

169
2ej-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

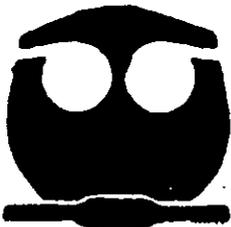
SINTESIS DE COMPUESTOS $MTiO_3$
(M: Mn, Co, Ni) POR EL METODO
SOL-GEL Y SU EVALUACION COMO
OXIDANTES DE PROPILENO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

OCTAVIO TREJO CHAVERO



260323



MEXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES 1998
FAC. DE QUIMICA

TESIS CON
VALIA DE C...



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado.

| | |
|----------------------|-----------------------------------------|
| Presidente. | Prof. HERNANDEZ LUNA MARTIN G. |
| Vocal. | Prof. KELLER TORRES FELIPE A. |
| Secretario. | Prof. VICENTE HINESTROZA LUIS A. |
| 1er. suplente | Prof. RUBIO ARROYO MANUEL F. |
| 2do. suplente | Prof. CEDEÑO CAERO LUIS |

Sitio donde se desarrollo el tema:

- a. Lab. Termofísica. Facultad de Química.UNAM.
- b. Lab. Catálisis. Dpto. Ingeniería Química e Hidráulica.UAM-I

Asesor del tema:

Dr. Vicente Hinstroza Luis A.



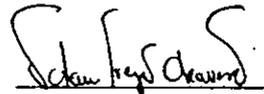
Supervisor Técnico:

Dr. Tomas Viveros García



Sustentante:

Octavio Trejo Chavero



AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme lograr una de la más grandes metas de mi Vida.

Agradezco a todos mis profesores por compartir conmigo sus experiencias y que han ayudado en mi formación, a mi asesor de tesis el Dr. Luis Vicente Hinestroza y a mi supervisor técnico el Dr. Tomás Viveros por haber confiado en mí para el desarrollo de este trabajo, por toda su paciencia que tuvieron y su valiosa ayuda.

Agradezco a los miembros del honorable jurado por todos los comentarios recibidos y las oportunas correcciones a la tesis, al Dr. Martín Hernández Luna , al Dr. Felipe A. Keller Torres, al Dr. Manuel F. Rubio Arroyo y al Dr. Luis Cedeño Caero.

A la Universidad Autónoma Metropolitana, por las facilidades recibidas; al Dr. José Antonio de los Reyes, al M. Gustavo Pérez, al M. Angel Hernández y a todo el departamento de Catálisis por todo su apoyo brindado y sus preciados comentarios.

Al laboratorio de Físicoquímica de la Facultad de Química y al Instituto de Materiales de la UNAM, en especial al Dr. Gustavo Tavizón por toda la ayuda y facilidades recibidas.

Agradezco a todos mis compañeros de estudio por haberme brindado su amistad y su ayuda incondicional y en especial a mis compañeros de equipo de Ingeniería de Proyectos.

Agradezco a toda mi familia por su comprensión y paciencia, por todo su apoyo moral y económico; a mis Padres por todo su amor y sacrificio, a mis hermanos: Enrique, Adriana, Efraín, Aurora, Juan y Rafael.

FALTAN PAGINAS

De la: **1**

A la: **4**

RESUMEN.

Se prepararán titanatos de diferentes óxidos de los metales de transición por el método SOL-GEL; la reacción se lleva a cabo por medio de una solución alcohólica de n-butóxido de titanio $Ti(OCH_2CH_2)_4$ con soluciones de los nitratos $M(NO_3)_2$ (M: Mn, Co, Ni) a temperatura ambiente. Los geles amorfos que se obtienen de esta manera en condiciones de pH ácidos se calcinan a temperaturas de entre 700 °C y 1200 °C para obtener sólidos cristalinos de la forma $MTiO_3$.

Las muestras se caracterizan por medio de difracción de rayos X (XRD), y medidas de área superficial (BET). Se evalúan dichos compuestos como posibles oxidantes en la reacción de oxidación del propileno.

Las pruebas de oxidación del propileno se llevarán a cabo en un sistema atmosférico usando un reactor diferencial de lecho fijo y flujo continuo. En el procedimiento se coloca una muestra de cada compuesto y se activa en una corriente de aire a 400 °C durante un tiempo. Enseguida se inyecta la corriente de la mezcla de propileno y oxígeno a una fracción molar fija en el reactor y los productos se analizan por cromatografía de gases.

OBJETIVOS.

Generales:

Síntesis de compuestos mediante el método de preparación SOL-GEL modificado.

Caracterización de los compuestos obtenidos mediante diferentes técnicas de análisis, como son Difracción de rayos X, DTA, DTG y Área superficial.

Evaluación de muestras en la oxidación de Propileno mediante las curvas de conversión y rendimiento obtenidas.

Particulares:

Llevar a cabo la síntesis en condiciones ácidas, temperatura ambiente y en condiciones controladas de la serie de compuestos propuestos.

Mencionar los diferentes factores que pudieran influir en la formación de los compuestos, como por ejemplo: pH, temperatura, mezclado, calcinado, etc.

Conocer y emplear algunas técnicas empleadas en la caracterización de materiales, como son Difracción de rayos X y área superficial

Interpretación de resultados de las diferentes pruebas de caracterización

Estimación de la conversión de estos compuestos cuando es modificada la temperatura de reacción y relación molar de los reactivos.

Observar la influencia del tipo de catión sustituido (M) en la conversión y el rendimiento de la reacción.

| CONTENIDO. | pág. |
|-----------------------------------------------------------------------|------|
| I. INTRODUCCIÓN | 5 |
| II. PEROVSKITAS | |
| II.1 Estructura | 8 |
| II.2 Métodos de preparación | 10 |
| II.3 Método SOL-GEL | 12 |
| II.4 Aplicaciones | 20 |
| III. CATALISIS OXIDATIVA | |
| III.1 Conceptos básicos | 25 |
| III.2 Reacción Propileno-Oxígeno | 26 |
| III.3 Catalizadores utilizados en la reacción de Propileno-Oxígeno | 27 |
| III.4 Mecanismo de la reacción Propileno-Oxígeno a Acroleína | 35 |
| III.5 Cinética de reacción | 37 |
| IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL | |
| IV.1 Síntesis de Perovskitas | 40 |
| IV.2 Caracterización | 43 |
| IV.3 Actividad | 44 |
| V. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS | |
| V.1 Pruebas de caracterización | 48 |
| V.2. Pruebas en fase homogénea | 49 |
| V.3. Pruebas de conversión, rendimiento y selectividad | 57 |
| VI. CONCLUSIONES | 68 |
| BIBLIOGRAFÍA | 69 |
| APÉNDICE A | 73 |
| APÉNDICE B | 79 |

I. INTRODUCCIÓN.

El uso de las Perovskitas de la forma ABO_3 como soportes de catalizadores y como catalizadores en las reacciones de oxidación es relativamente nuevo, la particularidad en sus características físicas y químicas que poseen estos compuestos han despertado un interés muy especial y han tenido un papel muy importante en cuanto a aplicaciones se refiere.

Las propiedades eléctricas presentan una gran variedad de comportamientos, estas propiedades y otras son el resultado de una interesante interacción de todos sus elementos presentes. Dicho interés ha ido en aumento desde que se observó un incremento en la velocidad de oxidación del CO en presencia de estos materiales y la reducción de sustancias nitrosas altamente peligrosas para el medio ambiente producidas por los motores de combustión interna.

También han proporcionado una rica fuente de modelos para la investigación, dado que poseen una riqueza estructural vasta; una gran cantidad de compuestos isomórficos con propiedades fisicoquímicas variadas aun para un solo compuesto.

La oxidación selectiva de hidrocarburos es un proceso industrial muy importante y ampliamente estudiado en la actualidad, el empleo de catalizadores en estos procesos es muy común siendo los óxidos de vanadio y molibdeno los que mejor resultados han ofrecido en cuanto a selectividad.

Una característica común en estas reacciones es que los productos deseables no son comúnmente los termodinámicamente favorables. Por ejemplo cuando la oxidación se lleva a cabo con aire u oxígeno, los productos termodinámicamente más favorables son agua y dióxido de carbono, los productos deseados por otro lado, son alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos, alquenos y dienos. Además, por cada hidrocarburo reaccionado hay diferentes productos posibles de varios grados de oxidación antes que los óxidos de carbono se formen. Dependiendo de la aplicación, uno o más de estos productos de oxidación parcial son deseables. Por lo tanto es un reto comprender los factores que afectan a la actividad y la selectividad de la reacción para el desarrollo de un catalizador práctico.

Las discusiones pueden concentrarse sobre los factores químicos que determinan la actividad y selectividad, con énfasis en la estructura de la malla del catalizador, sin embargo los factores físicos tales como tamaño de poro y la transferencia de masa y calor pueden ser importantes también. El calentamiento local en un reactor es muy común por las altas temperaturas producidas en las reacciones de oxidación; esto puede provocar una declive drástico en la selectividad ya que los óxidos de carbono son generalmente favorecidos a altas temperaturas.

La finalidad que tiene este trabajo es llevar a cabo la síntesis de compuestos tipo perovskita por el método sol-gel y evaluar la posible actividad catalítica de estos óxidos complejos obtenidos por rutas químicas en la reacción de oxidación de propileno, mediante una interpretación del trabajo experimental que se pretende llevar a cabo y complementar el estudio que se tiene hasta ahora de estos materiales principalmente, haciendo referencia a materiales que puedan dar un rendimiento distinto al de los ya estudiados.

II. PEROVSKITAS.

Los materiales que se han considerado estudiar en este trabajo, pertenecen a un grupo de compuestos denominados óxidos complejos, cuyas estructuras se asemejan a la del mineral perovskita CaTiO_3 , el interés en estos compuestos ha ido en aumento debido a la gran versatilidad de propiedades y aplicaciones que se han encontrado.

Los óxidos mixtos forman parte de un grupo de catalizadores potencialmente importantes en catálisis heterogénea debido a que su diferente comportamiento catalítico es resultado de una combinación de todos sus componentes.

El uso de estos compuestos como catalizadores y soportes catalíticos en las reacciones de oxidación han demostrado un incremento en la velocidad de oxidación de CO y la reducción de sustancias nitrosas altamente contaminantes. Las aplicaciones nucleares dirigen su atención hacia estas sustancias con el fin de utilizarlas en celdas de combustible, dada su gran resistencia a la corrosión. Sus propiedades eléctricas presentan una gran variedad de comportamientos: ferró, piezo, piro eléctricos, efectos magnético y electroópticos e incluso se han encontrado superconducción a altas temperaturas.

Las propiedades de las perovskitas que son de importancia en catálisis son primeramente la estabilidad de la combinación de los estados de valencia de Co, Mn, Ti, etc. en la estructura de perovskita y la estabilización de estados de valencia inusuales, la movilidad de los iones oxígeno y la estabilidad de los metales nobles en altas dispersiones. La influencia de las propiedades locales y distorsionadas del sólido sobre las propiedades catalíticas han recibido recientemente mucha mas atención que las propiedades colectivas (Madel et al; 1976); la identificación de sitios activos y su inmediato entorno son cruciales además. Los óxidos tipo perovskita (ABO_3) pueden ser muy convenientes aquí, ya que la combinación de un ion A catalíticamente inactivo (tal como La^{3+} o Sr^{2+}) con un ion B activo (tal como Co^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+} , Ru^{4+}) originan a priori sitios activos preferenciales.

II.1. Estructura.

Los dos extensos grupos de óxidos del tipo ABO_3 son: a) aquellos que contienen iones A y B de aproximadamente del mismo tamaño y del tamaño apropiado para una combinación octahédrica con el oxígeno formando una estructura de sesquioxido y b) aquellos que contienen un ion mucho mas grande que el otro, y junto con el oxígeno puedan formar capas de empaquetamiento compacto AO_3 . Dentro de este grupo se encuentran las estructuras tipo perovskita de óxidos complejos. La estructura ideal de la perovskita, con el ion A rodeado por doce oxígenos y el ion B por seis es cúbica. Comparativamente pocos compuestos tienen una estructura ideal de la perovskita (incluyendo el mineral $CaTiO_3$), muchos poseen una variante ligeramente distorsionada de la cúbica con baja simetría.

| | |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Estructura cúbica ideal | $SrBO_3$ (B = Ti, Zr, Hf, Sn, Fe) $BaBO_3$ (B = Zr, Hf, Sn, Ce) $EuTiO_3$, $LaMnO_3$ |
| Cúbico ,C | $BaTiO_3$ (C, T, O, R) |
| Tetragonal , T | $KNbO_3$ (C, T, O, R) |
| Ortorrombico, O | $RbTaO_3$ (C, T) |
| Rombohédrico, R | $PbTiO_3$ (C, T) |

Estas desviaciones de la estructura más simétrica son de gran interés por las propiedades dielectricas y magnéticas de estos compuestos. El oxido complejo $BaTiO_3$ (titanato de bario) por ejemplo tiene cinco notables formas cristalinas, de las cuales tres son ferroelectricas. La estructura a altas temperaturas es de la forma hexagonal y estable desde los 1460 °C hasta el punto de fusión (1612 °C) , la forma rombohédrica ortorrombica y tetragonal se presentan desde los -80 hasta los 120 °C , mientras que la forma cúbica se presenta desde los 120 °C hasta los 1460 grados de temperatura.

El $KNbO_3$ con tres diferentes transiciones muestra semejanza al $BaTiO_3$, mientras que el $NaNbO_3$ presenta un comportamiento dialéctico totalmente diferente a las propiedades benignas del $BaTiO_3$.

En un intento por comprender estas distorsiones de la estructura cúbica ABO_3 tipo perovskita, primeramente son descritas considerándolas como cristales puramente iónicos. De la geometría de la estructura se sigue que para la estructura ideal cúbica, existen las siguientes relaciones entre el radio de los iones A, B y oxígeno:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

Es típico encontrar que en la estructura cúbica ideal de la perovskita o variantes deformadas, los iones no obedecen esta relación estrictamente, lo que es expresado por la introducción del factor de tolerancia:

$$R_A + R_O = t \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

(Para estructuras eléctricamente neutras y cuando la suma de las cargas $A + B = 6$)

Para un valor de $t=1$ la estructura es la cúbica ideal. De hecho la estructura perovskita en óxidos existe solo entre los límites de $0.75 < t < 1.0$; y en muchos casos entre 0.8 y 0.9 y a altas temperaturas. En otras condiciones aparecen distorsiones en la estructura. Para valores de tolerancia entre $0.75 < t < 0.90$ se presenta la distorsión ortorrómbica y para el rango $0.90 < t < 1.00$ se presenta la distorsión romboédrica.

Para $t > 1$ prevalecen las estructuras aragonita y calcita, mientras que para $t < 0.75$ la estructura estable es la ilmenita. Sin embargo, es evidente que aunque en una serie ABO_3 (tanto A como B constantes) el uso de un conjunto autoconsistente de radios nos permite utilizar el factor de tolerancia para predecir la aproximación a la estructura ideal; no es posible comparar dos series de perovskitas en las que ambas A y B han sido cambiadas, debido a que el radio iónico efectivo no es constante en todos los cristales.

La tabla II.1 muestra la estructura cristalina predicha apartir del cálculo de los factores de tolerancia para elementos alcalinos y de transición, involucradas en las estructuras ABO_3 sintetizadas. Los radios iónicos apartir de los cuales se han calculado los factores de tolerancia son tomados de las tablas de Shannon & Prewit.

Otra condición que debe ser satisfecha en la estructura es la electroneutralidad, que la suma de cargas de los iones A y B debe ser igual a la carga total de aniones X. En el caso de óxidos se logran por medio de la distribución de cargas de la forma $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ó $A^{3+}B^{3+}O_3$. Además la substitución parcial de A y/o B produce complejos manteniendo la estructura perovskita.

Tabla II.1 Estructuras cristalinas a partir del factor tolerancia (t)

| Sistema | RA(Å) | R Ti (Å) | R O (Å) | t | Estructura |
|------------------------|-------------|----------|---------|-------------|------------|
| MnTiO ₃ | 0.81(0.96) | 0.745 | 1.40 | 0.78 (0.77) | Ilmenita |
| CoTiO ₃ | 0.79(0.87) | 0.745 | 1.40 | 0.72 (0.72) | Ilmenita |
| NiTiO ₃ | 0.70 (0.74) | 0.745 | 1.40 | 0.69(0.71) | Ilmenita |
| CaTiO ₃ | 1.14 | 0.745 | 1.40 | 0.837 | Perovskita |
| SrTiO ₃ | 1.30 | 0.745 | 1.40 | 0.890 | Perovskita |
| MgTiO ₃ (4) | 0.63 | 0.745 | 1.40 | 0.699 | Ilmenita |
| MgTiO ₃ (6) | 0.86 | 0.745 | 1.40 | 0.745 | Ilmenita |
| MgTiO ₃ (8) | 1.03 | 0.745 | 1.40 | 0.810 | Perovskita |

El reemplazo de cationes por otros cationes metálicos frecuentemente lleva a la formación de defectos en la red. Aunque tales defectos han sido relacionados con su alta actividad catalítica; poco se sabe de esta relación.

II.2. Métodos de preparación.

La precipitación a partir de una solución y mezclado de polvos son algunas de las técnicas convencionales para la síntesis de cerámicas tradicionales y avanzadas, tanto a nivel laboratorio como a escala industrial. Actualmente hay una demanda creciente por rutas alternativas para la fabricación de materiales cerámicos que impartan propiedades superiores comparadas con las síntesis convencionales. A continuación reseñamos brevemente estos métodos.

a. Precipitación a partir de una solución.

La alumina es obtenida a nivel industrial a partir del mineral conocido con el nombre de bauxita, el proceso comienza con la disolución del mineral bajo presión en hidróxido de sodio que separa las impurezas sólidas (SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃) de la solución aluminato de sodio. Esta solución es puesta en contacto con cristales de gibsita (α -Al₂O₃·3H₂O) en forma de semilla ó se somete a una autoprecipitación a bayerita (β -Al₂O₃·3H₂O); después de este proceso procede una neutralización con CO₂ gaseoso. La temperatura y la cantidad de semillas afectan el tamaño de partícula durante el proceso de cristalización

Los problemas pueden surgir cuando dos o más componentes son coprecipitados. De esta manera, diferentes especies no siempre se depositan a partir de una solución al pH de la reacción; los procedimientos de lavado pueden remover selectivamente componentes precipitados, así como disolver un electrolito que haya sido ingresado. Es importante lograr la homogeneidad aunque difícil, de las especies químicas ya que las inhomogeneidades tienen efectos nocivos sobre las propiedades mecánicas y eléctricas de las cerámicas sintetizadas.

Las partículas obtenidas por esta ruta poseen estructura organizada, espectros de rayos X definidos, porosidad despreciable y pequeñas áreas superficiales. La precipitación de los cristales obedece las leyes generales de cristalización en una solución sobresaturada, la cual consta primeramente de una nucleación o aparición de gérmenes, que puede ser homogénea o heterogénea, seguida de una aglomeración hasta llegar al equilibrio entre el líquido y el sólido. Finalmente la velocidad en el crecimiento del cristal en forma heterogénea depende de la sobresaturación.

El tamaño del cristal está definido por la relación de velocidades de nucleación y crecimiento. En muchos casos el crecimiento del cristal va acompañado de un tratamiento de las aguas madres que se eliminan en el lavado. Los precipitados cristalinos, tanto en forma como en calidad, son función como se comentaba con anterioridad del pH, naturaleza de la sal, agentes de precipitación y tiempo de curado de los cristales.

