

N: 120
251

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

OXIDACION PARCIAL DE PROPILENO
SOBRE CATALIZADORES OXIDOS MIXTOS.
ESTUDIO COMPARATIVO.

T E S I S

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

RUFINO TRINIDAD VELASCO



MEXICO, D. F.

1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA



EXAMENES PROFESIONALES
PAC. DE QUIMICA

PRESIDENTE PROF : MARTIN GUILLERMO HERNANDEZ LUNA
VOCAL PROF : RAFAEL HERRERA NAJERA
SECRETARIO PROF : TOMAS VIVEROS GARCIA
1er SUPLENTE PROF : RAMIRO DOMINGUEZ DANACHE
2do SUPLENTE PROF : EDUARDO ROMERO NOCHEBUENA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
UAM IZTAPALAPA

ASESOR DEL TEMA : DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

SUPERVISOR TECNICO : DR. RICHARD S. RUIZ M.

SUSTENTANTE : RUFINO TRINIDAD VELASCO-

CONTENIDO

I.- INTRODUCCION

OBJETIVOS

II.- FUNDAMENTOS TEORICOS

II.1.- Conceptos básicos

II.2.- La reacción propileno-oxígeno

II.3.- Catalizadores utilizados en la reacción propileno-oxígeno a acroleína

II.4.- Mecanismo de la reacción propileno-oxígeno a acroleína

II.5.- Cinética de la reacción propileno-oxígeno a acroleína

II.6.- Características de los catalizadores utilizados en la reacción

III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1.- El sistema de reacción

III.2.- El sistema de análisis

III.3.- Pruebas preliminares

III.4.- Forma de operación

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION.

IV.1.- Conversión de propileno.

IV.2.- Actividad de catalizadores.

IV.3.- Rendimiento a acroleína

V.- CONCLUSIONES

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

APENDICE

I. - INTRODUCCION.

Este trabajo forma parte de una investigación más amplia la cual está situada en el contexto general de la búsqueda de nuevas materias primas más abundantes y baratas y/o nuevos catalizadores más activos y selectivos para la obtención de importantes intermediarios en la industria química (acrilonitrilo, óxido de propileno, acroleína, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, etc.) que son empleados en la producción de una gran cantidad de materiales y sustancias muy útiles (polímeros, poliglicoles, glicerina, plastificantes, etc.). Por otra parte, en lo particular, la reacción de oxidación de propileno tiene una importancia industrial muy grande, además de que puede tomarse como representativa de las reacciones de oxidación de olefinas con grupos metil alílicos sobre catalizadores óxidos.

En los últimos años ha habido un gran número de estudios sobre la oxidación de hidrocarburos en general y sobre la oxidación de propileno en particular. Esto en realidad se inició cuando algunas sustancias como la acroleína que habían permanecido durante muchos años solamente como reactivos de laboratorio, pudieron emplearse en los nuevos procesos a gran escala; se implementaron procesos catalíticos comerciales y pudieron emplearse materias primas más baratas.

Debido a que termodinámicamente se ven favorecidas las reacciones de oxidación total, se hace necesario emplear un catalizador que nos de selectivamente el producto deseado. Para la oxidación de propileno se han utilizado varios catalizadores a base de óxidos metálicos desde el descubrimiento del óxido cuproso como un catalizador para producir acroleína selectivamente; sin embargo, las investigaciones sobre este tipo de catalizadores y su empleo industrial cobro auge a partir del descubrimiento de los molibdatos de bismuto como catalizadores muy activos y selectivos en este tipo de reacciones; así, tenemos muchos estudios sobre catalizadores desde los que tienen en su estructura un solo metal como el óxido de bismuto u óxido de molibdeno pasando por los bimetalicos como los de

bismuto-molibdeno, estaño-antimonio, etc.; hasta los catalizadores multicomponentes teniendo como base bismuto-molibdeno adicionados con Ni, Co, Mn, Fe, Rh, etc. Este último sistema catalítico es el que ha tenido un mayor éxito a escala industrial debido a su gran versatilidad, ya que además de emplearse en la obtención de acroleína, se usa en la amoxidación de propileno para la obtención de acrilonitrilo; también es muy efectivo en la deshidrogenación oxidante de n-butenos y metil-buteno a butadieno e isopreno y en la formación de carbonilos y nitrilos aromáticos [1].

En este trabajo se realiza una comparación de la actividad y el rendimiento a acroleína de catalizadores usados industrialmente (Bi-Mo y Sn-Sb) con catalizadores preparados en el laboratorio a base de vanadio y soportados en titanía (en la literatura se encuentran muy pocos reportes de trabajos realizados con éste tipo de catalizadores en la oxidación de propileno), teniendo como base la gran actividad que muestran estos últimos en la oxidación de otro tipo de hidrocarburos, esto es, en la oxidación de naftaleno u orto-xileno a anhídrido ftálico y de benceno a anhídrido maleico [2]. Para lograr lo anterior se montó un sistema experimental constituido básicamente por un microrreactor de vidrio operando isotérmicamente y a presión atmosférica, al cual se alimentaba la mezcla de reacción (propileno y aire) a diferentes relaciones en volumen; se trabajó en un rango de temperaturas de 340 a 430 °C y las corrientes de entrada y salida del reactor fueron analizadas con la ayuda de un cromatógrafo conectado en serie al sistema.

En la parte II dedicada a los fundamentos teóricos, se dan los conceptos básicos empleados en catálisis y especialmente en éste trabajo; así como lo concerniente a la oxidación de propileno, es decir, la reacción en sí, su mecanismo, cinética y tipo de catalizadores empleados en ella. En la parte III se hace una descripción del sistema de reacción empleado, así como del sistema de análisis y la forma de operación empleada. En la parte

IV se presentan los resultados en forma gráfica y tabulada, realizándose una discusión respecto a ellos. En la parte V se presentan las conclusiones a las que se llegaron después del análisis de los resultados. Finalmente, se incluye un apéndice con las propiedades de propileno y acroleína, lo cual se considera importante por las características de flamabilidad, explosividad y toxicidad que presentan éstas sustancias así como la importancia como reactivo químico en el caso de la acroleína, información obtenida de las referencias [3,4,5]; éste apéndice se complementa con datos sobre producción e importación de acroleína y propileno en los últimos años.

OBJETIVOS

- Recabar de la literatura la información necesaria para el mejor entendimiento posible de la reacción de oxidación selectiva de propileno a acroleína.
- Montar un sistema experimental que permita realizar pruebas de actividad de catalizadores óxidos mixtos en la oxidación de propileno.
- Comparar la actividad y el rendimiento a acroleína de catalizadores usados en la industria (Bi-Mo y Sn-Sb) con los de catalizadores preparados en el laboratorio a base de vanadio.
- Observar la influencia que ejerce el contenido de titanía en la composición de los catalizadores de vanadio sobre la actividad y el rendimiento a acroleína en la oxidación de propileno.

II. - FUNDAMENTOS TEORICOS.

II.1. - Conceptos Básicos.

CATALISIS.

Cuando hablamos de *catálisis* generalmente nos referimos a la influencia que tienen ciertos materiales sobre las velocidades de las reacciones en los procesos químicos. Estos materiales pueden retardar las reacciones o acelerarlas y se denominan catalizadores. La *catálisis* puede ser homogénea si el catalizador se encuentra en la misma fase que la mezcla de reacción o heterogénea si está en una fase diferente [6,7].

CATALIZADOR.

Aún no hay acuerdo universal sobre las definiciones, el punto de vista varía de acuerdo al nivel del investigador y del campo en el que se desarrolla. Básicamente podemos considerar que el catalizador forma un intermedario con alguno de los reactivos, el cual a la vez interactúa con los otros para formar los productos finales y regenerar el catalizador. Así, el catalizador proporciona un camino más rápido a la reacción, siguiendo un mecanismo que requiere una energía de activación menor que la de la reacción no catalizada.

El concepto de regeneración del catalizador lleva a la idea de que éste se mantiene sin alterarse por la reacción que cataliza, pero esto es engañoso. Un catalizador puede sufrir cambios grandes en su estructura y composición como parte del mecanismo de su participación en la reacción. Por otro lado, un catalizador no puede cambiar el equilibrio final determinado por la termodinámica, su papel está restringido a acelerar la velocidad de aproximación al equilibrio.

En nuestro caso, podemos decir que un *catalizador* es una sustancia que aumenta la velocidad de la reacción sin ser apreciablemente consumida en el proceso [6,7,8].

ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR.

La actividad de un catalizador está referida a la velocidad a la cual aproxima a la reacción al equilibrio químico. Esta velocidad puede expresarse de diferentes maneras; para reacciones catalíticas homogéneas podemos expresarla en términos de cantidad de reactivo consumido por unidad de tiempo por unidad de volumen del reactor; para reacciones catalíticas heterogéneas puede expresarse en términos de cantidad de reactivo consumido por unidad de tiempo por unidad de área superficial del catalizador.

SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR.

La selectividad de un catalizador frecuentemente es más importante que su actividad cuando es posible una variedad de productos de la reacción, ya que en éste caso usualmente se prefiere la formación de uno o más productos que generalmente tienen energías libres intermedias entre los reactivos y los productos formados por la reacción al equilibrio químico completo con energías libres más bajas. La *selectividad* es una medida del grado al cual el catalizador acelera la reacción para formar el o los productos deseados.

La selectividad usualmente variará con la presión, la temperatura, la composición del reactivo, el grado de conversión y la naturaleza del catalizador. Así, uno debe referirse a la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas.

Podemos hablar de "selectividad de punto" que es la relación de la velocidad de formación de un producto a la velocidad de formación de otro, o de selectividad total que es la relación de la cantidad formada de un producto a la cantidad formada de otro.

Para caracterizar éste funcionamiento se emplea también otro parámetro que es el de *rendimiento*, definido como la fracción de reactivo convertido en el producto deseado; el cual puede darse por la relación de cantidad de producto deseado formado por

cantidad de reactivo consumido en la reacción.

CENTROS ACTIVOS.

Un catalizador sólido es heterogéneo bajo las condiciones de reacción, en el sentido de que sus propiedades físicas y químicas variarán con la posición en su superficie. Esta heterogeneidad ha sido demostrada por medio de diferentes tipos de estudio, evidenciando que solo una fracción de la superficie total es efectiva para la reacción catalítica, lo que ha llevado al concepto de que solo cierto tipo de sitios catalizan la reacción, los cuales pueden ser efectivos para una reacción pero no para otra. El término *centro activo* se refiere a un sitio de este tipo o a un grupo de ellos.

DESACTIVACION DE LOS CATALIZADORES.

La *desactivación* de un catalizador se refiere a la pérdida de su actividad o selectividad con el tiempo, lo cual ocurre generalmente con la mayoría de los catalizadores. Básicamente hay cuatro tipos de decaimiento del catalizador, dos de naturaleza química: envenenamiento, que se refiere al depósito de impurezas sobre la superficie del catalizador, las cuales son químicamente adsorbidas bloqueando los centros activos, y el transporte de vapor referido a la pérdida de material del catalizador a través de la formación y escape de vapores; uno de naturaleza mecánica: ensuciamiento, el cual es el bloqueo físico del catalizador por el depósito de polvo o partículas finas de otra naturaleza; y uno de naturaleza térmica, el cual consiste en la modificación estructural de la superficie del catalizador causada por la exposición del mismo a condiciones severas de temperatura [8,9,10].

II.2.- La reacción propileno-oxígeno.

En la oxidación de propileno las principales reacciones que

se llevan a cabo son las siguientes [11] :

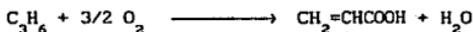
1.- Formación de óxidos de carbono por oxidación total



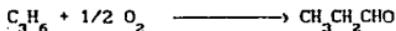
2.- Formación de acroleína



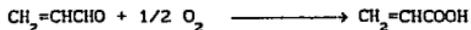
3.- Formación de ácidos y cetonas



4.- Formación de aldehídos saturados



5.- Formación de acetaldehído y ácido acrílico por oxidación posterior de la acroleína



La necesidad del uso de catalizadores para obtener cinéticamente los intermediarios deseados surge debido a que los productos de oxidación total (CO, CO₂), se ven más favorecidos

termodinámicamente que los productos de oxidación parcial (ver la tabla II.1).

TABLA II.1- TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DE OXIDACION

REACCION	ΔG° (427 °C) (Kcal/mol)
$C_3H_6 + O_2 \rightleftharpoons CH_2=CHCHO + H_2O$	-80.82
$C_3H_6 + 3/2 O_2 \rightleftharpoons CH_2=CHCOOH + H_2O$	-131.42
$C_3H_6 + 3 O_2 \rightleftharpoons 3 CO + 3 H_2O$	-304.95
$C_3H_6 + 9/2 O_2 \rightleftharpoons 3 CO_2 + 3 H_2O$	-463.86

El empleo de catalizadores hace que casi se eliminen las reacciones 3, 4 y 5 mencionadas anteriormente, incrementándose la producción de acroleína y obteniéndose inevitablemente productos de oxidación total.

II.3 - Catalizadores utilizados en la reacción propileno-oxígeno a acroleína.

1.- Oxido cuproso.

