

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**PREPARACION DE CATALIZADORES PARA LA
OXIDACION DE BENCENO A ANHIDRIDO MALEI-
CO Y CONSTRUCCION DEL EQUIPO EXPERIMEN-
TAL PARA SU EVALUACION.**

Ma. ELENA DE LA CRUZ DIAZ DIAZ

INGENIERO QUIMICO

1 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Las Tesis 1977
BQ M-101 **1018** 107
ECHA _____
PROC _____



QUÍMICA

Agradecemos a nuestro asesor Dr. Jorge Ramirez Solis por su dirección y colaboración, esenciales en la realización de esta obra.

Asimismo al honorable jurado:

Presidente, Prof. Leopoldo Rodriguez Sanchez

Vocal " Enrico Martinez Saenz

Secretario " Jorge Ramirez Solis

1er. Suplente" Gildardo Acosta Ruiz

2o Suplente " Lena Ruiz de Ramirez

agradecemos sinceramente la atención y el tiempo dedicado.

Con gratitud a las siguientes personas e instituciones
quienes gracias a su apoyo lograron impulsarme e hicieron
posible el concluir la carrera.

Mayor Medico Militar Pablo Díaz Bernal

Club de Leones de Toluca Estado de México

Lic. Octavio Senties Gomez

Con profundo agradecimiento a

Benito

Jacoba

Carlos

Manuel

German

Susa

quienes moral y desinteresadamente colaboraron en esta obra.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**PREPARACION DE CATALIZADORES PARA LA
OXIDACION DE BENCENO A ANHIDRIDO MALEI-
CO Y CONSTRUCCION DEL EQUIPO EXPERIMEN-
TAL PARA SU EVALUACION.**

ABEL NAJERA BLANCO

INGENIERO QUIMICO

1 9 7 7

Con gratitud y sincero reconocimiento a mis padres
quienes con sus consejos, aliento y apoyo me
infundieron animos en los momentos mas importantes
de mi vida.

A mi abuelita con agradecimiento y cariño por su ayuda y laboriosidad, que hicieron posible finalizar esta etapa de mi vida.

Con gratitud a mi hermana quien supo inspirarme confianza y seguridad con su fraternal cariño.

I N D I C E

CAPITULO I

Introducción	1
--------------------	---

CAPITULO II

Modelos y Mecanismos de reacción	6
--	---

CAPITULO III

Metodos de preparación de catalizadores	28 ✓
---	------

CAPITULO IV

Descripción y diagramas del flujo del equipo	
Experimental	43

CAPITULO V

Resultados.....	53
Conclusiones	65
Apéndice	67
Bibliografía.....	83

C A P I T U L O I

INTRODUCCION.

El anhídrido maléico se obtuvo por primera vez en 1817 por Vauquelin (26), por medio de la destilación en seco del $C_4H_6O_5$, obtuvo un sublimado cristalino., un poco mas tarde en 1834 Pelouze llevó a cabo un estudio muy detallado de la reacción obteniendo ademas del anhídrido maléico, ácido maléico y ácido fúmarico.

En 1920 Weiss y Downs, llevaron a cabo estudios relacionados con la oxidación catalitica del benceno en fase vapor para la producción del anhídrido maleico en forma comercial.

Se puede decir que la explotación comercial del proceso se inicio en el año de 1933 por la "National Aniline Division de la Allied Chemical & Dye Corporation", sin embargo, hasta el año de 1935 salió por primera vez al mercado.

El anhídrido maléico proviene de un ácido dicarboxílico (27), del ácido maleico que por su estructura molecular tiene dos isómeros geometricos, el ácido fúmarico (trans) y el ácido maléico (cis), cuyas propiedades son diferentes.

El anhídrido maléico tiene una estructura casi plana con el oxígeno del hidrogeno desviado a $0.03^\circ A$ del plano del anillo.

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL ANHÍDRIDO MALÉICO.

El anhídrido maléico se convierte fácil en un gran número de derivados simples que son a su vez puntos de arranque para la preparación de un gran número de productos finales.

El anhídrido maléico sufre fácilmente esterificación con los alcoholes, este tipo de reacciones es importante y fundamental en la manufactura de resinas poliéster y gliptálicas, las resinas poliéster, en forma simple se preparan por copolimerización de glico-ésteres del anhídrido maléico y ftálico.

Las principales empresas que consumen anhídrido maléico son las de resinas poliéster maléicas, las de ácido fumárico y las de plastificantes, cuya proporción y localización de los consumidores es (26);

Estado de Mexico	-----	40%
Distrito Federal	-----	27.5%
Guadalajara	-----	7%
Monterrey	-----	10.5%
San Luis Potosí	-----	13%
Otras localidades	-----	2%

Los campos de aplicación del anhídrido maléico se pueden dividir de la siguiente forma:

Resinas

Agricultura
Farmacia
Acabados Textiles
Fotografía

Resinas

Uno de los campos más amplios de aplicación del anhídrido maléico es el de las resinas, como son las resinas maléicas modificadas con ácidos grasos, aductos para papel, copolímeros de resinas como las cambiadoras de iones que se utilizan para la purificación de el azúcar, copolímeros de resinas que contienen hules, las cuales se obtienen al tratar el hule con anhídrido maléico y fénol, alrededor de $160-180^{\circ}\text{C}$ y luego con formaldehído.

Agricultura

Los agentes para modificar y estabilizar el suelo son fabricados a partir de copolímeros de anhídrido maléico, al agregarse a los suelos protegen de la erosión, aumentan la retención de la humedad y la actividad microbiológica. Esto hace una mayor cosecha.

Los derivados del anhídrido maléico que contienen halógenos, nitrógeno, azufre o átomos de fósforo, normalmente se usan como insecticidas, teniendo la ventaja de su baja toxicidad para las personas.

Farmacía

El uso del anhídrido maléico y sus derivados, tiene una gran aplicación en la industria farmacéutica. Desde su uso más simple como purgante, hasta el más complejo como antibiótico y antiinflamatorio, para relajamiento muscular.

Acabados Textiles

La industria textil ha hecho énfasis en las pruebas y propiedades de las fibras y su desarrollo en acabados repelentes al agua y resistencia a las arrugas.

Las propiedades de disipación del agua, son impartidas por medio de una capa de sales poliamoniacaes, de copolímeros del estireno y anhídrido maléico, seguido de calentamiento que hace al acabado insoluble, para impartir rapidez y eficiencia al lavado de las telas ya que al agregarle las sales, las telas permiten la disipación del agua.

Fotografía

Aunque el anhídrido maléico se puede usar en forma simple como polvo en los procesos de revelado, son sus derivados los presentan mayor importancia en el campo de la industria fotográfica, como los agentes ensamblantes e intermedios en los procesos de manufactura de tintas, los copolímeros de los anhídridos etilen maléicos y estiren

maléicos, condensados con colorantes de naftil amina, son usados como intermediarios de las películas de color.

Otros Usos.

Otros derivados del anhídrido maléico se usan como agentes surfactantes, para romper emulsiones de aceite con agua.

Seguridad.

Los polvos y humos del anhídrido maléico producen irritaciones de ojos, nariz y garganta, por lo tanto su presentación comercial es en pastillas.

El siguiente capítulo presenta una revisión de los modelos y mecanismos de reacción reportados en la literatura. Despues se habla de los metodos empleados en la preparación de catalizadores y se describe un equipo experimental para llevar a cabo el estudio de la producción de anhídrido maléico a partir de benceno.

C A P I T U L O I I

MODELOS Y MECANISMOS DE REACCION.

A fin de obtener un catalizador para la oxidación de benceno a anhídrido maléico, era necesario saber que sustancias, elementos y estructuras poseían propiedades catalíticas que favorecieran esta reacción, así como, las condiciones de operación más favorables al funcionamiento del catalizador, a la cinética y selectividad de la reacción.

Con este objeto fué necesario, examinar la literatura existente sobre las reacciones de oxidación del benceno.

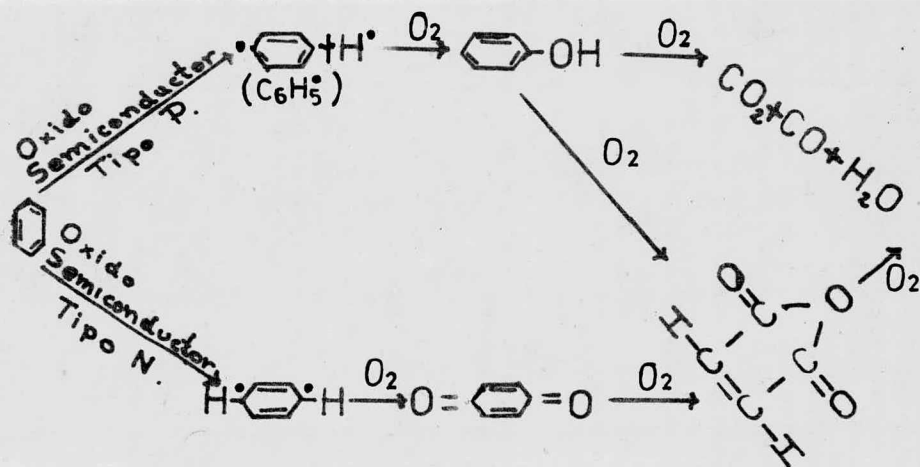
Siguiendo los trabajos de Weiss y Downs (1), varias publicaciones científicas han considerado que la reacción se efectúa en fase vapor en presencia de catalizadores conocidos como suaves (V_2O_5 , MoO_3 , WO_3) los cuales favorecen la oxidación parcial a anhídrido maléico, mientras que los catalizadores fuertes: óxidos (Ni , MnO_2) y metales (Pt , Ni , Au) favorecen la oxidación completa a CO_2 , CO y H_2O , que resulta ser mas fácil que la oxidación de alkanos y mas lenta que la oxidación de olefinas.

Varios autores (2 y 3) sugieren que la oxidación de benceno a anhídrido maléico no se realiza de un solo paso sino a través de pasos intermedios.

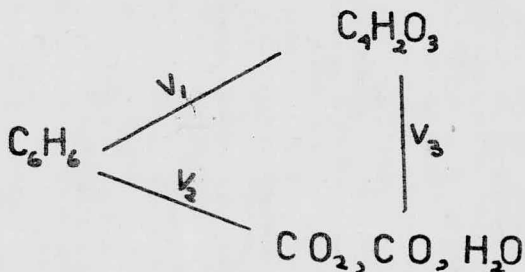
Dichos pasos intermedios pueden formar diversos compuestos tales como, fenól, benzoquinona, hidroquinona, formaldehído, y ácido acrílico, dependiendo del tipo de catalizador usado y las condiciones de operación.

De acuerdo a lo anterior, se considera que el catalizador va influir en los pasos intermediarios, como lo mencionan: Ioffe y Wolkenstein (7) señalando que la oxidación de benceno sobre óxidos semiconductores tipo p, tales como CuO, favorecen la combustión completa, con trazas de fenól y difenilo, mientras que con los óxidos semiconductores tipo N los productos principales son benzoquinona y anhídrido maléico.

Consideraciones teóricas (28) nos hacen creer que el primer caso, formas de adsorción disociativa forman radicales fenilo y en el segundo caso formas de adsorción asociativa producen radicales quinoides como muestra el siguiente esquema:



Con los óxidos semiconductores tipo N(V-M-O) se reporta que el producto principal es el anhídrido maléico, y el esquema de reacción puede ser simplificado para fines prácticos como lo muestra el siguiente esquema triangular:



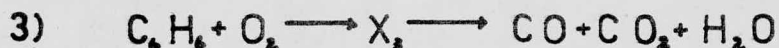
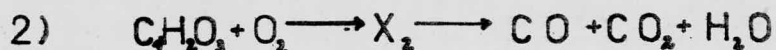
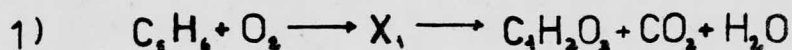
Se considera que las reacciones 1 y 3 pasan a través de intermediarios de vida corta, la cantidad de estos y su tipo forman un mecanismo dado, el cual se deduce y se supone en base al medio reaccionante, al tipo de catalizador empleado y al conocimiento de la teoría electrónica para predecir los compuestos intermediarios mas estables.

Realizando esto, se expresa el mecanismo propuesto, en terminos de la ecuación cinética de la reacción o reacciones que ocurren, si checa con los resultados experimentales dicho mecanismo puede ser considerado para los fines practicos como verdadero. Sin embargo, tal cosa puede ser falsa comprobandose al observar que en ciertas ecuaciones de velocidad interpretan fielmente los datos cinéticos

observados, esto ocurre, debido a un aumento de términos en la expresión cinética, y al ajustarla a los datos experimentales (por mínimos cuadrados, etc,), la ecuación sigue los datos experimentales, debido principalmente al artificio matemático de ajustar, una ecuación con gran número de terminos, a unos datos, y no al mecanismo verdadero. Esto es semejante a lo que sucede, con la ecuación empírica BWR, que representa el comportamiento de los gases, por medio, de 16 constantes, en forma exacta, no obstante que dicha ecuación se obtiene de forma exclusivamente matemática, sin que ningún término haya sido deducido a partir de un modelo físico.

En consecuencia el esclarecimiento de un mecanismo, se haría en base a la comprobación de la existencia de tal intermediario de vida muy corta, lo que resulta un tanto cuanto difícil. Por ello, la predicción de un esquema de reacción tiene un alto grado de incertidumbre, aumentado por el hecho de que en las reacciones de oxidación catalítica de hidrocarburos hay, en general, una gran diversidad de productos.

Hammar (4) estudió la oxidación del benceno con una serie de catalizadores a base de pentóxido de vanadio y trióxido de molibdeno sobre aluminio y llegó a la conclusión de que la oxidación de benceno se lleva a cabo por dos caminos diferentes de acuerdo con el siguiente esquema:



Donde X_1 , X_2 y X_3 son intermediarios hipotéticos de vida corta.

Hammar (4) observó que el efecto del tiempo de contacto a concentración de alimentación y masa velocidad constantes, sobre las conversiones a anhídrido maléico, CO y CO_2 podía describirse suponiendo que las reacciones 1,2 y 3 eran todas de primer orden con respecto al reactivo organico.

Hammar (4) observó que las constantes de velocidad k_1 y k_2 variaban directamente con el coeficiente de transferencia de masa, K_g , y concluye que las velocidades de reacción de uno y tres son iguales a las velocidades de transferencia de masa, en contra de esto esta el hecho de que la energía de activación es de 28 K cal/mol, demasiado alta, para considerar que la transferencia de masa controle.

Vaidyanathan y Doraiswamy (35) hicieron estudios de acuerdo a la relación existente del pentóxido de vanadio y el trióxido de molibdeno en los catalizadores soportados en sílica gel interpretando sus resultados mediante un diagrama triangular similar y suponiendo un orden de reacción p para los tres pasos. La evidencia muestra que hay un cambio en el mecanismo de control a 350°C y el cambio de energía de activación fué de 20 K cal/mol para una temperatura baja, a 2 K cal/mol para temperaturas altas.

Se analizó la posibilidad de que la transferencia difusional a través de los poros, o la transferencia de masa externa fuera el paso controlante a altas temperaturas. Los resultados mostraron que este no era el caso y que el control era esencialmente químico en todo el rango de temperatura. Se postulo que la disminución de la energía de activación probablemente se debía a un cambio de orientación de la estructura del catalizador a altas temperaturas.

Pinchbeecck (5) estudio la oxidación del naftáleno indicando que la reacción también se caracteriza por un cambio en el mecanismo de reacción a altas temperaturas. El mecanismo del paso controlante no fué publicado.

Steger (6) estudió la oxidación del benceno usando un catalizador que contenía óxido de plata, pentóxido de vanadio, trióxido de molibdeno y trióxido de aluminio en carburo de silicio usando lecho fijo, y concluyo que la velocidad de oxidación de benceno en las reacciones 1 y 3 pueden aproximarse a primer orden con respecto al benceno

La reacción 3 consumía alrededor del 30% del benceno que reaccionaba, en un amplio rango de condiciones de operación.

En contraposición a lo establecido por Hammar (4), Steger encontro que las velocidades son de primer orden para la oxidación de benceno permaneciendo constantes en concentraciones de 1.2 a 2.4 porciento en mol, con una velocidad de gas superficial de 4 a 11 pies/seg indicando que no hay una influencia de la transferencia de masa sobre la velocidad de reacción., la energía de activación fué de 50 Kcal/mol para un rango de temperatura de 450-530°C

Steger (6) usó los mismos catalizadores para su estudio de la oxidación de anhídrido maléico, y el orden determinado para la reacción fué de un medio, tomando en cuenta la concentración inicial del anhídrido maléico (de 1.5- 3.0 moles porciento en aire). Sin embargo al observar los cambios en la concentración al aumentar el tiempo de contacto, se obtiene una cinética de orden cero.

Aparentemente no existe una razón para la discrepancia entre la determinación de la cinética por los diferentes metodos.

La reacción de anhídrido maléico fué independiente de la presión parcial del oxígeno, hasta un orden aproximado de 0.3 atmósferas. A presiones más bajas hay una disminución de la velocidad de reacción . La energía de activación para un rango de temperatura de 400-500°C fué de $16^{\pm}$ Kcal/mol.

Holsen (21) estudió la oxidación del benceno, fenol, quinina, y anhídrido maléico, sobre un catalizador de pastillas de alumina de 1/8 pulgadas y pentóxido de vanadio precipitado con un lecho fijo. Observó que a temperaturas arriba de 450°C , la selectividad variaba, pero no presentó un estudio muy detallado. Determinó las cantidades de benceno que fueron convertidas a anhídrido maléico, monóxido y dióxido de carbono. Reporta también pequeñas cantidades de fenol y benzoquinona. Reporta primer orden para la reacción de oxidación del benceno a anhídrido maléico, para alimentaciones de benceno, en un rango de 0.9-0.16% en mol, y los tiempos de contacto, de $1.19-0.16 \text{ seg}^{-1}$, para un volumen de catalizador constante. Encontró una pequeña influencia de la transferencia de masa, sobre las constantes de velocidad. La oxidación del anhídrido maléico se estudio en un rango de temperatura de $450-459^{\circ}\text{C}$, y se encontraron energías de activación de 8-9 Kcal/mol y abajo de 350°C entre 13 y 14 Kcal/mol. Esta variación se debió probablemente al inicio de una pirólisis del anhídrido maléico.

