIZADOR E

w/F	w_M^o	w_M	x_M
6.85	0.0679	0.042	0.3741
10.18	0.0679	0.032	0.4539
19.42	0.0679	0.033	0.5140

(Ver figura 12)

TABLA XXV. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR E

w/F	x_M	x_F	S
6.85	0.3741	0.2476	0.3741
10.18	0.4539	0.2521	0.5540
19.42	0.5140	0.2606	0.5069

(Ver figura 13)

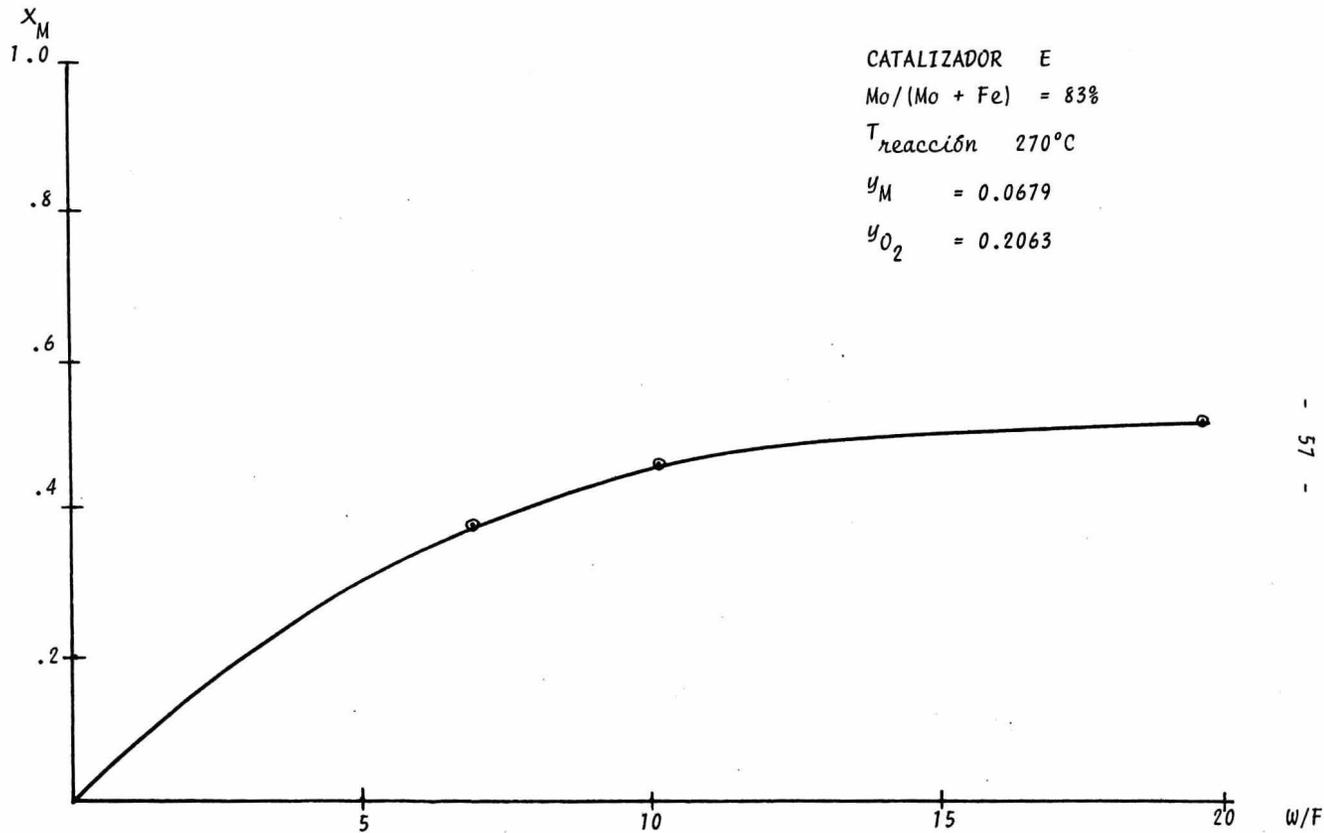


FIGURA 12.- CONVERSION VS. VELOCIDAD. CATALIZADOR E.

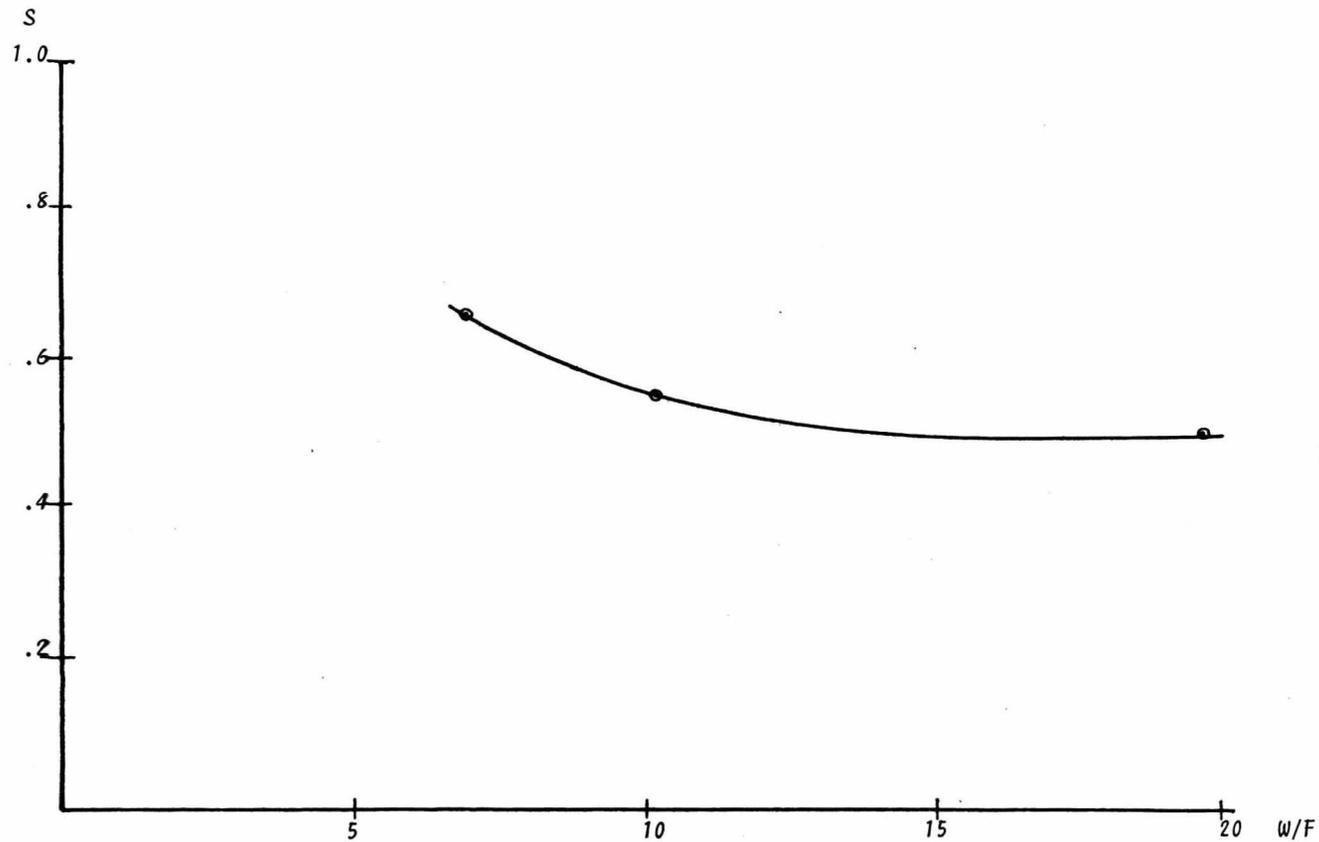


FIGURA 13.- SELECTIVIDAD VS. VELOCIDAD CATALIZADOR E.

4.6 CATALIZADOR G

TABLA XXVI. PORCIENTO ATOMICO DEL CATALIZADOR G

$w_{Fe_2O_3}$	w_{Fe}	w_{PbMoO_4}	w_{Mo}	% atómico
0.2903	0.1015	4.5181	1.1807	87.13
0.2897	0.1013	4.5096	1.1785	87.12
0.3216	0.1125	4.2316	1.1858	87.15

$$\% \text{ atómico} = 87.13$$

TABLA XXVII. CONVERSION DEL CATALIZADOR G

W/F	w_M^o	w_M	x_M
6.85	0.0679	0.047	0.3120
10.18	0.0679	0.043	0.3681
19.42	0.0679	0.036	0.4710

(Ver figura 14)

TABLA XXVIII. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR G

W/F	x_M	x_F	S
6.85	0.3120	0.1873	0.6004
10.18	0.3680	0.1945	0.5285
19.42	0.4710	0.2106	0.4482

(Ver figura 15)