Las reacciones de precipitación no se restringen en la producción de óxidos o hidróxidos, en el superconductor de alta temperatura crítica $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$, los oxalatos de La, Ba y Cu son obtenidos a partir de soluciones electrolíticas y sinterizados en aire a 1373 K, debido a que estos materiales intercalan reversiblemente O_2 , la temperatura de forjado, la velocidad de enfriamiento la cual afectan sus propiedades de superconducción y la relación $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ deben ser controladas cuidadosamente.

Generalmente los materiales precipitados resultan en grandes aglomerados, los pasos de molienda, secado o secado húmedo con agua o líquidos no acuosos son usados para la reducción del tamaño de partícula hasta que dichos polvos puedan tener una densidad cercana a la teórica.

b. Técnicas de mezclado de polvos.

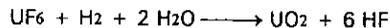
Los óxidos multicomponentes son sintetizados apartir de técnicas convencionales de mezclado, los materiales de partida que usualmente son óxidos metálicos o carbonatos son primeramente combinados y posteriormente particulados mediante una molienda. Algunas veces la mezcla resultante es compactada antes de calcinarse. Es común realizar por varias veces una secuencia de calcinado combinando con etapas de molienda.

Se pueden asociar diferentes problemas en el mezclado de polvos, por ejemplo las altas temperaturas requeridas para la reacción entre los componentes pueden dar resultado a una perdida de óxidos volátiles, así mismo la molienda puede no pulverizar los polvos suficientemente para completar la reacción que ocurre en la calcinación.

Esto hace difícil obtener distribuciones uniformes reproducibles de partículas específicas, especialmente cuando una fracción esta presente en pequeñas cantidades como ocurre en electrocerámicas cuyas propiedades son a menudo controladas en la superficie de las partículas donde se tiene un mínimo en cantidad de aditivos.

El superconductor cuprato itrio de bario $YBa_2Cu_3O_7$ se sintetizó realizando la mezcla de Y_2O_3 , $BaCO_3$ y CuO molido y calcinado a 1223 K en aire. Los residuos fueron pelletizados y sinterizados en flujo de oxígeno, posteriormente el material se retiró del horno cuando se hubo enfriado a una temperatura de 473 K.

En la manufactura de combustibles para reactores termonucleares la hexafluorita de uranio UF_6 es convertida a partículas de UO_2 mediante la siguiente reacción :



Posteriormente el polvo es particulado y convertido en pellets de una alta densidad de UO_2 . Estos proceso generan algunos peligros por la generación de polvos volátiles aun para los métodos seguros de preparación de combustibles para reactores termonucleares.

11.3. Método SOL-GEL.

En la demanda continua de las cerámicas y materiales vidriados con propiedades específicas y de gran pureza se han creado otros métodos de procesamiento que asumen importantes papeles, estos son a) preparación de polvos ultrafinos de tamaño controlable b) fabricación de cerámicos a partir de polímeros metal orgánicos y b) proceso SOL-GEL; cimentando rutas alternas de síntesis que añaden mejoras notables en los materiales. Este último ha sido estudiado ampliamente en los últimos años, siendo el que se usó en este trabajo y se reseña a continuación.

El origen del método data de la experimentación en la reacción de hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS) en medio ácido (Ebelman, Graham *et al*; 1950) se observó la aparición de SiO₂ en forma de material vidriado, más tarde se obtuvieron geles de una alta homogeneidad química para sintetizar un gran número de óxidos cerámicos de composiciones nuevas, involucrando Aluminio, Silicio, Titanio, Circonio, etc., que no podían ser obtenidas por los métodos cerámicos tradicionales (Roy *et al*, 1960).

La motivación para usar el procesamiento SOL-GEL es primero la potencialmente alta pureza, partículas de tamaño pequeño y homogéneo y la baja temperatura de procesamiento asociada con los materiales obtenidos, comparado con los métodos cerámicos tradicionales de polvos. La meta del procesamiento sol-gel y el procesamiento ultraestructural, es en general controlar las superficies e interfaces de los materiales desde las etapas iniciales de la producción. Otra ventaja que ofrece el método, es la obtención de sistemas multicomponentes homogéneos mediante la mezcla de las soluciones de los precursores moleculares correspondientes.

En general, la manera de elaborar materiales por el método SOL-GEL consiste de las etapas: hidrólisis (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas y la condensación de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxlación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente, y finalmente tratamiento térmico.

Los soles son dispersiones de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å. Un coloide es una suspensión donde el tamaño de partícula de la fase dispersa está entre 1 a 1000 nm y se mantiene mediante fuerzas electrostáticas y de van der Waals.

Cabe hacer notar que las partículas individuales de los precursores puros son menores a las micelas formadas en el SOL durante la reacción. En el SOL se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del GEL.

Un gel es una estructura interconectada y rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, en las cuales la longitud promedio es más grande que 1 micrón.

El SOL puede prepararse en medio ácido (pH 3-6); básico (pH 8-12) o neutro (pH 7). En medio básico las partículas iniciales (alcóxido, disolvente, agua, amoníaco) tienen un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el GEL, se obtienen materiales macroporosos (diámetro de poro grande) con una área superficial entre 400-500 m²/gr. Si la reacción se lleva a cabo a pH 7, el tamaño de partícula en el SOL es variable y existen partículas desde 25 hasta 200 Å, por lo tanto, cuando el GEL se forme tendrá poros grandes y pequeños, se dice entonces que la distribución de diámetro de poro no es uniforme.

Pero si el medio es ácido el tamaño de partícula, tanto en el SOL como en el GEL, será muy uniforme, éste variará de 10 a 30 Å, aproximadamente; los materiales obtenidos serán microporosos (diámetro de poro pequeño) con una muy alta área específica (950 m²/gr.).

Cuando la concentración de líquidos contenidos en los poros es removida como fase gas de la estructura sólida interconectada del gel bajo condiciones hipercríticas, la estructura no se colapsa y se produce un aerogel de baja densidad. Cuando el líquido de los poros es eliminado a presión atmosférica por evaporación térmica (llamado secado), ocurre un encogimiento y el material es llamado xerogel. Un gel seco ocurre cuando el agua físicamente adsorbida se ha eliminado completamente. Esto ocurre normalmente entre 100 y 180 °C, resultando un gel estabilizado. Un gel secado aún contiene una alta concentración de hidroxilos quimisorbidos en la superficie de los poros.

El tratamiento térmico de un gel a alta temperatura reduce substancialmente el número de poros, esto es llamado densificación.

Química del proceso SOL-GEL

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales tienen un ligando enlazado a un átomo de un metal ó metaloide. El tetraetóxido de silicio $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ es el alcóxido más ampliamente estudiado.

En general, los alcóxidos de metales son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos que estabilizan al metal en su estado de oxidación más alto y hacen al metal muy susceptible al ataque nucleofílico. Sin embargo, los alcóxidos de metales de transición (Ti, V, Zr, etc) y metales del grupo IIIB (B y Al) se distinguen de los alcóxidos de Silicio: a) por su mayor reactividad que resulta de la baja electronegatividad de los metales y la habilidad que muestran para adoptar diversos estados de coordinación; por lo que la expansión de la esfera de coordinación sucede espontáneamente durante la reacción de hidrólisis con agua u otro agente nucleofílico, vía oxolación, oxolación ó puente alcoxi b) debido a la alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición hace que su procesamiento se lleve a cabo en un estricto control de humedad y condiciones de hidrólisis, para poder obtener geles homogéneos en lugar de precipitados; c) la alta rapidez de la cinética de las reacciones nucleofílicas, la cual ha dado origen a estudios fundamentales de la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de metales de transición.

Mecanismo de hidrólisis y condensación.

El proceso SOL-GEL se divide principalmente en dos etapas:

1. Etapa de preparación del gel (Hidrólisis y Condensación)

En esta etapa el alcóxido, junto con una mezcla de agua, solvente y catalizador se hidroliza formando óxido hidróxidos metálicos e inmediatamente ocurre el proceso de condensación vía alcoxlación u oxolación para formar el gel. Por ejemplo en la reacción de polimerización los grupos intermediarios alcoxi ($-\text{Si}-\text{OEt}$) y los grupos hidroxí ($-\text{Si}-\text{OH}$) reaccionan para formar siloxanos ($=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{}$), esta etapa determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades.

2. Etapa de postgelación.

Se presenta después del punto de gelificación e incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación del gel: evaporación de agua, evaporación del disolvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios, tanto estructurales como microestructurales. Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transformará posteriormente en un sólido poroso llamado Xerogel.

Este sólido se trata térmicamente a temperaturas de 200 °C hasta 900 °C, y durante este lapso de tiempo el gel se hace más denso para finalmente formar un vidrio. Se puede observar que por el método sol-gel la transición gel-vidrio (en tecnología de vidrios) ocurre a 600 °C, mientras que los procesos tradicionales para fabricación de vidrios emplean temperaturas de 1100 a 1900 °C. Esta disminución de temperatura, gracias al nuevo proceso, implica un ahorro de energía y, por consiguiente, un gran ahorro económico.

En la etapa de calcinación, el gel seco forma un sólido parcialmente denso, por efecto de la temperatura, y éste se transforma en vidrio de baja viscosidad a 600 °C.

Diversas técnicas (espectroscopia infrarroja, ultravioleta visible, análisis térmico diferencial y gravimétrico, difracción de rayos X, microscopía electrónica, etc) se han empleado para el estudio de esta etapa, las cuales nos permiten establecer las ventajas del método SOL-GEL:

1. Los precursores (alcóxidos) son fáciles de purificar
2. Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad, ya que se parte de una solución homogénea.
3. Es fácil introducir nuevos elementos en la red
4. Permite el control químico desde el inicio de la reacción
5. Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución
6. La densificación de los sólidos se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas
7. La viscosidad del producto puede ser controlada
8. Existe una alta pureza en el material final
9. Es posible la preparación de vidrios de composición novedosa
10. Facilita la síntesis de polvos cerámicos activos
11. El área específica del material puede ser variada, dependiendo de las condiciones de reacción varía desde 30 m²/gr. hasta 1200 m²/gr.

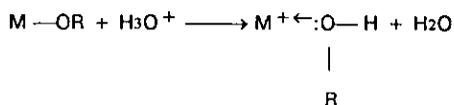
12. Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie

13. La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final, así como su estructura, pueden ser controladas desde la primera etapa mediante la adición de catalizadores.

En la fabricación de materiales cerámicos es común realizar diferentes modificaciones a la ruta convencional SOL-GEL, como es el modificado del alcóxido con un solvente antes de llevar a cabo la hidrólisis, las diferentes modificaciones pueden mejorar, en su mayoría de los casos, las propiedades estructurales y la cinética de la reacción.

Efecto del catalizador

Los catalizadores ácidos o bases pueden influir en las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación y en la estructura del producto condensado. Los ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxil cargados negativamente, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes,



eliminando el requisito para la transferencia del protón dentro del estado de transición. Cuando se agrega suficiente agua la hidrólisis tiende a completarse. La facilidad relativa de protonación de los diferentes ligandos alcóxido pueden influir en la ruta de la reacción de condensación. La condensación catalizada por un ácido es dirigida preferencialmente hacia la finalización en lugar de mitades de cadenas, resultando en polímeros más extendidos y mucho menos ramificados. Esta tendencia es consistente con la observación de que los catalizadores ácidos combinados con una baja relación molar agua/alcóxido, siempre resulta en geles monolíticos. Altas concentraciones de ácido retarda severamente la cinética de condensación.

En condiciones alcalinas se producen nucleofílicos fuertes vía la protonación del ligando hidroxilo:



La cinética de condensación es sistemáticamente promovida bajo las condiciones básicas. Así, la condensación básica debe conducir a cadenas ramificadas en lugar de grandes cadenas lineales, produciendo especies más compactas altamente ramificadas

Modificación química.

La modificación química de los alcóxidos metálicos con alcoholes, cloruros, ácidos ó bases, ligandos quelantes, etc., es una práctica común para alterar las velocidades de hidrólisis y condensación, y controlar la ruta de condensación del polímero. En la mayoría de los casos, la modificación ocurre por una reacción SN entre el agente nucleofílico (XOH) y el alcóxido metálico para producir una nueva especie precursora:



El comportamiento del nuevo precursor en la hidrólisis y condensación, va a depender de la estabilidad de los ligandos modificados.

Gelación

Con el tiempo las partículas coloidales crecen uniéndose entre si, formando una red estructural tridimensional, el sol se convierte en gel cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de gelación o tiempo de gelación Tg. No hay una energía de activación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión en el punto en que el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico. Las características físicas del gel dependen grandemente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas previo a la gelación. En la gelación, la viscosidad se incrementa grandemente.

Añejamiento.

El añejamiento del gel, consiste en mantener el gel por un período de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en el líquido. Durante el añejamiento, la policondensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial de gel puede ser manejada ó modificada por una re precipitación, como es el caso de la preparación del trihidróxido de aluminio en su fase bayerita, adicionalmente el estado de agregación de las partículas se puede manipular para obtener una textura deseada.

Secado

Durante el secado el líquido se remueve de la estructura porosa interconectada. Durante el proceso se desarrollan grandes esfuerzos capilares en los poros menores a 20 nm. Estos esfuerzos son la causa de la fractura del gel, a menos que el proceso de secado sea controlado y se disminuya la energía superficial de líquido, mediante la adición de surfactantes, o mediante la destilación supercrítica, o con la obtención de tamaño de poros monodispersos mediante el control de velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Estabilidad química, calcinación.

La eliminación de los grupos OH ó deshidroxilación de la estructura porosa, se realiza mediante un proceso térmico. Es claro que el proceso de deshidroxilación estará acompañado por el proceso de sinterización o reducción parcial de la estructura porosa, esto depende de la naturaleza del sistema, llegando al extremo de estar acompañado de la reacción de cristalización, como es el caso del TiO_2 . El proceso final será la densificación del sistema, esto se realizará generalmente por encima de los 1000 °C.

II.4 Aplicaciones.

En 1970 las perovskitas de cobalto fueron sugeridas como un sustituto de los metales nobles en electrocatálisis (Meadowcroft; 1970) y como catalizadores en motores de combustión interna (Libby;1971); se encontraron resultados alentadores en la oxidación de CO y reducción de NO obtenidos a partir de perovskitas de cobalto y manganeso. La sensibilidad de estas particulares perovskitas a la desactivación por SO₂ mas adelante desalentaron el entusiasmo inicial para sus aplicaciones en motores de combustión interna.

Los estudios experimentales llevados a cabo con materiales tipo perovskitas se encaminan a dos tipos de procesos catalíticos conocidos como *intrafaciales* y *suprafaciales* (Voorhoeve et al.;1976). Las reacciones suprafaciales son aquellas en las cuales la reacción entre las especies adsorbidas sobre la superficie catalítica y la reacción de adsorción y desorción son mucho más rápidas o fáciles que las reacciones que involucran la interacción con el oxígeno de la malla. Por lo tanto y a menudo estos son procesos de bajas temperaturas. La oxidación a bajas temperaturas de CO sobre BaTiO₃ (Kawai et al.;1973, Shimizu, Hara;1972) o sobre cobaltatos (Barkstreser, 1973) es clasificado como un proceso catalítico suprafacial. La superficie del catalizador sirve como una plantilla fija sobre la cual las molecular reactantes encuentran orbitales atómicos de una energía apropiada y simetría para que ocurra la transformación química. Es este el tipo de proceso catalítico en el cual se puede esperar apreciarse más sencillamente los efectos magnéticos de orden o espines superficiales, de los efectos del espacio cristalino y de semiconductividad.

Las reacciones intrafaciales son aquellas en las cuales la interacción con el oxígeno de la malla de el catalizador o los procesos reversibles son comparablemente de gran cambio que el proceso catalítico. En estos casos, el estado de valencia de el catalizador puede ajustarse el mismo a la composición de la fase gaseosa en un tiempo relativamente corto. Ejemplo de esto son las oxidación a altas temperaturas de CO y la reducción de NO. En este tipo de procesos, los efectos mas sutiles del espacio cristalino u orden de spines, etc., son muy probablemente arrolladores por los efectos de fuerzas de enlaces entre el metal y oxígeno o en general por la estabilidad termodinámica de el catalizador.

a. Oxidación de CO sobre BaTiO₃

La oxidación de CO sobre BaTiO₃ es totalmente lenta a bajas temperaturas (100-200 °C) y bajo condiciones de estado estacionario esta limitada por la tasa de desorción de CO₂. La energía de activación es de 10 kcal mole⁻¹ arriba de la temperatura de Curie (120°C) Y 1.8 kcal mole⁻¹ abajo de esta. Esto sugiere una gran contribución dipolo-dipolo en el enlace de CO₂ como un carbonato arriba de T_c. Un efecto similar fue encontrado para las tasas iniciales de la oxidación de CO y N₂O sobre BaTiO₃ (Kawai et al., 1973). La combinación de bajas tasas y energías de activación en las oxidaciones de CO sugieren fuertemente que las reacciones proceden sobre un pequeño número de defectos superficiales. A altas temperaturas, 380-500 °C, la oxidación de CO sobre BaTiO₃ dopado con 0.3 o 0.6% de La₂O₃ no esta limitada por la desorción de CO₂, pero si por la adsorción de reactivos. La velocidad inicial de la reacción es de segundo orden con respecto al CO y de primer orden con respecto al O₂. Las impureza de La₂O₃ incrementan la energía de activación y disminuyen la velocidad (Shimizu and Hara, 1972). Los resultados son consistentes con una reacción concertada de dos moléculas de CO y una de O₂.

b. Oxidación de CO sobre La_{1-x}A_xBO₃,

donde A es Ca, Sr, Ba, ó Ce y B es Cr, Mn, Fe, ó Co

Sobre cromo, manganeso, fierro y Perovskita de cobalto, la oxidación de CO por O₂ a bajas temperaturas (< 350 °C) puede ser considerado como un proceso suprafacial (Voorhoeve et al.;1976). La dependencia de la tasa de reacción sobre un estado de oxidación preestablecido de el catalizador puede ser demostrado sobre Ba₂CoWO₆ (Voorhoeve et al.;1974). El catalizador en el estado oxidado es mucho menos activo, y necesita altas temperaturas de reacción para cualquier conversión requerida de CO, que en el estado reducido.

Aparentemente, el estado de oxidación cambia muy poco durante la medición de la conversión. Similares diferencias en actividad fueron notadas para muestras de LaFeO_{3+x}, LaMnO_{3+x}, y LaCoO_{3-x} las cuales fueron preparadas con varios oxígenos estequiométricos y la selección apropiada de condiciones de calcinamiento. Los autores recientemente enfatizan en comparar la actividad catalítica entre estos compuestos y la influencia de la estequiometría y la concentración de los reactivos.

Los resultados de los cobaltatos $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ donde A es Sr^{2+} o Ce^{4+} y x es 0.1 o 0.15 muestran que las substituciones realizadas con Co^{4+} disminuyen la tasa de reacción, mientras que la substitución encabezada con Co^{2+} incrementan la velocidad de reacción. Efectos similares se encontraron por la substitución de Ca, Sr, o Ce en LaCrO_3 : tanto el Ca como el Sr disminuyen la actividad de el cromo para la oxidación del CO, mientras que el Ce incrementa esta actividad (Berkstresser, 1973; Voorhoeve et al., 19876).

Los datos de actividad a presiones atmosféricas con mezclas estequiométricas de CO y O₂, muestran una sugestiva correlación con el estado electrónico de el ion B de los metales de transición.

c. Oxidación de gases en maquinas de automotores.

El uso de perovskitas de cobalto fue sugerido primeramente por Libby (1971). Voorhoeve (Voorhoeve et al., 1972; Berkstresser, 1973; Yao, 1975; Jhavery et al., 1975) continuó los estudios con mezclas de gases de laboratorio y con gases exhaustos de maquinas de un sólo cilindro (Sorenson et al., 1974). Las perovskitas de Manganese también han sido investigadas con mezclas de gases de laboratorio (Voorhoeve et al., 1972, 1973; Katz et al., 1975; Yao, 1975; Gallagher et al., 1975a). La perovskita doble Ba_2CoWO_6 fue también investigada (Voorhoeve et al., 1974b).