Como se mencionó anteriormente, el óxido cuproso fue el primer catalizador óxido metálico utilizado en la oxidación de propileno para obtener acroleína. En los siguientes años a su descubrimiento hubo mucha información referente a los estudios realizados sobre ese sistema catalítico, sin embargo, actualmente se encuentran pocas publicaciones al respecto.

Se sabe que el sistema es multifásico : $Cu-Cu_2O-CuO$; sin embargo el catalizador sufre cambios en su composición, actividad y selectividad dependiendo de la mezcla reaccionante, la

temperatura de reacción y el tiempo de trabajo. Así, se ha observado por estudios de difracción de rayos x que el óxido cúprico se reduce a una mezcla de óxido cuproso y cobre, mientras que el cobre metálico se oxida parcialmente a óxido cuproso. El componente activo es el óxido cuproso, ya que el óxido cúprico lleva a la oxidación total; esto se ha demostrado por estudios espectroscópicos y medidas cinéticas. Se sugiere, que una sola capa delgada en la superficie participa en la reacción, de estudios realizados con medidas simultáneas de la conductividad eléctrica y propiedades ópticas sobre un cristal de óxido cuproso (12).

La selectividad de éste catalizador no es muy alta, 60-85 % a una conversión de 10-20 %. Se requieren relaciones altas de C_3H_6/O_2 ($C_3H_6/O_2 = 5$) para mantener al catalizador como óxido cuproso. La cinética muestra una dependencia de primer orden con respecto a oxígeno y de orden cero respecto a propileno, contrariamente a la encontrada para la mayoría de los otros catalizadores, debido parcialmente a la alta relación C_3H_6/O_2 . El mecanismo, se supone, sigue un modelo de óxido-reducción y ha habido evidencia de la formación de un intermediario alílico simétrico (13). Con éste sistema catalítico se ha llevado a cabo la reacción adicionando bromuro de metilo como promotor a bajas concentraciones en la alimentación y se observó un incremento grande en la selectividad independientemente de la relación C_3H_6/O_2 (14).

2.- Óxido de fierro-antimonio.

Se ha encontrado que el sistema óxido de fierro-antimonio es efectivo para la oxidación selectiva de propileno; resultando un catalizador más activo y muy selectivo cuando se tienen relaciones atómicas Sb/Fe altas.

Sobre la cinética y el mecanismo de la oxidación de propileno usando el óxido de fierro y antimonio como catalizador se

encuentra el reporte de Keulks y Lo (15). Ellos trabajaron con una relación atómica Sb/Fe = 4 en un rango de temperatura de 325-475 °C, usando un reactor de flujo. Usando trazadores isotópicos, encontraron que el primer paso en la reacción es la abstracción de un hidrógeno alílico del propileno, siendo el mismo el determinante de la velocidad, formando un intermediario π -alílico, después del cual se efectúa una adición de oxígeno antes de la abstracción de un segundo hidrógeno, formando una especie σ -alílica, la cual se convierte luego a acroleína.

Asimismo, reportan que la velocidad de la reacción depende tanto de la presión parcial del propileno como de la del oxígeno en todo el rango de temperaturas. En la caracterización por rayos x encontraron que el catalizador consta de dos fases, α -Sb₂O₄ y FeSbO₄.

3.- Óxido de uranio-antimonio.

El sistema catalítico antimoniato de uranio fue desarrollado y puesto en uso comercial en 1966. Se han hecho varios análisis físicos con el objetivo de encontrar las relaciones entre la estructura y propiedades de éste sistema y sus propiedades catalíticas.

Keulks *et al.* (16), realizaron un estudio de la cinética y el mecanismo en la oxidación de propileno sobre éste sistema. Trabajando en un rango de temperaturas de 325-475 °C usando un reactor de flujo operado en forma diferencial, obtuvieron selectividades a acroleína casi del 90%. Encontraron que los órdenes de reacción para propileno y oxígeno cambian con la temperatura: arriba de 400 °C la reacción fue de primer orden para propileno y de orden cero para oxígeno, abajo de 400 °C los órdenes de reacción son fraccionales para ambos. Usando trazadores isotópicos encontraron que la abstracción de un hidrógeno alílico del propileno para formar un intermediario alílico es el paso determinante de la reacción, seguido de la adición de oxígeno

antes de la abstracción de un segundo hidrógeno.

Por otro lado, Pendleton y Taylor (17) trabajando con los sistemas óxido de uranio-antimonio, óxido de estaño-antimonio y molibdato de bismuto, con una relación U:Sb = 1:4 en un reactor estático en el rango de temperaturas 350-400 °C y usando trazadores isotópicos encontraron que la fuente de oxígeno para la acroleína es la red del catalizador, la cual es reoxidada posteriormente por el oxígeno de la fase gaseosa, esto supone una movilidad aniónica del oxígeno rápida en la red del catalizador. Sus resultados muestran que ésta movilidad es menor en el sistema óxido de uranio-antimonio que en el molibdato de bismuto.

4. - Óxido de estaño-antimonio.

Este sistema catalítico tiene amplio uso industrial, ya que además de ser efectivo para la oxidación de propileno a acroleína, lo es para la amoxidación de propileno a acrilnitrilo y para la dehidrogenación oxidativa de butenos a 1,3-butadieno.

Los óxidos de estaño y/o antimonio han sido ampliamente estudiados, así, se reporta que el óxido de antimonio tiene baja actividad pero una selectividad alta en la oxidación de propileno a acroleína, mientras que el óxido de estaño muestra una actividad muy alta pero una selectividad pobre para la misma reacción, variando estas propiedades con el estado de oxidación en que se encuentre cada catión. Sin embargo, la combinación de estos dos óxidos hace resaltar la mejor propiedad de cada uno, obteniéndose un excelente catalizador para esta reacción. Se ha encontrado que la fase activa de éste catalizador consiste de Sb_2O_4 y una solución saturada de Sb en SnO_2 . Es interesante mencionar que se reporta el uso de catalizadores óxidos de antimonio-estaño (46% Sb + 25% Sn) a 490 °C para la oxidación directa de propano a acroleína, aún cuando se obtienen rendimientos bajos [18].

Ono et al. (19) estudiaron el mecanismo de la oxidación de

propileno a acroleína sobre catalizadores Sb_6O_{13} , SnO_2 y óxidos mixtos de antimonio-estaño utilizando trazadores isotópicos; sus resultados son consistentes con la formación de un intermediario π -alílico, siendo ésta el paso más lento en la formación de acroleína, en concordancia con otros sistemas catalíticos. La actividad para Sb_6O_{13} fue 1000 veces menor a la del óxido mixto Sb-Sn, mientras que la del SnO_2 fue de 2-3 veces más alta que la del óxido mixto pero con una selectividad a acroleína muy baja. Taylor *et al.* (20) llegaron a la misma conclusión respecto al mecanismo de la reacción realizando un estudio similar utilizando óxidos mixtos de Sb-Sn de diferente composición.

5.- Óxidos basados en MoO_3 .

Varios catalizadores óxidos mixtos conteniendo MoO_3 han sido estudiados pero sólo pocas combinaciones han sido efectivas para la oxidación parcial de propileno, tales como Te-Mo-O, Sn-Mo-O y Mn-Mo-O (13).

Peacock *et al.* (21,22) estudiaron el MoO_3 con soporte de sílica y sin él, sus resultados muestran que el MoO_3 tiene actividad alta pero una selectividad a acroleína baja, formando más monóxido de carbono en la reacción.

La combinación Te-Mo-O muestra resultados que evidencian el fuerte efecto promotor del TeO_2 . Este sistema da selectividades altas en un rango de composiciones grande (Te/Mo = 1/11-2/1). Los experimentos desarrollados con éste sistema muestran la existencia de un mecanismo redox y una cinética de primer orden para el propileno.

El óxido de estaño (IV) no es un catalizador particularmente bueno para la oxidación selectiva de propileno. El óxido de molibdeno (VI) aunque es mucho menos activo que el óxido de estaño (IV), parece ser mucho más selectivo en su comportamiento. Sin embargo, la combinación del óxido de estaño (IV) con el óxido de

molibdeno (VI) parece producir un catalizador peculiar y aparentemente muy versátil que ha sido objeto de numerosas investigaciones (23). Se ha reportado la oxidación de propileno sobre catalizadores con relación de 9:1 y 1:9 alcanzándose selectividades a acroleína del 79%.

Las propiedades de los catalizadores Mn-Mo-O dependen fuertemente de la relación Mn/Mo; así, catalizadores con una relación Mn/Mo > 1 muestran una actividad alta pero dando únicamente productos de oxidación total; con el sistema Mo/Mn = 7/1 se obtiene una selectividad a acroleína de 78% a 479 °C (13).

Se han estudiado otros sistemas tales como el Fe-Mo-O, Co-Mo-O, Fe-Co-Mo-O, Na-Mo-O y MoO₃ con diferentes tipos de soporte, algunos de los cuales muestran actividades comparables a los catalizadores más efectivos en la oxidación selectiva de propileno pero con una selectividad a acroleína muy pobre, obteniéndose principalmente los productos de oxidación total.

6.- Oxidos de bismuto-molibdeno.

El Bi₂O₃ como catalizador para la oxidación de propileno muestra una actividad medianamente baja y se obtienen principalmente los productos de oxidación completa. El MoO₃, como ya se mencionó, muestra una actividad aún más baja pero es medianamente selectivo. Sin embargo, la combinación del óxido de bismuto con el óxido de molibdeno muestra una actividad extremadamente alta y una selectividad grande a acroleína; éste sistema es indudablemente el más ampliamente estudiado y constituye la base del famoso catalizador comercial de Sohio.

Como resultado de muchos estudios, se ha llegado a la conclusión de que éste sistema catalítico muestra sus mejores propiedades si su composición se encuentra en el rango de relaciones atómicas Bi/Mo = 2/3 a 2/1, en el cual se han identificado las fases cristalinas : Bi₂O₃.3MoO₃ (fase α).

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ (fase β) y $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ (fase γ).

En la cinética de la oxidación de propileno a acroleína sobre óxidos de bismuto-molibdeno se ha reportado una dependencia de primer orden para el propileno y de orden cero para el oxígeno. Sin embargo, Krenzke y Keulks (24), realizando una investigación de la cinética sobre $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ trabajando en un rango de temperaturas de 325-475 °C, encontraron que las energías de activación aparentes cambiaron de 15-18 Kcal/mol a temperaturas arriba de 400 °C a 43-53 Kcal/mol a temperaturas más bajas. Los ordenes de reacción para oxígeno y propileno también cambiaron con la temperatura, siendo de uno para propileno y de cero para oxígeno arriba de 400 °C y menor de uno para propileno y mayor de cero para oxígeno abajo de 400 °C; ellos concluyeron que la cinética de la reacción sobre los catalizadores utilizados podría ser explicada completamente en términos de la cinética acoplada de la reducción y reoxidación del catalizador.

Por los resultados de estudios utilizando trazadores isotópicos, se ha establecido claramente que la oxidación de propileno a acroleína procede vía la formación inicial de un intermediario alílico simétrico, la cual constituye el paso determinante de la velocidad; las reacciones siguientes de éste intermediario que llevan a la formación de acroleína son entendidas con menos claridad y existen dos esquemas propuestos, uno involucra una segunda abstracción de hidrógeno de un átomo de carbono terminal seguida de la incorporación de un ión óxido de la red del catalizador, el otro involucra la interacción directa con oxígeno molecular para formar un peróxido o hidroperóxido, el cual luego se descompone para dar acroleína y agua. Krenzke y Keulks (25), realizaron estudios de éste tipo utilizando oxígeno-18 y propileno deuterado como trazadores isotópicos, en un rango de temperaturas de 350-450 °C, los catalizadores que utilizaron son los mismos que en [24]. Sus resultados indicaron que la acroleína se forma exclusivamente vía un mecanismo redox sobre esos catalizadores y que numerosas capas de oxígeno de la red están

Involucradas, también que el paso determinante de la velocidad de formación de acroleína es la formación de una especie alílica vía la abstracción de un hidrógeno metílico del propileno.

7.- Otros óxidos mixtos.

Aparte de los sistemas óxidos mixtos ya mencionados, se han realizado estudios para la oxidación de propileno, sobre una gran variedad de otros sistemas similares, tales como el óxido binario conteniendo antimonio combinado con metales Fe, Ni, Cr, Sn, Pb, Cu, Ce y Mn; los tungstatos de Cu, Mn, Pb, Bi, Fe y Ti; las zeolitas de tipo X, conteniendo varios iones metálicos (Pd, Cu, Co, Zn, Ni, Mn, Cr, Fe); etc. [13]. La mayoría de éstos sistemas catalíticos muestran actividades y selectividades bajas o intermedias y siendo en ocasiones muy inestables. Sin embargo, algunos de ellos han ayudado al mejor entendimiento de la cinética y el mecanismo de la reacción.

II.4.- Mecanismo de la reacción propileno-oxígeno a acroleína.

En la literatura existen varias revisiones respecto al mecanismo de reacción en la oxidación catalítica de propileno, entre las que podemos citar la de Keulks *et al.* [12] y Snyder y Hill [26] por el detalle con que lo tratan. La gran mayoría de los autores que han realizado estudios al respecto, coinciden en que la oxidación catalítica de propileno sigue un mecanismo redox, el cual fue propuesto por primera vez por Mars y van Krevelen para la oxidación de aromáticos sobre V_2O_5 [27].