Ioffe y Lyubarrski (7), con el fin de estudiar la cinetica de la oxidación del benceno, usando el método de flujo circulante, reportando una disminución en la velocidad de oxidación del benceno por la presencia del anhídrido maléico, con un orden de reacción mayor que los anteriores, proponiendo segundo orden, con respecto al

oxígeno, para concentraciones menores de un diez porciento. Para concentraciones altas la velocidad de reacción es independiente, de la concentración de oxígeno. De acuerdo con los datos experimentales, propone una ecuación empírica para la cinética de la reacción como se da a continuación:

1.- Para concentraciones de oxígeno menores de 4×10^{-3} moles/litro.

$$r_1 = k_1 [Q]_2^2 \frac{[B]^{0.78}}{[MAA]^{0.74}} \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 [MAA] \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 [Q]_2^2 \frac{[B]^{0.71}}{[MAA]^{0.74}} \quad (3)$$

2.- Para una concentración de oxígeno mayor de 4×10^{-3} moles/litro.

$$r_1 = \frac{[B]^{0.78}}{[MAA]^{0.74}} \quad E A_1 = 22.6 \text{ kcal/mol.} \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 [MAA] \quad E A_2 = 12.6 \text{ kcal/mol.}$$

$$r_3 = \frac{[B]^{0.71}}{[MAA]^{0.74}} \quad E A_3 = 37.0 \text{ kcal/mol.} \quad (6)$$

Donde:

r_1 = velocidad de reacción, de benceno a anhídrido maléico.

r_2 = velocidad de reacción, del anhídrido maléico quemado.

r_3 = velocidad de reacción de benceno quemado directamente, para dar CO, CO_2 .

estos resultados se obtienen al plantear un mecanismo de la siguiente manera;

1.- La mayor proporción de benceno es oxidado por el oxígeno adsorbido en la superficie del pentóxido de vanadio.

2.- Una proporción menor de benceno es oxidado por el oxígeno del lattice que forma el pentóxido de vanadio.

3.- El anhídrido maléico también es adsorbido en la superficie del pentóxido de vanadio, y su coeficiente de adsorción, es mayor que el de benceno, y oxígeno.

4.- La velocidad de oxidación del benceno, por el oxígeno adsorbido es mayor que la velocidad de oxidación del benceno por el oxígeno del lattice del pentóxido de vanadio.

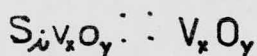
Una expresión de velocidad basada en la transición de las fases en el cristal del pentóxido de vanadio, fue propuesta y es :

$$r_b = k\xi(1-\theta_m)C_b \quad (7, \quad \xi = \frac{V_2O_5}{V_{O_2}V_{V_2O_5}} \quad (8$$

Donde:

θ_m = fracción de superficie cubierta por anhídrido maléico.

asumiendo que:



Donde S_i es la superficie de la fase correspondiente,

$$\xi = X \frac{S V_i O_s}{S V_i O_s + S V_x O_y} \quad (9)$$

Donde X es un coeficiente de proporcionalidad y $1 - \theta_m = \theta_{O_2}$ es la fracción de superficie ($V_2 O_5$) cubierta con O_2 .

tomando:
$$\theta_m = \frac{b_m C_m}{1 + b_m C_m + b_{O_2} C_{O_2}} \quad (10)$$

Donde

$b_m \gg b_s$ o b_{O_2} se puede simplificar:

$$\theta_m = \frac{b_m C_m}{1 + b_m C_m} \quad (11)$$

$$1 - \theta_m = \frac{1}{1 + b_m C_m} \quad (12)$$

Examinando los procesos que ocurren en las fases de transición en el cristal del catalizador se tiene:



De acuerdo al análisis de rayos X la fase $V_x O_y$ corresponde a $V_{20.4,34} O_{26}$ ($V_{12.026} O_{26}$)



Si se consideran que las velocidades de primer y segundo orden son:

$$V_1 = S V_2 O_5 \quad (15)$$

$$V_2 = S V_x O_y \quad (16)$$

Para régimen permanente.

$$\frac{\delta[V_2O_5]}{\delta t} = S_{V_2O_5} \cdot V_{isp} - S_{V_2O_5} \cdot V_{zsp} = 0 \quad (17)$$

Cuando:

$$\frac{S_{V_2O_5}}{S_{V_2O_5}} = \frac{V_{isp}}{V_{zsp}} \quad \text{o} \quad X \frac{S_{V_2O_5}}{S_{V_2O_5} + S_{V_2O_5}} = X \frac{V_{zsp}}{V_{isp} + V_{zsp}} = \xi \quad (18)$$

$$V_{isp} = 1 \cdot C (1 - c') \quad (19)$$

$$c' = \frac{N_T}{N_H} \quad V_{zsp} = \beta C O_2 c' \quad (20)$$

Donde:

N_H = es la cantidad de oxígeno en los sitios activos por unidad de superficie.

N_T = Cantidad de sitios sin llenar por unidad de superficie.

C' = concentración de los espacios vacíos de oxígeno por unidad de superficie.

$(1-c')$ = concentración de iones de oxígeno por unidad de superficie.

En el estado estacionario:

$$D_1 \cdot c' = \beta_1 C_b (1 - c') \quad (21)$$

$$D_2 (1 - c') = \beta_2 C O_2 c' \quad (22)$$

Donde D_1 es el coeficiente de difusión de los espacios vacíos de oxígeno, en el interior de la masa del cristal.

D_2 es el coeficiente de difusión de los espacios vacíos de oxígeno, en la superficie, del cristal.

De las ecuaciones anteriores tenemos:

$$c' = \frac{\beta_1 C_b}{D_1 + \beta_1 C_b} \quad \text{ó}$$

$$D_1 c' = \beta_1 C_b (1 - c')$$

$$D_1 c' = \frac{\beta_1 C_b D_1}{D_1 + \beta_1 C_b} = V_{1sp} \quad (23)$$

De manera semejante:

$$V_{2sp} = \frac{D_2 \cdot 2C_{O_2}^s}{D_2 + 2C_{O_2}^s} \quad (24)$$

Donde la expresión de ξ , toma la forma:

$$\xi = X \frac{\frac{D_2 \beta_2 C_{O_2}^s}{D_2 + \beta_2 C_{O_2}^s}}{\frac{D_1 \beta_1 C_b}{D_1 + \beta_1 C_b} + \frac{D_2 \beta_2 C_{O_2}^s}{D_2 + \beta_2 C_{O_2}^s}} \quad (25)$$

Y la velocidad de oxidación del benceno será:

$$r_b = k \cdot X \left[\frac{\frac{D_2 \beta_2 C_{O_2}^2}{D_2 + \beta_2 C_{O_2}^2}}{\frac{D_1 \beta_1 C_b}{D_1 + \beta_1 C_b} + \frac{D_2 \beta_2}{D_2 + \beta_2 C_{O_2}^2}} \right] \left(\frac{1}{1 + b_m C_m} \right) \cdot C_b \quad (26)$$

y para los casos extremos tenemos que:

1.- Con CO_2 en pequeña cantidad y si $D_1 \ll \beta_1 C_b$

$$r_b = K' C_{O_2}^2 \frac{C_b^p}{C_m^q}$$

Cuando $p, q \ll 1$,

2.- Con C_{O_2} grande:

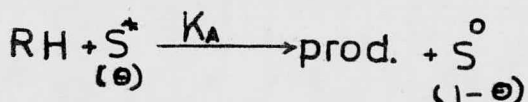
$$r_b = K'' \frac{C_b^p}{C_m^q}$$

Sensiman (9), Schreiber (8) y Weiss dicen que existe, un estado reducido del pentóxido de vanadio, al efectuarse las diferentes reacciones de oxidación.

Experimentos hechos con hidrocarburos muy diferentes, como por ejemplo naftaleno a anhídrido ftálico, benzaldehído, ácido benzóico y tolueno a ácido benzoico, con buen rendimiento a la misma temperatura, sugieren que la temperatura

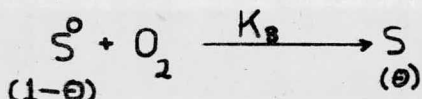
de operación de un catalizador es independiente de las sustancias oxidadas.

Mars y Van Krevelen (10) interpretaron los resultados de la oxidación del benceno, tolueno, naftaleno y antraceno de acuerdo a un esquema de óxido-reducción, el hidrocarburo siendo óxidado en un centro activo.



Donde θ = a la fracción de la superficie total que tiene S^* sitios activos.

La velocidad de reoxidación de los sitios activos se considera proporcional a alguna potencia "n" de la presión parcial del oxígeno y la fracción de superficie sin sitios activos, $(1-\theta)$.



la velocidad de reacción del hidrocarburo esta dada por:

$$\frac{-dp_{RH}}{dt} = K_A \cdot P_{RH} \cdot \theta$$

donde P_{RH} es la presión parcial del hidrocarburo, t el tiempo.

Donde la velocidad de oxidación en la superficie esta dada por:

$$K_B \cdot P_{O_2}^n \cdot (1-\theta)$$

(27)

Si " β " son las moléculas necesarias para la oxidación de una molécula de hidrocarburo en el estado estacionario, tenemos:

$$\theta \beta H_A P_{RH} = K_B P_{O_2}^n (1 - \theta) \quad (28)$$

$$\theta = \frac{K_B \cdot P_{O_2}^n}{K_A P_{RH} + K_B P_{O_2}^n} \quad , \quad \frac{K_B \cdot P_{O_2}^n}{\theta} = \beta K_A P_{RH} + K_B P_{O_2}^n \quad (29)$$

Así la velocidad de oxidación de los hidrocarburos es:

$$-\frac{dP_{RH}}{dt} = \frac{K_A P_{RH} \cdot K_B P_{O_2}^n}{K_B P_{O_2}^n + K_A P_{RH}} \quad (30)$$

$$-\frac{dP_{RH}}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{K_A P_{RH}} + \frac{1}{K_B P_{O_2}^n}}$$

Como se usa oxígeno en exceso, esto ocasiona que $P_{O_2}^n$ permanezca prácticamente, constante. La ecuación (30) muestra que para valores pequeños de P_{RH} la velocidad es de primer orden, con respecto al hidrocarburo, mientras que para los valores grandes de P_{RH} , es de orden cero.

El modelo propuesto por Shelstad, Downie y Graydon llamado modelo de adsorción del estado estacionario, sugiere reacciones superficiales entre el hidrocarburo y el oxígeno adsorbidos. Otros modelos siguen los mismos lineamientos aplicados a otros hidrocarburos (constantes de reoxidación reemplazadas por constantes de velocidad de adsorción del oxígeno), presentandose iguales.

En esencia la diferencia de los mecanismos propuestos; se basa en considerar al oxígeno del cristal del óxido y al oxígeno adsorbido, como el responsable de la oxidación y se desconoce la existencia y el grado de participación de componentes homogéneos, por lo tanto no se toman en cuenta, en los tratamientos cinéticos.

El mecanismo de oxidación de benceno no se ha evaluado se han propuesto mecanismos, que se introducen en la expresión cinética y concuerdan perfectamente con los datos experimentales, aunque se desconoce el detalle de él.

Se han empleado tratamientos para evitar la sobre oxidación del producto intermedio uno de estos tratamientos es el de carbonato de amonio y amoníaco (12). Algunos autores observaron el efecto al variar la relación $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ encontrando una relación óptima de 70-85% de V_2O_5 y 15-30% de MoO_3 . Los óxidos de cobalto tienen un efecto similar.

Otros estudios (12) sobre la concentración inicial del benceno y la relación $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ mostraron que con relación igual a un tercio, la selectividad varía poco con la variación de temperatura, y presión.

De los trabajos de diversos investigadores, han surgido diversos mecanismos, los cuales consideran algunos efectos, como el que propone que la cara del cristal del catalizador o el oxígeno adsorbido, son los que realizan la reacción superficial, en la cuál una o varias formas del oxígeno son responsables del ataque.

La relación de un tercio coincide con un máximo en la susceptibilidad magnética (23) para una concentración máxima del catión V^{+4} , y con el límite de solubilidad del MoO_3 en V_2O_5 , lo mismo ocurre en la oxidación de butenos.

La selectividad se incrementa con la adición de P_2O_5 en pequeñas cantidades, obteniéndose rendimientos del orden de 80% de anhídrido maléico que decrecen con la conversión (22).

El área del catalizador resulta de importancia y se encontró que el rendimiento de anhídrido maléico aumentaba notablemente al disminuir el área superficial. El hecho de evitar tener áreas grandes de contacto favorece el empleo del reactor de lecho fijo, sobre el reactor de lecho fluidizado. Para evitar una elevación de la temperatura y que provoque una sobre oxidación, se requiere de un reactor que proporcione una gran área de transferencia de calor como se ha comprobado (22), al observar en un reactor de lecho fijo, que el efecto de disminuir el diámetro del reactor aumenta el rendimiento de la reacción.

Otro de los detalles de importancia es el tipo de soporte que es empleado, en la generalidad de los trabajos realizados se hace mención, sobre las propiedades del soporte. En nuestro caso el más usado es Al_2O_3 , de baja área y sin microporosidad. La actividad es mejorada en los catalizadores, con adición de pequeñas cantidades de óxidos del grupo VIII de la tabla periódica (24-25).

Una teoría de oxidación catalítica heterogenea de hidrocarburos sería desconocida, sin los mecanismos elementales de oxidación, sus leyes y los pasos controlantes de la velocidad, los cuales involucran aspectos de difusión, desorción y cinética de la reacción. En general, los tres ultimos involucran aspectos de rompimiento y formación de enlaces y transferencia de electrones entre las especies reaccionantes, y el catalizador sólido.

En consecuencia, se requeriría de estudios muy complejos y profundos para encontrar las causas que originan la propiedad catalítica.

En las oxidaciones, los metales y los semiconductores son ampliamente usados, los metales y semiconductores se esperaba que tuvieran un comportamiento diferente, debido a sus propiedades electrónicas, no obstante hay dos hechos significativos, el primero resulta apreciable observar que los metales trabajan a temperaturas de operación menores que los oxidos semiconductores. El segundo hecho es que bajo las condiciones de operación, los metales generalmente se cubren de una película de óxido. Como consecuencia de estas observaciones es facil justificar que la conducta de los metales y los oxidos semiconductores sea similar.

Sobre estudios de la estructura de oxidos de vanadio es útil mencionar el que se realizó con rayos X (9), sobre los oxidos activados, en la oxidación del o-xileno. En este estudio se observaron estructuras estables y activas de V_2O_4 y $V_2O_{4.34}$, la transición de una a otra estructura

ocurre rapidamente, y en la superficie activa. La oxidación de naftáleno con V_2O_5 le correspondia a especies del tipo V_2O_4 y V_6O_{13} , mientras que en la oxidación del benceno a anhídrido maléico la especie mas selectiva era $VO_{1.99}$ (16) y las mas activas en esta reacción corresponden al rango de concentración de $VO_{2.5}$ $VO_{1.99}$. En los estudios sobre el intercambio isotopico entre el oxígeno adsorbido y el oxígeno que forma parte de la red cristalina del V_2O_5 , por medio del isótopo del oxígeno 18, se ha observado (17) que existe un intercambio entre el oxígeno adsorbido y el oxígeno que forma parte del cristal arriba de $440^{\circ}C$.

La energía de activación del proceso es aproximadamente de 45Kcal/mol, lo cual revela una cierta energía de enlace. El oxígeno que forma parte de la red cristalina se marco con O^{18} , y se observó que en ausencia de oxígeno, el oxígeno del V_2O_5 , reacciona formando compuestos, de oxidación parcial (17),

La velocidad de oxidación o reducción del V_2O_5 es muy lenta comparada con la velocidad de reacción catalítica en el caso del naftaleno (17). Esto se comprueba (17) al observar que en los catalizadores con O^{18} en presencia de aire e hidrocarburo, no disminuye en forma notoria en el contenido de O^{18} (si hubiera participación mas activa de dicho oxígeno, se reflejaria en una disminución de O^{18}). Así se vio para una alimentación de naftáleno y aire, el contenido de O^{18} , no disminuye al cabo de 30 horas continuas de operación, en vista de esto se pensó en el oxígeno

De la red cristalina no es movil.

En la adsorción hay ciertos factores que son importantes como la energía de enlace metal oxígeno, la cual tiene cierta correlación con el poder oxidante de un catalizador. Se ha observado que los enlaces de baja energía corresponden a catalizadores que favorecen la combustión total mientras que los de alta energía corresponden a catalizadores de oxidación parcial.

Brown (18) mencioná que existe la posibilidad de interacciones heterogeneo-homogeneo en la reacción. Sin embargo, Ramirez (19) demuestra que la posible contribución de un componente homogeneo en la reacción es despreciable.

Se ha encontrado recientemente (19), que con la adición de pequeñas cantidades de P_2O_5 a la formulación del catalizador de $V_2O_5-MoO_3$ se puede mejorar la selectividad de la reacción.

Es el objeto de este trabajo, la preparación de varios catalizadores a base de V_2O_5 , MoO_3 y P_2O_5 soportados en alúmina, carborundum y piedra volcánica para que sean utilizados en un estudio posterior sobre la influencia del P_2O_5 y del soporte en la selectividad del catalizador.

Es también propósito de este trabajo. el diseño y construcción del equipo experimental que servirá para la evaluación de los catalizadores.

C A P I T U L O I I I

MÉTODOS DE PREPARACION DE CATALIZADORES.

Es bastante conocido que las propiedades de un catalizador son de gran importancia y estas pueden sufrir modificaciones durante su preparación, sobre todo cuando el catalizador - preparado en el laboratorio da origen a un catalizador que se industrializa. La mayoría de los catalizadores que existen carecen de la historia de fabricación y en su mayoría son patentes o la historia de su fabricación es muy variada aún tratándose del mismo compuesto y como una consecuencia, las propiedades catalíticas varían haciéndose más notables cuando más profundo es el estudio que se realiza. Cuando se trata de dar métodos de preparación para la elaboración de los catalizadores la sola composición química no es un criterio suficiente para determinar la calidad de un catalizador sólido. Su estado físico es también de vital importancia para su actividad.

En el grupo de los catalizadores sólidos, la superficie es una de las variables de mayor importancia. Para poder tener una gran superficie se requiere la formación de pequeñas partículas dentro del catalizador y posiblemente una orientación de cristales (centros activos).

Existen catalizadores de tipo natural como las arcillas, bauxitas y tierras diatomáceas, usados en reacciones catalíticas como la desintegración pirogenada de hidrocarburos. Estos catalizadores se someten generalmente a tratamientos

fisicoquímicos para aumentar su eficiencia catalítica.

Otro tipo de catalizadores son los calcinados, usualmente formados por la descomposición de un compuesto químico termoinestable, por ejemplo los formiatos, nitratos, molibdatos, oxalatos, acetatos, cromatos, volframatos, y manganatos.