La actividad del catalizador para la oxidación de CO depende de el estado de oxidación de la superficie y, particularmente las altas temperaturas (≥ 500 °C), puede depender de la relación en la presión parcial de los gases oxidantes y reductores.

A altas presiones parciales de CO y O₂ y a bajas temperaturas, la perovskita de cobalto LaCoO_3 , o bien $\text{La}_{0.7}\text{PbMnO}_3$ y sus homólogos con Pr, Nd, Ba y Sr en el sitio A, son bastantes activas como catalizadores en la oxidación de CO, con actividad similar al Pt (Voorhoeve et al., 1972, 1973). Sin embargo, a diferencia del Pt, la actividad de los cobaltatos decrece cuando disminuye la presión parcial de CO, y esta disminución es igual o mas marcada para los manganatos (Yao, 1975; Gallagher et al., 1975a).

La actividad de la perovskita de manganese es similar al Pt. y a altas concentraciones de CO (mas del 2%) como puede ocurrir en los gases exhaustos de las maquinas automotores la actividad aumenta; mucho mas activas son las perovskitas de manganese cuando son obtenidas por la substitución parcial de Cu en el sitio B (Gallagher et al., 1976).

Las perovskitas de cobalto son catalizadores validos para la oxidación de hidrocarburos (Mai *et al.* 1973; Sorenson *et al.*,1974; Yao, 1975; Jhaveri *et al.*, 1975). Las perovskitas de Mn, Fe, Co son generalmente menos activas que el Pt bajo condiciones de operación de los motores de automóviles.

En la catálisis de automotores, los efectos de NO, plomo y azufre sobre la actividad catalítica son de mucha importancia, ya que diferentes catalizadores tienden a desactivarse por envenenamiento. La oxidación de CO sobre catalizadores tipo perovskita no es inhibida por NO (Katz *et al.*,1975). En el envenenamiento por plomo a partir de combustibles se esperaba fuera limitado por un obstáculo mecánico por los depósitos de plomo, este como un componente de el catalizador tipo perovskita no es envenenado cuando es incorpora dentro del catalizador (Lauder, 1975). En contraste, el envenenamiento por azufre puede ser muy severo, con significantes perdidas de la actividad tanto para las perovskitas de cobalto como en las de manganeso (Gallagher *et al.*,1975b; Voorhoeve *et al.*,1974; Yao, 1975; Katz *et al.*,1975). La desactivación es una función de la temperatura y de el ion del sitio B y probablemente de las estequiometría de oxidación de el gas. La optimización de un catalizador para vencer este daño podría ser en el control de estas variables.

Los efectos de la sustitución de Pt en LaCoO_3 y $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ en la actividad de estas perovskitas para la oxidación de CO e hidrocarburos fue muy substancial a concentraciones de 0.2-10% de el sitio B. Lauder (Laude, 1975) a mostrado que $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$ sobre un soporte de alumina monolítica mostró actividad y durabilidad competitiva con el catalizador comercial a base de Pt y mucho mejor resistencia al envenenamiento por plomo y bromo. Similares reclamos fueron hechos por Stephens (Stephens, 1975) y Mai (Mai *et al.*,1973). El trabajo de Lauder con perovskitas de cobalto mostró una vez mas y además que el estado de oxidación de el catalizador es de primordial importancia, y la durabilidad fue apreciablemente mejor en mezclas casi estequiometricas.

d. Otras aplicaciones.

Libby (Libby *et al.*,1971) midió la actividad catalítica de LaCoO_3 como un catalizador de hidrogenación convirtiendo cis-buteno a butano en presencia de hidrogeno y en un rango de temperaturas de 25-450 °C. Sin embargo, se duda que este catalizador pueda ser suficientemente estable como un catalizador de hidrogenación. Este catalizador también ha sido sugerido para aplicarse en la reducción de SO_2 a azufre elemental (Happel *et al.*; 1975) .

Recientemente, el SrTiO₃ y otras perovskitas han empezado a estudiarse como fotocatalizadores en la descomposición de H₂O (Kennedy, Frese; 1976; Mavroides *et al.*, 1975; Nasby, Quinn, 1976).

Aunque las Perovskitas pueden ser de interés en la oxidación selectiva y los procesos de reducción, se han publicado pocos trabajos respecto a este tema.

III. OXIDACIÓN CATALÍTICA.

Las reacciones de oxidación selectiva pueden clasificarse dentro de dos grupos: aquellas que involucran solamente deshidrogenación y aquellas que involucran tanto una deshidrogenación y una inserción de oxígeno dentro de la molécula del hidrocarburo.

En las reacciones de deshidrogenación, una molécula de hidrocarburo es convertida a una de un hidrocarburo insaturado por el rompimiento de enlaces C-H y la formación de dobles enlaces C=C. Frecuentemente se emplea oxígeno gaseoso como un oxidante para obtener agua como un subproducto. Este provee la fuerza conductora para el proceso de deshidrogenación y permite a la reacción conducirse a bajas temperaturas que una simple deshidrogenación sin oxígeno. Algunas veces es empleado Bromo, Iodo u Óxidos nitrosos como agentes oxidantes en lugar de oxígeno gaseoso. Entre estos, se ha encontrado que solamente el Iodo (g) ha tenido aplicaciones comerciales.

Hay diferentes ejemplos de reacciones que involucran deshidrogenación e inserción de oxígeno. El oxígeno es necesitado como oxidante para la formación de oxigenuros (O^{-2} , O^{-1}) y en la formación de agua en el proceso de deshidrogenación. La característica general de estas reacciones son la ruptura de enlaces C-H y la formación de enlaces C-O. Las excepciones a esta característica es la oxidación de etileno para formar óxido de etileno en la cual los enlaces C-H no se rompen y las reacciones de amoxidación tales como la reacción de propileno para producir acrilonitrilo en la cual se forman los enlaces C-N. En algunos casos, tales como la oxidación de benceno a anhídrido maleico, se rompe el esqueleto de carbonos, en otros, la estructura permanece intacta.

La selectividad es determinada en parte por la habilidad del metal para catalizar la formación de enlaces C-O sin el excesivo rompimiento de enlaces C-C el cual dirija a la combustión.

III.1 Conceptos Básicos.

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.

Básicamente se puede considerar que el catalizador forma un intermediario 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. 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.

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 heterogéneas puede expresarse en términos de la 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.

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 *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.

Activación.

La activación es un proceso muy común que se realiza en general a cualquier tipo de catalizador antes de ser empleado en algún reactor. En el caso de los catalizadores de oxidación, después del proceso de calcinación, los óxidos metálicos presentan bajos estados de valencia, por lo que es necesario realizar el proceso de activación con una corriente de oxígeno o aire; de este modo se logra llevar el catalizador a estados de oxidación altos. El óxido de antimonio (V) que se estudiaron en la reacción de oxidación de propileno, resultó ser 15 veces más activos que el óxido de antimonio (IV) y este es 50 veces más activo que el óxido de antimonio (III) (Belousov, Gershigorina, 1971). Con esto, el espectro de productos, actividades y selectividades se ve fuertemente ligado con el estado de oxidación del catalizador.

Desactivación del catalizador.

En general los catalizadores pueden sufrir durante su uso una desactivación lenta o rápida. Las causas de desactivación son variadas y frecuentemente desconocidas, pero ciertas generalizaciones pueden ser hechas para que en la práctica sean de gran utilidad.

Ensuciamiento. El ensuciamiento puede causar una disminución en la actividad del catalizador, causando una cobertura gradual de la superficie con depósitos carbonáceos; esto es muy común en las reacciones de compuestos orgánicos. Por ejemplo, el "cracking" de hidrocarburos sobre catalizadores de sílica-alumina, produce grandes depósitos de coque con la subsecuente necesidad de regenerar el catalizador. Los depósitos reducen la actividad por una cubierta física en los centros activos o por un taponamiento u obstrucción total o parcial de los poros del catalizador. (Rase, 1977.).

Sinterizado. Las altas temperaturas causan un crecimiento de las partículas y reducen su porosidad. La pérdida de área superficial del soporte y/o el componente activo frecuentemente causan grandes disminuciones en la actividad del catalizador (Rase, 1977.). El proceso de sinterizado provoca pérdidas de gran número de interfaces sólido-gas, formándose nuevas interfases de baja energía sólido-sólido.

En este proceso se presenta transferencia de materia y esta ocurre por evaporación, condensación, difusión y flujo viscoso.

Muchos óxidos presentan principalmente transferencia por difusión. En este proceso los espacios dejados por los cristales que migran cerca de los límites de grano actúan como sumideros del material transferido en dirección opuesta, pasando de los límites de grano a los huecos dejados, la aglomeración producida causa pérdida de porosidad y área superficial. Las tasas de disolución son favorecidas por elevadas temperaturas e impurezas en el sólido incrementan los defectos presentes, como son dislocaciones de los cristales y pequeños tamaños iniciales del cristal dentro del aglomerado.

Por otra parte, Lauson y Rase (Lauson *et al*, Rase, 1970), describen que los metales se sinterizan con mayor facilidad que los óxidos. Aplicando esta propiedad en los soportes de los catalizadores, la adición de otros óxidos ayuda a inhibir al proceso de sinterizado o crecimiento de partículas metálicas en los catalizadores.

Envenenamiento.

El envenenamiento de catalizadores se debe a trazas de impurezas en la alimentación al reactor, y existen dos tipos: los venenos quimisorbidos y los selectivos, esta clasificación no implica una diferencia física de los fenómenos, sino más bien en su forma que actúan.

Venenos quimisorbidos: Este es el tipo más común de veneno, se le considera un veneno por estar más fuertemente quimisorbido que los reactivos. Este fenómeno invariablemente ha sido atribuido a la formación de los fuertes enlaces con los sitios activos o a los cambios de estado electrónico de la superficie.

Por otro lado, existe una clasificación adicional de los venenos, la cual es: venenos temporales o venenos permanentes. Los venenos temporales están presentes cuando la actividad es reestablecida muy lentamente y es un proceso que se lleva a cabo de manera reversible. Venenos permanentes se presentan cuando la actividad no es restablecida, el cual es un proceso irreversible.

Las tasas de desorción se incrementan con la temperatura más rápidamente que las tasas de adsorción, de este modo, los efectos por envenenamiento pueden frecuentemente ser reducidos por un marcado incremento de la temperatura (Rase, 1970).

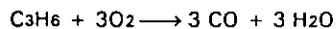
Venenos selectivos. Algunos venenos no cortan tan drásticamente la actividad, pero alteran la selectividad en reacciones complejas, provocando daños en el proceso. Por ejemplo, un material C puede ser adicionado a un sistema de reacción del tipo

$A \longrightarrow Y$ y $B \longrightarrow Z$. Éste tiene una adsorptividad de tal manera que mientras a esté presente en cantidades razonables, C no puede ser adsorbido, pero C puede actuar como un veneno para la reacción de B y puede reemplazar a A conforme sea consumido, así obstaculiza como reactante. De este modo, se favorece la selectividad al producto Y de la reacción de A. Este tipo de selectividad no es deseada, entonces C es llamado un veneno selectivo.

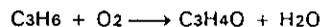
III.2. Reacción Propileno-Oxígeno.

En la oxidación de propileno las principales reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

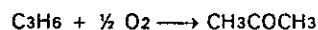
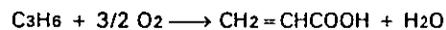
1. Formación de óxidos de carbono por oxidación total:



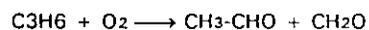
2. Formación de acroleína:



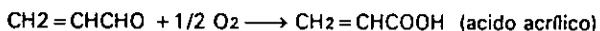
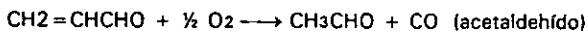
3. Formación de ácidos y cetonas:



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 tabla III.1)

Comparando las reacciones 3 y 4, desde un punto de vista termodinámico, la energía libre de Gibbs para la reacción 3 es significativamente mayor que la energía de la reacción número 4, por lo tanto esta última es más probable de llevarse a cabo, de lo anterior podemos esperar los productos de oxidación total (CO₂ y H₂O) más fácilmente que la formación de los productos deseados (acroleína).

Tabla III.1. Termodinámica de las reacciones de oxidación de Propileno.

| Reacción | $\Delta G(427^\circ\text{C})$ (Kcal/mol) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$ | -80.82 |
| 2. $\text{C}_3\text{H}_6 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ | -131.42 |
| 3. $\text{C}_3\text{H}_6 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 3 \text{CO} + 3 \text{H}_2\text{O}$ | -304.95 |
| 4. $\text{C}_3\text{H}_6 + \frac{9}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ | -463.86 |
| 5. $\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 3 \text{HCN} + 6 \text{H}_2\text{O}$ | -273.48 |

III.3. Catalizadores empleados en la reacción de Propileno-Oxígeno.

El óxido cuproso multifásico ($\text{Cu-Cu}_2\text{O-CuO}$) fue el primer catalizador metálico empleado en la oxidación de propileno, la pérdida tanto en composición, actividad y selectividad están limitados por la mezcla reaccionante, la temperatura y el tiempo de exposición. 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 para una oxidación parcial es el óxido cuproso, ya que el óxido cúprico lleva a la oxidación total ; esto se ha demostrado por estudios espectroscópicos y medidas cinéticas.

La selectividad de éste catalizador alcanza valores de entre 60 y 85% a una conversión de 10-20% . Se requieren relaciones muy oxidantes de alimentación para mantener el catalizador como óxido cuproso.

La cinética encontrada muestra una dependencia de primer orden con respecto al oxígeno y de orden cero con respecto al propileno, contrariamente a la encontrada para la mayoría de los otros catalizadores, debido parcialmente a la alta relación $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$. El mecanismo, se supone, sigue un modelo oxido reducción y ha habido evidencia de la formación de un intermediario alílico simétrico.

Con este sistema catalítico se ha llevado a cabo la reacción adicionando bromuro de metilo como promotor a bajas concentraciones en la alimentación, observándose un incremento grande en la selectividad independiente de la relación molar de alimentación.

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

Trabajando a una relación atómica $\text{Sb/Fe} = 4$, en un rango de temperaturas de 325-475°C y usando trazadores isotópicos (Keulks y Lo ;1986),encontraron en un reactor de flujo continuo 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 p-alílico, después del cual se efectúa una adición de oxígeno antes de la abstracción de un segundo hidrógeno, formando una especie s-alfílica, 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 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ y FeSbO_4

El sistema catalítico antimoniato de uranio fue desarrollado y puesto en uso comercial en 1966; Keulks et al, realizaron el 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 en régimen diferencial, obtuvieron selectividad a acroleína casi del 90%. Además encontraron que los órdenes de reacción para propileno y oxígeno cambian cuando se pasa de los 400 °C de temperatura, siendo la reacción de primer orden para propileno y de orden cero para oxígeno, abajo de esta temperatura los ordenes 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 ;1976) trabajando con los sistemas óxido de uranio-antimonio, óxido de estaño-antimonio y molibdato de bismuto, en un reactor estático en el rango de temperaturas 350-400 °C y usando trazadores isotópicos encontraron que el oxígeno contenido en la acroleína como producto provenía de la red del catalizador, la cual es reoxidada posteriormente por el oxígeno de la fase gaseosa, esto supone una rápida movilidad aniónica del oxígeno en la red del catalizador. Sus resultados además muestran que la movilidad es función del tipo de catalizador, siendo menor en el sistema óxido de uranio-antimonio que en el molibdato de bismuto.

El sistema estaño-antimonio ha tenido un amplio uso industrial, ya que además de ser efectivo para la oxidación de propileno a acroleína, lo es para la amoxidación de propileno a acrilonitrilo y para la dehidrogenación oxidativa de butenos a 1,3-Butadieno; este sistema ha sido ampliamente estudiado y patentado para diferentes sistemas estaño-antimonio.

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 par a 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 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 a altas temperaturas para la oxidación directa de propano a acroleína, aún cuando se obtienen rendimientos bajos.

Ono *et al* (Ono, Hillig y Kuczkowski; 1990) 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 β -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 mayor a la del óxido mixto Sb-Sn, mientras que la del SnO_2 fue 2 a 3 veces más alta que la del óxido mixto pero con una selectividad a acroleína muy baja.

Taylor *et al* (Taylor, Christie, Mc Cain; 1976) llegaron a la misma conclusión respecto al mecanismo de la reacción realizando un estudio similar de óxidos mixtos de Sb-Sn de diferente composición.

Varios catalizadores de 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.

Pacock *et al* (Pacock, Parker;1969) estudiaron el MoO_3 con soporte de sílica y sin él, sus resultados muestran que el MoO_3 tiene una 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 grandes Te/Mo. 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 (IV) 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 . Se ha reportado la oxidación de propileno sobre catalizadores con relación 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 $Mo/Mn = 7$ se obtiene una selectividad a acroleína del 78% a 480°C

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.

El Bi₂O₃ como catalizador para la oxidación de propileno muestra conversión principalmente hacia los productos de oxidación total. 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 "Sohio".

Como resultado de muchos estudios, se ha llegado a la conclusión de que éste sistema 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), Bi₂O₃·2MoO₃ (fase β) y Bi₂O₃·MoO₃ (fase γ)

La cinética de oxidación sobre estos óxidos ha reportado una dependencia de primer orden con respecto al propileno y de orden cero para el oxígeno. Krenzke y Keulks (Krenzke, Keulks; 1980), realizando una investigación de la cinética sobre Bi₂Mo₃O₁₂, Bi₂MoO₆ y Bi₃FeMo₂O₁₂ 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 orden uno para propileno y de orden 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 catalizadores utilizados podría ser explicada completamente en términos de la cinética acoplada de la reducción y reoxidación del catalizador.

También 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. La mayoría de estos sistemas muestran actividades y selectividades bajas o intermedias, siendo en ocasiones muy inestables. Sin embargo, algunos de ellos han ayudado al mejor entendimiento de la cinética y el mecanismo de la reacción.

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

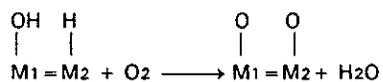
La gran mayoría de los autores que han realizado estudios al respecto, coinciden en que la oxidación catalítica de propileno sigue un mecanismo redox (Keulks *et al*,1978; Snyder, Hill,1989), el cual fue propuesto por primera vez por Mars y van Krevelen para la oxidación de aromáticos sobre V_2O_5 (Mars, van Krevelen, 1954).

Existe consenso en que el primer paso de éste mecanismo es la abstracción de un hidrógeno metílico, llevando a la formación de intermediario alílico simétrico. Este paso es también el limitante de la reacción. En la naturaleza de los siguientes pasos no hay acuerdo general pero existe 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 (Krenze, 1980; Patel,1990; Monnier,1981), sobre catalizadores diversos: - $Bi_2Mo_2O_9$, Bi_2MoO , $BiFeMoO$, $FeTeSeO$, 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 del reactor, obteniéndose en los productos, acroleína correspondiente a varias monocapas de iones óxido de la red del catalizador (Patel,1990; Monnier,1981; Keulks,1979). Al mismo tiempo se han realizado análisis espectroscópicos y se ha encontrado que los iones óxidos de la red (O_{16}) incorporados en los productos pueden ser reemplazados durante la oxidación catalítica por O_{18} . 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 mas 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 (Sancier,1975; Keulks,1979).

El ciclo redox del mecanismo de Mars-van Krevelen puede representarse por el siguiente esquema general:



donde M1 y M2 representan cationes de valencia variable de diferentes óxidos o un catión del mismo óxido pero con diferente valencia. Este esquema indica que el sitio de oxidación del propileno es diferente al de reducción del oxígeno del gas alimentado; también que mientras el primer sitio es reducido y se reoxida con aniones oxígeno provenientes del segundo sitio, éste se oxida y es reducido nuevamente aceptando electrones provenientes del primero, completándose el ciclo redox.