Existe consenso en que el primer paso de éste mecanismo es la abstracción de un hidrógeno metílico, llevando a la formación de un intermediario alílico simétrico. Este paso es también el limitante de la reacción. En la naturaleza de los siguientes pasos no hay acuerdo general pero existen algunos estudios en

detalle que indican, a continuación, la formación reversible de un enlace σ entre un carbono alílico terminal y un oxígeno, para facilitar una segunda abstracción de hidrógeno que lleva a acroleína y agua al formarse un enlace doble carbono-oxígeno.

Las evidencias de la formación del intermediario alílico simétrico han sido dadas por los estudios realizados con propileno deuterado y/o con carbono-13 utilizados como trazadores isotópicos [25, 28, 29]. Se han utilizado propilenos tales como $CD_3-CD=CH_2$, C_3D_6 , $CD_2=CD-CH_3$, $^{13}CH_2=CH-CH_3$, etc., sobre catalizadores diversos: $\beta-Bi_2Mo_2O_9$, $Bi_2Mo_3O_{12}$, $Bi_3FeMo_2O_{12}$, Fe-Te-Se-O, etc., en rangos de temperaturas que van de 300 a 470 °C.

Con el fin de conocer la naturaleza del oxígeno que es incorporado al intermediario alílico, se han realizado estudios utilizando oxígeno-18 como trazador, tanto en la mezcla de alimentación al reactor como en la preparación del catalizador, así como estudios en que el oxígeno está ausente en la alimentación al reactor, obteniéndose en los productos, acroleína correspondiente a varias monocapas de iones óxido de la red del catalizador [28, 29, 30]. Al mismo tiempo se han realizado análisis espectroscópicos [30] y se ha encontrado que los iones óxidos de la red (^{16}O) incorporados en los productos pueden ser reemplazados durante la oxidación catalítica por ^{18}O . Así, existe acuerdo general en que el oxígeno presente en la acroleína, proviene de la red del catalizador al llevar a cabo la reacción en el rango de temperaturas de 350-450 °C; sin embargo, se ha encontrado que al trabajar a temperaturas más bajas, la producción de acroleína se hace más dependiente del grado de reducción del catalizador ya que se complica la reoxidación del mismo, adquiriendo importancia el oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador [31].

El ciclo redox del mecanismo de Mars-van Krevelen puede

Este mecanismo indica que el paso determinante de la reacción es la abstracción de un hidrógeno metílico, al cual sigue la formación reversible de un enlace σ entre un átomo de oxígeno del catalizador y uno de los átomos de carbono terminales del propileno. Enseguida ocurre la segunda abstracción de hidrógeno que es facilitada por el enlace C-O, para después formarse un enlace C=O y formar acroleína y agua.

II.5.- Cinética de la reacción propileno-oxígeno a acroleína.

Los trabajos que reportan expresiones cinéticas de la reacción propileno-oxígeno a acroleína son pocos comparados a los que existen sobre el mecanismo de la misma. En general, se reporta que a temperaturas arriba de 400 °C, existe una dependencia de primer orden respecto a la concentración de propileno y de orden cero respecto a la de oxígeno, por abajo de 400 °C los ordenes son fraccionales.

Snyder y Hill [26], en el estudio que realizan del mecanismo de esta reacción sobre catalizadores Bi-Mo, plantean siete diferentes mecanismos de reacción con sus correspondientes expresiones cinéticas, de las cuales sólo dos de ellas se ajustan a los resultados experimentales obtenidos en otros estudios; éstas son:

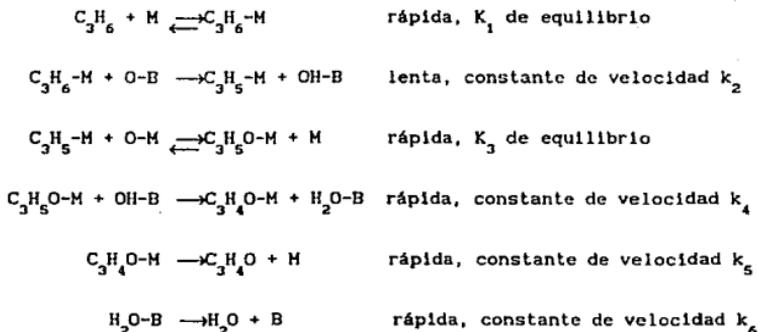
$$\frac{d(C_3H_4O)}{dt} = \frac{k_2 K_1 K_9 P_{C_3H_6} (K_7 K_8 P_{OX})^{0.5}}{[1 + K_1 P_{C_3H_6} + (K_7 K_8 P_{OX})^{0.5}] [1 + K_9 (K_7 K_8 P_{OX})^{0.5}]} \quad (1)$$

y

$$\frac{d(C_3H_4O)}{dt} = \frac{0.5 k_9 (K_7 K_8 P_{OX})^{0.5}}{[1 + K_7 P_{OX} + K_1 P_{C_3H_6} + (K_7 K_8 P_{OX})^{0.5}]} \quad (2)$$

donde las k 's son constantes de velocidad y las K 's son constantes de equilibrio (ver figura II.1).

FORMACION DE ACROLEINA:



REOXIDACION DEL CATALIZADOR:

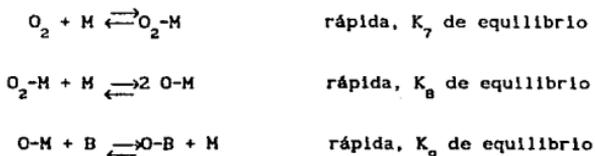


FIGURA II.1. Esquema elemental para la oxidación parcial de propileno suponiendo que la abstracción de un α -hidrógeno es el paso limitante de la reacción global. B y M corresponden a dos sitios diferentes de adsorción/reacción. En las expresiones de velocidad de reacción derivadas de éste esquema, B y M representan las fracciones de éstos sitios que están vacantes. Así, $1 > B, M > 0$.

La primera ecuación supone que el paso limitante de la

velocidad es la abstracción de un hidrógeno alílico y se ajusta a los resultados experimentales obtenidos a temperaturas arriba de 400 °C; la segunda supone que el paso limitante de la velocidad es la reoxidación de un sitio tipo B por transferencia de oxígeno de un sitio tipo M y se ajusta a los resultados experimentales obtenidos a temperaturas por abajo de 400 °C.

Los resultados experimentales con los cuales se probaron estas ecuaciones son los obtenidos por Keulks y Monnier [29] y se presentan en la tabla II.2. Para obtener estos resultados, ellos utilizaron la siguiente ecuación de velocidad empírica

$$\text{velocidad} = k[\text{C}_3\text{H}_6]^x[\text{O}_2]^y,$$

donde k es la constante de velocidad y x y y son los ordenes de reacción para C_3H_6 y O_2 , respectivamente.

TABLA II.2-ORDENES DE REACCION PARA LA OXIDACION DE C_3H_6 (TOMADOS DE LA REFERENCIA [29]).

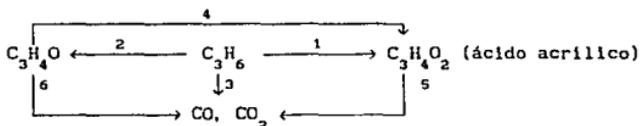
Temperatura (°C)	Formación de acroleína	
	C_3H_6	O_2
300	0	0.50
325	0	0.55
350		
(0.1-0.3 atm de C_3H_6)	0	0.40
(0.06-0.1 atm de C_3H_6)	0.85	0
375		
(0.1-0.3 atm de C_3H_6)	0.35	0.30
(0.04-0.1 atm de C_3H_6)	0.90	0.30
400		
(0.2-0.3 atm de C_3H_6)	0.60	0.20
(0.04-0.2 atm de C_3H_6)	1.0	0.20
425	1.0	0
450	1.0	0
470	1.0	0

Por otro lado, Keulks et al. [16] obtuvieron resultados similares para un catalizador óxido mixto de uranio y antimonio: sus resultados se presentan en la tabla II.3.

TABLA II.3-ORDENES DE REACCION PARA LA OXIDACION DE C_3H_6 (TOMADOS DE LA REFERENCIA [16]).

Temperatura (°C)	Formación de acroleína	
	C_3H_6	O_2
475	1	0
450	1	0
425	1	0
411	0.6	0.2
375	0.4	0.3
351	0.4	0.3
325	0.2	0.4

Vinogradova et al. [34] estudiaron la cinética de oxidación de propileno sobre un catalizador de cobalto-molibdeno en el rango de temperaturas de 320-420 °C. De acuerdo a sus resultados, ellos representan el esquema de reacción para este sistema como sigue:



y la expresión cinética que describe el proceso de formación de acroleína es

$$w = \frac{k_2 C_{C_3H_6}}{1 + a_1 C_{C_3H_4O_2} + a_2 C_{C_3H_4O} + a_3 C_{CO, CO_2}}$$

donde w es la velocidad de formación de acroleína (mol/l-seg), C_i

es la concentración de la especie i (mol/l), k_2 es la constante de velocidad de formación de acroleína (seg^{-1}) y las a_n son coeficientes (1/mol).

Usando procedimientos de diseño estadístico en un estudio de oxidación de propileno sobre un catalizador de Bi-Mo soportado en sílica y trabajando en el rango de condiciones de 350-390 °C y concentraciones de oxígeno y propileno de 1.0-8.0 mmol/l, Tan et al. [35] proponen diferentes modelos para la cinética del sistema y encuentran dos expresiones que se ajustan bien a los datos experimentales; sin embargo, por precisión estadística y menor número de parámetros, la mejor expresión (la cual supone un estado estable entre la velocidad de adsorción/reacción de oxígeno de la fase gas con la superficie del catalizador reducido, y la velocidad de remoción de oxígeno de la superficie del catalizador por reacción con propileno de la fase gas. Basada en un solo sitio de adsorción) es:

$$r_p = \frac{k_a k_r C_{O_2}^{0.5} C_{C_3H_6}}{k_a C_{O_2}^{0.5} + n k_r C_{C_3H_6}}$$

donde r_p es la velocidad de desaparición de propileno (mmol/g-seg), k_a es la constante de velocidad para la adsorción de oxígeno [(mmol/l)^{0.5}/(g/seg)], k_r es la constante de velocidad para la oxidación de propileno (l/g-seg), C_i es la concentración del componente i (mmol/l) y n es un número estequiométrico (moles de oxígeno requerido/moles de propileno reaccionado).

II.6.- Características de los catalizadores utilizados en la reacción.

De acuerdo a lo discutido anteriormente, los catalizadores óxidos mixtos para la oxidación selectiva de propileno, deben

contar con las siguientes características:

- 1) Proveer sitios de adsorción apropiados para que el propileno sea convertido en el intermediario alílico superficial. Para la oxidación alílica hay acuerdo general en que este sitio es un catión y que la interacción inicial involucra la formación de un complejo olefina-catión. En éste sitio, el hidrocarburo es oxidado y el catión asociado reducido.
- 2) Actuar como fuente y receptores de oxígeno, es decir, proveer sitios que suministren los aniones de oxígeno como reactivos y que conviertan el oxígeno de la fase gas a aniones de la red.
- 3) Actuar como fuente y receptores de electrones, es decir, deben suministrar electrones para reducir el oxígeno gaseoso y deben absorber electrones antes de que el complejo olefina-oxígeno pueda desorberse como molécula neutra.
- 4) Permitir la difusión rápida de aniones $O^=$ del sitio de reducción del oxígeno gaseoso al sitio de oxidación del propileno. Esto es, deben de tener una movilidad aniónica alta, como se ha encontrado en los catalizadores utilizados en la reacción; las movildades de oxígeno en los catalizadores de oxidación selectiva dependen de la composición y la estructura cristalina.
- 5) Permitir la transferencia rápida de electrones del sitio de oxidación del propileno al sitio de reducción del oxígeno de la fase gas.

contar con las siguientes características:

- 1) Proveer sitios de adsorción apropiados para que el propileno sea convertido en el intermediario alílico superficial. Para la oxidación alílica hay acuerdo general en que este sitio es un catión y que la interacción inicial involucra la formación de un complejo olefina-catión. En éste sitio, el hidrocarburo es oxidado y el catión asociado reducido.
- 2) Actuar como fuente y receptores de oxígeno, es decir, proveer sitios que suministren los aniones de oxígeno como reactivos y que conviertan el oxígeno de la fase gas a aniones de la red.
- 3) Actuar como fuente y receptores de electrones, es decir, deben suministrar electrones para reducir el oxígeno gaseoso y deben absorber electrones antes de que el complejo olefina-oxígeno pueda desorberse como molécula neutra.
- 4) Permitir la difusión rápida de aniones $O^=$ del sitio de reducción del oxígeno gaseoso al sitio de oxidación del propileno. Esto es, deben de tener una movilidad aniónica alta, como se ha encontrado en los catalizadores utilizados en la reacción; las movilidades de oxígeno en los catalizadores de oxidación selectiva dependen de la composición y la estructura cristalina.
- 5) Permitir la transferencia rápida de electrones del sitio de oxidación del propileno al sitio de reducción del oxígeno de la fase gas.