La precipitación, es un método de preparación de catalizadores, un poco complejo. De acuerdo con el principio de producto de solubilidad, se puede explicar y predecir hasta que punto es completa, la precipitación en una reacción de precipitación, de acuerdo a sus iones y su concentración. El tamaño de los cristales formados y la actividad del producto dependen de la concentración de las soluciones que se mezclan, temperatura de precipitación, lavado, secado, pH y tratamiento térmico de activación en general la precipitación del catalizador requiere de la activación de sus componentes, para catalizar la reacción en particular. En base a esto se procede a catalogar el grado y tipo de características de un catalizador.

Porosidad.— Se denomina como la fracción vacía y es la relación entre el volumen de poros o de huecos y el volumen de la partícula.

Área específica.— Es el área total por gramo de muestra.

Factor de tortuosidad.— Se define en base al problema de la difusión de los reactivos en el catalizador, donde la

longitud de la trayectoria que siguen los reactivos es importante, ya que el camino que siguen no es lineal sino generalmente laberíntico. Por lo tanto, la trayectoria que siguen los reactivos se ajusta mediante un parametro llamado factor de tortuosidad.

Actividad.- La actividad se define como la cantidad de reactivos que se transforman (en determinadas condiciones que incluyen temperatura, presión y velocidad espacial) al entrar en contacto con el catalizador.

Selectividad.- Se define a la cantidad del producto obtenido en relación al total del reactivo transformado.

Area superficial.- Es característica de los catalizadores heterogeneos, ya que poseen una estructura microscopica de notable complejidad.

Precio y disponibilidad.- Logicamente el costo de producción del catalizador, así como la disponibilidad de las materias primas necesarias para su fabricación, son factores que hay que considerar en forma paralela a las características físicoquímicas del mismo.

Regeneración. - Un cierto número de fenómenos de desactivación son parcialmente reversibles. Las operaciones de regeneración mas frecuentes son: a.- Quema de los depositos de

carbón. b.- Desorción de las impurezas depositadas en los catalizadores mediante corrientes gaseosas.

CLASIFICACION DE LOS CATALIZADORES ✓

De acuerdo a las características de sus fases activas, en el proceso catalítico, los catalizadores se pueden clasificar de acuerdo a la siguiente tabla: (29)

Fase activa	proceso	ejemplos	
Metales (conductores)	Hidrogenación	Grupo VIII que Catalizan estas reacciones.	
	Deshidrogenación		
	Hidrogenolisis		
	Oxidación		
	y		
	Reducción		
Oxidos metalicos y sulfuros (semi- conductores)	Oxidación	NiO	CuO
	Reducciones	ZnO	CrO ₃
	Ciclizaciones	V ₂ O ₅	MoO ₃
	Desulfuraciones	WS ₂	MoS ₂
	Desnitraciones	Ni ₃ S ₂ , CO ₄ S ₈	
	Deshidrogenaciones		
	Polimerizaciones		

Oxidos y catalizadores con citro ácidos	Deshidratación	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{HgO}$
	Isomerización	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$
	Desintegración catalitica.	$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Cl-F})$
	Isomerización	ácido fosfórico, sobre SiO_3
	Alquilación	
	Hidratación	
Bifuncionales	Polimerización	
	Craqueo	
	Hidrogenación	
	Reformación	$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$

Metales.— Los catalizadores metalicos pertenecen al grupo de los elementos de transición, ya que estos metales son capaces de quimisorber reversiblemente, y poseer una función catalitica. La acción de los catalizadores se fundamenta en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales "d" disponibles.

Los óxidos y sulfuros metalicos.— Se dividen en dos grandes grupos; el primero formado por los óxidos estequiométricos y el segundo por los óxidos que por la acción del calor gana o pierden oxígeno en su superficie, presentando una cierta conductividad eléctrica. Este grupo esta formado por los óxidos de los metales de transición.

Oxidos y catalizadores con citro-ácidos.- (aislantes) Utiles en el proceso de isomerización, hidratación, desintegración, - etc, carecen de electrones libres, formando en el acto catalítico, intermediarios ionicos tipo ión carbonio o carbanión.

Bifuncionales.- En este tipo de catalizadores tanto el soporte como la fase impregnada activan distintos pasos de la reacción química, los materiales mas usuales son; Al_2O_3 , SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, etc, (activos cataliticamente) , al añadir la fase correspondiente de impregnación se obtiene un material, con una doble función activa o sea el catalizador es bifuncional.

En la catálisis heterogenea hay que tomar en cuenta algunas teorías como las siguientes:

a).- **Téoria Geometrica.**- Esta téoria (27), (30), se conoce desafortunadamente como sinónimo del espaciamiento de la red cristalina, no obstante la superficie del catalizador cuando se micrografia tiene espaciamiento en la red cristalina, y es importante en la determinación de la energía de activación, por la distancia que existe entre los átomos de la red cristalina.

Se observa que en la deshidrogenación de hidrocarburos la distancia minima, implica una energía de activación alta debido a las fuerzas de repulsión (entre las especies adsorbidas) retardando la adsorción, lo mismo pasa a grandes distancias

de separación esto se debe a la dificultad de formarse la molecula de H_2 , que debe efectuarse antes de la desorción de los átomos de carbono. Esto revela las distancias entre cada elemento son de importancia, para la quimisorción.

b).- Téoria Electronica.- Esta téoria se fundamenta (27), - (28), (30), (31), en la idea de que las propiedades electronicas de los metales, semiconductores o aleaciones están ligadas a la actividad catalítica de estos. Ahora bien, la téoria moderna del estado sólido proviene de dos teorías que se complementan, y que son:

1).- La téoria de bandas.

2).- La téoria de enlace de valencia.

1).- La téoria de las bandas, nos especifica que los niveles electrónicos discretos que existen en un átomo libre se extienden en bandas traslapadas en un sólido, la amplitud de estas bandas es máxima, para los electrones más extremos.

El número de electrones por átomo, en las bandas de un cristal sólido, es diferente del encontrado en una de las capas correspondientes en un átomo libre, por ejemplo; la configuración electrónica de los orbitales $3d^6 4s^2$ mientras que en el estado sólido (metálico) la estructura de la banda es un promedio $3d^{7.8} 4s^{0.2}$ observando que hay una banda d. Un hecho importante en la catálisis es que los cristales de los elementos de transición poseen bandas "d" electrónicamente incompletas.

2).- La teoría de enlace -valencia (Pauling) supone que todos los electrones de los niveles energéticos mas externos de un átomo participan en la formación de enlaces con átomos vecinos. Para los elementos de transición, estos electrones, externos se pueden encontrar en los orbitales nd , nd , y np . ($n = 4-6$).

De las propiedades físicas (energías de cohesión o punto de fusión) Pauling concluye que hay tres tipos de orbitales "d" asociados con cada átomo en el estado sólido y son las siguientes: a).- Orbitales de enlace obtenidos por hibridación de los orbitales d, s, p. b).- Orbitales d formando unión metálica que participan en la conducción eléctrica. c).- Orbitales atómicos de carácter "d" principalmente (que corresponden con los huecos "d" de la teoría de bandas.

La relación entre calor de adsorción química y el carácter "d" de los metales es un ejemplo de esto. Los calores de adsorción química son inversamente proporcional al carácter "d" de su superficie.

A continuación damos información de los métodos que existen para la preparación de un catalizador.

Precipitación.-Este método es usado para la preparación de catalizadores y tiene muchas variantes como son la formación de geles, la coprecipitación. Se usa particularmente para la formación de hidróxidos. El procedimiento usual es hacer una solución que contenga a los componentes requeridos, que son agregados, hay que tener cuidado

en seleccionar los materiales principales, tratando de que los, productos indeseables de la precipitación sean fácilmente removibles. El lavado se hace necesario al aplicar este método, las impurezas se pueden remover también por calcinación. en algunos casos es más económico remover las impurezas mediante un intercambio ionico. Hay que tomar en cuenta que el producto de solubilidad varia para cada uno de los componentes que integran el catalizador.

Combinación de secado y humidificación.- Es generalmente empleado para preparar catalizadores preformados tales como pastillas o estrucciones.

Difusión térmica.- Aún es de menor aplicación no deja de ser importante en ciertos casos especificos. Un ejemplo es la fundición de magnetita en presencia de promotores en un horno de inducción a 1550°C hasta 1600°C , (21).

Evaporación.- Es un método indispensable para la preparación de catalizadores no contaminados para trabajos fundamentales, y es la formación de una película o en su defecto cristales de metal que cubre el catalizador. En la industria este tipo de catalizador tiene muy poca importancia.

Extracción sólido líquido.- También podría llamarse este método de activación química, involucra la remoción de uno o mas componentes por reacción química.

Impregnación.- Es el método empleado para los catalizadores que se prepararon, en este trabajo, y se ve influenciado por las siguientes variables: (32)

- a).- La concentración de la solución.
- b).- El tiempo de impregnación.
- c).- El estado previo del soporte.
- d).- la precipitación sobre los poros (método de insolubilización de las especies activas).
- e).- Impregnaciones sucesivas (si el catalizador las requiere).
- f).- Temperatura.

El orden e intensidad con que se manejen estas variables influya directamente, en propiedades tan trascendentales para un catalizador como son:

La actividad, selectividad, resistencia estructural a las condiciones de operación, periodo de regenerabilidad, vida media y costo,

El siguiente diagrama agrupa y clasifica las variables de acuerdo a los procesos que se siguen en la preparación del catalizador, sistematizando su estudio, lo que ayuda a asociar las propiedades catalíticas, con las variables mencionadas.

La precipitación en el interior de los poros.- La precipitación influye en la heterogeneidad del perfil interno de las especies activas, debido a la desaparición del soluto.

**Solución
Impregnante**

Concentración del
solvente y el solu-
to

Soporte

Seco, humedo,
naturaleza, tamaño

Impregnación

Tiempo
Temperatura
Presión
Agitación

Insolubilización

Precipitación
Descomposición
térmica.

Secado

Temperatura
Tiempo, Humedad.

Activado

Temperatura, Tiempo, Presión
Medio.

El estado previo del soporte.- Su influencia sobre la distribución interna es notoria, con tiempos de impregnación cortos, así se observa que un soporte previamente humedecido facilita una distribución interna mejor que en un soporte seco, además de retener más cantidad de especies activas.

Impregnaciones sucesivas.- La acumulación de las especies activas se usa comunmente, sobre todo la cantidad deseada de especies activas, es superior a la capacidad de adsorción.

Teoría de la impregnación.- Se considera un proceso no continuo, que involucra simultaneamente, difusión, adsorción y disminución de la concentración en la solución lo que dificulta un tratamiento teórico. Depende del estado previo -- del soporte, considerandose un mecanismo complejo, que incluye, la solución y la velocidad de penetración del soluto por difusión en la fase líquida. Con soporte húmedo se puede considerar como un proceso de difusión-adsorción exclusivamente simplificando el tratamiento al considerar que la velocidad de impregnación depende solo de difusión, ocasionada por el gradiente de concentración.

PREPARACION DEL CATALIZADOR PARA LA OBTENCION DEL ANHIDRIDO MALEICO A PARTIR DE BENCENO.

Una de las características más importantes que hay que considerar en un catalizador es la selectividad que muestra ante una reacción química que tiene diversas posibilidades de evolucionar.

La selectividad del catalizador dependerá de su especie química, de la transferencia de materia a través de una estructura porosa, de la distribución de las especies activas. Como lo muestra J. F. Ramírez (20), la presencia de pentóxido de fósforo dió resultados positivos en la selectividad, obteniendo un mayor rendimiento en el producto intermedio. Por esta razón, los catalizadores aquí preparados --- tienen una variación en la cantidad de pentóxido de fósforo --- con el objeto de comprobar en un futuro la influencia del --- fósforo dentro del catalizador.

Para obtener un catalizador que produzca rendimientos activos de anhídrido maléico, se hicieron varios catalizadores de acuerdo a las siguientes técnicas:

Todas las soluciones se prepararon a temperatura y presión ambiente, las impregnaciones se realizaron por calentamiento lento.

Para los diferentes soportes, se prepararon soluciones con una variación molar en su composición de pentóxido de vanadio.

La preparación y limpieza del soporte se hace con solución y ácido clorhídrico, el soporte se pone a hervir con la solución para que adquiera limpieza y elimine materias de cualquier tipo, especialmente fierro y obtenga la humedad necesaria para la impregnación requerida. El soporte previamente lavado se lleva a un matraz el cual está libre de impurezas y ahí se le agregan las soluciones preparadas con:

V_2O_5 , MoO_3 y $(NH_4)_2 HPO_4$. Las soluciones son preparadas como lo muestra el siguiente ejemplo:

Para el catalizador MD4 de la tabla (1), para 62.654 gramos de carborundum, se utilizaron 7.702 gramos de pentóxido de vanadio, los cuales se disolvieron en ácido clorhídrico concentrado, se usaron 2.031 gramos de trióxido de molibdeno que se disolvió en amoníaco. Se usaron además 2.796 g. de $(NH_4)_2 HPO_4$ que se disolvió en agua. A continuación todas las soluciones se mezclaron, la mezcla resultante se vierte sobre el soporte y se deja reposar por varias horas o días, posteriormente se somete a calentamiento lento, hasta tener una solución concentrada, donde pueda ser continuamente agitada, para evitar que las partículas del soporte se peguen una con otra y para que la impregnación sea más uniforme. Se procede a secar por varias horas en la estufa y posteriormente se activa, por medio de calcinación en la mufla a $550^{\circ}C$, para que las especies activas, óxidos de pentóxido de vanadio, pentóxido de fósforo y trióxido de molibdeno queden presentes.

El caracter cualitativo de la solución es de un color verde esmeralda, que no siempre se obtiene ya que en algunas soluciones la coloración, de la solución era café, esto se ve que depende del pH con el cual se trabaja, la solución generalmente es de tipo ácido (pH = 4).

La siguiente tabla muestra los catalizadores que fueron preparados en el laboratorio:

Catalizador	Soporte	Relación de $n\text{MoO}_3/n\text{V}_2\text{O}_5$ (en mol)	Relación $n\text{P}_2\text{O}_5/n\text{V}_2\text{O}_5$ (en mol.)
MD1	Alumina	1/3	1/4
MD2	Alumina	1/3	1/5
MD3	Alumina	1/3	1/20
MD4	Carborundum	1/3	1/4
MD5	Carborundum	1/3	1/15
MD6	Carborundum	1/3	1/10
MD7	Piedra Volcánica	1/3	1/10
MD8	Piedra Volcánica	1/3	1/20
MD9	Piedra Pomez	1/3	1/5
MD10	Mallas Moleculares ⁺	1/3	1/20

+ - El soporte se destrulló durante la preparación.

Aparentemente, la inclusión de fósforo en la formulación del catalizador reduce su poder oxidante, pero la - - vuelve más selectivo. Las varias formulaciones preparadas servirán para localizar la composición del catalizador que de el punto optimo en la relación actividad-selectividad.

C A P I T U L O I V

DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

Cuando se diseña un equipo experimental para el estudio de reacciones catalíticas rápidas, complejas y altamente exotermicas, como la oxidación de benceno a anhídrido maléico, se debe tener especial cuidado en tres puntos básicos:

- 1).- El suministro de reactivos debe hacerse con la máxima exactitud.
- 2).- El sistema de análisis de reactivos y productos debe ser exacta varios analisis para una misma corrida.
- 3).- Como la reacción es altamente exotérmica, el mantener condiciones de isothermicidad en el reactor es un punto el que debe darse especial atención.

Una descripción general del aparato construido durante este trabajo y que cumple con los requisitos anteriores se da a continuación. Mas adelante se dará una descripción detallada de los elementos mas importantes que componen el diagrama de flujo mostrado en la figura (1).

En terminos generales el aparato opera como sigue: una corriente de aires proveniente de un compresor centrifugo

(C) se envia a un tanque amortiguador de pulsos (TAP) para eliminar los posibles pulsos producidos por el compresor. Esta corriente de aire se divide en dos partes. La primera se satura burbujeandola en benceno y la corriente dos se usa para diluir la corriente uno a la concentración de alimentación que se desea en el reactor. El saturador de benceno se mantiene dentro de un horno para mantener su temperatura constante. Las corrientes uno y dos se alimentan al reactor (O), el cual se mantiene a una temperatura constante mediante un sistema de resistencias acopladas a un controlador de temperatura.

Una pequeña muestra de la corriente de salida del reactor, siempre constante, se alimenta por medio de una valvula muestradora de gases (XV) a una columna cromatografica acoplada a un detector de ionización de flama. La señal amplificada del detector es enviada a un registrador de carta para ser analizada después.

Todas las lineas adelante del saturador se mantienen a una temperatura de alrededor de 100°C , mediante cordones de calentamiento recubiertos con cinta de asbesto.

SUMINISTRO DE REACTIVOS.

Dada la alta presión de vapor del benceno, el suministro de aire tanto al saturador como a la corriente de dilución debe ser controlado con la mayor exactitud.

El suministro de los reactivos se lleva a cabo de la

siguiente manera:

De acuerdo al diagrama de la figura (1), para tener una corriente de aire se uso el compresor (C) que proporciona el aire que se usa como medio oxidante, posteriormente pasa a las tuberías, para llegar a un indicador de presión (PI_1), la corriente se divide y pasa através de dos rotámetros (FI_1 y FI_2), a continuación la corriente pasa através de dos medidores de gasto capilar (MC_1 , MC_2) la corriente dos pasa através de el indicador de presión (PI_2), la corriente uno entra directamente al burbujeador (B), antes de llegar al burbujeador (B), la corriente pasa por un serpentín de cobre que se encuentra dentro del horno (N). La corriente que sale del burbujeador (corriente uno), se une con la corriente dos dentro del horno (N). La corriente de salida del horno llega al reactor (O), para ser alimentada después por medio de una válvula muestreadora de gases (XV) al sistema de análisis (AI). La corriente analizada es registrada en un registrador de carta (R).

E L R E A C T O R

La condición mas importante que debe cumplir un reactor de laboratorio que será usado para estudios de cinética y catalisis es el de la isothermicidad. En nuestro caso, dada la gran exothermicidad de la reacción, el diseño del reactor es un punto crucial.

Con este objeto, el reactor se diseñó como lo muestra la figura (2). Sus dimensiones son : altura 28.85 cm., diámetro externo 4.76 cm, y diámetro interno 1.91 cm.

Los reactivos entran por la parte inferior del reactor y los productos salen por la parte superior (boquilla) y se acopla con la válvula muestreadora (XV).