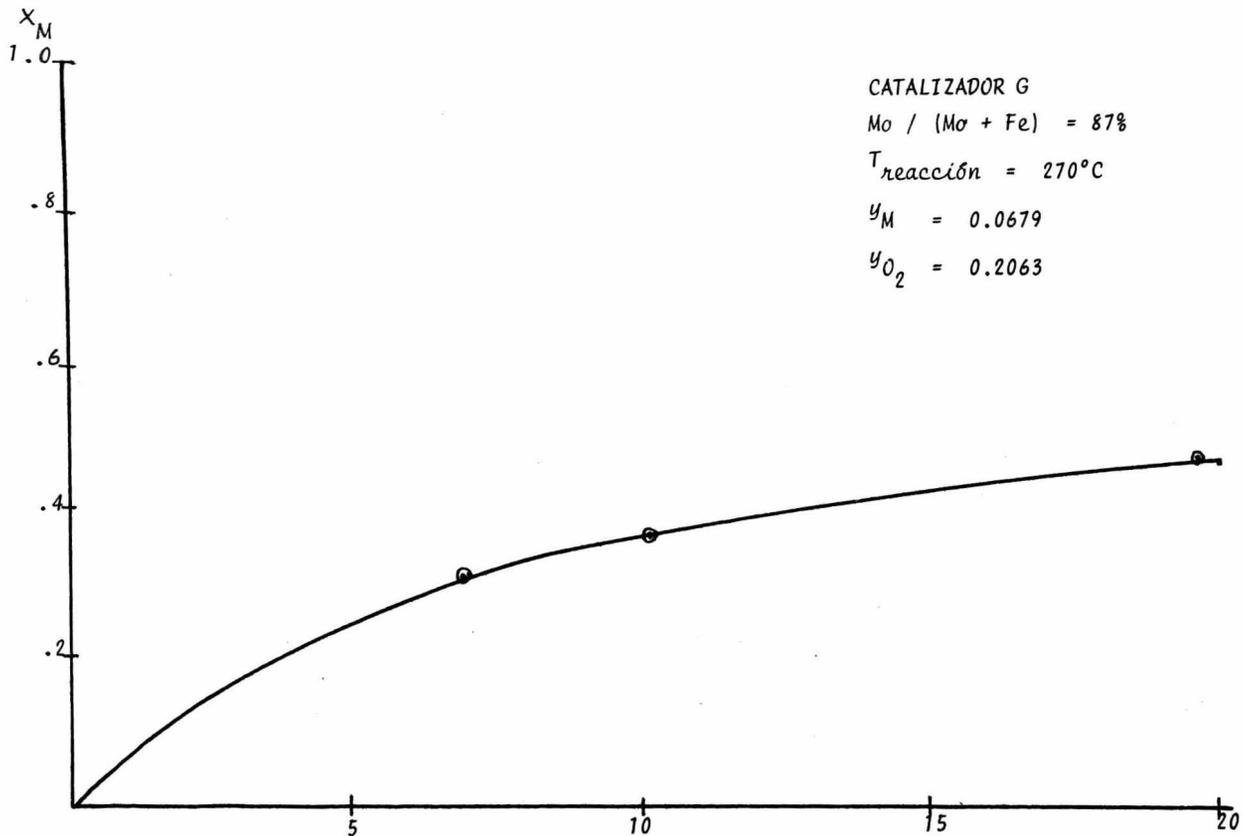


FIGURA 14.- CONVERSION VS. VELOCIDAD. CATALIZADOR G.

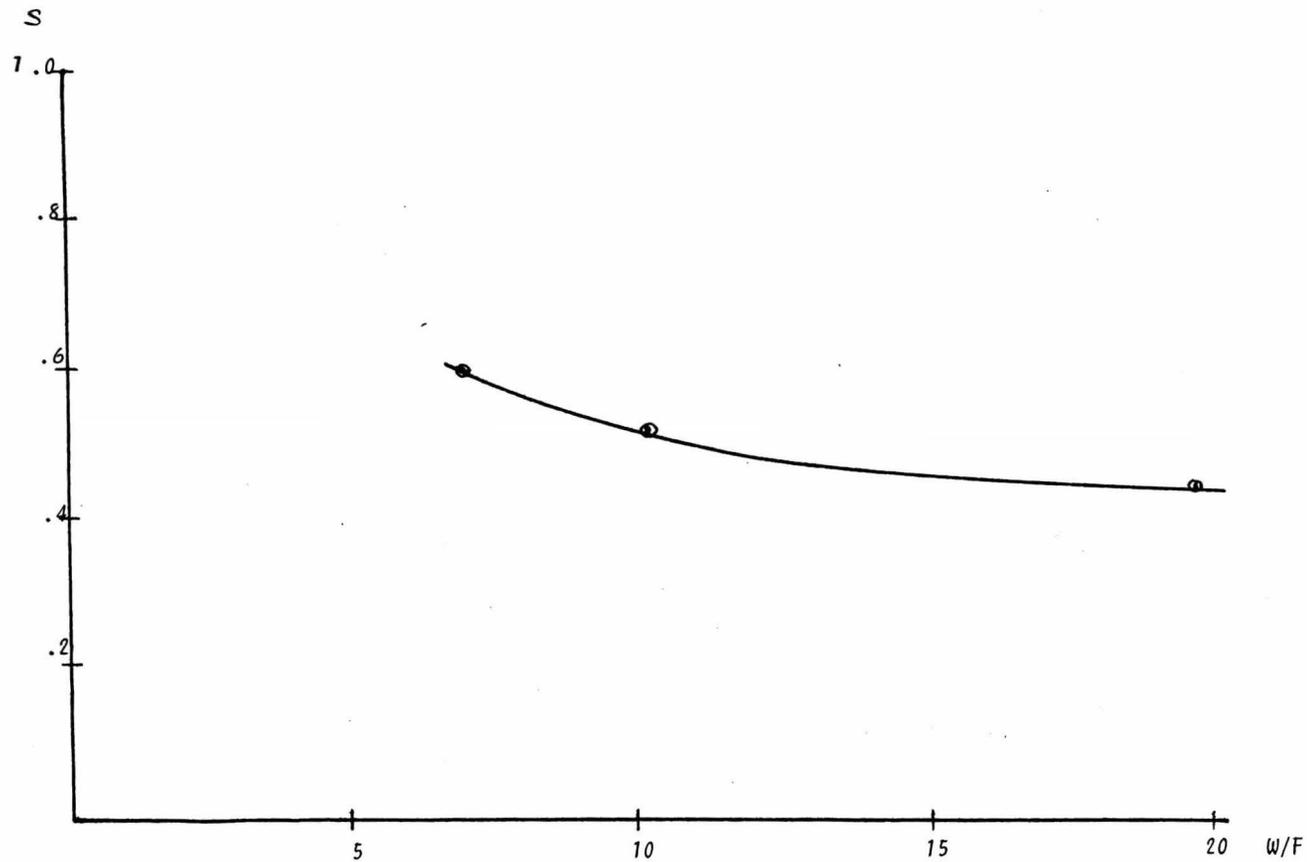


FIGURA 15.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD. CATALIZADOR G

4.7 CATALIZADOR C*

A los catalizadores que presentaron los mejores resultados tanto en actividad como en selectividad se les dió un nuevo tratamiento térmico. Se tomaron muestras frescas y se les sometió a 400°C durante 3 horas. A los catalizadores así tratados se les denota como C*, D* y E*. La composición de estos catalizadores es la misma que la de los catalizadores C, D y E.

Se determinó la conversión y la selectividad en la misma forma que a los catalizadores con tratamiento térmico a 330°C durante seis horas.

Los resultados se muestran en las tablas siguientes, con sus respectivas gráficas.

TABLA XXIX. CONVERSION DEL CATALIZADOR C*

W/F	w_M^0	w_M	x_M
6.85	0.0679	0.039	0.4224
10.18	0.0679	0.034	0.4987
19.42	0.0679	0.029	0.5729

(ver figura 16)

TABLA XXX. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR C*

W/F	x_M^i	x_F	S.
6.85	0.4224	0.3788	0.8968
10.18	0.4987	0.4534	0.9083
19.42	0.05729	0.5276	0.9210

(Ver figura 17)

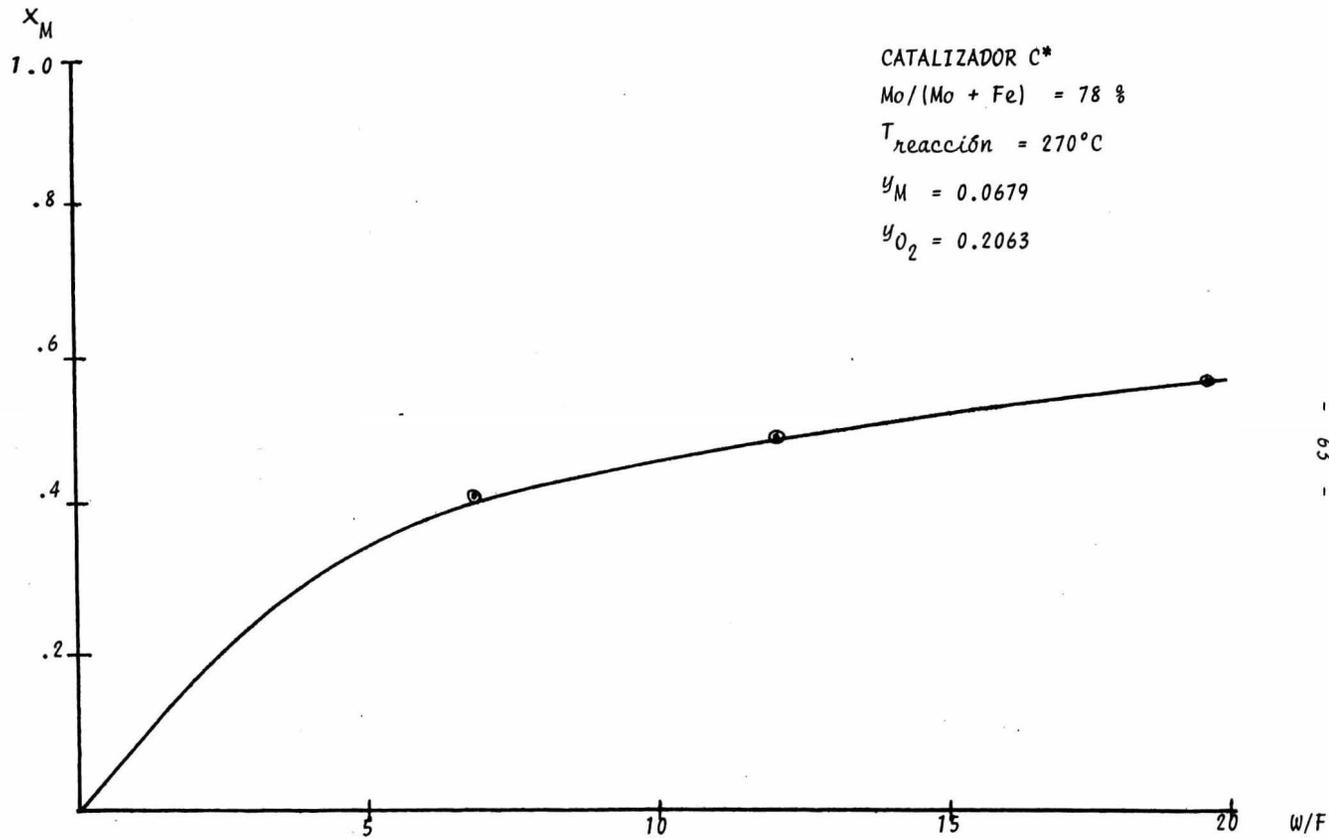


FIGURA 16.- CONVERSION VS. VELOCIDAD. CATALIZADOR C*.

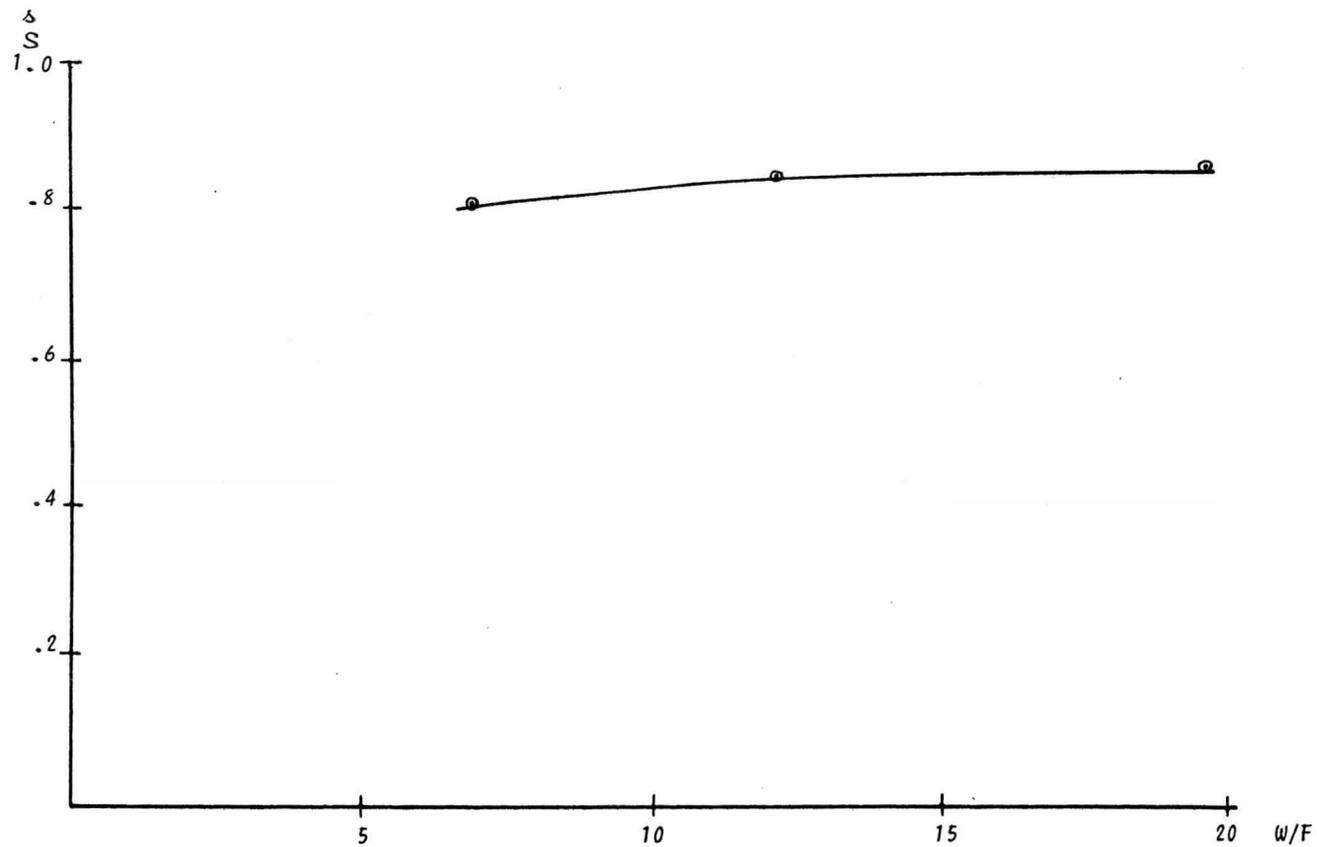


FIGURA 17.- SELECTIVIDAD VS. VELOCIDAD. CATALIZADOR C*.

4.8 CATALIZADOR D*

Este catalizador fue el que alcanzó mayor conversión y selectividad. Los resultados se reportan en las tabla XXXI y XXXII y las gráficas correspondientes a los valores de espacio velocidad contra conversión y selectividad de muestran en las figuras 18 y 19 respectivamente.

TABLA XXXI. CONVERSION DEL CATALIZADOR D*

W/F	w_M^o	w_M	X_M
6.85	0.0679	0.032	0.5287
10.18	0.0679	0.026	0.6271
19.42	0.0679	0.016	0.7644

(Ver figura 18)

TABLA XXXII. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR D*

W/F	X_M	X_F	S
6.85	0.5287	0.4846	0.9165
10.18	0.6171	0.5724	0.9276
19.42	0.7644	0.7239	0.9470

(ver figura 19)

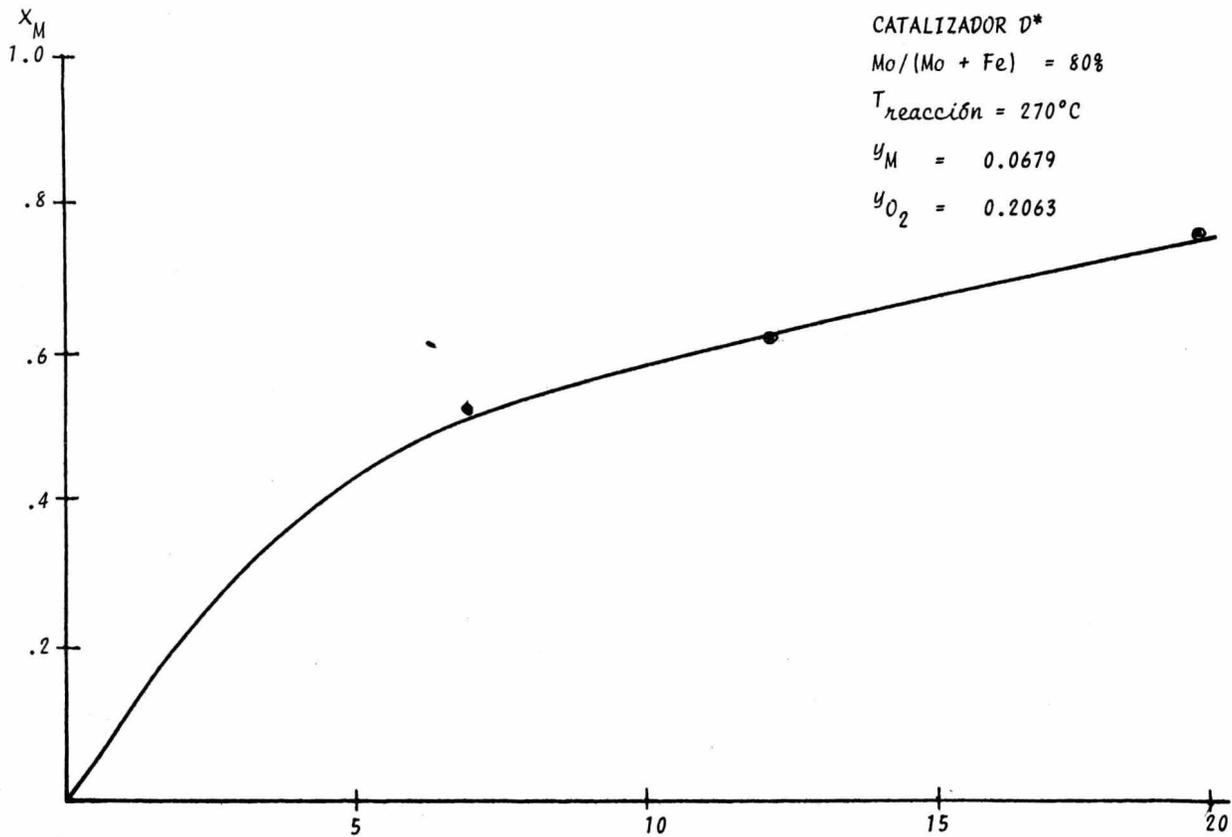


FIGURA 18.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD. CATALIZADOR D*

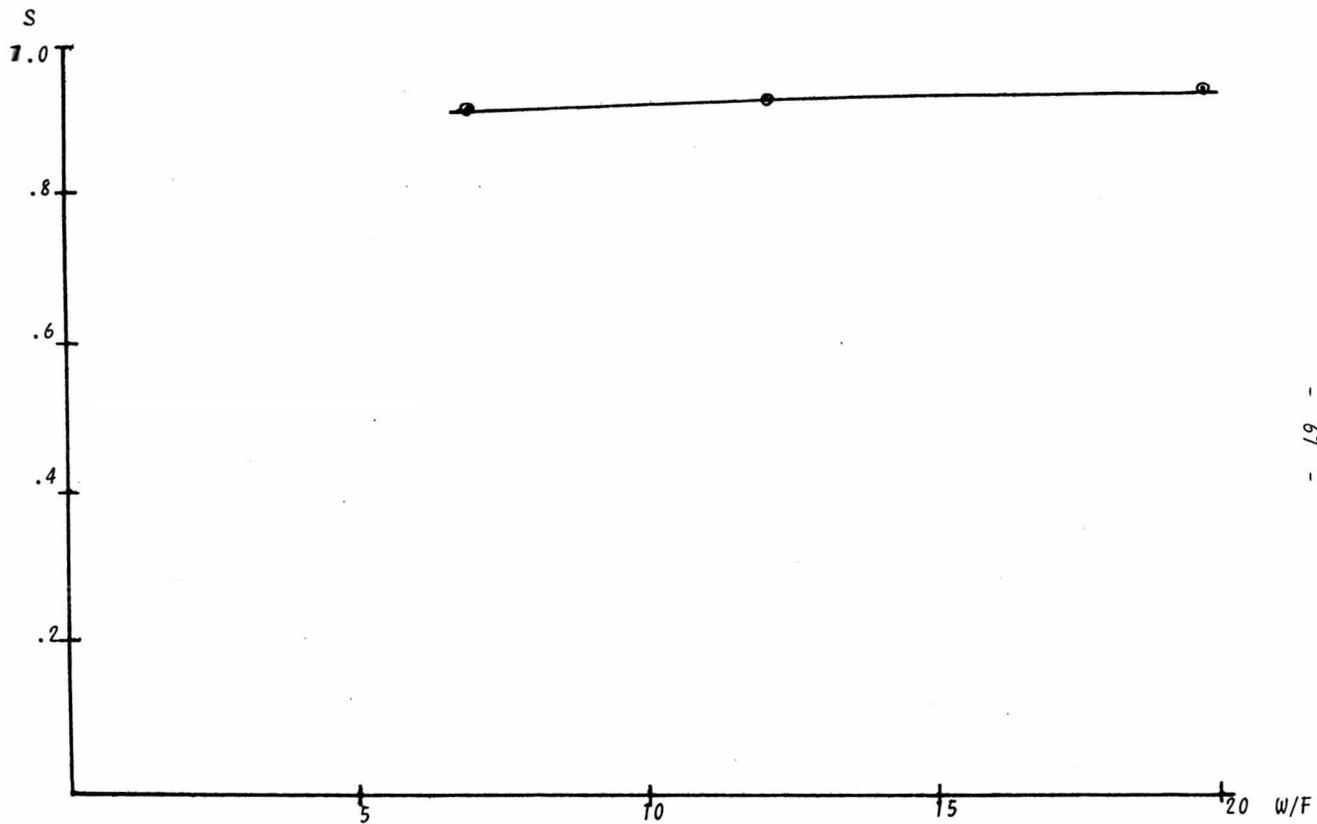


FIGURA 19.- SELECTIVIDAD VS. VELOCIDAD. CATALIZADOR D*.

4.9 CATALIZADOR E*

Los resultados del catalizador E* se reportan en las tablas XXXIII y XXXIV y las gráficas correspondientes a los valores de espacio velocidad contra conversión y selectividad se muestran en las figuras 20 y 21 respectivamente.

TABLA XXXIII. CONVERSION DEL CATALIZADOR E*

W/F	w_M^o	w_M	X_M
6.85	0.0679	0.036	0.4709
10.18	0.0679	0.029	0.5779
19.42	0.0679	0.022	0.6931

(Ver figura 20)

TABLA XXXIV. SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR E*

W/F	X_M	X_F	S
6.85	0.4709	0.3806	0.8082
10.18	0.5779	0.4903	0.8485
19.42	0.6931	0.5993	0.8647

(Ver figura 21)

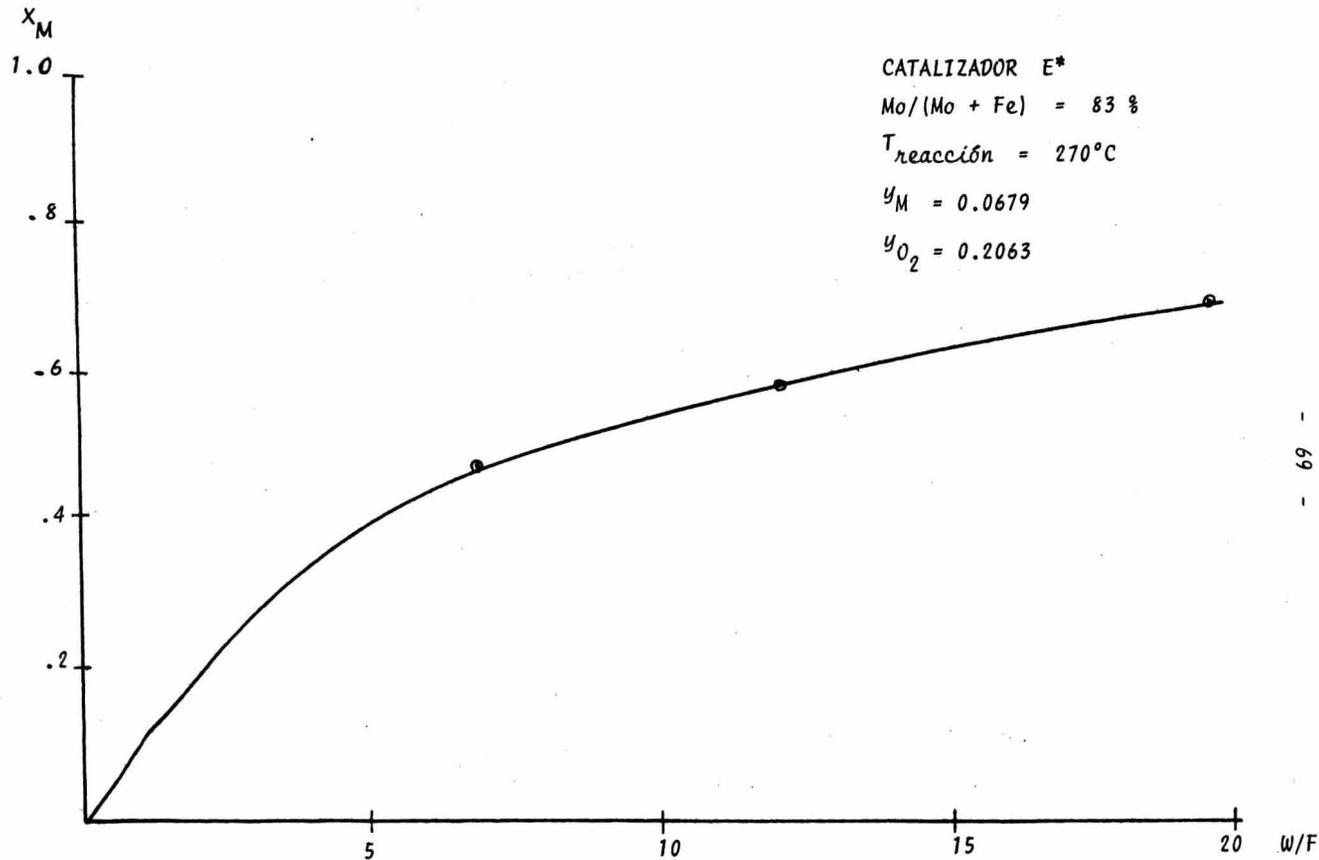


FIGURA 20.-CONVERSION VS. VELOCIDAD. CATALIZADOR E*.

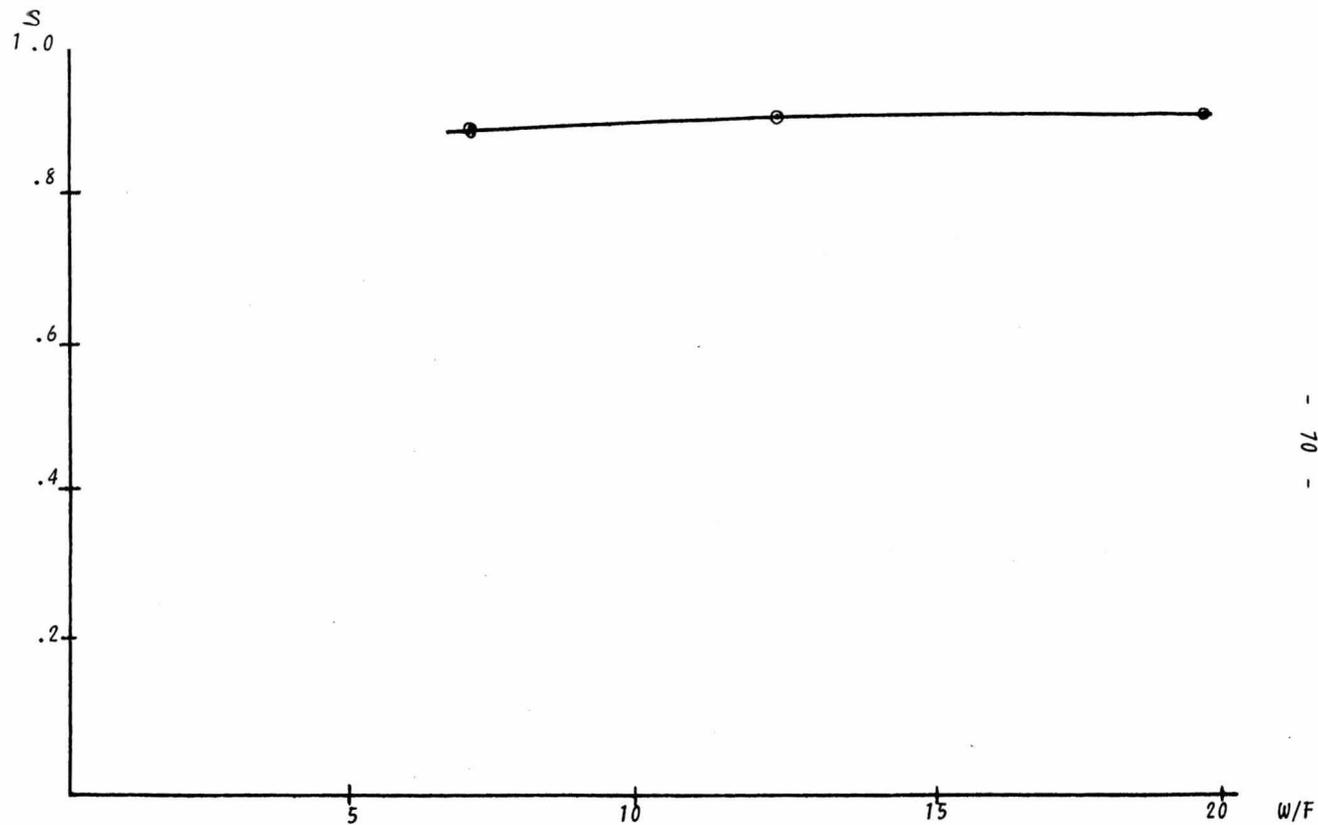


FIGURA 21.- SELECTIVIDAD VS. VELOCIDAD. CATALIZADOR E*.

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

Del análisis de rayos X (tabla III) se puede observar que todos los catalizadores presentan dos fases, una correspondiente al molibdato férrico y otra correspondiente al óxido de molibdeno. Sería interesante por otro método de análisis determinar en que relación o proporción se encuentran dichas fases y si el molibdato férrico es o no estequiométrico.

La única muestra que presenta el óxido de molibdeno en forma hexagonal es el catalizador que alcanzó la mayor conversión y selectividad.

Todos los catalizadores presentan un area superficial pequeña, entre 3 y 7 m²/gr (ver tabla IV), lo cual concuerda con lo reportado por varios autores (10, 15). Cabe hacer notar que la determinación de las areas fué problemática debido al tamaño de las mismas, la confiabilidad de los resultados está basada en el coeficiente de correlación, también reportado en la tabla IV.

De los resultados experimentales de conversión para los catalizadores con un tratamiento térmico a 330°C (figura 22) podemos observar un aumento progresivo de la misma con respecto al incremento del por ciento atómico hasta llegar a un máximo corres-

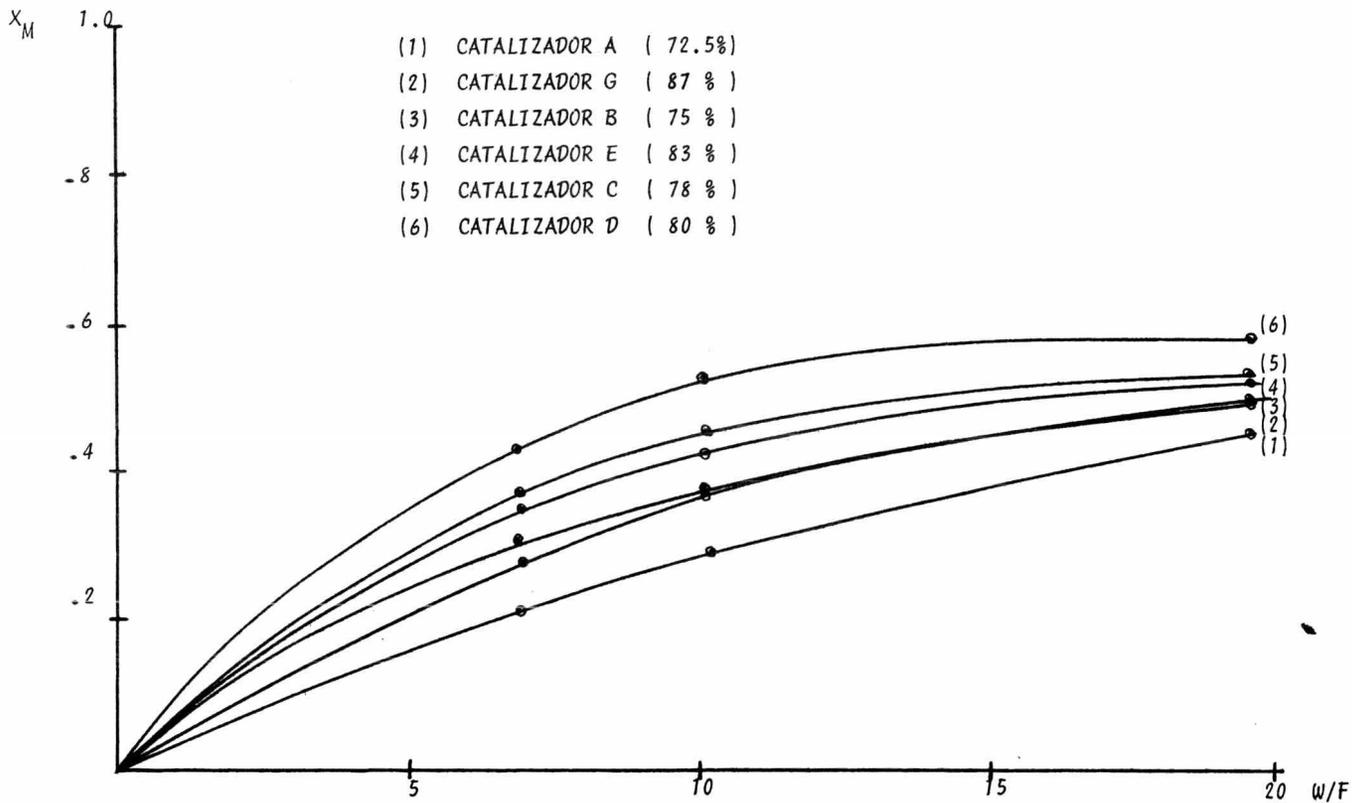


FIGURA 22.- CONVERSION VS. VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES A, B, C, D, E, G.

pondiente al catalizador D (80%), a partir del cual sucede un decaimiento.

Con respecto a la selectividad con los catalizadores tratados a 330°C también existe un máximo el cual corresponde al catalizador D (80%); estos resultados se presentan en la figura 23.

La variación de la selectividad con respecto a la composición no es de la misma forma que la variación de la actividad con el porcentaje atómico de los sólidos. Para la conversión tenemos que,

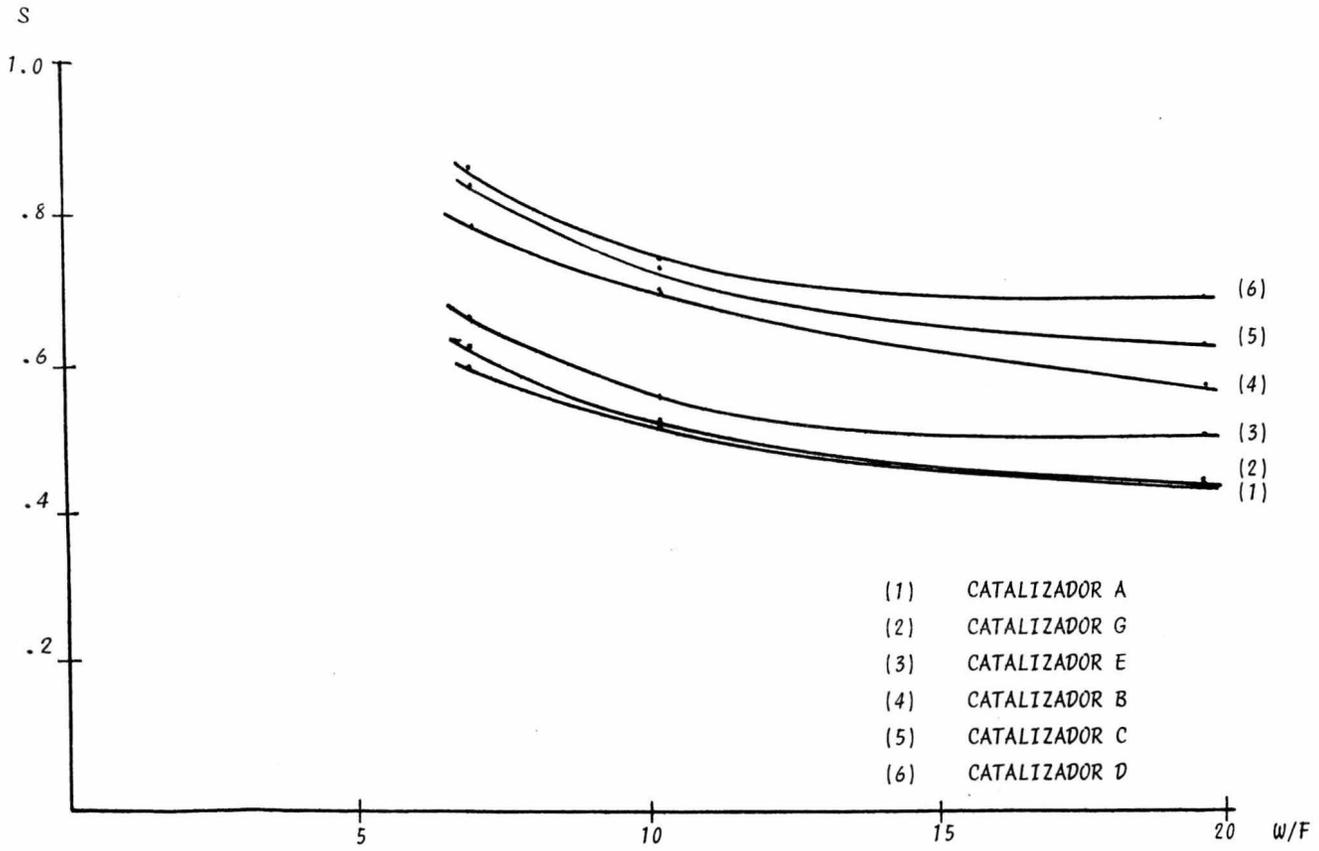
$$D > C > E > B > G > A$$

y para la selectividad,

$$D > C > B > E > G > A$$

Una vez seleccionados los catalizadores D, C, E por ser los que reportaban mayor conversión y después de someterlos a 400°C durante tres horas, se hicieron nuevamente las pruebas para la conversión y la selectividad, reportados en las figuras 24 y 25 respectivamente.

Se puede observar que este nuevo tratamiento térmico produce un incremento tanto en la conversión como en la selectividad de los tres sólidos catalíticos. De tal manera que la distribución



74

FIGURA 23.- SELECTIVIDAD VS. VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES A, B, C, D, E, y G.

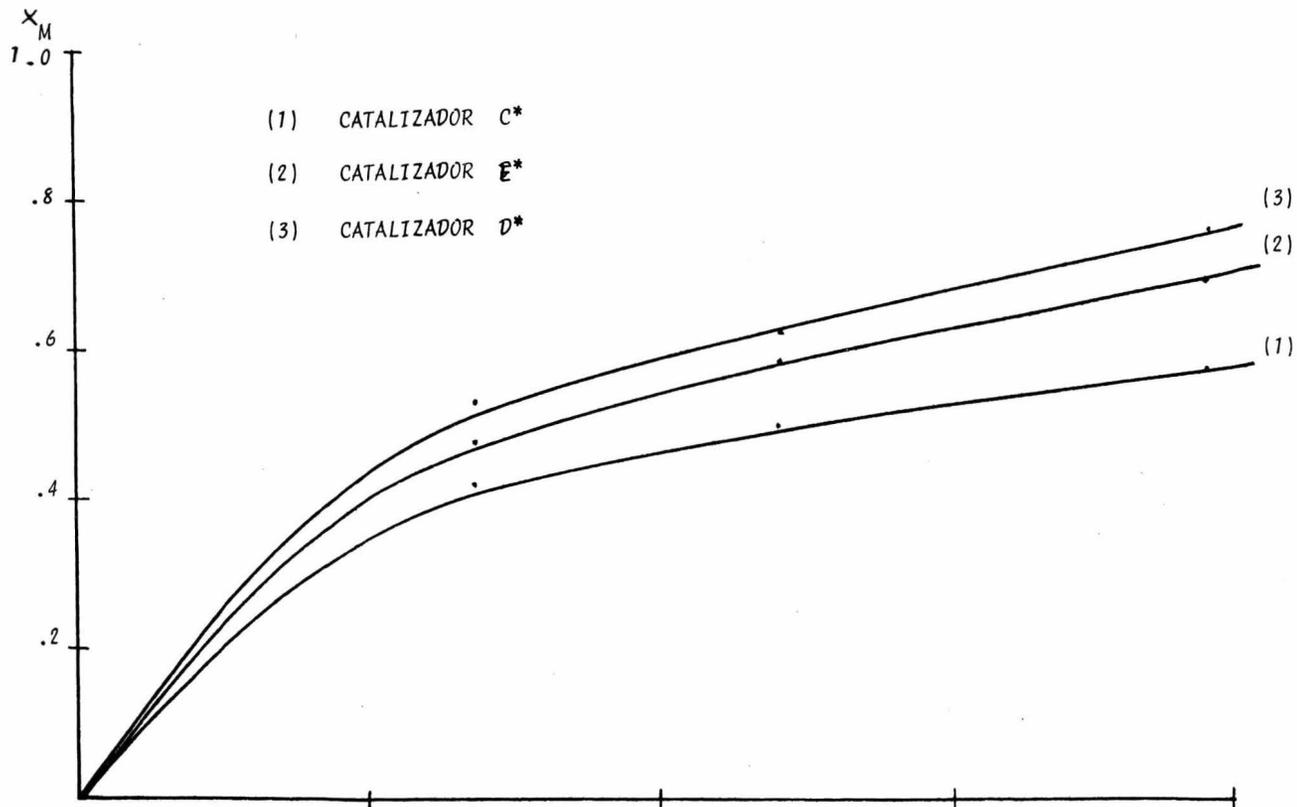


FIGURA 24.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES C*, D*, E*.

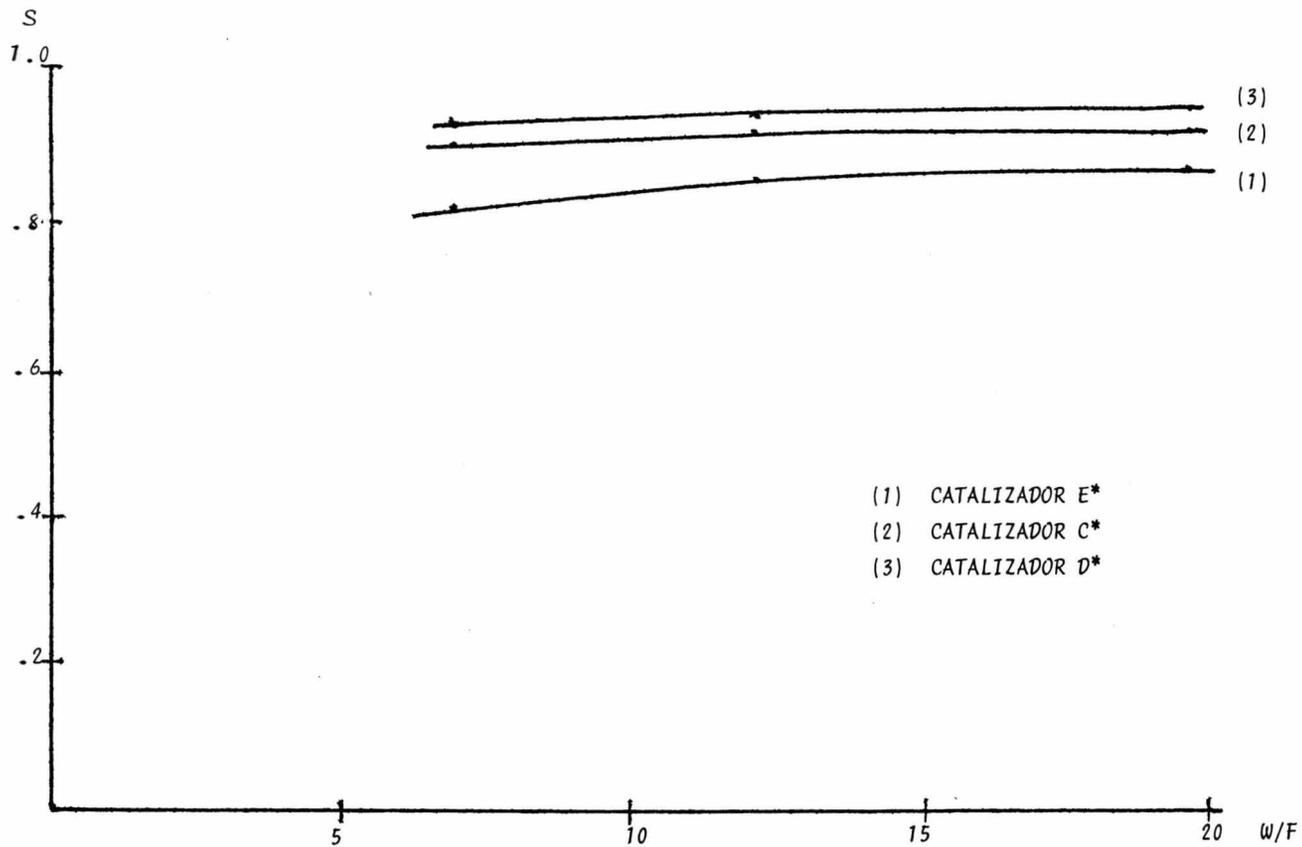


FIGURA 25.- SELECTIVIDAD VS. VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES C*, D*, E*.

y la relación de fases (molibdato férrico y óxido de molibdeno), mejoraron con dicho tratamiento provocando una mayor actividad y selectividad en los catalizadores.

En la figura 24 se muestran los resultados para los catalizadores con el tratamiento térmico de 400°C (C*, D*, E*). Cabe hacer notar que la composición permaneció constante, es decir, se utilizaron muestras nuevas de los catalizadores ya preparados como C, D, E.

En la figura 25 se muestran los resultados de selectividad para los catalizadores C*, D*, E*.

En este caso, tampoco se conserva la misma relación con respecto a la variación de la selectividad y la conversión con el porcentaje atómico, aún cuando el máximo sigue correspondiendo al catalizador con un 80 %.

En las figuras 26 y 27 se muestran los resultados tanto para la conversión como para la selectividad con los dos tratamientos térmicos con el fin de apreciar el incremento de actividad.

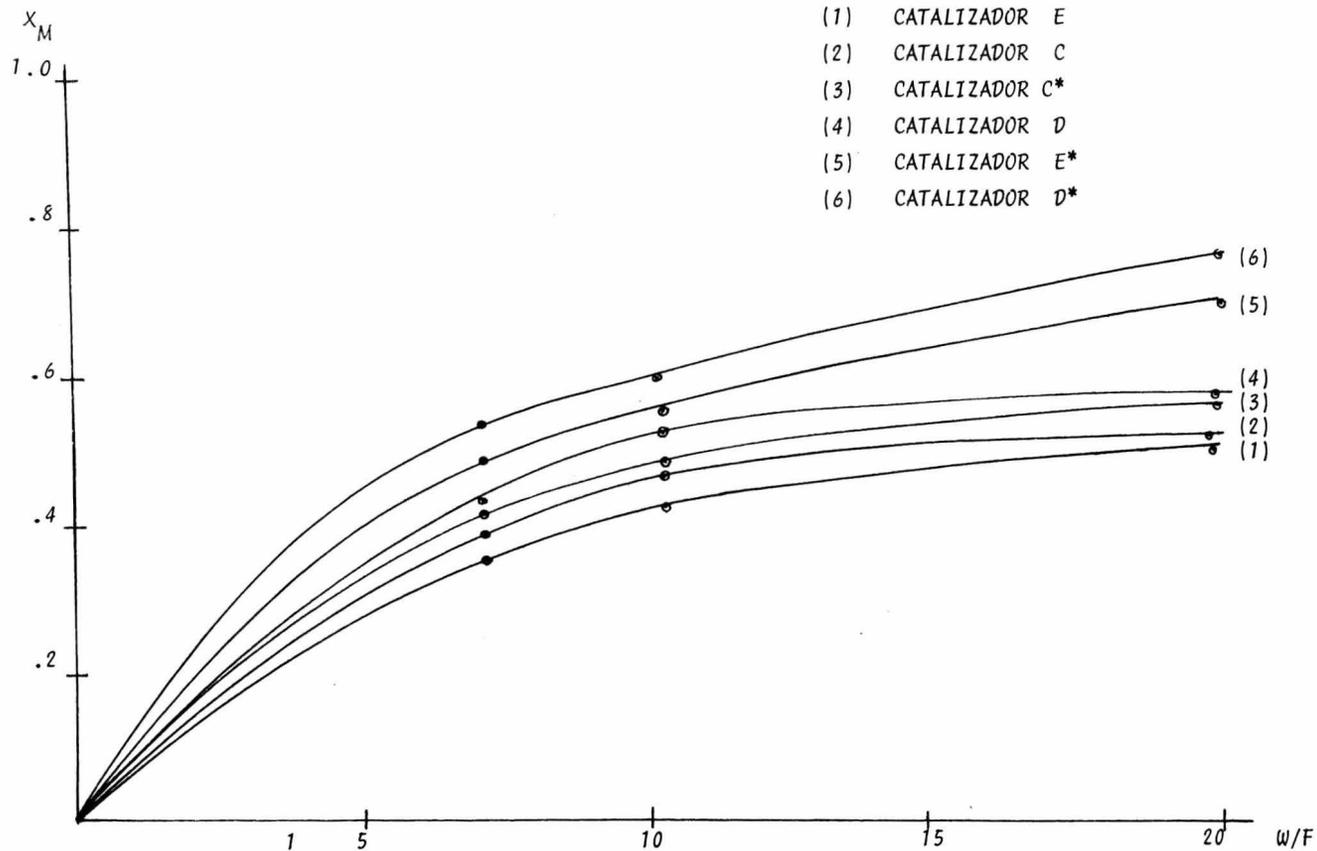
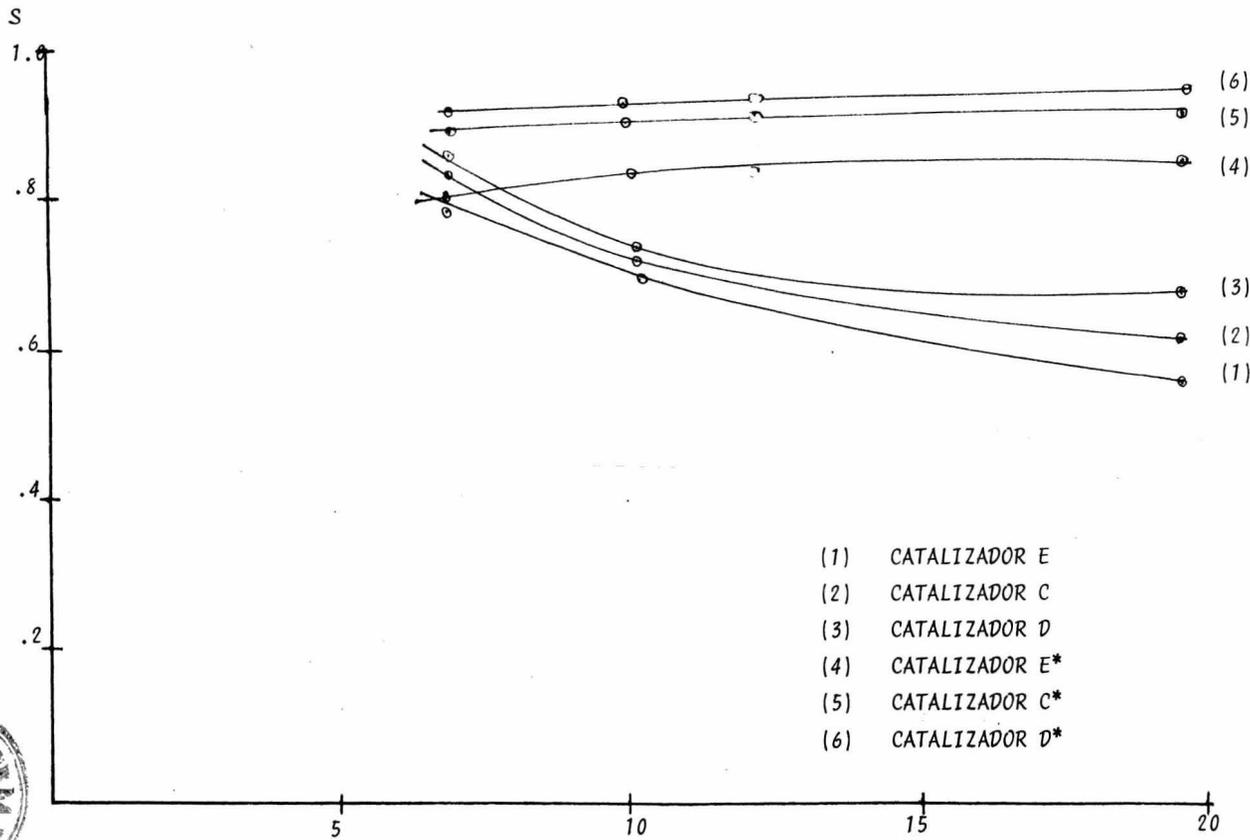


FIGURA 26.- CONVERSION VS. ESPACIO VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES C, D, E, C*, D*, E*.



- (1) CATALIZADOR E
- (2) CATALIZADOR C
- (3) CATALIZADOR D
- (4) CATALIZADOR E*
- (5) CATALIZADOR C*
- (6) CATALIZADOR D*

FIGURA 27.- SELECTIVIDAD VS. ESPACIO VELOCIDAD DE LOS CATALIZADORES E, D, E, C*, D*, E*.



CAPITULO VI

CONCLUSIONES

1. El método de preparación propuesto (capítulo 2.1) nos ofrece una alta eficiencia en términos del porcentaje de reactivos que pasan a formar parte del sólido catalítico.
2. Las condiciones de preparación son muy sencillas, así es que dicho método puede utilizarse a nivel industrial.
3. En base al análisis de Rayos X podemos afirmar que se sucede una reacción durante la preparación del catalizador, dando un compuesto diferente a los reactivos utilizados.
4. Este nuevo compuesto es el molibdato férrico y constituye la parte activa del catalizador.
5. El tratamiento térmico que dió los mejores resultados fue a 400°C durante tres horas.
6. El area superficial de los catalizadores Fe/Mo es pequeña.
7. La composición óptima del catalizador Fe/Mo es de 80% de una

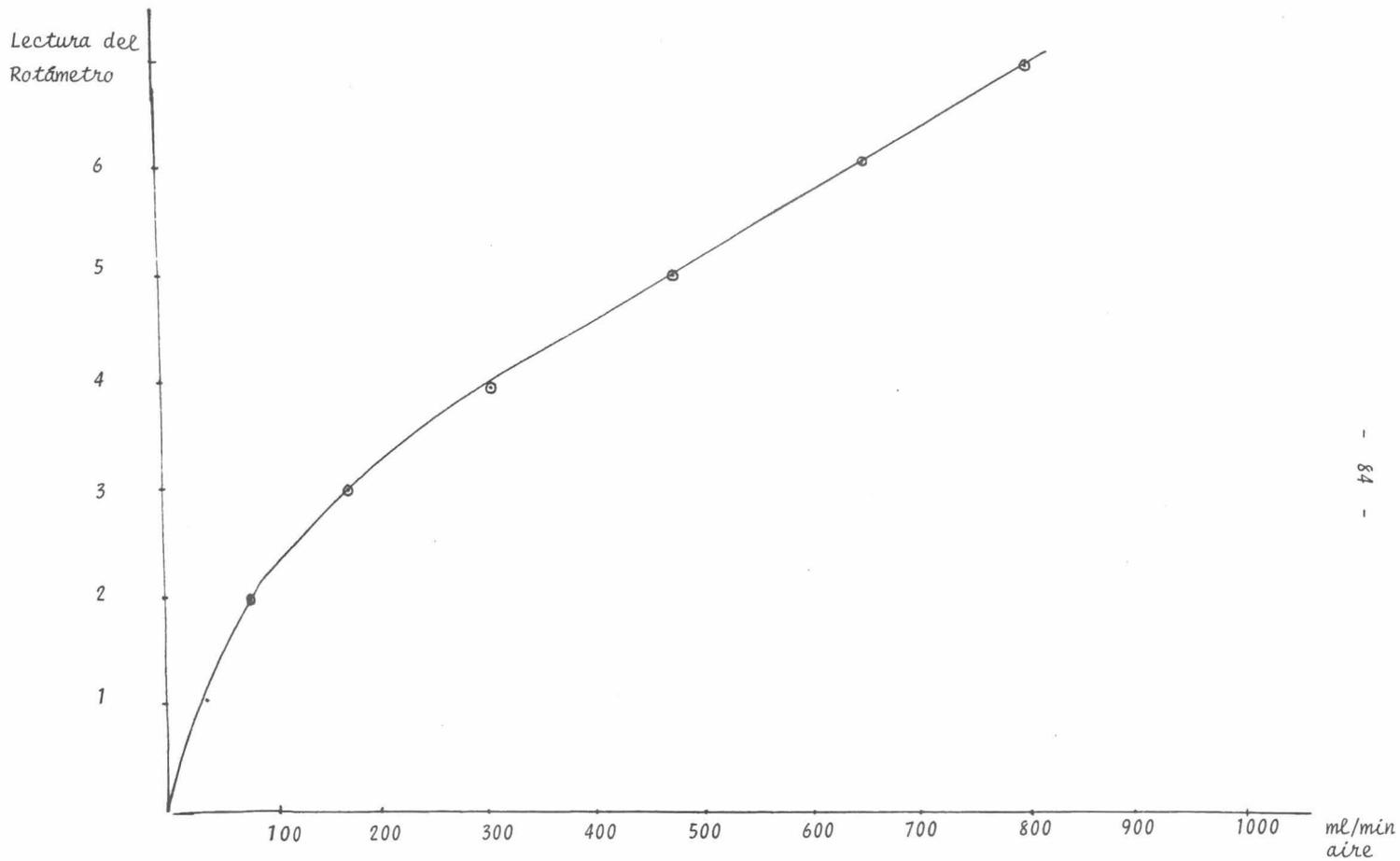
relación atómica de Mo/(Mo + Fe) con una conversión de 0.7644 y una selectividad de 0.9470 .

A continuación se presentan una serie de recomendaciones sobre el presente trabajo:

- 1.- Es importante que se determine la reproducibilidad del método de preparación.
- 2.- Probar diferentes tratamientos térmicos para determinar cual es el óptimo, ya que se comprobó en el presente trabajo la forma en que afecta tanto a la actividad del catalizador como a su selectividad.
- 3.- Puesto que estos catalizadores se caracterizan por una baja resistencia mecánica , es conveniente estudiar la forma en que se da el tratamiento térmico de tal manera que la resistencia mecánica sea lo suficientemente alta como para poder trabajarse a nivel industrial.
- 4.- Una vez determinados los puntos anteriores someter al catalizador a pruebas de envejecimiento acelerado comparando estos resultados con el catalizador que se utiliza actualmente en la industria
- 5.- Determinar la relación de las fases, así como si el componente activo del catalizador, o sea, el molibdato férrico es o no estequiométrico.

A P E N D I C E I

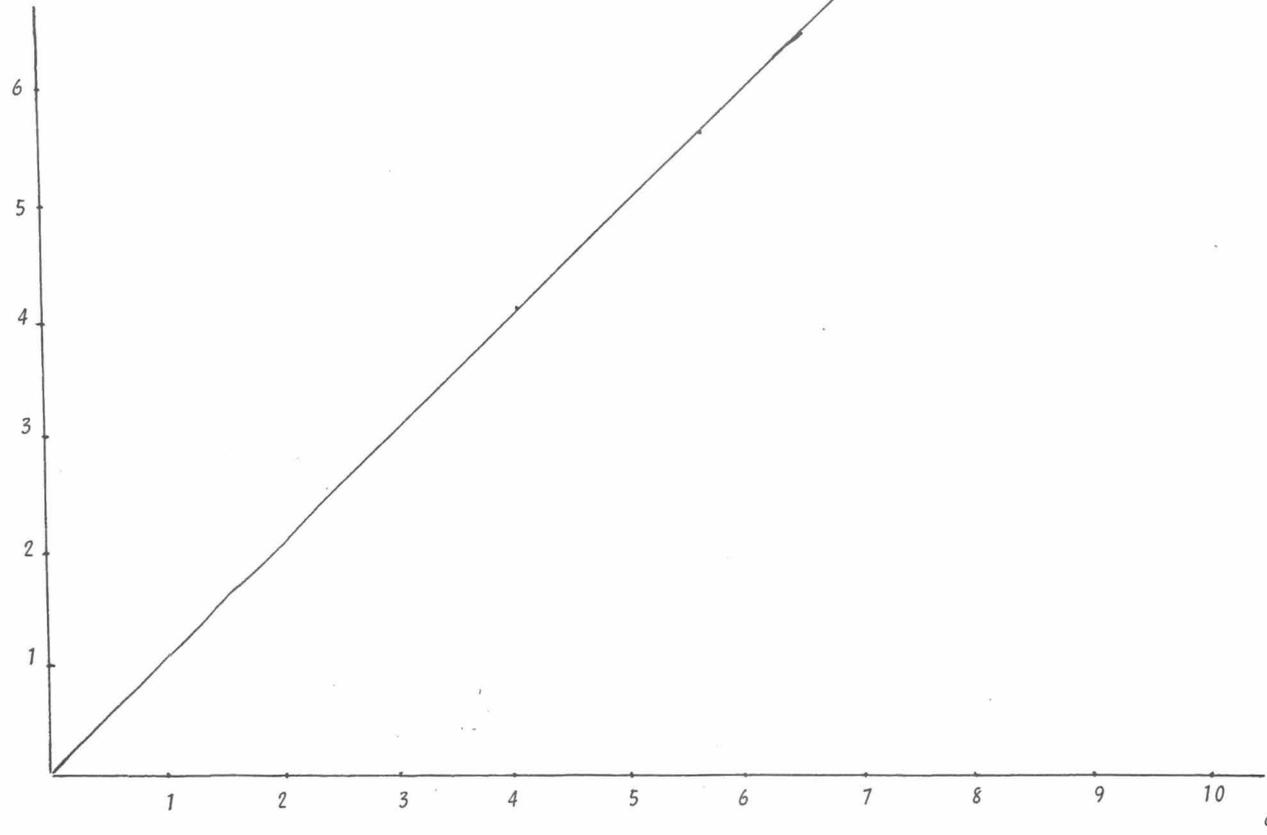
CURVA DE CALIBRACION DEL ROTAMETRO
DE AIRE



A P E N D I C E 2

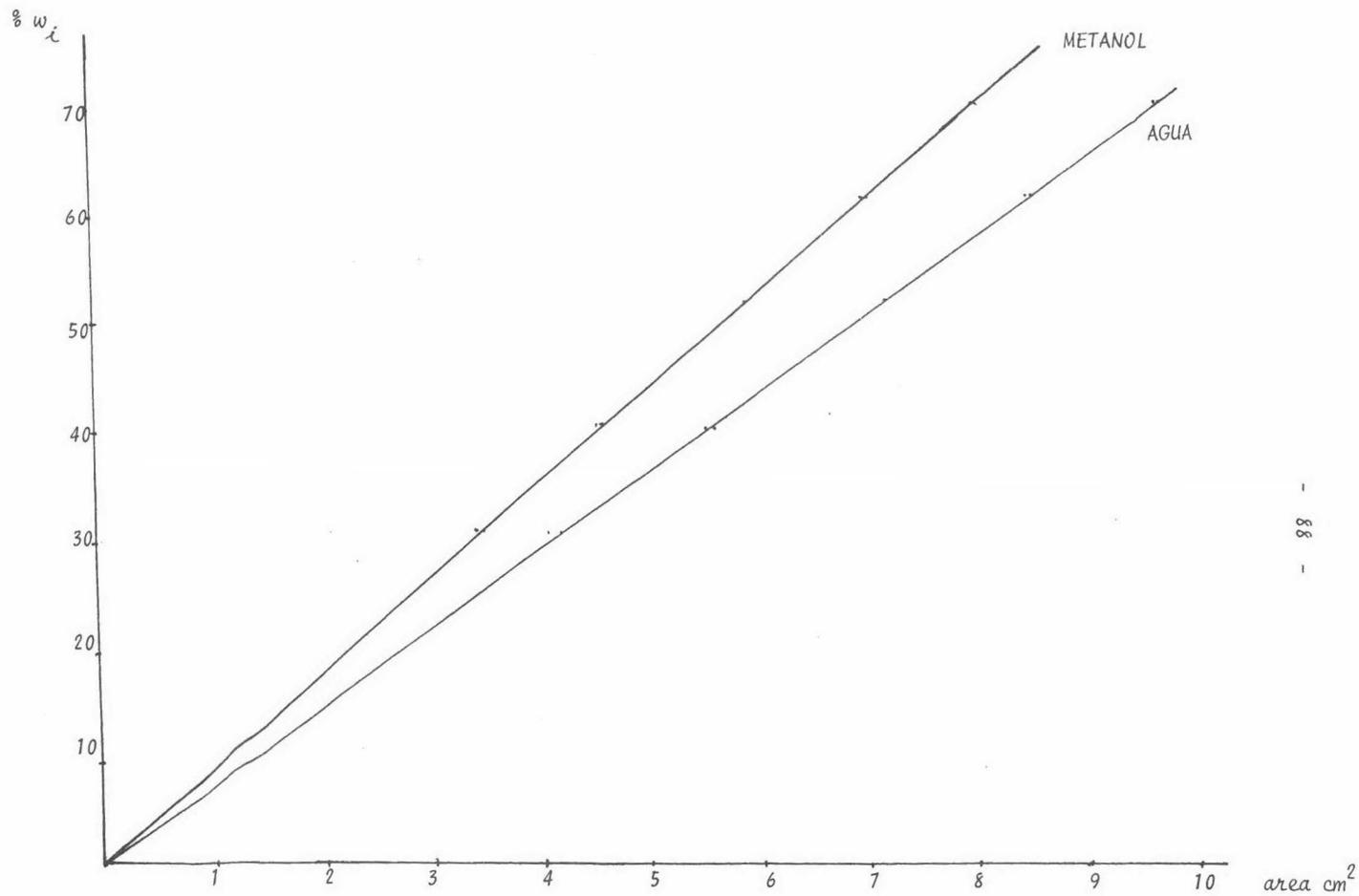
CURVA DE CALIBRACION DEL METANOL

$w_M \times 10^2 \text{ gr}$



A P E N D I C E 3

GRAFICA DE FRACCION EN PESO VS. AREA
DE LAS SOLUCIONES AGUA _ METANOL.



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

- (1) Walker, Joseph f. "Formaldehyde", Reinhold, New York, 3a. edición, 1964
- (2) Chauvel Alain, R. Philippe, R. Courty & Claude Petipas, *Hydrocarbon Processing*, septiembre 1973.
- (3) C. Guzmán de las Casas, "Estudio de las innovaciones - tecnológicas en la producción del formaldehído", tesis Fac. de Química, 1975.
- (4) H. Adkins, W.R. Peterson, *Journal Amer. Chem. Soc.*, 53 1512 - 1520; 1931.
- (5) G. Tamman, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 149, 21; 1925.
- (6) A. N. Zelikman, *Zh. Neorg. Khimii*, 12, 2778; 1956.
- (7) D. Kosmanov, *Zh. Fiz. Khimii*, 31, 1861; 1957.
- (8) L. Baker, G. Foster, W. Tan *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 77 2136 (1959).
- (9) G.D. Kolovertnov, G.K. Boreskov, V.A. Dzis'ko, B.I. Popov et. al. , *kinetika i kataliz*, 6, 1052 (1965)
- (10): G.K. Boreskov, G.D. Kolovertnov, L.M. Kefeli, et. al. *Kinetics & Catalysis* 7, 125, (1966).
- (11) G.M. Bartnev, G.K. Boreskov, R.R. Zakirov et. al. *Kinetica i Kataliz*, 13, 240-243 (1972)

- (12) N. Perniconne, G. Liberti, L. Ersini. Fourth international congress on catalysis, moscu. 1968. *Jour. of Catalysis* (1968).
- (13) G. Fagherazzi & N. Perniconne, *Journal of Catalysis*, 16, 321-325 (1970)
- (14) G. Liberti, N. Perniconne, S. Soatinni, *Journal of catalysis* 27, 52-55 (1972).
- (15) S. Peirs & J.M. Leroy. *Bulletin Soc. Chimique de France*, 4, 1241 - 1245 (1972)
- (16) G. Farné & F. Braggio, *Rend. Sc. Fis Mat. e Nat.* vol. 45 1968.
- (17) F. Triforo, V. Vecchi, I. Pasquon, *Journal of catalysis*, 15, 8 - 16 (1969)
- (18) J. Novakova, P. Jirů, V. Zavadik. *Journal of catalysis*, vol. 14, 143-148 (1971).
- (19) M. Dente, R.F. Poppi, C. Cremona, *Revista dela facultad de Ingenieria química, Argentina*, 32, 205 - 299 (1963)
- (20) P. Jiru, B. Wichterlova, J. Tichy, *Jour. of Catalysis*, 4, 199 - 213 (1964)
- (21) P. Jirů, Tichy, Wichterlova, *Collection Czechoslovak, Chem. Commun.*, 31, 674-688 (1966)
- (22) Dente, Poppi, Pasquon, *Chem. Ind. Milán.* 46, 1326 - 1336 (1964).

- (23) Pernicanne, Lazzerin, Liberti & Lanzavecchia. *Jour. of Catalysis*, 14, 293 - 302 (1969).
- (24) Perniconne, Lazzerin, et al. *Jour, of catalysis, notes*, 14, 391 - 393 (1969)
- (25) Perniconne, Lazerin, Lanzavecchia, et al. *Journal of catalysis*, 10, 83-91 (1968)
- (26) J. Novako, P. Jiru, V. Zavadil, *Journal of catalysis* 17, 93 - 97 (1970)
- (27) V. Bibin, & B.I. Popov, *kinetika i kataliz*, vol. 9, No. 3 618 - 622, (1968).
- (28) B.I. Popov, K.D. Osipova, V.F. Malaknov & M. Kolchin, *Kinetika i kataliz* No. 6 Vol. 12, 1464 - 1470 (1971)
- (29) J. Aruanno & S. Wanke, *Can. jour. of chemical engineering*, vol 53, 301 - 307 (1975)
- (30) F. Triforo, S. Notarolo, I. Pasquon, *Journal of catalysis* 22, 324 - 332 (1971).
- (31) C. Guzman de las Casas, *Tesis de maestría en Ingeniería Química, por publicarse. Facultad de Química, U.N.A.M.*
- (32) (
- (33) Chatard, *Amer. Jour. Scient.* vol 3, I, 416 (1871)
- (34) F. Onuska, J. Janák, S. Duras, *Journal of chromatography*, 40, 209-212 (1969).

(35)

(36) J.M. Smith, *Chemical engineering kinetics.*, 2a edición,
International Student (1970)

(37) R. Aris., *Análisis de reactores*, ed. alhambra, 1973

(38) C. Escobar Toledo. *Consulta personal.*