III. - DESARROLLO EXPERIMENTAL.

III.1.- El sistema de reacción.

El diagrama de flujo del sistema utilizado se representa en la figura III.1, el cual estuvo basado en las experiencias anteriores de Ruiz [36] y Torres [37], así como en los trabajos de Doraiswamy y Tajbi [38] y Christoffel [39].

Se montó un microrreactor de lecho fijo de 20 cm de longitud y 10 mm de diámetro interno fabricado con vidrio Pyrex, al cual se le instaló en la parte media interior una placa de vidrio poroso (tamaño de poro medio) para sostener el catalizador (figura III.2). Con el fin de minimizar los efectos por la alta exotermicidad de la reacción, así como obtener un lecho catalítico isotérmico, el catalizador fue diluido con una cerámica inerte. Tomando en cuenta el trabajo de Daniel y Keulks [40], quienes observaron una gran producción de compuestos secundarios al trabajar con volúmenes vacíos grandes en el reactor antes y/o después del lecho catalítico, en nuestro caso éstas zonas fueron empacadas con lana de vidrio Pyrex. El sistema fue calentado por medio de una resistencia eléctrica enrollada en el reactor, la cual estaba conectada a un sistema de control de temperatura operado de acuerdo a los requerimientos del experimento, contando éste con un termopar colocado a la altura del lecho catalítico. La temperatura real del lecho catalítico se siguió con un termopar sumergido en él y conectado a un indicador de temperatura. Se operó isotérmicamente en un rango de temperaturas de 340-430 °C y una presión cercana a la atmosférica. Los gases de alimentación fueron utilizados tal y como se obtuvieron de los tanques: propleno donado por PEMEX (98%), aire grado seco (LINDE 99%). Estos se mezclaban antes de entrar al reactor, en este punto se instaló un "by-pass" que dirigía el flujo al sistema de análisis para el muestreo de la mezcla de alimentación, manteniéndose un flujo total constante de 180 ml/min. Los flujos fueron controlados con válvulas de aguja y medidos con rotámetros. Se manejaron diferentes relaciones propleno/oxígeno: 0.6, 1.14, 3.43 y 5.70. La parte de la línea

1. TANQUE DE AIRE
2. TANQUE DE C3H8
3. ROTAMETROS
4. REACTOR
5. INDICADOR DE TEMPERATURA
6. VALVULA DE TRES VIAS
7. CROMATOGRAFO

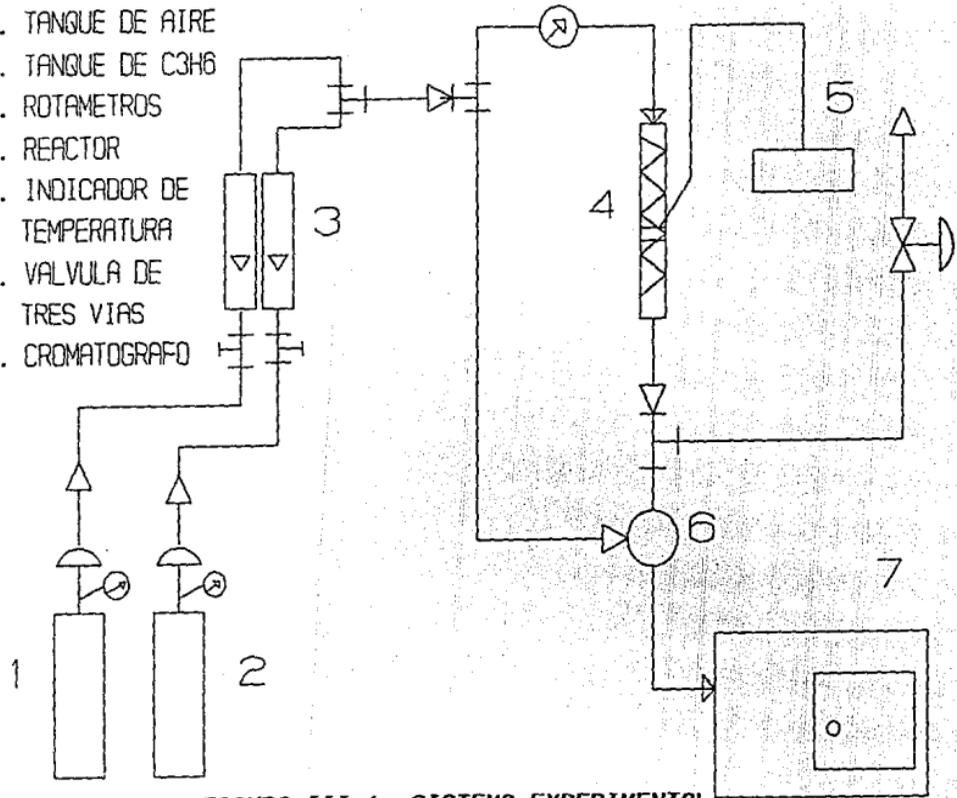


FIGURA III.1. SISTEMA EXPERIMENTAL

1. TERMOPAR DEL LECHO
2. TERMOPAR DE CONTROL
3. EMPAQUE DE LANA DE VIDRIO
4. PLACA DE VIDRIO POROSO
5. CATALIZADOR

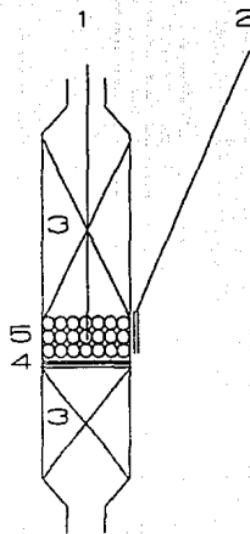


FIGURA III.2. REACTOR DE LECHO FIJO

que iba de la salida del reactor al sistema de análisis se mantuvo a una temperatura arriba de 100 °C, utilizando una resistencia eléctrica para este fin, el objetivo del calentamiento era evitar condensación de productos.

CATALIZADORES. Los catalizadores de uso industrial utilizados en éste trabajo fueron: óxido mixto de bismuto-molibdeno (Sohio) y óxido mixto de estaño-antimonio (Distillers-Ugine). Los catalizadores de laboratorio fueron los de vanadio-titania, preparados por el método de coprecipitación de V_2O_5 y TiO_2 de soluciones hidrociorhídricas de NH_4VO_3 y $TiOCl_2$ con NH_4OH concentrado, como se describe en la referencia [41]; su composición química y cristalográfica se presenta en la tabla III.1 [42], éstas se obtuvieron por espectrometría de rayos x y difractometría. Puede notarse que el catalizador con mayor cantidad de titanio presenta una mayor proporción de rutilo que de anatasa, así como una proporción mayor de V^{4+}/V^{5+} respecto a la de los otros catalizadores. Las áreas superficiales de éstos catalizadores medidas por el método dinámico fueron las siguientes: Bi-Mo: 24 m²/g, Sn-Sb: 10 m²/g, V-Ti-00: 2.0 m²/g, V-Ti-10: 4.0 m²/g, V-Ti-80: 18.60 m²/g, puede notarse que para los catalizadores de vanadio, el área superficial aumentó con el contenido de titanio. Estos últimos catalizadores se designaron de acuerdo a su composición, esto es, el porcentaje de titanio presente está representado por la cifra. Para los dos catalizadores de uso industrial se empleó una carga de 0.1 g

TABLA III.1. Composición química y cristalográfica de los catalizadores de vanadio.

Catalizador	Anatasa (%)	Rutilo (%)	$VO_{5/2}$ (%)	VO_2 (%)
V-Ti-00	0	0	98.8	1.2
V-Ti-10	9.0	0	89.0	2.0
V-Ti-80	25.1	63.2	7.4	4.3

diluido con 0.2 g de cerámica y para los catalizadores de vanadio la carga fue de 0.05 g diluido con 0.2 g de cerámica. Todos los catalizadores se usaron con un tamaño de partícula de 100-200 mallas.

III.2. - El sistema de análisis.

La composición del gas de alimentación y la distribución de productos fueron analizados por medio de un cromatógrafo de gases (Hewlett-Packard modelo 5790A) equipado con dos columnas de acero inoxidable de 2 metros de largo y 3 mm de diámetro interno, empacadas con Porapak Q, un programador de temperatura y detector de conductividad térmica. La inyección de muestras se realizó por medio de una válvula automática (con un lazo de muestra de 500 μ l).

La composición de las corrientes de entrada y salida del reactor fueron determinadas de las áreas de los picos en los cromatogramas con la ayuda de un integrador (Hewlett-Packard modelo 3390A) conectado al cromatógrafo. La cantidad de cada componente fue calculada con las áreas de los picos y los factores de respuesta obtenidos con las curvas de calibración de los componentes, las cuales se muestran en las figuras III.3 y III.4; éstas últimas se obtuvieron inyectando diferentes concentraciones para cada componente de tal manera de tener un rango de áreas útil para las condiciones de trabajo, los reactivos utilizados en ésta determinación fueron el propileno y aire ya mencionados así como acroleína (ALDRICH 97%).

Las condiciones de operación en el cromatógrafo fueron las siguientes:

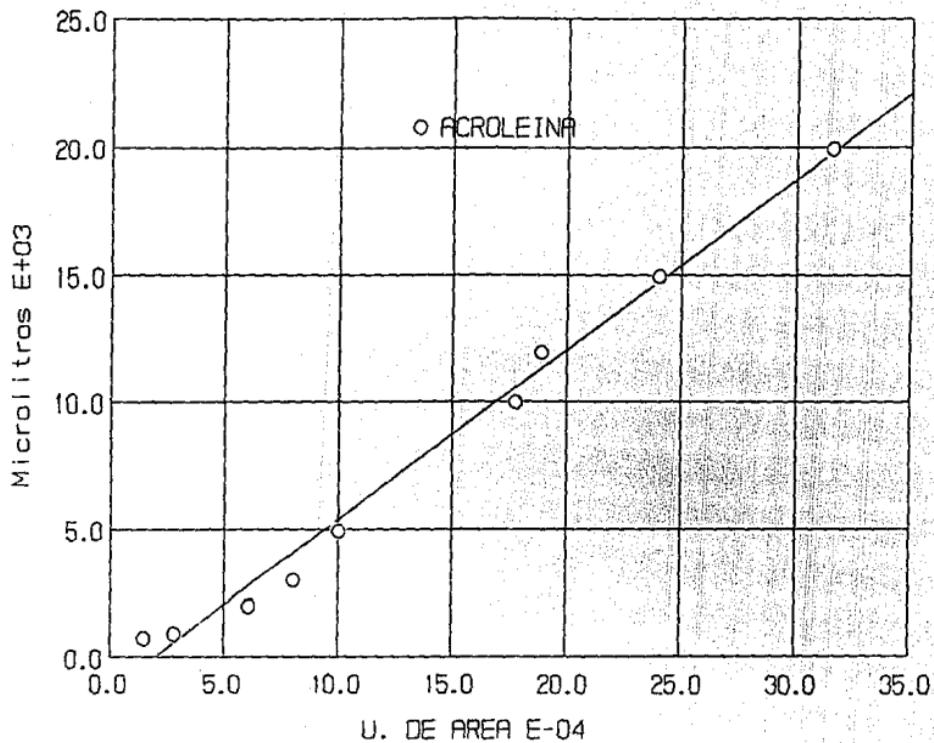


FIGURA III.3 Curva de calibracion de acroleina

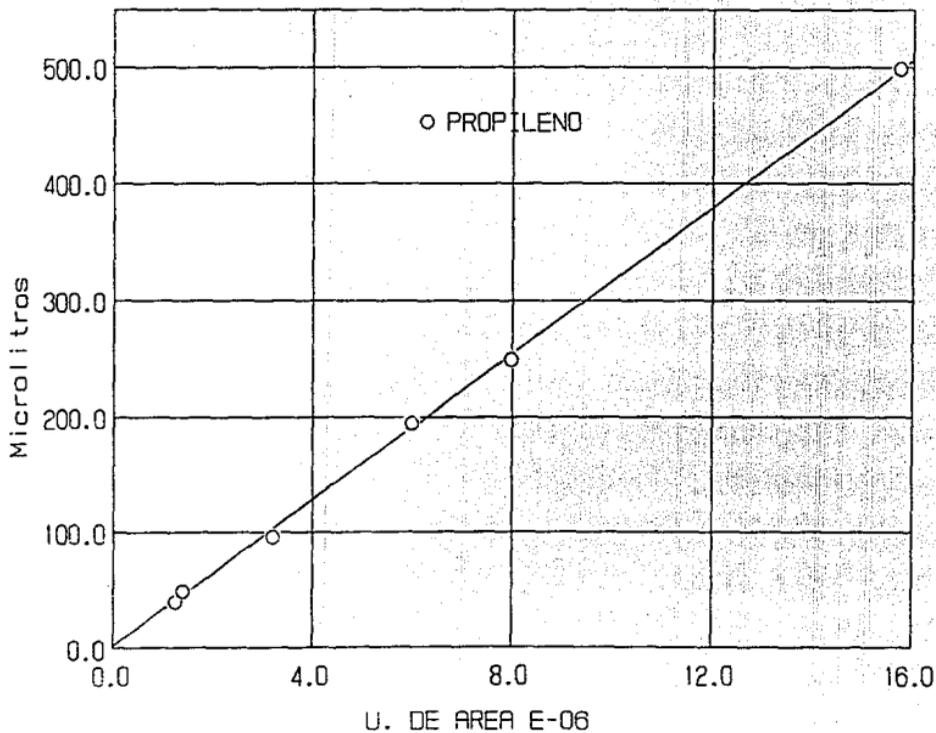


FIGURA III.4 Curva de calibracion de propileno

Gas acarreador: He

Flujo de gas acarreador: 30 ml/min

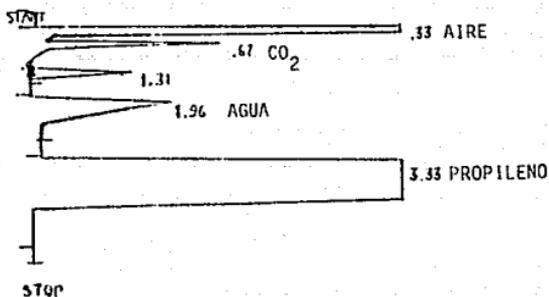
Volúmen de inyección: 500 μ l

Temperatura de inyección: 130 °C

Temperatura del detector: 180 °C

Programación de temperatura: se iniciaba con una temperatura de 80 °C, la cual se mantenía durante dos minutos para luego incrementarse a una velocidad de 20 °C/min hasta llegar a 160 °C y mantenerse ahí otros dos minutos, a continuación iniciaba el enfriamiento hasta situarse nuevamente en 80 °C; el tiempo total del programa fue de 13 minutos.