Con el objeto de lograr una temperatura uniforme el reactor es de tipo tubular y consta de dos tubos concéntricos (fig 2). El tubo interior se empaca con el catalizador preparado de acuerdo a lo antes mencionado en el capítulo III y el tubo externo se empaca con carborundum. Todo el sistema se encuentra forrado por resistencias eléctricas acopladas a un controlador.

Las lecturas de temperatura dentro del reactor se hacen mediante un termopar para poder determinar y controlar la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción.

SISTEMA DE ANALISIS.

Equipo de análisis.- En base a la experiencia de los trabajos de laboratorio reportados en la bibliografía, fué necesario la instalación de un equipo de análisis , ya que las variables como la concentración son esenciales, esto se aplica tanto a reactivos como a productos, en el proceso cinético como el que aquí se trata.

En base a esta necesidad se decidió usar un equipo

de analisis que proporcionara resultados en forma continua para tener una mejor evaluaci3n y poder registrar los datos de concentraci3n al variar otras variables que son funci3n del tiempo como el espacio velocidad y los gastos.

Teniendo en cuenta lo anterior se emple3 un cromatografo de gases, por ser una unidad de an3lisis confiable para el an3lisis de hidrocarburos.

En la figura (3) presentamos el diagrama de flujo del sistema de an3lisis empleado.

El cromatografo esta constituido por las siguientes partes:

COLUMNA DE SEPARACION.- La columna de separaci3n es de "cera de candelilla" siendo una de las partes mas importantes, ya que aqu3 se efectua la separaci3n. Las conexiones a la valvula muestreadora (XV), estan hechas con ajustes, para que el fluido (gas) que sale de esta llegue directamente a la columna donde se realiza la separaci3n.

COMPARTIMIENTO TERMICO.- El control de temperatura (TC) de la columna es importante debido a que el fluido puede condensarse en la columna, por lo tanto la columna se encuentra dentro del horno (T.C), donde la temperatura se controla por un sistema sensible a los cambios de temperatura.

EL DETECTOR DE IONIZACION.- (A) Unidad analizadora consta de un quemador de acero y un sistema electrico, la

columna de separación entra en la base del quemador através de filtros que eliminan las materias contaminantes, la flama de hidrogeno arde a la presión que se registra (24lb/in²) de un capilar que funciona como cátodo y esta aislado por medio de un sello de ceramica, el electrodo colector se encuentra a algunos milímetros arriba de la punta del quemador y es un circulo de platino.

Basicamente el detector de ionización de flama es un dispositivo de conteo de iones o electrones formados en los gases de flama.

EL REGISTRADO.- Como lo muestra la figura (3), al quemarse la muestra, la señal pasa a un amplificador y es mandada al registrador (R), donde se obtiene un pulso, como un mécanico, registrado por un marcador, en un papel. La señal impresa posee una estructura géométrica, el tiempo que tarda en aparecer la señal, es caracteristico de la substancia analizada. El área o la altura varia dependiendo de la concentración.

CONTROL DE PRESION.- Los gases usados para el funcionamiento del cromatógrafo son: El hidrogeno que se usa como gas de combustión, el nitrogeno que se usa como gas de arrastre, y el aire para activar la combustión. Las lecturas en el controlador de presión (P.C) fueron:

Aire con una presión de	30 lb/in ²
Nitrogeno	30-40 lb/in ²
Hidrogeno	24 lb/in ²

VALVULA MUESTRADORA.- Como parte del sistema de análisis esta una válvula (XV), como lo muestra la figura (4) donde se especifican, las partes de la válvula, y su funcionamiento, ya que el sistema de inyección de tipo manual al cromatografo ocasiona irregularidad, en los picos característicos y por tanto hay error en la lectura por lo que se decidió cambiar, el sistema de inyección manual por la válvula que permite analizar en forma casi continua, a los productos y reactivos que salen del reactor. El manejo de la válvula es por control de dos posiciones una de carga y otro de descarga., el de carga es para el llenado de la válvula con la entrada de la muestra, el almacenamiento de la muestra, entrada del gas portador, como lo muestra la figura (4). El de descarga el gas portador y la muestra pasan al detector mediante el acoplamiento de la válvula y la columna del cromatografo.

CORRIDA TIPICA DE CALIBRACION.- Una corrida típica de calibración consta de tres pasos principales que son:

- a).- Encendido del equipo experimental (arranque)
- b).- Estabilización del equipo.
- c).- Apagado del equipo.

a).- Para el encendido del equipo experimental se siguen los siguientes pasos:

- 1.- Se enciende el horno del burbujeador (B),

Se enciende el reóstato del horno (N) y las resistencias de las tuberías.

2.- Se abre el cilindro de nitrógeno (a una presión de 30-40 lb/in²)

3.- Se abre el cilindro de aire (a una presión de 30 lb/in²).

4.- Se abre el tanque de hidrogeno (a una presión de 24 lb/in²).

5.- Se enciende el horno del cromatógrafo.

6.- Se enciende el quemador (con un encendedor quitando la tapa que tiene).

7.- Se enciende el registrador.

8.- Se abre el rotámetro (FI₁) y se regula el gasto alrededor de un litro por minuto.

9.- Se abre el rotámetro (FI₂) y se regula el gasto tomando una altura máxima del medidor diferencial (MC₁).

b).- Estabilización del equipo.- Se deja estabilizar el sistema durante una o dos horas, en las cuales se trata de controlar la temperatura del horno del burbujeador a 60°C y se ve que la válvula de venteo de la válvula (XV) no este tapada asegurandose que hay paso de la corriente saturada, de benceno. Durante este proceso la válvula permanece abierta para que se llene y no se condense nada dentro de ella.

La corriente de calibración se lleva a cabo después de estabilizar el sistema solo se varia el gasto del rotámetro (FI_1) y como consecuencia la altura del medidor diferencial (MC_1), el otro rotámetro permanece con el gasto de un litro por minuto; se trata de tomar de 10 a 16 lecturas con el mismo gasto, para la altura de pico registrada sea uniforme para la curva de calibración, como las que son mostradas de las figuras de la 5 a la 8.

Nota.- La calibración para detectar el pico característico del benceno, acetona, tolueno y anhídrido maléico se hizo con una mezcla de todos estos compuestos, como lo muestra el cromatograma de la figura 1 del apéndice.

c).- El apagado del equipo es de suma importancia ya que para poder hacer las corridas siguientes se debe tener el equipo libre de residuos de la corrida anterior, por lo tanto los pasos a seguir son:

- 1.- Se apaga el horno del burbujeador.
- 2.- Se cierra el rotámetro (FI_1)
- 3.- Se apaga el horno del burbujeador.
- 4.- Se cierra el cilindro de hidrógeno y se ve que baje su presión.
- 5.- Se cierra el tanque de aire.
- 6.- Se cierra el rotámetro (FI_2) y se apaga la compresora.
- 7.- Se apaga el horno del cromatógrafo.

8.- Se apagan las resistencias de las tuberías
y las resistencias del horno de la válvula (XV).

C A P I T U L O V .

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Como la selección de un ~~método~~ de laboratorio para la preparación de un catalizador dado depende de las características físicas y químicas deseadas en la composición final y la función para la cual se a obtenido, los métodos de preparación pueden ser simples o involucrar técnicas especiales, dependiendo de la actividad y selectividad máxima de la reacción. Aunque la composición química es importante en los catalizadores solidos, el grado de actividad y selectividad obtenibles depende a menudo de las características físicas tales como área superficial, tamaño de poro (según el soporte, como lo muestran las fotografías tomadas en el microscopio electrónico), método de activación al final, y aunque muchos catalizadores son realmente insensibles a cambios menores en el método de preparación otros requieren un estricto cuidadoso apego al procedimiento de su preparación.

CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.

ANALISIS DE RAYOS X.

Catalizador	Soporte	Resultado
MD ₁	(A) Alúmina	(V ₂ O ₅)
MD ₂	(NA) Piedra pomez	(V ₂ O ₅).

MD ₄	(NA) Carborundum	(V ₂ O ₅)
MD ₇	(A) Piedra volcánica	(V ₂ O ₅) fel- despato, illita probablemente caolin y calcita
MD ₅	(NA) Carborundum	(V ₂ O ₅), NH ₄ Cl
MD ₆	(NA) Carborundum	(V ₂ O ₅)
MD ₂	(NA) Alúmina	(V ₂ O ₅) proba- blemente NH ₄ Cl.
MD ₁	(NA) Alúmina	(V ₂ O ₅), NH ₄ NH ₄ Cl.
MD ₇	(NA) Piedra volcánica	Cuarzo, fedel- pato, proba- blemente illita
MD ₉	(A) Piedra pomez	(V ₂ O ₅)
MD ₂	(A) Alúmina	(V ₂ O ₅), pro- bablemente, NH ₄ Cl.
MD ₄	(A) Carborundum	(V ₂ O ₅)
MD ₅	(A) Carborundum	(V ₂ O ₅)

Nota.- (A) - Activado

(NA) - No activado.

A continuación se anexan los distintos difractogramas de los catalizadores del análisis que en la tabla anterior hemos mencionado.

SISTEMA DE PROCESO

C TAP PI₁ FI₁ MC₁ PI₂ FI₂ MC₂ N₁ O XV
N₂ AI R

C
PI
FI
H
R
XV
AI
TAP
MC
MC
B
II

COMPRESOR DE AIRE
INDICADOR DE PRESION
INDICADOR DE FLUJO
HORNO
REACTOR
VALVULA MUESTREADORA
SISTEMA DE ANALISIS
REGISTRADOR
TANQUE AMORTIGUADOR
MEDIDOR DE GASTO CAPILAR
BURBUJEADOR
CAMBIO DE TUBERIA

fig 1

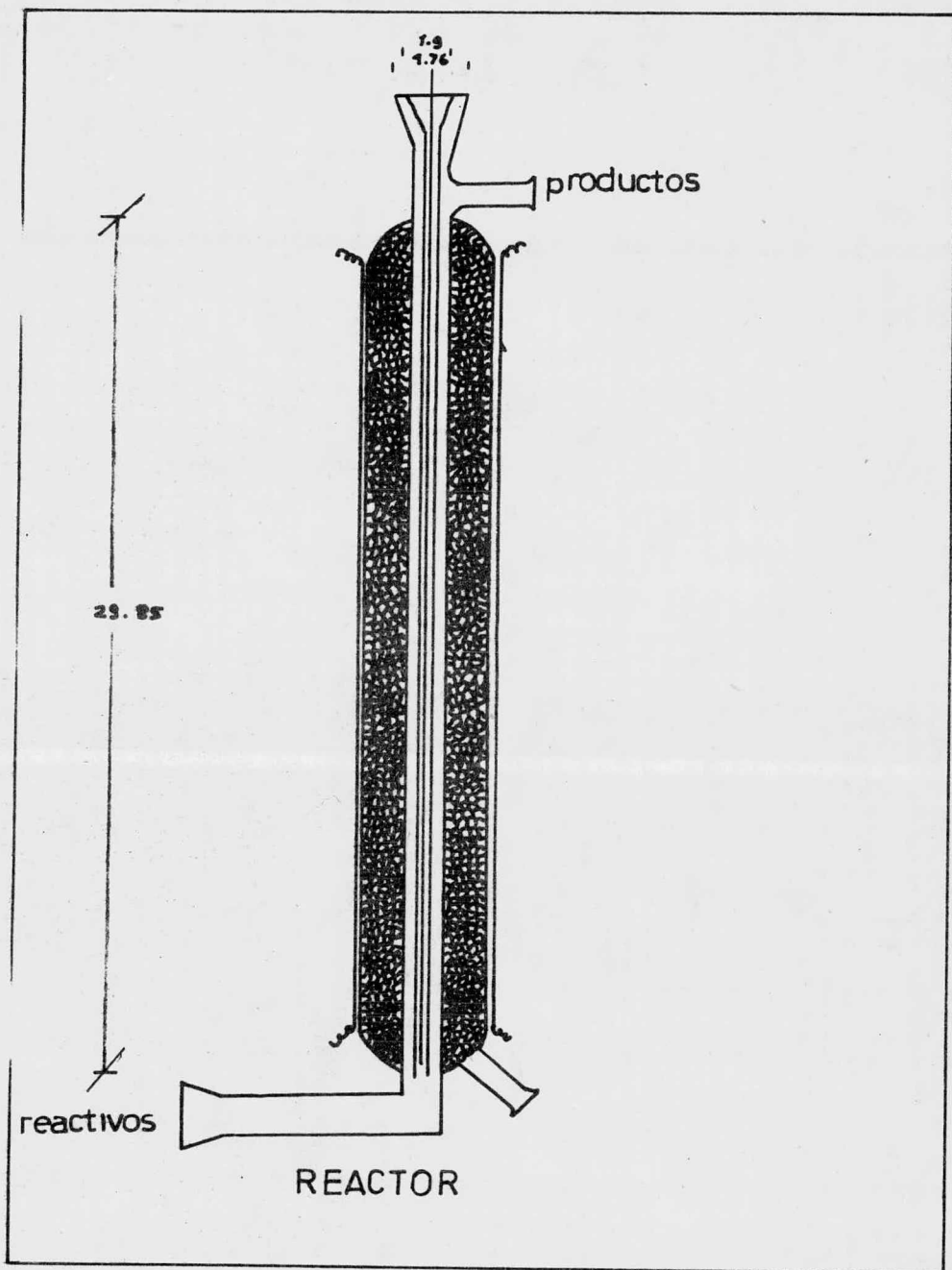


fig 2

SISTEMA DE ANALISIS

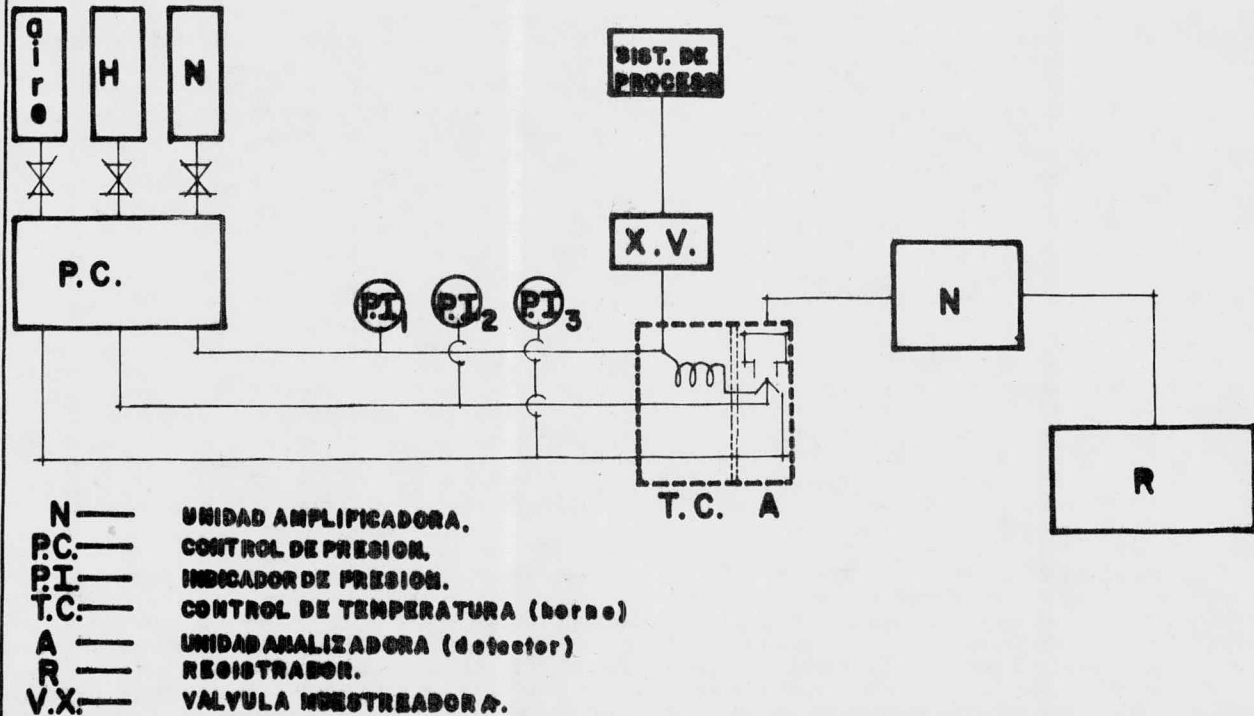


fig 3

DIAGRAMA DEL FUNCIONAMIENTO DE LA VALVULA MUESTREADORA

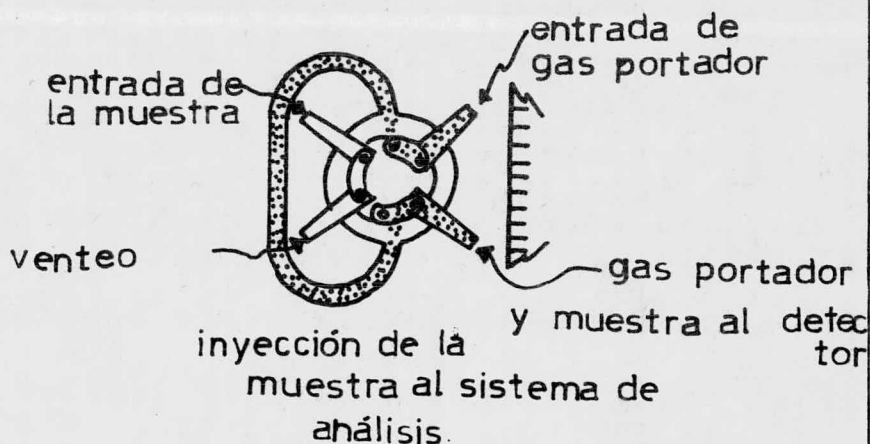
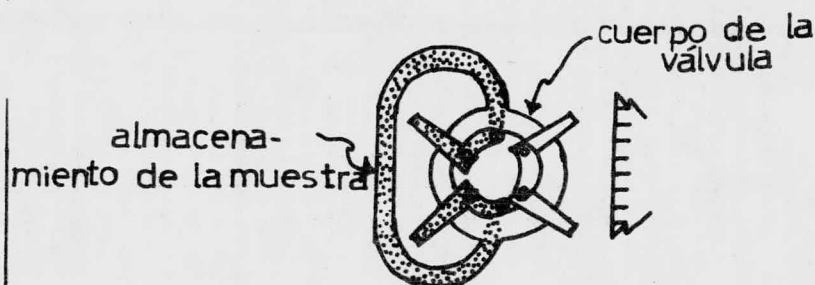


fig 4

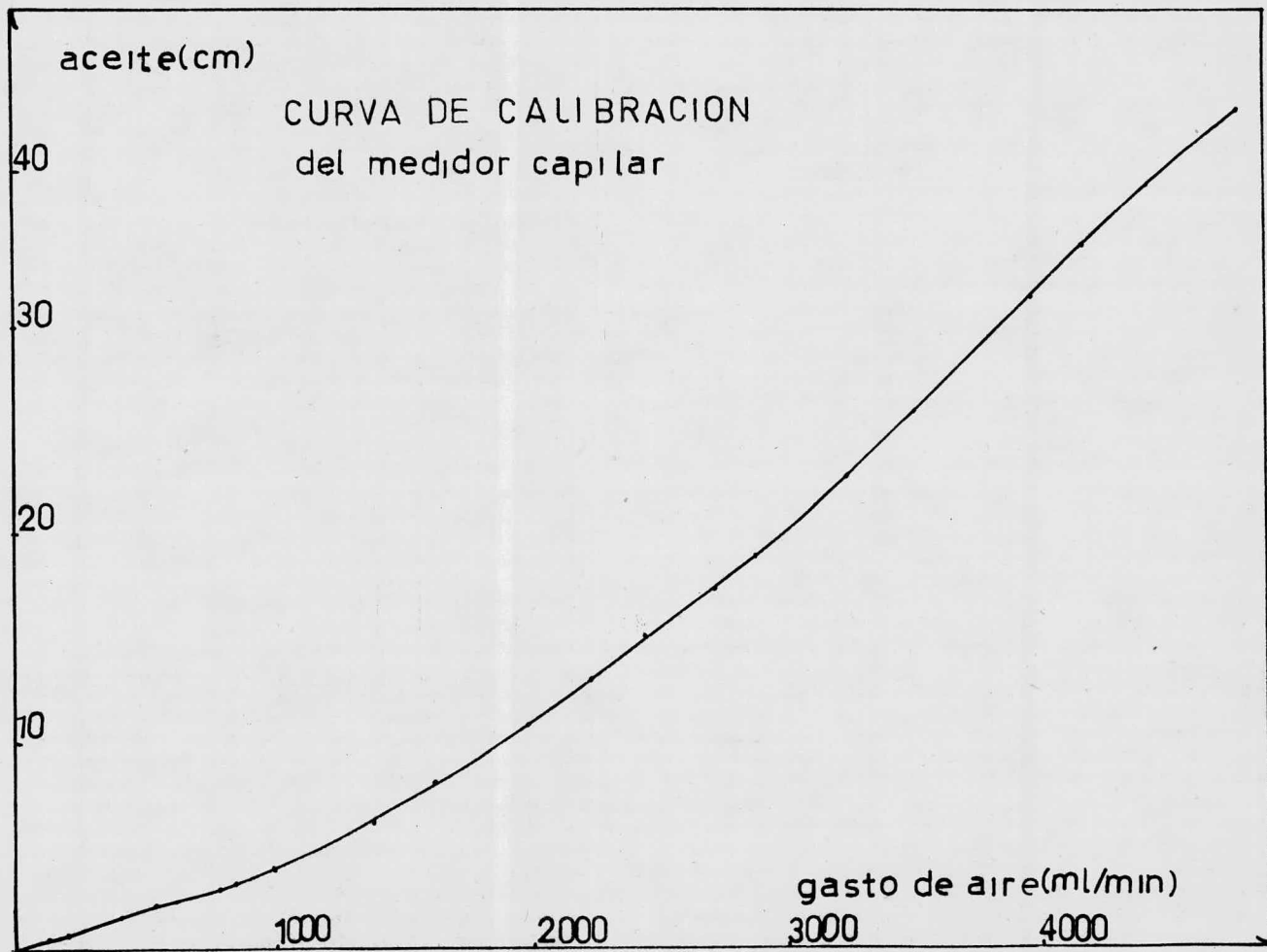


fig. 5

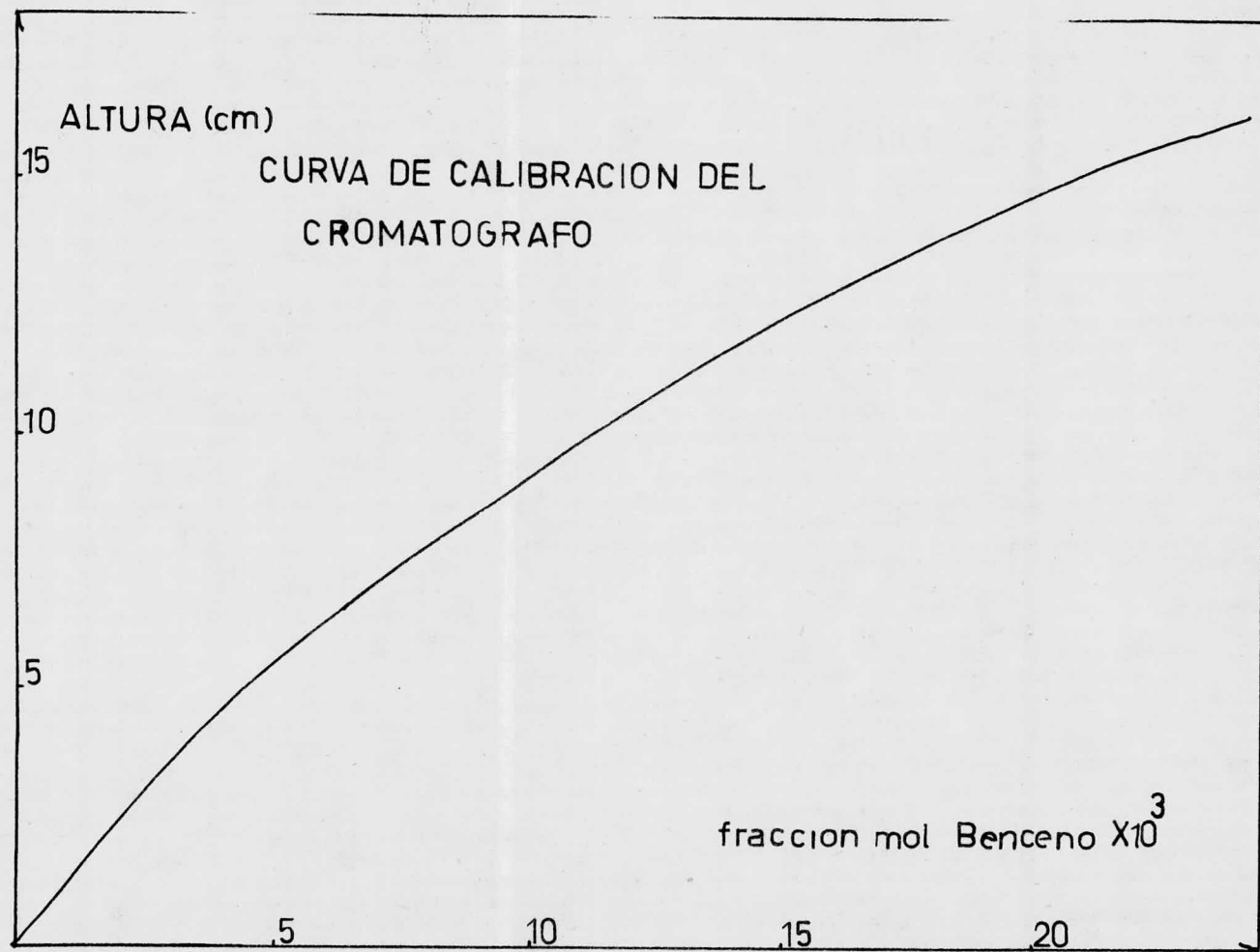


fig. 6

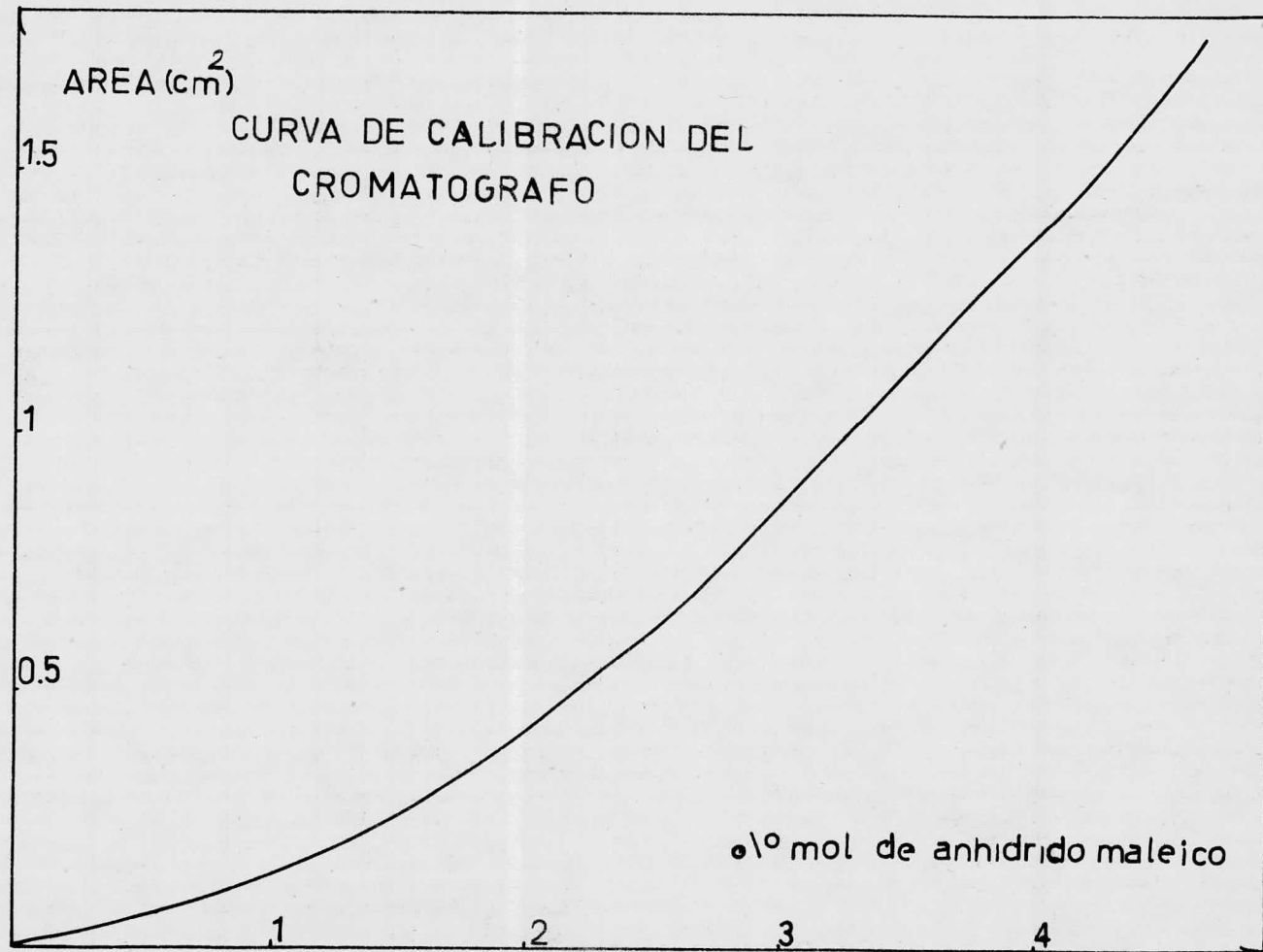


fig 7

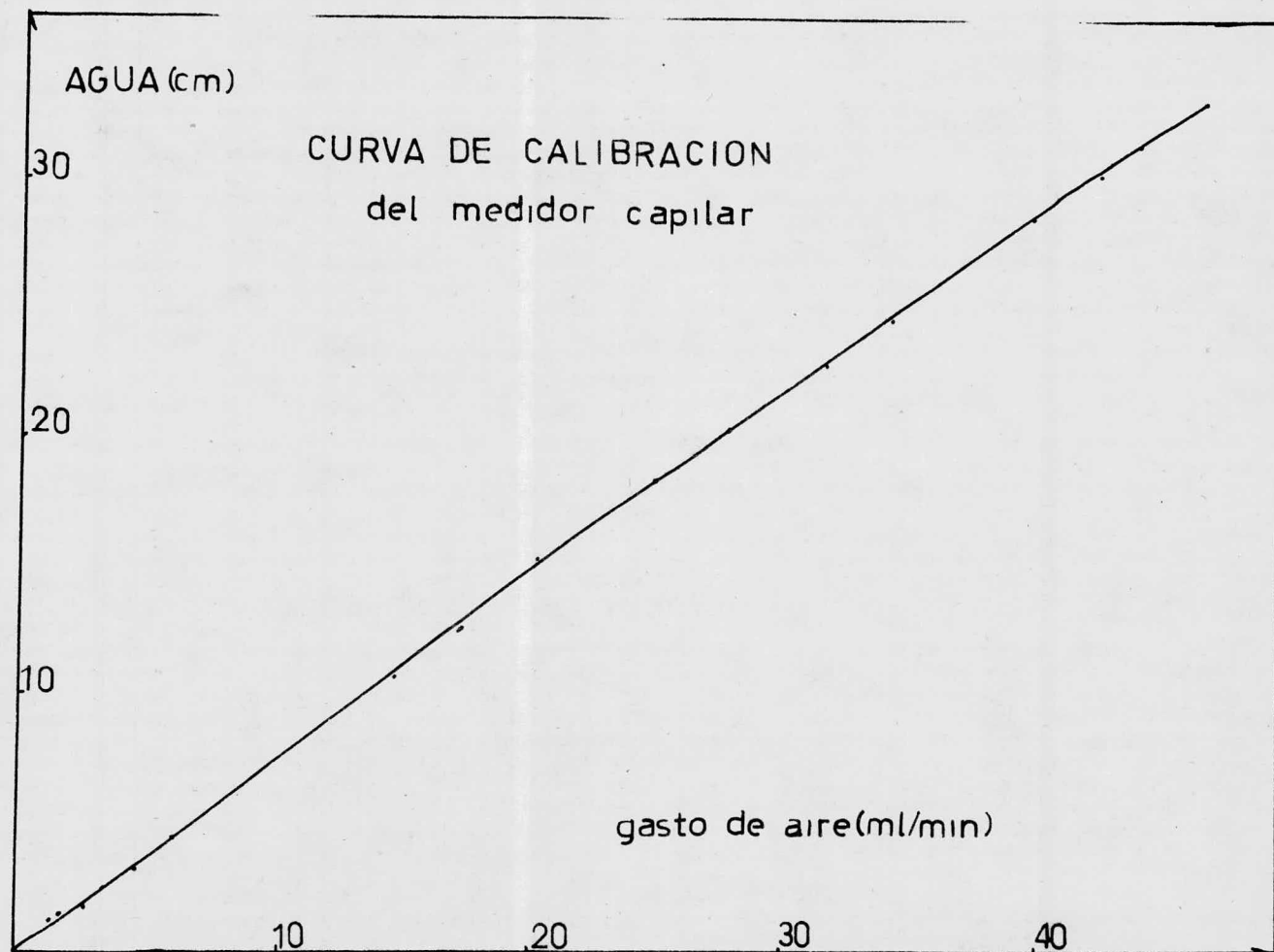


fig 8

FOTOGRAFÍAS EN MICROSCOPIO ELECTRONICO.

Las fotografías tomadas en el microscopio electrónico que son mostradas a continuación; fueron tomadas para ver la distribución de sales (antes de activar) y óxidos (después de activar). Durante la impregnación, la falta de acceso al microscopio nos impidió tomar mayor número de fotografías a cada uno de los catalizadores y solo se tomaron en base al tipo de soporte empleado.

En la fotografía (1) vemos una depresión en la topografía de la muestra del catalizador MD1 a 500 veces el tamaño original de la muestra, en la fotografía (2) se presenta la misma depresión amplificada 1000 veces el tamaño de la muestra, se nota el recubrimiento de sales en la depresión., en la fotografía (3) se ve 20,000 veces la amplificación de la misma muestra, presentando las depresiones oscuras (poros) entre las sales y el soporte. En la fotografía (4) el catalizador MD4 esta ampliado 500 veces, la iluminación de la muestra delinea perfectamente la topografía de la muestra y la perfecta impregnación de esta, la parte posterior (oscura) es el porta-objetos del microscopio electrónico. La fotografía (5) es una ampliación de 1000 veces la anterior, fotografía poco iluminada que presenta pequeños cristales blancos (sales de amonio). Fotografía (6) del MD4 presencia de cristales impregnación poco uniforme, debido a la unión de otra partícula. Fotografía (7) del catalizador MD5 a 500 veces el tamaño original de la muestra, con

cristales (sales de amonio), topografía con depresiones y protuberancias en el lado derecho de la muestra (foto) Fotografía (8) del catalizador MD5 a 1000 veces el tamaño original se presenta un detalle de la parte derecha del catalizador anterior, la impregnación se hizo por formación de costras sobre el soporte. Fotografía (9) se presenta la misma muestra ampliada 20 000 veces el tamaño de la muestra se ve la impregnación uniforme de las sales (claros) delineamientos oscuros (poros). Fotografía (10) del catalizador MD5 ampliado 1000 veces su tamaño original presenta características similares al MD4, con la diferencia de que la muestra fué activada a 550°C. Fotografía del catalizador MD7 a 500 veces el tamaño de la muestra, presenta la porosidad marcada del soporte, así como la impregnación uniforme de la muestra. Fotografía del catalizador anterior a 1000 veces su tamaño original, con activación a 550°C, fotografías (11-12). La fotografía (13) del catalizador MD6 a 500 veces su tamaño original se muestra el tamaño de volumen de poro (soporte altamente poroso) y el recubrimiento perfecto de sales.

AREAS

Las areas también fueron determinadas para el tipo de soporte impregnado.