III.5 Cinética de Reacción

Jhaveri (Jhaveri, et al. 1975) estudiaron la oxidación catalítica de propileno en exceso de aire en un rango de temperaturas de 250°C y 500 °C en varias cobaltitas substituidas encontrando la siguiente correlación para la expresión de la ecuación de velocidad:

$$r = kP_p^n$$

Ya que la concentración de O₂ se considera en exceso comparada con la del propileno se asume que la velocidad es independiente de la concentración de oxígeno. Sin embargo la reacción de oxidación sobre varios catalizadores sigue diferentes cinéticas dependiendo no solo de la naturaleza del catalizador sino también de las condiciones del ambiente y del rango de temperatura utilizado.

Si bien no existen muchos trabajos con respecto a la cinética de reacción sobre perovskitas tipo óxido ; uno de los trabajos más interesantes es el desarrollado por Arai (Arai. et al, 1982) en la oxidación catalítica del metano utilizando perovskitas del tipo LaMO₃ (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, y Cu) y otras perovskitas substituidas, Ellos proponen la siguiente ecuación de velocidad:

$$r = k P_{CH_4}^m P_{O_2}^n$$

En este trabajo se reportó una cinética de primer orden con respecto a la presión del metano.

Reactor Diferencial

El micro-reactor se define como un pequeño reactor de laboratorio diseñado para operación isotérmica, en el cual se estudia y se cuantifica el fenómeno químico, a una temperatura determinada, sin que intervengan efectos e incertidumbres creadas por las resistencias a la transferencia de calor y masa. Este reactor es valioso en la determinación de la cinética intrínseca en sistemas de reacción complejos, ya que la obtención de la cinética es relativamente sencillo y al mismo tiempo permite conocer características fundamentales del catalizador: actividad catalítica, selectividad y problemas de desactivación.

La naturaleza propia del micro-reactor permite precisar las variables de control de una mejor forma. Esto en muchos casos descubre algunas semejanzas con reactores a gran escala , ya que es posible realizar un escalamiento a partir de experiencias efectuadas en un micro-reactor, combinando una cinética bien definida con modelos racionales que involucren los procesos de transporte (momentum, calor y masa), simultáneos o consecutivos, que ocurren en los procesos a gran escala, de tal manera que se pueden obtener predicciones útiles y diseños válidos.

El reactor diferencial de flujo (RDF) consiste en una técnica para estudios cinéticos y no una clase particular de micro-reactor. En esta técnica se prefiere que el reactor sea lo bastante pequeño (micro-reactor) para alcanzar una mayor precisión de la misma. A la vez puede ser mejorada por una cuidadosa planeación de experiencias, que acotan los rangos de conversión y relaciones peso de catalizador/flujo de reactante (W/F)

Un RDF es operado a baja conversión y se aproxima a condiciones de temperatura y concentración uniformes a través del lecho, así como las mediciones de velocidad son directamente determinadas de datos experimentales. Estas condiciones de operación son alcanzadas usando altas velocidades de flujo y pequeñas cantidades de catalizador. Por ejemplo, para una reacción catalítica altamente exótermica, como lo es una reacción de oxidación, se requiere de elevadas velocidades de flujo, para aumentar los coeficientes de transferencia de calor y masa, ya que estos son una función directa del número de Reynolds. Esto es, para lograr la isothermicidad o desaparición de gradientes térmicos del lecho, es necesario operar a flujos elevados y/o diluir el lecho catalítico con materiales inertes, aumentando el tamaño del lecho, lo que puede ocasionar un aumento considerable en la caída de presión a través de este y consecuentemente conseguir que se eleven los gradientes de concentración. Esto hace necesario realizar experiencias con dichas variables para conseguir que se opere en un estado isotermico o muy proximo a este estado.

Con la técnica diferencial se persigue obtener tasas de reacción puntuales de las observaciones experimentales a una concentración y temperaturas dadas, para que puedan ser ajustadas a un modelo cinético donde la tasa de reacción es determinada por medio de la ecuación:

$$(R)_\tau,c = \Delta X_j / (w/F_p)$$

Una experimentación precisa utilizando el RDF demanda: gradientes de presiones y temperatura entre el seno del fluido y la superficie del catalizador, así como en el interior del mismo sean despreciables, de tal manera, que la tasa de reacción pueda ser determinada en base a propiedades globales medibles del fluido.

Los factores controlables más importantes para lograr dichos objetivos son: pequeño tamaño de partícula, alta turbulencia, y baja actividad catalítica.

Los valores óptimos de estas variables pueden ser cuidadosamente seleccionados a partir de una planeación adecuada de experiencias. Por otro lado, el reactor diferencial no es otra cosa más que un reactor cuasidiferencial, ya que sólo se opera en condiciones próximas a la idealidad del régimen diferencial.

El método de operación diferencial permite cuantificar tasas de reacción versus concentración, a partir de datos obtenidos de experiencias realizadas y algunas de las ventajas que presenta con respecto a otras técnicas son:

1. Baja conversión en la operación, que implica poca cantidad de calor liberado en la reacción, lo que permite mantener los gradientes de temperaturas pequeños.
2. El efecto de las resistencias a la transferencia de masa y calor se minimizan.
3. Se pueden manejar de manera independiente los efectos de los parámetros de interés, como son: la temperatura, la presión y la composición en la alimentación.
4. Las propiedades uniformes en el lecho hacen más fácil de lograr un verdadero flujo pistón, ya que la resistencia de perfiles radiales de velocidad no causan una desviación significativa a la idealidad de flujo pistón, ya que las ecuaciones que gobiernan al RDF son desarrolladas en base a la suposición de existencia de flujo pistón. Así mismo, existe ausencia de gradientes de concentraciones axiales, lo que permite despreciar la dispersión axial.
5. Simplicidad en los cálculos para obtener las tasas de reacción. Gran ventaja en sistemas de reacción complejos (más de una expresión estequiométrica).

En el apéndice B se hace referencia sobre el cálculo de velocidades de reacción y se describe las ecuaciones de velocidad para acroleína y dióxido de carbono.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La primer parte del trabajo experimental consistió en la síntesis y caracterización de los compuestos CoTiO_3 , MnTiO_3 y NiTiO_3 , parte de este primer trabajo esta referido al de trabajos anteriormente desarrollados sobre este tema, de ahí se tomaron las condiciones propicias para llevar a cabo la reacción y los factores químicos determinantes para obtener los compuestos en las fases mas puras. Se empleó la difracción de rayos X para la identificación de los compuestos y se midieron las areas superficiales de los compuestos.

La segunda parte experimental consistió en probar la actividad y selectividad de estos materiales en la reacción de oxidación de propileno. Para llevar a cabo esto fue necesario construir una unidad de prueba y llevar a cabo diferentes pruebas para lograr un régimen establecido.

IV.1. Síntesis de Perovskitas

Como pudimos comprender los factores que afectan principalmente en la formación de estas estructuras son el pH de la reacción, mezclado de reactivos y las etapas de secado y calcinado; todos estos factores se procuraron mantener también constantes.

Las etapas que se siguieron se muestran a continuación:

1. Preparación de la fase orgánica: alcóxido y alcohol isopropílico
2. Preparación de la fase acuosa : sales de Mn, Ni y Co
3. Mezclado de reactivos
4. Secado de producto
5. Calcinado

1. Preparación de la fase orgánica.

Antes de inicializar la reacción se debe montar un dispositivo para llevar a cabo la reacción el cual consiste de una bureta en la cual se colocan las soluciones de los cationes metálicos y un matraz de tres bocas en donde es colocada la solución del alcóxido; todo el material debe estar limpio y seco y trabajar en un lugar ventilado o dentro de una campana extractora.

Se mezclaron 11 ml. de Butoxido de titanio $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ al 99.99% de la marca Gelest R.A. con 100 ml de alcohol isopropilico al 99.98 % de la marca Merck R.A. en un matraz de bola y tres bocas; primeramente se adiciona el butoxido de titanio e inmediatamente se procede a tapar las tres bocas del matraz, a continuación se enjuaga con una parte del alcohol la probeta donde se haya medido el butoxido y se adiciona al matraz haciendo esto por una segunda vez, terminado esto se adiciona el resto del alcohol. La mezcla se pone en agitación constante a una velocidad máxima y a temperatura ambiente por espacio de 2 hrs.

En este paso se debe procurar que el butoxido permanezca el menor tiempo expuesto a la atmósfera ya que se hidroliza fácilmente, para ello se recomienda trabajar en una atmósfera inerte como la de argón o extraer del frasco el butoxido con una jeringa hipodérmica.

2. Preparación de la fase acuosa.

Las sales utilizadas fueron acetato de cobalto $Co(CH_3COO)_2$, nitrato de manganeso $Mn(NO_3)_2$ y nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2$ todos de la marca Baker al 99.9 % R.A.

Por separado se pesaron 8.0442 gr. de acetato de cobalto, 13.3394 gr. de nitrato de manganeso y 9.4048 gr. de nitrato de níquel y se adicionaron en 170, 100 y 100 ml de agua destilada respectivamente, mediante agitación se espera la disolución completa de la sal y se adiciona ácido nítrico hasta alcanzar un pH entre 3 y 4. La solución de acetato de cobalto se acidifico con ácido acético concentrado.

3. Mezclado de los reactivos.

Una vez preparadas las soluciones antes descritas y cumplido el lapso de agitación en el matraz, se adiciona la solución acuosa a una bureta, procurando que la salida de la bureta se posicione en el centro de la boca del matraz, con cuidado se destapa el matraz y sin parar la agitación se abre la llave de la bureta hasta conseguir un goteo constante, terminada la adición se tapa el matraz y se continua la agitación por espacio de 2 a 3 hrs más.

En esta etapa se observa la aparición de un gel muy viscoso y uniforme y un leve incremento en la temperatura.

4. Secado

Al término de la reacción se remueven los tapones del matraz y con cuidado se vierte el gel a un vaso de precipitados, el gel es introducido a una estufa de calentamiento a una temperatura de 80°C llevándose a sequedad total. Aproximadamente se ocuparon de 4 a 5 días para llevar a cabo completamente dicho proceso. El producto es molido y preparado para llevar a cabo la calcinación de cada uno de ellos, el producto muestra una gran homogeneidad, firmeza y coloraciones características de las sales empleadas: verde para níquel, morado para manganeso y amarillo para cobalto.

5. Calcinado

Los geles amorfos son introducidos en una mufla a una temperatura de 755 °C por un tiempo de 3 días, transcurrido este lapso de tiempo se retira la muestra de níquel y las otras dos muestras se llevan a una temperatura de 1000 °C por 2 días más.

La muestra de níquel por otro lado se lleva a una temperatura de 850 °C durante 2 días y finalmente es retirada. Las muestras de CoTiO₃ y MnTiO₃ se llevan hasta una temperatura final de 1100 °C por un lapso de 24 hrs.

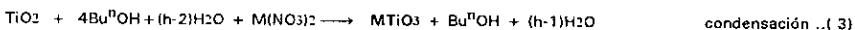
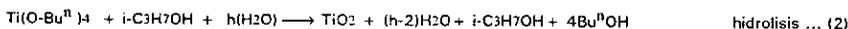
Se obtuvieron aproximadamente de 2.5 a 3 gramos de muestra, lo suficiente para realizar las pruebas de caracterización y actividad, las muestras son molidas hasta un poro pequeño (100-150 mesh) y se almacenan en un recipiente seco para posteriormente realizar las diferentes pruebas.

Las reacciones 1, 2 y 3 representan las diferentes variantes del mecanismo de reacción y las ecuaciones 4 y 5 completan el cuadro de transformaciones para el cálculo de las cantidades de reactivos.

Mecanismo en una etapa:



Mecanismo en dos etapas:



secado y calcinado:



IV.2. Caracterización química y física de Perovskitas obtenidas.

Difracción de Rayos X

Se realizaron estudios de difracción de rayos X para conocer y evaluar las estructuras cristalinas presentes en los compuestos obtenidos, para ello se operó un equipo de difracción de rayos X automático de la marca Siemens modelo Cristaloflex -810 a 30 KV y 20 mA, de radiación Cu-K α del Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM.

Area superficial

Como prueba física de caracterización se determino el área superficial y tamaño de poro promedio de todas las muestras por el método B.E.T . Se opero un equipo de fisorción de nitrógeno de la marca Micromeritics modelo Accusorb 2100-E a una temperatura de - 196 °C utilizando nitrógeno líquido y aproximadamente 1 gr. de muestra.

IV.3. Actividad catalítica.

Descripción del sistema

El estudio cinético se llevo a cabo en una unidad de prueba que fue necesario construir de acuerdo a diferentes especificaciones, dicha unidad se muestra en la figura IV.2 y consta básicamente de tres partes:

Sistema de alimentación

Sistema de reacción

Sistema de análisis

Sistema de alimentación: Los reactivos utilizados fueron Propileno con una pureza del 99.8% proveniente de la planta petroquímica de Tula Hgo., y aire grado extraseco con una pureza del 99.9% suministrado por Linde, Praxair. Debido a la pureza de los reactivos se decidió no adaptar ningún equipo de tratamiento previo.

La medición de los flujos de alimentación se realizó con rotámetros de área variable y ajuste fino con rangos de 0 a 50 ml/min para propileno y de 0 a 180 ml/min para aire, los gases fueron mezclados a contracorriente antes de entrar al reactor y se instaló un manómetro diferencial en este punto para determinar las caídas de presión.

Las presiones de alimentación fueron reguladas a un valor de 2 kg/cm² con reguladores de presión colocados en los cilindros de ambos gases.

Sistema de reacción. Para llevar a cabo la reacción se seleccionó un micro-reactor de lecho fijo y flujo continuo de 16 mm de diámetro interno y 40 cm de longitud, construido en vidrio Pyrex con juntas esmeriladas y provisto de dos entradas y una salida; se le instaló en la parte media una placa de vidrio poroso para que sirviera como soporte.

La temperatura del lecho fue medida con un termopar de chromel-alumel colocado en forma axial y en contacto directo con la masa del catalizador, éste se conecto a un registrador-indicador de temperatura marca Leeds & Northrup.

El calentamiento del reactor se efectuó con una resistencia eléctrica y un sistema de control de temperatura de la marca Syscon modelo C-400 tipo "J" operado automáticamente. La resistencia una vez enrollada a lo largo del reactor se conectaba al controlador; junto a la resistencia se colocó un segundo termopar que también era conectado al controlador; finalmente el reactor era cubierto con cinta de asbesto para mantenerlo en condiciones isotérmicas en un rango de 200° C a 500 °C. Con este sistema podíamos controlar la temperatura en el reactor de una manera fácil y segura obteniendo así un control de ± 1 °C con respecto al punto fijado.

La parte anterior y posterior del lecho catalítico se empacó con lana de vidrio para evitar tener volúmenes vacíos o espacios calientes postcatalíticos que involucraran o promovieran reacciones en fase homogénea.

También se instaló un sistema "bypass" que fue planeado para realizar diferentes funciones, de esta forma y mediante una válvula de cuatro puertos, la mezcla de reacción se introducía al reactor o de ahí se podía dirigir al sistema de análisis.

La mayor parte de la instalación se construyó con conexiones y tubería de acero inoxidable de 1/8" de diámetro, por otra parte todas las tuberías vecinas al reactor se mantuvieron a una temperatura de 80°C mediante el uso de dos resistencias eléctricas conectadas directamente a la corriente eléctrica, con estas condiciones asegurábamos la ausencia de reacciones catalizadas por la pared, reacciones en fase homogénea y condensaciones de algunos de los productos.

Sistema de análisis. Para realizar los análisis tanto de la alimentación como la de los productos de reacción se operó en línea un cromatografo de gases marca Hewlett-Packard modelo 5790-A con detector de conductividad térmica, provisto de una válvula neumática de inyección automática con un volumen de muestra de 500 ml y programación de temperaturas. La separación de los compuestos dentro del cromatografo se llevo a cabo mediante una columna de acero inoxidable de 2 m de longitud y 3.2 mm de diámetro nominal empacada con un material poroso denominado PORAPAK-Q, dicho material proporciona picos simétricos y bajo volumen de retención para el tipo de compuestos manejados.

El cromatógrafo se conectó mediante una interfaz a un integrador electrónico de la misma marca modelo 3390-A y se utilizó helio como gas acarreador y aire para accionar la válvula neumática suministrados a 20 y 80 psig respectivamente.

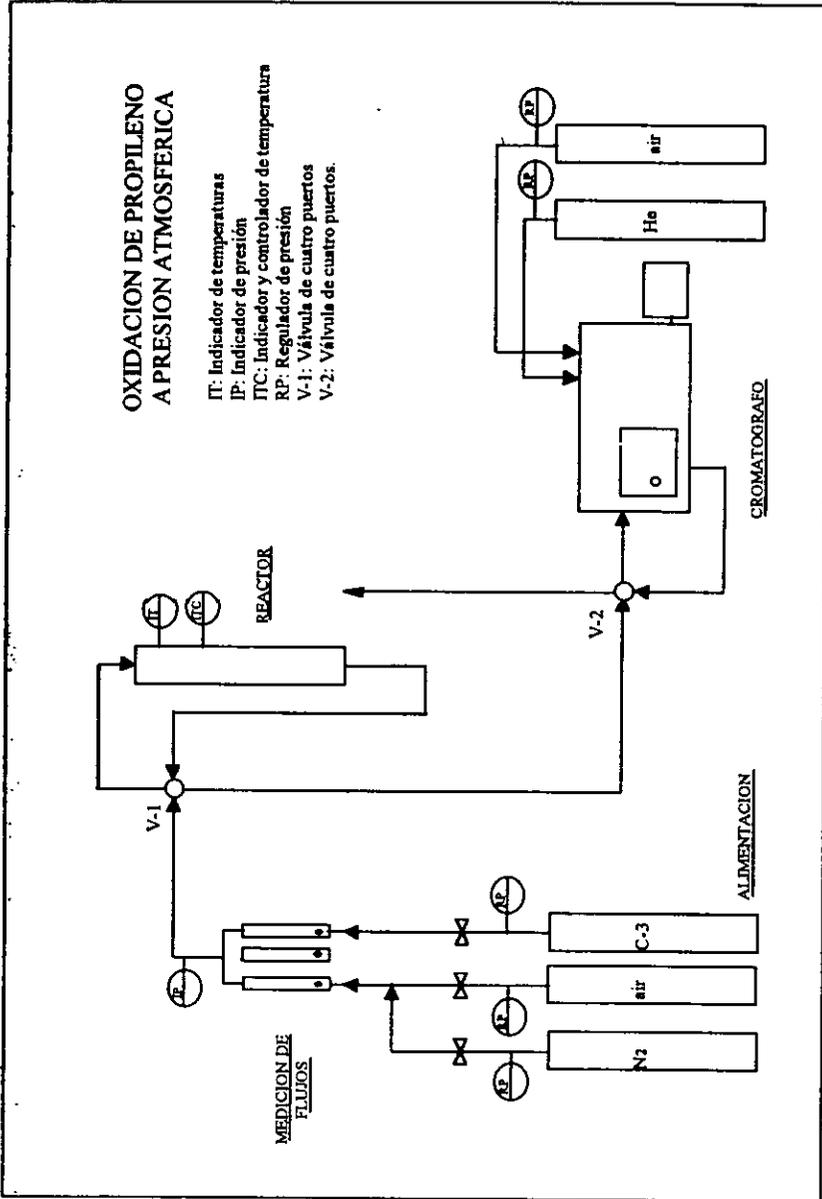


fig. IV.2. UNIDAD DE PRUEBA

La identificación de los picos cromatográficos se hizo por inyecciones independientes de los compuestos involucrados en la reacción: Aire, CO₂, H₂O, C₃H₆, C₃H₄O, con lo que quedaron plenamente identificados los tiempos de retención característicos para cada compuesto. Por otra parte se realizaron curvas de calibración para los 5 compuestos mediante la inyección de diferentes volúmenes. Las curvas de calibración se obtuvieron graficando las áreas de los picos contra el número de moles inyectados (ver APENDICE).

Con el fin de optimizar el tiempo de análisis se utilizó una programación de temperaturas en el horno del cromatógrafo, logrando de esta manera una disminución en el tiempo de retención de los compuestos y en el tiempo total del análisis.

Los análisis cromatográficos se iniciaban con una temperatura de 80 °C y se mantenía a esta temperatura por espacio de 2 minutos, en este intervalo se observaba la aparición de los picos correspondientes al del aire y al de dióxido de carbono; posteriormente la temperatura del horno era incrementada automáticamente con una rampa de calentamiento de 20°C/min hasta alcanzar un valor constante de 160 °C, durante el incremento de la temperatura se presentaban los picos de agua y de propileno en ese orden. Una vez alcanzada la temperatura de 160 °C ésta se mantenía por espacio de 2 minutos , al termino de este período el horno regresaba a la temperatura inicial de 80 °C lográndose la estabilización de temperaturas, en este último período aparecía el pico de la acroleína . El tiempo total de análisis fue de 13 minutos por muestreo. La tabla siguiente resume las condiciones del análisis cromatográfico:

| | |
|----------------------------|----------------------|
| Volumen de inyección: | 0.50 cm ³ |
| Temperatura de inyección: | 130.0 °C |
| Temperatura del detector: | 180.0 °C |
| Temperatura en el horno: | 80.0 °C |
| Temperatura auxiliar: | 80.0 °C |
| Sensibilidad del detector: | 5.0 |
| Gas acarreador: | Helio (20 psig) |
| Flujo de Helio : | 30 ml/min |

V. PRESENTACION DE RESULTADOS .

V.1 Pruebas de caracterización

La operación del difractómetro se realizó con relativa facilidad y a partir de los resultados de la difracción de rayos X se pudo conocer los diferentes estados cristalinos presentes en los compuestos obtenidos y un cierto grado de pureza de dichos compuestos; esto se realizó por medio de la comparación de la intensidad de los picos obtenidos en el difractograma para cada compuesto y de las de registro tanto para las fases puras como para otras fases que probablemente estarían presentes. En general se observó la presencia y definición de todas las fases CoTiO_3 , MnTiO_3 , y NiTiO_3 y la aparición de otras fases difíciles de identificar en menor proporción. Para el compuesto NiTiO_3 se observó además la correspondiente a una matriz tipo rutilo TiO_2 en un 13% con respecto a la intensidad mas alta, estudios anteriores muestran también la aparición de esta fase aparentemente en el mismo porcentaje y posición de ángulo. Para los demás compuestos como ya se mencionó se obtuvieron en una forma muy pura y con impurezas menor al 5 % con respecto a la intensidad más alta.

Para determinar los sistemas cristalinos se emplearon las coordenadas geométricas de cada pico de intensidad. Como resultado se obtuvieron estructuras hexagonal (rombohédrico) para NiTiO_3 y MnTiO_3 y un sistema cúbico para CoTiO_3 .

Los compuestos obtenidos como ya se menciona anteriormente presentan homogeneidad y firmeza; la ruta empleada nos permitió llevar a cabo con cierta facilidad todos los pasos de la reacción obteniendo así un cierto grado de reproducibilidad.

Estudios anteriores muestran que la formación de estos compuestos se ven favorecidos en un medio ácido y a temperaturas bajas y la síntesis sol-gel puede ser llevada además en un amplio rango de diferentes solventes, aunque el alcóxido metálico puro también se puede utilizar, los resultados de dichas fuentes han reportado que los resultados de los materiales dependen ligeramente del solvente en el cual las reacciones de hidrólisis y condensación se hayan llevado.

El método sol gel presenta también ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales de fabricación de este tipo de materiales como es el caso de las reacciones sólido-sólido, principalmente por las altas temperaturas necesarias para llevar a cabo el proceso.

De igual importancia son los resultados de área superficial porque hacen cierta referencia sobre el método de preparación y porque puede correlacionarse con la actividad catalítica, para obtener los datos se operó el equipo Micromeritics Accusorb que opera a vacío y se mantuvieron las condiciones necesarias de equilibrio para lograr resultados confiables.

Las muestras preparadas en general presentaron baja área superficial, lo cual nos dice que los materiales preparados de esta manera son no porosos.

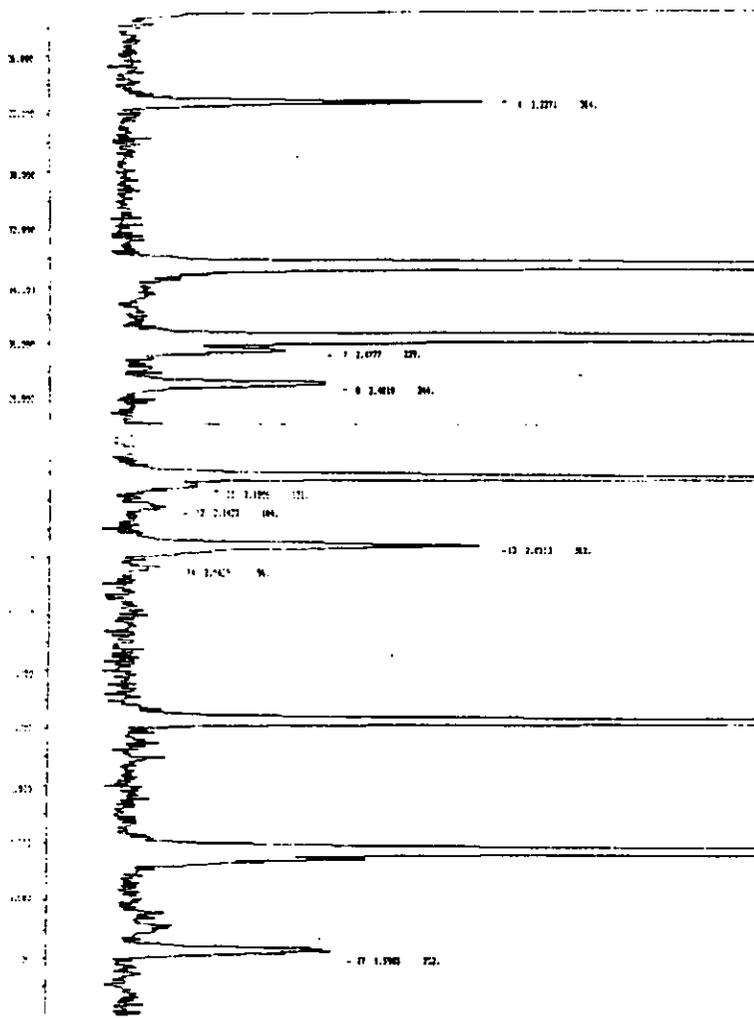
Tabla V.1 .Resumen de la caracterización.

| Muestra | T calc °C | pH | S(m ² /gr) | Estructura |
|--------------------|-----------|----|-----------------------|------------|
| CoTiO ₃ | 1100 | 3 | 0.8699 | cúbico |
| MnTiO ₃ | 1100 | 3 | 0.2177 | hexagonal |
| NiTiO ₃ | 850 | 3 | 1.5581 | hexagonal |

V.2. Pruebas en fase homogénea.

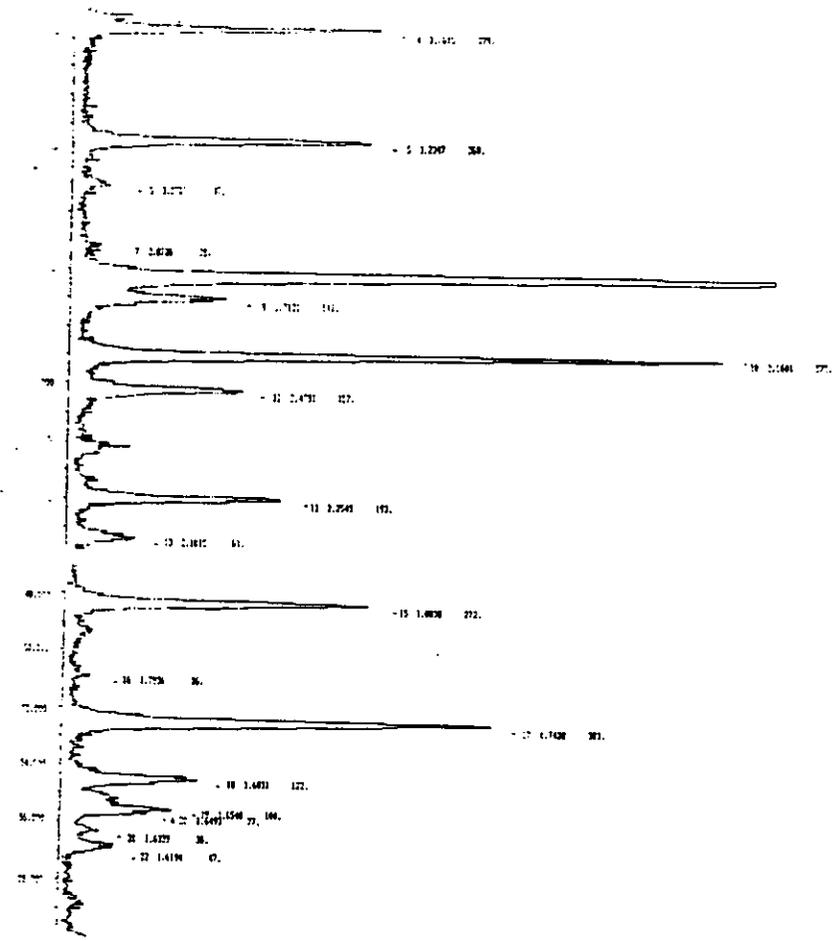
Antes de empezar con la operación del equipo se aseguro que no hubiera problemas de fugas en las líneas, también se aseguro que las líneas estuvieran aisladas correctamente y se comprobó el funcionamiento de la resistencia que calentaba al reactor, además se realizaron varios analisis en en la mezcla de alimentación para asegurarse que el cromatografo diera respuestas con cierta exactitud.

Se realizó un primer tipo de pruebas en fase homogénea para una atmósfera oxidante de 0.60 relación mol Prop/oxígeno y para una atmósfera reductora de 2.0 a diferentes temperaturas. Para esto únicamente se empaco el reactor con lana de vidrio y se calentó en un rango de temperaturas de 200 a 500 °C en intervalos de 50 °C. En un segundo tipo de pruebas el reactor se cargo con 0.30 gramos de cerámica y se procedió a determinar la conversión a las mismas condiciones que en el primer caso. Para cada punto se determinaba el análisis cromatografico esperando aproximadamente 30 minutos para realizar el siguiente aumento de temperatura. La tabla V.1 muestra estos resultados de las conversiones obtenidas.



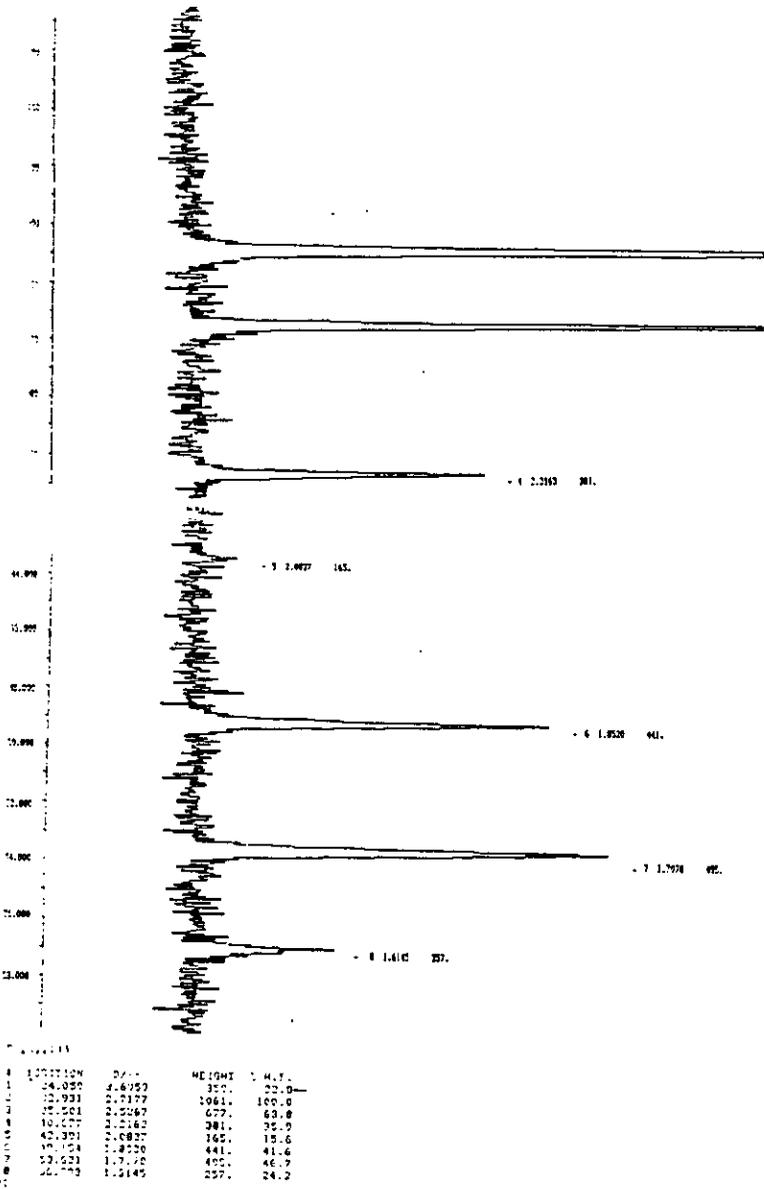
| POSITION | 2θ | HEIGHT | INT. |
|----------|--------|--------|------|
| 12.227 | 7.1925 | 70. | 2.2 |
| 18.77 | 4.5121 | 106. | 2.9 |
| 24.253 | 3.6934 | 159. | 3.3 |
| 29.117 | 3.0871 | 224. | 3.5 |
| 33.22 | 2.6758 | 280. | 3.7 |
| 37.559 | 2.2926 | 350. | 4.0 |
| 42.222 | 1.9372 | 420. | 4.2 |
| 47.125 | 1.6119 | 544. | 4.5 |
| 52.220 | 1.3891 | 720. | 4.8 |
| 57.311 | 1.1779 | 943. | 5.1 |
| 62.412 | 1.0096 | 1210. | 5.4 |
| 67.514 | 0.8822 | 1540. | 5.7 |
| 72.615 | 0.7822 | 1940. | 6.0 |

NiTiO3 Dif. Rayos X.



| 2θ | d | HEIGHT | I | h.k.l. |
|---------|---------|--------|-------|--------|
| 1.345 | 13.0727 | 207 | 27.5 | |
| 5.1290 | 4.6622 | 40 | 2.9 | |
| 6.177 | 3.1217 | 40 | 3.2 | |
| 7.1628 | 2.5294 | 279 | 27.0 | |
| 8.1710 | 1.9711 | 268 | 26.0 | |
| 19.1660 | 0.8726 | 29 | 2.7 | |
| 20.470 | 0.7921 | 1072 | 100.0 | |
| 22.250 | 0.6931 | 142 | 13.7 | |
| 23.1810 | 0.6211 | 579 | 56.1 | |
| 25.1630 | 0.5421 | 137 | 13.2 | |
| 26.1720 | 0.5242 | 493 | 48.2 | |
| 27.1420 | 0.5013 | 61 | 5.8 | |
| 37.1600 | 0.412 | 39 | 3.5 | |
| 47.1500 | 0.332 | 433 | 41.4 | |
| 48.1470 | 0.316 | 16 | 2.0 | |
| 52.1410 | 0.297 | 381 | 37.1 | |
| | | 122 | 11.8 | |
| | | 100 | 9.7 | |

MnTiO3 Dif. Rayos X.



CoTiO3 Dif. Rayos X.

Tabla V.1. conversión total X_t .

| T (°C) | fase homogénea | | 0.3gr de cerámica | |
|--------|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| | C ₃ /O ₂ (0.60) | C ₃ /O ₂ (2.0) | C ₃ /O ₂ (0.60) | C ₃ /O ₂ (2.0) |
| 200 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 250 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 300 | 0.03 | 0.00 | 0.06 | 0.02 |
| 350 | 0.03 | 0.00 | 0.08 | 0.04 |
| 400 | 0.05 | 0.02 | 0.12 | 0.04 |
| 450 | 0.08 | 0.02 | 0.14 | 0.06 |
| 500 | 0.10 | 0.02 | 0.15 | 0.06 |

X_t .- moles reaccionados de propileno/ moles de propileno alimentados.

Con estos datos se pudo conocer la contribución por parte de estos dos factores y como podemos observar el efecto es más apreciable cuando la reacción se lleva a cabo con la cerámica inerte, sin embargo el efecto se puede considerar despreciable.

Una vez conocido el efecto de las reacciones homogéneas y con la cerámica se procedió a llevar a cabo las demás pruebas.

Para llevar a cabo las pruebas de actividad catalítica se propuso trabajar en un régimen diferencial, a dos relaciones molares de alimentación y a 5 diferentes temperaturas de reacción.

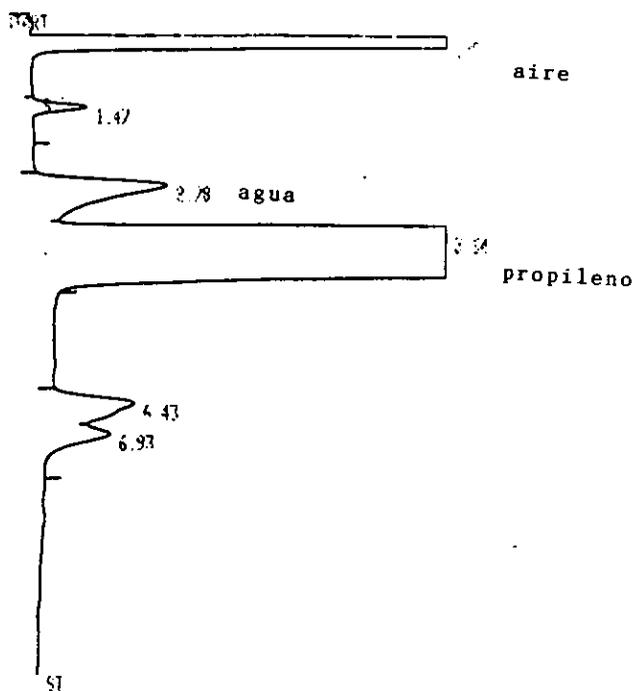
Para encontrar las condiciones de régimen diferencial se realizaron pruebas de temperatura a diferentes condiciones de flujo de propileno F_p , y cantidad de catalizador. Se trabajó con 0.15 gramos de catalizador y 0.35 gramos de cerámica inerte, dicho porcentaje se mantuvo constante y se varió el flujo de propileno en el reactor de tal modo que los porcentajes de conversión se aproximaran entre un 5 y 10 %. La dilución del catalizador se llevó a cabo debido a la cantidad de calor generado en la reacción.

Se mantuvo un flujo constante de alimentación W de 150 ml/min para todo el rango de pruebas.

Otro de los pasos importantes antes de llevar a cabo la reacción fue la activación del catalizador, para realizar este paso se cargaba el reactor con la mezcla de catalizador-cerámica y se llevaba a una temperatura de 400 °C con un flujo de aire de 100 ml/min por un periodo de 4 hrs.

Una vez transcurrido este tiempo se disminuía la temperatura hasta 300 °C y se comenzaba alimentando propileno y aire en este orden hasta alcanzar la relación mol y flujo requeridos. La reacción se mantenía a esta temperatura realizando monitoreos constantes de la alimentación y de la salida del reactor hasta encontrar un régimen estacionario, después de transcurrido este tiempo (4 hrs. aproximadamente) de una manera lenta se aumentaba la temperatura hasta el otro punto fijado y se esperaba las nuevas condiciones de régimen estacionario.

Primeramente se trabajó con una atmósfera oxidante, es decir con una relación mol Prop/oxígeno de 0.60 y se finalizó con una atmósfera reductora de 2.0 y se trabajó a temperaturas de 300, 350, 400, 450, y 500 grados de temperatura para ambas condiciones.



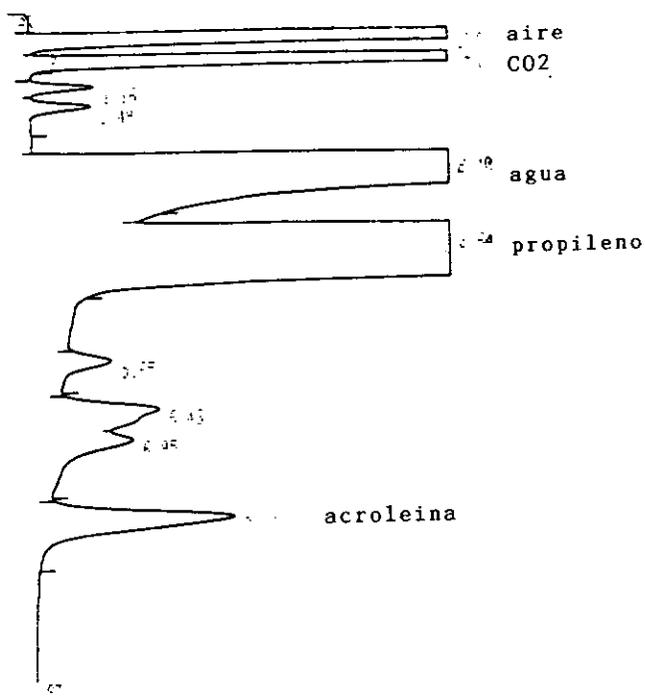
RUN # 2 10/19/96 13:12:12

| RT | AREA | TIME | CONC | AREA% |
|------|------------|-------|--------|--------|
| 0.35 | 6474500 | 0.055 | 0.029 | 74.894 |
| 1.47 | 9323 | 0.124 | 0.045 | 0.045 |
| 2.78 | 56683 | 0.379 | 0.206 | 0.206 |
| 3.64 | 1.1958E+07 | 0.736 | 64.446 | 64.446 |
| 6.43 | 26531 | 0.276 | 0.197 | 0.197 |
| 6.93 | 20394 | 0.291 | 0.113 | 0.113 |

TOTAL AREA= 1.055E+07
MUL FACTOR= 1.000E+00

W. W.

Fig. V.1. Reacción en fase homogénea



RUN # 11 10/22/96 19:26:48

| AREA% | RT | AREA | TIME | ADJHT | AREA% |
|-------|-------------|------|-------|--------|-------|
| 0.36 | 4213300 | 0.36 | 0.077 | 21.390 | |
| 0.74 | 554470 | 0.74 | 0.099 | 2.869 | |
| 1.16 | 8719 | 1.16 | 0.119 | 0.945 | |
| 1.49 | 9793 | 1.49 | 0.178 | 0.951 | |
| 2.40 | 990240 | 2.40 | 0.716 | 4.261 | |
| 3.64 | 1.34655E+07 | 3.64 | 0.749 | 49.666 | |
| 5.65 | 11430 | 5.65 | 0.219 | 0.859 | |
| 6.46 | 45151 | 6.46 | 0.796 | 0.234 | |
| 6.95 | 28330 | 6.95 | 0.795 | 0.147 | |
| 8.26 | 71324 | 8.26 | 0.733 | 0.349 | |

TOTAL AREA= 1.9328E+07
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

fig. V.2. Productos de reacción

V.3. Comportamiento de la conversión total, rendimiento y selectividad.

Las figuras No. V.1 y V.2 son el resultado de los análisis cromatográficos para una muestra de alimentación y una muestra de los productos obtenidos cuando se utiliza el compuesto CoTiO_3 a 400°C de temperatura, como se puede observar los productos obtenidos de la reacción son: CO_2 (0.74), agua (2.40), acroleína (8.26). Los resultados de la conversión total (X_t) se muestran en la gráfica No. V.1., estos resultados muestran el comportamiento de dicha conversión conforme se aumenta la temperatura de reacción. Como podemos apreciar la conversión total tiende a aumentar conforme se va aumentando la temperatura de la reacción, este aumento en la actividad catalítica es típico para un gran número de reacciones y en este caso sólo se presenta una cierta tendencia a disminuir cuando se trabaja a altas temperaturas de reacción, aproximadamente entre los 450 y 480°C de temperatura; dicha tendencia se mostro para los tres compuestos cuando se trabaja en una atmósfera oxidante. Cuando se trabaja con una atmósfera reductora (2.0) los tres catalizadores mostraron conversiones bajas muy difícil de cuantificar. Esto se atribuye principalmente a que se presenta una fácil reducción del catalizador, presentando una pérdida considerable en la actividad y por lo cual no se presentan en ninguna de las gráficas obtenidas.

El CoTiO_3 muestra los valores más altos de conversión en casi todo el rango de temperaturas que se trabajo y el NiTiO_3 representa los valores más bajos, en el caso del MnTiO_3 se obtuvieron valores intermedios.

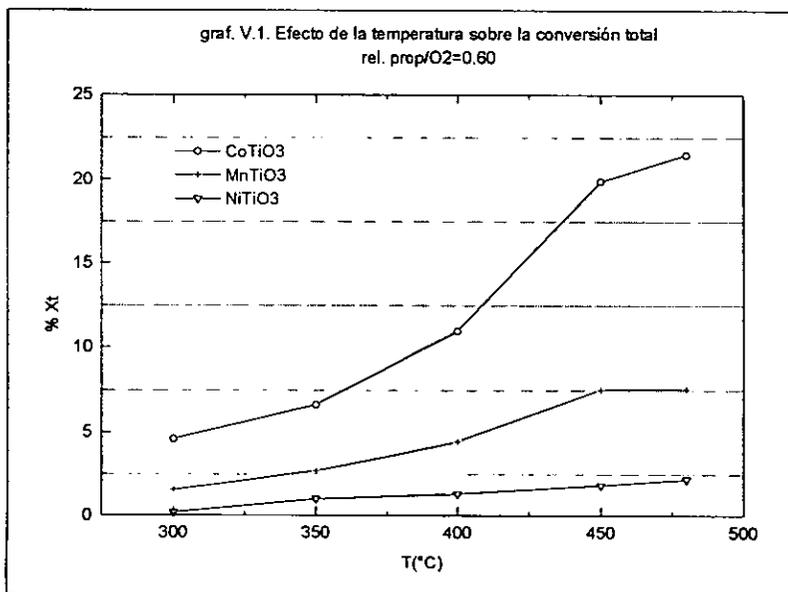


Tabla V.1. Resultados de la conversión total de propileno con respecto a la temperatura. X_t .
(relación Prop/O₂ = 0.60)

| T (°C) | CoTiO ₃ | MnTiO ₃ | NiTiO ₃ |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 300 | 4.627 | 1.547 | 0.192 |
| 350 | 6.624 | 2.704 | 0.975 |
| 400 | 10.94 | 4.477 | 1.293 |
| 450 | 19.89 | 7.528 | 1.821 |
| 480 | 21.46 | 7.539 | 2.194 |

X_t .- moles reaccionados de propileno/moles alimentados de propileno

Tabla V.2. Resultados de conversión a Acroleina con respecto a la temperatura. %XC₃O.
(relación Prop/O₂ = 0.60).

| T (°C) | CoTiO ₃ | MnTiO ₃ | NiTiO ₃ |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 300 | 0.00722 | 0.00213 | 0.00000 |
| 350 | 0.01849 | 0.00573 | 0.00075 |
| 400 | 0.02774 | 0.01007 | 0.00153 |
| 450 | 0.02278 | 0.00519 | 0.00107 |
| 480 | 0.01638 | 0.00258 | 0.00032 |

%XC₃O.- moles de acroleina producidos/ moles de propileno alimentados

Tabla V.3. Resultados de la conversión a CO₂ con respecto a la temperatura. %XC₂O.
(relación Prop/O₂ = 0.60).

| T (°C) | CoTiO ₃ | MnTiO ₃ | NiTiO ₃ |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 300 | 4.61953 | 1.53728 | 0.19157 |
| 350 | 6.59769 | 2.67767 | 0.96358 |
| 400 | 10.8603 | 4.40210 | 1.26383 |
| 450 | 19.6697 | 7.36284 | 1.76802 |
| 480 | 21.1749 | 7.36353 | 2.12303 |

%XC₂O.- moles de CO₂ producidos /moles de propileno alimentados

Tabla V.4. Resultados del rendimiento a Acroleina con respecto a la temperatura. %RC₃O.
(relación Prop/O₂ = 0.60).

| T (°C) | CoTiO ₃ | MnTiO ₃ | NiTiO ₃ |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 300 | 0.15611 | 0.13776 | 0.00000 |
| 350 | 0.27915 | 0.21199 | 0.07711 |
| 400 | 0.25353 | 0.22479 | 0.11856 |
| 450 | 0.11450 | 0.06890 | 0.05863 |
| 480 | 0.07631 | 0.03416 | 0.01453 |

%RC₃O.- moles de acroleina producidos /moles reaccionados de propileno.

Tabla V.5. Resultados del rendimiento a CO₂ con respecto a la temperatura. %RCO₂.
(relación Prop/O₂ = 0.60).

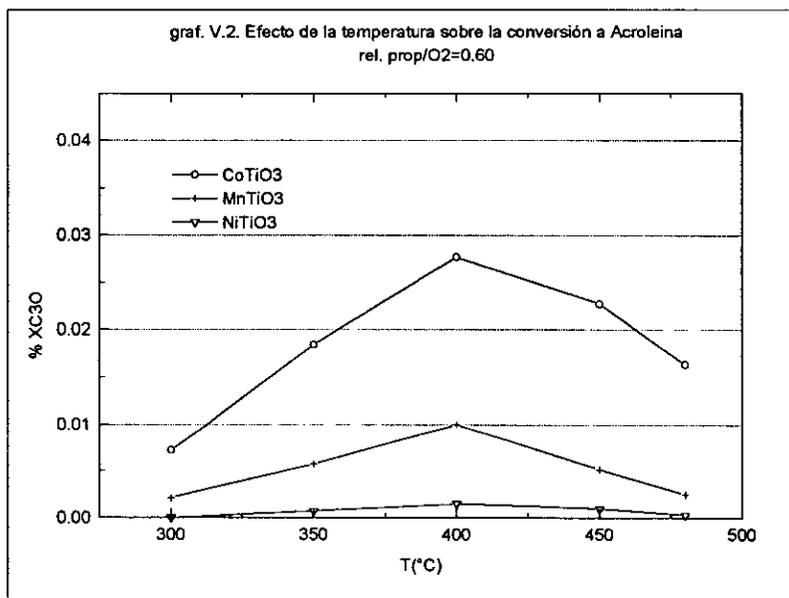
| T (°C) | CoTiO ₃ | MnTiO ₃ | NiTiO ₃ |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 300 | 99.834 | 99.341 | 99.404 |
| 350 | 99.589 | 99.017 | 98.762 |
| 400 | 99.253 | 98.306 | 97.727 |
| 450 | 99.858 | 97.795 | 97.046 |
| 480 | 98.667 | 97.661 | 96.756 |

%RCO₂.- moles de CO₂ producidos/moles de propileno reaccionados

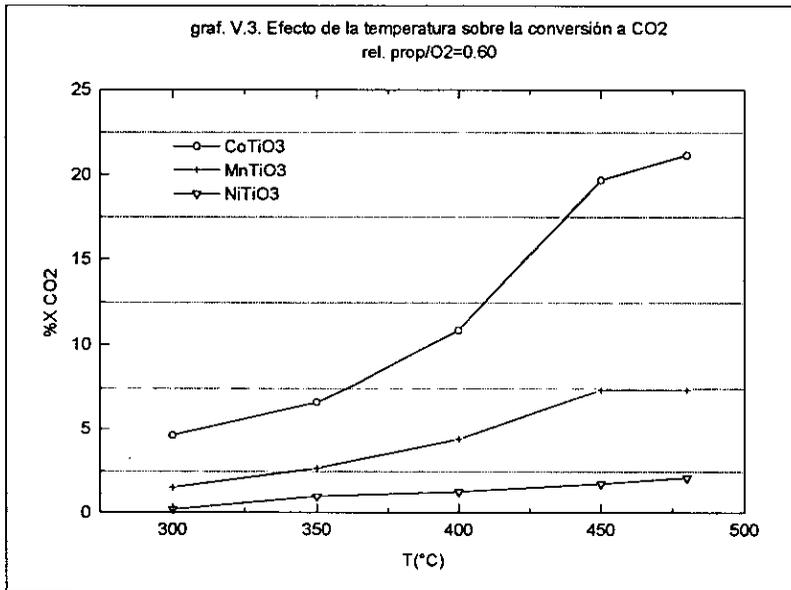
Tabla V.6. Resultados de selectividad a Acroleina respecto a la temperatura. %SC₃O.
(relación Prop/O₂ = 0.60).

| T (°C) | CoTiO ₃ | MnTiO ₃ | NiTiO ₃ |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 300 | 0.0015 | 0.0013 | 0.0000 |
| 350 | 0.0028 | 0.0021 | 0.0007 |
| 400 | 0.0025 | 0.0022 | 0.0012 |
| 450 | 0.0011 | 0.0007 | 0.0006 |
| 480 | 0.0007 | 0.0003 | 0.0001 |

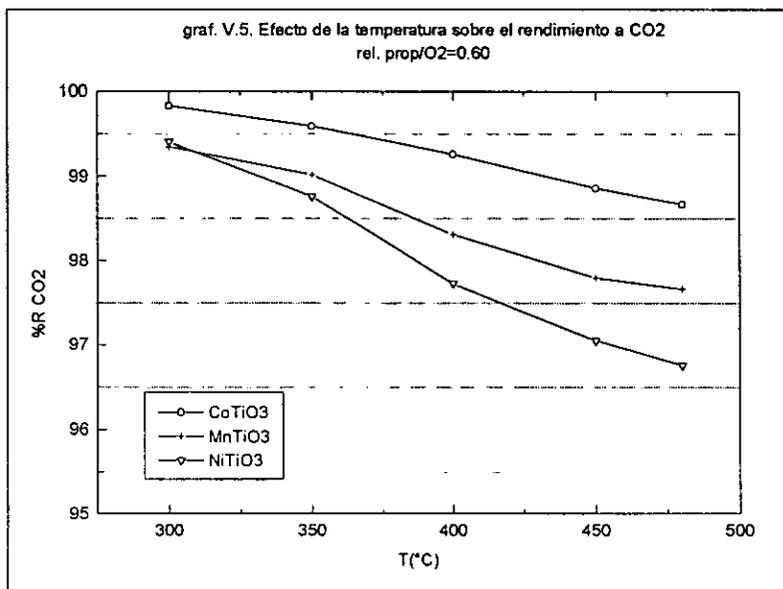
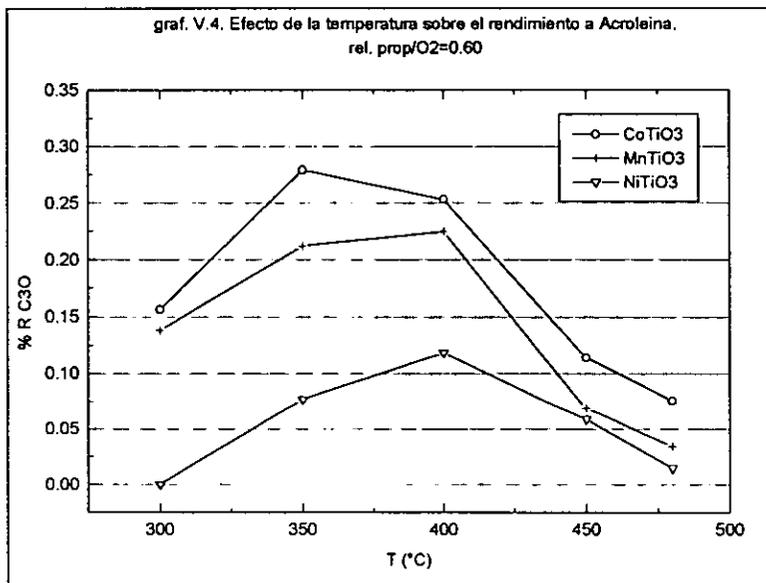
%SC₃O moles de acroleina producidos/moles de CO₂ producidos.



De los dos únicos productos de reacción identificados, se encontró una cantidad muy escasa de acroleína producida en relación con los porcentajes obtenidos para el dióxido de carbono. Se notó un aumento en la conversión hacia acroleína hasta los 400°C de temperatura, después de esta temperatura comenzó a disminuir dicha conversión. Esto probablemente se debe a que a estas temperaturas la reacción se ve favorecida la producción de otros compuestos y de oxidación total. Esto se puede observar en cromatograma obtenido a esta temperatura (ver figura V.2)



Los valores obtenidos de la conversión hacia CO₂ se muestran en la gráfica No. V.3. Estos resultados muestran un favorecimiento en la producción de CO₂ en todo el rango de temperaturas siendo el compuesto CoTiO₃ el que obtuvo los valores más altos. El aumento se ve favorecido hasta los 450 °C de temperatura y disminuye cuando se llega a los 480 °C de temperatura.

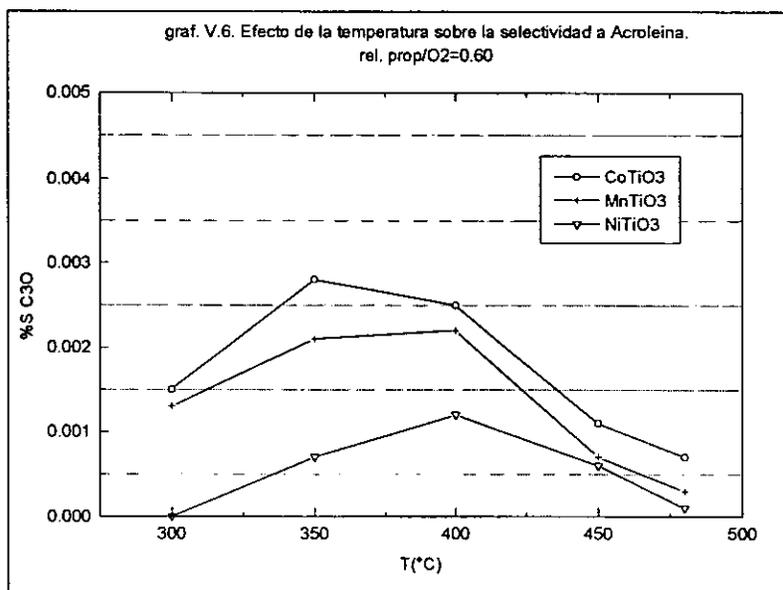


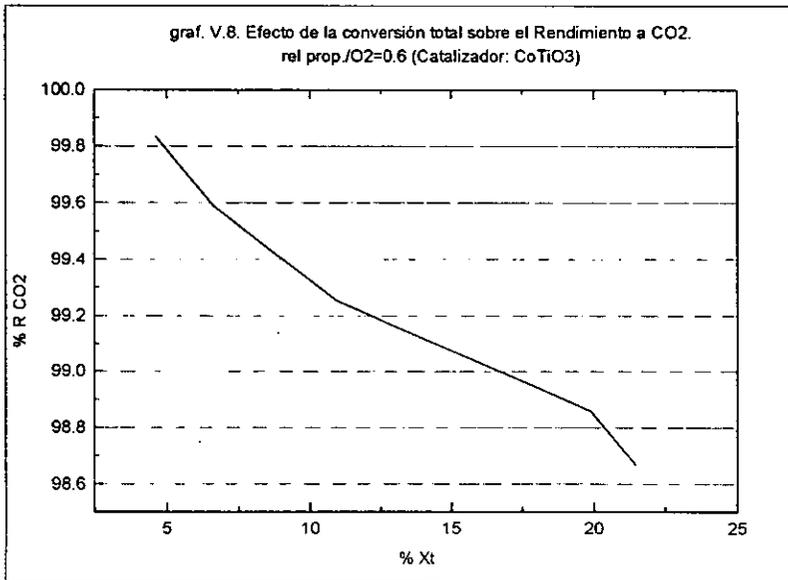
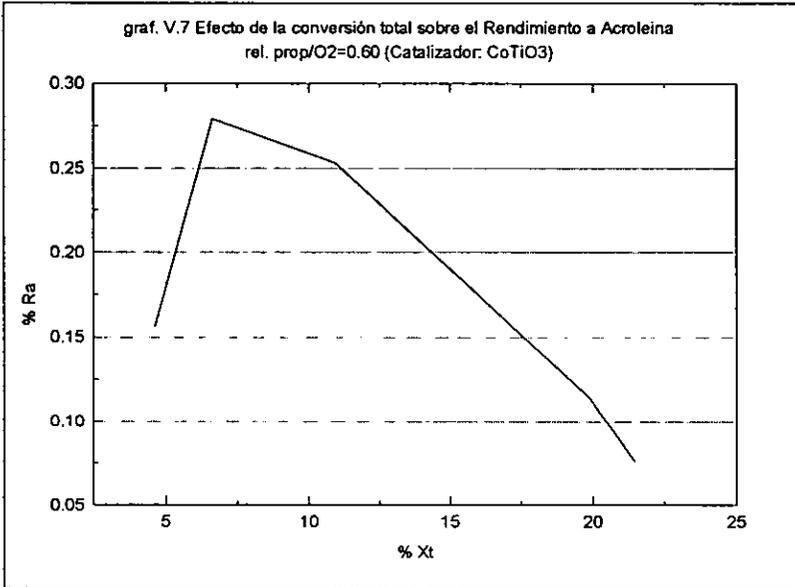
El rendimiento de la reacción se muestra en las gráficas No.V.4 y No. V.5 , estos datos relacionan la cantidad de acroleína y dióxido de carbono producidos con la cantidad reaccionada de propileno. El cálculo de este rendimiento muestra altos porcentajes para el CO₂ y una disminución paulatinamente cuando se llega a altas temperaturas para los tres compuestos. Este excelente rendimiento disminuye a altas temperaturas por la aparición de compuestos de bajo peso molecular no identificados.

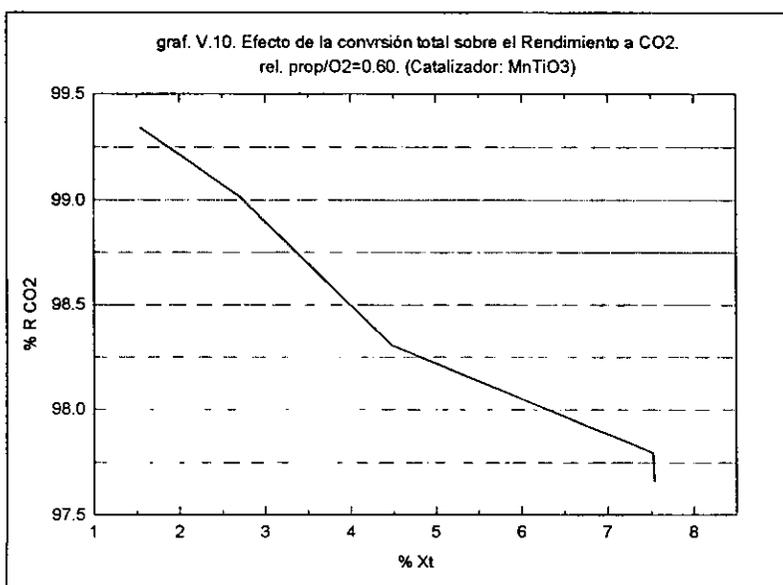
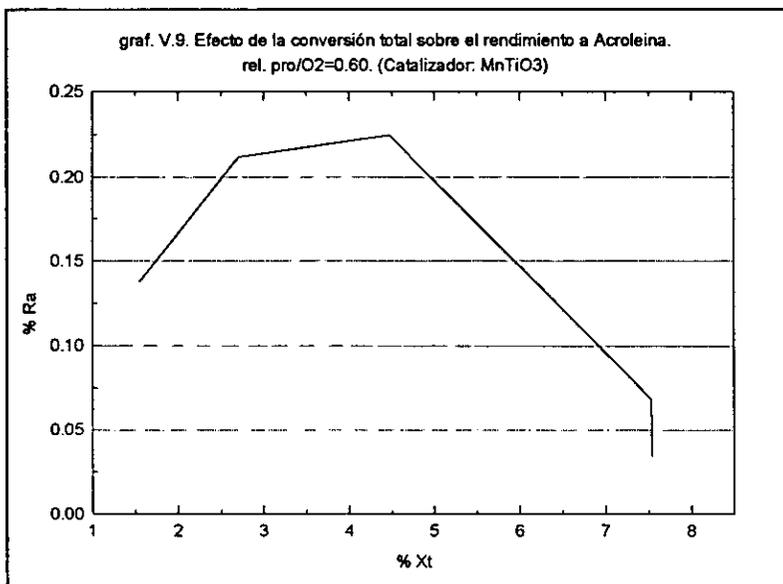
El rendimiento hacía acroleína al igual que la conversión es también muy pobre encontrándose máximos de rendimiento a 350 grados centígrados para el CoTiO₃, que es el compuesto que obtuvo los mayores rendimientos.(ver graf. V.4)

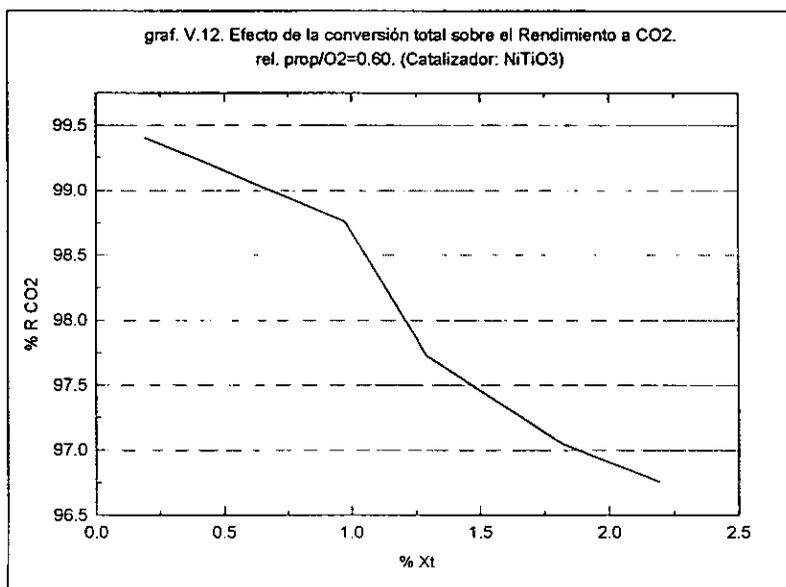
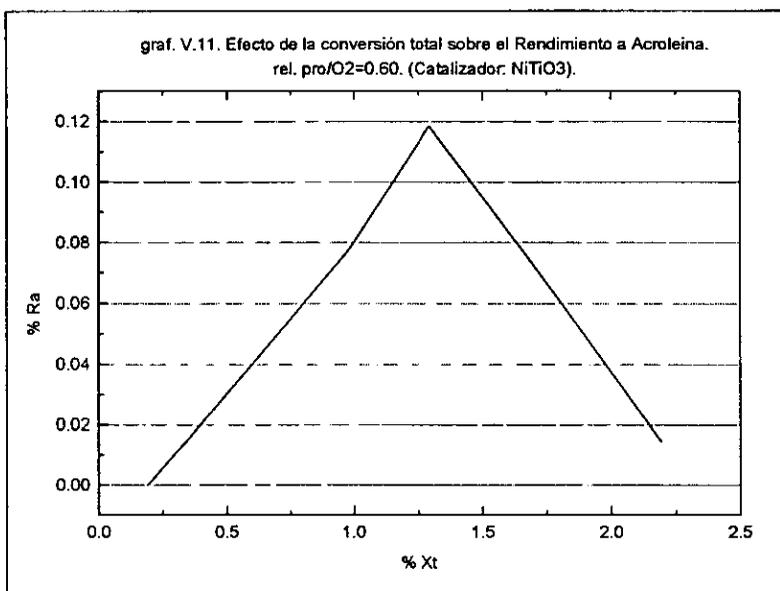
Cómo ya se menciona con anterioridad se encontró una selectividad a acroleína muy pobre siendo el CO₂ el compuesto que más se produce. (ver graf. V.6)

La selectividad de la reacción no se pudo cuantificar cuando se trabaja a una atmósfera reductora ya que se obtuvieron valores muy pobres de actividad en estas condiciones.









Por otro lado también podemos observar que el rendimiento a CO₂ disminuye al aumentar la conversión total y la temperatura (ver grafs. V.8, V.10 y V.12) haciéndose más pronunciada dicha disminución después de los 400 °C para los tres compuestos analizados, también el rendimiento a acroleína se ve afectado de la misma manera encontrándose valores muy pobres después de los 400 °C (ver grafs. V.7, V.9 y V.11), pensando en esta forma el rendimiento de CO₂ debería aumentarse después de esta temperatura, pero este efecto se ve contrarrestado por la aparición de otros compuestos que se favorecen a temperaturas arriba de los 450 °C, dicha aparición contribuyen a un decremento en el rendimiento a CO₂ y hacen disminuir el rendimiento a acroleína.

El rendimiento a acroleína también se ve afectado por la conversión total y la temperatura, así podemos observar que dicho rendimiento comienza a disminuir a los 400°C y para el caso del CoTiO₃ la disminución se produce después de los 350 °C; esto quiere decir que el compuesto CoTiO₃ además de tener el mayor rendimiento éste se produce a menor temperatura y a mayor porcentaje de conversión total. (ver grafs. V.7, V.9 y V.11).

De lo anterior podemos ver que los fenómenos ocurridos en la oxidación son de dos tipos; por una lado se produce un proceso intrafacial: producción de acroleína y explicado por un mecanismo Mars y Van Krévelen descrito con anterioridad y un proceso interfacial en el cual el propileno y oxígeno alimentados reaccionan entre sí sobre la superficie del catalizador de una manera más favorable que si lo hiciera con el oxígeno de la malla del catalizador; por lo cual podemos clasificarlo como un fenómeno interfacial producido a bajas temperaturas.

VI. CONCLUSIONES.

El método SOL-GEL permite obtener compuestos muy homogéneos. Debido a la temperatura final de calcinación las áreas superficiales resultaron muy bajas. En general se requiere menos tiempos de calcinación (horas) con respecto a los métodos cerámicos tradicionales, como los de reacción en estado sólido (días). La pureza es aceptable en el caso de los compuestos de Cobalto y Manganeso (5% de impurezas, TiO_2) y no tan puro para el compuesto de Níquel (16% de impurezas, TiO_2).

Como se menciona en el capítulo anterior el compuesto CoTiO_3 resultó ser el compuesto que tuvo la mejor conversión hacia una oxidación total, existe una pérdida en la conversión total cuando se llega a los 400 °C de temperatura, dicha disminución puede que sea el resultado de cierta pérdida en la actividad del catalizador como consecuencia de la reducción del catalizador ó como resultado de un equilibrio en la conversión cuando se llega a esas temperaturas.

De los tres compuestos el NiTiO_3 presento los valores mas bajos en la conversión total, y también se presenta disminución arriba de los 450 °C de temperatura . Dicha diferencia en las conversiones puede deberse en la cantidad de sitios activos del compuesto y la naturaleza en la estructura química.

Podemos decir que esta disminución en la conversión se debe en primer caso a un incremento en el proceso de reducción del catalizador pudiendo ser el catión metálico Co^{2+} que de forma in situ se reduzca a la forma Co^0 metálico. Esta reducción origina que la superficie activa del catalizador se cubra con cobalto reducido y se detenga la reacción; pudiendo producir una disminución aún mayor si se aumenta la temperatura. Los residuos metálicos que se observaron después de trabajar a estas temperaturas podrían confirmar esta suposición.

Dicha suposición se puede aplicar a los otros dos materiales ya que se obtuvo la misma tendencia en la conversión.

El CoTiO_3 resulto ser muy efectivo en la reacción de oxidación total en todo el rango de temperaturas que se trabajó y muy poco selectivo. En general los tres compuestos presentaron muy poca selectividad.

Cuando se trabajó con una atmósfera reductora no se observó conversión en todo el rango de temperaturas para los tres compuestos; esto nos indica que el catalizador no es capaz de reoxidarse quedando en la forma reducida.

Bibliografia.

Advanced Materials in Catalysis. Perovskite-related oxides as oxidation-reduction Catalysts (5)

Burton, J.J., Garten, R.L.

Academic Press, 1977.

SOL-GEL Science. The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing.

Brinker, C. Jeffrey, Scherer W. G. ;

Academic Press, INC.;1986

Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials. Chemistry of Solid State Materials (1)

Segal, David.

Cambridge University Press; Cambridge, 1989.

Transition Metal Oxide. Surface Chemistry and Catalyst.

King, Harold.

Elsevier Pub.; 1989.

Selective Oxidation of Hydrocarbons.

Hucknall, D.J.

Butterworth Pub.; 1980.

Catalysis in Petrochemical Process.

Mater, S., Mirbach, M.J., Tayim, H.A.

Wiley Sons.; 1985.

General Aspects of Catalyst testing.

Catalysis Today,(1991) 11,1-12.

Surface and Colloid Chemistry in advanced Ceramics processing. Vol 51.

Pugh, R.J., Berstrom, L, Dekker, M.

Inc. Public.; 1991.

Perovskites.

Misono, M. Lombardo, E.A.

Catalysis Today. 8, No.2.;1992.

Characterization of Catalyst.

Lambert, R.M., Thomas, J.M.

Wiley Sons.; 1980

Elements of X-ray Crystallography.

Azarof, Leonid V.

Mc. Graw-Hill, 1970.

Chemical Reactor analysis and design.

Framet, G.F, Bischoff, K.b.

J. Wiley Sons, 1990.

Síntesis vía SOL-GEL y caracterización de compuestos tipo Perovskita.

Moreno, N. Jaime.

Tesis maestría, Facultad de Química UNAM.; 1995.

Estudio comparativo de la actividad catalítica de Perovskitas de Lantano tipo óxido en la reacción de oxidación de Propileno.

Zenteno, G. Rosario.

Tesis licenciatura, Facultad de Química. UNAM.; 1994.

Aportación al estudio de la cinética de oxidación parcial de Propileno a Acroleína para el sistema $SbSnO$.

Torres, A. Ajenadro.

Tesis maestría, Div. Ciencias Básicas e Ing. UAM.; 1990.

Oxidación parcial de Propileno sobre catalizadores Óxidos mixtos.

Trinidad, R. Rufino.

Tesis licenciatura. Facultad de Química. UNAM., 1992.

Referencias.

- Andersen, A.G., Hayakawa, T., Tsunoda T., Orita, H., Shimizu, M.(1993) *Catalysis Letters*. **18**,37.
- Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K. y Seiyama, T., *Appl. Catal.*, (1986) **26**,265.
- Berkstrosser, G.W. (1973). Ph.D. Thesis, University of Southern California.
- Brinker, C.J., Smith, D.M. Davis, P.M., Deshpande, R. (1992). *Catalysis Today*. **14**,155.
- Burrington, J.D., Kartisek, C.J., Graselli, R.K., (1980). *J. Catal.* **63**,235.
- Dalla Betta, R.A., Gandhi, H.S., Kummer, J.T., Shelef, M. (1974). *U.S. Pat.* **3,819,536**.
- Diaz-Guemez M.I., González, T.C., Serna, C.J.(1989). *J. of Materials Science*.**24**,1014
- Diaz-Guemes, M.I., Gozález, T.C., Serna, C.J. (1989). *J. of Materials Science*. **24**,1044.
- Chaput, F., Boilot, J.P.(1982). *J. of Materials Science*. **6**,175.
- Gracelli, R.K. (1985). *Appl. Catal.* **15**,127.
- Hayakawa, T. Andersen, A.G., Shimizu M., Kunio, Suzuki, Katsuomi T.(1993), *Catalysis Letters*. **22**,307.
- Hayakawa, T., Shimizu, M., Suzuki, K. Takehira, K.(1994). *Catalysis Letters*. **23**,59.
- Jhaveri, N.C., Caretto, L. S. y Nobe, K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, (1975) **14**(3),142.
- Kawai, T., Kunimori, K., Kondow, T., Onishi, T., Tamaru, K. (1973). *A. Phys. Chem.Frankfurt*. **86**,268.
- Gallagher, P.K.,Jhonson, D.W.,Jr.,Remeika,J.P.,Scharey, F., Trimble, L.E., Vogel, E.M., Voorhoeve, R.J.H. (1975a). *Mater. Res. Bull.* **10**,529.
- Gallagher, P.K. Jhonson, D.W.,Jr., Vogel, E.M. (1976). *Mater. Res. Bull.* **10**,623.
- Gandhi, H.S., Kumer, J.T., Shelef, M. (1974). *US. Pat.* **3,835,069**
- Gandhi, H.S.,Stepien, H.K., Shelef, M. (1975a) . SAE (Society of Automotive Enginners) *Tech. Paper*. **750** 177.
- Gandhi, H.S.,Stepien, H.K., Shelef, M. (1975b) . *Mater. Res. Bull.* **10**,837.
- Happel, J., Hnastow, M.A., Bajars, L., Kundrath, M. (1975). *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **14**,155.
- Jhavery, N.C., Caretto, L.S., Nobe, K. (1975). *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **14**,142.
- Katz, S., Croat, J.J., Laukonis, J.V. (1975). *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **14**,274.
- Keller, G.E., Bhasin, M.M.(1982). *J. of Catalysis*. **73**,9.
- Kennedy, J.H., Frese, K.W.,Jr. (1976). *J. Electrochem. Soc.* **123**,1683.
- Keulks, C.W., Krenze, L.D., Notermann, T.H., T.M. Adv. Cat. (1978).**27**,183.
- Kobylnski, T.P., Taylor, B.W., Young, J.E. (1974). SAE (Societe of Automotive Engineers). *Tech. Paper*. **740** 250.
- Krenze, L.D., Keulks, G.W., (1980). *J. Catal.* **64**,295.
- Lauder, A. (1975). *U.S. Pat.* **3,897,367**; E.I. duPont Petrolaum Lab. Report PLMR 6-75.
- Lauson, D., Rase, H.F. (1970). *Ind. Eng. Eng. Prod. Res. Develop.* **9**,317.
- Libby, W.F. (1971) *Science*. **171**,499
- Maday, T.E., Yaltes, J.T., Jr., Sandstrom, D.R., Voorhoeve, R.J.H. (1976). In "Treatise on Solid State Chemistry"(N.B. Hannay, ed.), vol 6, Ch.6. Plenum, New York.
- Mai, G., Siepman, R., Kummer, F. (1973). *Ger. Pat.* **2,155,338**; *U.S. Pat.* **3,901,828**, Aug. 26,1975.
- Mavroides, J.G., Tchernev, D.I., Kafalas, J.A., Kolesar, D.F. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**,1023.
- Makcenzie, J.D. (1988). *J. of Non-Crystalline Solids* .**100**,162
- Meadowcroft, D.B. (1969). *Brit. J. Appl. Phys., Ser 2* . **2**,1225.
- Meadowcroft, D.B. (1970). *Nature*. **226**,847.
- Nabavi, M., Doeuff, S., Sánchez. (1990). *J. of Non-Crystalline Solids*. **121**,31.
- Nasby, R.D., Quinn, R.K. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**,985.
- Ono, T., Hillig, K.W. Kuczowski, K.L. (1990) *J. Catal.* **123**,236.
- Padleton, P., Taylor, O. (1976). *J. Chem. Soc. Trans. I.* **72**,334.

- Peacock, J.M., Parker, A.J., Ashmore, P.G., Hockey, J.A., (1969). *J.Catal.* 15,373.
- Petel, B.M., Price, G.L. (1990). *Ind. Eng. Chem. Res.* 29,730.
- Reese, H.F., " Chemical Reactor Design for Process Plants". Vol. 1 Wiley Inter. 1977.
- Shelef, M., y Gandhi, H.S. (1972). *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11,393.
- Shelef, M., y Gandhi, H.S. (1974). *Platinum Met. Rev.* 18,2.
- Shelef, M., y Kummer, J.T. (1971). *Chem. Eng. Prog.* 67,74.
- Shimizu, T., Hara, H. (1972). *J. Am. Ceram. Soc.* 55,533.
- Sorenson, S.C., Wronkiewicz, J.A., Sis, L.B., Wirtz, G.P. (1974). *Ceram. Bull.* 53,446.
- Stephens, R.E. (1975). *U.S. Pat.* 3,865,923.
- Taylor, D., Christie, J.R., Mc Cain, C.C. (1976). *J. Chem. Soc. Trans. I.* 72,334.
- Voorhoeve, R.J.H. (1971). *J. Catal.* 23,236.
- Voorhoeve, R.J.H. (1974). *Proc. Am. Inst. Phys. Conf.* 18,19.
- Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P. (1972). unpublished work
- Voorhoeve, R.J.H., Stuiiver, J.C.M. (1971). *J. Catal.* 23,243.
- Voorhoeve, R.J.H., Trimble, L. El (1975). *J. Catal.* 38,80.
- Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P., Freeland, P. E., Matthias, B.T. (1972). *Science* 177,353.
- Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P., Jhonson, D.W., Jr. (1973). *Science.* 180,62
- Vrieland, E.G. (1974) *J. Catal.* 32, 415.
- Yao, H.C., Shelef, M. (1973), *J. Catal.* 31,377
- Yao, Y.F.Y. (1975). *J. Catal.* 36,266.

Memorias de cálculo.

A continuación se definen las relaciones matemáticas que permiten el cálculo de la actividad, conversión total, selectividad y rendimiento de la reacción:

Conversión total:

$$X_t = \frac{\text{moles reaccionados de propileno}}{\text{moles de propileno alimentados}} = \frac{F_p^o - F_p^s}{F_p^o} = X_1 + X_2$$

Conversión hacia acroleína:

$$X_1 = \frac{\text{moles de acroleína producidos}}{\text{moles de propileno alimentados}}$$

Conversión hacia CO₂:

$$X_2 = \frac{\text{moles de CO}_2 \text{ producidos}}{\text{moles de propileno alimentados}}$$

Rendimiento hacia acroleína:

$$R_a = \frac{\text{moles de acroleína producidos}}{\text{moles de propileno reaccionados}} \times 100 = \frac{X_1 F_p^o}{F_p^o - F_p^s} \times 100$$

Rendimiento hacia CO₂:

$$R_c = \frac{\text{moles de CO}_2 \text{ producidos}}{\text{moles de propileno reaccionados}} \times 100 = \frac{X_2 F_p^o}{F_p^o - F_p^s} \times 100$$

Selectividad hacia acroleína:

$$S_a = \frac{\text{moles de acroleína producidos}}{\text{moles de CO}_2 \text{ producidos}} = \frac{X_1}{X_2}$$

Tasa de reacción total en condiciones de régimen diferencial:

$$R_T = \frac{X_t}{(W/F_p^0)}$$

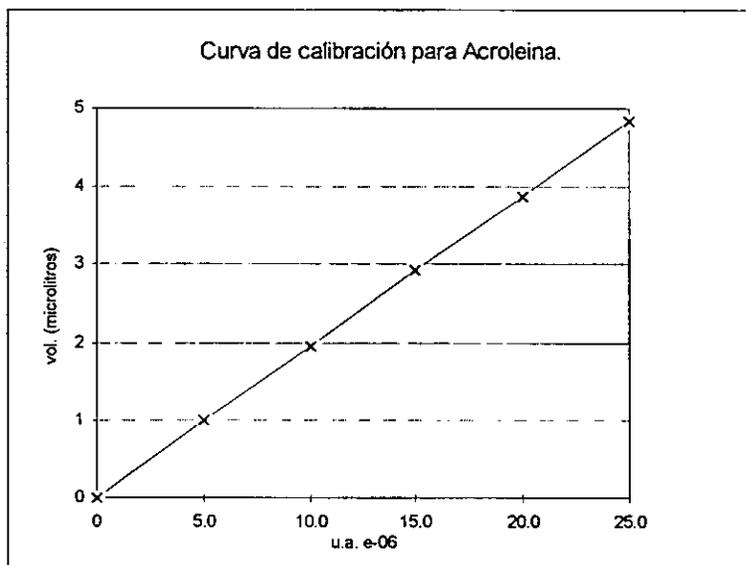
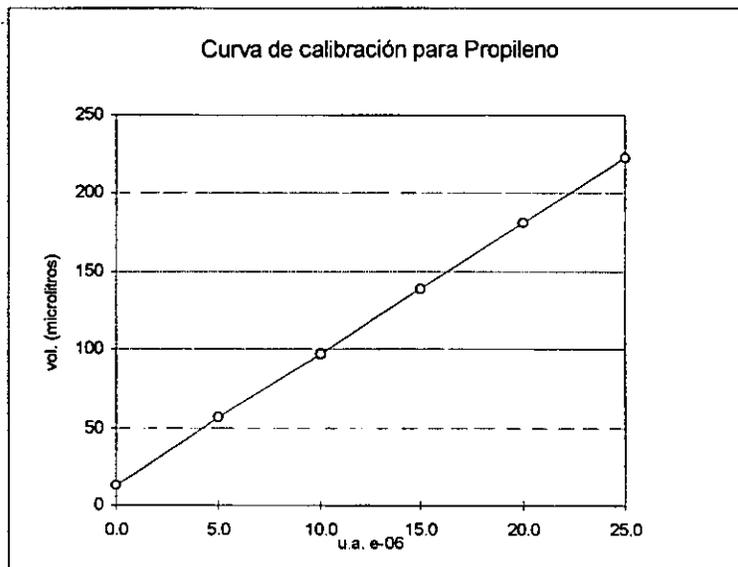
Tasa de reacción para acroleína

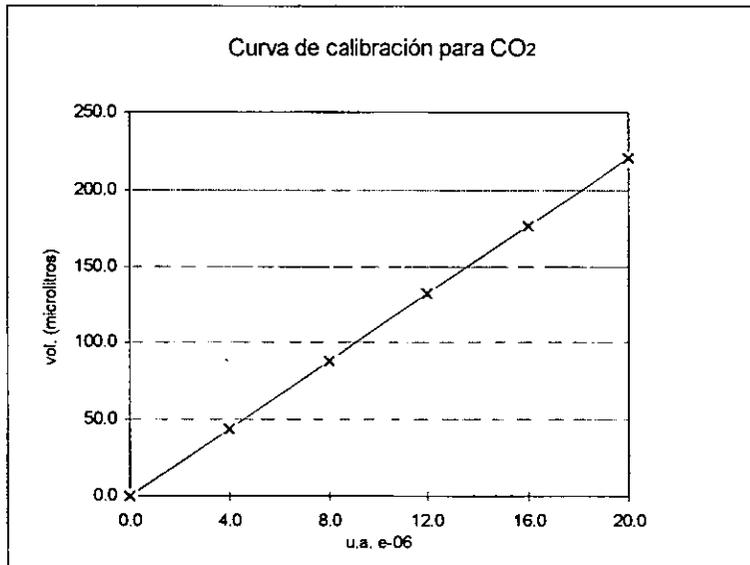
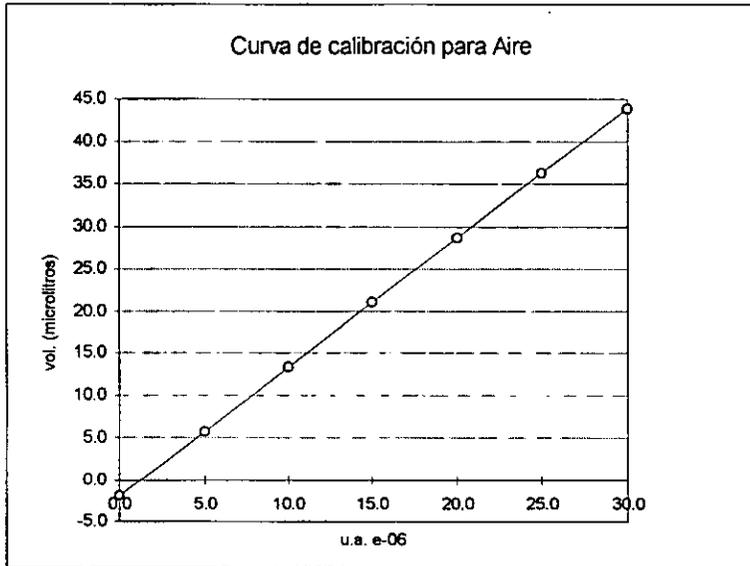
$$R_1 = \frac{X_1}{(W/F_p^0)}$$

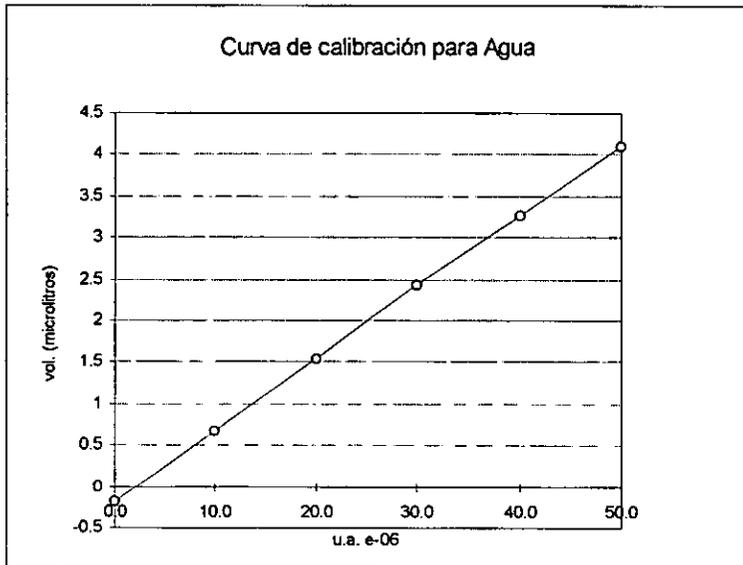
Tasa de reacción para CO₂:

$$R_2 = \frac{X_2}{(W/F_p^0)}$$

Para calcular el número de moles de los reactivos así como de los productos de la reacción se utilizaron las curvas de calibración anteriormente realizadas, convirtiendo las unidades de área (U.A.) que proporciona el cromatograma del integrador a porcentaje en mol (%vol , %mol), tomando en cuenta que el volúmen total de inyección se mantuvo constante.





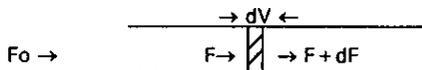


**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

APENDICE B

Reactor diferencial.

En el reactor ideal de flujo pistón se asume que no hay mezclado axial, ni gradiente radial de concentración o velocidad del fluido. La concentración del reactivo es solu una función de la longitud del reactor:



Aplicando un balance de material al volúmen diferencial dV :

ENTRADA = SALIDA + Desaparición del reactivo por reacción química

$$F = F + dF + r dV$$

$$r = -dF/dV$$

F = Flujo molar del reactivo

V = volumen del catalizador

r = Velocidad de reacción por unidad de volumen del catalizador.

Si F_0 es el flujo molar de alimentación y x es la conversión:

$$F = F_0(1-x)$$

$$r = -dF/dV = -F_0(dx/dV)$$

Así el reactor de flujo pistón sólo da una medida directa cuando las conversiones son tan pequeñas que dx puede ser reemplazada por Δx . Esto significa en efecto una cantidad pequeña de catalizador y como tal el reactor es referido como reactor diferencial; bajo estas circunstancias la velocidad puede calcularse como:

$$r = (F_0/V) * \Delta x$$

Rearreglando la ecuación anterior, la ecuación de diseño para el reactor diferencial se puede escribir como:

$$\frac{W}{F} = \frac{x_f}{x_i} \frac{dx}{R}$$

R = velocidad de reacción.

W = peso del catalizador

F = Flujo molar del reactivo A.

x = conversión

a regimén diferencial podemos obtener las siguientes expresiones que podemos utilizar para el cálculo de de velocidades de reacción:

$$R_T = \frac{X_T}{(W/F^0_P)}$$

$$R_1 = \frac{X_1}{(W/F^0_P)}$$

$$R_2 = \frac{X_2}{(W/F^0_P)}$$

donde:

R_T = tasa de reacción total

R₁ = tasa de reacción acroleína

R₂ = tasa de reacción CO₂

W = peso del catalizador

F⁰_P = flujo inicial de propileno.

Tabla B.1. Velocidades de reacción para acroleína y Dioxido de carbono.

Catalizador: CoTiO₃ W=0.15 gr Fp = 10.08 ml/min

| T(°C) | Xa | Xco2 | Xt | Ra | Rco2 | Rt |
|-------|---------|---------|-------|---------|---------|---------|
| 300 | 0.00722 | 4.61953 | 4.627 | 2.2E-07 | 0.00013 | 0.00014 |
| 350 | 0.01849 | 6.59769 | 6.624 | 5.6E-07 | 0.00019 | 0.00020 |
| 400 | 0.02274 | 10.8603 | 10.94 | 8.4E-07 | 0.00032 | 0.00033 |
| 450 | 0.02278 | 19.6697 | 19.89 | 6.9E-07 | 0.00059 | 0.00060 |
| 480 | 0.01638 | 21.1749 | 21.46 | 4.9E-07 | 0.00063 | 0.00065 |

Xa.- moles de acroleína producidos/moles de propileno alimentados

XCO₂.- moles de CO₂ producidos/moles de propileno alimentados

Xt.- moles propileno producidos/moles alimentados de propileno

Ra.- velocidad de reacción de acroleína gmol/grmin

RCO₂.- velocidad de reacción de CO₂ gmol/grmin

Rt.- velocidad de reaccion total gmol/min

Tabla B.2. Velocidades de reacción para acroleína y Dioxido de carbono.

Catalizador: MnTiO₃ W=0.15 gr Fp = 10.08 ml/min O₂/Prop = 0.60

| T (°C) | Xa | Xco2 | Xt | Ra | Rco2 | Rt |
|--------|---------|-------|-------|----------|---------|---------|
| 300 | 0.00213 | 1.537 | 1.547 | 6.42E-08 | 4.6E-05 | 4.7E-05 |
| 350 | 0.00573 | 2.677 | 2.704 | 1.73E-07 | 8.1E-05 | 8.1E-05 |
| 400 | 0.01007 | 4.402 | 4.477 | 3.03E-07 | 0.00013 | 0.00013 |
| 450 | 0.00519 | 7.362 | 7.528 | 1.56E-07 | 0.00022 | 0.00023 |
| 480 | 0.00258 | 7.363 | 7.539 | 7.75E-08 | 0.00022 | 0.00023 |

Xa.- moles de acroleína producidos/moles de propileno alimentados

XCO₂.- moles de CO₂ producidos/moles de propileno alimentados

Xt.- moles propileno producidos/moles alimentados de propileno

Ra.- velocidad de reacción de acroleína gmol/grmin

RCO₂.- velocidad de reacción de CO₂ gmol/grmin

Rt.- velocidad de reaccion total gmol/min

Tabla B.3. Velocidades de reacción para acroleína y Dioxido de carbono y total.

Catalizador: NiTiO₃ W=0.15 gr Fp= 10.08 ml/min

| T(°C) | Xa | Xco2 | Xt | Ra | Rco2 | Rt |
|-------|---------|---------|-------|---------|---------|---------|
| 300 | 0.00050 | 0.19157 | 0.192 | 0.00004 | 0.00058 | 5.8E-06 |
| 350 | 0.00075 | 0.96358 | 0.975 | 2.3E-06 | 0.00290 | 2.9E-05 |
| 400 | 0.00153 | 1.26383 | 1.293 | 4.6E-06 | 0.00380 | 3.9E-05 |
| 450 | 0.00107 | 1.76802 | 1.821 | 3.2E-06 | 0.00532 | 5.5E-05 |
| 480 | 0.0032 | 2.12303 | 2.194 | 9.6E-07 | 0.00639 | 6.6E-05 |

Xa.- moles de acroleína producidos/moles de propileno alimentados

XCO₂.- moles de CO₂ producidos/moles de propileno alimentados

Xt.- moles propileno producidos/moles alimentados de propileno

Ra.- velocidad de reacción de acroleína gmol/grmin

RCO₂.- velocidad de reacción de CO₂ gmol/grmin

Rt.- velocidad de reacción total gmol/min

A partir de las expresiones determinadas en régimen diferencial podemos obtener las energías de activación, suponiendo que las tasas de reacción pueden expresarse como el producto de funciones separadas con respecto a la composición y temperatura:

$$R_i = f_i(C_i)F_i(T)$$

$$\ln(R_i) = \ln f_i(C_i) + \ln A_i - E_{ai}/RT$$

; graficando $\ln(R_i)$ contra $1/T$ (K), obtenemos curvas de forma lineal y podemos obtener los valores de E_{ai} de la pendiente de estas rectas (ver graf. B.3 y graf B.4), los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla B.4. Energías de activación para acroleína y Dioxido de carbono.

| | Ea | Eco2 |
|--------------------|-------|-------|
| CoTiO ₃ | 4.098 | 7.765 |
| MnTiO ₃ | 1.540 | 7.903 |
| NiTiO ₃ | 1.860 | 10.57 |

Ea.- Energía de activación para acroleína Kcal/gmol

ECO₂.- Energía de activación para CO₂ Kcal/gmol

Resultados del modelo cinético propuesto.

$$R_t = k \cdot P_p^n$$

donde:

$$k = \text{constante de velocidad} = A \exp(-E_a/RT)$$

$$P_p = \text{presión de propileno} = P_0(1-x)$$

$n =$ orden de reacción

aplicando logaritmos en ambas ecuaciones obtenemos:

$$\ln(R_t) = \ln(A) - E/RT - n \ln(P_p)$$

en donde las pendientes obtenidas son: $-E_a/R$ y n , a continuación se presentan estos resultados:

Tabla B.5. Orden de reacción y energía de activación a partir del modelo cinético

| | E_a (kcal/gmol) | n |
|--------------------|-------------------|------|
| CoTiO ₃ | 4.67 | 3.16 |
| MnTiO ₃ | 6.21 | 5.39 |
| NiTiO ₃ | 6.38 | 2.39 |