Los cromatogramas típicos para una mezcla de alimentación, para una mezcla de productos utilizando los catalizadores Bi-Mo y Sn-Sb y para una mezcla de productos utilizando los catalizadores V-Ti, se representan en las figuras III.5, III.6 y III.7 respectivamente. Puede apreciarse fácilmente que con ambos tipos de catalizadores los únicos productos de oxidación son prácticamente acroleína y CO_2 . Aún cuando con los catalizadores V-Ti se obtuvo un pico que se registraba con un tiempo de residencia menor al de la acroleína, éste era muy pequeño; éste pico no pudo identificarse debido a que no se contó con los elementos necesarios para ello; sin embargo, debido al tiempo de residencia que registraba y a las experiencias en otros estudios, puede presumirse, en principio, correspondiente a óxido de propileno. Para el análisis cuantitativo de los resultados éste pico no se toma en cuenta.



RUN # 4 JAN/12/91 12:21:30

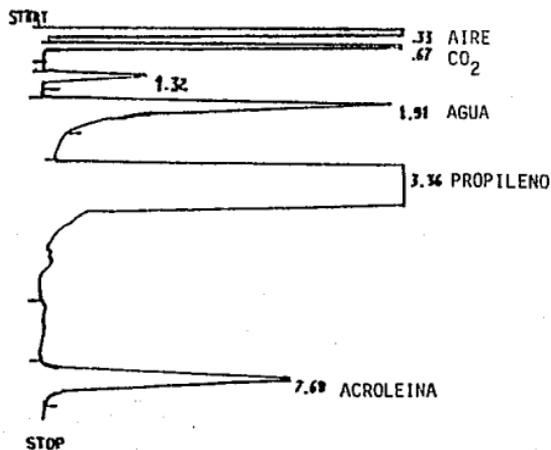
AREA %

RT	AREA	TYPE	AR/RT	AREA%
0.33	4807500	SBB	0.044	35.949
0.67	15809	TDB	0.070	0.116
1.31	15540	BB	0.114	0.114
1.96	48717	PB	0.277	0.358
3.33	0627500	PB	0.309	67.462

TOTAL AREA = 1.359E+07

REL FACTOR = 1.000E+000

FIGURA III.5. CROMATOGAMA DE LA MEZCLA DE ALIMENTACION



RUN # 3 JAU/12/91 12:08:26

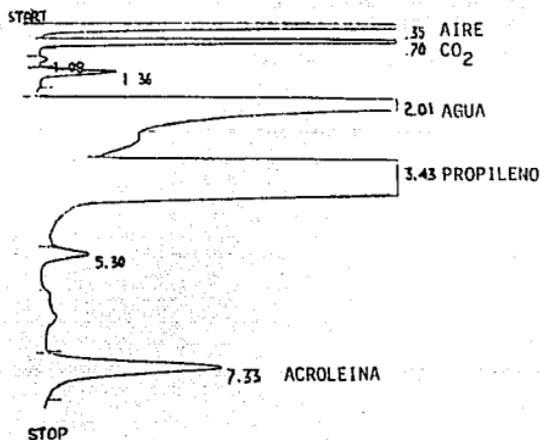
AREA %

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREAX
0.33	4779100	SPB	0.044	35.035
0.67	42584	HB	0.062	0.312
1.32	15503	DB	0.115	0.114
1.91	103630	PB	0.233	0.760
3.36	8603400	PR	0.312	63.071
7.68	96555	PB	0.300	0.708

TOTAL AREA = 1.3641E+07

MUL FACTOR = 1.0000E+00

FIGURA III.6. CROMATOGRAMA DE LA MEZCLA DE PRODUCTOS UTILIZANDO EL CATALIZADO: B1-Mo O Sn-Sb.



RUN # 31 MAY/17/91 18:47:52

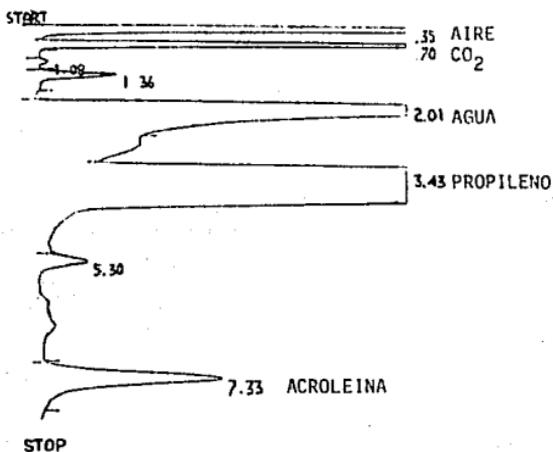
AREA %

RT	AREA	TYPE	AR%IT	AREA%
0.35	4234200	SPB	0.045	33.209
0.70	145100	DB	0.064	1.144
1.08	872	PB	0.091	0.007
1.36	11611	DB	0.118	0.091
2.01	290030	PB	0.243	2.280
3.43	7954100	PB	0.302	62.534
5.30	9742	DB	0.106	0.077
7.73	73622	DB	0.319	0.579

TOTAL AREA = 1.2720E+07

MUL FACTOR = 1.0000E+00

FIGURA III.7. CROMATOGRAFIA DE LA MEZCLA DE PRODUCTOS UTILIZANDO LOS CATALIZADORES V-TI.



RUN # 31 MAY/17/91 18:47:52

AREA %

RT	AREA	TYPE	AREA%	AREA%
0.35	4234200	SPD	0.045	33.209
0.70	145180	BB	0.064	1.144
1.08	872	FB	0.091	0.007
1.36	11611	UB	0.118	0.091
2.01	290030	FB	0.243	2.200
3.43	7954100	FB	0.302	62.534
5.30	9742	BB	0.106	0.077
7.73	73622	BB	0.319	0.579

TOTAL AREA = 1.3720E+07

MUL FACTOR = 1.0000E+00

FIGURA III.7. CROMATOGRAMA DE LA MEZCLA DE PRODUCTOS UTILIZANDO LOS CATALIZADORES V-T1.

III.3.- Pruebas preliminares.

Con el fin de fijar el flujo total de mezcla alimentada, carga de catalizador y diluyente del catalizador a manejar, se realizaron diferentes pruebas.

Respecto al flujo total, inicialmente se trabajó con valores bajos, lo que nos daba tiempos de residencia grandes respecto al que se manejó finalmente, lo cual provocaba cierta conversión de propileno aún sin catalizador. En el caso del diluyente del catalizador, primero se empleó alúmina y ésta provocaba también cierta conversión de propileno, por lo que se probó con cerámica, la cual resultó inerte y fue la que se utilizó finalmente en todos los experimentos. Asimismo, se empezó a trabajar con cargas grandes de catalizador, del orden de 1 g, lo que en algunos casos provocó problemas en las líneas, ya que por la alta conversión que se alcanzaba, éstas se llegaron a tapar, lo que obligó a manejar cargas de catalizador menores; en el caso de los catalizadores de vanadio se manejaron cargas aún menores y una dilución mayor debido a su alta actividad respecto a los catalizadores de Bi-Mo y Sn-Sb.

III.4.-Forma de operación.

Una vez que se fijaron las condiciones de operación, esto es, cuatro temperaturas: 340, 370, 400 y 430 °C; cuatro relaciones propileno/oxígeno: 0.6, 1.14, 3.43 y 5.70; y carga de catalizador: 0.1 g diluido con 0.2 g de cerámica para Bi-Mo y Sn-Sb y 0.05 g diluido con 0.2 g para los catalizadores de vanadio; la forma de operar fué la siguiente:

Para cada catalizador se realizaba una activación a 400 °C con flujo de aire durante 4 horas, a continuación se alimentaba lentamente la mezcla de reacción hasta alcanzar una relación propileno/oxígeno de 1.14 y una temperatura de 400 °C, en ésta

parte se observó una actividad inicial alta, la cual fué disminuyendo con el tiempo hasta alcanzar un valor constante. Una vez logrado ésto, se llevó a cabo la reacción a diferentes condiciones. Se calentó el reactor a un valor por debajo de la primera temperatura (340 °C), alimentándose propileno y aire, en ese orden, paulatina y alternadamente hasta alcanzar la relación requerida, controlándose la temperatura ya que en ocasiones hubo disparos grandes de la misma. Una vez alcanzada la estabilidad se muestreaba la corriente de salida y la de alimentación alternadamente, tomando tres muestras para obtener un promedio. A continuación se fijaba la siguiente temperatura y se repetía la misma operación de muestreo, y así hasta cubrir el rango completo de temperaturas. Antes de trabajar con la siguiente relación propileno/oxígeno se realizaba una activación del catalizador; el orden con que se trabajó con las relaciones propileno/oxígeno fue de la más oxidante a la más reductora.

IV. - RESULTADOS Y DISCUSION.

Los catalizadores V-Ti exhibieron una actividad inicial mucho más alta de la que ya de por sí exhiben respecto a los catalizadores Bi-Mo y Sn-Sb; siendo ésta mayor conforme aumenta el contenido de titanio en la serie. Sin embargo, ésta actividad disminuyó rápidamente con el tiempo y fue menor conforme se pasaba de una mezcla de reacción oxidante a una reductora. Este efecto va de acuerdo con un mecanismo de óxido-reducción, el cual se sustenta en mayor grado con resultados que se presentan más adelante.

Cuantitativamente, los resultados se presentan básicamente por tres parámetros: conversión total de propileno, actividad de catalizador y rendimiento a acroleína de cada catalizador.

IV.1.- Conversión de propileno.

Los valores de conversión de propileno en función de la temperatura a diferentes relaciones propileno/oxígeno se dan en las tablas IV.1-a, b, c, d, y e. Los valores de conversión más altos los muestran los catalizadores V-Ti, sin que haya en éstos alguna tendencia secuencial con respecto a su composición, el catalizador Bi-Mo muestra valores de conversión intermedios y el catalizador Sn-Sb muestra los valores de conversión más bajos.

Los valores de conversión del catalizador Sn-Sb aunque cercanos a los de Bi-Mo en la atmósfera más oxidante manejada (propileno/oxígeno = 0.6), bajan fuertemente al pasar a las atmósferas menos oxidantes (propileno/oxígeno = 1.14, 3.43 y 5.70), es decir, las atmósferas reductoras disminuyen fuertemente la actividad de éste catalizador; lo anterior es un indicio de que este catalizador trabaja por medio de un mecanismo de óxido-reducción, por lo que al haber deficiencia de oxígeno en la atmósfera que lo rodea, sufre una desactivación fuerte. El catalizador Bi-Mo muestra valores de conversión que si bien

Tabla IV.1-a. % de conversión de propileno para el catalizador Sn-Sb.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.6	6.98	9.66	14.92	17.14
1.14	2.30	3.33	4.27	7.26
3.43	0.30	0.44	1.41	2.97
5.70	--	0.29	0.38	0.45

Tabla IV.1-b. % de conversión de propileno para el catalizador Bi-Mo.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	10.34	15.90	17.70	19.60
1.14	4.14	5.72	8.30	9.86
3.43	2.47	4.10	5.36	6.83
5.70	0.26	2.08	3.66	4.58

Tabla IV.1-c. % de conversión de propileno para el catalizador V-Ti-00.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	11.77	14.28	22.68	26.15
1.14	6.51	8.57	11.34	13.38
3.43	1.50	3.27	4.91	5.51
5.70	0.49	1.66	2.69	2.94

Tabla IV.1-d. % de conversión de propileno para el catalizador V-Ti-10.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	14.46	14.97	16.50	21.22
1.14	8.32	9.37	12.00	12.96
3.43	1.18	1.65	3.39	4.25
5.70	0.92	1.59	2.58	3.66

Tabla IV.1-e. % de conversión de propileno para el catalizador V-Ti-80.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	14.74	16.17	21.29	23.86
1.14	7.67	11.74	13.14	13.75
3.43	4.19	5.56	7.33	8.33
5.70	0.24	0.83	1.51	3.63

disminuyen al trabajar con atmósferas reductoras, no lo hacen tan drásticamente como en el caso del catalizador Sn-Sb, lo cual indicaría que aún cuando trabaja por medio de un mecanismo de óxido-reducción, su estructura permite mantener una actividad relativamente alta aún en atmósferas reductoras, es decir, cuenta con una movilidad aniónica alta. La serie de catalizadores V-Ti muestran una actividad muy alta, sin embargo, ésta baja fuertemente al trabajar con una atmósfera reductora, cayendo los valores de conversión incluso abajo de los del catalizador Bi-Mo; éste efecto es menor para el catalizador que cuenta en su composición con mayor cantidad de titanía (V-Ti-80), excepto en

la relación propileno/oxígeno más alta: 5.70, donde también su actividad baja fuertemente; para éstos catalizadores se tendrían consideraciones similares a los del catalizador Sn-Sb.

