



Casa abierta al tiempo

**PREPARACION DE CATALIZADORES Ag-Au PARA LA
OXIDACION DE ETILENO**

POR

JOSE G. SALMONES BLASQUEZ

RECEIVED
11 FEB 1982

**TESIS PRESENTADA A LA DIVISION DE C.B.I. DE LA U.A.M.
IZTAPALAPA EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS
PARA OBTENER EL GRADO DE**

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

AREA DE INGENIERIA QUIMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Iztapalapa, D. F.

1982

055832

PREPARACION DE CATALIZADORES Ag-Au PARA LA OXIDACION
DE ETILENO

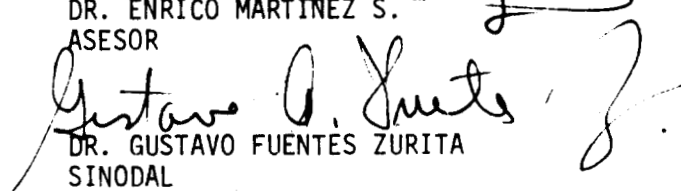
POR

JOSE G. SALMONES BLASQUEZ

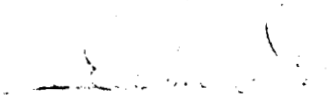
APROBADA:


DR. ENRICO MARTINEZ S.
ASESOR

APROBADA:


DR. GUSTAVO FUENTES ZURITA
SINODAL

APROBADA:


DR. RICARDO GOMEZ
SINODAL

El autor desea hacer patente su reconocimiento a las si -
guientes Instituciones y Personas que hicieron posible la -
realización de este trabajo: CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y
TECNOLOGIA, al Ing. Luis Cordero del Instituto de Química de
la UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO. Al Fis. Raúl Montiel del
Laboratorio de Rayos X de la UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLI-
TANA, UNIDAD IXTAPALAPA. A los Dr. J. Martins Ferreira, M.
en C. José Luis Contreras L. Dr. José Manuel Domínguez del -
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

Con profundo agradecimiento:

Al Dr. Enrico Martínez Sáenz.

Jefe del Departamento de Ingeniería de la U.A.M.-Iztapalapa

Por su acertada dirección en -
la realización de este trabajo

A MIS PADRES:

Por haberme enseñado el camino de
la verdad, la justicia y el bien.

A MI ESPOSA:

Símbolo de cariño y comprensión.

A MIS HERMANAS:

Para que mantengan el deseo
de superarse.

A MIS FAMILIARES, MAES-
TROS y AMIGOS.

CONTENIDO

Pág.

RESUMEN

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABLAS

INTRODUCCION

CAPITULO 1. Revisión Bibliográfica.	1
CAPITULO 2. Procedimiento Experimental.	18
CAPITULO 3. Resultados.	28
CAPITULO 4. Discusión de Resultados.	59
CAPITULO 5. Conclusiones.	72
NOMENCLATURA.	75
BIBLIOGRAFIA.	78
APENDICE "A" Calibración de los manómetros.	83
APENDICE "B" Caracterización de los catalizadores por adsorción de N_2 (BET)	86
APENDICE "C" Difractogramas de Rayos X.	92
APENDICE "D" Ejemplos de cálculos.	94

APENDICE "E"	Preparación de soluciones.	112
APENDICE "F"	Caracterización de los catalizadores por Quimisorción de O_2 .	115

Resumen.

En el presente trabajo se ha estudiado la forma de preparar catalizadores de Ag para la reacción de oxidación parcial - de etileno, además, se ha investigado la viabilidad de usar catalizadores de Ag-Au.

Para evaluar a los catalizadores anteriormente mencionados, se determinó la cinética con las muestras preparadas y se - comparó ésta con la obtenida para un catalizador comer - cial. Las muestras se caracterizaron por Difracción de Ra - yos X, Adsorción de N_2 (Técnica BET), Quimisorción de oxíge - no y Microscopía Electrónica.

Los catalizadores de plata se prepararon por impregnación - de α alúmina con soluciones de nitrato de plata y ácido - láctico, variando su composición de 1.54 % a 3.11 % en pe - so, respecto al soporte. El tiempo de impregnación fue de una hora a 93°C. Los catalizadores de Ag-Au se prepararon igualmente por impregnación con soluciones de nitrato de - plata, ácido tetra-cloro-aúrico y ácido láctico, igualmente el tiempo de impregnación fue de una hora. Después se seca - ron entre 360 y 380°C.

En la evaluación cinética se usó un sistema de reacción con un reactor tubular de flujo operado en régimen diferencial. La temperatura de reacción varió entre 210 y 290°C.

Los resultados encontrados para el catalizador industrial, - muestran una energía de activación de 13.86 Kcal/gmol, para la producción de óxido de etileno, de 17.80 Kcal/gmol, para la producción de bióxido de carbono, lo cual muestra la ten - dencia normal, o sea que: $E_2/CO_2 > E_1/oe$.

Se presentó un comportamiento anormal para un catalizador - preparado con 1.54 % en peso de plata, la energía de activa - ción para la producción de C_2H_4O fue de 14.36 Kcal/gmol y - de 12.8 Kcal/gmol para el CO_2 .

La actividad de los catalizadores de Ag-Au en general fue - baja. No se observó producción de CO_2 a temperaturas meno - res de 270°C. En el tratamiento de los datos se consideró que la combustión de C_2H_4O es despreciable.

El orden de reacción encontrado para el catalizador 3.11% - pAg, es de 1.2 para la reacción de etileno, y de 1.3 para la producción de óxido de etileno.

En general, los datos de cinética se encuentran libres de - interferencia de transferencia de masa y energía, excepto - cuando se producen tasas de reacción elevadas a temperatu - ras mayores de 260°C.

El análisis por Difracción de Rayos X permitió verificar la presencia de plata en nuestras muestras, aunque el oro no - fue detectado. Esto puede ser debido a la baja concentra - ción del último metal.

De la adsorción BET se manifestó que las muestras prepara - das tienen área superficial similar al comercial, encontrán - dose que el área fue menor a $10\ m^2/g$.

En los resultados obtenidos por Quimisorción de Oxígeno se reportan la cantidad quimisorbida por gramo de catalizador y el diámetro promedio, para éste se obtuvo un valor de - $1347\ \text{\AA}$ para el catalizador industrial, y para los cataliza - dores preparados valores promedio que oscilan entre 427 y - $583\ \text{\AA}$.

INDICE DE FIGURAS

FIGURAS.	Pág.
1. Esquema del Aparato.	24
2. Gráfica de Arrhenius para la producción de óxido de etileno con el catalizador industrial.	31
3. Gráfica de Arrhenius para la producción de bióxido de carbono con el catalizador industrial.	32
4. Gráfica de Arrhenius para la producción de óxido de etileno con el catalizador 1.54 % pAg.	33
5. Gráfica de Arrhenius para la producción de bióxido de carbono con el catalizador 1.54% pAg.	34
6. Gráfica de Arrhenius para la producción de óxido de etileno con el catalizador 4.45 % pAg - 1 % atómico Au.	35
7. Gráfica de datos cinéticos para la producción de óxido de etileno con el catalizador 3.11 % pAg y variación de flujo.	36
8. Gráfica de Arrhenius para la producción de CO ₂ con el catalizador 3.11 % pAg y variación de flujo.	37
9. Gráfica de datos cinéticos para la reacción de etileno con el catalizador 3.11 % pAg y variación de flujo.	38

10.	Gráfica de datos cinéticos para la producción de CO_2 con el catalizador 4.45 % pAg 1 % atómico Au y variación de flujo.	39
11.	Distribución del tamaño de cristal en el catalizador 8 % pAg.	40
12.	Distribución del tamaño de cristal en el catalizador 1.54 % pAg.	41
13.	Gráfica de la tasa específica de producción de óxido de etileno con diferentes catalizadores.	42
14.	Gráfica de la tasa específica de producción de CO_2 con diferentes catalizadores.	43
15.	Difractogramas de las muestras patrón y de los catalizadores preparados.	44
16.	Electrofotografía del catalizador 8% pAg.	45
17.	Electrofotografía del catalizador 8% pAg.	46
18.	Electrofotografía del catalizador 8% pAg.	47
19.	Electrofotografía del catalizador 8% pAg.	48
20.	Electrofotografía del catalizador 1.54 % pAg.	49
21.	Electrofotografía del catalizador 1.54 % pAg.	50
22.	Electrofotografía del catalizador 1.54 % pAg.	51

INDICE DE TABLAS

TABLAS:

	Pág.
1. Condiciones usadas para Difractogramas de Rayos X.	52
2-5 Tasas de reacción de etileno, de producción de O.E. y CO ₂ , conversiones, con el catalizador industrial.	98-102
6-7 Tasas de reacción de etileno, de producción de O.E. y CO ₂ , conversiones, con el catalizador 1.54 % pAg.	102-103
8. Tasas de reacción de etileno, de producción de O.E. y CO ₂ , conversiones con el catalizador 4.45 % pAg - 1 % atómico Au.	104
9.- Tasas de reacción de etileno, de producción de O.E. y CO ₂ , conversiones con el catalizador 3.11 % pAg, con variaciones de flujo en la alimentación.	105
10 Tasas de reacción de etileno, de producción de O.E. y CO ₂ , conversiones con el catalizador 4.45 % pAg - 1 % atómico Au con variaciones de flujo en la alimentación.	106
11 Comparación de los órdenes de reacción.	63

12	Comparación de las energías de activación, varios trabajos, catalizadores de plata.	64
13	Caracterización de catalizadores por Quimisorción.	54
14	Distribución del cristalito de Ag en el catalizador industrial.	55
15	Distribución del cristalito de Ag en el catalizador 1.54 % pAg.	56
16	Comparación de tamaño de cristal con otros trabajos.	67

CAPITULO I

REVISION BIBLIOGRAFICA.

Teoría de la oxidación de etileno a óxido de etileno.

En fechas recientes la potencialidad del óxido de etileno - como intermediario orgánico en la industria química, ha estimulado muchas investigaciones, las cuales se han centrado en la preparación, propiedades y usos de este compuesto, - obtenido por la reacción de oxidación de etileno sobre catalizadores de plata.

Esta reacción ofrece muchos fenómenos de interés fundamental, tales como el estudio de las diferentes especies adsorbidas sobre la superficie de la plata, el efecto de la preparación y el pretratamiento del catalizador, el efecto de usar diferentes formulaciones de catalizador. Todo lo anteriormente expuesto se puede resumir en dos aspectos básicos:

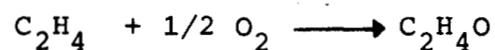
1. Se trata de establecer la naturaleza del fenómeno catalítico.
2. Se intenta mejorar el rendimiento de la reacción.

Para conocer el avance de los diversos conocimientos que se han obtenido se realiza la presente revisión bibliográfica que abarca tres puntos básicos: cinética y mecanismos, - adsorción y quimisorción de oxígeno.

Cinética y Mecanismos:

Existe gran cantidad de información referente a la cinética de la oxidación sobre catalizadores de plata. Se han usado sistemas operados estáticamente, o de flujo operados en regímenes diferenciales, integrales y/o de recirculación con diferentes catalizadores.

El trabajo inicial sobre la cinética de la oxidación de etileno fue reportado por Twigg (36), realizado bajo condiciones diferentes a las utilizadas industrialmente. Reporta que cuando se hace reaccionar etileno y oxígeno sobre catalizadores de plata entre 200 y 350°C, los productos de la reacción son solamente óxido de etileno, dióxido de carbono y agua, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Sus experiencias las realizó en un sistema estático. En la segunda parte del estudio de Twigg (36) se reporta que la reacción ocurre sobre la superficie del catalizador limpio y que el óxido de etileno isomeriza a acetaldehído y que éste reacciona con el oxígeno para formar dióxido de carbono y agua.

La cinética de la reacción entre el etileno y el oxígeno adsorbido fue determinado encontrándose que la tasa de producción del dióxido de carbono era proporcional al cuadrado de la concentración del oxígeno adsorbido.

Orzechowski y Mc Cormack (22,29,30) estudiaron la actividad catalítica de la plata en un sistema de flujo, encontraron que la cinética depende de las condiciones a que es sometido o pretratado el catalizador, de la temperatura y de la composición de los reactivos.

Sus experiencias las realizaron con catalizadores industriales de plata, operados en intervalo durante varias semanas no encontrando envejecimiento. Cuando se dejaba de realizar experiencias se mantenía el catalizador en atmósfera de N_2 dejándolo en esa atmósfera hasta que se hicieran nuevas determinaciones o hasta que se alcanzara la temperatura del nuevo experimento.

En general puede concluirse del trabajo de Orzechowsky et al (29) que se confirman las observaciones de Twigg, existiendo dos reacciones simultáneas, la oxidación de etileno a óxido de etileno y también a CO_2 y H_2O , además de la oxidación consecutiva del C_2H_4O . Comparada la tasa de producción del bióxido de carbono con la tasa de reacción del etileno se encontró que la primera es baja, para las experiencias realizadas a concentración de oxígeno entre 9.9 y 79.0 % y concentración de etileno entre 2.35 y 9.4 %, a temperaturas de 234°C y 274°C.

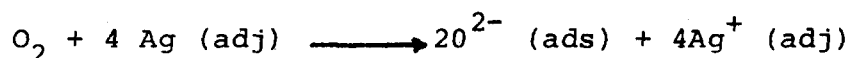
Shen-Wu-Wan (33) aportó un avance práctico importante en el conocimiento de la cinética al usar en la alimentación fracciones mol altas de etileno (0.15 a 0.90), con un amplio rango de temperaturas (210-270°C). El óxido de etileno fue determinado por un método de titulación. El etileno, oxígeno y bióxido de carbono fueron determinados por análisis de gases, el agua se determinó estequiométricamente.

Este autor observó, que cuando la temperatura se incrementa rápidamente más allá de 280°C o cuando la velocidad espacial (Flujo volumétrico de gas alimentado por hora dividido por el volumen del catalizador), es mayor de 7200, especialmente para alimentación de concentración intermedia -

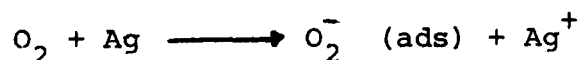
ocurren explosiones, por lo cual sus experiencias las obtuvo entre 200 y 270°C, y/o 1200 y 3600 en la velocidad espacial.

Un estudio llevado a cabo por Czanderna (10), en el cual se mide la velocidad de adsorción de oxígeno sobre plata, se realizó usando una microbalanza y cubriendo el rango de temperatura (-77 a 359°C). Se observan tres diferentes regiones de adsorción con tres valores del calor de adsorción; -3, 8 y 14 Kcal/mol; para explicarlos, los relaciona con las especies adsorbidas O, O₂⁻ y O_{ads} sobre la superficie. Este modelo de adsorción de oxígeno sobre plata, y especialmente la cuestión de la existencia de oxígeno molecular en el estado adsorbido ha sido objeto de estudios posteriores y algo de controversia.

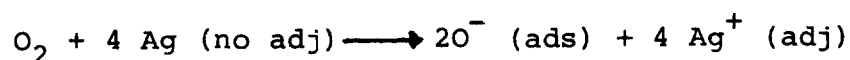
Se propone en el primer proceso que el oxígeno se adsorbe a muy alta velocidad a cualquier temperatura con energías de activación bajas (~ 3 Kcal/mol). Este proceso debería de inhibirse a cualquier temperatura si se preadsorben 3×10^{18} átomos de cloro/m² de plata. O cuando una cuarta parte de la superficie está cubierta por cloro. La reacción que se propone es:



El segundo proceso que se propone tiene una energía de activación de 7.9 Kcal/mol. Para llevarse a cabo requiere de un electrón y ocurre cuando no se encuentran sobre la superficie más uniones de 4 átomos de Ag posibles de realizarse. La reacción propuesta para el proceso dos consta de:

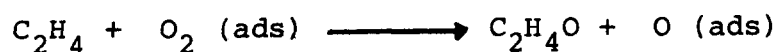


El tercer proceso, con la más alta energía de activación - (14 Kcal/mol), se lleva a cabo a altas temperaturas por migración de las especies adsorbidas sobre la superficie.



Existen reportes en la literatura que presentan diferencias considerables respecto a los estudios anteriores, como el mecanismo propuesto por Imre (16), el cuál consta de los siguientes pasos:

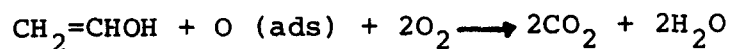
1. El etileno reacciona con una molécula de oxígeno adsorbida en la superficie, formando óxido de etileno y un átomo de oxígeno adsorbido.



2. El átomo de oxígeno adsorbido reacciona con el etileno formando alcohol vinílico.



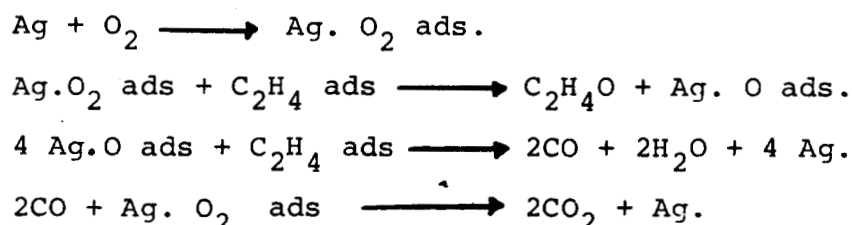
3. Finalmente, éste es oxidado a bióxido de carbono y agua



Algunos otros como Voge y Atkins (41) mantienen una consis-

tencia con la hipótesis de una reacción inicial del oxígeno molecular adsorbido, pero a través del intermediario Óxido de plata. En el rango entre 190 y 320°C encuentran selectividades que oscilan alrededor del 70 % - 80 %.

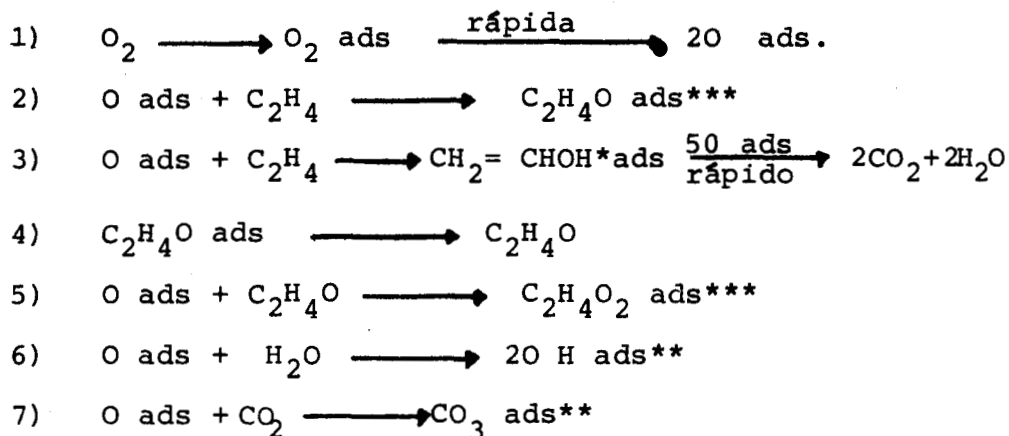
El mecanismo propuesto por tales autores consiste de:



Estos autores reportan que se pueden encontrar bajas selectividades a temperaturas elevadas en el caso que existan limitaciones de difusión dentro de las pastillas catalíticas.

Kurilenko y coautores (23) usaron un reactor con recirculación para estudiar la cinética de la oxidación de etileno. Las concentraciones que usaron fueron, para el oxígeno, entre 1.8 y 96 % en volumen y, para el etileno, entre 0.6 - 70 % en volumen, la temperatura de 218°C y presión de una atmósfera. Bajo estas condiciones, las selectividades fueron del orden de 70%.

El mecanismo de la oxidación de etileno, para estos autores, consta de los siguientes pasos:



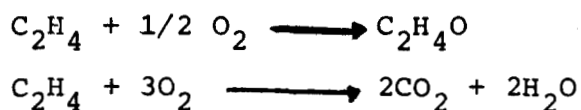
El mecanismo propuesto tiene una limitante, requiere que el oxígeno (1) sea adsorbido irreversiblemente sobre la superficie catalítica, condición que depende solo de la superficie cubierta en el equilibrio. Además, la velocidad de adsorción debería balancearse con el oxígeno superficial que reacciona con el etileno (pasos 2 y 3). De otra forma, los productos de la reacción pueden adsorberse reversiblemente y, si éste es el caso, el óxido de etileno debería absorberse (paso 4) y oxidarse (paso 5) superficialmente, el bióxido de carbono, el agua y el etileno solo podrían adsorberse sobre una superficie oxidada (pasos 6 y 7).

* El alcohol vinílico tiene una existencia hipotética como intermediario en la reacción de oxidación.

** No se hace distinción entre molécula adsorbida cargada y neutral, por ejemplo OH ads o CO₃ ads, ya que éstos deberían de denotarse por OH⁻ superficial o CO₃ superficial, formando respectivamente el hidróxido de plata y el carbonato de plata sobre la superficie.

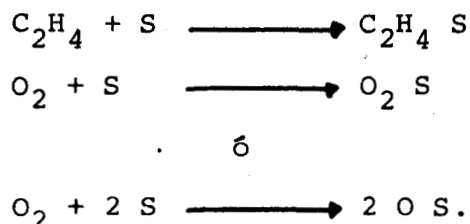
*** El producto C₂H₄O se adsorbe reversiblemente sobre plata en la reacción cuatro, el producto C₂H₄O₂ se adsorbe reversiblemente en plata oxidada en la reacción cinco.

Para derivar un mecanismo que represente la adsorción reversible de los productos, supusieron que la superficie catalítica es homogénea y que las moléculas adsorbidas no interactúan con otras, tal que:



Klugherz y Harriot (22) estudiaron la cinética de oxidación del etileno en un reactor diferencial. Sus experiencias abarcaron un amplio rango de composiciones a 220°C. Sus datos se interpretan en términos de un mecanismo de adsorción - desorción del oxígeno sobre los sitios activos. Se supone que la reacción ocurre entre el etileno y las especies de oxígeno adsorbido que compiten por los sitios activos sobre la superficie del catalizador.

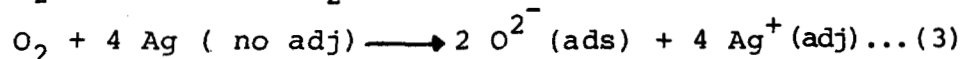
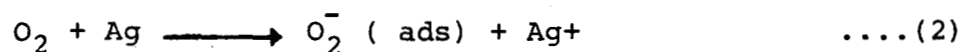
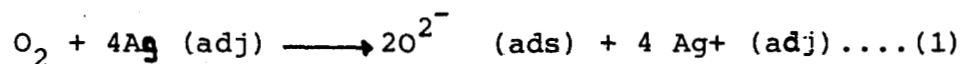
La adsorción del oxígeno sobre los sitios activos puede ser de la especie atómica o molecular; tal como se muestra a continuación:



Kilty y Sachtler (20,21) describen el mecanismo de oxidación selectiva de etileno a óxido de etileno, utilizando un catalizador de plata sobre α alúmina. Para demostrar el mecanismo realizaron estudios de espectroscopia infrarroja usando oxígeno isotópico. De esta manera demostraron la

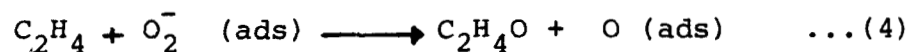
existencia del oxígeno molecular adsorbido, el cuál reacciona rápidamente con el etileno para generar óxido de etileno. No se obtuvo evidencia de la reacción de etileno con el oxígeno atómico pero se sugirió que éste conduce a formar bióxido de carbono. Concluyen que es importante adicionar alrededor de 1 P.P.M., de un compuesto de cloro a la alimentación para obtener una selectividad de 70 %. Actualmente se han superado estas selectividades con la adición de otro tipo de promotores al catalizador, y no necesariamente a la alimentación.

Las reacciones sugeridas por estos autores para la absorción del oxígeno sobre la plata son:

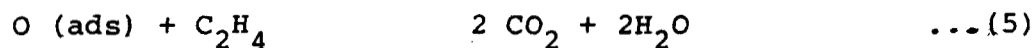


Se espera que la reacción (1) quede bloqueada, si sobre la superficie catalítica hay una cubierta de cloro óptima, además, la reacción tres se espera que tenga una muy pequeña contribución.