Carborundum

$$\text{Area} = 1.4567 \text{ m}^3/\text{g}$$

Alúmina

$$\text{Area} = 1.735 \text{ m}^3/\text{g}$$

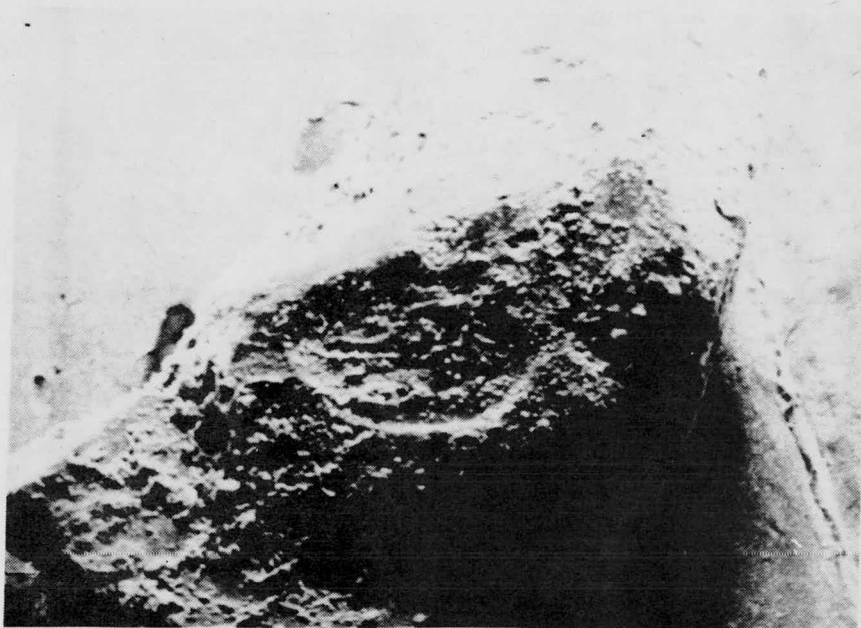
Piedra pomez

$$\text{Area} = 2.254 \text{ m}^3/\text{g}$$

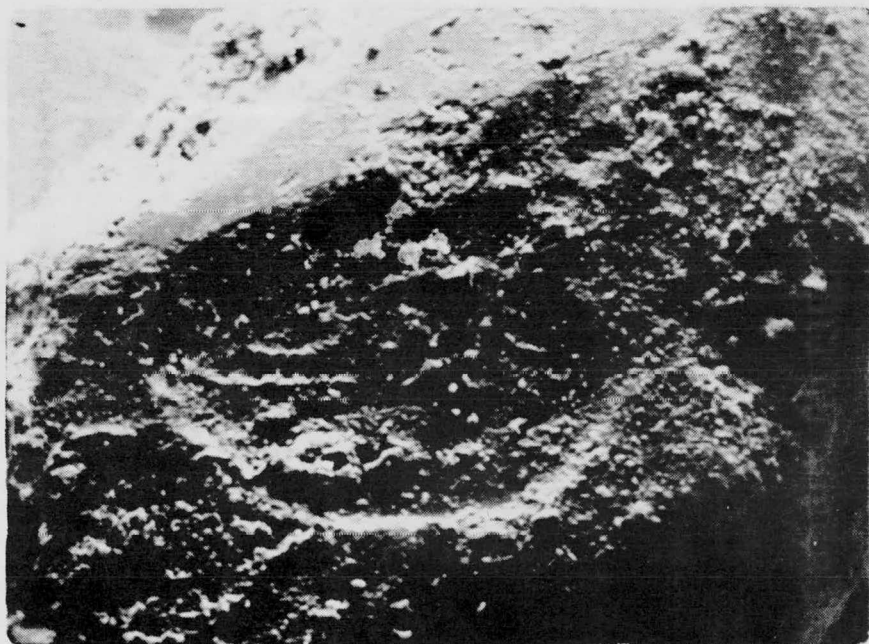
Piedra Volcánica.

$$\text{Area} = 1.352 \text{ m}^3/\text{g}.$$

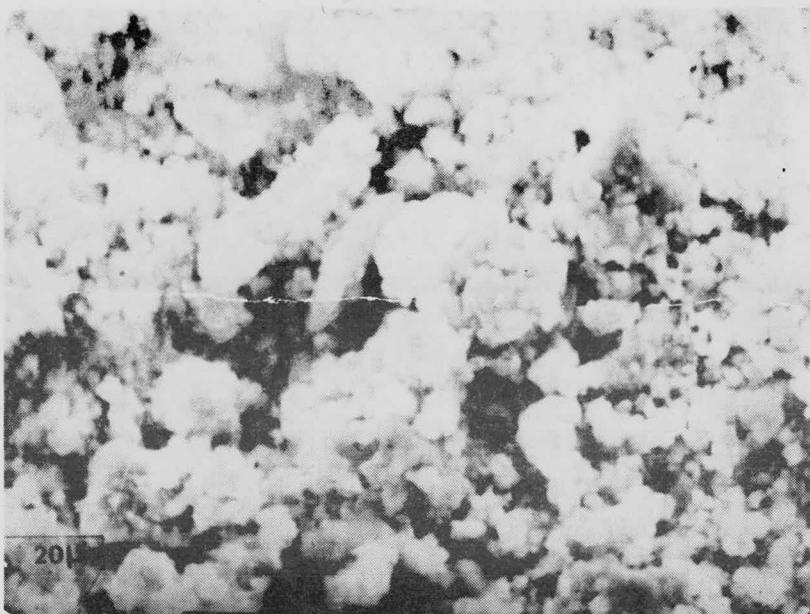
Otros de los resultados importantes es la técnica para analizar el porcentaje en peso de vanadio en los catalizadores impregnados, donde varia de un 12% a un 14.25% y la cantidad de pentóxido de vanadio es de 20-25.3%, según la técnica que se describe en el apendice.



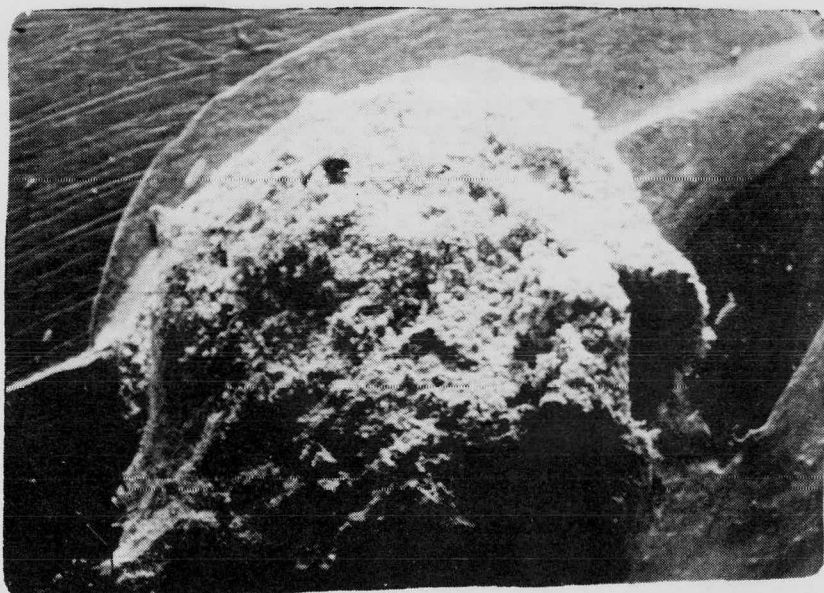
Fotografía (1) del catalizador MD1, (alúmina sin activar)
amplificado 500 veces.



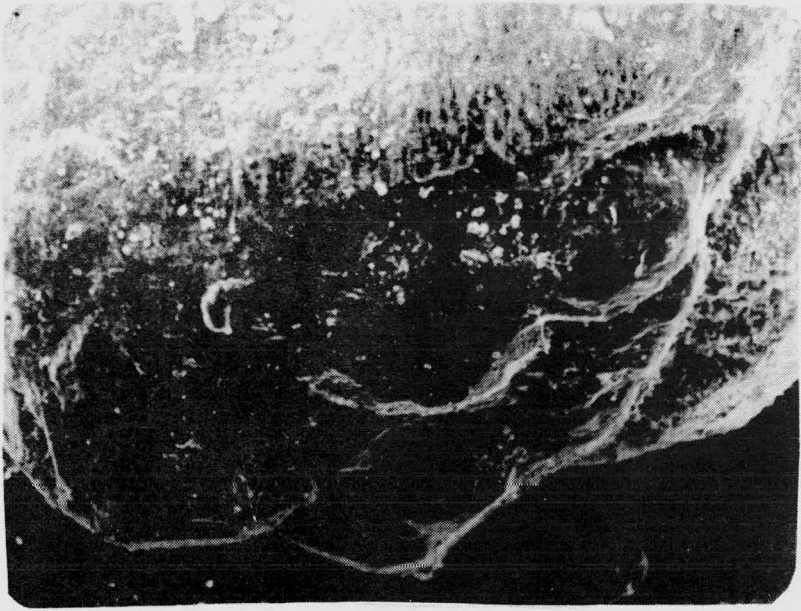
Fotografía (2) del catalizador MD1, (alúmina sin activar)
amplificado 1000 veces su tamaño original.



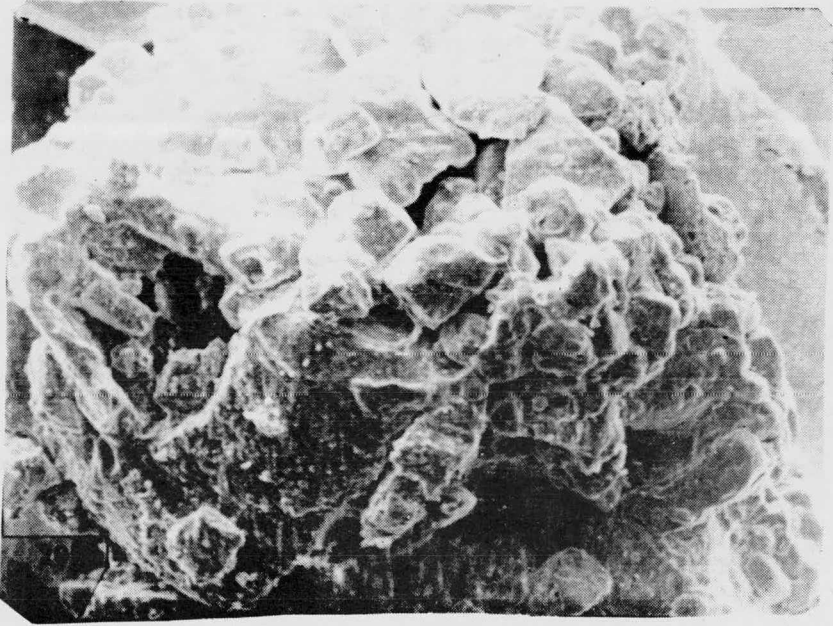
Fotografía (3) del catalizador MD1, (alúmina sin activar)
20 000 veces amplificada.



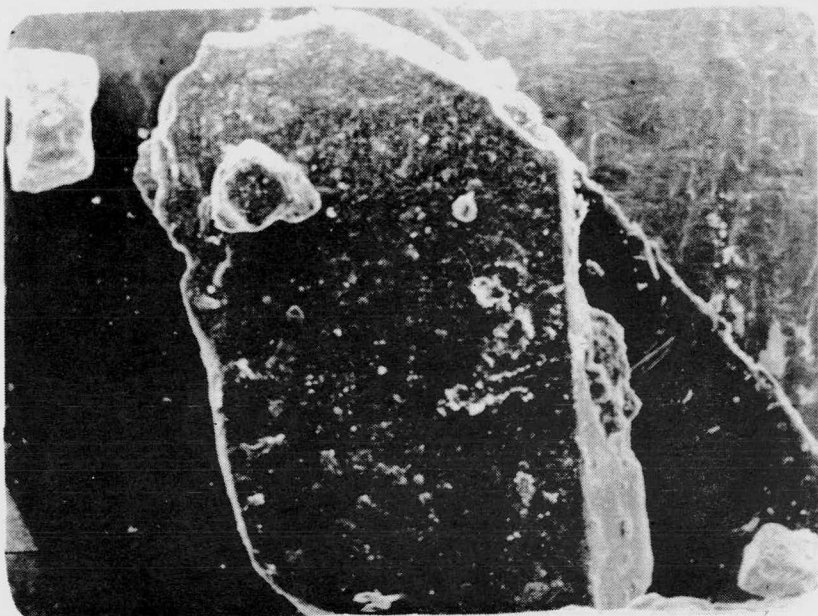
Fotografía (4) del catalizador MD4, (carborundum sin activar)
500 veces amplificado.



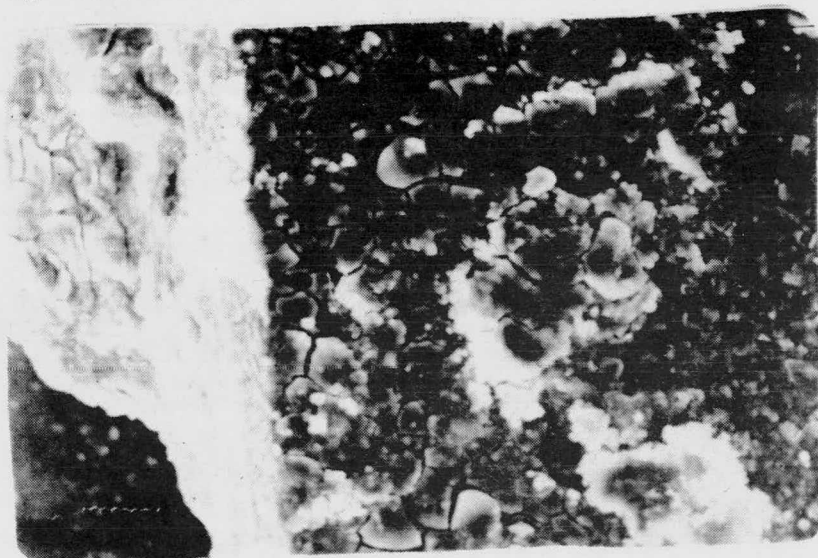
Fotografía (5) del catalizador MD4, (carborundum sin activar)
1000 veces amplificado.



Fotografía (6) del catalizador MD4, (carborundum sin activar)
500 veces amplificado.



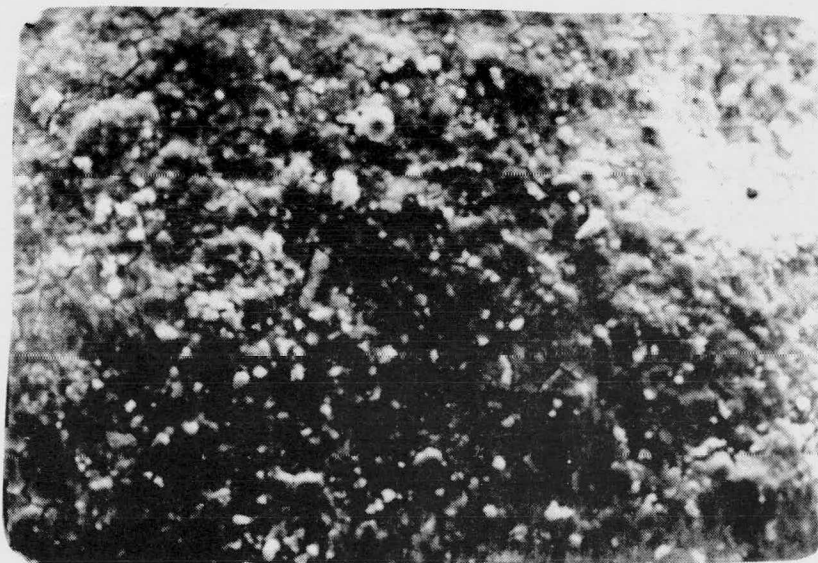
Fotografía (7) del catalizador Md5, (carborundum sin activar) amplificado 500 veces.



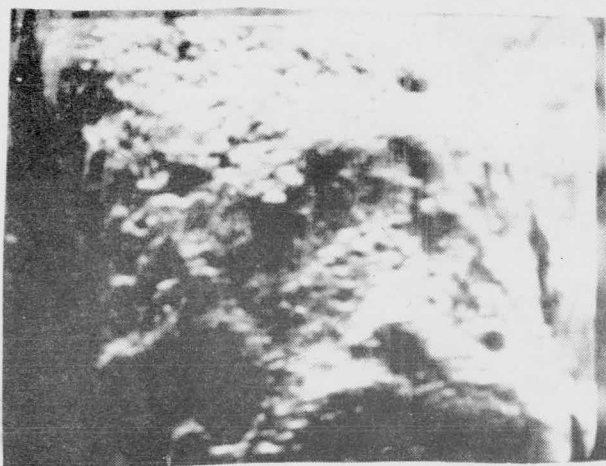
Fotografía (8) del catalizador MD5, (carborundum sin activar) amplificado 1000 veces.



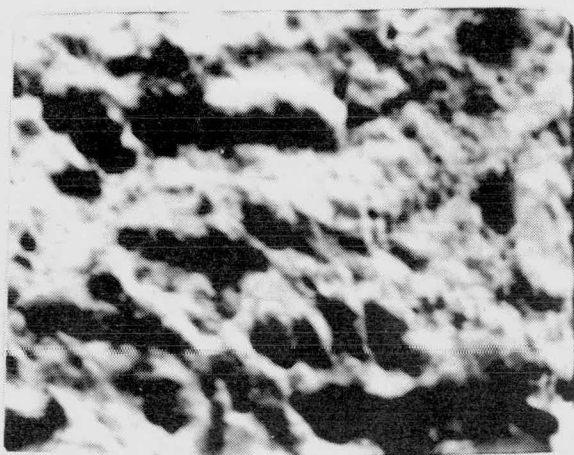
Fotografía (9) del catalizador Md5, (carborundum sin activar)
amplificado 20 000 veces.



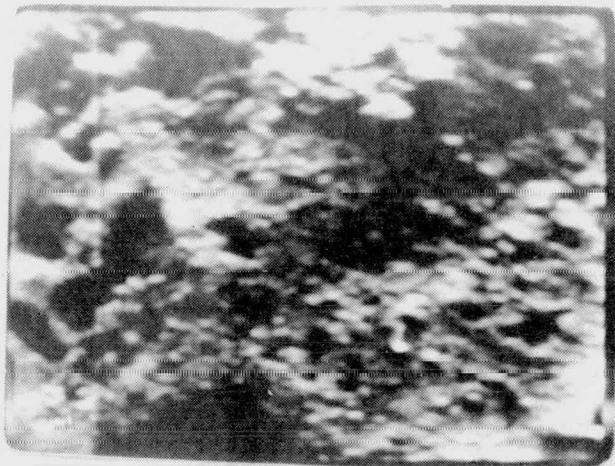
Fotografía (10) del catalizador MD5, (carborundum sin activar)
amplificado 1000 veces.



Fotografía (11) del catalizador MD7, (piedra volcánica sin activar) amplificado 500 veces.



Fotografía (12) del catalizador MD7, (piedra volcánica sin activar) amplificado 1000 veces.



Fotografía (13) del catalizador MD6, (carborundum sin activar)
amplificado 500 veces.

CONCLUSIONES

De los resultados de las preparaciones de los catalizadores se observa lo siguiente.

Las fotografías que se muestran se obtuvieron con las primeras muestras preparadas. A este tipo de muestras se le dió una impregnación rápida, es decir, la solución se concentraba a sequedad por un periodo de 4 horas y despues se procedio al secado.

Este método, como se puede apreciara en las fotografías no dió una impregnación uniforme (ver fotografías 4 y 7).

Los soportes que se impregnaron mejor son la alúmina y la piedra volcanica. El carborundum no se impregna de manera adecuada, probablemente debido a su superficie tan lisa.

El carborundum, ademas, tiende a perder facilmente por erosión, la fase activa que se impregna en forma de costra. Esto podría ocasionar, de acuerdo con lo reportado en la literatura (19), que se promoviera la reacción de combustión del anhídrido maléico bajando la selectividad del catalizador. Por en contrario, la alúmina queda perfectamente impregnada.

De la observación visual de los catalizadores se puede suponer que el mejor catalizador será el soportado en alúmina.

También se observó que el sistema de impregnaciones sucesivas produce resultados de una calidad superior. Claro está que el uso de una o varias impregnaciones lo dará un estudio de la economía de proceso de fabricación, donde se incluya la vida activa del catalizador.

La piedra volcánica y la piedra pómez dan como resultado catalizadores porosos que probablemente den también una baja selectividad de anhídrido maléico.

Obviamente todo esto quedará comprobado en un trabajo posterior, cuando se prueben y comparen los catalizadores bajo condiciones de reacción.

A P E N D I C E

PROPIEDADES DEL BENCENO

También llamado benzol, ciclohexatrieno

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular	78.11
Carbono	92.25 %
Hidrógeno	7.75 %
Densidad	0.8787
Punto de ebullición	80.1 °C
Punto de fusión	+5.5 °C
Solubilidad en 1430 partes de agua.	
Miscible con: Alcohol, Cloroformo, eter, ácido acético glacial, acetona y aceites.	

PROPIEDADES DEL ANHIDRIDO MALEICO

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular	98.06
Fórmula condensada	$C_4H_2O_3$
Punto de fusión	52.85 °C
Punto de ebullición	202.0 °C
Gravedad específica a 20/20°C, sólido	1.46
Gravedad específica a 70/70°C, líquido	1.327
Calor de formación, Kcal/mol.	-112.43
Calor de combustión, Kcal/mol	-332.29

PROPIEDAD

VALOR

Calor de vaporización, Kcal/mol (1 atm) 13.1

Calor de fusión, Kcal/mol (1 atm) - 8.33

Calor específico:

Sólido 0.29

Líquido 0.40

Viscosidad, milipoises a:

60°C 16.1 mm de Hg

90°C 10.7 "

150°C 6.0 "

Presión de vapor a: 44.0°C 1.0 "

78.7°C 10.0 "

111.8°C 40.0 "

135.8°C 100.0 "

179.5°C 400.0 "

202.0°C 760.0 "

Solubilidad a 25°C de:

Benceno g/ 100 g de solvente 50.0

Tolueno 23.4

o-xileno 19.0

Tetracloruro de carbono 0.6

Acetato de etilo 112.0

Cloroformo 52.5

Acetona 227.0

Querosena 0.25

Un catalizador tipo comercial debe tener muchas características adecuadamente balanceadas, entre las más interesantes son : actividad, selectividad y estabilidad.

Estas tres características del catalizador dependen de su composición química, pero pueden estar influenciadas por la estructura física del catalizador. El objeto de este apéndice es poner de manifiesto algunas propiedades físicas de nuestro catalizador como son : Topografía que presenta el catalizador como lo muestran las fotografías que se tomaron en el microscopio electrónico, determinación del área específica por el método de B.E.T., análisis de rayos X para determinar la presencia de las especies activas, ya que se considera que esto puede modificar la actividad del mismo en la reacción y en el caso de que ocurra variara, la selectividad y el rendimiento.

Ya que las propiedades físicas determinan el transporte de los reactivos desde el seno del gas a la superficie externa y de esta a los poros del catalizador hasta el punto en que reaccionan: cuando éste transporte físico influye o controla la cinética, se produce en general una disminución de la actividad pero para algunos casos esto es perjudicial a la reacción y en otros es beneficioso ya que modifica la selectividad.

Como la reacción es del tipo de reactantes fluidos (gases) (33), en la superficie de un catalizador ocurren en serie las siguientes etapas:

- 1).- Transporte de reactivos del seno del gas a la superficie externa de la partícula.
- 2).- Transporte de reactivos a lo largo de la estructura porosa.
- 3).- Adsorción de uno ó varios de los reactivos en la superficie del catalizador.
- 4).- Reacciones en la superficie del catalizador.
- 5).- Desorción de productos.
- 6).- Transporte de productos en la estructura porosa y hacia el exterior.
- 7).- Transporte de productos desde la superficie externa al seno del gas.

La cinética química sobre el catalizador o sea la velocidad de reacción de acuerdo a su composición química - afecta grandemente. Y la influencia del transporte de ~~caracter~~ físico afectan la velocidad global, por lo tanto es de suma importancia los estudios sobre el catalizador estos fueron:

- a).- Determinación del área superficial (para diferentes soportes).
- b).- Fotografías en el microscopio electrónico.
- c).- Determinación del % en peso de vanadio y

pentóxido de vanadio en el catalizador.

d).-Análisis efectuado a los resultados por difracción de rayos X.

DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL.

Es de suma importancia conocer el área superficial del catalizador, ya que en la mayoría de los casos los sitios activos del catalizador están localizados en la superficie, a mayor superficie mayor número de sitios activos y por lo tanto mayor actividad.

Esto tiene base en suponer que una gota de un líquido que tiene radio r , volumen v , masa m , y área A , se divide en n partes iguales, habrá radios menores que el radio original y la suma de las áreas de las gotas será mayor que el área de la gota original. Si se hacen las gotas todavía mas pequeñas se tendrá un número mayor que n con un volumen y masa totales iguales a los originales y la suma de las áreas de las gotas será aún mayor.

conforme se disminuye el radio, el área total superficial aumentara. Todo esto se puede comprobar através de calculos sencillos, como lo hacen Brunauer, Emmett y Teller.

De lo anterior se deduce que algunas sustancias pueden tener áreas superficiales de varios cientos de metros cuadrados por gramo de muestra.

Para determinar el área superficial de sólidos (34) se desarrollaron varios métodos, pero uno de los más fáciles de aplicar en el laboratorio es el B.E.T por las ventajas que presenta sobre los otros métodos.

El método de B.E.T, consiste en considerar que $S_0, S_1, \dots S_i$ representan las áreas superficiales que están cubiertas únicamente por 0, 1, ... i capas de moléculas adsorbidas. En el equilibrio, la velocidad de condensación sobre la superficie del sólido debe ser igual a la velocidad de evaporación de la primera capa así:

$$a_1 p S_0 = b_1 S_1 \exp(-E_1/RT) \quad (1)$$

donde p es la presión, E_1 es el calor de adsorción de la primera capa, $a_1 b_1$ son constantes. Esta ecuación corresponde a la ecuación de Langmuir para la adsorción de una monocapa y considera que a_1, b_1 y E_1 son independientes del número de moléculas adsorbidas en la primera capa.

Durante el equilibrio S_1 debe permanecer constante y puede cambiar en cuatro diferentes formas:

- 1.- Condensación sobre la superficie del sólido
- 2.- Evaporación de la primera capa.
- 3.- Condensación de la primera capa.
- 4.- Evaporación de la segunda capa.

Tomando en cuenta estas consideraciones de la ecuación resulta que:

$$a_2 p S_1 + b_1 S_1 \exp(-E_1/RT) = b_2 S_2 \exp(-E_2/RT) + a_1 p S_0 \quad (2)$$

con 1 y 2 queda:

$$a_2 p S_1 = b_2 S_2 \exp(-E_2/RT) \quad (3)$$

y así sucesivamente hasta llegar a i :

$$\begin{aligned} a_3 p S_2 &= b_3 S_3 \exp(-E_3/RT) \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \end{aligned} \quad (4)$$

$$a_i p S_{i-1} = b_i S_i \exp(-E_i/RT)$$

Por tanto la superficie total del catalizador estara dada por:

$$A = \sum S_i \quad (5)$$

Y el volúmen total adsorbido será:

$$v = v_0 (\sum i S_i) \quad (6)$$

donde v_0 es el volumen del gas adsorbido en un centímetro cuadrado de superficie del adsorbente cuando esta cubierto con una capa monomolecular, se puede decir que:

$$\frac{v}{Av_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{\sum i S_i}{\sum S_i} \quad (7)$$

donde v_m es el volúmen de gas adsorbido cuando la superficie del adsorbente esta completamente cubierta por una monocapa.

Si consideramos que:

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_1 \quad (8)$$

que:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \frac{b_4}{a_4} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g \quad (9)$$

Donde E_1 es el calor de licuefacción y g una constante, lo anterior equivale a decir que las propiedades de condensación de las moléculas a partir, de la segunda capa adsorbida son las mismas que las del estado líquido.

Tomando la ecuación (1) definimos una nueva variable "y".

$$y = S_1/S_0 = (a_1/b_1) p \exp(E_1/RT)$$

donde:

$$S_1 = yS_0 \quad (10)$$

tomando la ecuación (3) definimos otra nueva variable "x"

$$x = S_2/S_1 = (p/g) \exp(E_2/RT)$$

donde:

$$S_2 = xS_1 \quad (11)$$

entonces si:

$$S_3 = xS_2, xS_2 = x^2 S_1 = S_3$$

generalizando:

$$S_i = xS_{i-1} = x^{i-1} S_1 = yx^{i-1} S_0 = cx^i S_0$$

donde

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a, y}{b,} \exp \left((E_1 - E_2) / RT \right) \quad (12)$$

sustituyendo en la ecuación (7) nos queda:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c S_0 \sum i x^i}{S_0 (1 + c \sum x^i)} \quad (13)$$

la sumatoria en el denominador es la suma de una progresión geometrica finita:

$$\sum x^i = \frac{x}{1-x} \quad (14)$$

la sumatoria en el númeroador queda expresada como:

$$\sum i x^i = x \frac{d}{dx} , \sum i x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (15)$$

entonces:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (16)$$

donde xi consideramos adsorción sobre una superficie libre a la presión de saturación del gas p_0 , existirá una cantidad infinita de capas adsorbidas. Para que $v =$ cuando $p = p_0$ x debe ser igual a la unidad de la ecuación (11)

$$(p_0/g) \exp (E_2/RT) = 1 \text{ y } x = p/p_0 \quad (17)$$

y sustituyendo en (16)

$$\frac{v_m c p}{(p_0 - p)(1 + (c-1)(p/p_0))} = V \quad (18)$$

que es la ecuación de la isoterma, la constante c siempre será mayor que uno, lo cual indica que la isoterma tendrá forma de "S". A presiones bajas la curva será concava hacia el eje de las presiones, y a altas presiones, cuando p se aproxima a p_0 , el volumen crece y la curvatura se hace convexa hacia el eje de las presiones. Lo anterior puede ser comprobado poniendo la ecuación en su forma lineal:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (19)$$

Si graficamos $p/v(p_0 - p)$ contra p/p_0 debe dar una línea recta con pendiente igual a $(c-1)/v_m c$ y una ordenada al origen igual a $1/v_m c$.

Si $m = \text{pendiente} = (c-1)/v_m c$ y $b = \text{ordenada al origen} = 1/v_m c$, entonces

$$v_m = 1/(m+b) \text{ y } c = (m+b)+1$$

y el área total estará determinada por la ecuación:

$$\text{AREA} = 4.371 v_m / \text{peso de la muestra } m^2/g.$$

Brunauer, Emmett y Teller reportan resultados obtenidos a partir de presiones bajas de la isoterma de adsorción de nitrógeno, que van desde valores de p/p_0 de 0.05 hasta 0.35.

De acuerdo a esta teoría se hicieron las determinaciones de las áreas de nuestros catalizadores: Determinación del área para los catalizadores de Carborundum.

p/p_0	$p/v (p_0/p)$	Vol. adsorbido/gr.
0.23 957	0.47 887	0.29 000
0.28 586	0.49 169	0.35 886
0.33 379	0.58 495	0.37 757

Tomando valores, que son los parámetros de - B.E.T. y p/p_0 haciendo el método de mínimos cuadrados tenemos que: A = ordenada al origen = 0.19466

B = pendiente de la recta = 1.130071

Coefficiente de correlación = 0.92004

por lo tanto:

$$v_m = 1/A+B = 1/0.19466 + 1.130071 = 0.75451$$

$$\begin{aligned} \text{AREA} &= \frac{4.371}{P_M} (v_m) = (4.38)(0.75451)/2.2686 \text{ m}^2/\text{g} \\ &= 1.45673 \text{ m}^2/\text{g}. \end{aligned}$$

Los calculos para determinar el área del catalizador de Carborundum activado, se muestran en la siguiente tabla:

p/p_0	$p/v (p_0/p)$	Vol. adsorbido/gr.
0.23397	0.83147	0.19269
0.28267	0.8816	0.23275
0.23278	0.90345	0.28321

$A = \text{ordenada al origen} = 0.65706$

$B = \text{pendiente de la recta} = 0.77197$

$\text{Coeficiente de correlación} = 0.95556$

Por lo tanto nuestra ecuación queda:

$$v_m = 1/A+B = 1/0.77197 + 0.95556 = 0.57883$$

$$\text{AREA} = \frac{4.371}{P_M} (v_m) = (4.38)(0.57883)/1.9063$$

$$= 1.32994 \text{ m}^2/\text{gr.}$$

b).- Fotografías en el microscopio electrónico
Con televisión sincronizada, con un tubo de fotografía nos proporciona imágenes en tres dimensiones -- debido a su precisión y recorrido del haz luminoso, el cual se divide en dos, el primero es el que recorre la muestra, y el segundo la ilumina, para tener mayor apreciación de esta y detectar sus propiedades como son: Topografía, geometría, impregnación de la muestra y el tamaño de poro como lo muestran la fotografías de los resultados.

La conductividad de la muestra es un factor importante para la percepción de las imágenes. Las muestras no conductoras son preparadas (silices y

rocas) recibiendo un tratamiento que consiste en un baño de algún metal (generalmente aluminio), esto - se hace en fase vapor y a un potencial eléctrico co - constante, el espesor de la capa de metal depende - del tipo de muestra y sus propiedades a determinar.

Como las muestras (catalizadores) fueron de - piedras, recibieron este tratamiento por ser poco - conductores los óxidos y sales que se utilizaron, - las imágenes sin la preparación previa presentaban astigmatismo.

La transmisión del microscopio electrónico es similar a la del microscopio de luz, pero su poder de precisión es muy alto debido a la acelera - ción que llevan los electrones, que son sometidos a potenciales de 100 000 volts , que permiten un acor - tamiento de la longitud de onda para permitir una visibilidad entre 4 000 Å y 0.4 Å, las imágenes son captadas por la cámara de televisión, y son fotogra - fiadas.

La televisión tiene el mismo principio que - la televisión comercial con la diferencia que el nú - mero de líneas horizontales en latelevisión comercial es de 525, y la del microscopio electrónico es de - 1000 y se puede variar hasta 200, esto hace que se tengan imágenes tridimensionales.

El microscopio básicamente consta de un sistema óptico-electrónico que emite señales eléctricas



que van al sistema de televisión para dar imágenes. Un sistema registrador amplificador que recibe señales y las amplifica.

c).- Determinación del porcentaje en peso de vanadio y pentóxido de vanadio en el catalizador. La presencia de las sustancias activas en un catalizador son de suma importancia, por esto se da la siguiente técnica.

T E C N I C A

Se pesa una muestra de catalizador impregnado de un gramo, finamente pulverizado, se pasa a un matraz, y se le añaden 5 gramos de sulfato de sodio anhídrido, y 5 cm³ de ácido fosfórico concentrado.

Se le agrega la octava parte de un papel filtro para facilitar el ataque, se somete a calentamiento, para que el ataque sea más rápido, se forma una pasta, el enfriamiento de esta se logra distribuyéndola en el matraz, a esta se le agregan 50 ml de agua fría, más 10 ml de ácido fosfórico concentrado.

La solución se lleva a ebullición, hasta solubilizar la parte soluble, se retira el matraz del calentamiento y se le agregan 5 cm³ de ácido fosfórico, con una bureta se le agrega una solución de permanganato de potasio 0.1N hasta que la coloración de

la solución permanezca de color de rosa, la solución se vuelve a poner a ebullición.

Se filtra la solución en caliente (para quitar la parte insoluble), a la solución se le añade un pequeña porción de solución ferrosa al 10% (o sea 25 mg de ferrocianuro en 50 ml de agua destilada), esta solución se agrega lentamente hasta tener una coloración cobalto (azul).

La solución ferrosa es la que da esta coloración, por lo que no se debe exceder.

El exceso debe oxidarse añadiendo con cuidado la solución de permanganato de potasio hasta obtener la coloración rosa durante un tiempo(dos o tres minutos).

FORMULAS Y CALCULOS

Para determinar el por ciento de vanadio y pentóxido de vanadio:

$$\%V_{2O_5} = \frac{\text{ml KMnO}_4 \times \text{normalidad de KMnO}_4 \times \text{mili eq V}_{2O_5} \times 100}{\text{peso de la muestra}}$$

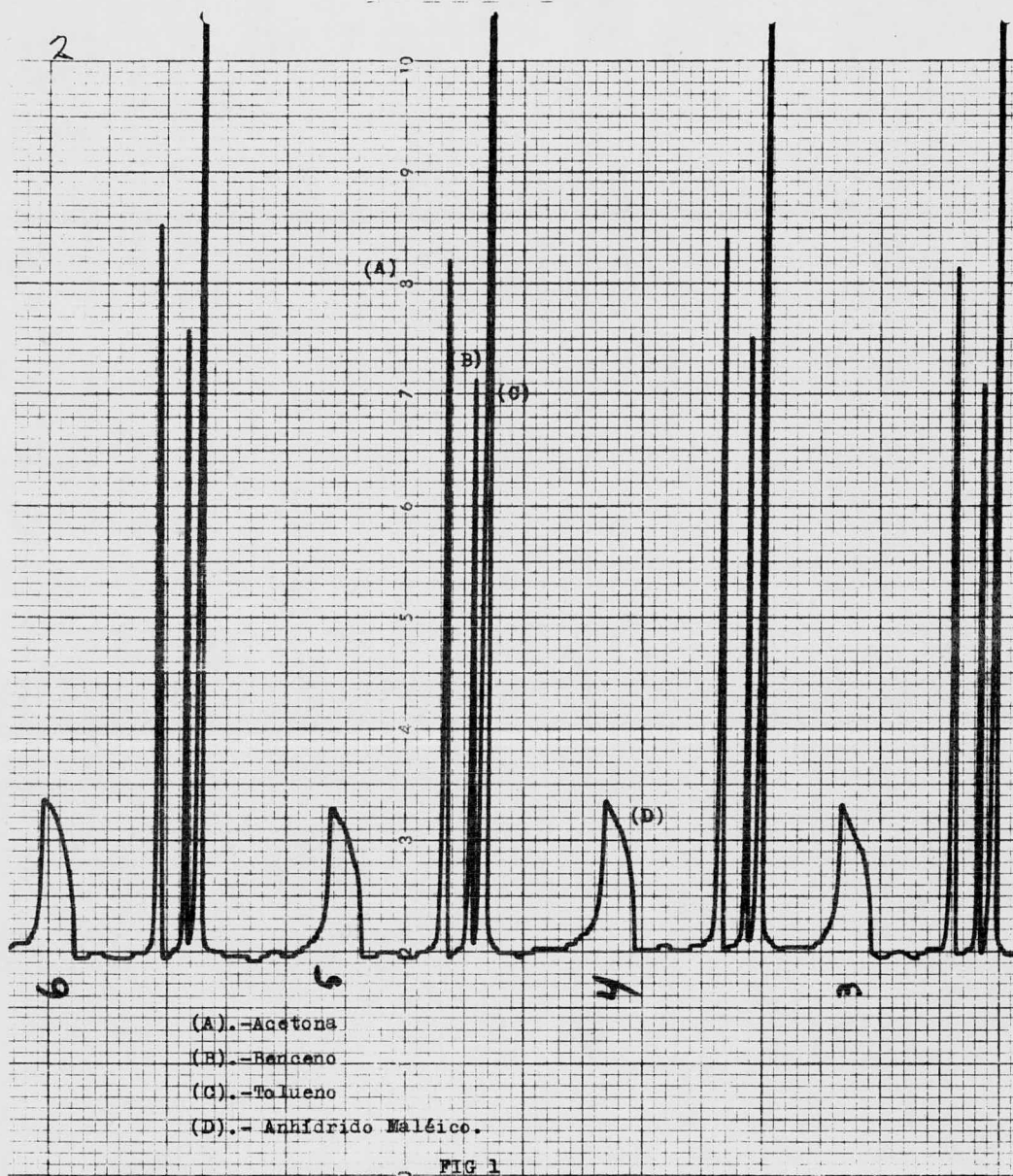
$$\%V = \frac{\text{ml KMnO}_4 \times \text{normalidad del KMnO}_4 \times \text{mil eq V} \times 100}{\text{peso de la muestra.}}$$

Para el catalizador MD3 se encontro el siguiente por ciento:

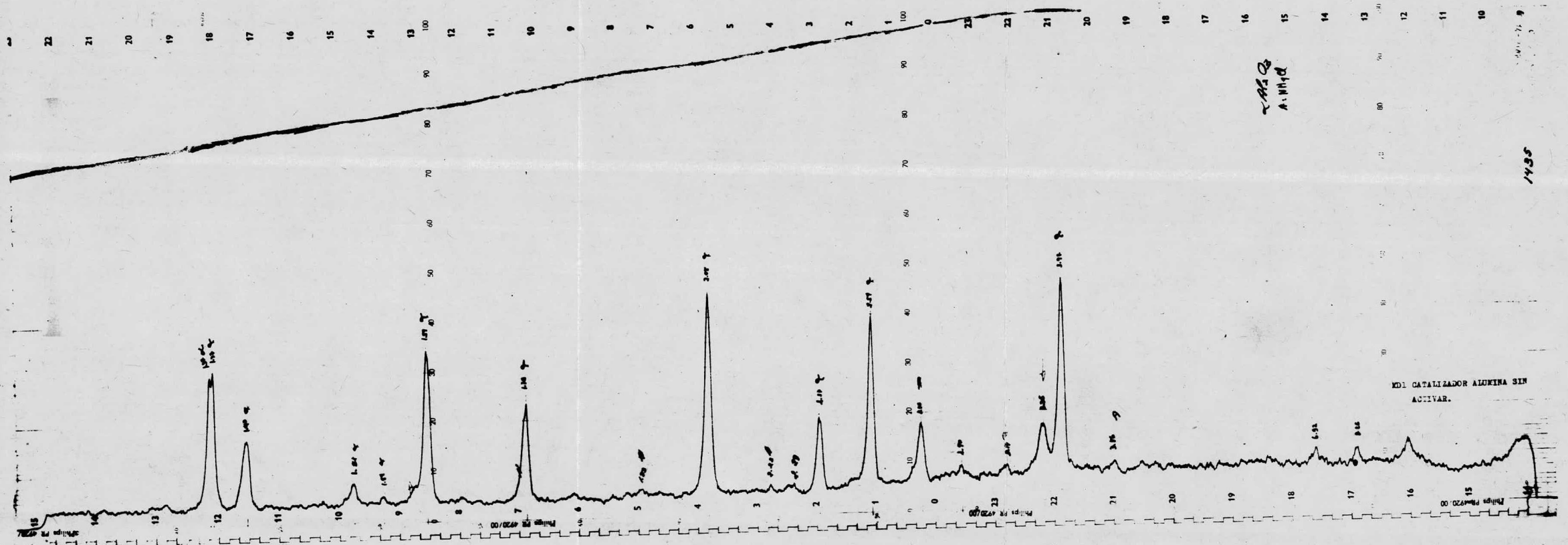
$V_{25}O_5 = 25.34\%$ en peso

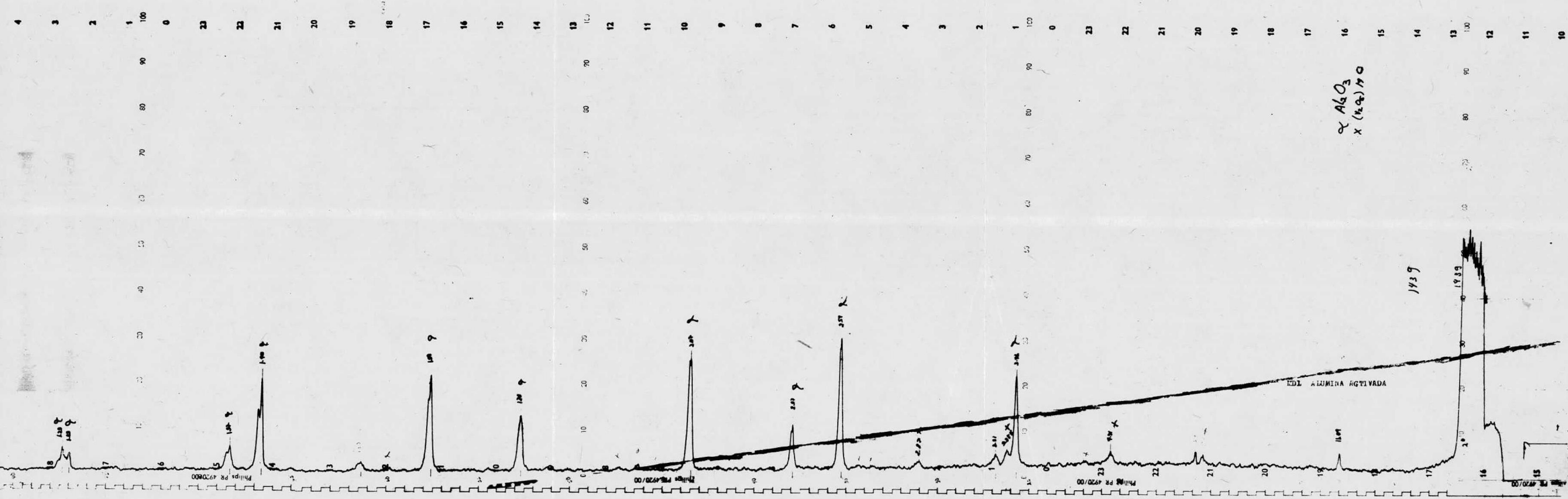
$V = 14.0\%$ en peso

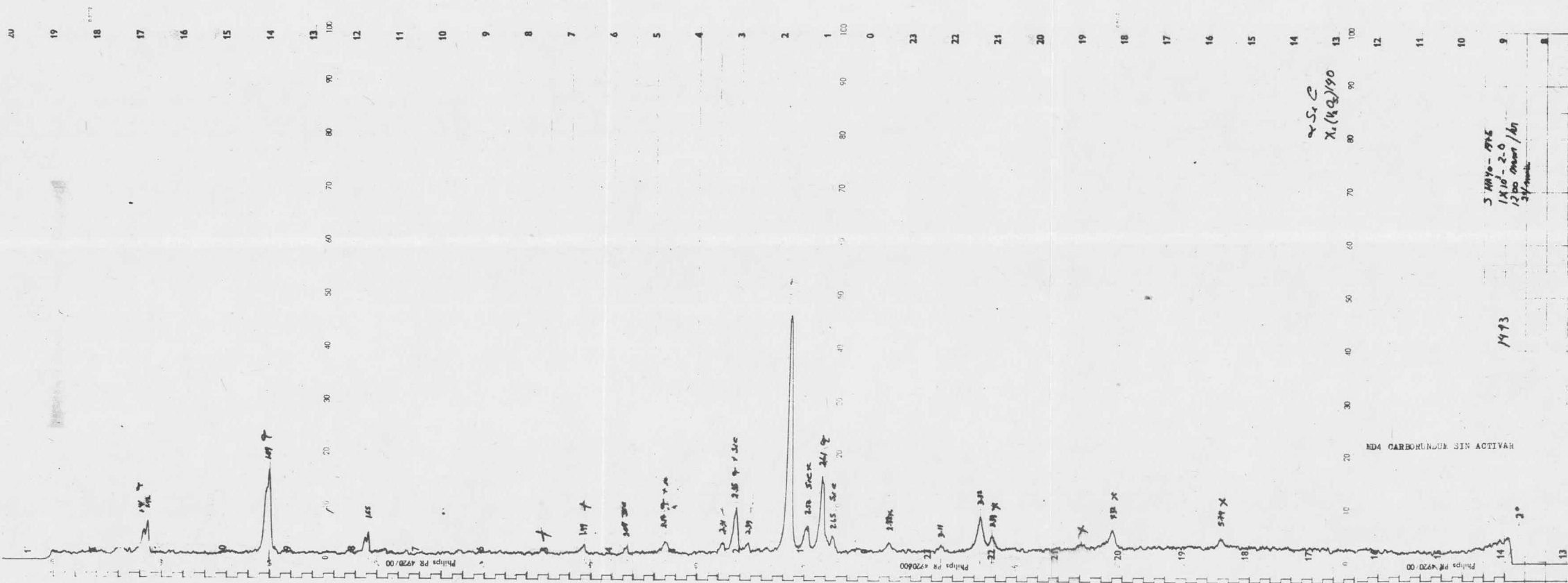
ANALISIS EFECTUADO A LOS CATALIZADORES POR DIFRACCION DE RAYOS X .- Un nuevo y significativo campo de investigación se abrió cuando se demostro que los rayos X podían ser utilizados para poder investigar la estructura de un cristal, ya que este puede actuar como una red de difracción y producir efectos de interferencia, es decir cada átomo es capaz de dispersar los rayos X en una magnitud que depende del número de sus electrones externos de un elemento, en el plano que contenga átomos de un cristal, esto es, todo plano reticular o plano de malla se comporta con los rayos X precisamente como lo hace una raya en una red de difracción con la luz visible.

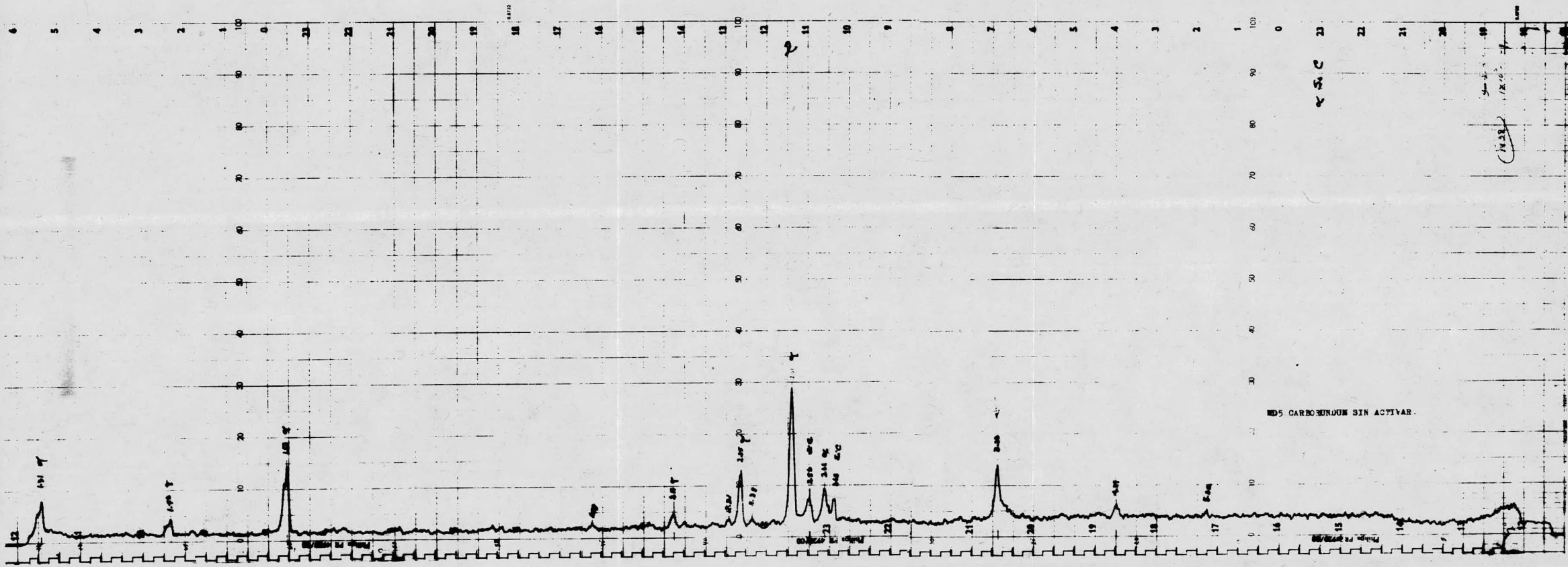


DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X









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

- 1.- Calderbank P.H., Caldewell A., Ross G.
- 2.- Donal M.B., y Grover J.R., " Conference on Oxidation Processes", mayo 6,7,8 1954, Amsterdam, Pergamon Press (1954)
- 3.- Takikawa S., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 48, 37 (1945);
C. A., 42,6324,(1948).
- 4.- Hammar C.G.B., Svensk. Kem. Tidskr., 64, 165, (1952).
- 5.- Pinchbeeck P.H., Chem. Eng. Sci. 6, 103 (1957).
- 6.- Steger, American Cynamid Co., unpublished results in
Emmett Catalysis Vol. 7, Ch. 3, Reinhold Publishing Co.
N.Y. (1965)
- 7.- Ioffe I.I Lyubarskii A.G., trans. Kinetika i Kataliz,
vol. 3, No.2, 261-270 (1962).
- 8.- Schreiber W., in Krogen M., Grenzflächen-Katalyse;
Leipzig (1933) p. 293.
- 9.- Sensiman G.E., Ind. Eng. Chem. 15, 521, (1923).
- 10.- Mars P., Van Krevelen D.W., Chem. Eng. Sci. Special S
Suplement, Vol 3, (1951).

- 11.- Downie J., Shelstad K. A., Graydon W.F., Can J. Chem. Eng. 41, 220, (1963).
- 12.- Kiprianov G.I., Shostak F. T., J. appl. Chem. (U. S. S. R.) 11. 471 (1938).
- 13.- Fukunda T., J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.) 54, 111, (1951) , C.A., 47 4844 (1953).
- 14.- Tarama K., Teranishi S., Yoshida S., Tamura N., en " Proc. of the third Int. Symp. on Catalysis " p 282, north holland, Amsterdam.
- 15.- Blanschard M., Degrange J. C. r. hebd. Siano Acad. Sci. Paris, 262, 1231, (1966).
- 16.- Shaefer H., Berichte Dent. Busenges, 71 (2), 222 (1967).
- 17.- Roiter U. A., 1, 53, (1960).
- 18.- Brown, D.M. Trimm, D.L., Proc, Roy. Soc. London, a 326, 215, (1972).
- 19.- Ramírez S. J.F. Tesis Doctoral, Universidad de Edimburgo (1974).
- 20.- Graf H. y Rios M.E., Revista del IMIQ , Sep-Oct, p 26-46 (1968).

- 21.- Holsen J. N., Ph. D. Thesis " An Investigation of the Catalytic Vapor Phase Oxidation of Bencene", Washington Univ., St. Louis, Missouri, (1954).
- 22.- Matsumoto M., Tsuchiya Y., Kanazawa M., Ikawa T., J of Japan Coal Tar Assoc., Vol. 18, No 7 (1966).
- 23.- Tamara K., Teranishi S., Yoshida S., Tamura N., in " Proc. of the third Int. Symp. on Catalysis" p. 282, north holland, Amsterdam.
- 24.- Bhattacharyya S.K., Ven Kataramu N., J. Appl. Chem 8, 737, (1958).
- 25.- German Pat. (1964), 1173891 (C.A. 62, 14, 507, (1965)).
- 26.- Mena Mullired, F. " estudio Técnico y de inoveciones Tecnologicas del Anhídrido Maléico (1973).
- 27.- Kirk-Otmer, enciclopedia of Chemical Technology, vol 12 pp 819, John Wiley, (1967).
- 28.- Germain Catalitic Conversion of Hydrocarbon, pag 256-260 Academic Press, London (1969).
- 29.- Bond G. C. "Catalysis By Metal" Academic Press (1962)

- 30.- D. J. Hucknall "Selective Oxidation Of Hydrocarbons"
London Academic Press (1974), Cap.6.
- 31.- Thomas and Thomas "Introduction to Heterogeneous Cataly
sis" cap.6
- 32.- J. García De La Banda "Curso Panamericano De Catalisis"
4-29 Octubre de 1976, I.M.P.
- 33.- J.M. Parera "Curso Panamericano De Catalisis" Oct.1976
I.M.P.
- 34.- C. Clément " Mesure Des Surfaces Spécifiques"
Revue De L'Institut Français Du Pétrole XVII,N° 11
Nov. 1962 pag. 1336-1370.
- 35.- VAIDYANATHAN, L.K.DORAISWAMY, Chemical Eng.
Science, 1968 Vol.23 pp 537-550