IV.2.- Actividad de catalizadores.

Las tablas IV.2-a, b, c, d y e muestran los valores de actividad de los catalizadores (moles de propileno convertidas / gramo de catalizador - minuto) en función de la temperatura a diferentes relaciones propileno/oxígeno.

Tabla IV.2-a. Actividad del catalizador Sn-Sb

$[(\text{gmol prop/g}_{\text{cat}}\text{-min}) \times 10^4]$.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	5.51	7.62	11.78	13.53
1.14	3.28	4.75	6.09	10.35
3.43	0.92	1.36	4.35	9.16
5.70	--	1.16	1.53	1.81

Tabla IV.2-b. Actividad del catalizador Bi-Mo

$[(\text{gmol prop/g}_{\text{cat}}\text{-min}) \times 10^4]$.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	8.16	12.55	13.97	15.47
1.14	5.90	8.15	11.83	14.06
3.43	7.62	12.64	16.53	21.06
5.70	1.04	8.36	14.71	18.40

Tabla IV.2-c. Actividad del catalizador V-T1-00

$[(\text{gmol prop/g}_{\text{cat}}-\text{min}) \times 10^4]$.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	18.58	22.54	35.80	41.29
1.14	18.56	24.44	32.34	38.15
3.43	9.25	20.17	30.28	33.98
5.70	3.94	13.34	21.62	23.63

Tabla IV.2-d. Actividad del catalizador V-T1-10

$[(\text{gmol prop/g}_{\text{cat}}-\text{min}) \times 10^4]$.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	22.83	23.63	26.05	33.50
1.14	23.72	26.72	34.22	36.95
3.43	7.28	10.17	20.91	26.21
5.70	7.39	12.78	20.73	29.41

Tabla IV.2-e. Actividad del catalizador V-T1-80

$[(\text{gmol prop/g}_{\text{cat}}-\text{min}) \times 10^4]$.

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	23.27	25.53	33.61	37.67
1.14	21.87	33.48	37.47	39.21
3.43	25.84	34.29	45.20	51.37
5.70	1.93	6.67	12.13	29.17

Los catalizadores V-Ti exhiben los valores más altos de actividad, seguidos por el catalizador Bi-Mo y finalmente el catalizador Sn-Sb. Este último catalizador exhibe su actividad más alta al trabajar en la atmósfera más oxidante (propileno/oxígeno = 0.6), bajando moderadamente al pasar a la siguiente relación propileno/oxígeno (1.14), pero cayendo bruscamente al trabajar con una atmósfera menos oxidante (propileno/oxígeno = 3.43) y a temperatura abajo de 400 °C. En la relación propileno/oxígeno más alta (5.70, la atmósfera más reductora) su actividad definitivamente es mínima en todo el rango de temperaturas trabajado. Para el catalizador Bi-Mo se encontraron actividades que no difieren grandemente en casi todo el rango de condiciones empleado, excepto a 340 °C en la atmósfera más reductora donde se registra la mínima actividad catalítica; los valores de actividad para éste catalizador en la relación propileno/oxígeno = 0.6 no son mucho mayores que los correspondientes al catalizador Sn-Sb, sin embargo, al trabajar con relaciones propileno/oxígeno mayores, éstos valores son del orden de más de dos veces los del catalizador Sn-Sb, lo que nos muestra su mayor estabilidad respecto al cambio de atmósferas oxidantes a reductoras.

La serie de catalizadores V-Ti muestra valores de actividad catalítica superiores a los de los catalizadores Bi-Mo y Sn-Sb (debe tenerse presente que se emplearon 0.1 g de catalizador para Bi-Mo y Sn-Sb y 0.05 g para cada uno de los catalizadores V-Ti), incluso V-Ti-00 y V-Ti-10 que cuentan con áreas superficiales mucho menores que los otros catalizadores, aunque hay que hacer notar que ésta diferencia grande en actividad disminuye considerablemente al trabajar con atmósferas reductoras. Dentro de la serie de catalizadores V-Ti, aún cuando existe gran diferencia en los valores de área superficial, los valores de actividad catalítica exhiben diferencias relativamente bajas. La figura IV.1 nos ilustra éste comportamiento, es decir, la actividad catalítica en función de la temperatura a una relación propileno/oxígeno de 1.14 para todos los catalizadores.

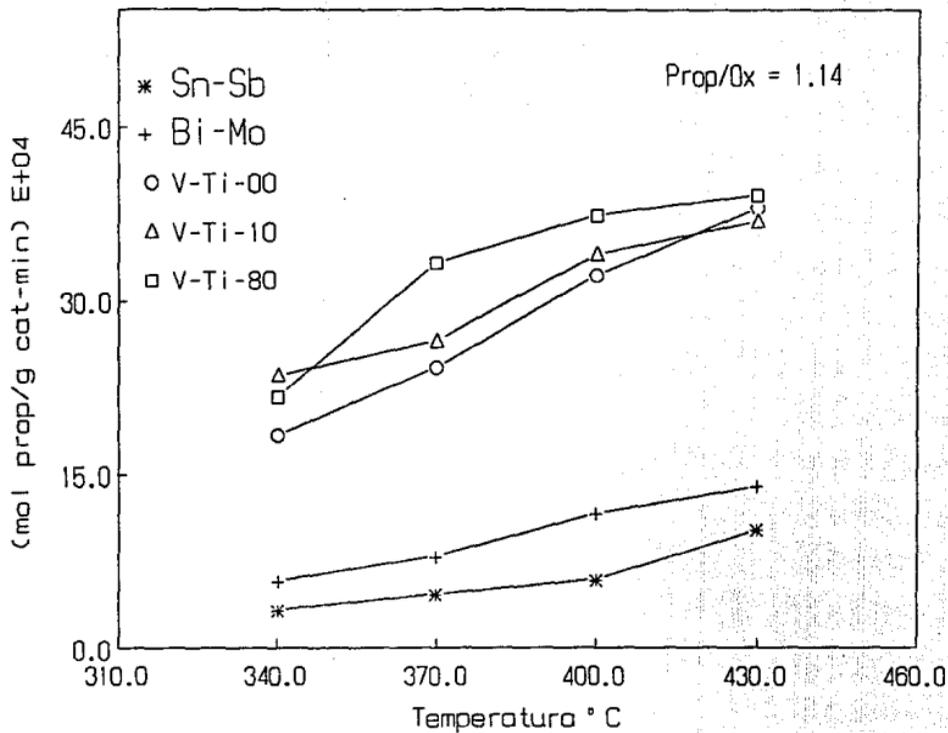


FIGURA IV.1.- ACTIVIDAD Vs. TEMPERATURA

En general, todos los catalizadores exhiben un máximo en su actividad catalítica al trabajar en atmósferas oxidantes, lo que sugiere que su comportamiento podría explicarse por un mecanismo de óxido-reducción del tipo Mars-van Krevelen. Este comportamiento se ilustra en la figura IV.2 que nos muestra la actividad del catalizador en función de la concentración de oxígeno a diferentes temperaturas.

IV.3.- Rendimiento a acroleína.

Las tablas IV.3-a, b, c, d y e muestran los valores de rendimiento a acroleína (moles de acroleína producidas / moles de propileno convertidas) en función de la temperatura a diferentes relaciones propileno/oxígeno.

Los rendimientos a acroleína más altos se obtuvieron con el catalizador Bi-Mo, seguido por los catalizadores V-Ti y finalmente el catalizador Sn-Sb, el cual tiene los rendimientos más bajos excepto a la temperatura de 430 °C donde muestra mejores rendimientos que los catalizadores V-Ti.

El catalizador Sn-Sb muestra rendimientos a acroleína muy bajos a temperaturas inferiores a 400 °C, de hecho a 340 °C no se obtuvo acroleína o no pudo cuantificarse por el área tan pequeña que presentaba en los cromatogramas, y a 370 °C los valores están por abajo del 4%. Sólo a la temperatura de 400 °C y arriba hay un aumento considerable en el rendimiento a acroleína, siendo éste mayor al trabajar en atmósferas menos oxidantes, lo que muestra un efecto inverso debido al cambio de atmósfera en relación al parámetro de actividad, es decir, mientras que los valores de actividad disminuían al trabajar con relaciones propileno/oxígeno mayores, los de rendimiento aumentan. Los valores de rendimiento a acroleína para el catalizador Bi-Mo fueron los más altos obtenidos en éste estudio, los cuales no difieren grandemente al

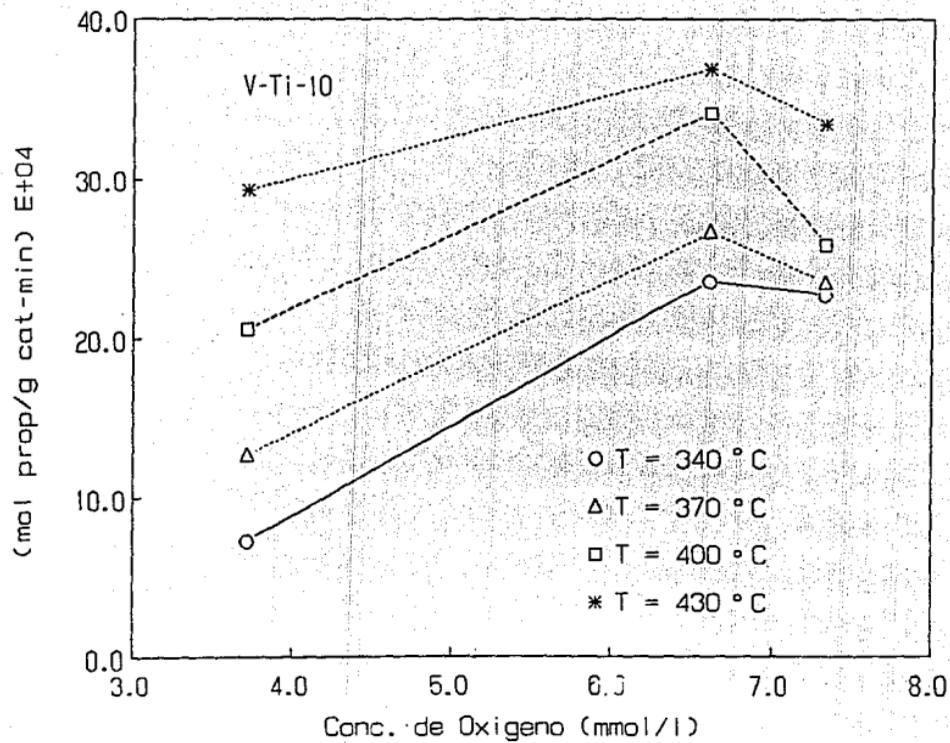


FIGURA IV.2.- ACTIVIDAD Vs. CONCENTRACION DE OXIGENO

pasar de una temperatura a otra en el rango trabajado (340 - 430 °C). La relación propileno/oxígeno = 3.43 muestra los valores más altos de rendimiento. En la evaluación de éste parámetro, éste catalizador muestra una estabilidad similar al de la actividad respecto al cambio de atmósfera.

Los catalizadores V-Ti muestran valores de rendimiento que no difieren grandemente al pasar de una temperatura a otra trabajando con una relación propileno/oxígeno constante. Sin embargo, existe gran diferencia en éstos valores si se trabaja en una atmósfera diferente, apreciándose los valores más altos de

Tabla IV.3-a. Rendimiento a acroleína del catalizador Sn-Sb
(% mol acrol/prop).

Relación Prop/O	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	0.00	3.45	4.68	5.17
1.14	--	--	6.21	13.22
3.43	0.00	2.60	13.73	22.40
5.70	--	1.00	26.50	76.73

Tabla IV.3-b. Rendimiento a acroleína del catalizador Bi-Mo
(% mol acrol/prop).

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	30.07	23.00	22.93	23.43
1.14	26.29	35.44	38.73	45.97
3.43	57.46	59.41	56.92	54.17
5.70	89.87	47.69	39.75	39.65

Tabla IV.3-c. Rendimiento a acroleína del catalizador V-Ti-00
(% mol acrol/prop).