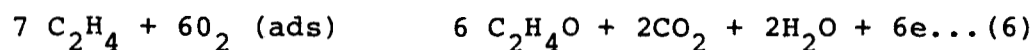
Por ende, el oxígeno molecular de la reacción dos podrá reaccionar con el etileno para formar el óxido de etileno, tal como se muestra:



Y como los átomos de oxígeno producidos deberían de reaccionar con el etileno:

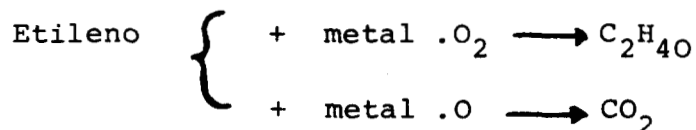


Sin embargo el etileno puede reaccionar con el oxígeno molecular, tal que:



El mecanismo detallado anteriormente por estos autores resulta de vital importancia ya que se puso de manifiesto la existencia de cada tipo de oxígeno (atómico y molecular) - que toma parte en la reacción, llegándose a estimar selectividades de 85.7 %. Además, con ello se corroboró el porqué las reacciones (4) y (5) tienen el mismo orden de reacción y energías de activación semejantes.

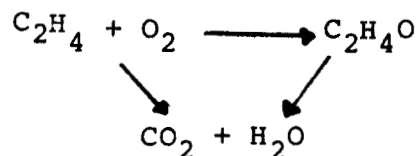
Carberry et al (6,7), concluyen que, para la oxidación de etileno sobre catalizadores de plata, existen dos tipos de oxígeno quimi-adsorbidos, de tal forma que al reaccionar el etileno reacciona:



Estos autores observan un aumento en la selectividad al irradiar los catalizadores de plata con Rayos X, además al adicionar el promotor Ca a tales catalizadores sugieren que los iones O_2^- se forman sobre los sitios de calcio, lo que aumenta la conversión a óxido de etileno.

Recientemente Martínez et al (24) han verificado el modelo

triangular (propuesto por Carberry) con un reactor de canas ta giratoria. La cinética se determinó entre 230 y 270°C.



Para sus experiencias, estos autores variaron la fracción - mol de etileno entre 0.01 y - .08 ajustando su expresión ci - nética a un modelo Langmuir - Hinshelwood. Finalmente, a - bajas concentraciones de etileno informan que las reaccio - nes son de primer orden.

Catalizadores.

Cabe citar estudios de Carberry (6) y Forzatti et al (15) - en los que se muestra que pre-irradiando con Rayos X la pla ta soportada, se incrementa la selectividad del catalizador sin alterar su actividad para formar bióxido de carbono y - agua.

Respecto al catalizador soportado de plata y el efecto del tratamiento térmico al soporte de alúmina, el reporte de - Kanok et al (17) resulta ser de suma importancia. Estos - autores prepararon catalizadores sobre una serie de alúmi - nas, las cuales fueron pretratadas a diferentes temperatu - ras entre 300 - 1800°C. La actividad catalítica para la - oxidación de etileno se midió usando 0.875 gramos de cada -

catalizador, en un reactor de flujo con una relación de etileno/aire de 3:97. El contenido de plata metálica fue de 0.237 gramos. Se encontró que la actividad y la selectividad fueron dependientes del área superficial del soporte y del tratamiento térmico dado a la alúmina, de igual forma se encuentra que si se trata a bajas temperaturas el catalizador es más activo y la selectividad disminuye.

Orzechowski y Mac Cormack (29,30) en su estudio de catalizadores de plata, encuentran una alta dependencia con respecto al pretratamiento del catalizador. Sus experimentos los realizaron con variaciones en el tiempo de contacto entre 18 y 35 horas a 274°C en atmósfera de oxígeno. Con las condiciones anteriores reportan selectividades entre 50 y 52% y a 234°C reportan selectividades entre 60 - 64 %.

Posteriormente, estos autores (30) variaron las concentraciones de oxígeno en sus experimentos entre 9.9 y 79 %, manteniendo una presión de una atmósfera. Se reporta que el óxido de etileno formado es independiente de la reacción de isomerización (a acetaldehído), por lo que se concluye que ésta es una reacción en la cual el paso determinante es la oxidación.

Vasilevich et al (38) llevaron a cabo estudios con el objeto de conocer la actividad de diversos catalizadores de plata. Se mostró que la plata sobre la superficie del soporte se encuentra en forma de pequeñas partículas dispersas. Al aumentar el contenido de plata en el catalizador, conduce a un decremento en la superficie específica de plata. Por lo que, el cambio en la actividad de los catalizadores puede deberse a la naturaleza de la distribución de la plata so -

bre el soporte y a un incremento en el tamaño de los cristales cuando se introduce una gran cantidad de plata al catalizador.

Ostrovskii et al (31) son de los primeros en reportar el efecto de ciertos aditivos en los catalizadores de plata usados para la oxidación de etileno. La máxima actividad ocurre cuando la superficie es poco cubierta por los aditivos. El cambio en la actividad catalítica lo explican en base a la modificación de la energía de enlace del oxígeno adsorbido.

Los aditivos usados fueron Se, Te, Cl, a bajas concentraciones y diversas condiciones de operación. A 218°C concluyen que el azufre cubre más del 10 % de la superficie, el selenio y el telurio no se remueven de la superficie a las concentraciones estudiadas y a 218, 255 y 303°C. Sin embargo, el cloro se remueve más fácilmente que los otros promotores usados. Los resultados experimentales de Ostrovskii et al (31), les conducen a concluir que en los catalizadores de plata, al adicionar cloro durante la preparación, se promueve más fácilmente el catalizador, y que con la adición de azufre, selenio o telurio, la energía y la tasa de absorción de oxígeno disminuyen.

Existen dos tipos de procesos en los cuales el etileno es oxidado a óxido de etileno con altas selectividades:

En el primer proceso (3) el óxido de etileno se obtiene con selectividades de 91 % y conversiones de oxígeno a 17 % con un catalizador de plata modificando por la adición de promotores (Sodio (0.10%), Rubidio (0.003 %), Cesio

(0.009 %), al acetato de plata (5.2 gramos) soportados en α alúmina (30 gramos)) a 240°C y 240 psia.

Las altas selectividades se obtienen a bajas presiones (15 y 120 psia), las que se aproximan a las necesidades indus -
trialmente.

En el segundo proceso (37) la oxidación del etileno, al -
óxido se obtiene a condiciones similares, solo que pequeñas
cantidades de óxido nítrico están presentes en la alimenta-
ción del gas. Aparentemente, el óxido nítrico forma parte
del catalizador en forma de nitritos o nitratos.

Así pues, la viabilidad de producir óxido de etileno se ha
demostrado que estará sujeta al tipo de proceso que se tra-
te, sin embargo, en estos dos casos la actividad reportada
se encuentra entre 71 y 75 % y una conversión entre un 15 y
un 20%. Estos resultados contrastan con los estudios de -
Kilty (20) autor que anticipó una selectividad de 85.7 % en
la síntesis del óxido de etileno.

Flank y Beachell (14) estudiaron catalizadores de Ag - Au -
para la reacción de oxidación de etileno, prepararon mueses -
tras con 0, 5, 15, 30, 45, 60 y 80 % atómico de oro. Para
caracterizar los catalizadores, usaron un sistema de adsor-
ción dinámico. Sus resultados muestran que la actividad -
es dependiente del contenido de oro, siendo éste un promotor -
tor en los catalizadores preparados. Además, se informa de
valores bajos de la energía de activación, presumiblemente
esto se debe a que el número de sitios activos es pequeño.-
Finalmente, para los datos de estos autores (aunque no se -
indica) se presume que alrededor de 288°C existen limita-

ciones de transferencia de masa y calor, independientemente del contenido total de oro presente en el catalizador.

Quimisorción:

El grado de dispersión de plata en estos catalizadores puede estudiarse por varios métodos, entre ellos por Microscopía Electrónica, Rayos X o Quimisorción, en este estudio se utilizó el método de quimisorción para descubrir la fracción de los átomos de Ag que se encuentran en la superficie de los cristales.

Dentro de la quimisorción, se puede aplicar la adsorción de oxígeno (10,11) para medir áreas superficiales de plata. Smeltzer (34) mide isóbaras de adsorción de oxígeno a presiones de 200, 300 y 700 mm Hg con una temperatura de 200°C (arriba de esta temperatura la tasa de desorción excede a la tasa de adsorción). Sus resultados indican que el valor del equilibrio alrededor de 200° C es independiente de la presión de oxígeno en el rango de presiones anteriormente señalado, correspondiendo la adsorción a un átomo de oxígeno por uno de plata.

Czanderna (10) estudió la adsorción y la desorción de oxígeno sobre plata de -77 a 351°C con una presión de oxígeno de 10 Torr empleando una ultramicrobalanza. Las medidas de adsorción fueron reproducibles a cualquier temperatura y presión. Sin embargo, concluye que la temperatura óptima de adsorción es de 180°C y que para esa temperatura y una presión de 10 mmHg, la estequiometría es menor a un átomo de oxígeno por átomo superficial de plata.

Kholyavenko (19) estudia la quimisorción de oxígeno sobre catalizadores de plata a 200°C y con una presión entre 0.1 y -

5 mmHg. Este investigador reporta que la adsorción de oxígeno no ocurre cuando la presión de éste es de 2 a 3 mmHg. Comprueba sus resultados de área superficial de plata por quimisorción de oxígeno con los de adsorción física de kriptón, comparándose aceptablemente. Concluye que la estequiometría es un átomo de oxígeno por átomo superficial de plata.

Recientemente, Verykios (39) estudió la morfología de los catalizadores de plata, el efecto del tamaño del cristal, la influencia del área superficial sobre la cinética, todo ello bajo condiciones de oxidación de etileno. Los experimentos de quimisorción se efectuaron a una temperatura constante de 200°C, con una presión de oxígeno entre 0.1 y 10 mmHg. Bajo estas condiciones se concluye que la capa monomolecular cubre la superficie de plata y la estequiometría de la quimisorción corresponde a un átomo de oxígeno por átomo superficial de plata. El tamaño del cristal se determinó igualmente por quimisorción de oxígeno reportándose cristales entre 300 y 7400 Å ; también se reporta que la tasa de reacción para formar C_2H_4O y CO_2 era sensible a la estructura (para el rango entre 500 y 700 Å se reportan tasas de reacción mínimas).

Como se habrá notado la técnica de quimisorción para caracterización de los catalizadores está altamente comprobado su uso, sin embargo, los estudios, los resultados y las condiciones de operación indican discrepancias. Para dilucidar lo anteriormente expuesto en nuestros catalizadores y comprobarlos con la literatura existente, se llevaron a cabo las caracterizaciones por quimisorción de oxígeno, tal como se detalla en el Apéndice F.

CAPITULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

I. Material Empleado.

El material empleado está dividido en dos partes:

- Sustancias.
- Equipo.

I. Sustancias:

- a) Oxígeno, cilindro suministrado por INFRA.
- b) Etileno, cilindro suministrado por INFRA (Grado C.P.)
- c) Helio, cilindro suministrado por INFRA.
- d) Aire, cilindro suministrado por INFRA.
- e) Nitrato de plata (Ag NO_3), reactivo analítico de Productos Químicos Monterrey, S.A.
- f) Acido tetra-cloroaurico ($\text{H Au Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) " Baker Analyzed" Reactivo. -
- g) Gel de sílice (6 - 16 mallas), " Baker Analyzed" Reactivo.
- h) Acido láctico " Baker Analyzed " Reactivo.
- i) Cilindros de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, 1/8" x 1/8", área superficial - del soporte 6.8373 m²/g.

II. Equipo:

- 1) Reacción.

- a) Reactor de cama fija de acero inoxidable diámetro nominal 1/2", calibre 18.
- b) Reguladores de presión marca Smith de México, S.A. para oxígeno y helio, con rango de 0 - 210 Kg/cm² y control efectivo de 0 - 11 Kg/cm².
- c) Reguladores de presión marca INFRA, para aire, con rango de 0 - 210 Kg/cm² y control efectivo de 0 - 15 lts/min.
- d) Regulador de presión marca HARRIS para etileno, con rango de 0 - 210 Kg/cm² y control efectivo de 0 - 14 Kg/cm².
- e) Controlador de temperatura, tipo MF2; CHROMALOX, con rango de temperatura efectiva de 40 - 540°C y elemento térmico de vaina de acero inoxidable con longitud del bulbo de 9.4 cm.
- f) Termopar marca THERMOCOAX de Fierro-constantan, con vaina de acero inoxidable de 1.5 mm de diámetro.
- g) Contralador-Indicador de temperatura, marca PHILLIPS, Entrada: Termopar. Salida: Variac. Modelo B4CQ, entrada 220 Volts. 50-60 Hz, 4 amperes.
- h) Crisol de calentamiento para reactor modelo P-350 CHROMALOX, 240 Volts, 5000 Watts.
- i) Contactor o arrancador magnético tipo BG2, 220 Volts, 60 ciclos, 3 polos, 20 amperes abierto fabricado por SQUARE de México.
- j) Interruptor de Seguridad, 3 polos, 30 amperes, fabricado por Productos Eléctricos ISA, S.A.
- k) 3 válvulas de aguja con salida de 1/4" diámetro interno, latón, marca ALFER.

- l) 2 válvulas de paso con salida de 1/4" diámetro interno latón.
- m) 2 válvulas de aguja con salida de 1/4" diámetro interno, acero inoxidable, marca NUPRO.
- n) Mangueras de Latex de 1/4".
- o) Tubing de acero inoxidable de 1/4" diámetro nominal, calibre 20.
- p) Tubing de cobre de 1/4" diámetro nominal.
- q) Medidores de Flujo de tubo de vidrio de 1/4" de diámetro externo con rangos de 0 - 250 cc/min para etileno y de 0 - 1500 cc/min para oxígeno.

2) Análisis:

- a) Cromatógrafo de gases, marca Hewlett-Packard modelo 5830A con terminal 18850 AGC, detector de conductividad térmica.
- b) Columna cromatográfica de acero inoxidable empacada con Porapak Q, 80/100 mallas de 1.80 m de longitud y 1/8" de diámetro nominal.

2. Descripción de las sales fundidas usadas en el crisol:

Las sales usadas durante el experimento para calentar el crisol son las mismas reportadas por Kanoh, et al (17) siendo estas nitrato de sodio (NaNO_3), nitrato de potasio (KNO_3) y nitrito de sodio (NaNO_2), el contenido de las sales se determinó de la bibliografía (17), siendo éste 44.8% en peso de nitrato de sodio, 11.2 % en peso de nitrato de

potasio y 44.0 % en peso de nitrito de sodio, el grado de los reactivos fue técnico. Esta mezcla de sales, la cuál funde alrededor de 190°C, nos permitió operar adecuadamente el reactor en el rango de 210 y 290°C.

3. Descripción de la Preparación de los catalizadores:

En la presente investigación, los catalizadores preparados para la oxidación de etileno básicamente se pueden catalogar en dos grupos:

- Catalizadores de plata soportados sobre α alúmina.
- Catalizadores de plata-oro soportados sobre α alúmina.

Con estos tipos de catalizadores se hicieron las determinaciones cinéticas y de las propiedades particulares de cada uno, los detalles de las soluciones usadas en la impregnación se detallan en el apéndice D y su caracterización en los apéndices B y C.

Preparación de los catalizadores de plata :

Los catalizadores de plata se prepararon por impregnación de α alúmina con soluciones de nitrato de plata y ácido láctico, calentados a 93°C durante una hora. De esta forma se varió la composición de 1.54 % a 3.11 % en peso, respecto al soporte. Se puso especial énfasis durante el proceso de preparación, en el control de temperatura para mantener ésta lo más constante posible con variaciones de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Después que transcurrió el tiempo que se fijó para llevar a cabo la preparación anterior se procedió a eliminar el exceso de líquido remanente y se procedió a reducir la muestra preparada, durante 16 horas entre 360 - 380°C, (la oscilación de 20°C se debió al control de la mufla ya que ésta no permitió una oscilación menor).

Por último, se determinó el contenido total de plata en los catalizadores preparados por diferencia en peso, se resume en la Tabla B1 las propiedades de los catalizadores de plata preparados y del industrial.

Preparación de los catalizadores Plata-Oro :

Los catalizadores de Ag-Au se prepararon igualmente por impregnación con soluciones de nitrato de plata, ácido tetra-cloruro-aúrico y ácido láctico, igualmente el tiempo de impregnación fue de una hora. Después se secaron entre 360 y 380°C durante 16 horas.

Por último se determinó el contenido total de plata en los catalizadores preparados por diferencia en peso, las soluciones de líquido remanente después de impregnar no se analizaron. Las propiedades de los catalizadores de plata preparados y del industrial se resumen en la Tabla B1.

Pretratamiento de los catalizadores

Para ambos tipos de catalizadores preparados (plata y/o plata-oro) se les pretrató en atmósfera de oxígeno (30 ml/min) durante una hora. Se varió el tiempo de pre-

tratamiento en algunos casos, no encontrándose diferencias apreciables.

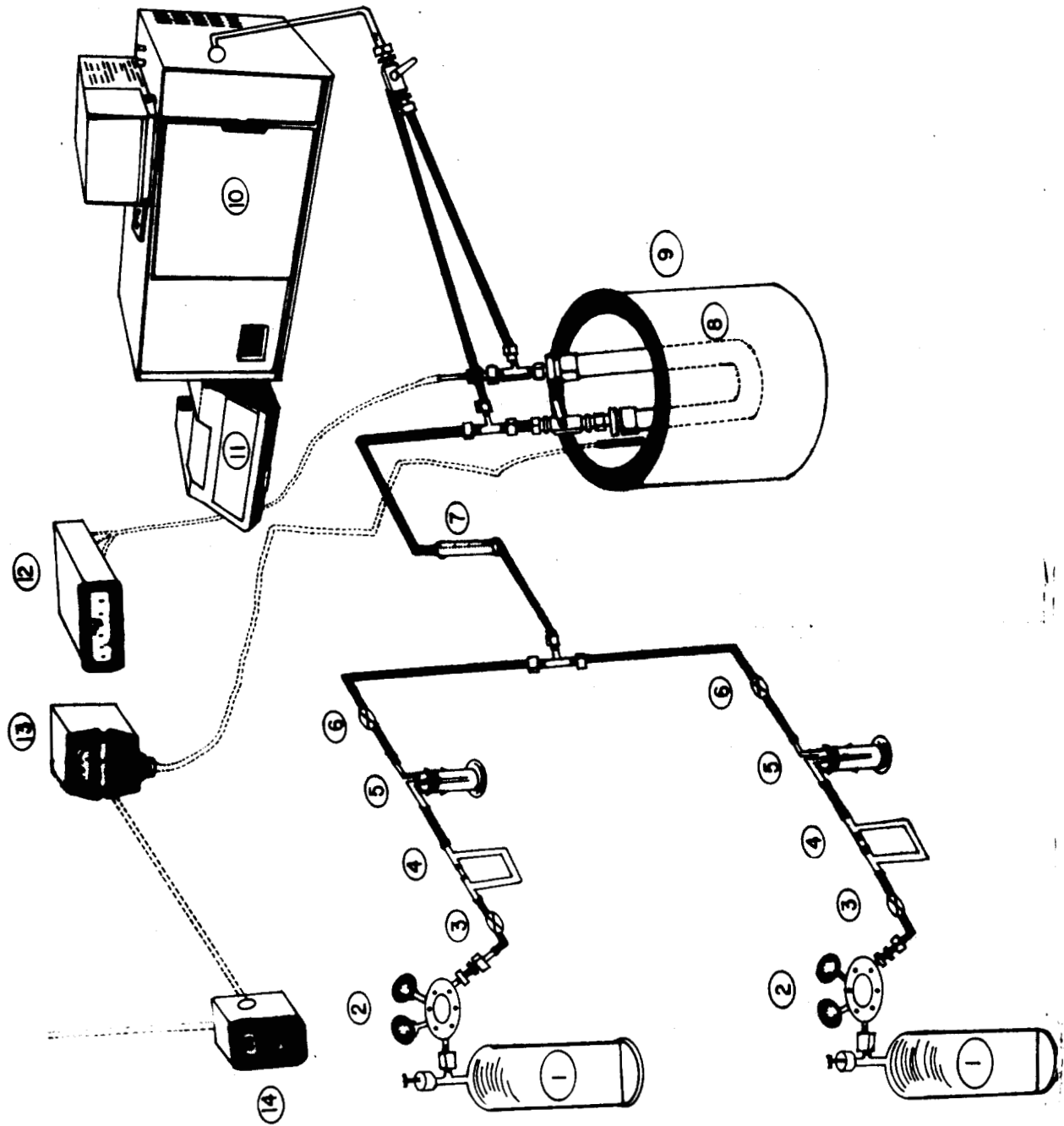
LEYENDA DE LA FIGURA 1

1. Cilindros a presión.
2. Reguladores de presión.
3. Válvulas de aguja (Latón).
4. Medidor de orificio.
5. Secadores de sílica-gel.
6. Válvulas de aguja (A.I.)
7. Rotámetro.
8. Reactor diferencial de cama fija.
9. Crisol de calentamiento.
- 10 Cromatógrafo Hewlett Packard.
- 11 Terminal de cromatógrafo.
- 12 Controlador - indicador de temperatura.
- 13 Controlador de temperatura.
- 14 Contactor magnético.

--- Instalaciones eléctricas.

■ Líneas de Flujo.

FIGURA 1



4. Descripción de la instalación:

La Figura 1 muestra en esquema de la instalación para medir actividad del catalizador y cinética de la reacción.

El oxígeno y el etileno provenientes de cilindros a presión (1) pasan por su regulador de presión respectivo (2). Cada corriente gaseosa pasa por una válvula de aguja (3) y un medidor de orificio construido de vidrio, este medidor actúa por medio de un tubo capilar (el líquido de referencia es aceite mineral). El flujo real del sistema se calcula con las curvas de calibración correspondientes (Apéndice A).

Las corrientes gaseosas se unen pasando a través de una válvula de aguja (6), en este punto se puede medir el flujo total (7) y después de ellos se presentan dos caminos para el análisis que son:

- Análisis de la corriente sin paso por el reactor.
- Análisis de la corriente con paso por el reactor.

En el primer caso la corriente gaseosa se desvía cerrando una válvula de paso colocada exprofeso antes del reactor, esto tiene como objeto determinar el contenido de oxígeno y etileno en la corriente de reactivos.

En el segundo caso la corriente gaseosa se hace pasar por el reactor cuando se cierra la válvula de paso colocada exprofeso en el punto uno, muestreándose de esta forma la corriente de productos que sale del reactor.

Después del paso de la corriente por el reactor, ésta se -
conduce por tubing de acero inoxidable acoplado a la válvu-
la de muestreo para gases del cromatógrafo, esta válvula se
acciona por medio de una corriente de aire a presión prove-
niente de un cilindro, la presión del manómetro necesaria -
para accionar la válvula es de 11 Kg/cm².

5. Descripción de los experimentos:

Primeramente se le dan las condiciones a las cuales se va a
operar el cromatógrafo, estas se encuentran descritas en el
apéndice correspondiente. Para poder empezar las experien-
cias, se tuvo que estabilizar los flujos y el aparato (apro-
ximadamente una hora), como se describió en la parte corres-
pondiente a la instalación. Se llevaron a cabo las expe-
riencias muestreando la alimentación al reactor (etileno y
oxígeno) y los productos de la reacción (bióxido de carbono
y óxido de etileno), el agua no se detectó en estas condi-
ciones, sino que fue calculada estequiométricamente. Las -
primeras experiencias no fueron reproducibles en cuanto a -
la concentración de la alimentación y de los productos de -
la reacción, por lo cual se cambió el sistema de medición -
de flujos (medidores de orificio) por rotámetros. El rotá-
metro de etileno puede medir el flujo entre 0 y 250 cc/min.
y el rotámetro de oxígeno puede medir el flujo entre 0 y -
1500 cc/min, con lo anterior se obtuvo una mejor estabiliza-
ción en la lectura de los flujos. Como se describió ante-
riormente, se medía la alimentación y los productos se reac-
ción a una temperatura fija con una precisión de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ -
aproximadamente, esta temperatura se pudo controlar en este
rango debido a la instalación de un termopar dentro del -

baño de sales fundidas y además mediante el uso del contactor magnético. Posteriormente, después de obtener dos lecturas se procedía a incrementar la temperatura 20°C para realizar nuevamente las experiencias, hasta llegar a alcanzar temperaturas entre 290 y 310°C . Cabe mencionar que en un principio se usaron fracciones mol de etileno alimentadas bajas (alrededor de 1 y 5 %) con lo cual se observó que no había reacción, o las determinaciones para los cálculos de conversiones no se pudieron correlacionar.

6. Método experimental usado en el análisis por difracción de Rayos X:

La técnica consistió en moler finamente los catalizadores preparados y el industrial, para posteriormente pasarlos por la malla (100-120) y depositarlos en un portamuestras de vidrio esmerilado, se le colocaba un cubre objetos y se fijaba al goniómetro PW-1130 procediéndose a realizar las experiencias. Para determinar los patrones de difracción de los metales Ag y Au éstos se obtuvieron con el método anteriormente descrito.

CAPITULO 3

RESULTADOS.

RESULTADOS.

En esta sección se hará una breve presentación de los re - sultados obtenidos en esta investigación. El significado - de los resultados se discutirá en la sección correspondien - te.

1. En la Figura 2 se muestra una gráfica de Arrhenius para la producción de óxido de etileno con el catalizador in dustrial.
2. En la Figura 3 se muestra una gráfica de Arrhenius para la producción de bióxido de carbono con el catalizador industrial.
3. En la Figura 4 se muestra una gráfica de Arrhenius para la producción de óxido de etileno con el catalizador - 1.54 % en peso de plata.
4. En la Figura 5 se muestra una gráfica de Arrhenius para la producción de bióxido de carbono con el catalizador 1.54 % en peso de plata.
5. En la Figura 6 se muestra una gráfica de Arrhenius para la producción de óxido de etileno con el catalizador - 4.45 % en peso de plata - 1 % atómico de oro.
6. En la Figura 7 se muestra una gráfica de Datos cinéti - cos para la producción de óxido de etileno con el cata - lizador 3.11 % en peso de plata, para esta experiencia se usaron diversas razones de flujo.

7. En la Figura 8 se muestra una gráfica de datos cinéti -
cos para la producción de CO_2 con el catalizador 3.11 %
en peso de plata, se usaron diversos flujos.
8. En la Figura 9 se muestra una gráfica de datos cinéti -
cos para la reacción de etileno con el catalizador -
3.11 % en peso de plata.
9. En la Figura 10 se muestra una gráfica de datos cinéti -
cos para la reacción de producción de CO_2 con el catali -
zador 4.45 % en peso de plata - 10 % atómico de oro.
- 10 En la Figura 11 se muestra una gráfica que contiene la
distribución del tamaño de cristal con respecto al so -
porte en el catalizador industrial (8% pAg).
- 11 En la Figura 12 se muestra una gráfica que contiene la
distribución del tamaño de cristal con respecto al so -
porte en el catalizador 1.54 % pAg.
- 12 En la Figura 13 se muestra una gráfica de los valores -
de la tasa específica de producción de óxido de etileno
con diversos catalizadores.
- 13 En la Figura 14 se muestra una gráfica de los valores -
de la tasa específica de producción de CO_2 con diversos
catalizadores.
- 14 En la Figura 15 se muestran los patrones de difracción
de los metales (Ag y Ag-Au) y de los catalizadores ca -
racterizados.

- 15 En las Figuras 16,17,18 y 19 se muestran las electrofotografías que caracterizan por microscopía electrónica al catalizador industrial (8% pAg).
- 16 En las Figuras 20,21 y 22 se muestran las electrofotografías que caracterizan por microscopía electrónica al catalizador 1.54 % pAg.

FIGURA 2.- Gráfica de Arrhenius para óxido de etileno
con el catalizador industrial de plata

w/f g cat-hr/g.mol alimentado

■ 1.597 ; ▣ 1.239 ; ● 0.953

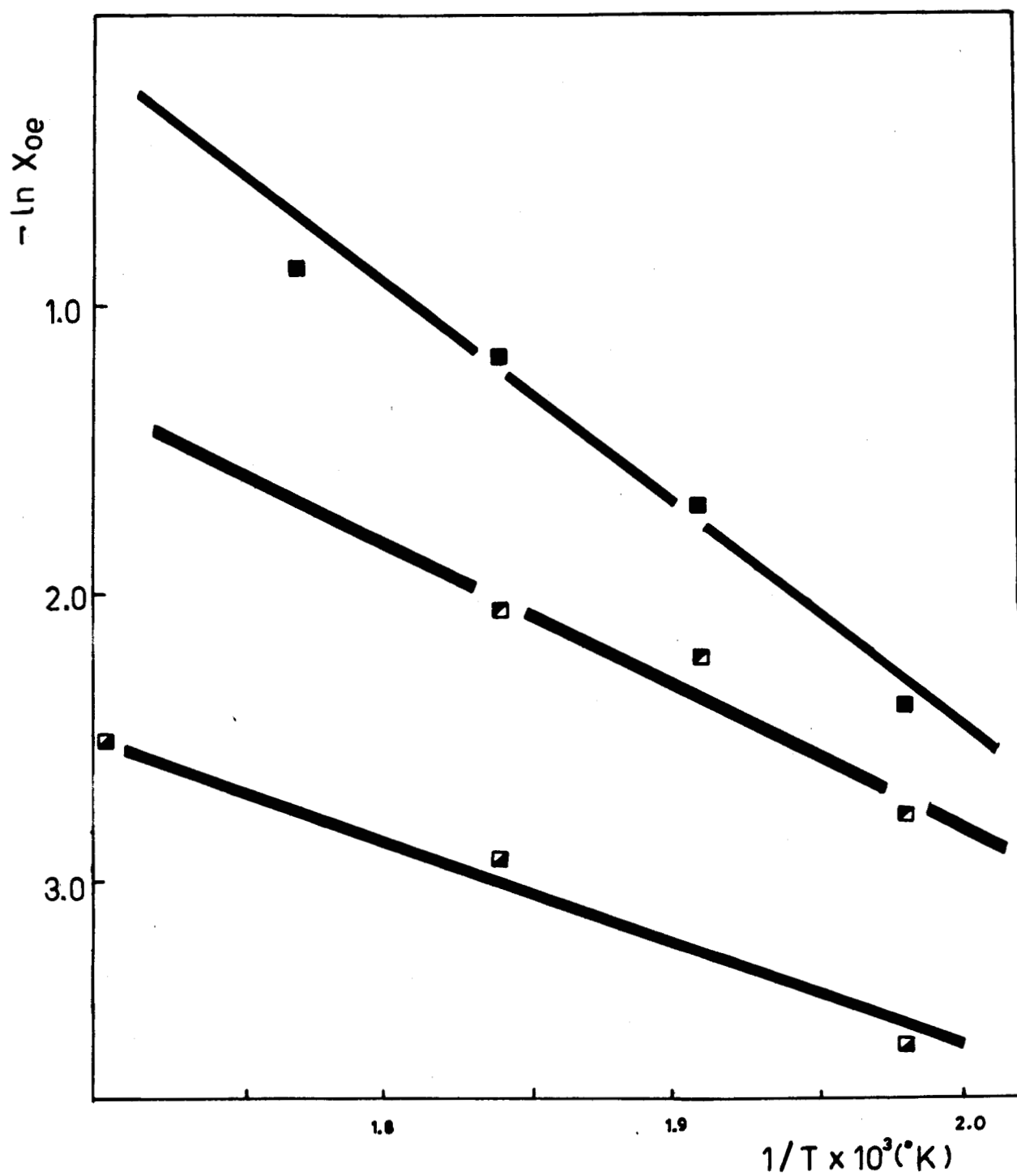


FIGURA 3. - Gráfica de Arrhenius para CO_2
con el catalizador industrial de Ag

w/f g. cat-hr/g.mol alimentado

● 1.597; ◐ 1.239; ◑ 0.953

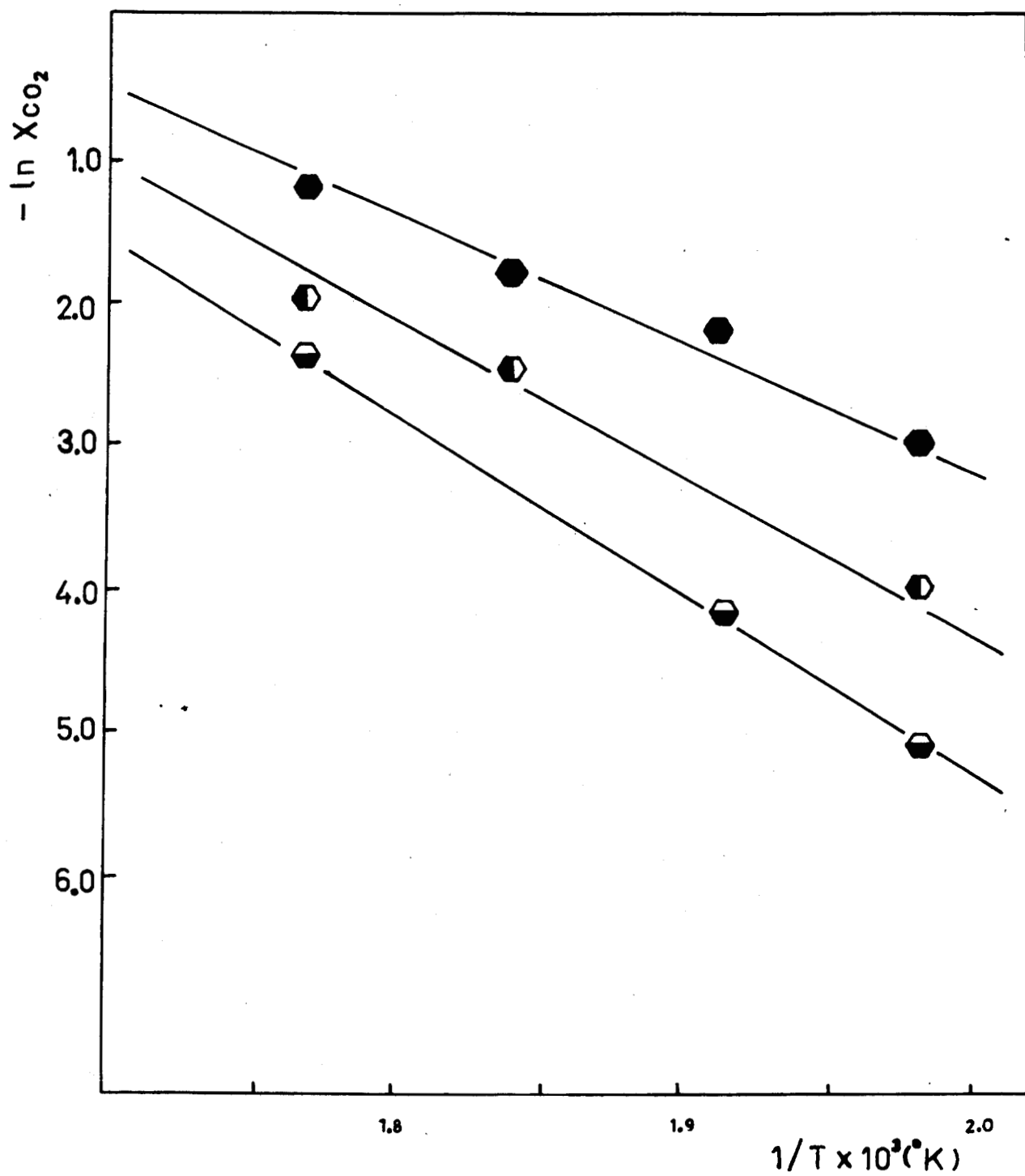


FIGURA 4.- Gráfica de Arrhenius para óxido de etileno
con el catalizador 1.54%Ag

w/f g.cat-hr/g.mol alimentado

◆ 1.304; ◆ 0.964

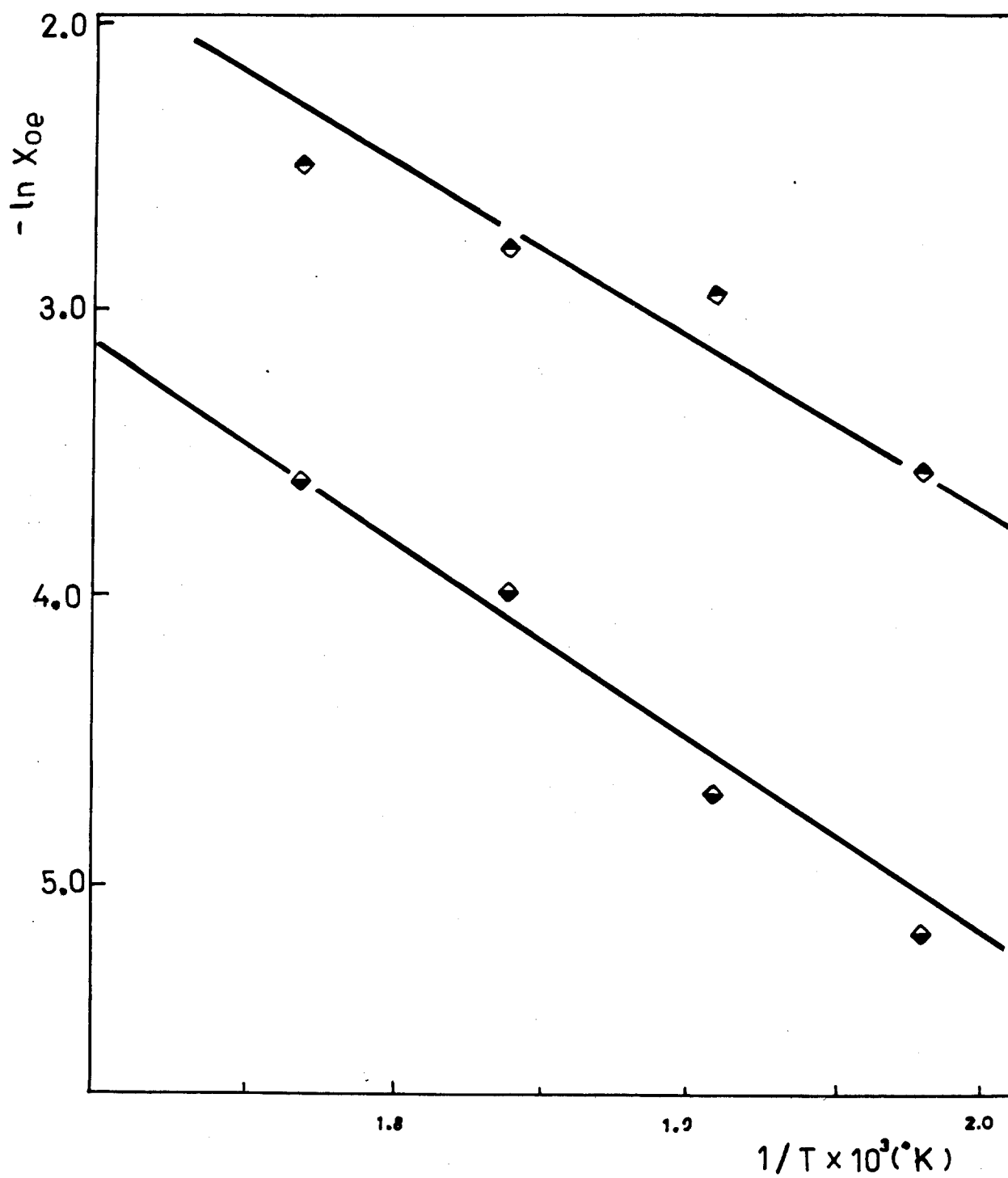


FIGURA 5. Gráfica de Arrhenius para CO_2
con el catalizador 1.54%wAg

w/f g. cat-hr/g.mol alimentado

◈ 1.304; ◈ 0.964

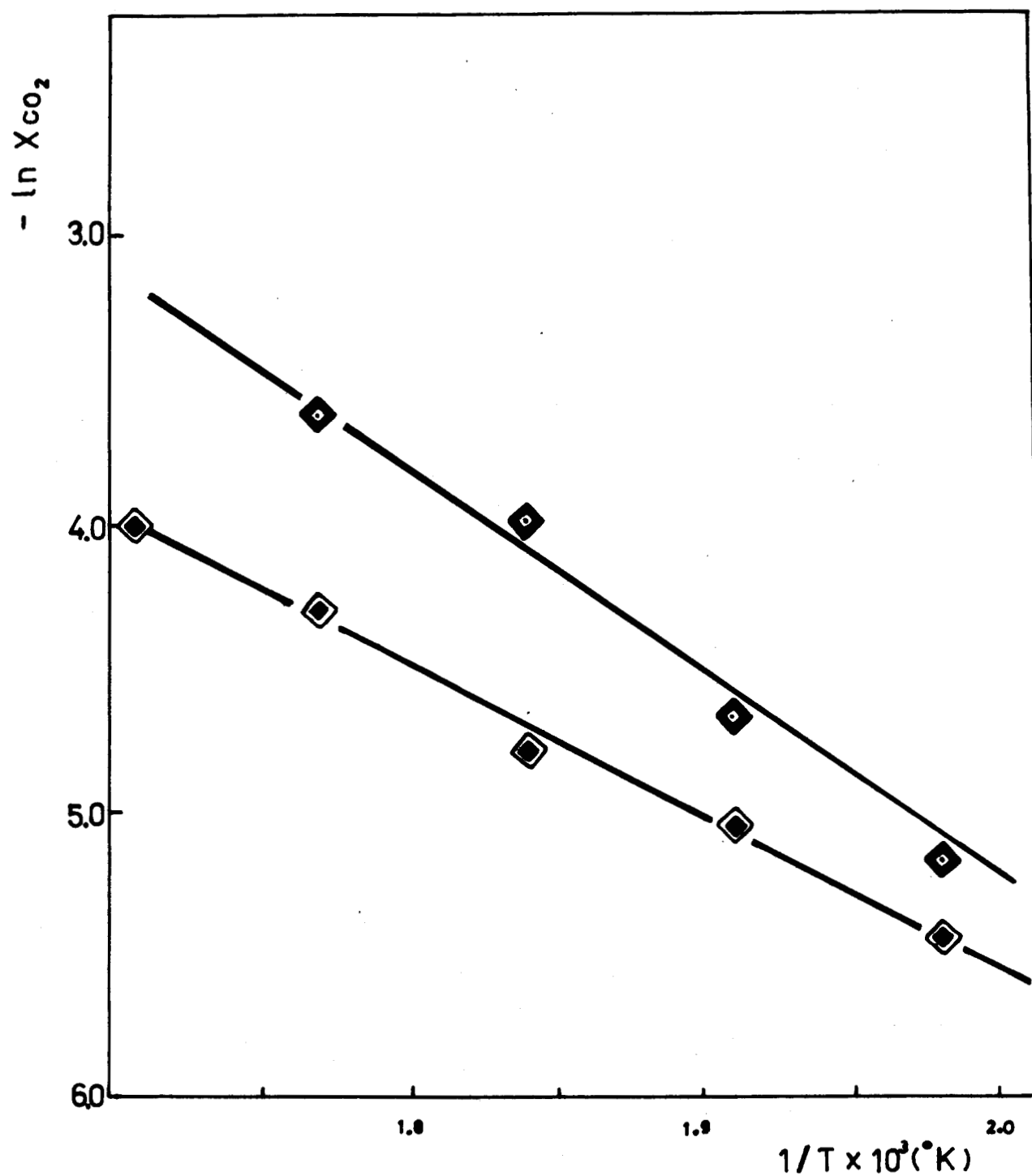


FIGURA 6.- Gráfica de Arrhenius para óxido de etileno
con el catalizador 445%wAg-1.0 %at. de Au

w/f g.cat-hr/g.mol alimentado

○ 2598; ● 2550

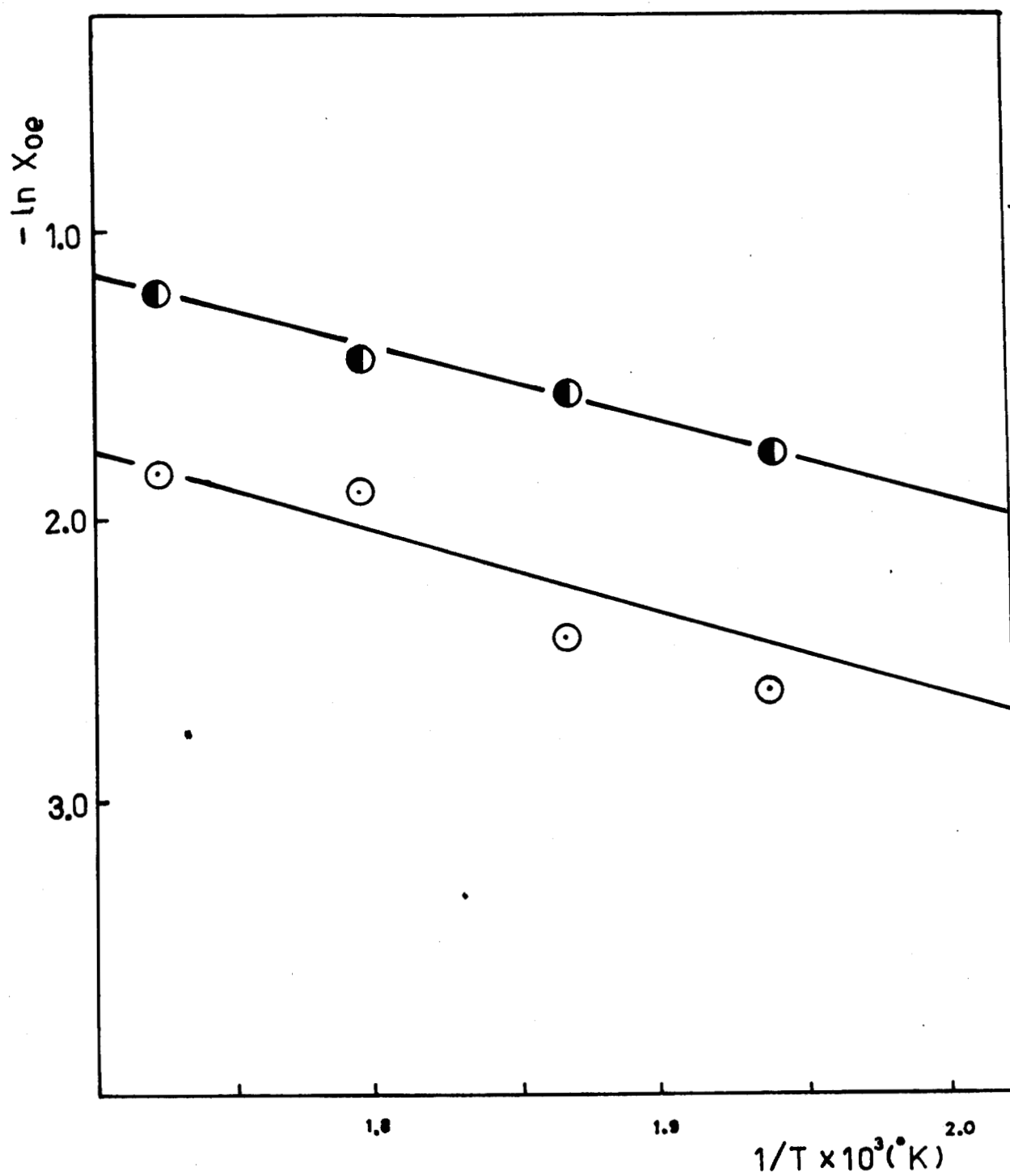


FIGURA 7.- Gráfica de datos cinéticos para la producción de O.E. con el catalizador 3.11 % en peso de plata

□ 230 °c

● 290 °c

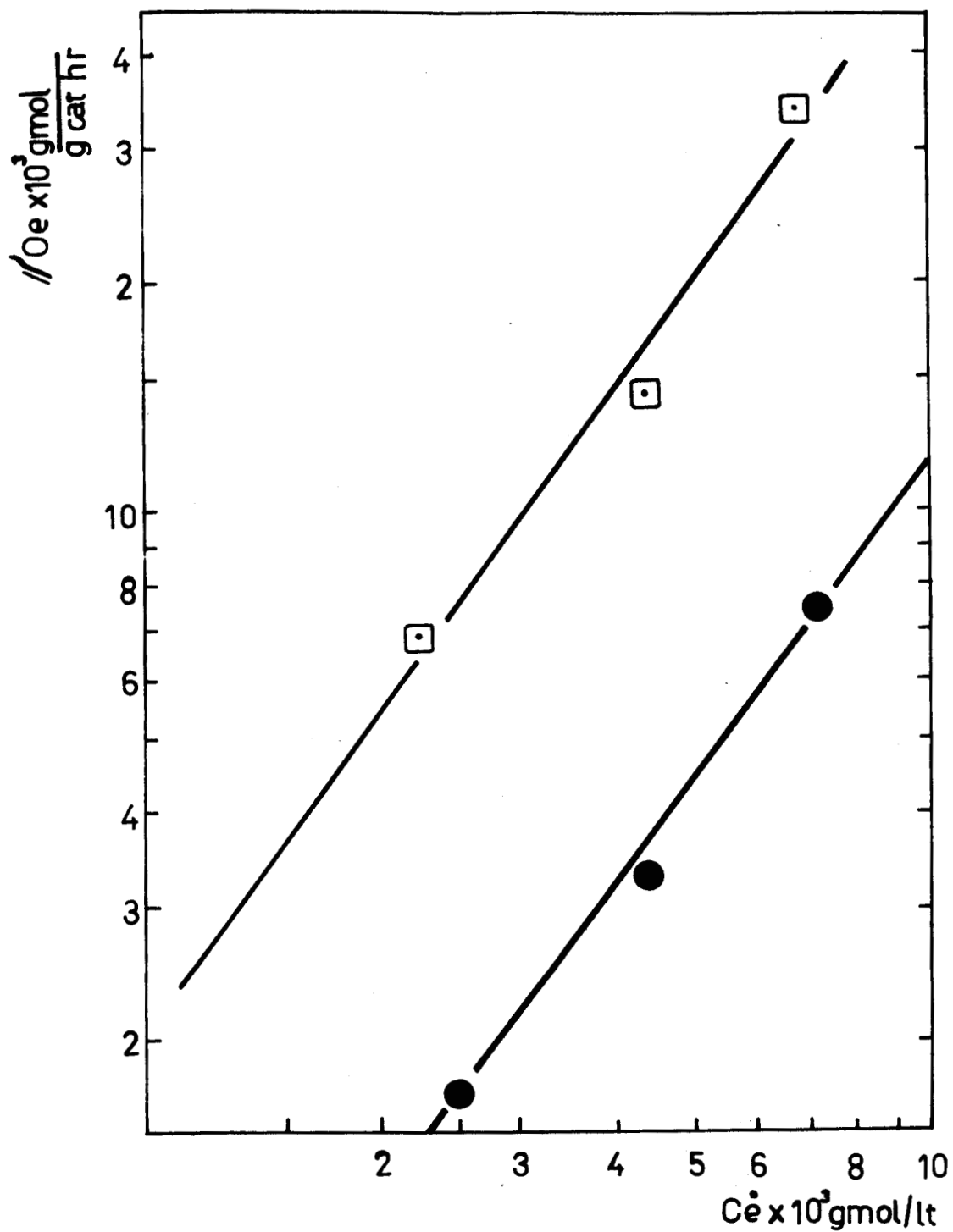


FIGURA 8.— Gráfica de datos cinéticos para la
producción de CO_2 con el catalizador
3.11% w Ag

$T(^{\circ}\text{C})$ ● 250; ◇ 270; □ 290

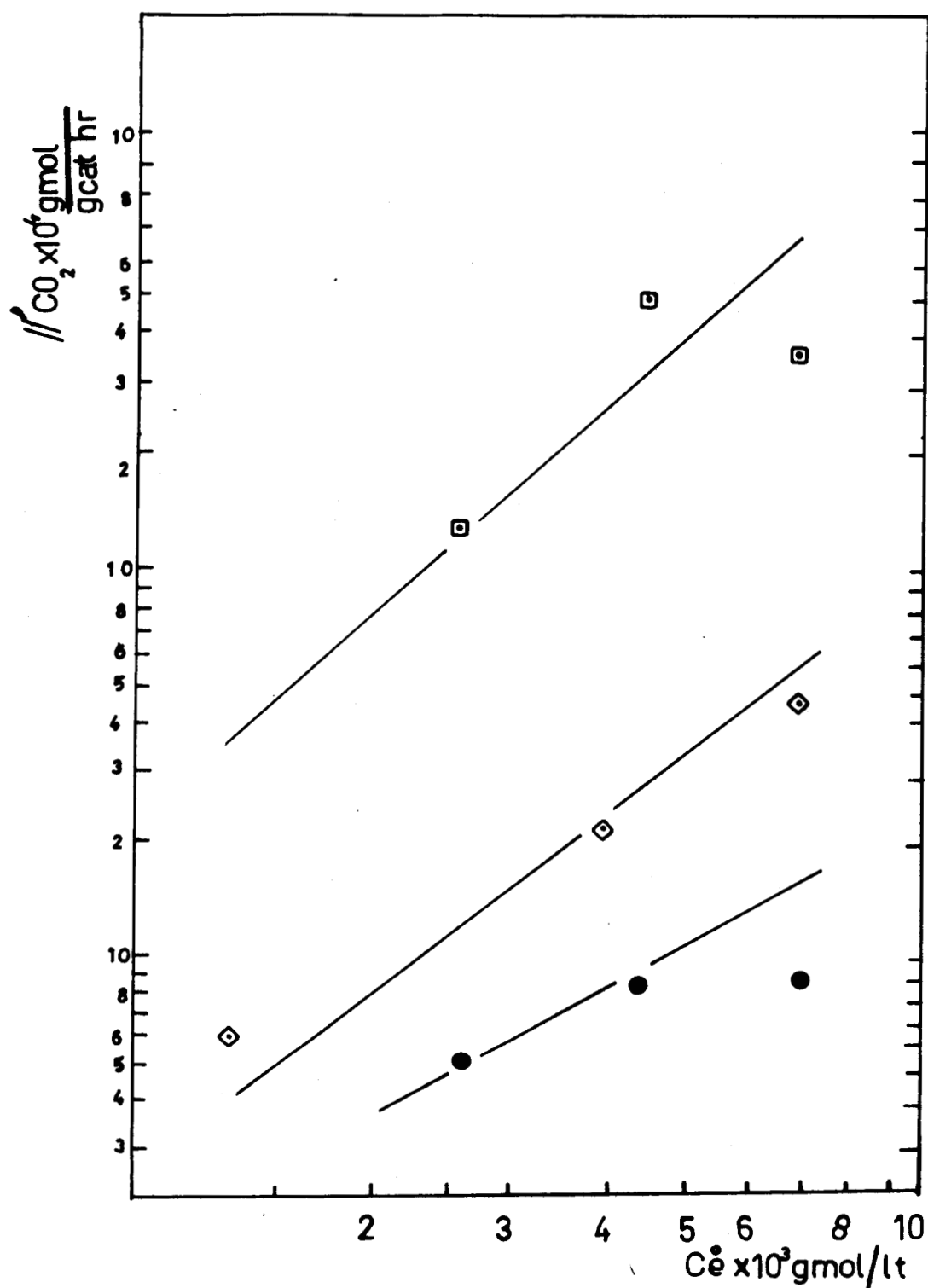


FIGURA 9 .- Gráfica de datos cinéticos para la
reacción de etileno con el catalizador
3.11% w Ag.

$T(^{\circ}\text{C})$ $\square$ 230; $\diamond$ 250; $\bullet$ 270; $\circ$ 290;

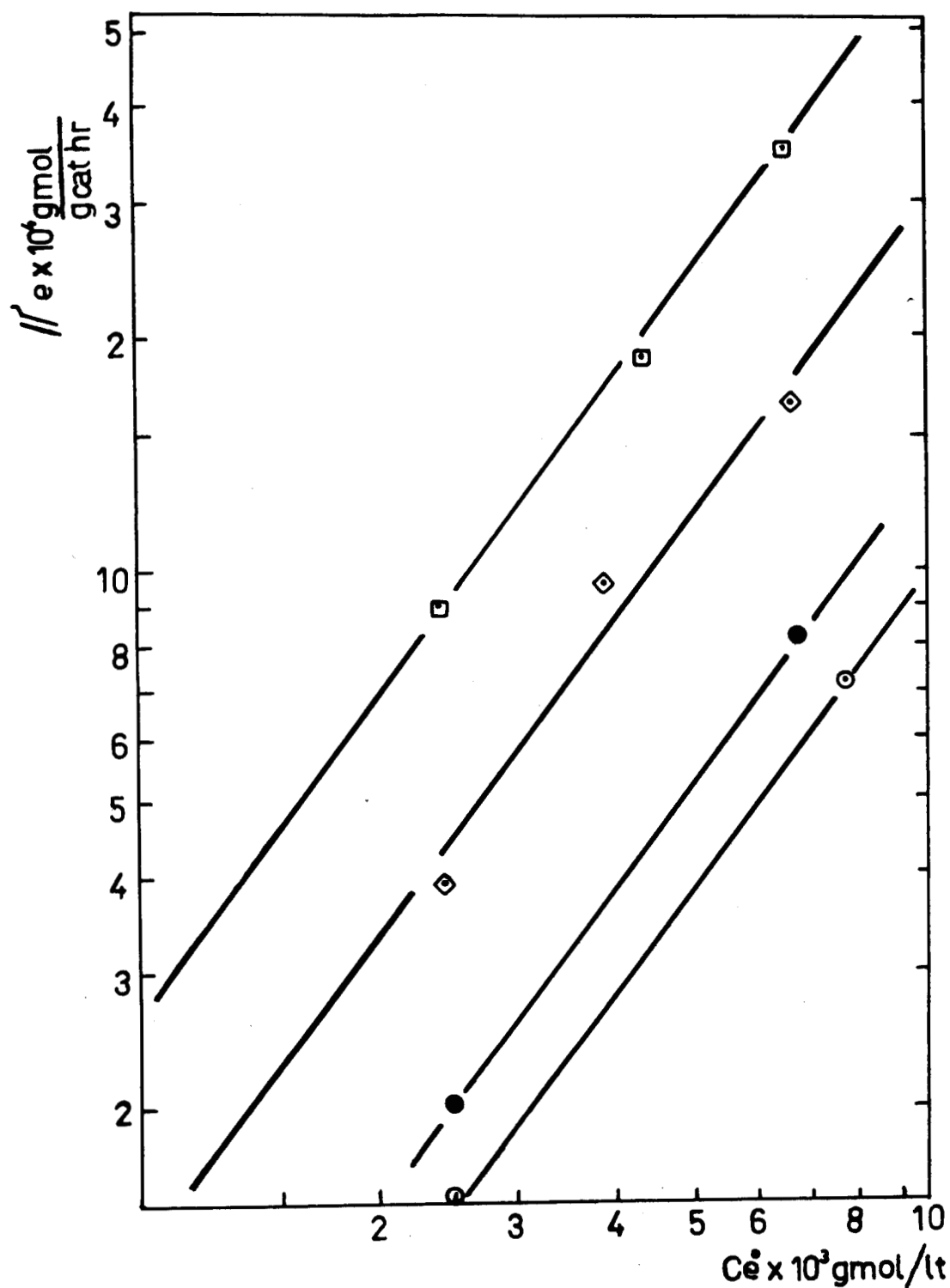


FIGURA 10.- Gráfica de datos cinéticos para la producción de CO_2 con el catalizador 445% w Ag-10% atómico de oro.

$T(^{\circ}\text{C})$ ● 290 ; ○ 310

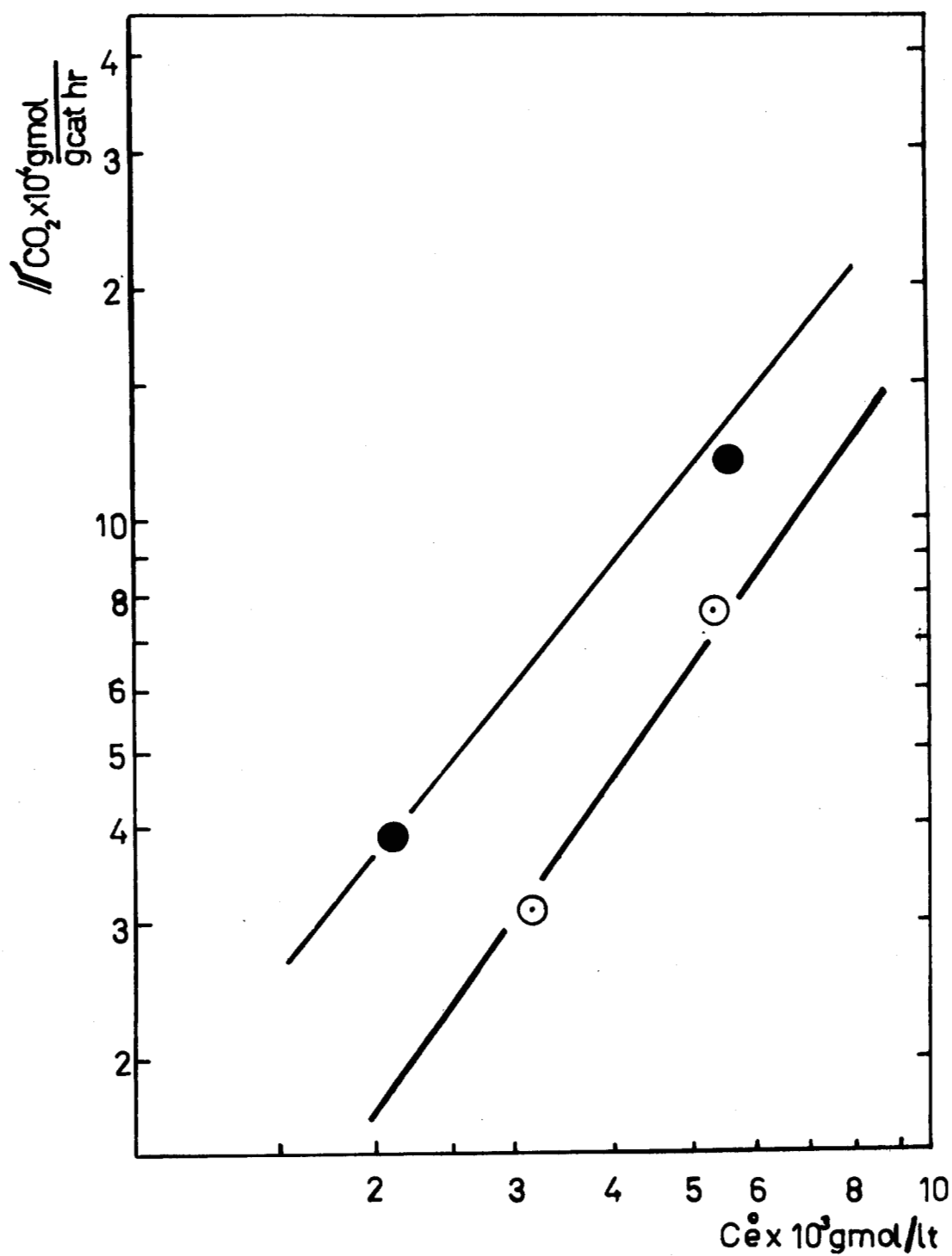


FIGURA 11

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE
CRISTAL

CAT. 8.0 %W

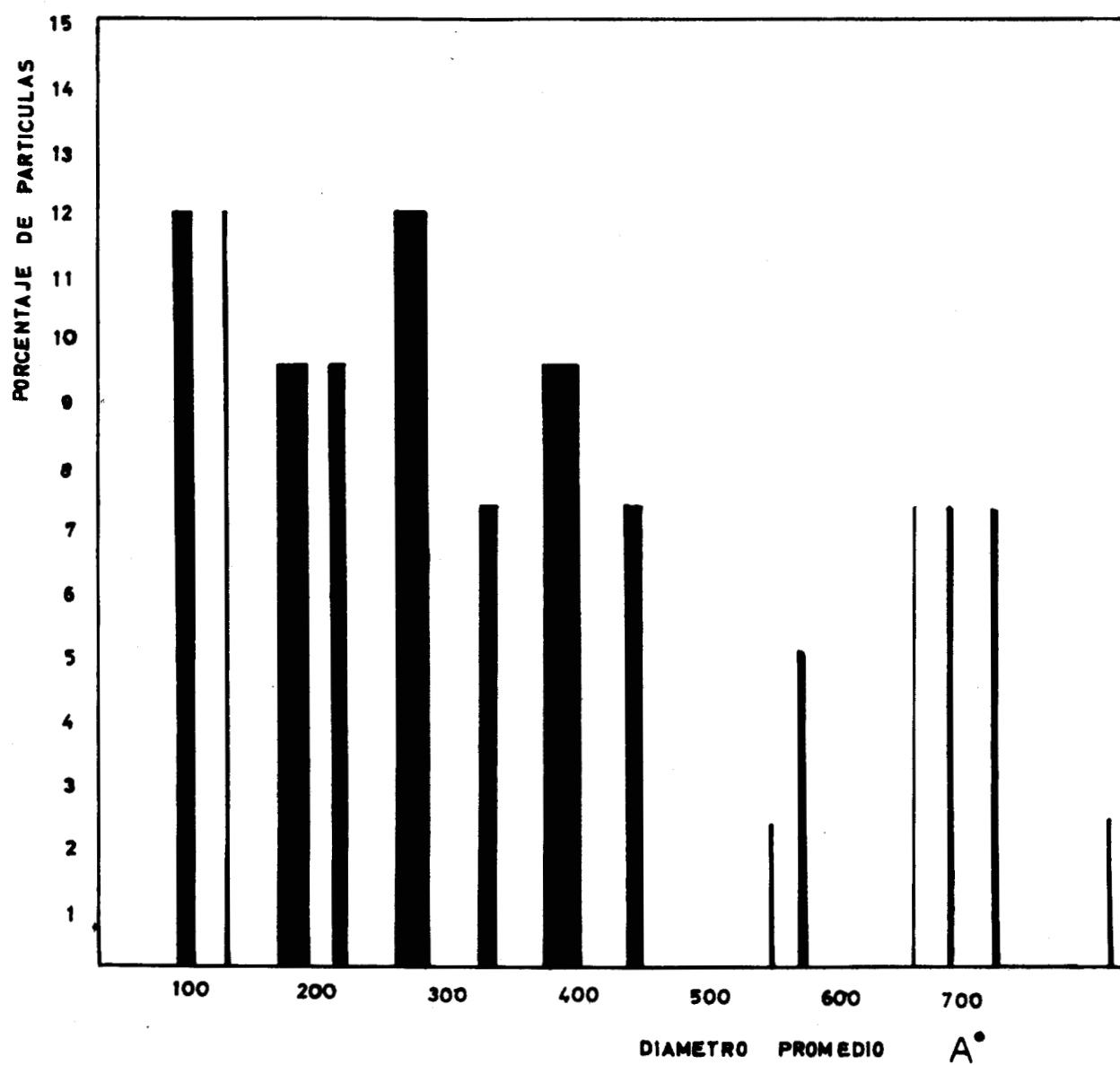


FIGURA 12

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE
CRISTAL

CAT. 154%W

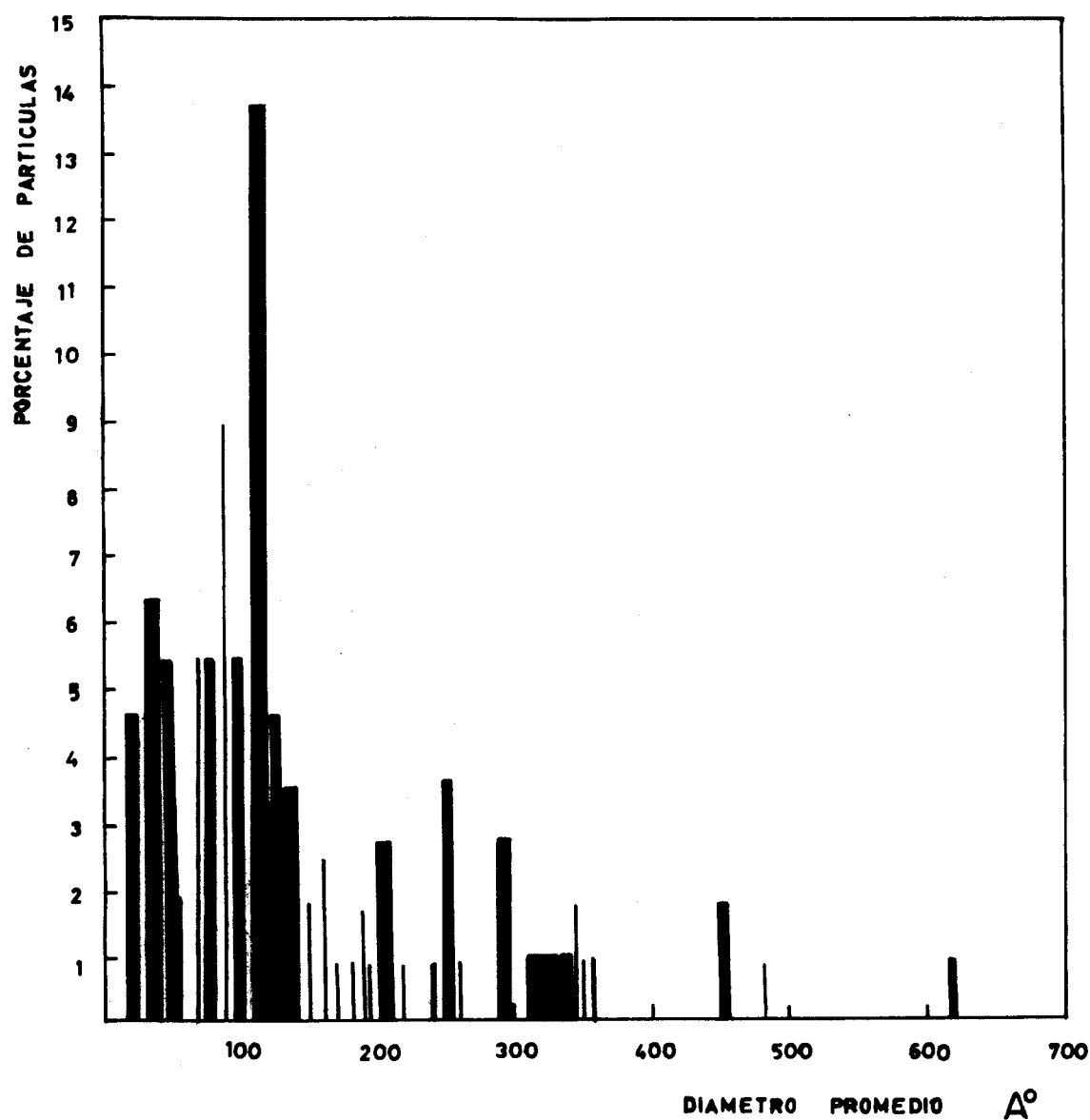


FIGURA 13. Tasa específica de producción de óxido de etileno con diferentes catalizadores

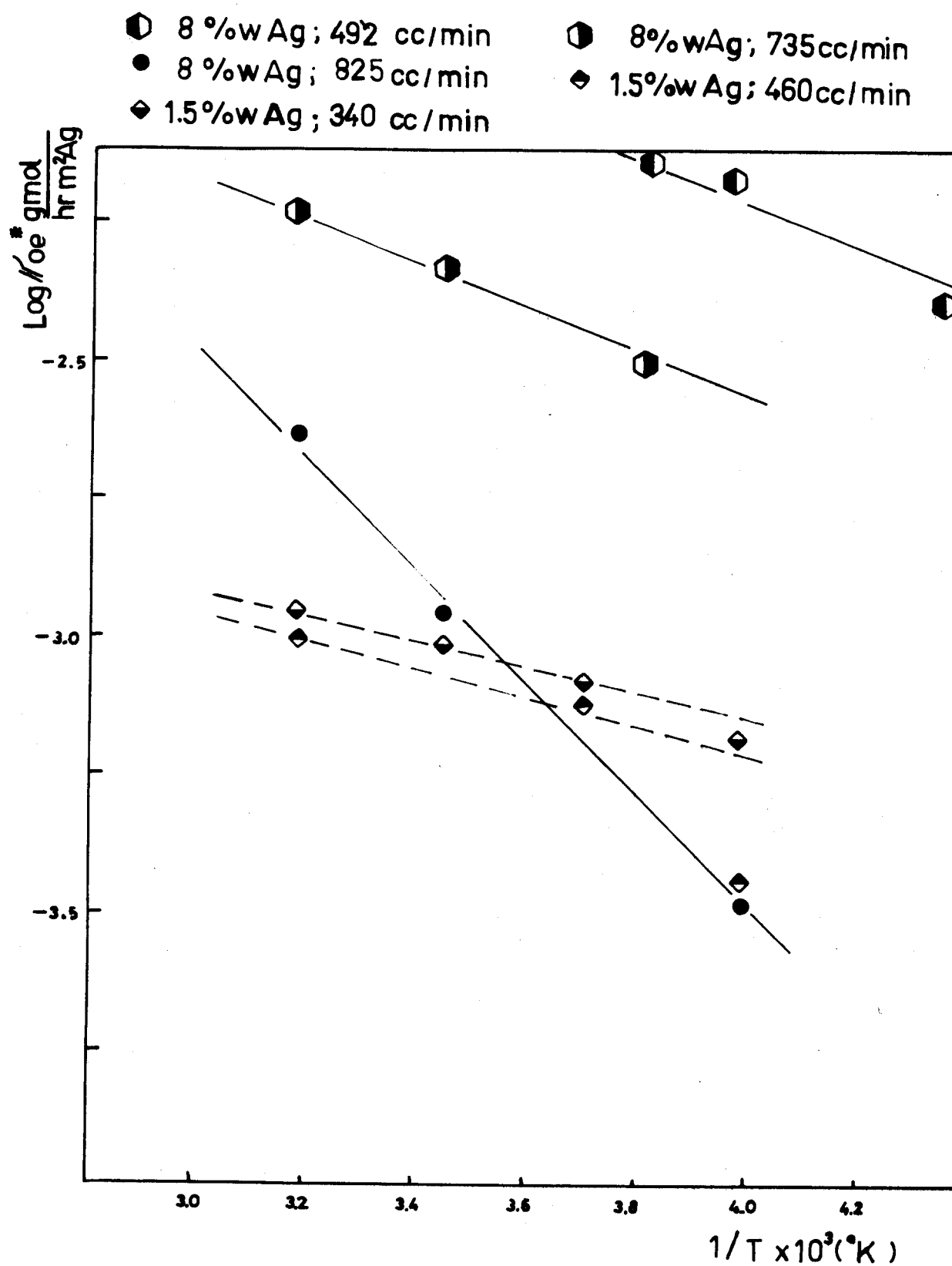


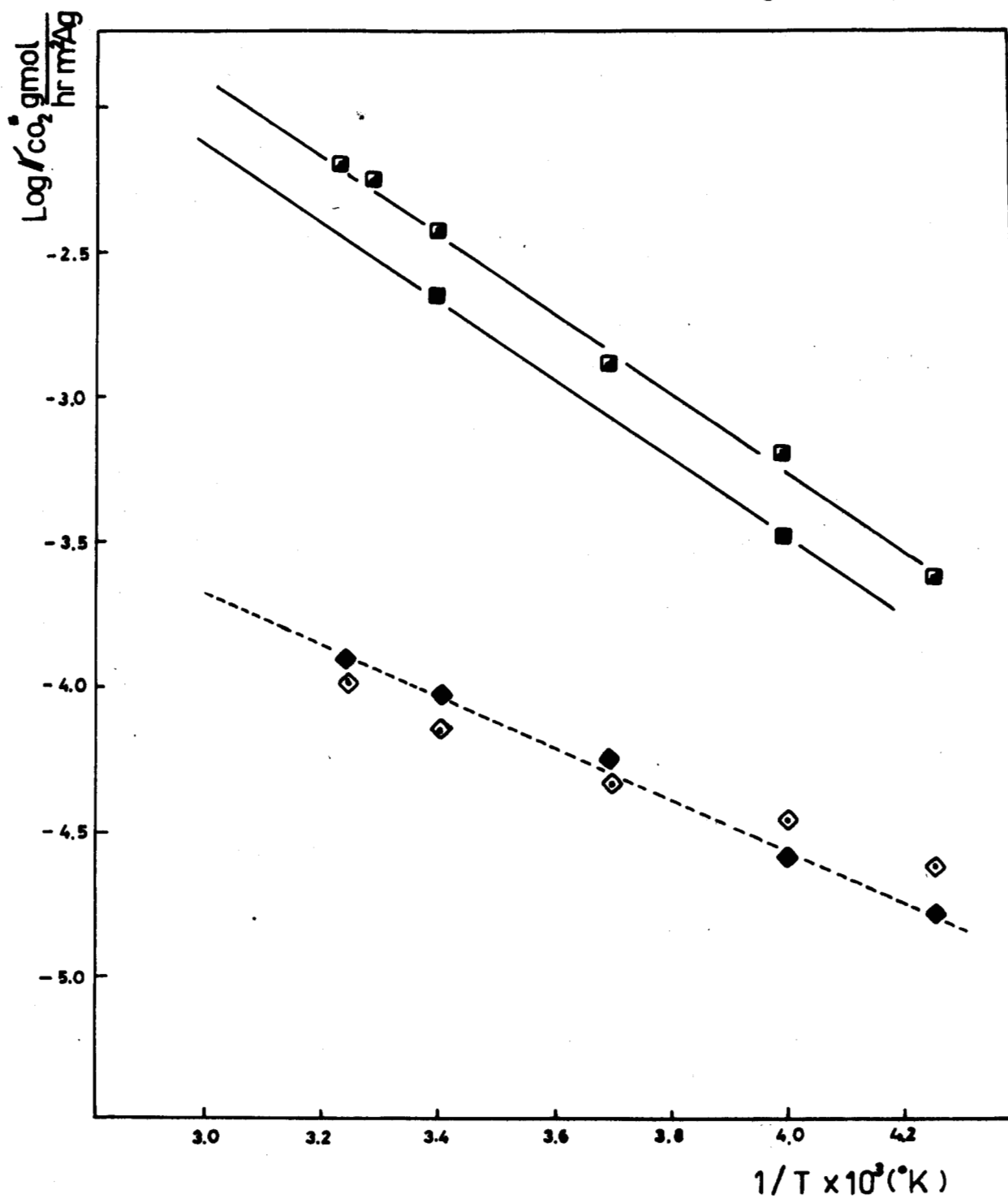
FIGURA 14.- Tasa específica de producción de CO_2
con diferentes catalizadores

■ 8 %wAg ; 492 cc/min

◇ 1.5%wAg ; 340 cc/min

■ 8%wAg ; 735 cc/min

◆ 1.5%wAg ; 460 cc/min



LEYENDA DE LA FIGURA 15.- Difractogramas de las muestras patrón y de los catalizadores preparados.

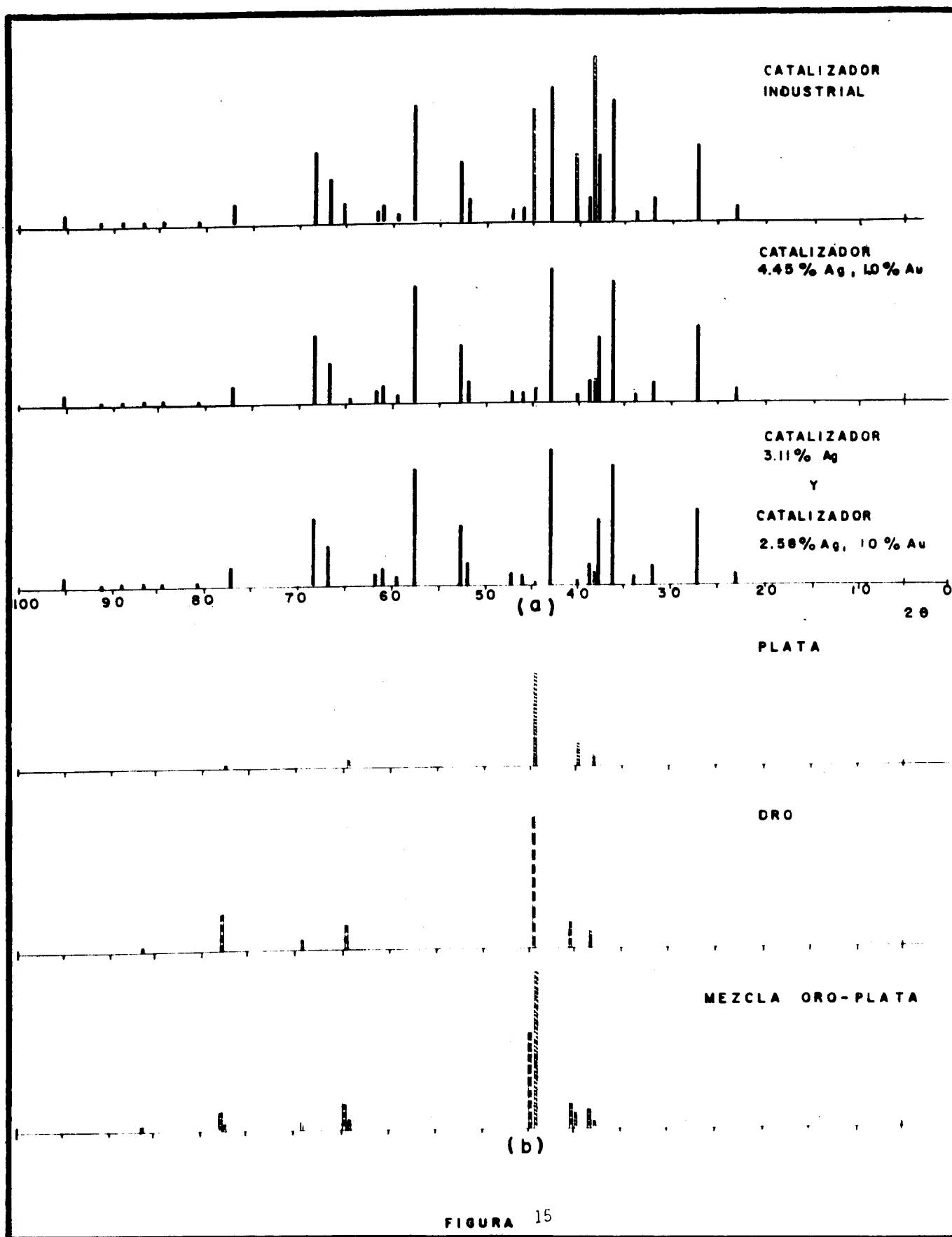


FIGURA 15

FIGURA 16

Catalizador 8 %w Ag
Amplificación 100000X



FIGURA 17

Catalizador 8 %w Ag

Amplificación 100000X



FIGURA 18

Catalizador 8 %w Ag
Amplificación 100000X



FIGURA 19

Catalizador 8 %w Ag
Amplificación 300000X

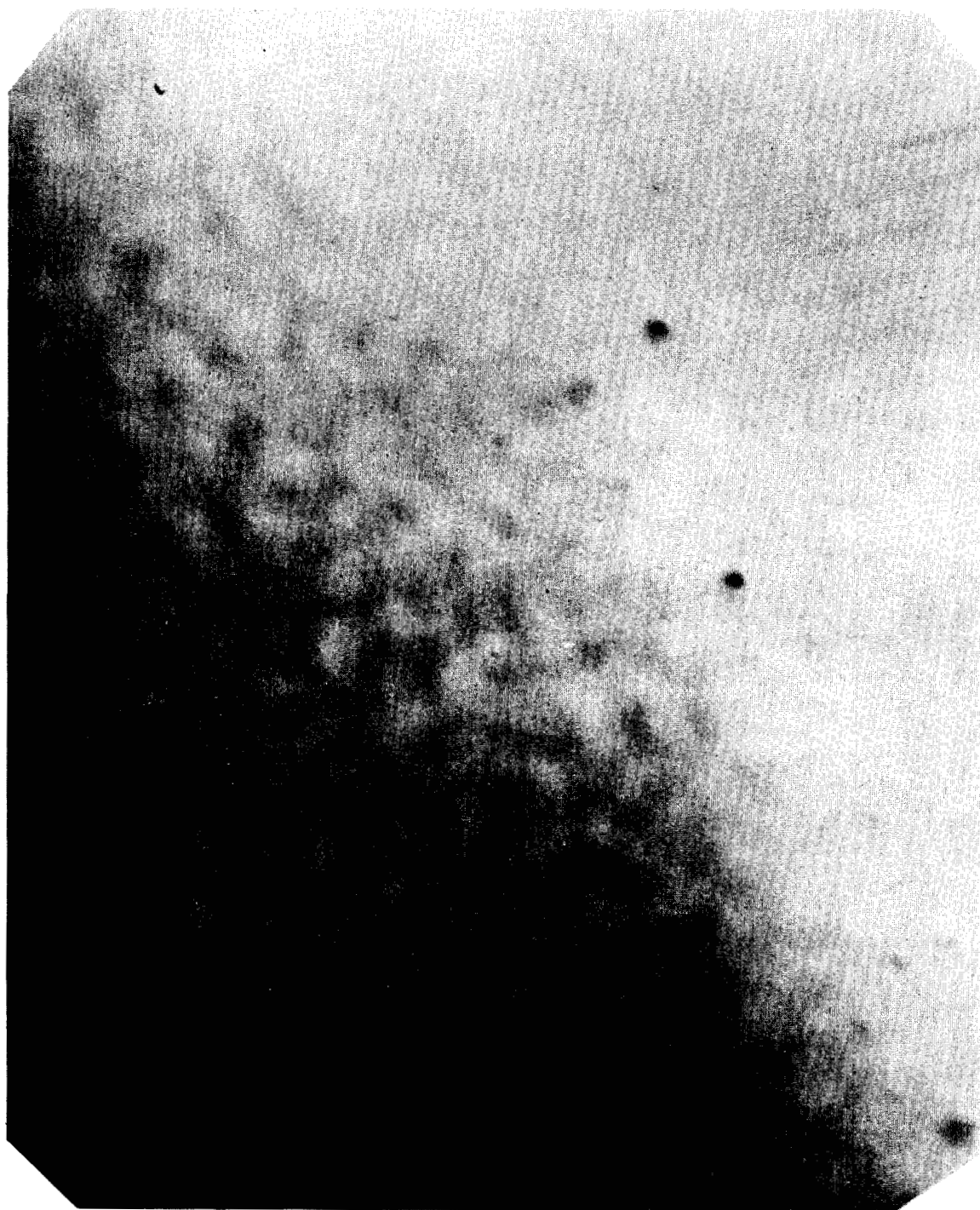


FIGURA 20

.49

Catalizador 1.5 %w Ag
Amplificación 100000 X



FIGURA 21

Catalizador 1.5 %w Ag
Amplificación 300000X

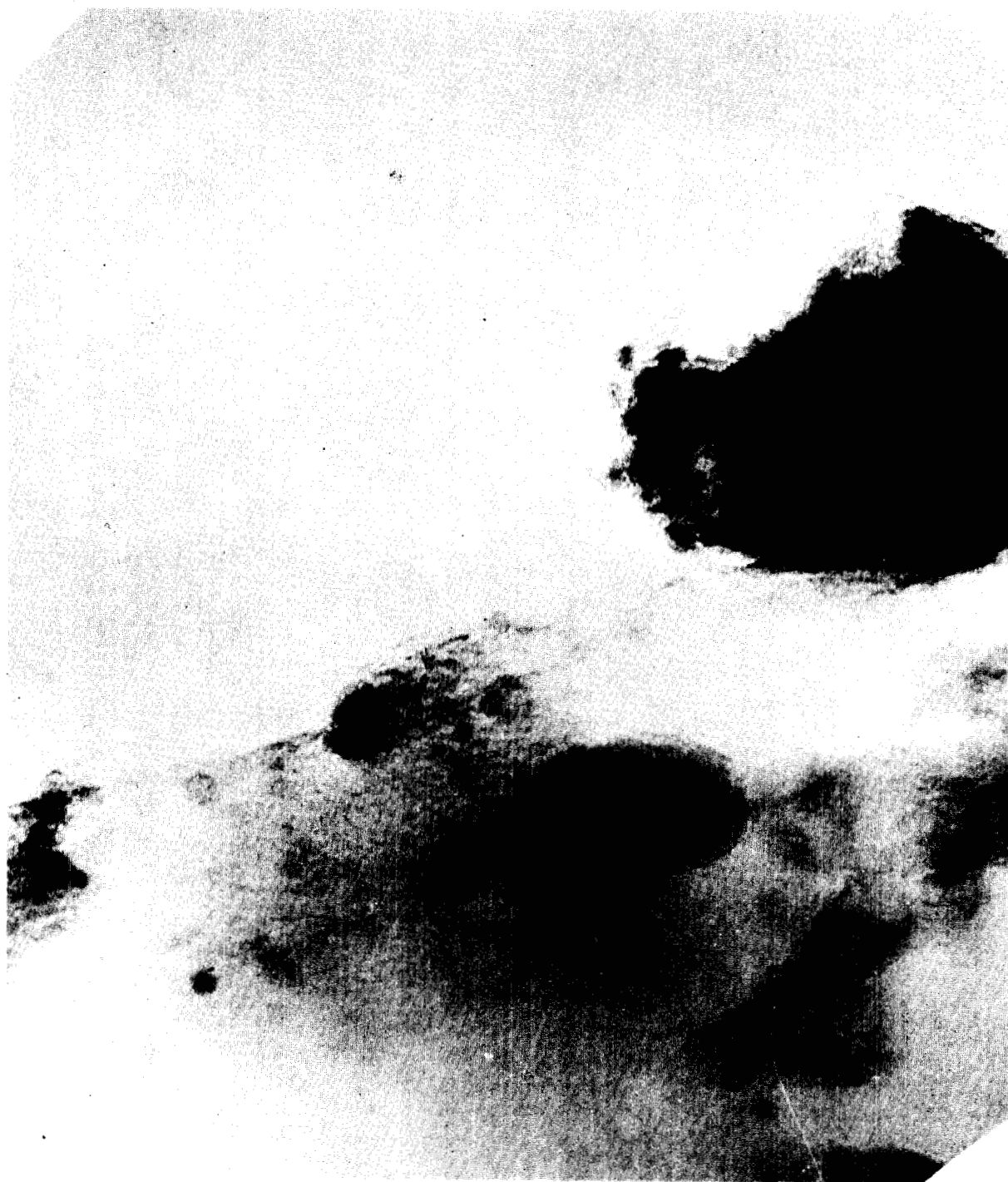


FIGURA 22

Catalizador 1.5% w Ag
Amplificación 300000 X



Resultados obtenidos de los Difractogramas de Rayos X:

Los análisis se realizaron usando un goniómetro PW 1380 y - un generador de Rayos X PW-1110 marca Phillips. Las mues - tras se prepararon moliéndolas finamente para adherirlas a portamuestras de vidrio esmerilado obteniendo una pequeña - muestra que contiene la geometría de focalización en el - portamuestra del goniómetro. Las condiciones de colimación que mejor separaron los picos de difracción fueron: Ranura de divergencia = 1° , Ranura de colimación = 0.3 mm, Ranura dispersora 1° .

Las condiciones del generador y del discriminador de conteo al igual que los parámetros complementarios de ajuste se re - sumen en la siguiente tabla:

TABLA I

CONDICIONES USADAS PARA DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

$\tilde{G}$	=	40 KV
D.C.=		30 mA
ESC =		1×10^4 cuentas/seg.
W	=	100
L.L.=		170
V.C.=		1650 Volts.

Con las presentes condiciones de operación se obtuvieron to dos los resultados tanto para los catalizadores frescos (an tes de usarlos en la cinética) como para los catalizadores usados (después de usarlos en la cinética).

Parte de estos resultados se muestran en el esquema de los difractogramas (Figura 15), representando con líneas verti cales los picos cristalográficos cuya posición y longitud - indican el ángulo de difracción de Bragg y la intensidad, - respectivamente.

Resultados obtenidos por Quimisorción de oxígeno

Los análisis se realizaron usando una balanza Cahn adaptada a un sistema de alto vacío. La operación de este tipo de balanza está basada en el principio de equilibrio conocido como " balanza nula ".

Las características adicionales de la balanza Cahn son: - sensibilidad máxima 10^{-7} gr, capacidad de carga máxima 1 gr. adaptada para operar en vacío o con atmósfera controlada. En los extremos de los brazos se suspenden dos hilos de níquel cromo de 0.1 mm de espesor en los cuales se coloca la canastilla de cuarzo para muestra y contrapeso respectivamente.

Con la técnica detallada en el Apéndice "F" correspondiente se obtuvieron los siguientes resultados experimentales.

TABLA 13

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES POR QUIMISORCION DE OXIGENO

% Metal	O ₂ quimisor- bido mgO ₂ /gcat	Am (m ² /gAg)	d (Å)
1.097% pAg-1% at. Au	0.03672	9.7906	583.65
1.54 % pAg	0.0565	10.72	572.62
2.58% pAg-10% at. Au	0.0452	5.124	1115.13
4.43% pAg-1% at. Au	0.2034	13.35	427.80
Cat. ind. Ag. 8% pAg	0.0570	4.241	1347.40

Los catalizadores de Ag y los de Ag-Au al caracterizarse - por Quimisorción de oxígeno, se hicieron sobre la base de - que el oxígeno se quimisorbe sobre ambos metales, sin embargo esto deberá de probarse en futuras investigaciones, así como tratar de explicar la estequiometría para los catalizadores bimetalicos e igualmente justificar la suposición de partículas esféricas, ya que como se observó por microscopía éstas presentaban una forma ovoide.

Resultados obtenidos por Microscopía Electrónica

Las muestras preparadas para analizarse por Microscopía - Electrónica (13) se redujeron previamente a 200°C, fueron montadas sobre mallas 200 en donde se había depositado una película de carbón evaporado de electrodos estandard a un vacío de 10^{-6} Torr. La Ag- α Al_2O_3 fue dispersada ultrasónicamente en etanol y montada sobre la malla, secándose en aire. Las observaciones se llevaron a cabo en un Microscopio Jeol 100 C.

Los resultados encontrados para el catalizador industrial, con respecto a la distribución del cristal de plata, diámetro promedio, etc. fue la siguiente.

TABLA 14

DISTRIBUCION DEL CRISTALITO DE Ag EN EL CAT. INDUSTRIAL.

Número de partículas	Porcentaje de partículas	Diámetro promedio (Å)	Diámetro superficial (Å)
5	11.90	94.5	604.79
5	11.90	124.0	"
4	9.50	173.5	"
4	9.50	210.0	"
5	11.90	262.2	"
3	7.14	325.6	"
4	9.50	389.0	"
3	7.14	434.6	"
1	2.38	546.0	"
2	4.76	569.0	"
3	7.14	663.3	"
3	7.14	716.9	"
1	2.38	804.0	"

Los resultados encontrados para el catalizador preparado con 1.54 % pAg, con respecto a la distribución del cristal de plata, diámetro superficial, diámetro promedio, área metálica y dispersión fue la siguiente:

TABLA 15

DISTRIBUCION DEL CRISTALITO DE Ag EN FL CAT. 1.54% pAg.

Número de partículas	Porcentaje de partículas	Diámetro promedio (Å)	Diámetro superficial (Å)
5	4.5	23.72	364.77
7	6.3	36.47	"
6	5.4	48.33	"
2	1.8	52.66	"
6	5.4	70.0	"
6	5.4	78.4	"
11	10.0	90.0	"
6	5.4	96.0	"
2	1.8	110.0	"
15	13.6	116.0	"
5	4.5	129.3	"
4	3.6	137.7	"
2	1.8	150.0	"
3	2.7	160.0	"
1	0.9	170.0	"
1	0.9	180.0	"
2	1.8	190.0	"
1	0.9	195.0	"
3	2.7	206.6	"
1	0.9	220.0	"
1	0.9	240.0	"
4	3.6	251.5	"
1	0.9	260.0	"
3	2.7	295.0	"
2	1.8	302.5	"
1	0.9	310.0	"
1	0.9	326.34	"
2	1.8	324.5	"
1	0.9	350.0	"
1	0.9	365.0	"
2	1.8	452.5	"
1	0.9	480.0	"
1	0.9	620.0	"

La información anterior para el catalizador industrial se obtuvo de las electromicrografías que se acompañan figuras (16,17,18,19). Las placas que se encuentran en las figuras (16,17 y 18) tienen una magnificación de 100,000 X. La placa de la figura 19 tiene una magnificación de 300,000 X. El área metálica calculada es de $9.448 \text{ m}^2/\text{g}$, con una dispersión de 1.834 % y un diámetro superficial promedio en las cuatro placas de $604.79 \text{ \AA}$, sujetos estos últimos cálculos a la suposición de cristales esféricos.

En el caso del catalizador preparado con 1.54 % pAg la información se obtuvo de las figuras (20,21,22). La placa que se encuentra en la figura 20 tiene una magnificación de 100,000 X, como se observa nuestro catalizador tiene una gran cantidad de partículas con una distribución en tamaños bastante grandes. Las placas que se encuentran en las figuras 21,22 correspondientes tienen una magnificación de 300,000 X, comprueban la observación anteriormente citada de la placa 18. El área metálica calculada es de $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$, con una dispersión de 3.04 % y un diámetro superficial promedio de $364.77 \text{ \AA}$, cálculos sujetos igualmente a la suposición de cristales de plata esféricos.

Sin embargo, como se requieren entre 1500 y 2000 partículas para que los datos de distribución de tamaño de partículas sean significativos, y nuestras observaciones no se hicieron sobre esa cantidad, los datos obtenidos deberán de tomarse con las limitaciones del caso, tal vez esta observación nos conduzca a explicar la discrepancia de resultados de microscopía, con respecto a los obtenidos por Quimisorción.

CAPITULO 4

DISCUSION DE RESULTADOS.

DISCUSION DE RESULTADOS.

a) Catalizadores de plata y gráficas de Arrhenius a composición constante.

En la Figura 2 se muestra la gráfica de Arrhenius para la producción de etileno con el catalizador industrial de plata. Se encontró que para tres fracciones mol de etileno (0.112, 0.195 y 0.283) alimentadas constantes, la conversión a óxido de etileno aumentó con respecto a la temperatura llegando en el caso máximo a 8.1 %, 4.9 % y 12.7 % respectivamente para cada fracción mol de etileno. En las Tablas 2,3,4 y 5 se encuentran calculadas las tasas de reacción de etileno, las tasas de producción del bióxido de carbono y del óxido de etileno, se observa un incremento de éstas con respecto al flujo total alimentado tal como es de esperarse. La energía de activación para la fracción mol de etileno de 0.112 es 18.57 Kcal/gmol, para 0.195 es 19.29 Kcal/gmol y para 0.283 es 13.86 Kcal/gmol. Se debe observar que los valores anteriores deberían de ser constantes, es posible que para esta última composición de alimentación, existan limitaciones de transferencia de masa dado que en este caso la reacción es más rápida con el resultado de que se mide una menor energía de activación aparente.

En la Figura tres se muestra la gráfica de Arrhenius para la producción de CO_2 con el catalizador industrial de plata. Las energías de activación son, para la fracción mol de 0.112 (10.31 Kcal/g mol), 13.86 Kcal/g mol para la fracción mol de 0.195 y 17.8 Kcal/g mol para la fracción mol de 0.283, así como se observan en el caso del catalizador industrial, ésta es mayor que la energía de activación

para producción de óxido de etileno (a la fracción más alta) lo cuál está de acuerdo con otras investigaciones reportadas (7).

El catalizador industrial de plata fue caracterizado por Rayos X y por adsorción de nitrógeno a 76°K, no se realizaron estudios cuantitativos para determinar el contenido de plata, sin embargo, la información obtenida de los difractogramas nos indica la presencia de plata sobre el soporte de α alúmina. Existen algunos pequeños picos no caracterizados en el catalizador industrial, al comparar éstos con los picos difractográficos de los promotores más usados (Cs, Rb, K, Na), no se encontró concordancia. Por otro lado, las determinaciones BET mostraron dos tipos de poros que predominan, con diámetros promedios en Å de 325 y 375 respectivamente.

En la Figura cuatro se muestra la gráfica de Arrhenius para la producción de óxido de etileno con el catalizador preparado de 1.54 % en peso de plata. Se encontró para dos fracciones mol de etileno (0.0664 y 0.0792) alimentadas, que la conversión a óxido de etileno aumentó con respecto a la temperatura llegando en cada caso a 0.059 y 0.103 respectivamente, como máximo. En las Tablas 6 y 7 se encuentran calculadas las tasas de reacción del etileno y las tasas de producción del óxido de etileno y del bióxido de carbono. Nuevamente se observó un incremento de éstas con respecto al flujo total alimentado. La energía de activación para la fracción mol de 0.0664 es de 12.87 Kcal/g mol y para la fracción mol de 0.0792 es de 14.36 Kcal/g mol. Cabe mencionar en este punto que las energías de activación deberían ser prácticamente iguales y que las diferencias pueden deberse a error experimental y/o a interferencias de los fenómenos de transferencia de calor.

En la Figura cinco se muestra la gráfica de Arrhenius para la producción de bióxido de carbono con el catalizador 1.54 % en peso de plata. La tasa de producción de CO_2 aumentó con la temperatura, la energía de activación para la fracción mol de 0.0664 es de 15.86 Kcal/g mol y para la fracción mol de 0.0792 es de 12.8 Kcal/g mol. En este caso como se nota, las energías de activación para la producción del bióxido de carbono y para el óxido de etileno son aproximadamente iguales, lo que nos conduce a pensar que las selectividades para este catalizador preparado por nosotros, son bajas en comparación con el catalizador industrial, en el rango de temperaturas de 220 a 300°C.

El catalizador preparado de plata fue caracterizado por Rayos X, se encontraron los mismos picos difractográficos que nos indican la presencia de plata en el soporte de α alúmina. De igual forma se analizó por Difracción de Rayos X el catalizador usado, no encontrándose diferencia apreciable, con respecto al catalizador nuevo.

El catalizador 4.45 % en peso de plata - 1 % atómico de oro mostró energías de activación sumamente bajas comparadas con las obtenidas anteriormente para el CO_2 y el óxido de etileno. La producción de bióxido de carbono se detectó exclusivamente para el flujo de $265 \text{ cm}^3/\text{min}$ y a temperaturas mayores o iguales a 270°C, por lo cual concluimos que el catalizador no es activo a temperaturas menores.

Las pruebas de adsorción con nitrógeno, indican la presencia de poros predominantes con diámetros promedios de 425, 475 y 550 Å, lo cual difiere de los valores obtenidos para el catalizador industrial, sin embargo, esto está dentro del error experimental del método de adsorción de N_2 para

materiales de área superficial BET menor a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Igualmente, el catalizador con 2.58 % en peso de plata -10% atómico de oro mostró energías de activación bajas comparadas con las obtenidas con el catalizador industrial. Para este catalizador no se detectó la presencia de CO_2 a ninguna temperatura entre (210 y 290°C) por lo que se concluye nuevamente que también es poco activo. Se debe de concluir que en general los catalizadores preparados presentaron baja actividad comparados con el comercial.

Las pruebas de adsorción con nitrógeno, indican la presencia de poros predominantes con diámetros promedios de 325, 375 y 425 Å. Además se presentan poros de 475 y 550 Å de diámetro en una cantidad apreciable.

Por pruebas realizadas con Rayos X no se detectó contenido de oro cristalino en los catalizadores preparados. Sin embargo, como se hizo notar anteriormente, se recomienda usar una proporción idéntica o mayor al 10% atómico de oro.

Finalmente, se caracterizó por adsorción de N_2 el catalizador preparado 1.09 % en peso de plata - 1 % atómico de oro, encontrándose poros con diámetros promedios entre 325 y 550 Å. Este catalizador no se probó en las determinaciones para encontrar la gráfica de Arrhenius correspondiente, ya que por su bajo contenido del metal, su actividad con la reacción debe ser sumamente baja a juzgar por los resultados obtenidos con otras muestras de catalizador.

b) Catalizadores de plata y de plata-oro. Determinación del orden de reacción.

En la gráfica (7) para la producción de óxido de etileno - con el catalizador 3.11 % en peso de plata, se encontró que el orden de reacción experimental es de 1.2, para realizar estas experiencias se usaron variaciones en los flujos de - alimentación de etileno y en la temperatura (entre 250 y 290°C).

Respecto a la figura 7 se observa un comportamiento anor - mal, puesto que el catalizador parece ser más activo de - 230° que a 290°C. Esto puede ser resultado de un cambio de nivel de actividad en el intervalo de realización de los - experimentos, o sea, el catalizador pudo haberse desactivado antes de realizar la experiencia a 290°C. Algo similar puede suceder en el caso de la Figura 10.

En la gráfica de la Figura (8), para la producción de bióxido de carbono con el catalizador de 3.11 % en peso de plata se encontró que el orden de reacción es 1.25.

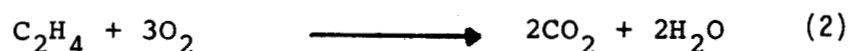
En la Figura 13 observamos una posible interferencia de los fenómenos interfaciales de transferencia de masa y calor. - La recta obtenida para el flujo más alto indica una mayor - energía de activación que aquéllas para flujos menores, lo cual puede deberse a que en estas condiciones exista una - fuerte limitación por la difusión de la interfase, la cual se reduce o elimina cuando aumenta el flujo más allá de un valor crítico.

Finalmente, en la Tabla 11 se comparan los órdenes de reacción obtenidos en este trabajo con otros previamente reportados en la literatura, para las reacciones siguientes.

TABLA 11

COMPARACION DE LOS ORDENES DE REACCION.

Reacciones:



Autor	Orden de reacción			Tipo de reactor	T (°C)
	C ₂ H ₄ (1)	O ₂	C ₂ H ₄ (2)		
Twigg (28)	0	1	--	-----	---
Boreskov (3)	0	1	--	-----	---
Kenson (14)	-	0	1	-----	---
Martínez (19)	1	-	1	CSTR	240-280°C
Presente trabajo	1.2	-	1.3	Diferencial	230-290°C

En la Tabla 12 se comparan los valores de energía de acti -
vación obtenidos en este trabajo con los de otros reporta -
dos previamente:

TABLA 12

COMPARACION DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACION, VARIOS TRABAJOS, CATALIZADORES DE PLATA.

Autor	Reacción 1	(Ea Kcal/mol)	
		2	3
Twigg (28)	16	10	20
Andianova y Todes (1)	13	-	17-19
Kenson y Lapkin (14)	21.4	29	9-11
Flank y Beachell (10)	12.5 (aparente para reacciones 1 y 2)		
Martínez (20)	23.4	31.2	13.6
Este trabajo	12.9-14.4	12.8-13.9	---

Como puede observarse en la Tabla 12, existen discrepancias entre los valores de energía de activación obtenidos por diversos autores. Entre otras cosas, esto se debe a las diferencias entre las formulaciones de catalizadores utilizados por cada grupo de investigadores, así como a que dada la exotermicidad de la reacción, con frecuencia existen interferencias de los fenómenos de transporte interfaciales, aun en reactores supuestamente sin gradientes, lo cual en general produce parámetros cinéticos que no son necesariamente los reales para el sistema en cuestión.

d) Discusión de los resultados por Rayos X:

Del análisis de los espectrogramas, figuras (15), se observa que no existe realmente una diferencia apreciable entre las intensidades de los picos cristalográficos de las muestras frescas y las usadas, esto nos conduce a concluir que posiblemente en el intervalo de tiempo usado, para cada determinación cinética no se aprecia aparentemente un cambio importante en el contenido total de Ag. Es necesario realizar otro tipo de pruebas tales como análisis termogravimétrico para verificar si en los catalizadores usados existen depósitos de coque.

De igual forma se detectó la presencia de plata cristalina en forma cualitativa, denotada por la altura de los picos, Cabe mencionarse en este punto, que no se detectó la presencia de oro cristalino en los catalizadores preparados, esto posiblemente se deba a que el contenido de oro fue demasiado bajo o a que éste se encontraba en estado amorfo, como los experimentos se habían realizado a $18^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ se intentó cambiar el posible estado amorfo elevando la temperatura en unas muestras, es decir, calcinándolas a temperaturas cercanas al punto de fusión del oro (1063°C), sin encontrar en el análisis de Rayos X la presencia presumible de oro. Por ende, se concluye que tal vez sea posible determinar el contenido de oro cuando exista un contenido mayor del mismo.

e) Discusión de resultados obtenidos por Quimisorción.

Como se reportó en la sección correspondiente, los experimentos de quimisorción se llevaron a temperatura constante (200°C) con una presión de oxígeno de 1×10^{-3} Torr. Basado en los resultados de Verykios (40), se espera que bajo estas condiciones la capa monomolecular cubra la superficie de plata y la estequiometría de la Quimisorción corresponda 1:1 para átomo de oxígeno por átomo superficial de plata.

El tamaño promedio de los cristales de plata se obtuvo suponiéndose que las partículas depositadas en el soporte eran esféricas, éstas se comprobaron con estudios de Microscopía Electrónica concluyéndose que la suposición anterior era parcialmente correcta.

Se comparó los tamaños de cristal obtenidos por Quimisorción con otros reportados en la literatura para verificar la posible coincidencia en los parámetros de preparación de los catalizadores. En este sentido Verykios et al (39) reportaron tamaños de cristales de plata soportados en α -alúmina y determinados por Quimisorción y por Difracción de Rayos X de bajo ángulo.

Estos autores prepararon sus catalizadores por impregnación, reducción con hidrógeno a 200°C y posterior sintetización a diferentes temperaturas y períodos. La tabla 16 muestra una comparación entre los datos que consideramos comparables de Verykios et.al. y los nuestros.

TABLA 16

COMPARACION DE TAMAÑOS DE CRISTAL CON OTROS TRABAJOS.

Muestra	% Ag	Tem.re ducción (°C)	Temp.sin terización (°C)	Período (hr)	Tamaño cristal (Å)
Comercial	8	---	---	---	1347
V-100*	18.9	200	---	---	1280
V-201*	5.6	200	400	18	546
V-501*	6.43	200	410	6.5	431
UAM-1	4.45-1%Au	---	360	16	428
UAM-2	1.54	---	360	16	532
V-301*	1.01	200	400	17	425

* Las muestras de la serie (V) corresponden a los catalizadores de Verykios.

Como se puede observar, los valores obtenidos en este trabajo se comparan favorablemente con los de Verykios (39), por lo que podemos reafirmar nuestra confianza en las de - terminaciones de tamaño de cristal por adsorción química - de oxígeno.

f) Discusión de resultados obtenidos por Microscopía Electrónica.

Como se ha presentado en la sección correspondiente de resultados se estudiaron la distribución de cristales de plata en el catalizador industrial y un preparado en casa. En el primer caso se presenta una distribución más uniforme - con cristales de plata entre 100 y 400 Å , con un porcentaje de partículas entre 6 y 12%. También se encuentran partículas entre 400 y 800 Å con porcentajes menores entre - 2 y 7 %. La forma de las partículas es esférica si el diámetro promedio es de alrededor de 100 Å , a diámetros mayores se concluye que la forma es ovoide.

En el catalizador preparado con 1.54 % pAg se observa una distribución más uniforme entre 20 y 130 Å , siendo el porcentaje de partículas entre 3.5 y 13.5 %, para el rango entre 130 y 630 Å se presenta un porcentaje de partículas - entre 1% y 3.5 %. La forma observada de las electromicrofotografías es esférica en el grueso de la distribución, - es decir, entre 20 y 130 Å .

Con respecto al área metálica y a la dispersión se calcularon con la observación de que las partículas eran esféricas, tal vez, esta información deba tomarse con las limitaciones que el caso requiere.

g) Determinación del área metálica expuesta.

Con el propósito de investigar más a fondo el efecto que -

tiene el área metálica expuesta ($\text{m}^2 \text{ Ag/gAg}$) se calcularon los valores de la tasa específica de reacción a partir de los datos cinéticos y de los resultados obtenidos por quimi-sorción de oxígeno, en la Figura 13 se presentan éstos para el catalizador industrial y para un catalizador preparado con un contenido de 1.54 % pAg. En el caso del catalizador industrial la tasa específica de reacción prácticamente es independiente del flujo, excepto a flujos altos en donde obviamente pueden existir limitaciones de fenómenos de transporte. Con respecto al catalizador preparado con contenido de plata menor, éste prácticamente es independiente del flujo, y constante el valor de la energía de activación.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se han realizado experiencias con catalizadores de Ag y de Ag-Au soportados en α alúmina, para llevar a cabo la reacción de producción de óxido de etileno.

1. Se ensayaron catalizadores de plata por impregnación de AgNO_3 , (tal como se describió en el Capítulo 2) y de plata-oro preparados por impregnación de HAuCl_4 , en un soporte de α alúmina, previamente caracterizado por Rayos X y por adsorción BET.
2. Se realizaron algunas corridas con el catalizador industrial de plata, que contiene 8 % de plata sobre α alúmina.
3. Se observó que para el catalizador comercial de plata, la energía de activación para la producción de CO_2 es mayor que para la de producción de óxido de etileno, a flujos constantes de etileno y entre temperaturas de 210°C y 290°C .
4. Los resultados para los catalizadores de plata preparados por nosotros, en algunos casos muestran una energía de activación para la producción de CO_2 mayor, que para el óxido de etileno.
5. En los catalizadores de Ag-Au preparados, se ha mostrado que se encontraron energías de activación bajas, además de que no presentan actividad a temperatura menor a 270°C , por lo cual, consideramos que es necesario modificar el método de preparación, así como los contenidos

de metal para buscar catalizadores de interés práctico.

6. Durante las experiencias cinéticas no se encontró una desactivación apreciable de los catalizadores, tal como la que se reportó por Martínez et al (25). Esto podría explicarse en términos de que, en general, las determinaciones se hicieron una vez que los catalizadores se estabilizaron después de más de 20 horas de operación.
7. Por otra parte, al estimar los gradientes de temperatura externos, para asegurar que éstos no son apreciables se deberá sujetar la operación a un máximo de 270°C.
8. Las muestras de catalizador se caracterizaron por adsorción de N_2 para obtener su área superficial BET. Los resultados de estos análisis indican que su área superficial es de aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y que el tamaño promedio de poros está entre 350 y 450 Å.
9. Las muestras también se caracterizaron por difracción de Rayos X. Por medio de este análisis se encontró la presencia de plata cristalina, pero no se encontró la presencia de oro en los catalizadores de plata-oro preparados.
10. Los resultados obtenidos por Microscopía Electrónica muestran que ésta es una técnica muy prometedora para determinar el diámetro promedio, la distribución y forma de los cristales de plata.
11. Los resultados de Quimisorción, a juicio del autor, de-

berán tomarse con las limitaciones que el caso requiere proponiéndose que para confirmar las observaciones se use un método volumétrico.

Finalmente, para concluir esta investigación a juicio del autor se sugieren las siguientes alternativas para trabajos futuros.

1. Estudiar el efecto del metal y/o de los metales soportados, siendo éstos debidamente cuantificados con respecto a su forma o tamaño, estructura y densidad de distribución.
2. Verificar el efecto de ciertos aditivos, tales como : - S, Te, Cl, los cuales se ha comprobado aumentan el valor de la selectividad en la reacción de interés.
3. Diseñar, implementar y operar, un reactor catalítico - que nos permita operarlo a diversas condiciones, tales como regimen integral, diferencial, con pastillas o con polvo y en un rango muy amplio de flujos para trabajar en ausencia de gradientes interfaciales.
4. Implementar en general, nuestros equipos con mejor instrumentación para obtener en base a ello mejores resultados.

NOMENCLATURA.

NOMENCLATURA:

C_i	=	Concentración inicial de etileno alimentado (gmol/lts).	-
C_e	=	Concentración de etileno reaccionado (gmol/lts).	
X_e	=	Conversión de etileno.	
X_{CO_2}	=	Conversión de bióxido de carbono.	
X_{oe}	=	Conversión a óxido de etileno.	
$\tilde{G}$	=	Generador o tensión del tubo de Rayos X.	
D.C.	=	Discriminador de conteo, aplicado al filamento de Rayos X.	-
E.S.C.	=	Escala de conteo.	
W	=	Condición del graficador (ventana).	
L.L.	=	Nivel inferior del discriminador.	
V.C.	=	Voltaje de operación del contador.	
SO_2	=	Densidad del oxígeno a 290°C (gmol/cm ³).	
C_p	=	Capacidad calorífica del oxígeno a 290°C (Cal/g mol °C).	-
U_o	=	Velocidad de flujo (cm/min).	
U_s	=	Velocidad intersticial (cm/min).	
G	=	Velocidad másica de flujo (g/cm ² seg).	
M	=	Viscosidad (g/cm seg).	
Re	=	Número de Reynolds (adimensional).	
Sc	=	Número de Schmidt (adimensional).	
D	=	Difusividad efectiva (cm ² /seg).	
h	=	Coeficiente de transferencia de calor (cal/cm ² -seg- °C).	

r = Tasa de reacción de etileno (gmol/gcat-hr).
 ΔH = Calor de reacción (Cal/g mol).
 a = Area de la pastilla/volumen de la pastilla (cm^{-1})
 T_x = Gradiente externo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$).
 J_h = Correlación de transferencia de calor.
 R_t = Tiempo de retención.
 TEMP1 = Temperatura de la columna ($^{\circ}\text{C}$).
 TIME1 = Tiempo del cromatograma (min).
 INJ TEMP = Temperatura de inyección ($^{\circ}\text{C}$).
 FID TEMP = Temperatura del detector de ionización de flama ($^{\circ}\text{C}$).
 TCD TEMP = Temperatura del detector de conductividad térmica ($^{\circ}\text{C}$).
 CHT SPD = Velocidad de la carta (cm/min).
 ATTN 2 = Atenuación usada (16).
 TCD SGNL = Polaridad de la columna.
 SLPS SENS = Sensibilidad de la pendiente.
 AREA REJ = Discriminador del área.
 FLOW A = Flujo en la columna A (ml/min).
 FLOW B = Flujo en la columna B (ml/min).
 Aco_2 = Area del bióxido de carbono del cromatograma.
 FRco_2 = Factor de respuesta del bióxido de carbono (en mol).
 Fre = Factor de respuesta del etileno (en mol).
 Ae° = Area de etileno alimentado.
 Ae = Area del etileno reaccionado.

A_m = Area metálica (m^2/gAg)

ρ_m = densidad de sitios/ m^2

$r_{CO_2}^*$ = tasa específica de reacción para CO_2 ($gmol/m^2Ag-hr$)

r_{oe}^* = tasa específica de reacción para O.E. ($gmol/m^2Ag-hr$)

Pr = Número de Prandtl (adimensional)

BIBLIOGRAFIA.

1. Anderson, R., Dawson, P.: "Experimental Methods in Catalytic Research". Vol. II. Academic Press (1976).
2. Andrianora, T.I., Todes, O.M.: "Kinetics of the catalytic oxidation of ethylene over silver". J. Phys. Chem. (USSR) 30, 552-31 (1956).
3. Belgian Patent 875, 110 (Julio 16, 1979) to suntech, Inc.
4. Boreskov, G.K., Vasilevich, L.A., Gur'yanova, R.N., Kernerman, V. Sh. Slin'ko, M.G., Filipoka, A.G., y Chesnokov, B.B., Kinetika Kataliz 3, 214 (1962).
5. Campbell, A.N. y Smith, N.O. "Phase Rule", Dover, - (1970).
6. Carberry, J., Kuczynski, G y Martínez, E.: "On the influence of Y Irradiation upon catalytic selectivity". J. Catálisis 26, 247 (1972)
7. Carberry, J., Kuczynski, G., Martínez, E., y Susc, A. Nature (Physical Science) 235, 59 (1972).
8. Cordero, L., Comunicación Personal, diciembre (1980).
9. Cullity, B.D.: "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley (1959).
10. Contreras, L.J., Comunicación Personal, agosto (1981).

- 11 Czanderna, A.W.: "The effect of cyclic oxygen adsorption and reduction on a silver surface". J. of Phys. Chem. 70, 2120 (1966).
- 12 Czanderna, A.W.: "The adsorption of oxygen on silver" J. of Phys. Chem. 68, 2765 (1964).
- 13 Domínguez, J.M., Comunicación Personal, agosto (1981)
- 14 Flank, W. y Beachell, H.C.: "The geometric factor in the ethylene oxidation over gold-silver alloy catalyst" J. of Catalyst. 8 , 316-325, (1967).
- 15 Forzatti, P., Martínez, E., Kuczynski, G.C. y Carberry J.J.: Influence of irradiation upon catalyst activity. II. The role of Ca in the Ag catalyzed oxidation of ethylene" J. Cat. 29, 1969 (1973).
- 16 Imre, L., Ber Bunsenger. Phys. Chem 74, 316 (1970).
- 17 Kanoh, H., Nishimura, T. y Ayame, A.: "Supported silver catalyst for the ox. of ethylene, the effects of the treatment of Aluminas Cat Sup." J. Cat. 57, 372 (1979).
- 18 Kenson, R.B. y Lapkin, M. J. Phys. Chem. 74, 149 (1970).
- 19 Kholyarenko M., Ya. Rubanik, and Chernokhina, N.A. Determination of the surface area of silver deposited on a carrier by chemisorption". Kinetika i Katalit, 5, 505 (1964).

- 20 Kilty, P y Sachtler, W.: " Identification of oxygen complexes adsorbed on silver and their function in the catalytic oxidation of ethylene". Paper 64, Sixth Int. Cong. on Catalysis. Miami, USA. agosto (1972).
- 21 Kilty, P. y Sachtler, W.: "The mechanism of the selective oxidation of ethylene to ethylene oxide ". Cat. Rev. Sci -Eng. 10 (1), 1-16, (1974).
- 22 Klugherz, P.A. y Harriott, P.: " The Kinetics of ethylene oxidation on a supported silver catalyst". Trabajo no publicado.
- 23 Kurilenki, A.I., Kul'kova, N.V., Baranova, L.P. y Temkin, M.I. :Kinetica y Kataliz" 3 , 208 (1962).
- 24 Martínez, E.N., Tesis Doctoral, Universidad de Notre Dame, USA (1972).
- 25 Martínez, E.N., Comunicación Personal. Enero (1981).
- 26 Montiel, R. Comunicación Personal. Diciembre(1980).
- 27 Moss, R.L. y Thomas, D.H.: " The oxidation of ethylene over evaporated palladium-silver alloy films". J. of Catalyst 8 , 151 (1967).
- 28 Orzechowsky, A., y Mac Cormack, K.E. " The silver catalyzed oxidation of ethylene". Parte I. Slow processes on the catalyst surface. Can. J. Chem. 32 388 (1954).
- 29 Orzechowsky, A., y Mac Cormack, K.E.: The silver catalysed oxidation of Rthylene, Parte II. Kinetics of C₂H₄ oxidation". Can. J. Chem.32, 415 (1954).

- 30 Orzechowsky, A., y Mac Cormack, K.E.: "The silver - catalyzed oxidation of ethylene. Parte III. Kinetics of ethylene oxide oxidation". Cam. J. Chem. 32, 432, (1954).
- 31 Ostrovskii, V., Kul'Kova, N., Lopatin, V., y Temkin, M.: "The modifying action of additives to the ethylene oxidation catalyst". Kinetika i Kataliz. Vol. 3 No. 2, 189-193 (1963).
- 32 Scholten, J.J., Komvalinka, J.A. and Beekman. "Reaction of nitrous oxide and oxygen with silver surfaces and application to the determination of free-silver surface areas of catalyst". J. of Cat. 28, 209-220 (1973).
- 33 Shen-Wu-Wan, : " Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide" Eng. & Proc. Dev. 45 , 234 (1953).
- 34 Smeltzer, W.W., Tollefson, E.L., and Cambron, A., Can J. Chem. 34, 1046 (1956).
- 35 Smith, J.M. : Ingeniería de la Cinética Química, 2a. Edición. CECSA, (1977).
- 36 Twigg, G.H.: " The catalytic oxidation of ethylene". Parte I, II, III, Trans. Faraday, Soc. 42 , 284 (1946).
- 37 U.S. Patent. 4, 156, 783 (mayo 29, 1979) to Suntech Inc.
- 38 Vasilevich, L., Boreskov, G., Gur'yanova, N., Ryzhak, I., Filippova, A. y Frolkina, I. " Study of catalyst of the oxidation of ethylene to ethylene oxide." Kinetika i Kataliz, Vol. 7 No.3, 525-528, (1966).

- 39 Verykios, X.E., Stein, P.F., and Coughlin, R.N.:
 " Influence of metal crystallite size and morphology
 on selectivity and activity of Eto catalyzed by
 supported silver". J. of Cat. 66 , 368 (1980).

- 40 Verykios, X.E., Stein F.P., and Coughlin, R.W., Catal.
 Rev. Sci. Eng.22 (2), 197 (1980).

- 41 Voge, H.H., y Atkins, L.T., Unpublished work. Shell
 Dev. Co. (1952).

APENDICES.

APENDICE " A "
CALIBRACION DE LOS MANOMETROS.

FIGURA A1.- Calibración del Medidor de Flujo de etileno.

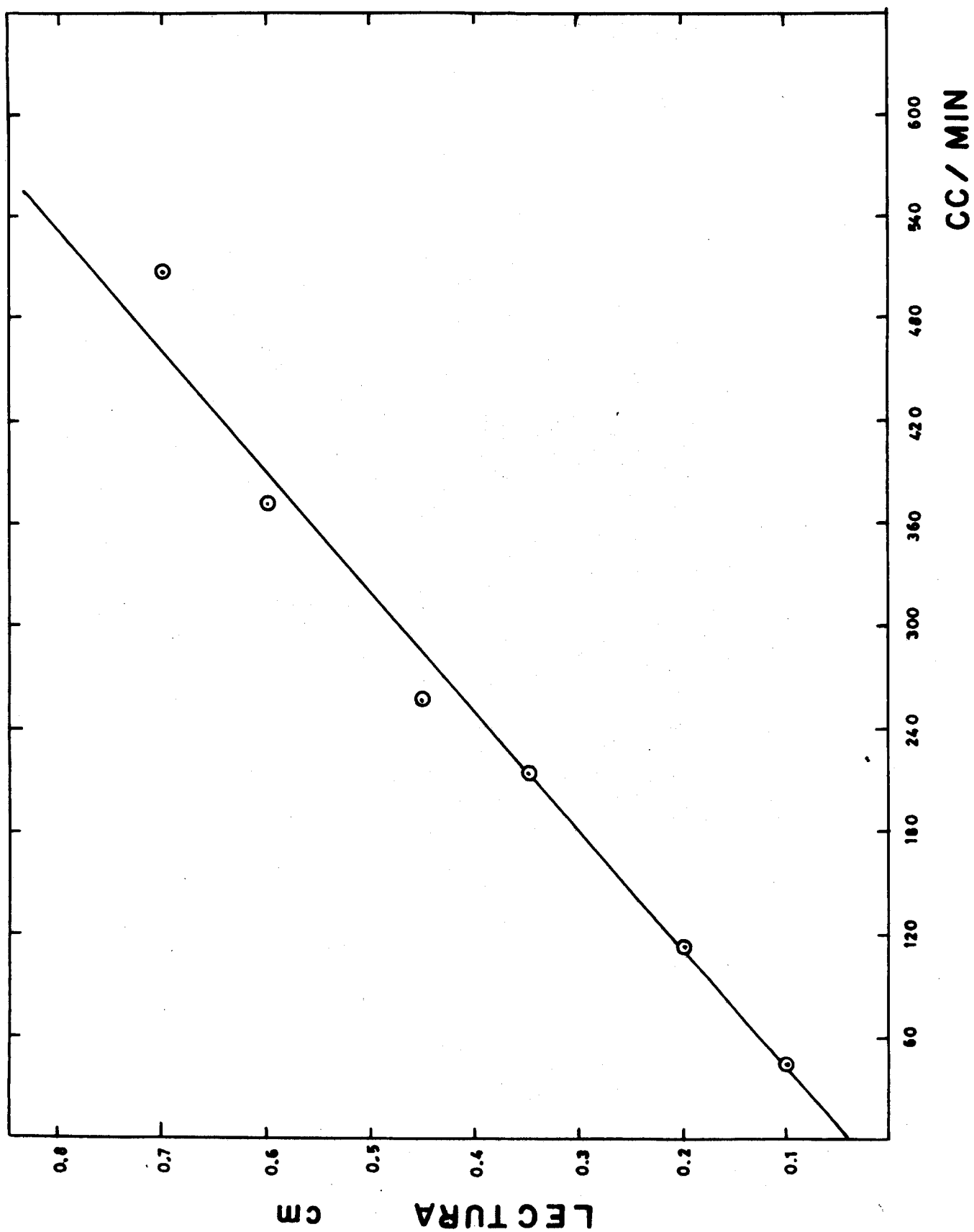
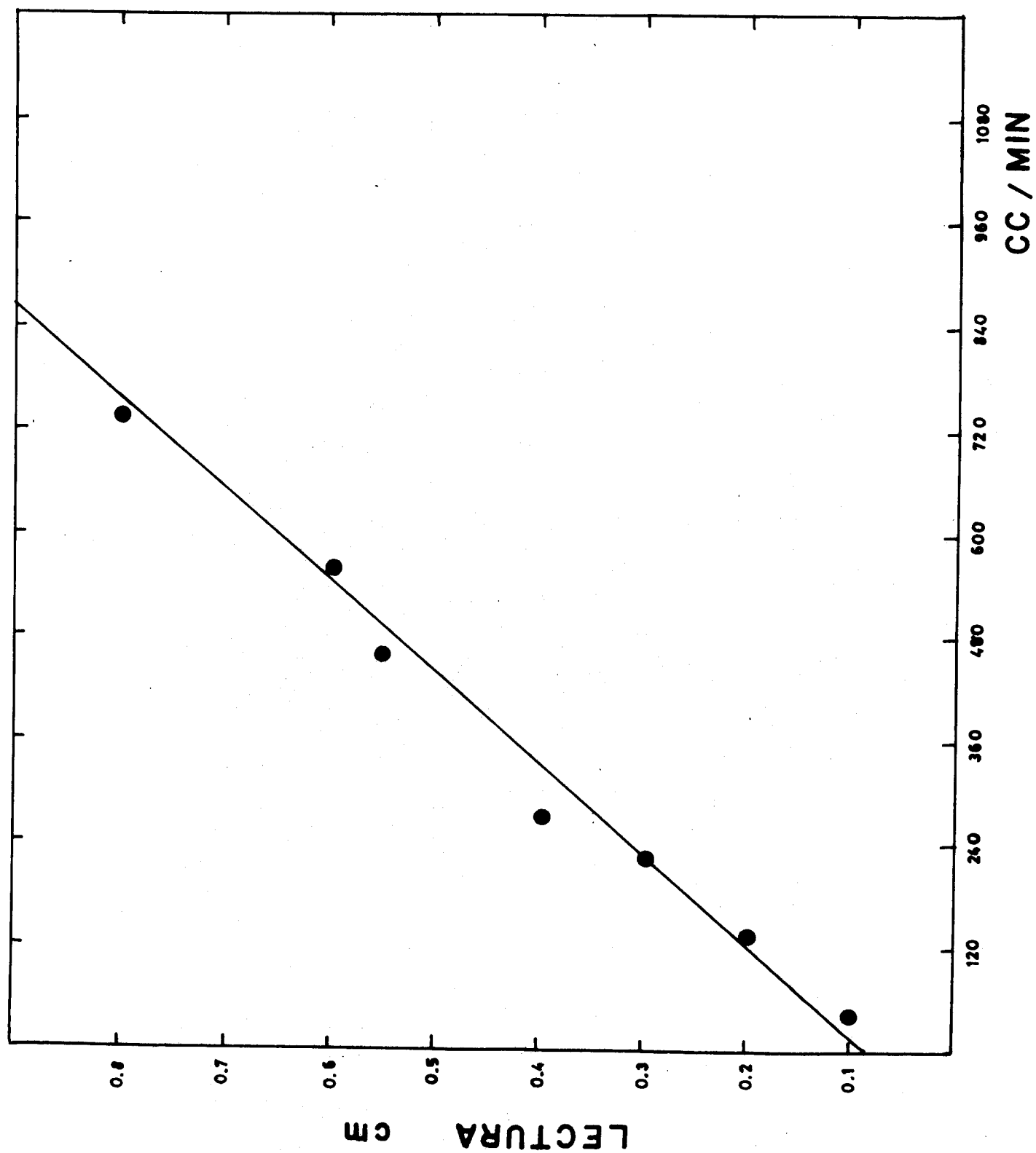


FIGURA A2.- Calibración del medidor de flujo de oxígeno.



APENDICE " B "

CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.

El uso de adsorción de gases y/o técnicas para medir al área superficial, la distribución del volumen de poro, etc, se ha visto contribuido ampliamente su estudio y su uso en los últimos años.

En la presente investigación, se utilizó para caracterizar las propiedades del soporte y de los catalizadores el equipo Digisorb 2500 de Micromeritics, se realizó para complementar los resultados de caracterización por Rayos X, en el Instituto de Química de la Universidad Autónoma de México - bajo la dirección del Ing. Luis Cordero (8).

El principio de funcionamiento es el siguiente: Se determina volumétricamente la cantidad de gas presente (N_2) en el aparato, a una presión estable, en equilibrio con la cantidad adsorbida. La cantidad absorbida es la diferencia entre la cantidad de gas total introducida en el aparato y la cantidad presente en la fase gaseosa en un momento dado (Fig. B1).

Para obtener una isoterma, la cantidad total de gas se va incrementando por medio de la introducción de adsorbato en un volumen conocido, aislado momentáneamente en la celda de adsorción (Fig. B2).

Con la técnica anteriormente expuesta se han llevado a cabo experimentos para determinar las isotermas de adsorción (en la Figura B1 se muestra un ejemplo), el cálculo del área superficial, el volumen adsorbido, el diámetro promedio de poro, ... El resumen de tales experiencias se encuentra en la Tabla B1.

FIGURA B 1
DIAGRAMA DEL APARATO VOLUMETRICO DE ADSORCION.

FIGURA B1

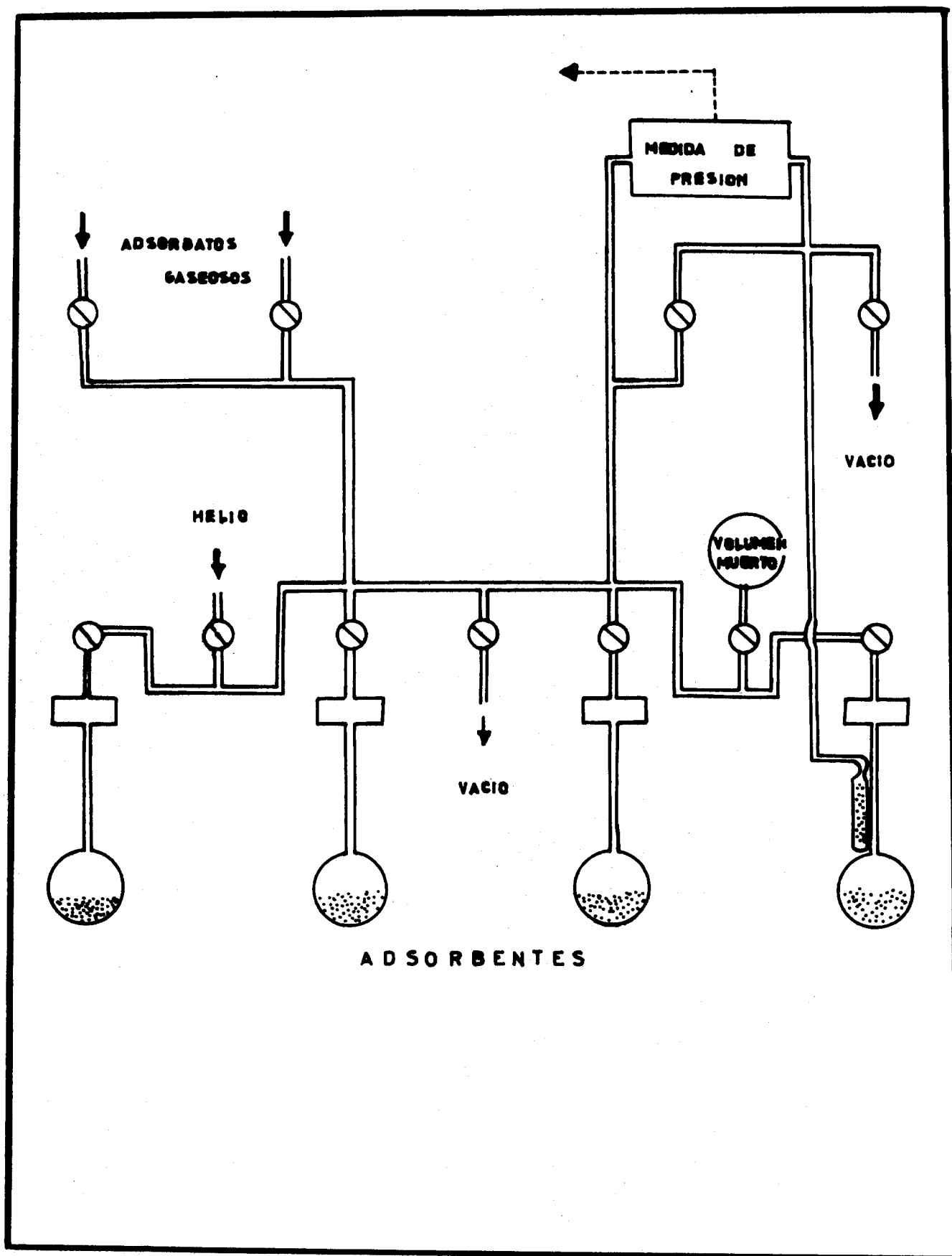


TABLA B 1

PROPIEDADES DEL SOPORTE Y DE LOS CATALIZADORES POR ADSORCION DE N₂.

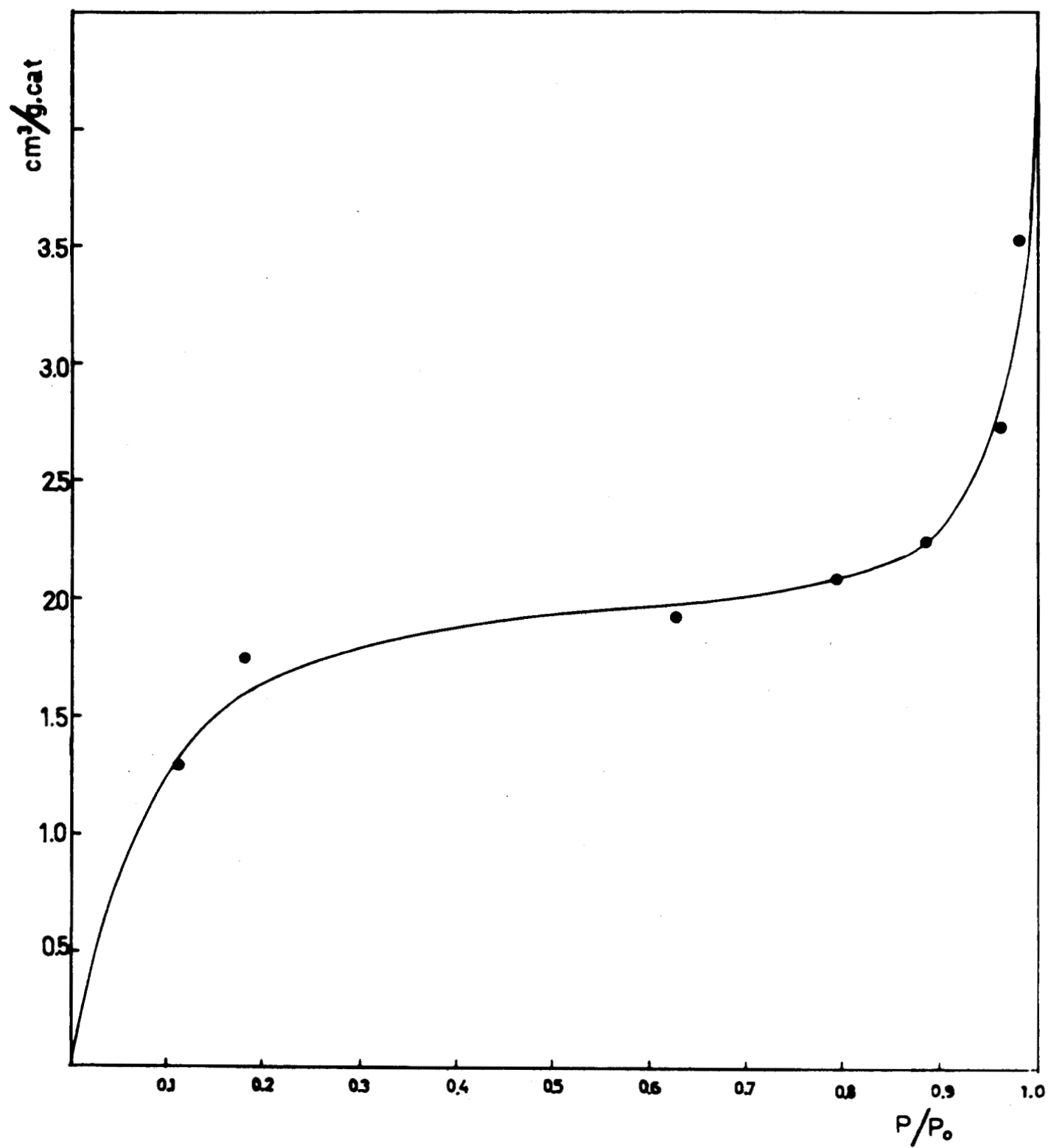
SOPORTE	% Ag	% Atómi Co Au	Muestra peso(gr)	Area Sup. (m ² /g)	Diámetro prome- dio de poro A	Volumen ₃ de poro(cm ³ /g)
A α-Al ₂ O ₃	---	---	0.2101	6.8373	550	1.46x10 ⁻⁴
					475	1.49x10 ⁻⁴
					425	2.33x10 ⁻⁴
					375	3.46x10 ⁻⁴
					325	3.46x10 ⁻⁴
					250	.40x10 ⁻⁴
					230	1.68x10 ⁻⁴
					210	.59x10 ⁻⁴
B α-Al ₂ O ₃	3.11	---	0.2254	3.2569	550	.52x10 ⁻⁴
					475	.35x10 ⁻⁴
					425	1.47x10 ⁻⁴
					375	6.04x10 ⁻⁴
					325	4.33x10 ⁻⁴
C α-Al ₂ O ₃	4.45	1.0	0.1792	7.4731	550	7.19x10 ⁻⁴
					475	2.80x10 ⁻⁴
					425	1.45x10 ⁻⁴
					230	1.06x10 ⁻⁴
D α-Al ₂ O ₃	1.097	1.0	0.1927	9.1805	550	4.32x10 ⁻⁴
					475	1.63x10 ⁻⁴
					425	1.90x10 ⁻⁴
					375	2.25x10 ⁻⁴
					325	.43x10 ⁻⁴
					225	5.21x10 ⁻⁴
E α-Al ₂ O ₃	2.58	10.0	0.2175	6.1660	550	19.5 x10 ⁻⁴
					475	8.45x10 ⁻⁴
					425	9.18x10 ⁻⁴
					375	7.43x10 ⁻⁴
					325	9.71x10 ⁻⁴
					290	3.00x10 ⁻⁴
					270	3.70x10 ⁻⁴
					250	3.81x10 ⁻⁴
					230	4.55x10 ⁻⁴

FIGURA B 2

ISOTERMA DE ADSORCION PARA EL CATALIZADOR

(1.097 % pAg - 1.0 % Atómico Au)

FIGURA B2



Se ha encontrado que el área superficial de los catalizadores oscila entre 6.16 y 9.18 m²/g lo cual es congruente - pues era de esperarse un área superficial baja para este so porte de α -Al₂O₃.

Tal vez la experiencia mejor sea la determinación del diá - metro promedio de poro, ya que ésta nos asegura que los po - ros mayores (entre 550 y 425 Å) permanecen sin alterarse en los catalizadores, el contenido de oro y su variación en los catalizadores preparados, posiblemente se encuentre re - lacionado con la distribución de poros más pequeños, aunque este contenido sea bajo en general. Se propone que para - verificar esto último se programen una serie de catalizado - res con un contenido mayor de oro, se caractericen por la - técnica antes mencionada y se corroboren los resultados con difracción de Rayos X.

Por último, la experiencia nos indica que el contenido en - peso del catalizador no exceda el límite de 0.25 gramos pa - ra que las variaciones de los resultados no sean atribui - bles a este factor.

APENDICE " C "
DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X.

FUNDAMENTO:

La difracción de Rayos X es una prueba para la investiga -
ción de la estructura cristalina. Esta técnica fue descu -
bierta en 1912 por Laue's, como primer caso fue usada sola -
mente para la determinación de la estructura cristalina, -
más tarde sin embargo, se le han encontrado otros usos y en
la actualidad el método es aplicado en la solución de diver -
sos problemas tales como análisis químico, el estudio de -
las fases de equilibrio y la medida de los tamaños de las -
partículas, la determinación de la orientación de un cris -
tal o el ensamblado de una red policristalina.

Como se señaló, la técnica es bastante versátil, para nues -
tro caso fue posible realizarla en el laboratorio de Políme -
ro de la U.A.M. Iztapalapa, bajo la dirección del Físico -
Raúl Montiel (26). Primeramente se caracterizó difractográ -
ficamente el soporte de α alúmina, los catalizadores de pla -
ta preparados al igual que los catalizadores de plata-oro.
Los experimentos se realizaron en 2 grupos: a) con catali -
zadores frescos (antes de usarlos en la cinética) y b) con
catalizadores usados (después de usarlos en la cinética).

APENDICE " D "
EJEMPLO DE CALCULOS.

Ejemplo de cálculo con alimentación constante.

Catalizador 1.54 % pAg

Peso de catalizador 0.6446 grs.

Flujos: 450 ml/min O_2 y 10 ml/min C_2H_4

Datos primarios:

Para poder correlacionarse los datos del análisis cromatográfico realizados, primero se muestrea la alimentación con flujos constantes, encontrándose:

TR	AREA	AREA x F.R.	moles
0.73	1326000	$1326000 \times 0.025 = 33200.0$	0.9335
1.75	110900	$110900 \times 0.020893 = 2360.9$	0.0664

Conociéndose de esta forma la alimentación, se procede a -
realizar las determinaciones cinéticas entre 210 y 310°C -
para este catalizador, encontrándose:

T=210°C	TR	AREA	AREA x FR	moles	No reac ción
	0.77	1326000	33150.00	0.9346	
	1.79	110900	2317.03	0.0654	
T=230°C	0.73	1325000	33125.00	0.9356	
	1.22	984	20.46	0.0005	
	1.75	108100	2258.53	0.0638	

T=250°C	0.77	1326000	33150.00	0.9370
	1.27	1458	30.32	0.0008
	1.80	105200	2197.94	0.0621
T=270°C *	0.77	1325000	33125.00	0.9373
	1.27	1893	39.36	0.0011
	1.80	104000	2172.87	0.0615
T=310°C	0.77	1297000	32425.00	0.9381
	1.27	4107	85.40	0.0024
	1.80	98220	2052.11	0.0594

* Las condiciones de operación del cromatógrafo y el cromatograma correspondiente a esta temperatura se encuentran en la Figura D1.

Datos Derivados:

Los datos que a continuación se presentarán serán de tres - tipos:

- a) Evaluación de las conversiones a óxido de etileno, bióxido de carbono y etileno, b) Determinación de las tasas de reacción del etileno, de producción del bióxido de carbono y de producción del óxido de etileno, c) Evaluación del gradiente externo de temperatura.

$$T = 290^{\circ}\text{C}$$

$$X_e = 1 - \frac{A_e}{A_{e^{\circ}}} = 1 - \frac{101000}{111800} = 0.0966$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2} \frac{A_{\text{CO}_2} F_{\text{CO}_2}}{A_{e^{\circ}} F_{\text{Re}}} = \frac{1}{2} \times \frac{64.67}{2360.9} = 0.01369$$

$$X_{\text{O}_2} = X_e - X_{\text{CO}_2} = 0.0966 - 0.01369 = 0.0829$$

$$\rho_{\text{O}_2} = 0.01854 \frac{\text{gmol}}{\text{lt}} \times \frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ cm}^3} = 1.85 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3}$$

$$C_{p\text{O}_2} = 7.129 + 0.1407 \times 10^{-2} (290) - \frac{0.179 \times 10^{-2}}{(290) 0.5} = 7555 \frac{\text{Cal}}{\text{gmol}^{\circ}\text{C}}$$

$$U_o = \frac{460 \text{ cm}^3/\text{min}}{0.78539 \text{ cm}^2} = 585.69 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$$

$$U_s = \frac{U_o}{e} = \frac{585.69}{0.4} = 1464.24 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$$

$$G = U_o \rho_{\text{O}_2} = 585.61 \frac{\text{cm}}{\text{min}} \times 1.85 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3} \times 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} =$$

$$5.778 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2\text{-seg}}$$

$$Re = \frac{d_p \rho u}{\mu} = \frac{0.3175 \text{ cm} \times 5.778 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ seg}}{2.9 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm seg}}} = 6.32$$

$$Pr = \frac{C_{pu}}{K} = \frac{7555 \text{ cal/gmol}^{\circ}\text{C} \times 2.9 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm seg}} \times 3600 \frac{\text{seg}}{\text{hr}} \times 100}{27.51 \frac{\text{cal}}{\text{hr m}^{\circ}\text{C}}}$$

$$\frac{\text{cm/ln} \times 1/32 \text{ g/mol}}{27.51} = 0.896$$

K se determinó de $Tr = 1.768$ y $Pr = 0.020$, siendo $K = 27.51 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr m}^{\circ}\text{C}}$

$$J_n = \frac{h}{C_p G} (Pr)^{2/3}$$

De la figura 10-2 del Smith

$$J_n = 1.0$$

$$h = J_n C_p G (Pr)^{-2/3}$$

$$h = 1.0 \times 7.555 \frac{\text{Cal}}{\text{gmol}^\circ\text{C}} \times 5.778 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ seg}} \times \frac{1 \text{ gmol}}{32 \text{ g}} \times (0.896)^{-2/3} = h = 1.467 \times 10^{-3} \frac{\text{Cal}}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$$

Estimación del gradiente externo

$$h_a (\Delta T_x) = \sqrt{1} (\Delta H_1) + \sqrt{2} (-\Delta H_2)$$

$$T_x = \frac{9.78 \times 10^{-3} (68100) + 8.18 \times 10^{-3} (316000)}{1.467 \times 10^{-3} \times 18.89} \frac{\text{Cal}}{\text{gcat hr}} \times 1.25 \frac{\text{gcat}}{\text{cm}^3} \times \frac{\text{Cal}}{\text{cm}^3 \text{ seg}}$$

$$\frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ seg}} \quad \Delta T_x = 14.54^\circ\text{C}.$$

Como puede verse, existe un gradiente térmico, el cual afecta las mediciones para valores de tasa de reacción elevada, i.e. a las temperaturas más altas y para los catalizadores con mayor contenido de plata. En algunos casos, también puede explicar los valores de energía de activación relativamente bajos, que se obtuvieron.

A continuación incluimos otro cálculo del gradiente térmico para condiciones menos severas a temperatura de 230°C .

$$\dot{V}_{O_2} = 0.02075 \frac{\text{gmol}}{\text{lt}} \times \frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ cm}^3} = 2.075 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3}$$

$$C_{pO_2} = 7.129 + 0.1407 \times 10^{-2} (230) - \frac{0.179 \times 10^{-2}}{(230)^{0.5}} = 7.4523 \frac{\text{Cal}}{\text{gmol}^\circ\text{C}}$$

$$U_o = \frac{460 \text{ cm}^3/\text{min}}{0.78539 \text{ cm}^2} = 585.69 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$$

$$U_s = \frac{U_o}{e} = \frac{585.69}{0.4} = 1464.24 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$$

$$G = U_o \dot{V}_{O_2} = 585.69 \frac{\text{cm}}{\text{min}} \times 2.075 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3} \times 32 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} =$$

$$.48 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$$

$$Re = \frac{d_p G}{\mu} = \frac{0.3175 \text{ cm} \times 6.48 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ seg}}}{2.9 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm seg}}} = 7.096$$

$$Pr = \frac{C_{pu}}{K} = \frac{7.452 \frac{\text{Cal}}{\text{gmol}^\circ\text{C}} \times 2.9 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm seg}} \times \frac{3600 \text{ seg}}{1 \text{ hr}}}{500 \frac{\text{Cal}}{\text{hr m}^\circ\text{C}}}$$

$$\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \times \frac{1 \text{ gmol}}{32 \text{ g}} = 0.683$$

K se determina de $Tr = 1.768$ y $Pr = 0.020$, siendo $K = 27.51 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr m}^\circ\text{C}}$

Si $J_h = \frac{h}{C_p G} (Pr)^{2/3}$

De la figura 10-2 del Smith

$$J_h = 1.0$$

$$h = J_h C_p G (Pr)^{-2/3}$$

$$h = 1.0 \times 7.452 \frac{\text{Cal}}{\text{gmol}^\circ\text{C}} \times 6.48 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ seg}} \times \frac{1 \text{ gmol}}{32 \text{ g}} \times$$

$$(0.883)^{-2/3} \quad h = 1.638 \times 10^{-3} \frac{\text{Cal}}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$$

Estimación del gradiente externo:

$$h_a (\Delta T_x) = \dot{V}_1 (-\Delta H_1) + \dot{V}_2 (-\Delta H_2)$$

$$T_x = \frac{3.39 \times 10^{-3} (68100) + 2.58 \times 10^{-3} (316000)}{1.638 \times 10^{-3} \times 18.89} \frac{\frac{\text{Cal}}{\text{gcat hr}}}{\frac{\text{Cal}}{\text{cm}^3 \text{ seg}}} \times$$

$$1.25 \frac{\text{gcat}}{\text{cm}^3} \times \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ seg}} \quad \Delta T_x = 11.73^\circ\text{C}.$$

TABLA 2

Catalizador Industrial de plata
 Peso del cat.- 1.1427 g.
 Flujo 492 ml/min.

T(°C)	$1/T \times 10^3$ (°K)	$Ce^\circ \times 10^3$	$Ce \times 10^3$	Xe	X _{CO₂}	X _{oe}	$\frac{1}{K_e} \times 10^3$ *	$\frac{1}{K_{CO_2}} \times 10^3$ *	$\frac{1}{K_{oe}} \times 10^3$ *
210	2.07	—	—	—	—	—			
230	1.98	3.592	3.450	0.0458	0.0173	0.0285	5.508	1.04	3.42
250	1.91	3.318	3.049	0.0288	0.0198	0.0090	3.46	1.19	1.08
270	1.84	2.941	2.638	0.1413	0.0875	0.0538	16.99	5.26	6.47
290	1.77	2.557	2.234	0.1803	0.1417	0.0386	21.68	8.52	4.64
310	1.71	2.159	1.686	0.3003	0.2189	0.0814	36.11	26.32	9.78

* $\frac{\text{gmol}}{\text{gcat-hr}}$

TABLA 3

Catalizador Industrial de plata
 Peso del cat.= 1.1427 g.
 Flujo 825 ml/min.

T(°C)	$1/T \times 10^3$ (°K)	$Ce^\circ \times 10^3$	$Ce \times 10^3$	Xe	X _{CO₂}	X _{oe}
210	2.07	—	—	—	—	—
230	1.98	1.984	1.893	0.1426	0.0504	0.0922
250	1.91	1.597	1.322	0.2980	0.1127	0.1853
270	1.84	1.273	0.9714	0.4885	0.1816	0.3069
290	1.77	0.9404	0.5025	0.7211	0.2993	0.4218

TABLA 4

Catalizador Industrial de plata
 peso del cat.= 1.1427 g
 Flujo 735 ml/min

T(°C)	$1/T \times 10^3$ (°K)	$Ce^\circ \times 10^3$	$Ce \times 10^3$	Xe	X _{CO₂}	X _{oe}	$\frac{1}{K_e}$ $\times 10^{2*}$	$\frac{1}{K_{e_2}}$ $\times 10^{3*}$	$\frac{1}{K_e}$ $\times 10^{2*}$
230	1.98	7.867	5.833	0.0856	0.0321	0.0535	3.892	7.313	2.429
250	1.91	6.946	5.848	0.0387	0.0122	0.0265	1.759	2.779	1.204
270	1.84	7.065	6.2660	0.0492	0.0163	0.0329	2.240	3.720	1.980
290	1.77	8.807	8.1980	0.1178	0.0686	0.0492	5.354	15.6	2.324

* $\frac{\text{gmol}}{\text{gcat-hr}}$

TABLA 5

Catalizador Industrial de plata
 peso del cat.= 1.1427 g
 Flujo 639 ml/ml

T(°C)	$1/T \times 10^3$ (°K)	$Ce^\circ \times 10^3$	$Ce \times 10^3$	X_e	X_{CO_2}	X_{O_2}	$\frac{1/r_e}{\times 10^2}$ *	$\frac{1/r_{CO_2}}{\times 10^3}$ *	$\frac{1/r_{O_2}}{\times 10^2}$ *
230	1.98	3.539	3.413	0.0690	0.0057	0.0633	1.878	0.775	1.722
250	1.91	3.283	3.017	0.1220	0.0142	0.1078	3.322	1.939	2.934
270	1.84	2.906	2.836	0.1453	0.0181	0.1272	3.957	2.466	3.464
290	1.77	2.735	2.625	0.1893	0.0962	0.0931	5.154	13.092	3.845

* $\frac{\text{cmol}}{\text{gcat-hr.}}$

TABLA 6

Catalizador 1.54 % pAg
 Peso del cat.= 0.6448 g
 Flujo 340 ml/min

T (°C)	$1/T \times 10^3$ (°K)	$Ce^\circ \times 10^3$	$Ce \times 10^3$	Xe	X _{CO₂}	X _{oe}	$1/\bar{r}_e$ $\times 10^3^*$	$1/\bar{r}_{CO_2}$ $\times 10^3^*$	$1/\bar{r}_{oe}$ $\times 10^3^*$
210	2.07	1.561	1.554	0.0065	0.0035	0.0031	0.6923	0.1824	0.365
230	1.98	1.496	1.459	0.0344	0.0057	0.0287	3.596	0.2971	2.992
250	1.91	1.406	1.369	0.0454	0.0092	0.0362	4.733	0.4796	3.789
270	1.84	1.321	1.296	0.0814	0.0188	0.0626	8.487	0.980	6.516
290	1.77	1.264	1.221	0.0872	0.0275	0.0597	9.09	1.43	7.57

* $\frac{\text{gmol}}{\text{gcat-hr}}$

TABLA 7

Catalizador 1.54 % pAg
 Peso del cat.= 0.6448 g
 Flujo 460 ml/min

T(°C)	$1/T \times 10^3$ (°K)	$Ce^\circ \times 10^3$	$Ce \times 10^3$	Xe	X _{CO₂}	X _{oe}	$\frac{1/r_e}{\times 10^3}$ *	$\frac{1/r_{oe}}{\times 10^3}$ *	$\frac{1/r_{oe}}{\times 10^3}$ *
210	2.07	1.676	1.651	0.0080	0	0.0080	0.9519	---	0.9519
230	1.98	1.585	1.546	0.0331	0.0043	0.0288	3.913	0.258	3.396
250	1.91	1.487	1.448	0.0590	0.0065	0.0525	6.980	0.383	6.21
270	1.84	1.394	1.381	0.0697	0.0084	0.0613	8.249	0.496	7.25
290	1.77	1.381	1.319	0.0966	0.0138	0.0828	11.423	0.818	9.78
310	1.71	1.319	1.242	0.1214	0.0183	0.1031	14.36	1.080	12.20

* $\frac{\text{gmol}}{\text{gcat-hr}}$

TABLA 8

Catalizador 4.45 % pAg - 1% Atómico Au
 Peso del cat.= 1.0012 g
 Flujo 265ml/min.

T(°C)	$1/T \times 10^3$ (°K)	$Ce^\circ \times 10^3$	$Cex10^3$	Xe	X_{CO_2}	Xoe	$\frac{I}{I_e}$ $\times 10^3^*$	$\frac{I}{I_{CO_2}}$ $\times 10^4^*$	$\frac{I}{I_{O_2}}$ $\times 10^3^*$
210	2.07	2.225	2.186	0.0706	—	0.0706	4.202	—	4.202
230	1.98	2.267	2.199	0.0763	—	-0.0763	4.536	—	4.536
250	1.91	2.180	2.107	0.0884	—	0.0884	5.260	—	5.260
270	1.84	2.030	1.805	0.1501	0.0022	0.1479	8.936	6.611	8.804
290	1.77	1.741	1.724	0.1615	0.0062	0.1553	9.612	18.32	9.245

* $\frac{gmol}{gcat-hr}$

TABLA 9

Catalizador 3.11 % pAg
 Peso del cat.= 0.6106 g
 Variaciones de flujo alimentado.

T (°C)	Ce°x 10 ³ (gmol/lit)	Xe	Xco ₂	Xoe	$\frac{1}{\bar{f}_e}$ x10 ^{3*}	$\frac{1}{\bar{f}_{co_2}}$ x10 ^{4*}	$\frac{1}{\bar{f}_{oe}}$ x10 ^{3*}
230	1.765						
	2.516	0.00592	0.00236	0.00356	1.399	2.828	1.116
	8.777	0.00842	0.00092	0.0075	7.787	4.254	7.361
250	2.520	0.0085	0.0042	0.0043	2.240	5.45	1.695
	4.409	0.0050	0.0035	0.0027	4.30	8.526	3.336
	7.270	0.0181	0.0022	0.0146	8.828	9.637	7.123
270	2.300	0.0271	0.0084	0.0187	3.935	6.124	2.710
	3.948	0.0350	0.0204	0.0146	9.766	22.25	7.541
	7.265	0.0108	0.0049	0.0059	15.770	46.02	11.170
290	2.226	0.0365	0.0019	0.0272	9.153	128.9	6.842
	4.306	0.0378	0.0104	0.0274	19.40	354.9	14.030
	6.795	0.0475	0.0081	0.0393	41.43	536.9	34.340

* $\frac{\text{gmol}}{\text{gcat-hr}}$

TABLA 10

Catalizador 4.45 % pAg - 1.0 % atómico Au.
 Peso del cat.= 0.5689 g
 Variaciones de flujo alimentado.

T (°C)	Ce°X10 ³ (gmol/lit)	Xe	Xco ₂	Xoe	$\frac{I}{I_e}$ x10 ^{3*}	$\frac{I}{I_{co_2}}$ x10 ^{4*}	$\frac{I}{I_{oe}}$ x10 ^{3*}
250	3.147	0.0144	—	0.0144	5.234	—	5.234
	7.320	0.0032	0.0002	0.0031	2.970	1.142	2.833
270	3.11	0.0196	0.0016	0.0179	7.384	3.103	6.763
	5.36	0.0118	0.0022	0.0096	8.180	7.621	6.656
290	2.122	0.0132	0.0016	0.0115	10.05	11.70	8.88
	5.718	0.0236	0.0029	0.0206	63.59	3.95	56.68
310	2.04	0.0542	0.0003	0.0538	12.11	4.02	12.03
	6.23	0.0116	0.0026	0.0090	8.72	32.48	6.78
	6.19	0.0119	0.0029	0.0089	8.92	52.50	2.97

* $\frac{\text{gmol}}{\text{gcat-hr}}$

FIGURA D1

CROMATOGRAMA EXPERIMENTAL

CATALIZADOR INDUSTRIAL DE PLATA

$T = 290^{\circ} \text{ C}$

TEMPI 100 100
 TIME1 0.0
 INJ TEMP 150
 FID TEMP 160
 TCD TEMP 150
 OVEN MAX 400
 CHT SPD 1.00
 RTN 2t 4
 TCD SCNL -8
 SLP SENS 1.00
 AREA REJ 1
 FLOW R 20
 FLOW B 20
 OPTN 0
 TIME1 15 0

VAL/EXT 1 0
 SEF03

1.26
 2.52
 3.52

13.04

AREA %
 hp 5830H

RT	AREA	AREA %
0.03	194	0.023
1.26	664000	79.669
1.55	4298	0.516
1.94	909	0.109
2.89	36210	4.345
3.52	78120	9.373
13.04	49720	5.966

XF: 1.0000 E+ 0

FIGURA D 2
CROMATOGRAMA EXPERIMENTAL
CATALIZADOR 3.11% pAg
T = 290° C

TEMP1 1 0 0 0
 TIME1 2 0 0
 INJ TEMP 1 5 0 0
 FID TEMP 1 6 0 0
 TCD TEMP 1 5 0 0
 CHT SPD 1 0
 ATTN 2 4 0
 TCD SGNL - 8 0
 SLP SENS 1 0
 AREA REJ 1 0
 A 22

VLV/EXT 1 0
 CHSTARD 1 0

0.78
 1.27
 1.81
 CHT SPD . 2 5 0

hp 5830A
 AREA %

RT	AREA	AREA %
0.78	1328000	92.747
1.27	2859	0.200
1.81	101000	7.054

XF: 1.0000 E+ 0

APENDICE " E "

PREPARACION DE SOLUCIONES

Para los catalizadores de plata:

a) Ejemplo de preparación de solución de nitrato de plata.

Se pesan 0.5 grs. de nitrato de plata (AgNO_3), previamente secados a 130°C durante una hora para disolverlos posteriormente en un volumen de 50 ml de agua deionizada.

b) Ejemplo de cálculo para ácido láctico.

Se sabe que: 1 g mol de ácido láctico = 1 g mol de AgNO_3 .

Tal que si se usó 0.5 grs. de nitrato de plata y usando un exceso de 50 % se llega a:

$$\text{g de Ac. Láctico} = \frac{0.5}{0.635 \times M_{\text{AgNO}_3}} \times 1.5$$

Ahora bien, considerando la densidad del ácido láctico - se obtiene los g de ácido láctico, siendo éstos:

$$\text{g de Ac. Láctico} = \frac{0.5}{0.635 \times M_{\text{AgNO}_3}} \times \frac{1.5}{0.85}$$

Para los catalizadores de plata-oro:

a) Ejemplo de la preparación de soluciones de ácido tetracloro-aúrico.

Como se observó el contenido de plata reportado en la -
Tabla 1 es de:

$$3.11 \text{ g de Ag} = \frac{3.11 \text{ g}}{107.87 \frac{\text{g}}{\text{gat}}} = 0.0288 \text{ gat Au} = 5.67 \times 10^{-2} \text{ g Au}$$

Se desea 1 % atómico de Au/Ag, tal que:

$$0.0288 \times \frac{1}{100} = 2.88 \times 10^{-4} \text{ gat Au}$$

Si se considera el factor gravimétrico F como:

$$F = \frac{\text{PA Au}}{\text{PM H Au Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = \frac{196.967}{393.8} = 0.5001$$

Se necesita pesar:

$$W = 5.67 \times 10^{-2} \text{ g Au} \times F.$$

$$W = 5.67 \times 10^{-2} \times 0.5001$$

$$W = 2.835 \times 10^{-2} \text{ g de H Au Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

APENDICE " F "

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES POR QUIMISORCION
DE OXIGENO.

Como se describió anteriormente en la sección correspon -
diente a resultados, éstos se obtuvieron en una Balanza ba
jo el siguiente procedimiento de operación.

1. Se calibra la balanza.
2. Se coloca un gramo de catalizador al cual se le va a -
seguir la técnica que se describe a continuación:
3. Se hace vacío en el sistema hasta alcanzar aproximada -
mente 1×10^{-3} Torr, igualmente se eleva la temperatu -
ra a 200°C .
4. Se reduce la muestra estáticamente, en atmósfera de H_2
a 585 mm Hg.
5. Se hace vacío nuevamente hasta alcanzar 1×10^{-3} Torr
a 200°C , manteniendo las condiciones durante 3 horas.
6. Se introduce Helio con flujo aproximado de 18 Lt/hr.
7. Finalmente se inyectaron pulsos de oxígeno (cada 10 -
minutos) y se comenzó a quimisorber la muestra.

Ejemplo de cálculo para el catalizador 1.097 % WAg - 1 %
at. Au.

i) Se lee el número de unidades de la carta en el regis -
trador en este caso.

$$3.25 \text{ unidades} \times 0.0113 \frac{\text{mg}}{\text{unidad}} = 0.03672 \frac{\text{mgO}_2}{\text{g Cat.}}$$

ii) Se calcula la densidad de sitios, conociéndose que 1 átomo O_2 ocupa $= 9A^\circ = 9 \times 10^{-20} m^2$, resultando

$$\int \text{sitios} = 1.3 \times 10^{19} \frac{\text{sitios}}{m^2}$$

iii) Se calcula el área metálica

$$A_m = \frac{2 \times \# \text{ avogadro}}{PMO_2 \times PM} \times \frac{\frac{mg O_2}{gcat}}{c.c. \times gcat} =$$

$$\frac{2 \times 6.02 \times 10^{23}}{32 \times 1.3 \times 10^{19}} \times \frac{0.03672 \times 10^{-3}}{0.01097 \times 0.99} = 0.79 \frac{m^2}{gAg.}$$

iv) Se calcula el diámetro promedio de cristal

$$d = \frac{6 \times 10^{10}}{9.79 \times 10.5 \times 10^6} = 583.6 \text{ \AA}$$