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	6.88	9.65	7.20	5.85
1.14	11.67	13.38	12.84	12.16
3.43	25.71	19.97	18.10	19.16
5.70	46.36	27.03	24.05	25.21

Tabla IV.3-d. Rendimiento a acroleína del catalizador V-Ti-10
(% mol acrol/prop).

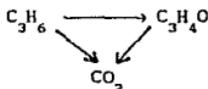
Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	4.62	5.82	6.74	5.84
1.14	5.80	7.83	7.92	8.65
3.43	8.18	13.91	14.13	18.35
5.70	20.91	21.63	18.67	17.57

Tabla IV.3-e. Rendimiento a acroleína del catalizador V-Ti-80
(% mol acrol/prop).

Relación Prop/Ox	Temperatura (°C)			
	340	370	400	430
0.60	4.17	4.96	4.39	4.38
1.14	6.69	6.87	7.27	8.60
3.43	8.49	10.91	11.89	12.97
5.70	12.55	21.93	29.57	21.99

rendimiento cuando se trabaja con la relación propileno/oxígeno más alta (5.70), lo cual nos muestra un comportamiento para estos catalizadores, similar al de Sn-Sb. Otro efecto apreciable para estos catalizadores, es la disminución en el rendimiento a acroleína al contar en su estructura con una mayor cantidad de titanía, es decir, el catalizador V-Ti-00 muestra los rendimientos a acroleína mayores para ésta serie; esto se ilustra en la figura IV.3, la cual muestra el rendimiento a acroleína en función de la temperatura para la relación propileno/oxígeno de 1.14.

El comportamiento en el rendimiento a acroleína para los catalizadores estudiados, en general, respecto al cambio de atmósfera se ilustra en la figura IV.4, donde se presenta el rendimiento a acroleína en función de la concentración de oxígeno a diferentes temperaturas para el catalizador V-Ti-10. Puede apreciarse el efecto grande sobre éste parámetro al disminuir la concentración de oxígeno. Por otro lado, se observó que a conversiones bajas de propileno se obtuvieron los rendimientos a acroleína más altos, sin embargo, conforme aumenta la conversión éste rendimiento disminuye, favoreciéndose la producción de CO_2 , lo que nos sugiere que la acroleína se oxida posteriormente para formar CO_2 . También se observa que a un valor de conversión de cero, el rendimiento a acroleína no se extrapola a 100%, es decir, desde el inicio de la reacción hay producción de CO_2 por un mecanismo paralelo; éste comportamiento se ilustra en la figura IV.5. Lo anterior nos indicaría un esquema triangular de reacción como el que se muestra abajo,



el cual ha sido propuesto anteriormente por Adams et al. [43] y Ferrat [44].

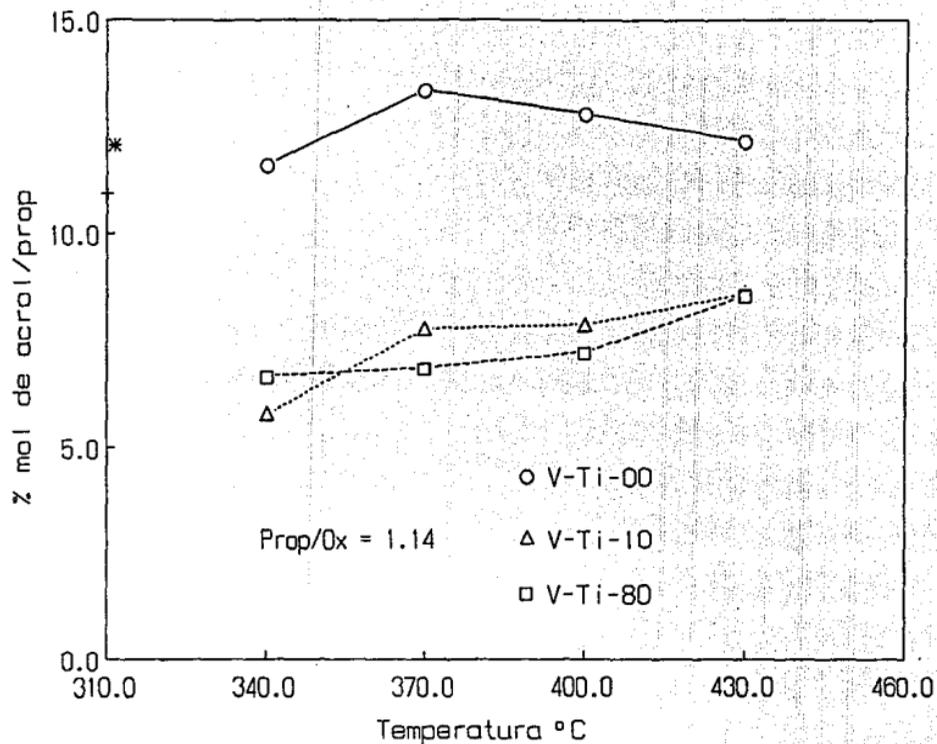


FIGURA IV.3.- RENDIMIENTO Vs. TEMPERATURA

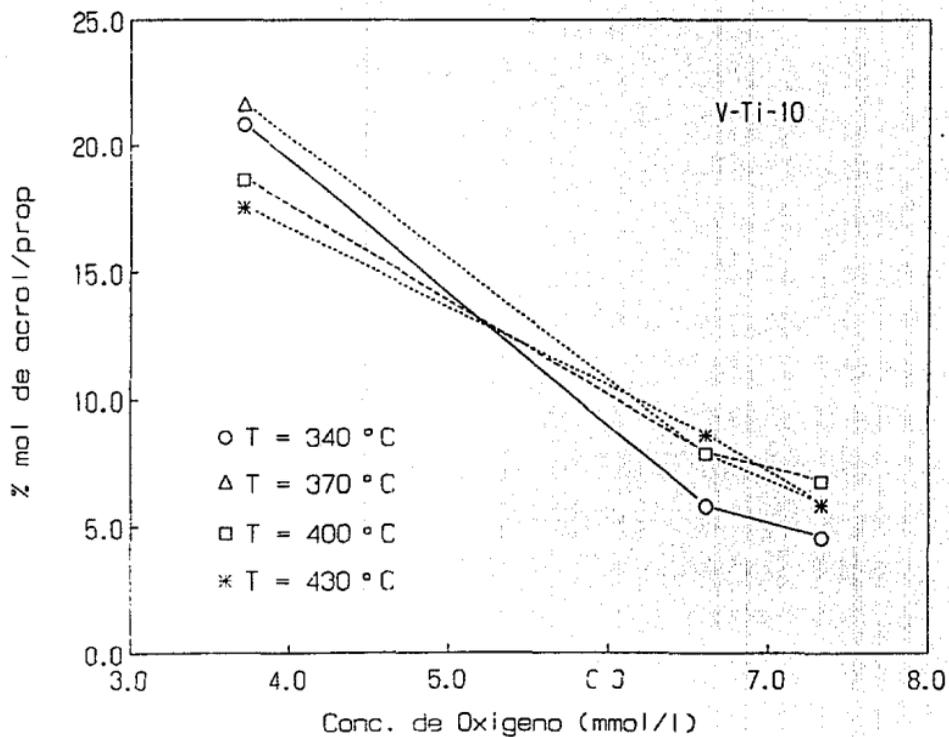


FIGURA IV.4.- RENDIMIENTO Vs. CONCENTRACION DE OXIGENO

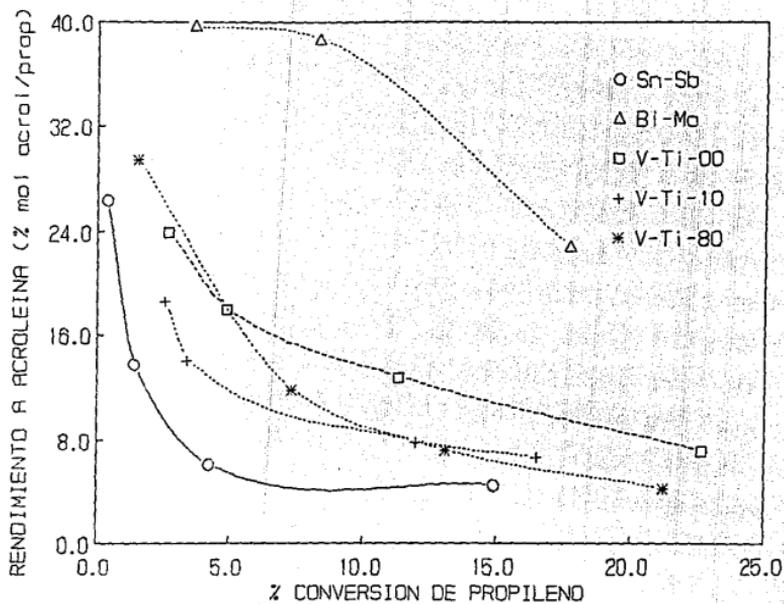


FIGURA IV.5. RENDIMIENTO A ACROLEINA EN FUNCION DEL PROPILENO TOTAL CONVERTIDO A 400 °C

CONCLUSIONES

La oxidación parcial de propileno empleando catalizadores óxidos mixtos es una reacción muy importante debido a la gran utilidad industrial de los productos obtenidos, así como por su uso en el laboratorio para ayudar en la comprensión de los diferentes fenómenos que se llevan a cabo en la oxidación parcial de hidrocarburos en general. Los catalizadores utilizados en ésta reacción son óxidos metálicos combinados cuyos cationes deben ser multivalentes para facilitar el mecanismo de óxido-reducción por el que se lleva a cabo la misma.

En éste trabajo se realizó una comparación de la actividad y rendimiento a acroleína de catalizadores usados en la industria (Bi-Mo y Sn-Sb) con la de catalizadores preparados en el laboratorio a base de vanadio. Para ésto, se empleó un microreactor de lecho fijo operando isotérmicamente, en el que se manejaron atmósferas oxidantes y reductoras en un rango de temperaturas de 340 - 430 °C.

Se encontró que el sistema Sn-Sb exhibe una actividad catalítica baja respecto a los otros catalizadores, viéndose afectado por las atmósferas reductoras bajando su actividad fuertemente. Los rendimientos a acroleína de éste catalizador, los cuales son bajos respecto a los otros, muestran un aumento significativo al trabajar a temperaturas arriba de 400 °C en atmósferas poco oxidantes.

El sistema Bi-Mo muestra una actividad alta y rendimientos elevados, observándose en él una estabilidad grande respecto al cambio de atmósfera y de temperatura en el rango trabajado.

Los sistemas basados en vanadio muestran actividades catalíticas muy grandes, mayores que los sistemas Sn-Sb y Bi-Mo, siendo afectados por el cambio de atmósferas oxidante a reductora bajando su actividad fuertemente.

En cuanto al rendimiento de los sistemas basados en vanadio,

sus valores son mayores que para el sistema Sn-Sb pero menores que para Bi-Mo, son estables al cambio de temperatura y exhiben los valores más altos en la atmósfera menos oxidante; su rendimiento a acroleína disminuye conforme aumenta el contenido de titanía en su estructura.

Los sistemas catalíticos estudiados ofrecen indicios de trabajar por medio de un mecanismo de óxido-reducción del tipo Mars-van Krevelen, así como con un esquema de reacción triangular en que la acroleína se oxidaría a CO_2 .

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

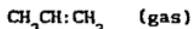
- 1.- Lankhuijzen, S. P., Tesis de Doctorado, Technische Hogeschool Eindhoven, Holanda (1979).
- 2.- Margolis, L. Y., *Adv. Cat.* 14, 429 (1963).
- 3.- Encyclopedia of Chemical Technology, V. 19, Third Edition, John Wiley & Sons, USA (1982).
- 4.- Encyclopedia of Science and Tehcnology, McGraw-Hill (1960).
- 5.- Encyclopaedia Britannica, Hombre Ciencia y Tecnologia (1980).
- 6.- Satterfield, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Mc Graw-Hill, USA (1980).
- 7.- Perry, R. H., Chilton, C. H., *Manual del Ingeniero Químico*, quinta edición, V. 1, Mc Graw-Hill, México (1984).
- 8.- Levenspiel, O., *Chemical Reactor Engineering*, segunda edición, John Wiley & Sons, New York (1972).
- 9.- Smith, J. M., *Ingeniería de la cinética química*, CECSA, México (1981).
- 10.-Bartholomew, C. H., *Chem. Eng.* 91, 23, 96 (1984).
- 11.-Dumas, T., Bulani, W., *Oxidation of petrochemical*, Chemistry and Technology Applied Science Publishers Ltd. London, (1974)
- 12.-Keulks, G. W., Krenzke, L. D., Notermann, T. M., *Adv. Cat.* 27, 183 (1978).
- 13.-Painford, C. H., Tipper, C. F. H., *Comprehensive Chemical Kinetics*, V. 20, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1978).
- 14.-Holbrook, L. L., Wise, H., *J. Catal.* 20, 376 (1971).
- 15.-Keulks, G. W., Lo, M. Y., *J. Phys. Chem.* 90, 4768 (1986).
- 16.-Keulks, G. W., Yu, Z., Krenzke, L. D., *J. Catal.* 84, 38 (1983).
- 17.-Pendleton, P., Taylor, O., *J. Chem. Soc. Trans. I.* 72, 334 (1976).
- 18.-Dewing, J., Barrett, C., Rooney, J. J., *Ger. Offen.* 1, 903, 617 (1969). (Tal como viene reportada en [23]).
- 19.-Ono, T., Hillig, K. W., Kuczowski, K. L., *J. Catal.* 123, 236 (1990).
- 20.-Taylor, D., Christie, J. R., Mc Cain, C. C., *J. Chem. Soc.*

- Trans. I.* 72, 334 (1976).
- 21.-Peacock, J. M., Parker, A. J., Ashmore, P. G., Hockey, J. A., *J. Catal.* 15, 373 (1969).
 - 22.-Peacock, J. M., Parker, A. J., Ashmore, P. G., Hockey, J. A., *Ibid.* 15, 398 (1969).
 - 23.-Hucknall, D. J., *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, New York (1974).
 - 24.-Krenzke, L. D., Keulks, G. W., *J. Catal.* 64, 295 (1980).
 - 25.-Krenzke, L. D., Keulks, G. W., *Ibid.* 61, 316 (1980).
 - 26.-Snyder, T. P., Hill, C. G., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 31 (1 y 2), 43 (1989).
 - 27.-Mars, P., van Krevelen, D. W., *Chem. Eng. Sci. Suppl.* 3, 41 (1954).
 - 28.-Patel, B. M., Price, G. L., *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 730 (1990).
 - 29.-Monnier, J. R., Keulks, G. W., *J. Catal.* 68, 51 (1981).
 - 30.-Keulks, G. W., Monnier, J. R., Hoefs, E. V., *Ibid.* 57, 331 (1979).
 - 31.-Sancier, K. M., Wentreck, P. R., Wise, H., *Ibid.* 39, 141 (1975).
 - 32.-Burrington, J. D., Kartisek, C. J., Grasselli, R. K., *Ibid.* 63, 235 (1980).
 - 33.-Grasselli, R. K., *Appl. Catal.* 15, 127 (1985).
 - 34.-Vinogradova, O. M., Vytnov, G. F., Luiksaar, J. V., Al'tshuler, O. V., *Kinet. Catal.* 16, 3, 576 (1975).
 - 35.-Tan, H. S., Downie, J., Bacon, D. W., *Can. J. Chem. Eng.* 66, 611 (1988).
 - 36.-Ruiz, M. R., Tesis de Maestría, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-I, México (1985).
 - 37.-Torres, A. A., Tesis de Maestría, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-I, México (1990).
 - 38.-Doraiswamy, L. K., Tajbl, D. G., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 10 (2), 177 (1974).
 - 39.-Christoffel, E. G., *Ibid.* 24 (2), 159 (1982).
 - 40.-Daniel, C., Keulks, G. W., *J. Catal.* 24, 529 (1972).
 - 41.-Gambaro, L. A., Pereira, E., Thomas, H. J., *Trans. Met. Chem.*

- 5, 139 (1980). (Como se menciona en [42]).
- 42.-Martino, R., Gambaro, L., Pereira, E., H. Thomas, *React. Kinet. Catal. Lett.* 23, 375 (1983).
- 43.-Adams, C. R., Voge, H. H., Morgan, C. Z., Armstrong, W. E., *J. Catal.* 3, 379 (1964).
- 44.-Ferrat, G., *Memorias XX Convención Nacional IMIQ, Acapulco, México (1980).*

APENDICE

PROPIEDADES DE PROPILENO.



Punto de flama °F:		< 20
Temperatura de ignición:		927
Límite de explosividad, % volúmen:	inferior	2.4
	superior	10.3
Densidad del vapor (aire = 1):		1.49
Punto de ebullición °F:		- 53
Punto de fusión °F:		-185
Solubilidad en 100 partes:		
	agua	44.6 cc
	alcohol	1200 cc
Olor:		si
Límite de inflamabilidad en aire:	inferior	2.0
	superior	11.10
(El límite máximo permisible sugerido es 4000 ppm, 1/5 del límite de inflamabilidad inferior)		
Límite de inflamabilidad en oxígeno:	inferior	2.10
	superior	52.8
Peso molecular:		42.08
Densidad relativa:		0.609 ^{-47/4}

Es venenoso por ingestión, inhalación y absorción a través de la piel. La exposición a 1 ppm en aire causa irritación de ojos y nariz en 2-3 minutos. La concentración máxima permisible para una exposición de 8 horas ha sido estimada en 0.5 ppm.

PROPIEDADES Y USOS DE ACOROLEINA

$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ (líquido incoloro)		
Peso molecular:		56.06
Densidad relativa:		0.841 ^{20/4}
Punto de ebullición °C:		52.5
Punto de fusión °C:		-87.7
Solubilidad en 100 ppm:		
	agua	40
	alcohol	5
	eter	5
Límite máximo de exposición:		0.1 ppm
Índice de refracción n_D^{20} :		1.4013

Líquido inflamable de olor acre. Produce fuerte irritación de la piel y de las mucosas. Se polimeriza espontáneamente con el tiempo y forma una masa blanca amorfa, llamada *disacrilo*, insoluble en agua, alcohol, ácidos y álcalis. Calentando acroleína por ocho días con dos a cuatro volúmenes de agua a 100 °C, se forma una resina córnea similar al disacrilo. Esta resina se reblandece a 60 °C y genera acroleína a 100 °C. Pequeñas cantidades de álcali cáustico o ácido carbónico en solución acuosa de acroleína ocasionan también la formación de un polímero blanco amorfo. Las soluciones de acroleína pueden estabilizarse con ácido sulfuroso, sulfito de calcio, pirogalol o hidroquinona. La acroleína se oxida lentamente en el aire a la temperatura ordinaria y forma ácido acrílico. Con pequeña cantidad de óxido de plata la reacción es rápida y cuantitativa. El ácido nítrico oxida la acroleína y la convierte en ácidos glicólico y oxálico; la oxidación con ácido crómico produce dióxido de carbono y ácido fórmico. Si se pasa una mezcla de acroleína e hidrógeno sobre un catalizador de níquel a más de 160 °C, se forma aldehído propiónico. La reducción de acroleína

con hidrógeno sobre platino coloidal forma el mismo aldehído.

La formación de acroleína puede producirse, por ejemplo, a partir de grasas o de los aceites comestibles en la cocción de los alimentos, en particular de los fritos. Puede prepararse en el laboratorio calentando una mezcla de glicerol anhidro, sulfato ácido de potasio y sulfato de potasio en presencia de una cantidad pequeña de hidroquinona y destilando sin presencia de luz.

La acroleína es el material inicial para la fabricación de muchos compuestos orgánicos, incluyendo alcoholes, dioles, trioles, aldehídos, acetales, ácidos, ésteres y éteres. Se usa para hacer plásticos perfumes y metionina, uno de los aminoácidos esenciales. Se ha usado en mezclas de gas venenoso en la industria militar.

IMPORTACION DE ACROLEINA (1980-1989)

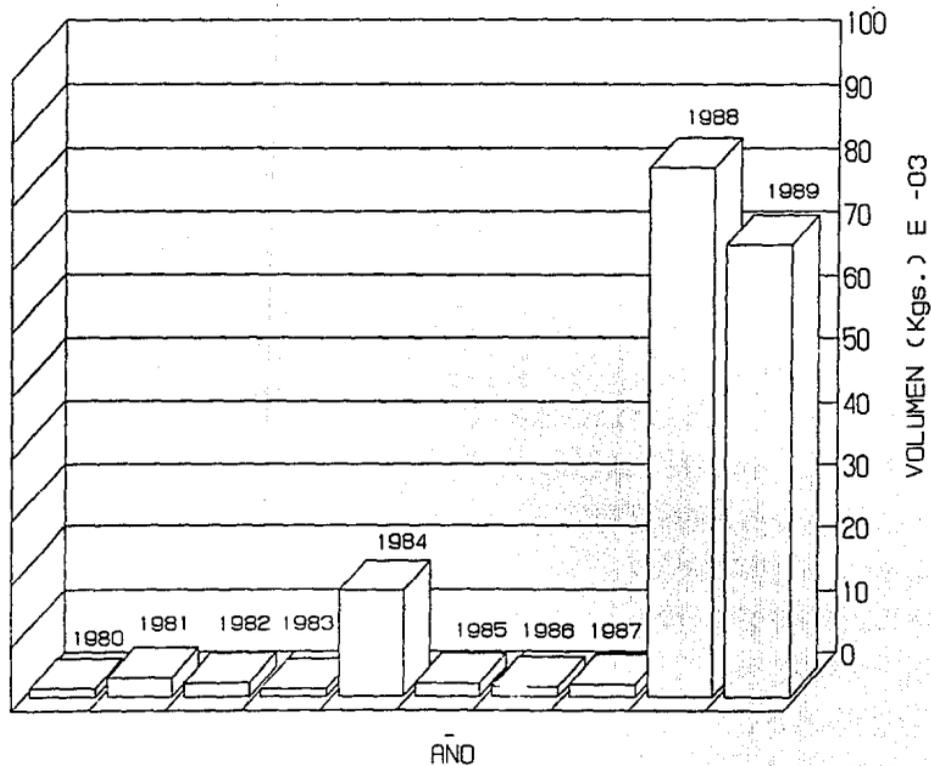


FIGURA A

PRODUCCION DE PROPILENO (1983-1988)

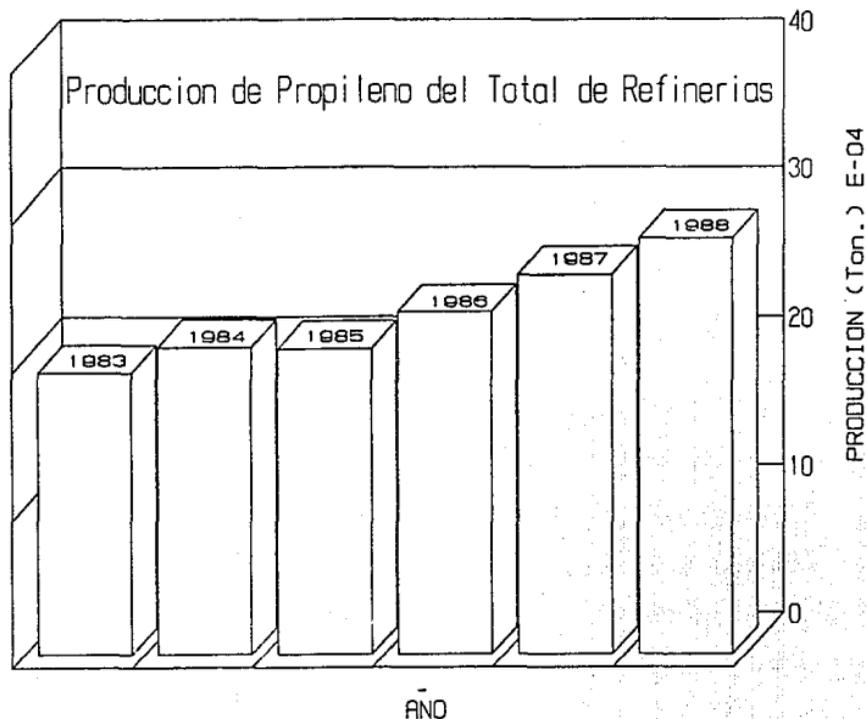


FIGURA B

IMPORTACION DE PROPILENO (1983-1989)

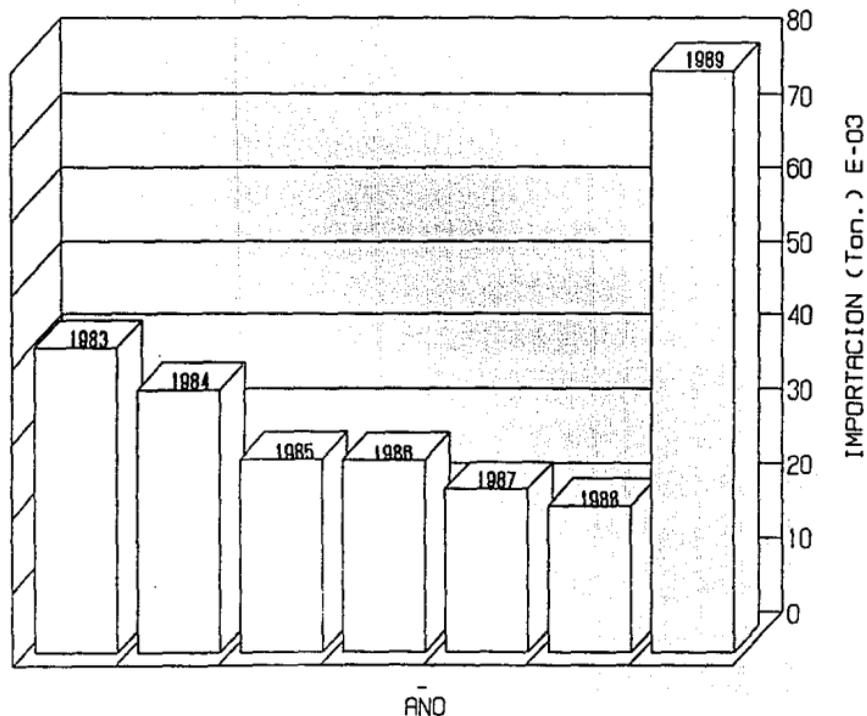


FIGURA C

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA