

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la oxidación catalítica, en fase gaseosa de
propileno a acroleína**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Renan Arriagada Acuña

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326703881

T1

66.0

ARR

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO DE LA OXIDACION CATALITICA, EN FASE GASEOSA, DEL PROPILENO A ACROLEINA



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA

TESIS

para optar al grado de

Doctor en Ciencias Químicas

por

RENAN ARRIAGADA ACUÑA

b16311541
i38157500

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro34.2.18.....

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
del C. S. I. C.

Madrid, Diciembre de 1977

A mis padres, esposa e hijas

El presente trabajo ha sido realizado en la Sección de Cinética y Mecanismos de Reacciones Catalíticas del Instituto de Catálisis y Petroquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Prof. Dr. Gojko Kremenić Orlandini, a quién me complazco en expresar mi agradecimiento por su constante apoyo y estímulo, y por las facilidades que me ha brindado como Director de dicho Instituto.

Agradezco igualmente a la Universidad de Concepción, Chile, por ofrecerme la posibilidad de realizar este trabajo. Asimismo agradezco al Prof. Dr. Juan F. García de la Banda por facilitar mi venida al C.S.I.C.

Finalmente deseo agradecer a los Drs. Manuel Baile M., Avelino Corma C., Sagrario Mendioroz E., José L. García Fierro y, en particular, al Dr. Francisco Melo F., por su colaboración en distintas etapas de este estudio.

INDICE

	<u>Pág.</u>
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
II. <u>TECNICAS EXPERIMENTALES</u>	22
II.1. <u>APARATO DE MEDIDAS</u>	22
II.1.1. Sistema de alimentación	22
II.1.2. Reactor y horno de calefacción	24
II.1.3. Sistema de separación de productos de la reacción	25
II.2. <u>ANALISIS DE REACTANTES Y PRODUCTOS</u>	26
II.3. <u>PREPARACION DE CATALIZADORES</u>	33
II.3.1. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	33
II.3.2. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	34
II.3.3. Serie $\text{MoO}_3/\text{M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	36
II.3.4. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	37
II.3.5. Serie $\text{MoO}_3/\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	38
II.3.6. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	38
II.3.7. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TeO}_2/\text{SiO}_2$	38
II.3.8. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TeO}_2/\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	39
II.4. <u>OTRAS TECNICAS UTILIZADAS</u>	39
II.4.1. Medidas de área específica y porosidad	40
II.4.2. Difractometría por rayos X	41
II.4.3. Microscopía electrónica	41
II.4.4. Espectroscopía infrarroja	42

	<u>Pág.</u>
II.4.5. Medidas de acidez	44
II.5. <u>DESCRIPCION DE UNA MEDIDA Y FORMA DE PRE-</u> <u>SENTAR LOS RESULTADOS</u>	45
III. <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	48
III.1. <u>ENSAYOS PREVIOS</u>	48
III.1.1. Ensayos en blanco	48
III.1.2. Actividad del catalizador en función de la masa del mismo	49
III.1.3. Perfiles longitudinales de tempera- tura en el lecho catalítico	51
III.2. <u>DATOS DE MEDIDAS DE ACTIVIDAD</u>	52
III.2.1. Evaluación de la actividad de catali- zadores.	
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Tablas I, II..	55
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Tabla III	56
Serie $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Tablas IV,V,VI	58
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Tablas VII,VIII IX.....	64
Serie $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ Tablas X,XI,XII	70
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ Tablas XIII,XIV XV.....	79
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$ Tablas XVI,XVII, XVIII..	88

	Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	
	Tablas XIX, XX,	
	XXI ...	94
III.2.2.	Determinación del límite de difusión interparticular	
	Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$	
	Tablas XXII,	
	XXIII, XXIV,	
	XXV, XXVI	97
	Catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO}/\text{SiO}_2$	
	Tablas XXVII,	
	XXVIII	102
III.2.3.	Determinación del límite de difusión intraparticular	
	Catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO}/\text{SiO}_2$	
	Tablas XXIX, XXX	
	XXX ..	104
III.2.4.	Ensayo de vida de los catalizadores	
	Catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$	
	Tablas XXXI,	
	XXXII	106
	Catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO}/\text{SiO}_2$	
	Tablas XXXIII	
	XXXIV	108
III.2.5.	Efecto de la presión parcial del agua	
	Catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO}/\text{SiO}_2$	
	Tablas XXXV,	
	XXXVI, XXXVII	110

III.2.6. Variación de la actividad y distribución de los productos con la composición de la alimentación.	
Catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO/SiO}_2$	
Temperatura de reacción 325°C	
Tablas XXXVIII, XXXIX	113
Temperatura de reacción 350°C	
Tablas XL, XLI	115
Temperatura de reacción 376°C	
Tablas XLII, XLIII	117
Temperatura de reacción 403°C	
Tablas XLIV, XLV	121
IV. <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	123
IV.1. <u>EVALUACION DE SISTEMAS CATALITICOS ACTIVOS</u>	
<u>PARA LA REACCION DE OXIDACION PARCIAL DE</u>	
<u>PROPILENO.</u>	123
IV.1.1. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	123
IV.1.2. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	127
IV.1.3. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y	
$\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	132
IV.1.4. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ y	
$\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	137
IV.1.5. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$ y	
$\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	143
IV.1.6. Area específica de los catalizadores.	145

	<u>Pág.</u>
IV.1.7. Estudio de los catalizadores por difracción de rayos X	146
IV.1.8. Estudio de los catalizadores por microscopía electrónica	151
IV.1.9. Estudio de los catalizadores por espectroscopía infrarroja	155
IV.1.10. Medida de acidez de los catalizadores	161
 IV.2 <u>ESTUDIO DE LA REACCION DE OXIDACION DE PRO- PILENO A ACROLEINA</u>	 163
IV.2.1. Ensayos previos	164
IV.2.2. Modelos de reacción	168
IV.2.3. Ecuaciones de velocidad	171
IV.2.4. Evaluación inicial de los parámetros cinéticos	174
IV.2.5. Ajuste de las ecuaciones de velocidad por regresión no lineal	200
IV.2.6. Criterios de modificación de las constantes de velocidad	211
IV.2.7. Estudio del efecto del agua sobre la reacción	216
IV.2.8. Discusión de los ajustes a conversiones bajas y conversiones altas	217
IV.2.9. Errores experimentales	221
IV.2.10. Consideraciones finales del estudio cinético	223
 V. <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	 227
 VI. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	 231

I. INTRODUCCION

Durante los últimos veinte años la investigación sobre las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos ha experimentado un notable desarrollo. Una de las causas fundamentales fue la necesidad de encontrar nuevos procedimientos de síntesis y el perfeccionamiento de los ya existentes, para obtener a bajos costos productos como aldehidos, cetonas, polienos, de gran demanda en la industria química, particularmente en el sector de producción de plásticos orgánicos.

Los intentos de oxidación parcial no catalítica en fase vapor no dieron resultados satisfactorios, ya que estos procesos que transcurren por reacciones en cadena vía radicales libres, son poco selectivos formándose mezclas complejas de productos cuya separación resulta difícil.

En cambio, los mismos tipos de reacciones en presencia de catalizadores sólidos en muchos casos conducen a los productos deseados con una selectividad muy elevada; entre los procesos industriales que se realizan actualmente por este camino están la síntesis de acronitrilo por amoxi-

dación de propileno, la oxidación de etileno a óxido de etileno, la oxidación de propileno a acroleína y ácido acrílico, la oxidación de hidrocarburos C_4 a ácido acético, butadieno ó anhídrido maléico.

Desde un punto de vista fundamental, los procesos de oxidación de hidrocarburos tienen gran interés, tanto en la parte que se refiere al estudio del sólido catalizador, como en la que concierne a la reacción química entre los reactantes, en particular, cuando ocurre sobre la superficie catalítica. Potencialmente es posible la formación de un importante número de productos oxigenados en esta interacción, y por la acción del sólido la reacción puede dirigirse en uno u otro sentido. A pesar de que estos procesos se vienen estudiando hace tiempo, el conocimiento que se ha alcanzado es limitado, lo que se debe, en gran parte a algunas de sus características como: a) los productos que se desean obtener son termodinámicamente menos estables que los de oxidación total; b) las reacciones son generalmente muy exotérmicas; c) el esquema de reacciones que comprende el proceso total está formado por etapas competitivas y consecutivas que, a veces, incluyen la formación de productos intermedios que son más reactivos que el compuesto de partida; d) el estado del catalizador y la selectividad a productos de oxidación parcial puede alterarse notablemente por un cambio en las condiciones de operación; e) en amplios

márgenes de concentración hidrocarburo/oxígeno, la reacción puede ocurrir violentamente.

En general, cuando se encuentra que un sistema catalítico es efectivo para una determinada reacción de interés práctico, la fase siguiente consiste en buscar, de una manera más o menos empírica, el perfeccionamiento del mismo, sea modificando su composición, o el método de preparación, o soportándolo sobre materiales adecuados. Frecuentemente se van añadiendo otros componentes al catalizador base con el objeto de incrementar su actividad, selectividad, resistencia a venenos y vida; con ello a veces el catalizador a usar en el proceso resulta radicalmente distinto al de partida. La optimización de los catalizadores es particularmente necesaria en los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos donde la selectividad a un producto determinado es un factor fundamental y está muy relacionado con la exotermicidad de la reacción. Toda pérdida de selectividad en favor de los productos de oxidación total lleva asociado un notable incremento en la cantidad de calor liberada por la reacción; la reacción de oxidación de propileno a dióxido de carbono y agua, es aproximadamente cinco veces más exotérmica que la oxidación de propileno a acroleína. El coste de la extracción de calor se transforma en un factor dominante dentro de los costos de capital y operación, por lo que una pérdida de selectividad significa

mucho más que la pérdida improductiva del reactante (1).

De entre las reacciones de oxidación parcial de olefinas, la de etileno a óxido de etileno se conoce desde el año 1931 (2). Industrialmente el mejor catalizador para esta reacción es la plata; generalmente está depositada sobre un soporte inerte de pequeña área superficial como sílice, α -alúmina o carburo de silicio. Como promotores se incluyen pequeñas cantidades de bario, aluminio, calcio, cerio, oro o platino, cuya función es, probablemente, la de regular el tamaño de grano de plata sobre el soporte y estabilizarlos frente a la sinterización (3).

Un nuevo camino para la oxidación parcial de etileno fue encontrado por Kemball y Patterson (4); consiste en efectuarla sobre una película evaporada de paladio, resultando anhídrido y ácido acético. Posteriormente se registraron varias patentes consistentes en mezclas de paladio y pentóxido de vanadio soportadas sobre alúminas (5).

Recientemente se ha estudiado la oxidación de etileno en presencia de un catalizador de selenio, para obtener glioxal (6), la reacción que transcurre a unos 150°C , con un elevado rendimiento y una selectividad de 100%, puede ser prometedora para una aplicación industrial.

El estudio de la oxidación catalítica de propileno en fase vapor, con el fin de obtener productos par-

cialmente oxidados, se ha iniciado hace unos treinta años cuando Hearne y Adams encontraron que la reacción ocurre sobre óxido cuproso con formación selectiva de acroleína (7). Desde entonces en numerosos trabajos y patentes se han publicado las variaciones introducidas en el catalizador y en la alimentación del reactor. El catalizador se usa preferentemente soportado sobre sólidos de baja área superficial, como carburo de silicio (8), o alúminas en las que un incremento de área superficial produciría una disminución de la especificidad de la reacción (9). Algunos elementos electronegativos, como bismuto, fósforo, azufre y cloro, pueden actuar como moderadores y elevan la selectividad (10). La dilución de reactantes con vapor de agua, mejora la selectividad a acroleína (11), así como la adición en la alimentación de trazas de halógenos, halogenuros de alquilo o compuestos de selenio (12). La fase activa es el óxido cuproso; el óxido cúprico, o bien el óxido cuproso con exceso de oxígeno favorecen la oxidación completa de propileno (13). Como este catalizador puede oxidarse o reducirse con facilidad, a temperaturas entre 300 y 400°C donde se realiza la reacción, la selectividad a acroleína dependerá considerablemente de las condiciones de operación (14).

Un avance notable significó la introducción de un nuevo catalizador, mucho más estable, activo y selectivo,

formado por una combinación de óxidos de bismuto y molibdeno y modificado o no con fósforo (15). Este sistema es la base del proceso industrial de obtención de acroleina por la Standard Oil of Ohio (SOHIO) en E.E.U.U. (16). Entre otros sistemas binarios usados en la oxidación de propileno a acroleina destacan los de óxidos de estaño y antimonio (17), óxidos de uranio y antimonio (18), óxidos de estaño y molibdeno (19), etc. Para aumentar la eficacia de los catalizadores como los antes mencionados, se les añaden otros componentes, como, por ejemplo uno representado por la fórmula $50 \text{ Me}_8\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_n/50 \text{ SiO}_2$, donde Me = Co, Ni, (Co + Ni), o Mg, contiene pequeñas cantidades de fósforo y potasio como promotores (20).

Aunque la producción comercial de acroleina se hace actualmente en pequeña escala, ya que sus aplicaciones principales son las síntesis de metionina y glicerol (20), el estudio de esta reacción se ha visto estimulado por el interés que tiene como paso intermedio en la obtención de ácido acrílico. Este producto, fundamental en la fabricación de polímeros acrílicos, puede formarse por oxidación más profunda del propileno. Aunque existe un considerable número de patentes para producir ácido acrílico, la reacción en un solo paso no es muy selectiva; así los catalizadores, basados en óxidos de Mo-Co-Bi, Mo-V-Bi, Mo-Co-Te, producen cantidades importantes de acroleina junto a ácido

acrílico (21). La primera planta industrial de oxidación de propileno a ácido acrílico se puso en funcionamiento en 1970 (Nippon Shokubai Kagaku Co. Ltd., Japón); inicialmente el proceso se hizo en una sola etapa con un catalizador multicomponente, pero, a la vista de los resultados, el proceso se modificó a otro en dos pasos con catalizadores diferentes, uno optimizado para la formación de acroleína y otro para la transformación de acroleína a ácido acrílico (22).

Otra reacción de gran interés industrial es la síntesis de acronitrilo por oxidación catalítica de propileno en presencia de amoníaco (amoxidación). Los catalizadores empleados son del mismo tipo que los de la oxidación usual, y el proceso está sustituyendo todos los demás de fabricación de acronitrilo (23).

La oxidación de propileno a óxido de propileno tiene también un notable interés dada la importancia de este producto como intermedio en la fabricación de poliuretanos y poliésteres. Sin embargo, todavía no se ha conseguido obtenerlo por vía catalítica heterogénea; usando plata como catalizador se obtienen únicamente productos de oxidación total (24). Un proceso actualmente en estudio comprende la oxidación catalítica de propileno en fase líquida en presencia de ácido acético (acetoxilación) para producir una mezcla de propilenglicol mono y diacetato, que posteriormente se descomponen sobre un catalizador heterogéneo

(no especificado) para dar, con un elevado rendimiento, óxido de propileno y como productos secundarios acetona y aldehído propiónico (25).

La oxidación catalítica de butenos, en fase gaseosa, ha sido objeto de numerosos estudios, puesto que selectivamente se pueden obtener diversos productos de importancia comercial (3). En la deshidrogenación oxidante de n-butenos a butadieno, los catalizadores usados son similares a los empleados en la reacción de oxidación de propileno a acroleína (26), aunque también se han usado algunos con estructura de espinela, como ferritas de cromo y zinc y ferritas de cromo y magnesio (27). Para la oxidación a anhídrido maléico se usan, fundamentalmente catalizadores del tipo $V_2O_5 - P_2O_5$ (28); cuando se quiere obtener ácido acético los catalizadores son vanadatos metálicos (29) o mezclas de óxidos de molibdeno y estaño (30). Las reacciones de oxidación y amoxidación de isobuteno para dar metacroleína y metacronitrilo, respectivamente, transcurren de una manera similar a las correspondientes de propileno (31).

La bibliografía sobre el tema de la oxidación de hidrocarburos se refiere preferentemente a patentes, en las que se da cuenta de las posibilidades de usar distintos catalizadores, pero el interés práctico de dichas reacciones ha estimulado, en los últimos quince años, muchos estudios de carácter básico dirigidos a esclarecer el mecanismo

de estas reacciones y las propiedades catalíticas de los sólidos usados; en último término los conocimientos adquiridos tendrán una finalidad práctica, es decir, cuanto mejor se conozcan, tanto la reacción como el catalizador, tanto mayores serán las posibilidades de encontrar nuevos sistemas catalíticos de actividades y selectividades más elevadas.

Se han publicado diversas revisiones sobre los estudios básicos realizados, como la de Margolis (10) en 1963, en la que se discuten las reacciones de oxidación catalítica principalmente desde un punto de vista cinético. Sampson y Shooter (12) analizan posteriormente algunos procesos de oxidación parcial de etileno, propileno, butenos y aromáticos; se discuten los efectos de difusión y se clasifican los catalizadores de acuerdo con el tipo de semiconductividad que presentan. En ambas revisiones se destaca la importancia de la adición de elementos moderadores para obtener catalizadores de alta selectividad.

Voge y Adams (14) destacan la importancia de la estructura de las olefinas C_2 a C_5 en las reacciones, la influencia de la composición del catalizador y las evidencias existentes para postular mecanismos. Satchler en 1970 hace una corta revisión (32) sobre mecanismos de reacciones discutiendo la interacción entre propileno y butenos con la superficie del catalizador óxido y la forma en que el oxí-

geno se adsorbe sobre estas superficies. En dos de las revisiones más recientes, la de Margolis (33) en 1973 y en la de Haber (34) en 1975, se discuten principalmente los mecanismos de las reacciones sobre la superficie del sólido catalizador. Además de las revisiones que aparecen esporádicamente, también se han publicado algunas monografías, como la de Germain (35) y la de Hucknall (3).

Por los estudios realizados con propileno marcado sobre el mecanismo de la oxidación a acroleína sobre molibdato de bismuto, se ha podido establecer que la primera etapa de la reacción consiste en una adsorción disociativa de la molécula de propileno, con formación de un complejo π alilo simétrico (36): la formación del grupo carbonilo de la acroleína ocurre con la misma probabilidad en uno u otro extremo de la molécula, y si la adsorción del propileno fuese del tipo no disociativo el enlace C=O se formaría preferentemente en el grupo CH₂ del propileno. A conclusiones análogas se ha llegado usando el óxido cuproso como catalizador (37). La fuerza del enlace carbono-hidrógeno de los átomos de hidrógeno en posición alílica es menor que la del resto de los enlaces C-H de la molécula (38), por lo que la remoción de un átomo de hidrógeno en dicha posición se ve favorecida, dando origen a la oxidación alílica. En presencia de óxido de talio puede formarse el 1,5 hexadieno por dimerización alílica, que por ulterior ciclización puede formar benceno (39).

A la etapa inicial sigue una segunda abstracción de hidrógeno en cualquiera de los dos extremos del complejo alílico, según sugieren los resultados obtenidos con propilenos deuterados (40). Posteriormente ocurriría la inserción del oxígeno, a través de una serie de etapas rápidas, que no están bien elucidadas, y que llevarían a la formación de acroleína. Sin embargo existen evidencias experimentales para otro mecanismo en que el oxígeno se adiciona antes de la abstracción del segundo átomo de hidrógeno, formando un peróxido o hidroperóxido como nuevo producto intermedio (41).

La adsorción del oxígeno sobre la superficie de los catalizadores ha sido objeto de numerosos estudios y la existencia de especies O_2^- y O^- , además de los iones O^{2-} de la red, está suficientemente probada (33). El problema de cual de estas especies es el verdadero reactante en la oxidación parcial de hidrocarburos, es un tema controvertido, aunque parece que existen evidencias en favor del mecanismo de oxidación-reducción del catalizador (42), donde se supone que el hidrocarburo reduce la superficie del catalizador reaccionando con el ión O^{2-} de la red y que en un paso ulterior la superficie se reoxida por interacción con el oxígeno molecular. Así, reduciendo el catalizador de molibdato de bismuto con buteno, la velocidad inicial de reducción es igual a la velocidad inicial de oxidación de

buteno en presencia de oxígeno gaseoso, siendo los productos de reacción en ambos casos los mismos (43). En la oxidación de propileno con $^{18}\text{O}_2$ (g), en condiciones donde no es operante el intercambio isotópico de oxígeno, se encuentra que sólo un pequeño porcentaje de ^{18}O está presente en la acroleína y en el CO_2 formados, lo que indica que los iones O^{2-} de la red son los que participan en la reacción. En otros experimentos (34) se encuentra que la reducción del catalizador con propileno y la oxidación de hidrocarburo con oxígeno gaseoso sobre el catalizador dan constantes de velocidad y valores de energías de activación similares, lo que indica que ambos procesos transcurren por el mismo tipo de mecanismos. Se ha sugerido que la reoxidación de los óxidos ocurre según una secuencia de etapas (44): $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ (red).

Los esquemas reactivos propuestos se verían confirmados en mayor grado si fuese posible detectar algunas de las especies intermedias sugeridas. En este sentido, la espectroscopía infrarroja ha permitido obtener algunos resultados interesantes. En el estudio de la quimisorción de propileno sobre óxidos cuproso y cúprico se han identificado dos tipos de intermediarios superficiales: acetato y acrilato (45). Sobre Cu_2O la adsorción es más reversible que en CuO y hay un debilitamiento de la banda de absorción correspondiente al enlace $\text{C}=\text{C}$ (46); sobre CuO , en

cambio, la adsorción de propileno está acompañada por rotura del doble enlace y formación de compuestos tipo formiato y acetato. Dent y Kokes (47) encontraron evidencias de la formación de especies π alílicas y de grupos superficiales OH, cuando estudiaron el espectro de propileno quimisorbido sobre óxido de zinc. Recientemente Davidov y col. (48) estudiaron la interacción del propileno con un catalizador de óxidos de molibdeno y galio por desorción térmica e infrarrojo, y encontraron que el propileno se adsorbe reversiblemente como complejo alílico, e irreversiblemente como grupos carbóxido, carbonato y formiato, y postulan como nueva estructura superficial $\text{Me-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2$ que sería un intermediario en el paso del complejo alílico a acroleína. Por infrarrojo se ha estudiado también la adsorción del propileno sobre Bi_2O_3 , MoO_3 , Bi-Mo-O diluidos en una matriz de MgO y se observó la presencia de especies alílicas sobre la solución de Bi_2O_3 , pero no en los demás sistemas (49).

La actividad y selectividad a un producto de oxidación parcial, depende íntimamente del catalizador y la búsqueda de una explicación de su acción en términos de sus características fisicoquímicas, ha sido objeto de numerosos estudios. Krilov (50) ha intentado relacionar la actividad catalítica con la semiconductividad del óxido. Como los espectros de actividad en muchos casos dependen poco del sub

trato oxidable, parece ser que la actividad catalítica está determinada por las propiedades del óxido.

En la oxidación total de algunos hidrocarburos se han encontrado correlaciones entre la actividad de los óxidos y la reactividad del oxígeno en la superficie del catalizador. Se ha postulado que los óxidos que pierden fácilmente el oxígeno son activos para la oxidación total, mientras que aquellos que se reducen con dificultad no presentan actividad catalítica para la combustión de hidrocarburos (51). De acuerdo con Boreskov (52) existe una correlación entre la actividad catalítica en la oxidación de hidrocarburos a CO_2 y la energía de enlace de oxígeno en la capa superficial del óxido, encontrando que en los casos de óxidos del cuarto periodo la actividad catalítica decrece al aumentar la energía de enlace del oxígeno en la superficie. Según Moro-Oka, hay una relación entre la actividad catalítica en la oxidación total del propileno y el calor de formación de los óxidos (53), pero posteriormente se encontró que esta relación era sólo aplicable a un número reducido de óxidos (54).

La magnitud de la fuerza de enlace del oxígeno en la superficie del catalizador puede ser una condición necesaria para la oxidación del hidrocarburo, pero una elevada selectividad dependerá principalmente de la interacción específica entre la sustancia a oxidar y la superficie catalítica, para dar un intermediario activo. La molibdita y

los molibdatos, que se caracterizan por una mayor energía de unión con el oxígeno que los óxidos metálicos incorporados en los molibdatos, son menos activos para la oxidación total que estos últimos. Por otra parte, mientras los molibdatos de bismuto son muy selectivos para oxidar, por ejemplo, propileno a acroleína, los otros molibdatos no lo son, aunque la energía de enlace con el oxígeno es muy similar en todos ellos; ello implica que la naturaleza de la interacción del hidrocarburo con la superficie del catalizador tiene una marcada importancia (55).

El análisis de las propiedades catalíticas para la oxidación de una serie de óxidos puros o sus mezclas conduce a la misma conclusión (56). Aquellos óxidos que presentan una banda en el infrarrojo entre los 900 y 1000 cm^{-1} , característica del doble enlace metal-oxígeno, son poco activos para el intercambio isotópico del oxígeno y en la oxidación del monóxido de carbono a CO_2 , pero son selectivos en muchas reacciones de oxidación parcial; en cambio aquellos que tienen enlaces simples metal-oxígeno, son muy activos para la oxidación total. En este último caso se supone que el oxígeno se adsorbe en forma activada y que inicia la reacción con el propileno en fase gas o adsorbido por un mecanismo tipo Langmuir o Rideal.

Como se ha indicado anteriormente, el óxido cuproso es el único ejemplo conocido de un óxido simple, activo

vo y selectivo para la oxidación de propileno a acroleína. En general, para esta reacción, deben emplearse catalizadores compuestos por varios componentes. El papel que desempeña cada componente se ha estudiado con cierta extensión en unos pocos sistemas catalíticos.

En catalizadores binarios se supone que uno de los óxidos es responsable de la actividad y el otro de la selectividad. En el estudio de la reducción de los tres molibdatos de bismuto Bi_2MoO_6 , Bi_2MoO_9 y $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, del sistema $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, con hidrógeno y propileno se han encontrado evidencias que en sus superficies existen diferentes tipos de centros activos, los catiónicos responsables de la adsorción del hidrocarburo, y los correspondientes al O^{2-} donde se adsorbiría el hidrógeno. La reducción de estos molibdatos con propileno conduce a acroleína mientras que la reducción de Bi_2O_3 produce 1,5 hexadieno. Por tanto, la formación del complejo alílico ocurre sobre el poliedro Bi-O, y puesto que no existe el segundo tipo de centros que permita la inserción del oxígeno, las especies alílicas se recombinan entre sí dando el dieno correspondiente; si el segundo tipo de centros está presente, un poliedro Mo-O, se produce sobre él la segunda abstracción de un átomo de hidrógeno y la introducción del oxígeno para dar acroleína (57). Consecuentemente, la baja actividad de MoO_3 se debería a la no existencia de centros activadores de olefina.

Las conclusiones anteriores parecen reforzarse con los resultados del estudio de la interacción del bromuro y yoduro de alilo con molibdatos y óxidos de molibdeno y bismuto (55) (58). La fuerza de la unión del bromo y yodo con el carbono es apreciablemente inferior a la del enlace C - H del propileno, con lo que la formación de radicales alilo está favorecida. En la reacción de estos halogenuros con óxido de molibdeno se obtiene un elevado rendimiento a acroleína, y, sin embargo, el MoO_3 es prácticamente inactivo para la oxidación del propileno. Como el óxido de bismuto produce muy selectivamente 1,5 hexadieno, ambos resultados parecen confirmar el mecanismo de la oxidación parcial de propileno sobre el molibdato de bismuto, según el cual el complejo alílico se formaría próximo al bismuto y reaccionaría con el oxígeno cercano al segundo catión. Un mecanismo análogo se ha sugerido para la misma reacción con el catalizador molibdato de hierro (59).

Sobre los molibdatos de cobalto y magnesio con el yoduro de alilo no se obtiene acroleína, lo que parece indicar que las anteriores condiciones no son suficientes y que se necesita otra, o sea que la especie resultante de la interacción entre el complejo alílico y el oxígeno de la red, pueda desorberse con cierta facilidad (58). También cabe destacar que para obtener una elevada selectividad a acroleína no se deben adsorber simultáneamente el propileno y oxígeno

ya que ello conduciría a una oxidación total de propileno (34).

Si la reacción de oxidación de propileno se realiza en condiciones muy suaves y en presencia de vapor de agua, sobre catalizadores compuestos por óxidos de molibdeno y estaño (60), óxido de molibdeno y hierro (61) (62), se forma selectivamente acetona. Usando agua enriquecida con $^{18}\text{O}_2$, en condiciones experimentales adecuadas, se ha establecido que el oxígeno, que se incorpora al intermediario para dar acetona, procede del agua disociada y no del oxígeno gaseoso. Se supone que la reacción transcurre vía un ión carbonio $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ que reacciona con el hidroxilo, proveniente de una adsorción disociativa del agua, para formar una molécula de isopropanol adsorbida, que finalmente se deshidrogena a acetona (63). Por otra parte se ha encontrado que la actividad catalítica, para esta reacción, aumenta linealmente con la concentración de centros ácidos, resultado que es consistente con el mecanismo expuesto, ya que se sabe que las reacciones de hidratación de olefinas están favorecidas por catalizadores ácidos (64).

La reacción de oxidación parcial de propileno y en presencia de vapor de agua puede, por tanto, seguir dos caminos principales: uno a temperaturas bajas, donde la superficie del catalizador está recubierta por grupos hidroxilos, siguiendo el mecanismo de oxihidratación, y otro a tem-

peraturas más altas de acuerdo con el mecanismo de oxidación alílica.

Las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos a aldehidos y ácidos por reacciones de ruptura de cadena del hidrocarburo, no han sido muy estudiadas, aunque parece que en gran parte transcurren por una escisión oxidativa del compuesto intermedio formado por oxihidratación de la olefina (65).

En vista del interés aplicado y teórico de este tipo de reacciones catalizadas se ha iniciado, desde hace algunos años, un extenso plan de investigación del mismo en la Sección de Cinética y Mecanismos de Reacciones Catalíticas del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C. En la primera parte del plan se ha estudiado la acción catalítica del sistema $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la oxidación parcial del propileno (66); en el intervalo de temperaturas de 150 a 300°C se obtiene selectivamente acetona, pero a temperaturas más altas el catalizador no permite obtener acroleína o ácido acrílico con suficiente selectividad. A igual conclusión se ha llegado en otros trabajos en los que también se han utilizado catalizadores basados en este sistema (67).

Un sistema binario puede constituir un buen catalizador para una reacción dada, pero frecuentemente se le añaden otros componentes que aumentan ya sea la actividad y/o la selectividad. Efectos análogos se obtienen cuando se

añaden pequeñas cantidades de otros óxidos a un sistema activo pero no selectivo; así, en la oxidación de buteno a butadieno sobre molibdatos de hierro, cobalto o manganeso, la selectividad aumenta notablemente si se les agrega un reducido tanto por ciento de óxidos de telurio o bismuto (68).

Por otra parte, los catalizadores usados en la industria, generalmente se forman dispersando especies catalíticamente activas sobre un soporte. La introducción de este último puede obedecer a razones diversas y complementarias, sean estas de carácter económico, cuando los componentes activos tienen un costo muy elevado, o bien con vistas a mejorar algunas de sus características.

De acuerdo con las consideraciones anteriores se ha iniciado este trabajo, en el cual se han estudiado una serie de catalizadores binarios y multicomponentes soportados, para la obtención de acroleína por oxidación parcial de propileno. En primer lugar, se ha examinado algunos aspectos del sistema $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, solo o soportado. A continuación se han examinado los sistemas catalíticos $\text{MoO}_3\text{-Me}_x\text{O}_y$ y los $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Me}_x\text{O}_y$ (Me = metal), soportados sobre sílice o alúmina. En los ensayos previos se encontró que la sílice usada como soporte, es mucho menos activa que las alúminas usadas (69), aunque la acción catalítica hacia la formación de uno u otro producto estaba determinada fundamentalmente por la naturaleza de los componentes depositados. Por ello se han

estudiando con más detalle los sistemas soportados sobre sílice; el componente Me_xO_y fueron los óxidos de vanadio, cobalto, cobre, indio, estaño, antimonio, telurio, bismuto y neodimio.

Al catalizador que dió mejores resultados se le añadió un cuarto componente, y con el más idoneo se ha estudiado la cinética de la reacción de acuerdo con unos mecanismos propuestos. Asimismo se ha intentado identificar las especies activas de los sólidos y obtener alguna información sobre los productos intermedios de la reacción.

La reacción de oxidación parcial de propileno, en presencia de vapor de agua, se ha llevado a cabo en un reactor tipo integral, a presión atmosférica y en el intervalo de temperaturas de 200° a 450°C .

La presente MEMORIA, consta de esta INTRODUCCION, de una parte donde se describen las TECNICAS EXPERIMENTALES, y otra de RESULTADOS EXPERIMENTALES donde se han agrupado las tablas de datos. En el capítulo siguiente, DISCUSION DE RESULTADOS, se exponen los resultados a los que conducen los datos obtenidos, y en capítulo quinto se indican el RESUMEN y CONCLUSIONES a las que ha llevado el trabajo. Finalmente en la BIBLIOGRAFIA se señalan los trabajos o patentes más relacionados con el tema.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II.1. APARATOS DE MEDIDAS.

El equipo utilizado para realizar este estudio es del tipo convencional y se compone básicamente de un aparato para las medidas de actividad catalítica y de un sistema cromatográfico para el análisis de los reactantes y productos de reacción. El aparato, (Fig. 1) construido en vidrio Pyrex, contiene las siguientes partes: a) un sistema de alimentación con evaporador y precalentador; b) un reactor y horno de calefacción; c) un sistema de separación y recogida de muestras de los efluyentes del reactor.

A continuación se describen brevemente cada una de estas partes.

II.1.1. Sistema de alimentación.

Consta de circuitos independientes de alimentación para reactantes gaseosos y reactantes líquidos y/o agua. Los gases, propileno y oxígeno junto con helio, que actúa como diluyente de la mezcla, circulan hacia el reactor desde sus respectivas balas. Las velocidades de flujo, en condiciones establecidas para cada ensayo, se regulan mediante manorreductores de dos etapas a_1 , a_2 y a_3 (Fig. 1) de la casa Lüdi (Suiza) acoplados a la salida de las balas, seguidos

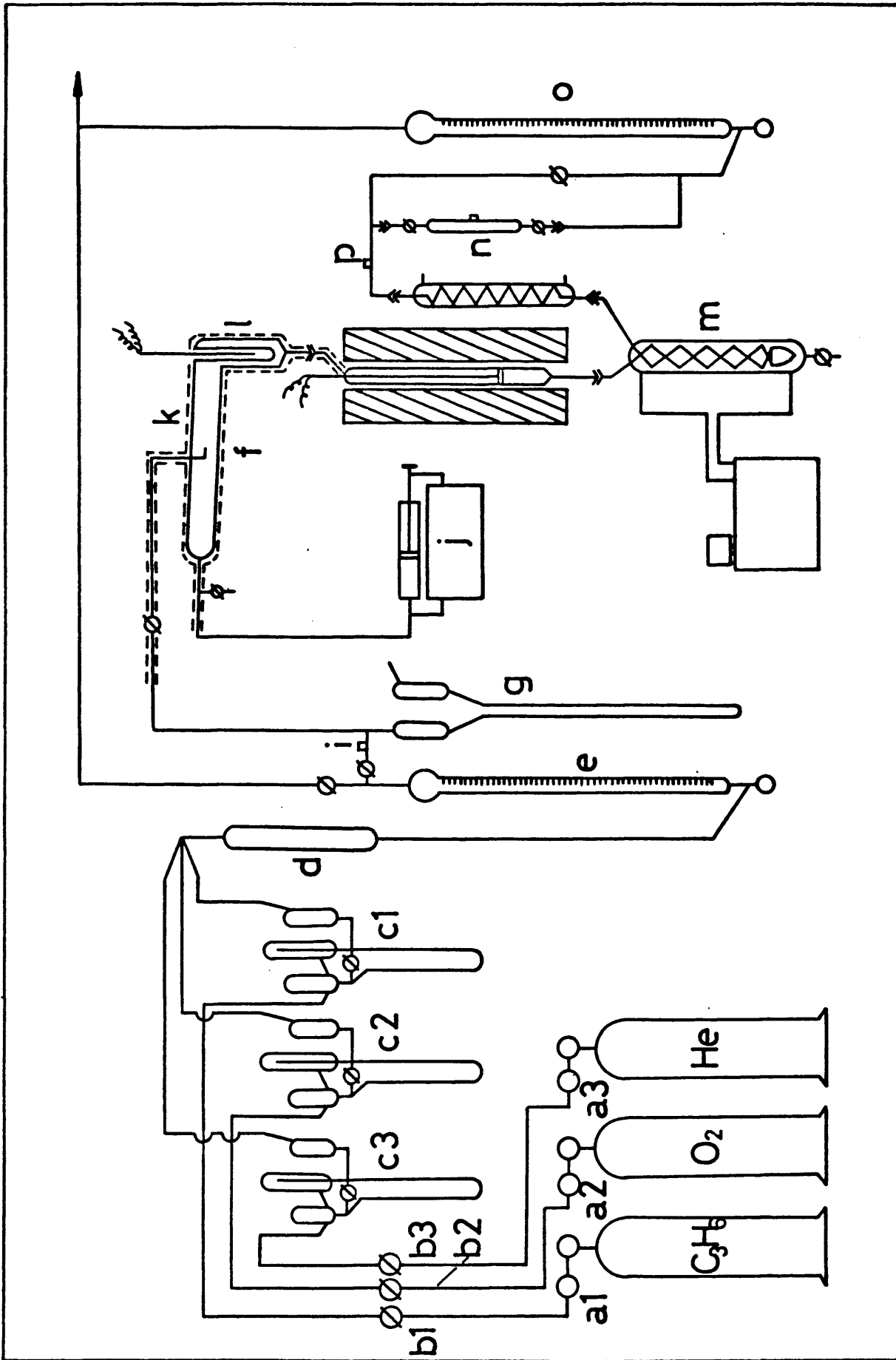


Fig.1

de válvulas de aguja de paso micrométrico, b₁, b₂ y b₃. (Micro Hoke Mite de la casa Cresshill, U.S.A.). Los caudales se miden mediante caudalímetros c₁, c₂ y c₃, de tubo capilar intercambiable. Luego de confluir en un mezclador d, relleno de anillos de vidrio, se totalizan en un medidor de burbuja e y pasan al evaporador-precalentador f. Un termómetro adosado a la bureta-medidor de burbuja- y un manómetro de mercurio g, dan las indicaciones necesarias para la corrección del flujo de gases. Un septum, i, permite tomar muestras de la alimentación para su análisis cromatográfico.

El agua, así como los productos líquidos utilizados en el estudio de la cinética de reacción, se introducen en el evaporador-precalentador mediante una bomba perfusora de precisión (Braun Melsungen, Alemania), j accionada por un motor síncrono de diez velocidades. Usando diferentes velocidades del motor, e intercambiando la jeringa de inyección (10,20 y 50 cm³), es posible obtener una amplia serie de flujos que van desde 0,16 a 600 cm³/h. Para conseguir una vaporización regular y continua de los líquidos, la rama horizontal, k del evaporador-precalentador, se mantiene a una temperatura ligeramente superior a la de ebullición del líquido. Los vapores, luego de mezclarse con los gases, se precalientan en la rama vertical, l, rellena de anillos de vidrio, a una temperatura próxima a la del reac-

tor. Un tubo coaxial dentro del precalentador sirve para alojar un par termoeléctrico que mide la temperatura de salida de la mezcla reactante hacia el reactor.

El conjunto, entrada de gases, evaporador-precalentador, uniones hasta el reactor, va calefactado mediante resistencias eléctricas, conectadas a la red a través de autotransformadores variables que permiten la regulación de la temperatura.

II.I.2. Reactor y horno de calefacción.

El reactor, A (Fig. 2), está construido de un tubo de vidrio Pyrex, de 12 mm de diámetro exterior y 43 cm de longitud. En su interior, a 22 cm de su extremo superior, lleva soldada una placa porosa (porosidad C) que soporta al catalizador. El tubo interior concéntrico que se extiende hasta la placa porosa, permite medir la distribución de temperaturas a lo largo del reactor introduciendo un termopar.

El horno de calefacción, B (Fig. 2), consta de un tubo de hierro de 36 cm de longitud y 2 cm de diámetro interior (espesor del tubo, 1,5 mm), recubierto de papel de amianto, sobre el qué está enrollada una resistencia eléctrica (hilo Kanthal; total 40 Ω), a₁, a₂. En la zona del horno donde estará colocado el lecho catalítico, y entre las espiras de Kanthal, está situada una resistencia de platino

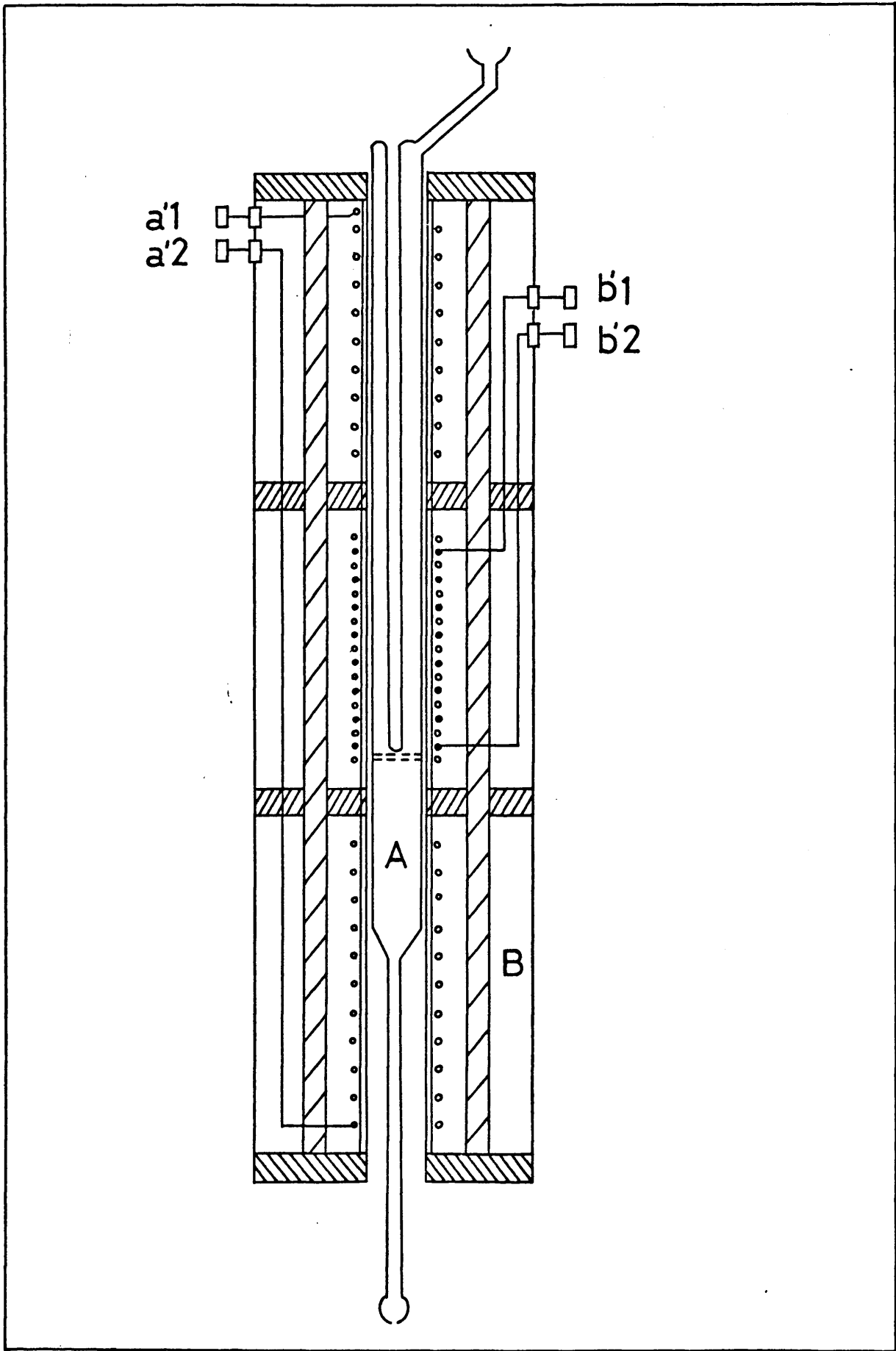


Fig. 2

(100 Ω) que hace de elemento sensible del regulador electrónico de temperatura. Este conjunto está colocado concéntricamente dentro de un tubo refractario de 5 cm de diámetro exterior y este, a su vez, dentro de una armadura de aluminio de 10 cm de diámetro; los espacios vacíos entre los tubos se han llenado de borra de amianto. Las bornas b'_1 y b'_2 , permiten conectar la resistencia del calefactor y la del elemento sensible al regulador electrónico de temperatura. La sección isotérmica del horno (con diferencia de temperatura menores de 1°C) es de unos 12 cm de larga a partir de la placa porosa hacia la entrada del reactor.

II.1.3. Sistema de separación de productos de la reacción.

Los productos que salen del reactor pasan por un refrigerante, m , (Fig. 1) por el que circula agua refrigerada con hielo, diseñado para obtener una condensación óptima; los líquidos condensados se acumulan en un colector situado en la parte inferior del condensador de donde se pueden extraer para su análisis. Los gases y vapores no condensados, pasan a través de un tomamuestras, n , y fluyen a través de un medidor de burbuja, de jabón, o , donde se determina el caudal total. Un septum, p , permite extraer muestras para un análisis por cromatografía de gases.

II.2. ANALISIS DE REACTANTES Y PRODUCTOS

El análisis de la mezcla de alimentación y de los productos que salen del reactor se llevó a cabo por cromatografía de gases. En la reacción de oxidación de propileno puede formarse una serie compleja de productos: aldehidos, cetonas, ácidos, óxidos de carbono e hidrocarburos de menor peso molecular, lo cual implica que el problema de análisis sea difícil.

En la primera parte de este estudio, cuando se ensayaron distintos sistemas catalíticos con el objeto de encontrar el más idóneo, la selectividad obtenida no era elevada y, por consiguiente, el número de productos fue notable. Por esto hubo de emplearse dos cromatógrafos de doble columna para analizar distintos grupos de compuestos: uno fue un cromatógrafo modelo 5830 con integrador digital incorporado y otro un modelo 700, ambos de la casa Hewlett Packard; en este último las áreas de los picos cromatográficos se determinaron por el método de triangulación.

Después de numerosos ensayos se encontraron las siguientes columnas cromatográficas que dieron mejores resultados:

a) una de 3 m de longitud y 1/8" de diámetro interior, rellena de PORAPAK Q (100-120 mallas/cm²).

b) otra de 3 m de longitud y 1/4" de diámetro interior, rellena de CHROMOSORB W (60-80 mallas/cm²) con 10% en peso de Poliglicol 1000.

c) y otra de 3 m de longitud y 1/8" de diámetro interior rellena de carbón activo (100-120 mallas/cm²). Las tres columnas eran de acero inoxidable. Las a) y b) se colocaron en el cromatógrafo 5830 y la c) en el modelo 700.

La identificación de los productos se realizó basándose en los tiempos de retención, determinados previamente para cada compuesto puro. Para el análisis cuantitativo se efectuaron calibrados de cada uno de ellos por el método absoluto, empleando gases puros y soluciones acuosas, para productos líquidos, preparados por pesada y de composiciones similares a las de las mezclas que resultan en las experiencias; de las relaciones entre el número de cuentas y moles de la sustancia, se obtuvieron los factores de respuesta mediante ajuste por mínimos cuadrados, aceptándose como satisfactorios aquellos en los que los coeficientes de correlación eran mejores de 0,98. Para todos los cálculos se ha usado una calculadora Hewlett Packard 9820 Modelo 20.

A continuación se exponen las condiciones de análisis, tiempos de retención t_r y los factores de respuesta f , para cada columna.

a) gases y vapores.

Gas portador: helio, 35 cm³/min
Relleno de la columna: PORAPAK Q
Temperatura de la columna: 55°C

Compuesto	Tiempo de retención t_r (min)	Factor de respuesta $f \cdot 10^{11}$ (mol/cuentas)
O ₂ +CO	0,45	---
CH ₄	0,70	1,305
CO ₂	1,29	1,477
C ₂ H ₄	1,90	1,044
C ₂ H ₆	2,60	0,903
C ₃ H ₆	11,0	0,829

Gas portador: helio, 40 cm³/min
Relleno de la columna: carbón activo
Temperatura de la columna: 25°C

Compuesto	Tiempo de retención t_r (min)	Factor de respuesta $f \cdot 10^8$ (mol/cuentas)
O ₂	0,60	4,612
CO	0,90	4,440

b) líquidos condensados.

Gas portador: helio, 35 cm³/min
 Relleno de la columna: PORAPAK Q
 Temperatura de la columna: 125°C

Compuesto	Tiempo de retención t _r (min)	Factor de respuesta f.10 ¹¹ (mol/cuentas)
H ₂ O	0,90	1,623
CH ₃ CHO	3,01	0,780
HCOOH	5,01	1,172
CH ₃ COOH	17,0	0,713
CH ₃ CH ₂ COOH	42,0	0,628

Gas portador: helio, 45 cm³/min
 Relleno de la columna: Poliglicol 1000
 sobre CHROMOSORB W
 Temperatura de la columna: 55°C

Compuesto	Tiempo de retención t _r (min)	Factor de respuesta f.10 ¹¹ (mol/cuentas)
CH ₃ CH ₂ CHO	10,4	1,827
CH ₃ COCH ₃	12,5	0,732
CH ₂ CHCHO	14,9	0,920
CH ₃ CHOHCH ₃	29,9	0,741

Una vez seleccionado el catalizador más idóneo para la reacción estudiada, se reconsideró el método de análisis. En la columna de PORAPAK Q, la acroleína, la acetona y el isopropanol tienen tiempos de retención muy similares; sin embargo, como en las condiciones de trabajo elegidas no se forman cantidades significativas de isopropanol ni propanaldehído, es posible determinar sin ambigüedad y cuantitativamente la acroleína y la acetona. Este hecho se ha comprobado en un gran número de experiencias, comparando el resultado del análisis con otros obtenidos en la columna de Poliglicol 1000.

Por otra parte, para el análisis del oxígeno y monóxido de carbono, se reemplazó la columna de carbón activo por otra de 2,5 m de longitud y 1/8" de diámetro interior rellena de Zeolita 13X (30-60 mallas/cm²).

A continuación se dan las condiciones del análisis y resultados obtenidos con estas dos columnas, colocadas en el cromatógrafo 5830 Hewlett Packard.

a) gases y vapores.

Gas portador: helio, 35 cm³/min

Relleno de la columna: PORAPAK Q

Temperatura de la columna (programada):

2 min a 55°C, seguido de calentamiento hasta 125°C (30°C/min) y seguidamente isoterma a esta temperatura.

Compuesto	Tiempo de retención t_r (min)	Factor de respuesta $f \cdot 10^{11}$ (mol/cuentas)
O ₂ +CO	0,45	---
CH ₄	0,70	1,477
CO ₂	1,29	1,042
C ₂ H ₄	2,44	1,042
C ₂ H ₆	3,09	0,953
H ₂ O	4,28	---
C ₃ H ₆	5,10	0,7727
CH ₃ CHO	7,27	0,7794
HCOOH	9,33	1,172
CH ₂ CHCHO	12,0	0,8103
CH ₃ COCH ₃	14,2	0,5620

Gas portador: helio, 35 cm³/min
 Relleno de la columna: Zeolita 13X
 Temperatura de la columna: 55°C

Compuesto	Tiempo de retención t _r (min)	Factor de respuesta f.10 ¹¹ (mol/cuentas)
O ₂	0,45	1,558
CO	1,96	1,312

b) líquidos condensados.

Gas portador: helio, 35 cm³/min
 Relleno de la columna: PORAPAK Q
 Temperatura de la columna (programada):
 isoterma a 125°C durante 20 min, se-
 guidos de calentamiento (30°C/min) has-
 ta 160°C y luego isoterma a esta tem-
 peratura.

Compuesto	Tiempo de retención t _r (min)	Factor de respuesta f.10 ¹¹ (mol/cuentas)
H ₂ O	1,00	1,7114
CH ₃ CHO	3,40	0,7794
HCOOH	5,00	1,1720
CH ₂ CHCHO	8,21	0,8103
CH ₃ COCH ₃	10,0	0,5620
CH ₃ COOH	17,0	0,7130
CH ₂ CHCOOH	28,2	0,9607

Como una fracción de líquidos volátiles es arrastrada por los gases, en particular acetona, acroleína y acetaldehído, en todos los casos los gases se analizaron también en la columna destinada al análisis de líquidos.

II.3. PREPARACION DE CATALIZADORES

En este trabajo se han ensayado diversos sistemas catalíticos: mezclas de óxidos puros o soportados sobre distintas alúminas y sílice. Los métodos de preparación de cada serie de catalizadores se detallan a continuación.

II.3.1. Serie $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$.

Los catalizadores, mezclas de óxidos de hierro y molibdeno no soportados, se prepararon por descomposición térmica de mezclas de nitrato de hierro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Pro Analisis) y heptamolibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck Pro Analisis), siguiendo el procedimiento descrito en (66). Las mezclas de sales, en proporción necesaria para obtener al final relaciones Fe/Mo deseadas, se trituraron en un mortero hasta obtener un polvo muy fino. Este se sometió a un tratamiento térmico en un horno eléctrico que incluía: el calentamiento, desde temperatura ambiente hasta 220°C , con una velocidad aproximada de $5^\circ\text{C}/\text{min}$; mantener la temperatura.

de 220°C durante tres horas; a continuación la temperatura se sube (10°C/min) hasta 400°C, donde se mantiene durante una hora; finalmente la temperatura se eleva, a la misma velocidad, hasta los 550°C donde se mantiene cinco horas; al cabo de este tiempo los catalizadores se dejan enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente.

El sólido resultante se trituró hasta obtener un polvo fino con el que se hicieron pastillas cilíndricas, aplicando una presión de 1600 kg/m² durante dos minutos. Estas pastillas se desmenuzaron y se tamizaron, utilizándose para la reacción la fracción comprendida entre 20 y 35 mallas/cm².

II.3.2. Serie Fe₂O₃/MoO₃/Al₂O₃.

Los materiales de partida fueron las mismas sales que en la anterior serie, ácido nítrico de la casa Panreac, y los soportes una α-alúmina de la casa Girdley Surchemie, y tres alúminas amorfas con distintas áreas específicas suministradas por la Empresa Calvo Sotelo.

Las alúminas originales en forma de pastillas cilíndricas se trituraron en un mortero, se tamizaron y para la preparación de los catalizadores se usaron las fracciones con tamaños de partículas comprendido entre 10 y 20 mallas/cm².

Para cada alúmina se determinó el volumen de agua que absorbía por unidad de masa, con el objeto de efectuar las impregnaciones empleando el volumen de agua necesario en cada caso para llenar el volumen total de poros de las alúminas. Se ha preferido esta técnica de impregnación frente al de impregnación con exceso de solución, puesto que el primer método permite conseguir una dispersión más homogénea, es más reproducible y ofrece mayor seguridad en cuanto a la cantidad de fase activa depositada.

La solución impregnante se preparó disolviendo el molibdato de amonio y luego el nitrato de hierro en ácido nítrico 2M, evitando de este modo la precipitación de molibdato de hierro. Las cantidades utilizadas de cada sal fueron las necesarias para obtener una relación atómica Fe/Mo de 1,72, relación que en la serie anterior correspondía a un catalizador selectivo para la obtención de acetona. La impregnación se hizo agregando a una cantidad pesada de alúmina, el volumen de solución de concentración tal que después del tratamiento térmico quedase un depósito de un 10%, en peso, de óxidos de hierro y molibdeno. El exceso de agua se eliminó primero a temperatura ambiente y presión reducida y luego secando el material en estufa eléctrica a 105°C durante 12 horas. Finalmente se procedió al mismo proceso de descomposición y activación que los correspondientes catalizadores no soportados. Antes de utilizarlos se ta

mizaron nuevamente empleándose en el estudio de la reacción las fracciones comprendidas entre 10 y 20 mallas/cm².

II.3.3. Serie MoO₃/M_xO_y/α-Al₂O₃.

En esta serie, constituida por catalizadores so portados sobre α-alúmina, la fase activa fue óxido de molibdeno y un óxido de: Fe, Sn, Bi, Sb, Co, Cu, Nd. La α-alúmina usada fue la T-708 de Girdley Surchemie y las sales: molibdato de amonio, nitrato de hierro y nitrato de cobalto (II) de la casa Merck (Pro Analisis); el nitrato de bismuto, cloruro estañoso y pentacloruro de niobio puros de la casa Koch Light Lab. Ltd; el tricloruro de antimonio puro de Carlo Erba; el cloruro cúprico de U.C.B. (Pro Analisis) y el óxido de neodimio puro de la casa Fluka, A.C.

Los catalizadores se prepararon por impregnación doble del soporte. La primera se efectuó con un volumen de solución acuosa de molibdato de amonio (equivalente al vo lumen de poros del soporte) que contenía la cantidad de sal necesaria para obtener después de la calcinación un depósito de 20% en peso de óxido de molibdeno; analizado posteriormente resultó ser de 19,8%. Evaporado el exceso de agua, y después de secado en estufa eléctrica a 105°C por 12 horas, se le sometió a un tratamiento térmico que incluía el calentamiento, en corriente de aire, hasta los 450°C, seguido de

calcinación a temperatura constante de 450°C durante cuatro horas, y, enfriamiento final lento hasta la temperatura ambiente.

Determinada nuevamente la cantidad de agua que adsorbía por unidad de masa el sistema $\text{MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se hizo la segunda impregnación agregando el volumen conveniente de la solución de sal del segundo componente, para obtener un catalizador final con una relación atómica aproximada de Mo/M de 4/1. El resto del procedimiento fue igual que en la primera impregnación, excepto que la temperatura de calcinación fue de 550°C.

Cuando el segundo componente era una sal de bismuto, estaño, antimonio y neodimio, se utilizó un medio ácido para evitar la formación de precipitados. Para disolver el pentacloruro de niobio se utilizó una solución acuosa de perhidrol.

II.3.4. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la preparación de estos catalizadores la secuencia de operaciones fue la misma que en la serie que contenía dos óxidos, excepto que en la segunda impregnación se utilizó una solución de nitrato de hierro y de sal de tercer componente en la proporción conveniente para obtener finalmente una relación atómica Mo/Fe/M de 4/1/1.

II.3.5. Serie $\text{MoO}_3/\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$.

En esta serie se utilizaron, además de las sales antes mencionadas, las siguientes: nitrato de indio y óxido de telurio de la casa Merck (Pro Analisis), y pentóxido de vanadio puro de la casa Carlo Erba. El soporte fue sílice de la casa BASF que obedecía a la denominación D-11-11. El método de preparación fue igual al descrito para la serie II.3.3. Cuando se utilizó pentóxido de vanadio y óxido de telurio, la disolución se hizo en medio ácido. El porcentaje en peso de MoO_3 sobre sílice fue de 19,9% y la relación Mo/M de 4/1.

II.3.6. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$.

La preparación de estos catalizadores se realizó siguiendo el procedimiento descrito para la serie análoga, soportada sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

II.3.7. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TeO}_2/\text{SiO}_2$.

De acuerdo con los resultados obtenidos con el catalizador $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TeO}_2/\text{SiO}_2$, se consideró necesario estudiar con algún detalle este catalizador. En primer lugar se ensayaron varios métodos de preparación, manteniendo siempre la relación Mo/Fe/Te de 4/1/1. En el I.9.1 y I.9.2 se cambió el orden de las impregnaciones: para el

I.9.1 en la primera etapa se introdujo molibdeno y hierro y en la segunda telurio; en el I.9.2 se introdujo primero telurio y hierro y luego molibdeno. En los catalizadores I.9.3 y I.9.4 se suprimió la calcinación de 450°C y la segunda impregnación se hizo en I.9.3 con solución acuosa de molibdato amónico y en I.9.4 con solución amoniacal de molibdato. Por otra parte se modificó el catalizador I.9.4, variando la proporción Mo/Fe/Te, que en el I.9.5 fue de 4/1,5/0,5.

II.3.8. Serie $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TeO}_2/\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$.

En esta serie se ha añadido otro componente activo a los catalizadores tipo Mo/Fe/Te/SiO₂. El método de preparación fue análogo al empleado para el I.9.5, y la relación Mo/Fe/Te/M_x de 4/1,5/0,5/0,2. El cuarto componente fueron los óxidos de: cobalto (L1), indio (L6), antimonio (L 8) y neodimio (L 10).

II.4. OTRAS TECNICAS UTILIZADAS.

En la caracterización de los catalizadores y para la obtención de información sobre las especies adsorbidas, que pudieran ser intermediarios superficiales, se han utilizado distintas técnicas que brevemente se mencionan a continuación.

II.4.1. Medida de áreas específicas, porosidad y heterogeneidad de los catalizadores.

Las áreas específicas de los catalizadores se determinaron por el método B.E.T., a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno -cuando el área específica fue mayor de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ - ó de kriptón para áreas menores de este valor. La presión de vapor de kriptón, más baja que la de nitrógeno, hace que el error que introduce el término de corrección debido al volumen muerto del aparato, sea menor y, por tanto es más adecuado para la medida pequeñas áreas específicas. Las medidas se realizaron en un aparato clásico de vidrio o bien en un semiautomático Micromeritics, Modelo 2100D (E.E.U.U.)

El volumen y el radio medio de poro de alguno de los catalizadores se determinaron por el método de penetración de mercurio en un porosímetro Carlo Erba, Modelo 65-65-a-70. El cálculo del radio de poro, r , en Å se ha efectuado usando la ecuación de Young-Laplace, a partir de la presión aplicada:

$$r = K 2 \sigma \cos \theta / p$$

donde σ es la tensión superficial del mercurio (en dinas/cm), p es la presión aplicada (en kg/cm^3), θ es el ángulo de mojado del mercurio (140°). La ecuación anterior, teniendo en cuenta las condiciones experimentales aplicadas, se reduce a:

$$r = 75.000/p$$

La dispersión de la fase activa de algunos catalizadores se ha examinado por la técnica de microscopía electrónica que se describe en II.4.3.

II.4.2. Difractometría por rayos X.

El análisis por difracción de rayos X se ha hecho por el método de polvo, en un difractómetro Philips PW 1010 de 1 KW. La radiación empleada ha sido la correspondiente a la línea K_{α} de anticátodos de: cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), cobalto ($\lambda=1,7902 \text{ \AA}$) y molibdeno ($\lambda=0,7107 \text{ \AA}$). Los filtros usados fueron los de níquel, hierro y circonio, respectivamente, y el intervalo 2θ de barrido de 6 a 70 grados.

El anticátodo utilizado fue, en general, el de cobre, pero cuando el sistema catalítico contenía hierro se usaron también los de cobalto y molibdeno.

II.4.3. Microscopía electrónica.

Para el examen de los catalizadores se ha usado también la microscopía electrónica de barrido. El método consiste fundamentalmente, en recoger con un detector adecuado, los electrones secundarios producidos por irradiación de la superficie con un haz de electrones primarios. El haz, generado por un cañón de electrones, provisto de bobinas deflectoras, va barriendo la superficie a examinar.

El aparato empleado fue un microscopio electrónico Jeol-JSM50A, del Instituto de Edafología y Biología Vegetal del C.S.I.C.

II.4.4. Espectroscopía infrarroja.

La identificación de las especies adsorbidas sobre los catalizadores se ha efectuado por espectroscopía IR. Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro Perkin-Elmer de doble haz y provisto de red de difracción. Las muestras se prepararon pulverizando los catalizadores y prensando el polvo para obtener láminas muy finas.

La célula de IR empleada fue diseñada para operar en vacío (70) y está provista de cierres sin grasa. Fue contruida en vidrio Pyrex, con lo que se pueden realizar tratamientos térmicos hasta unos 550°C (Fig. 3). La muestra se coloca entre dos láminas de platino con ventanas y mediante unas guías puede colocarse perpendicularmente al haz de radiación. Las ventanas fueron de cloruro sódico y se soldaron con resina epoxy.

El desplazamiento en sentido vertical de la muestra se consigue mediante un imán externo que desplaza otro más pequeño colocado en el interior de la célula en un brazo lateral y que está unido a la muestra por una fina cadena de oro. Cuando se desea someter a la muestra a trata-

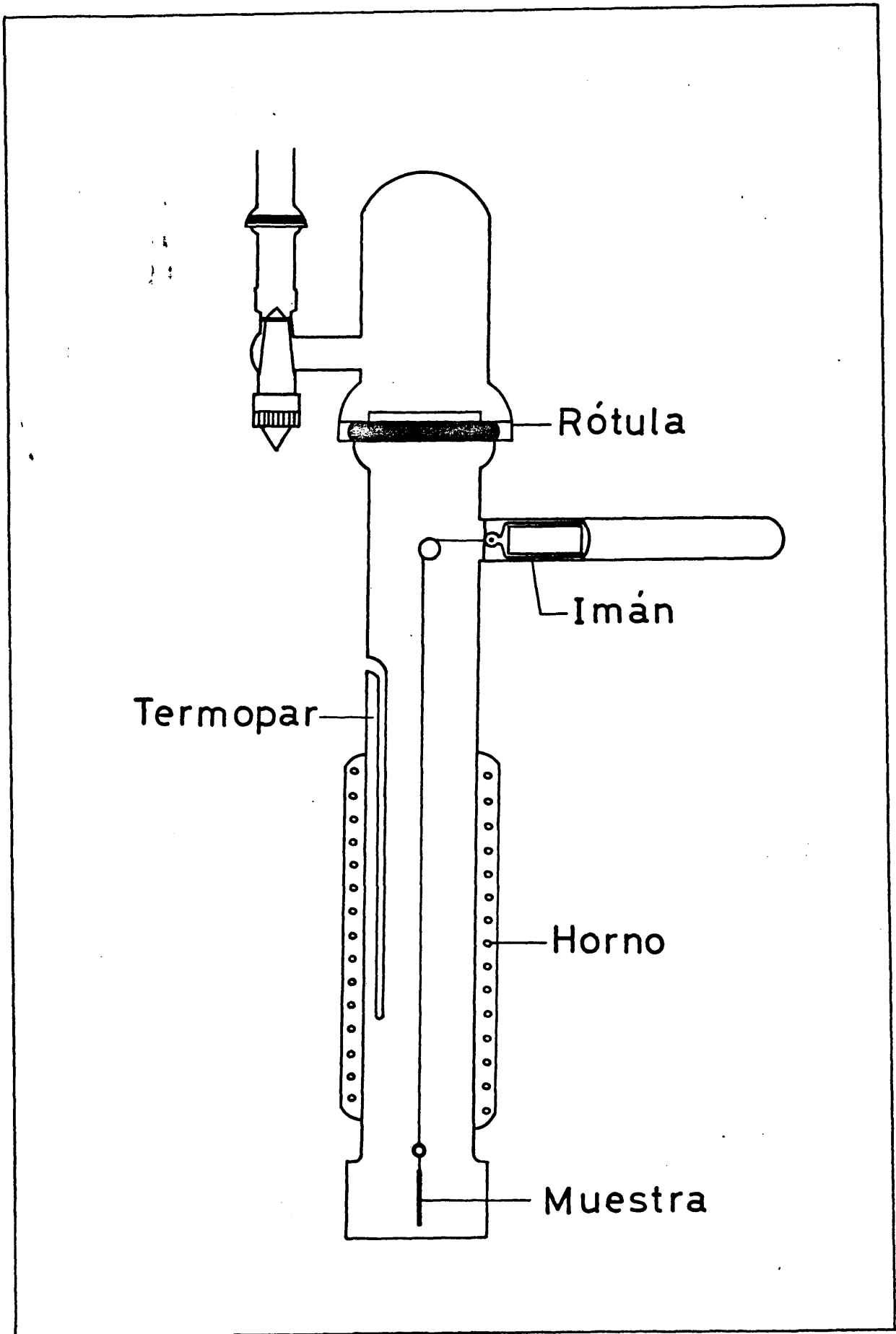


Fig. 3

mientos térmicos "in situ", esta se coloca en la parte central del horno eléctrico, dispuesto concéntricamente alrededor de la célula. La temperatura se mide con un termopar de hierro-constantan instalado en el interior de un tubito muy próximo a la muestra.

Una rótula, provista de anillos de VITON, con salida lateral para la línea de alto vacío, hace de cierre de la célula; la célula se puede aislar mediante una llave sin grasa situada inmediatamente después de la rotula.

Los gases utilizados en la adsorción y tratamientos de las muestras, suministrados por la Sociedad Española de Oxígeno, fueron: oxígeno de pureza 99,98%, en volumen, y propileno N25; este último se paso a través de un condensador sumergido en acetona-nieve carbónica y luego se almacenó. Previamente a su utilización en la célula de adsorción, se condensó una pequeña cantidad en una trampa sumergida en nitrógeno líquido y se destiló en vacío sólo la fracción media.

Antes de adsorber el propileno sobre los diferentes catalizadores las muestras se desgasificaron en vacío a temperaturas no superiores a 250°C. La presión gaseosa se mantuvo en el intervalo de 10^{-2} a 10^{-3} Torr, no sobrepasando el límite inferior de 10^{-3} Torr, puesto que en los ensayos previos se observó la formación de Mo^{+5} en los catalizadores que contenían MoO_3 debido a la eliminación parcial de

oxígeno de la superficie, incluso desgasificando a temperatura ambiente.

Una vez desgasificadas las muestras, se oxidaron con oxígeno, a presión atmosférica y a 350°C, durante cuatro horas y, a continuación durante dos horas a 250°C y a 10^{-2} - 10^{-3} Torr. Luego se bajaba la temperatura hasta la ambiente y se introducía el adsorbato en la célula. El tiempo de contacto adsorbato-catalizador fue de 30 minutos, bombeando lentamente el gas o condensándolo en la trampa colocada a continuación de la célula y sumergida en nitrógeno líquido.

Se han estudiado fundamentalmente las regiones del espectro 4000 - 2800 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión de grupos -OH y de rotación de grupos -CH₂, y de 2000 - 1000 cm^{-1} donde aparecen las vibraciones de los grupos etilénicos e interacciones de las diferentes formas oxidadas con los iones óxido de la superficie. También se realizaron algunos ensayos con muestras diluidas con bromuro potásico en la región 1000 - 550 cm^{-1} , donde aparecen las vibraciones de la red cristalina de los óxidos.

II.4.5. Medidas de acidez de los catalizadores.

Las medidas se han realizado con un aparato existente en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del

C.S.I.C. El método consiste, esencialmente, en poner en contacto el catalizador con el amoníaco y, transcurrido un tiempo determinado, medir la cantidad de amoníaco adsorbido. Con ello se obtiene la cantidad total de centros ácidos en la superficie del sólido, suponiendo una relación estequiométrica ácido-base entre ellos.

Las muestras se han desgasificado a una presión de 10^{-6} Torr y a la temperatura de 200°C durante el tiempo necesario para su estabilización. A continuación se han efectuado las medidas de adsorción de amoníaco.

II.5. DESCRIPCION DE UNA MEDIDA Y FORMA DE EXPRESAR LOS RESULTADOS.

Una vez introducido el catalizador en el reactor se eleva la temperatura del horno de calefacción hasta la de reacción; la del precalentador-evaporador y las demás partes del aparato que deben estar calefactados, hasta las temperaturas adecuadas. Al mismo tiempo se deja paso a la alimentación, ajustada a una composición y flujo determinados. Alcanzando el régimen constante se mantiene como mínimo durante una hora antes de iniciar las medidas. Estas se comienzan purgando el tomamuestras de líquidos y se empieza a recoger la muestra, para análisis, durante 30 a 90 minutos (aproximadamente 1 cm^3 de líquido). Durante este tiempo se miden

los flujos de alimentación y el de los gases a la salida del reactor varias veces, se determina el perfil longitudinal de temperatura del lecho catalítico, se mide la presión total dentro del reactor y se analiza repetidamente la composición de los gases de entrada y efluentes del reactor. Cuando se ha conseguido la muestra de líquidos, se recoge en un picnómetro tipo Oswald, construido para este fin, se determina su volumen y peso, y se analiza en la columna cromatográfica apropiada.

Calculando el número de moles/h. de todos los reactantes y productos, los resultados se expresan como sigue:

a) Conversión total ($x_T\%$)

Se define como conversión total x_T , en tanto por ciento, al número de moles/h de propileno que se ha transformado a distintos productos dividido por el número de moles/h de propileno alimentado, multiplicado por cien, o sea:

$$x_T\% = \frac{\text{moles/h de } C_3H_6 \text{ alimentado} - \text{moles/h de } C_3H_6 \text{ sin reaccionar}}{\text{moles/h de } C_3H_6 \text{ alimentado}} \cdot 100$$

b) Rendimiento a un producto ($x_i\%$)

Dado que en una reacción de oxidación es frecuente obtener productos de degradación, con lo que los rendimien

tos podrían ser mayores del cien por cien, se ha preferido expresarlos en tanto por ciento de átomos de carbono de propileno transformados a átomos de carbono de cada producto. Por tanto, el rendimiento a un producto \underline{i} , será:

$$x_i \% = \frac{\text{moles/h de } \underline{i} \text{ formados. número de átomos de carbono de } \underline{i}}{3. \text{ moles/h de propileno alimentado}} \cdot 100$$

Con las definiciones anteriores, la conversión total puede también expresarse como la suma de rendimientos:

$$x_T \% = \sum x_i \%$$

c) Selectividad a un producto ($s_i \%$)

La selectividad a un producto determinado se ha definido también en términos de átomos de carbono, como:

$$s_i \% = \frac{\text{moles/h de } \underline{i} \text{ formados. número de átomos de carbono de } \underline{i}}{\sum x_i \%} \cdot 100$$

Como se indicó, la conversión total puede calcularse ya sea en base a propileno que ha reaccionado o bien en función de los productos formados, siempre que se haya podido analizar todos los productos de reacción. En el primer caso el error depende de la medida de la conversión y se hace muy grande cuando se trata de casos de conversiones muy bajas. Por ello se ha preferido calcular las conversiones totales como la suma de los rendimientos a los productos en términos de átomos de carbono.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.1. ENSAYOS PREVIOS

III.1.1. Ensayos en blanco

Antes de iniciar las medidas de actividad de los catalizadores preparados, con el objeto de estudiar la influencia de distintos componentes, se han realizado una serie de ensayos previos, uno de los cuales es determinar si el reactor en sí cataliza la reacción y si, en el intervalo de temperaturas elegido hay reacción homogénea en magnitud significativa. La composición de alimentación fue, en moles, de: 20% de propileno, 30% de oxígeno, 20% de agua y 30% de helio; el intervalo de temperatura examinado fue de 300 a 500°C. En análisis cromatográfico de los efluyentes del reactor permitió detectar pequeñas cantidades de CO₂, acetaldehído, acetona, acroleína y ácido acético, cuando las temperaturas de reacción fueron superiores a 450°C (Fig. 4). A 350°C los rendimientos son menores de 0,01% y a 400°C la cantidad de acetaldehído formado es de 0,02%.

Cabe destacar, sin embargo, que los ensayos en blanco con resultados prácticamente negativos, no excluyen la posibilidad de que durante la reacción catalizada por sólidos ocurran reacciones homogéneas secundarias, ya que algunos productos de oxidación parcial pueden reaccionar de esta

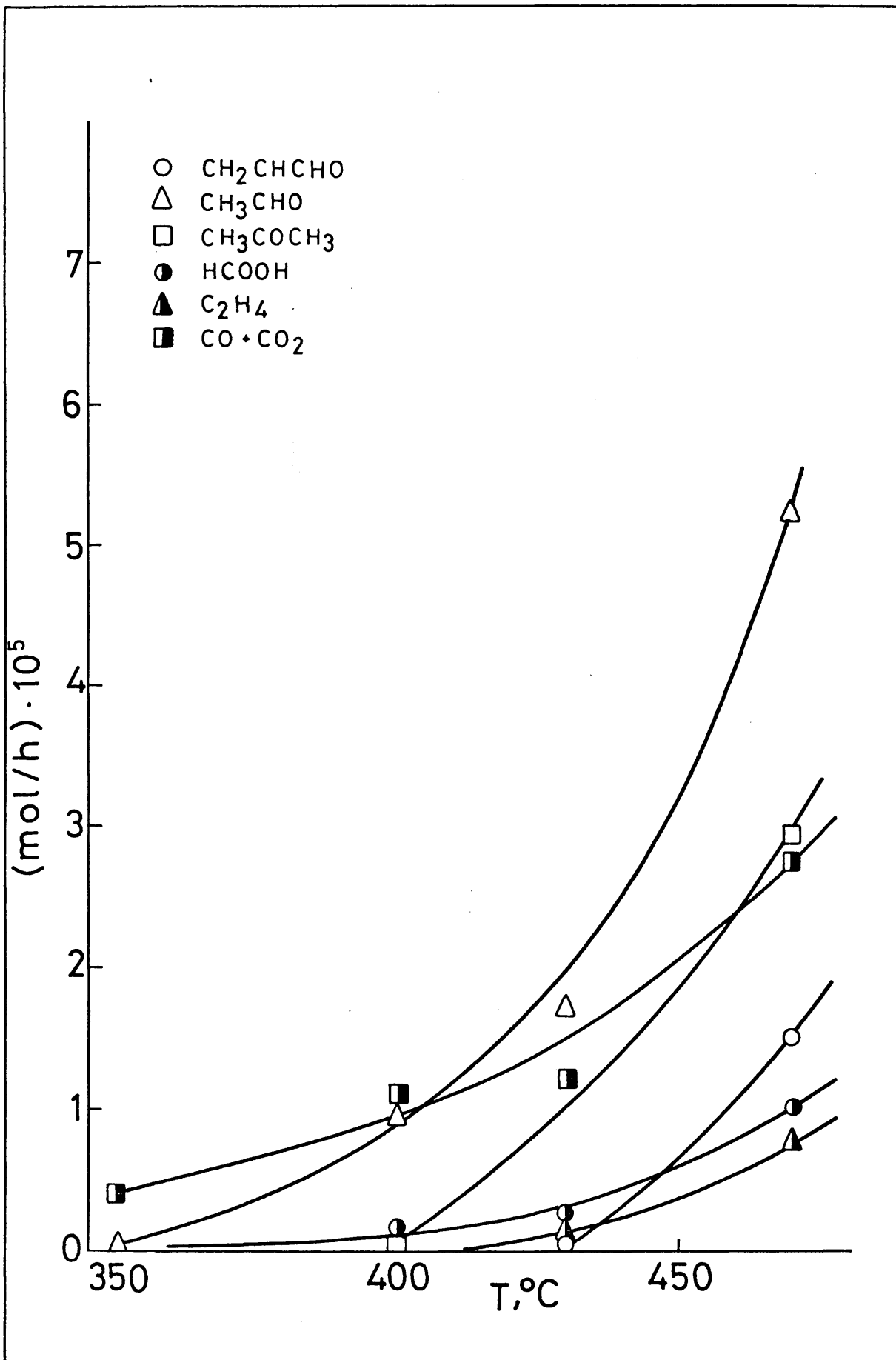


Fig. 4

manera en el volumen post-catalítico del reactor (71). Por otra parte, también se han encontrado pruebas en favor de una oxidación homogénea del propileno por reacciones en cadena iniciadas por algunos productos de la oxidación catalítica; particularmente eficaces como iniciadores de tales reacciones en cadena son el acetaldehído (72) y la acroleína (73).

III.1.2. Actividad del catalizador en función de la masa del mismo.

Con el fin de conocer el intervalo en el que la conversión de propileno es función lineal de la masa del catalizador y, por tanto, no hay efecto de difusión interparticular, se ha realizado una serie de medidas con distintos catalizadores manteniendo constantes la composición y el flujo de reactantes y variando la masa del catalizador. La alimentación fue, en moles/h: 0,0334 de propileno, 0,050 de oxígeno, 0,034 de agua y 0,050 de helio, y el flujo total 3,7 lit/h. A continuación se exponen dos tipos de resultados obtenidos, uno con el catalizador soportado sobre α -alúmina y otro soportado sobre sílice.

Catalizador: $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
 Tamaño de grano: 0,84-1,19 (mm, luz de malla)

Temperatura de reacción $t^{\circ}\text{C}$	Masa de cataliza- zador g	$x_T\%$
252	1,00	0,6
	2,50	1,2
	5,00	2,6
303	1,00	2,0
	2,50	4,5
	5,00	8,5
352	1,00	4,8
	2,50	13,0
	5,00	24,0

Catalizador: $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$
 Tamaño de grano: 0,84-1,19 (mm, luz de malla)

Temperatura de reacción $t^{\circ}\text{C}$	Masa de cataliza- zador g	$x_T\%$
300	0,50	0,8
	0,75	1,0
	1,50	2,2
	2,00	3,0
375	0,50	6,0
	0,75	8,8
	1,50	17,0
	2,50	28,0

Los datos de ambas tablas están representados en la Fig. 5 y como puede verse se mantiene la linealidad en el intervalo de masas considerado.

Para asegurarse que la difusión intraparticu- lar no tendrá efectos prácticos, se han realizado unos en- sayos variando el tamaño de las partículas de los cataliza- dores y midiendo la actividad de los mismos; el flujo total de reactantes fue de unos 0,17 mol/h. De los resultados se ha establecido que usando el tamaño de los catalizadores de hasta, aproximadamente, 1 mm, el efecto de difusión in- terna es poco importante.

III.1.3. Perfiles longitudinales de temperatura del lecho catalítico.

La reacción de oxidación de propileno es fuer- temente exotérmica por lo que puede producirse una elevación considerable de la temperatura dentro del lecho catalítico, en particular a conversiones altas cuando se forman con prefe- rencia productos de oxidación total. La dilución de la ali- mentación con helio y el vapor de agua no es suficiente para obtener un lecho isotérmico, y a conversiones altas se han encontrado diferencias de temperatura en zonas del lecho ca- talítico de hasta 70°C. Por este motivo en todos los experi- mentos realizados se han determinado los p \acute{e} rfiles longitudi-

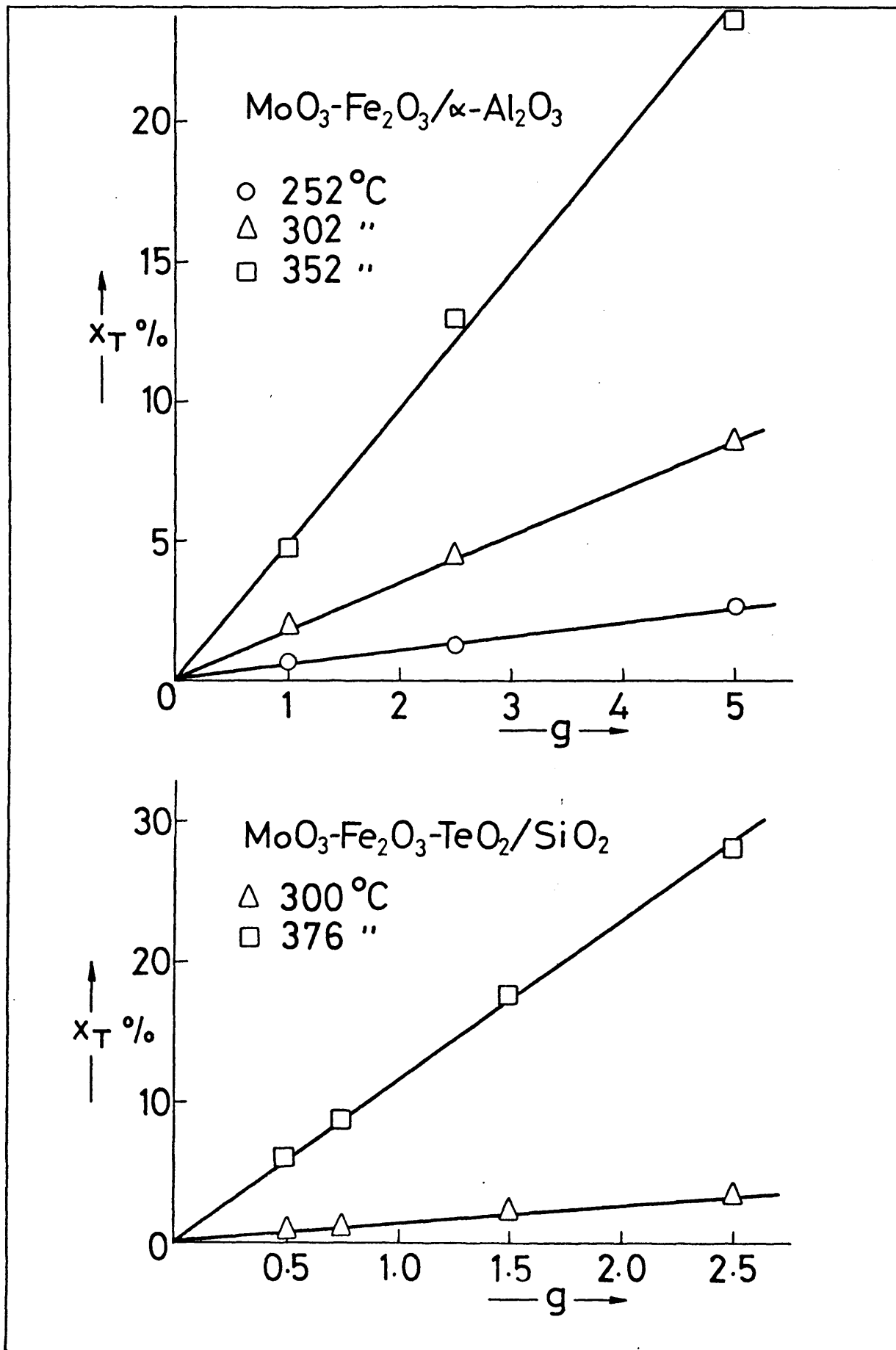


Fig. 5

nales de temperatura y se descartaron aquellos en los que el incremento de temperatura producido excedía de límites razonables.

En la Fig. 6 se muestran algunos perfiles que corresponden al comportamiento general obtenido con los catalizadores para diferentes grados de conversión total. Los señalados con letras A y B corresponden al $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$ catalizador que dirige selectivamente la reacción hacia la formación de acroleína, y los señalados con C, D y E pertenecen al catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, con el que preferentemente se obtienen óxidos de carbono. Como se ve, el perfil depende tanto de la conversión total, como de la selectividad; se obtienen perfiles muy similares cuando la conversión total con el catalizador selectivo para la formación de acroleína, es doble -o más- (B y A) que en el segundo catalizador (D y C), lo que se debe a las diferencias existentes entre los calores de reacción de la oxidación de propileno o acroleína y propileno ó óxidos de carbono y agua.

III.2. DATOS DE MEDIDAS DE ACTIVIDAD

En este apartado se presentan todas las Tablas con los valores experimentales obtenidos en las medidas de actividad catalítica. La presentación de las Tablas está ordenada como se indica a continuación:

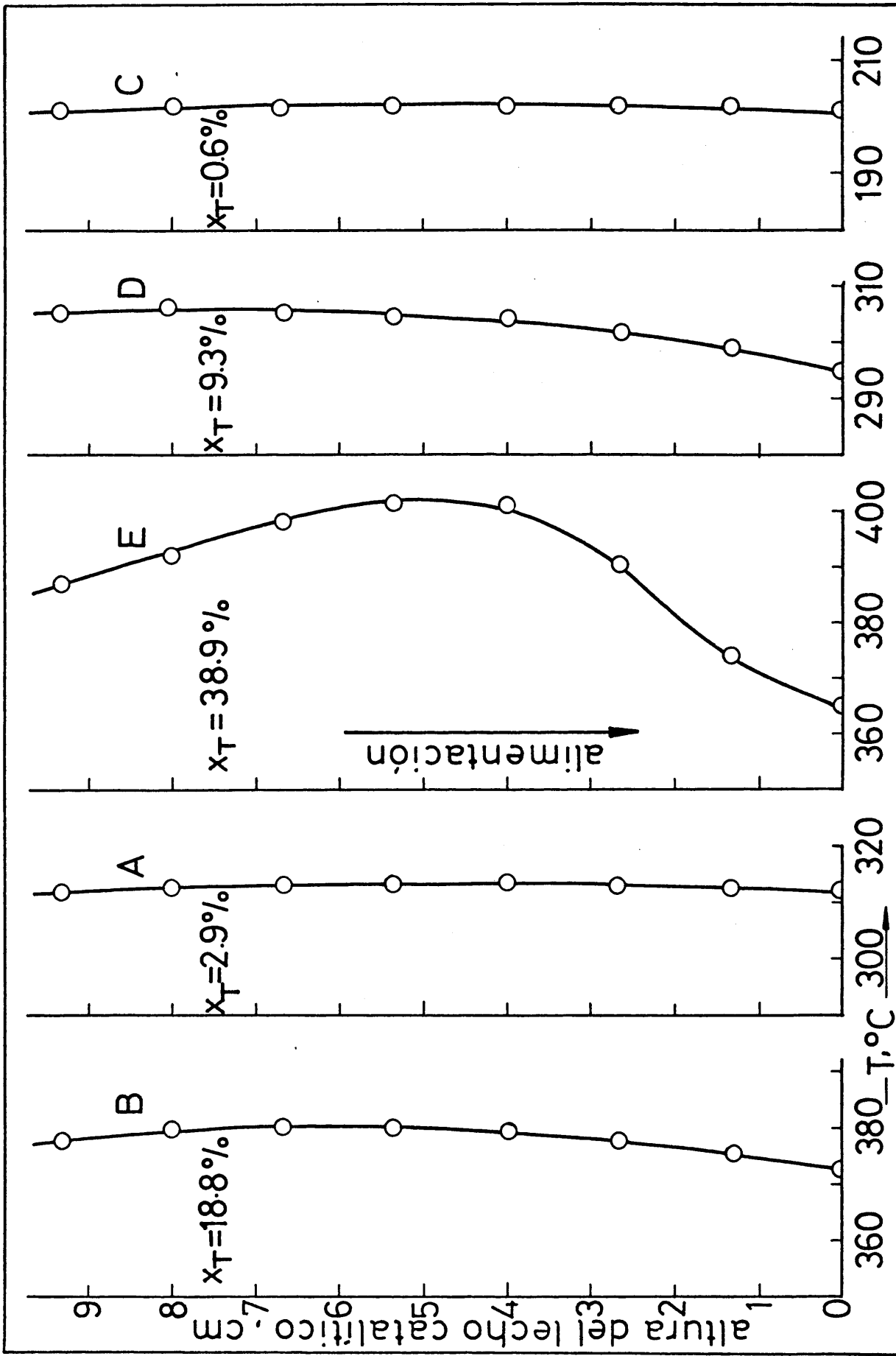


Fig. 6

III.2.1. Datos correspondientes a la evaluación de los catalizadores.

Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Tablas I y II
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: Tabla III
Serie $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Tablas IV, V y VI
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Tablas VII, VIII y IX
Serie $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$: Tablas X, XI y XII
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$: Tablas XIII, XIV y XV
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$: Tablas XVI, XVII y XVIII
Serie $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$: Tablas XIX, XX y XXI

III.2.2. Determinación del límite de difusión interparticular.

Catalizador: $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$: Tablas XXII a XXVI
Catalizador: $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO}/\text{SiO}_2$: Tablas XXVII y XXVIII

III.2.3. Determinación del límite de difusión intraparticular.

Catalizador: $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO}/\text{SiO}_2$: Tablas XXIX y XXX
--	---------------------

III.2.4. Ensayo de vida de los catalizadores.

Catalizador: $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$: Tablas XXXI y XXXII
Catalizador: $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO}/\text{SiO}_2$: Tablas XXXIII y XXXIV

III.2.5. Efecto de la presión parcial del agua.

Catalizador: $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO/SiO}_2$: Tablas XXXV, XXXVI
y XXXVII

III.2.6. Variación de la actividad y distribución de los
productos con la composición de la alimentación.

Catalizador: $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO/SiO}_2$

Temperatura de reacción: 325°C : Tablas XXXVIII y XXXIX

Temperatura de reacción: 352°C : Tablas XL y XLI

Temperatura de reacción: 376°C : Tablas XLII y XLIII

Temperatura de reacción: 403°C : Tablas XLIV y XLV

En las páginas siguientes se exponen estas
Tablas.

T A B L A I

Serie MoO₃ - Fe₂O₃

Catalizador	Productos formados (moles/h.)x10 ⁵							
	2/3	1/3	2/3				1/3	1/3
	CH ₃ CHO	HCOOH	CH ₃ COOH	CH ₃ COCH ₃	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CO	CO ₂
A 1	--	--	t	--	--	t	--	t
D 5	0,8	--	3,2	12,1	--	1,4	2,1	4,6
D 6	8,3	--	2,9	44,8	--	2,5	t	7,4
D 7	7,5	--	11,4	277	--	1,6	11,8	37,7
D 8	11,3	--	33,9	303	--	1,9	24,9	92,0
D 9	20,2	0,3	75,3	359	0,9	2,5	50,0	169
A 2	--	--	0,1	--	--	--	--	0,6

T A B L A II

Serie MoO₃ - Fe₂O₃

Cata.	X _T %	S _i %							
		CH ₃ CHO	HCOOH	CH ₃ COOH	CH ₃ COCH ₃	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CO	CO ₂
A 1	0,04	--	--	--	--	--	58,0	--	42,0
D 5	0,8	3,2	--	13,2	50,0	--	5,8	8,7	19,0
D 6	2,2	12,6	--	4,4	68,0	--	3,8	--	11,2
D 7	12,5	2,2	--	3,3	79,9	--	0,5	3,4	10,8
D 8	17,5	2,4	--	7,3	64,9	--	0,4	5,3	19,7
D 9	22,1	3,0	0,4	11,1	53,0	0,1	0,4	7,4	24,9
A 2	0,03	--	--	16,0	--	--	--	t	84,0

T A B L A III

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ / Al₂O₃

Cata. reac.	Temp. °C	X _T %	X _i % / g. cat.							
			CH ₃ CHOCH ₃	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH	CH ₄	C ₂ H ₄	CO	CO ₂
A 3	201	0,4	--	--	--	--	--	--	0,12	0,30
	251	4,3	0,04	--	--	--	--	0,02	0,44	3,78
	282	11,6	0,21	--	--	--	--	0,10	0,64	10,6
	314	33,9	0,08	--	--	--	0,03	0,20	1,15	32,5
	381	34,9	--	--	--	--	0,04	0,18	5,26	29,4
	480	42,8	--	--	--	--	0,05	0,23	11,8	31,8
E1.1	177	0,3	0,09	0,14	--	--	--	--	--	0,03
	202	0,4	0,31	0,03	--	--	--	--	--	0,09
	227	1,2	0,68	--	0,01	--	--	--	0,21	0,29
	252	2,6	1,24	--	0,03	--	--	--	0,55	0,76
	277	4,5	1,58	--	0,06	--	--	--	1,09	1,75
	303	8,5	1,87	--	0,12	--	--	--	2,48	4,00
	330	15,2	1,33	--	0,17	--	--	0,03	5,45	8,22
	358	24,0	0,87	--	0,16	0,41	--	0,05	9,21	13,3
E1.2	151	0,01	--	--	--	--	--	--	--	0,01
	201	0,04	--	--	--	--	--	--	--	0,04
	224	0,57	--	--	--	--	--	--	0,20	0,37
	250	1,8	--	--	0,03	--	--	--	0,80	1,00
	273	4,2	--	--	0,07	--	--	--	1,70	2,45
	299	13,7	0,11	--	0,11	--	--	--	5,5	7,9
	330	30,2	0,22	--	0,18	--	--	0,05	11,9	17,8

.../..

T A B L A III (Continuación)

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ / Al₂O₃

Cata. reac.	Temp.	X _T %	X _i % / g. cat.							
	°C		CH ₃ CHOCH ₃	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH	CH ₄	C ₂ H ₄	CO	CO ₂
E1.3	206	0,12	0,04	--	--	--	--	--	--	0,09
	226	0,64	0,08	--	0,01	--	--	--	0,22	0,35
	251	1,28	0,08	--	0,04	--	--	--	0,53	0,69
	276	3,10	0,06	--	0,08	--	--	--	1,12	1,78
	301	10,8	0,06	--	0,14	--	--	--	4,27	6,30
	328	25,1	--	--	0,17	--	--	--	9,42	15,5
E1.4	176	0,01	--	--	--	--	--	--	--	0,01
	200	0,09	--	--	--	--	--	--	--	0,09
	225	0,54	0,01	--	0,01	--	--	--	0,13	0,38
	250	2,00	0,05	--	0,05	--	--	--	0,86	1,00
	276	5,5	0,04	--	0,07	--	--	--	5,38	8,12
	301	13,7	0,07	--	0,13	--	--	--	5,38	8,12
	332	32,9	0,04	--	0,13	--	--	0,05	12,8	19,8

T A B L A I V

Serie $\text{MoO}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizador	Temp. reac °C	C_3H_6 (mol/h)	Productos formados (moles/h) x10 ⁵														
			CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	$\text{CH}_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2				
Mo (B 1)	202	3,28	0	2,5	3,0	8,7	11,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,7
	302	3,41	4,8	8,0	0,3	21,9	8,8	0	0,6	0,2	1,3	146	208				
	376	3,37	34,0	85,6	0,6	61,2	125	5,5	3,9	1,9	1,3	459	424				
Fe (B 2)	201	3,42	0	0	0	1,7	0	0	0	0	0	0	12,2				
	253	3,22	0,8	1,5	0	5,7	0,03	0	0	0	1,2	52,6	232				
	342	3,31	0	0	0	0,4	1,7	0	0	0,8	12,2	3,3	3390				
Mo-Fe (E 1)	202	3,40	0	1,9	2,9	7,0	3,7	0	0	0	0	0	5,6				
	302	3,45	10,0	20,7	0,6	45,3	23,9	0	0	0	0,4	151	157				
	376	3,35	29,6	24,8	0,2	20,2	118	4,5	0	1,3	1,7	694	534				

T A B L A IV (Continuación)

Serie MoO_x / α-Al₂O₃

Catalizador	Temp. C ₃ H ₆ reac. Alimen. °C	Productos formados (moles/h)x10 ⁵										
		CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₃ CHCOOH + CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂
Mo-Sn (E7)	202	0	13,4	2,8	104	15,1	0	1,5	0	0	70,5	90,9
	339	57,7	50,1	0,6	84,2	254	3,8	28,0	0	5,1	1820	1540
	405	47,4	35,6	0	29,7	169	0	143	0	11,4	1120	2400
Mo-Sb (E8)	201	0	0,2	2,5	14,7	0	0	4,4	0	0	0	4,1
	302	8,6	1,3	0,4	15,2	2,9	0	1,3	0	0	0	27,6
	376	7,8	10,6	0	23,7	18,4	0	2,9	0	0	42,5	49,9
Mo-Bi (E11)	202	0	2,3	3,1	10,2	4,7	0,9	2,1	0	0	0	3,0
	301	11,2	7,0	0,8	16,2	2,7	2,0	3,0	0	0	23,2	48,2
	374	102	79,8	0,7	42,2	49,2	5,6	8,6	0	0,4	209	279

T A B L A V

Serie MoO₃ - M_xO_y / α-Al₂O₃

Catalizador	Temp. °C	reac.	X _T %	X _i %												
				CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
Mo (B1)	202		0,09	0	0,01	0,02	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01
	302		0,93	0,03	0,03	t	0,13	0,03	0	t	t	0,02	0,41	0,29	0,41	0,41
	376		3,20	0,20	0,34	t	0,36	0,50	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,91	0,84	0,84
Fe (B2)	201		0,03	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02
	253		0,64	0,01	0	0,04	t	0	0	0	0	0	0	0,11	0,48	0,48
	342		6,90	0	0	0	t	0,01	0	0	0,01	0,05	0,01	0,01	6,83	6,83
Mo-Fe (E1)	202		0,10	0	0,01	0,02	0,04	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0,01
	302		1,09	0,06	0,08	t	0,26	0,09	0	0	0	0	0	0,29	0,30	0,30
	376		3,34	0,18	0,10	t	0,12	0,47	0,01	0	0,01	0,01	1,40	1,06	1,06	1,06

.../...

T A B L A V (Continuación)

Serie MoO₃ - M_xO_y / α-Al₂O₃

Catalizador	Temp. °C	X _T %	X _I %												
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
Mo-Sn (E7)	202	1,05	0	0,06	0,02	0,65	0,06	0	0,01	0	0	0,01	0	0,15	0,19
	339	9,51	0,37	0,21	t	0,54	1,08	0,01	0,18	0	0,02	0,18	0	3,85	3,26
	405	10,5	0,32	0,16	0	0,20	0,77	0	0,97	9	0,05	0,97	0	5,44	2,54
Mo-Sb (E8)	201	0,15	0	t	0,02	0,09	0	0	0,03	0	0	0,03	0	0	0,01
	302	0,24	0,05	0,01	t	0,10	0,01	0	0,01	0	0	0,01	0	0	0,06
	376	0,54	0,05	0,5	0	0,15	0,08	0	0,02	0	0	0,02	0	0,09	0,11
Mo-Bi (E11)	202	0,13	0	0,01	0,02	0,06	0,02	t	0,01	0	0	0,01	0	0	0,01
	301	0,38	0,07	0,03	0,01	0,10	0,01	t	0,02	0	0	0,02	0	0,05	0,10
	374	2,48	0,62	0,32	t	0,26	0,24	0,01	0,05	0	t	0,05	0	0,42	0,56

T A B L A VI

Serie MoO₃ - M_xO_y / α-Al₂O₃

Catalizador	Temp. °C	reac.	X _T %	S _i %													
				CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂			
Mo (B1)	202		0,09	0	11,5	20,5	59,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,5
	302		0,93	3,0	3,5	0	14,0	3,5	0	0,5	0	0	0	0,5	0	31,0	44,0
	376		3,20	6,5	10,5	0	11,5	15,5	0,5	0,5	0	0,5	0	0	0	28,5	26,0
Fe (B2)	201		0,03	0	0	0	29,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70,5
	253		0,64	0,05	1,0	0	5,5	0	0	0	0	0	0	1,0	17,0	75,0	
	342		6,90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	99,5	
Mo-Fe (E1)	202		0,10	0	8,0	18,5	45,0	16,0	0	0	0	0	0	0	0	0	12,5
	302		1,09	5,5	7,5	0,5	24,0	8,5	0	0	0	0	0	0	0	26,5	27,5
	376		3,34	5,5	3,0	0	3,5	14,0	0,5	0	0	0	0	0	0	41,5	32,0

.../...

T A B L A VI (Continuación)

Serie MoO₃ - M_xO_y / α-Al₂O₃

Catalizador	Temp. reac. °C	X _T %	S _i %											
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	
Mo-Sn (E7)	202	1,05	0	5,0	1,5	57,5	5,5	0	1,0	0	0	0	13,0	16,5
	339	9,51	4,0	2,0	0	5,5	11,5	0	2,0	0	0	0	40,5	34,0
	405	10,5	3,0	1,5	0	2,0	7,5	0	9,5	0	0	0,5	52,0	24,0
Mo-Sb (E8)	201	0,15	0	0,5	11,0	63,5	0	0	19,0	0	0	0	0	6,0
	302	0,24	23,0	2,5	1,0	40,5	5,0	0	3,5	0	0	0	0	24,5
	376	0,54	9,0	8,5	0	28,0	14,5	0	3,5	0	0	0	17,0	19,5
Mo-Bi (E11)	202	0,13	0	7,0	14,5	48,0	14,5	1,5	10,0	0	0	0	0	4,5
	301	0,38	18,0	7,5	1,5	26,0	3,0	1,0	4,5	0	0	0	12,5	26,0
	374	2,48	25,0	13,0	0	10,5	9,5	0,5	2,0	0	0	0	17,0	22,0

T A B L A VII

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - M_xO_y / α-Al₂O₃

Temp. °C	Catalizador reac.	C ₃ H ₆ (mol/h) x10 ²	Productos formados (moles/h)x10 ⁵													
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
202	Mo-Fe-Co (H 3)	3,31	0	1,3	2,3	17,8	12,3	0	0	0	0	0	0	0	0	6,5
304		3,36	9,0	19,5	0,5	55,9	33,0	0	0	0	0	0,8	172	226		
386		3,38	59,6	29,6	0,4	20,9	149	4,0	6,5	1,1	8,6	1290	1580			
202	Mo-Fe-Cu (H 4)	3,42	0	0	2,7	6,6	3,2	0	0	0,2	0	0	0	2,6		
302		3,44	20,1	13,6	0,4	22,8	17,5	0	1,4	0,8	0	46,0	73,2			
384		3,47	128	20,2	0	7,2	52,3	2,0	13,0	1,4	2,5	592	679			
202	Mo-Fe-Nb (H 5)	3,18	0	1,7	2,7	14,7	6,1	0	0	0	0	0	0	17,0		
300		3,21	15,3	45,1	0,5	103	81,8	0,4	0	0	0,4	323	453			
400		3,16	48,1	41,2	0,3	16,9	226	5,1	0	0	12,0	2270	1640			
202	Mo-Fe-Sn (H 7)	3,42	0,4	6,7	2,3	80,0	18,3	0	1,9	0	0	13,3	37,9			
311		3,46	33,9	83,6	1,9	185	305	1,0	5,0	0	1,6	813	1200			
408		3,38	110	37,5	0,3	13,9	102	1,5	47,0	3,0	16,4	3160	1460			

.../...

T A B L A VII (Continuación)

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Productos formados (moles/h) $\times 10^5$

Temp. $^{\circ}\text{C}$	C_3H_6	Productos formados (moles/h) $\times 10^5$										
Catalizador reac.	Alimen.	CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	$\text{CH}_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2
$^{\circ}\text{C}$	(mol/h) $\times 10^2$											
201	3,44	0	1,3	3,1	20,0	4,4	0	0	0	0	11,5	24,7
301	3,38	27,2	21,3	0,4	75,2	53,6	0	2,7	0	0,8	276	445
378	3,48	87,9	24,2	0	15,9	230	1,6	48,4	0	2,6	1320	1040
(H 8)												
201	3,41	0,9	2,7	0,5	22,7	8,1	0	0	0	0	0	5,1
301	3,36	8,6	23,1	0,6	45,9	13,8	0	0	0	0	96,9	130
378	3,38	20,4	31,0	0,4	16,8	52,6	2,2	0	0	0	660	1060
(H 10)												
202	3,41	0	1,7	2,4	9,6	9,1	0	0	0	0	0	4,5
302	3,42	24,4	16,4	0,4	28,8	18,4	0	2,0	0	0	73,0	94,0
376	3,40	221	34,4	0,2	10,3	55,8	3,2	15,4	1,7	1,4	296	423
(H 11)												

T A B L A VIII

Serie MoO₃ - M_xO_y / α-Al₂O₃

Catalizador	Temp. reac. °C	X _T %	X _i %												
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
Mo-Fe-Co (H 3)	202	0,19	0,01	0,01	0,11	0,05	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0,01
	304	1,47	0,05	0,08	t	0,33	0,13	0	0	t	0	0	0,34	0,34	0,53
	386	6,93	0,35	0,12	t	0,12	0,59	0,01	0,04	0,01	0,03	0,03	2,54	2,54	3,12
Mo-Fe-Cu (H 4)	202	0,08	0	0	0,02	0,04	0,01	0	0	t	0	0	0,01	0	0,01
	302	0,62	0,12	0,05	t	0,13	0,07	0	0,01	0,01	0	0	0,09	0,09	0,14
	384	3,60	0,74	0,08	0	0,04	0,20	t	0,08	0,01	0,01	0,01	1,14	1,14	1,31
Mo-Fe-Nb (H 5)	202	0,18	0	0,01	0,02	0,09	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0,04
	300	2,88	0,10	0,19	t	0,64	0,34	t	0	0	t	0	0,67	0,67	0,94
	400	9,85	0,30	0,17	t	0,11	0,95	0,01	0	0	0,05	0,05	4,79	4,79	3,46
Mo-Fe-Sn (H 7)	202	0,69	t	0,03	0,01	0,47	0,07	0	0,01	0	0	0	0,03	0,03	0,07
	311	6,69	0,20	0,32	0,01	1,07	1,18	t	0,03	0	0,01	0	1,57	1,57	2,31
	408	10,8	0,65	0,15	t	0,08	0,40	t	0,28	0,02	0,07	0,07	6,23	6,23	2,88

.../...

T A B L A VIII (Continuación)

Serie MoO₃ - M_xO_y / α-Al₂O₃

Temp. Catalizador reac. °C	X _T %	X ₁ %										
		CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂
201	0,23	0	0,01	0,02	0,12	0,12	0	0	0	0	0,02	0,05
301	2,34	0,16	0,08	t	0,45	0,21	0	0,02	0	t	0,54	0,88
378	6,38	0,51	0,09	0	0,09	0,88	t	0,28	0	0,01	2,53	2,00
201	0,19	0,01	0,01	t	0,13	0,03	0	0	0	0	0	0,01
301	0,93	0,05	0,09	t	0,27	0,06	0	0	0	0	0,19	0,26
378	3,95	0,12	0,12	t	0,10	0,21	t	0	0	0	1,30	2,09
202	0,12	0	t	0,01	0,06	0,04	0	0	0	0	0	0,01
302	0,78	0,14	0,06	t	0,17	0,07	0	0,01	0	0	0,14	0,18
376	3,24	1,30	0,14	t	0,06	0,22	0,01	0,09	0,01	0,01	0,58	0,83

T A B L A IX

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - M_xO_y / α-AL₂O₃

Catalizador	Temp. reac. °C	X _T %	S _i %													
			CH ₃ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH +	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
Mo-Fe-Co (H 3)	202	0,19	0	3,0	7,5	56,5	26,0	0	0	0	0	0	0	0	7,0	
	304	1,47	3,5	0	22,5	0	22,5	9,0	0	0	0	0	0	0	23,5	36,0
	386	6,93	5,0	1,5	0	2,0	8,5	0	0,5	0	0,5	0	0	0	36,5	45,0
Mo-Fe-Cu (H 4)	202	0,08	0	0	21,5	53,0	17,0	0	0	0	1,5	0	0	0	7,0	
	302	0,62	19,0	8,5	0,5	21,5	11,0	0	1,5	0	0,5	0	0	14,5	23,0	
	384	3,60	20,5	2,0	0	1,0	5,5	0	2,0	0,5	0,5	0,5	0	36,5	45,0	
Mo-Fe-Nb (H 5)	202	0,18	0	4,0	9,5	52,0	14,5	0	0	0	0	0	0	0	20,0	
	300	2,88	3,5	6,5	0	22,5	12,0	0	0	0	0	0	0	23,0	32,5	
	400	9,85	3,0	2,0	0	1,0	10,0	0	0	0	0	0,5	0	48,5	35,0	
Mo-Fe-Sn (H 7)	202	0,69	0,5	4,0	2,0	67,5	10,5	0	1,5	0	0	0	0	3,5	10,5	
	311	6,69	3,0	5,0	0	16,0	17,5	0	0,5	0	0	0	0	23,5	34,5	
	408	10,8	6,0	1,5	0	1,0	3,5	0	2,5	0	0,5	0	0	58,0	27,0	

.../...

T A B L A IX (Continuación)

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizador	Temp. reac. °C	X_T %	S_i %											
			CH_3CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_2CHCOOH +	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2
Mo-Fe-Nd (H 8)	201	0,23	0	2,0	8,0	51,5	7,5	0	0	0	0	0	10,0	21,0
	301	2,34	7,0	3,5	0	19,0	9,0	0	0,5	0	0	0	23,5	37,5
	378	6,38	8,0	1,5	0	1,5	14,0	0	4,5	0	0	0	39,5	31,0
Mo-Fe-Na (H 10)	201	0,19	2,5	5,5	1,5	69,0	16,5	0	0	0	0	0	0	5,0
	301	0,93	5,5	10,0	0,5	29,5	6,0	0	0	0	0	0	20,5	28,0
	378	3,95	3,0	3,0	0	2,5	5,5	0	0	0	0	0	33,0	53,0
Mo-Fe-Bi (H 11)	202	0,12	0	5,5	11,5	46,5	29,0	0	0	0	0	0	0	7,5
	302	0,79	18,0	8,0	0,5	21,5	9,0	0	1,5	0	0	0	18,0	23,5
	376	3,24	40,0	4,0	0	2,0	7,0	0	3,0	0,5	0	0	18,0	25,5

T A B L A X

Serie $\text{MoO}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2$

Temp. C_3H_6		Productos formados (moles/h) $\times 10^5$											
Catalizador	reac. alimentaci3n	CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_2CHCOOH +	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2C_4	CO	CO_2
$^\circ\text{C}$	(moles/h) $\times 10^2$												
Mo (C1)	3,30	0	2,5	3,1	6,3	0	0	0	0	0	0	0	4,1
	3,32	0	13,4	0,4	8,8	2,7	0	0	0	0	0	20,5	32,7
	3,32	9,2	70,7	0,2	12,2	18,9	6,0	0	1,0	0,8	184	138	
Mo-Fe (F1)	3,25	0	3,5	3,1	12,2	0	0	0	0	0	0	0	7,6
	3,31	10,7	46,3	0,8	20,0	80,7	6,1	0	0,9	0	318	251	
	3,19	31,5	8,9	0	9,4	37,0	6,9	0,8	0,6	5,2	1920	1580	
Mo-V (F2)	3,33	5,0	6,0	0	10,3	0	0	0	0	0	0	1,6	6,5
	3,32	10,3	57,4	0,7	17,0	38,8	1,8	0	0,2	0	143	92,7	
	3,23	46,6	102	1,3	17,6	357	0,9	0	0,5	3,9	1580	632	
Mo-Co (F3)	3,14	0	1,2	3,3	4,1	0	0	0	0	0	0	0	3,1
	3,20	0,8	8,4	0,2	14,4	2,6	0	0	0	0	35,8	27,8	
	3,15	16,5	37,5	0,2	21,1	50,3	4,2	0	0	1,0	700	216	

.../...

T A B L A X (Continuación)

Serie $\text{MoO}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2$

Catalizador	Temp. °C	C_3H_6 reac. alimentación (moles/h) x 10 ²	Productos formados (moles/h) x 10 ⁵												
			CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	$\text{CH}_2\text{CHCOOH} +$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2		
Mo-Cu (F4)	202	3,31	0	1,5	3,0	9,6	7,0	0	0	0	0	0	0	0	5,1
	302	3,29	13,0	30,3	0,7	15,7	31,4	0,7	0	1,0	0	0	0	87,0	117
	378	3,21	87,0	36,2	0	2,8	47,1	3,7	0	2,9	2,2	728	555		
Mo-Nb (F5)	202	2,22	0	9,4	3,4	27,8	4,9	0,8	2,2	0	0	0	0	0	20,2
	306	3,24	9,4	72,6	1,3	85,5	107	3,7	14,9	0	0	309	411		
	408	3,21	16,6	38,9	0,4	22,5	230	7,7	81,0	0	5,8	1810	1420		
Mo-In (F6)	201	3,10	0	4,1	3,7	11,5	3,1	0	0,7	0	0	0	0	0	6,3
	301	3,11	9,9	75,3	2,1	55,7	34,0	4,7	1,5	0	0	68,1	146		
	381	3,16	103	85,8	1,0	11,6	81,9	16,7	12,8	4,1	4,1	589	1040		
Mo-Sn (F7)	202	3,15	0	11,0	3,0	53,5	9,4	1,0	5,0	0,3	0	0	0	0	36,1
	308	3,19	19,4	124,0	2,3	239	162,7	3,2	5,6	1,2	0,6	555	959		
	410	3,22	140	47,2	0,6	11,2	155	3,3	143	6,1	42,9	2240	1170		

.../...

T A B L A X (Continuación)

Serie MoO₃ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	C ₃ H ₆ alimentación (moles/h) x 10 ²	Productos formados (moles/h) x 10 ⁵												
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
Mo-Sb (F8)	203	3,41	0	0	3,4	3,7	0	0	0,6	0	0	0	0	0	2,9
	302	3,14	0	4,2	0,3	4,6	2,2	0	0,4	0	0	0	0	0	20,0
	375	3,22	13,8	12,4	0	11,4	5,4	0	0,5	0	0	0	0	19,7	28,0
Mo-Te (F9)	202	3,17	0	1,1	3,9	4,2	0	0	0	0	0	0	0	0	1,4
	301	3,29	22,6	6,5	0,3	3,2	0	0	0	0	1,5	0	0	5,5	11
	377	3,37	321	55,9	0,3	3,6	9,9	0,9	0	0	1,3	2,0	112	89,3	
	430	3,29	833	83,7	0,2	1,3	16,1	4,2	0,8	5,1	21,1	962	644		
Mo-Nd (F10)	202	3,26	0	6,3	3,8	18,6	0,7	0	0	0	0	0	0	0	8,2
	303	3,30	7,1	70,2	1,6	64,4	26,3	2,8	0	0	0	50,4	138		
	378	3,33	69,1	117	1,6	23,0	115	10,2	0	3,2	1,3	1170	882		
Mo-Bi (F11)	202	3,19	0	2,6	3,3	8,1	7,4	2,1	0,8	0	0	0	0	0	4,6
	301	3,10	6,4	20,5	0,6	14,4	4,7	8,0	2,0	0	0	27,1	50,6		
	375	3,21	142	97,5	0	10,0	35,1	11,0	3,9	5,1	1,8	264	508		
SiO ₂ (A 4)	200	3,36	0	0	2,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4
	300	3,25	0	3,9	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,3
	375	3,36	2,8	25,3	0	2,4	3,7	0	0	0	0,9	75,2	56,5		

T A B L A XI

Serie MoO₃ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. X _T % / g. cat.	X _i % / g. cat.											
		°C	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂
Mo (C 1)	201	0,16	0	0,02	0,04	0,08	0	0	0	0	0	0	0,02
	301	0,46	0	0,11	0,01	0,11	0,02	0	0	0	0	0	0,13
	375	2,32	0,11	0,57	t	0,15	0,15	0,02	0	0,01	0,01	0,74	0,55
Mo-Fe (F 1)	202	0,25	0	0,03	0,04	0,15	0	0	0	0	0	0	0,03
	302	3,73	0,13	0,37	0,01	0,24	0,65	0,03	0	0,01	0	1,28	1,01
	386	15,6	0,40	0,07	0	0,12	0,31	0,03	0,01	0,01	0,04	8,03	6,60
Mo-V (F 2)	202	0,27	0,06	0,05	0	0,12	0	0	0	0	0	0,01	0,03
	302	2,07	0,13	0,46	0,01	0,21	0,31	0,01	0	t	0	0,57	0,37
	380	13,8	0,58	0,84	0,02	0,22	2,95	t	0	0,01	0,03	6,52	2,61
Mo-Co (F 3)	201	0,11	0	0,01	0,04	0,05	0	0	0	0	0	0	0,01
	303	0,55	0,01	0,07	t	0,18	0,02	0	0	0	0	0,15	0,12
	380	4,83	0,20	0,30	t	0,25	0,40	0,02	0	0	0,01	2,78	0,86

.../...

T A B L A XI (Continuación)

Serie MoO₃ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. X _T %/g.cat. °C	X _i % / g. cat.										
		CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH +	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO
Mo-Cu (F 4)	202	0	0,01	0,04	0,12	0,06	0	0	0	0	0	0,02
	302	0,16	0,25	0,01	0,19	0,26	t	0	0,01	0	0,35	0,47
	378	1,08	0,30	0	0,04	0,39	0,02	0	0,04	0,02	3,02	2,31
Mo-Nb (F 5)	202	0	0,08	0,04	0,35	0,04	t	0,03	0	0	0	0,08
	306	0,12	0,60	0,02	1,06	0,88	0,02	0,18	0	0	1,27	1,69
	408	0,21	0,32	t	0,28	1,91	0,03	1,00	0	0,05	7,52	5,90
Mo-In (F 6)	201	0	0,03	0,05	0,15	0,03	0	0,01	0	0	0	0,03
	301	0,13	0,65	0,03	0,72	0,29	0,02	0,02	0,02	0	0,29	0,63
	381	1,30	0,72	0,01	0,15	0,69	0,07	0,16	0,05	0,04	2,49	4,39
Mo-Sn (F 7)	202	0	0,09	0,04	0,68	0,08	t	0,06	t	0	0	0,15
	308	0,24	1,04	0,03	3,00	1,33	0,01	0,07	0,02	0,01	2,32	4,01
	410	1,74	0,39	0,01	0,14	1,28	0,01	1,78	0,08	0,36	9,28	4,84

.../...

T A B L A XI (Continuación)

Serie MoO₃ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. X _T %/g. cat. °C	X _i % / g. cat.														
		CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂				
Mo-Sb (F 8)	203	0	0	0,04	0,04	0	0	0,01	0	0	0	0,01	0	0	0,01	
	302	0	0,04	t	0,06	0,02	0	t	0	0	0	t	0	0	0,09	
	375	0,17	0,10	0	0,14	0,05	0	0,01	0	0	0	0,01	0	0	0,08	0,12
Mo-Te (F 9)	202	0	0,01	0,05	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01
	301	0,28	0,05	t	0,04	0	0	0	0,02	0	0	0	0,02	0	0,02	0,05
	377	3,81	0,44	t	0,04	0,08	t	0	0,02	0,02	0,02	0	0,02	0,44	0,35	
	430	17,7	10,1	0,68	0,02	0,13	0,02	0,01	0,06	0,17	0,06	0,01	0,06	0,17	3,90	2,61
Mo-Nd (F 10)	202	0	0,05	0,05	0,23	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,03
	303	0,09	0,57	0,02	0,78	0,21	0,01	0	0	0	0	0	0	0,20	0,56	
	378	0,83	0,94	0,02	0,28	0,92	0,04	0	0,04	0,01	0,04	0	0,04	4,69	3,53	
Mo-Bi (F 11)	202	0	0,02	0,04	0,10	0,06	0,01	0,01	0	0	0	0,01	0	0	0	0,02
	301	0,08	0,18	0,01	0,19	0,04	0,03	0,03	0	0	0	0,03	0	0,12	0,22	
	375	1,77	0,81	0	0,13	0,29	0,05	0,05	0,06	0,02	0,06	0,05	0,06	1,10	2,11	
Si-O ₂ (A 4)	200	0	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	t	
	300	0	0,03	t	t	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02
	375	0,03	0,20	0	0,03	0,03	0	0	0	0,01	0	0	0,01	0,30	0,23	

T A B L A XII

Serie MoO₃ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. X _T %/g. cat. °C	S _i %													
		CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
Mo (C 1)	201	0	13,5	25,0	50,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11,0
	301	0	23,5	1,0	23,5	5,0	0	0	0	0	0	0	0	18,0	29,0
	375	2,32	24,5	0	6,5	6,5	1,0	0	0,5	0	0	0	0	32,0	24,0
Mo-Fe (F 1)	202	0	12,0	15,5	60,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12,5
	302	3,5	10,0	0,5	6,5	17,5	0,5	0	0,5	0	0	0	0	34,0	27,0
	386	15,6	0,5	0	1,0	2,0	0	0	0	0,5	0	0	0	51,5	42,0
Mo-V (F 2)	202	22,5	18,0	0	47,0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,5	10,0
	302	6,0	22,5	0,5	10,0	15,0	0,5	0	0	0	0	0	0	27,5	18,0
	380	13,8	4,0	0	1,5	21,5	0	0	0	0,5	0	0	0	47,5	19,0
Mo-Co (F 3)	201	0	8,5	36,0	44,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11,0
	303	0,55	2,0	0,5	33,0	4,0	0	0	0	0	0	0	0	27,0	21,0
	380	4,83	4,0	0	5,0	8,5	0,5	0	0	0	0	0	0	58,0	18,0
Mo-Cu (F 4)	202	0	5,0	15,0	48,0	23,5	0	0	0	0	0	0	0	0	8,5
	302	1,69	9,5	0,5	11,5	15,0	0	0	0	0	0	0	0	21,0	28,0
	378	7,21	15,0	0	0,5	5,5	0	0	0,5	0,5	0	0	0	42,0	32,0

.../...

T A B L A XII (Continuación)

Serie MoO₃ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. X _T %/g. cat. °C	S _i %										
		CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂
Mo-Nb (F 5)	202	0	12,5	7,0	55,5	6,5	0,5	4,5	0	0	0	13,5
	306	2,0	10,0	0,5	18,0	15,0	0,5	3,0	0	0	22,0	29,0
	408	1,0	2,0	0	1,5	11,0	0	6,0	0	0,5	43,5	34,5
Mo-In (F 6)	201	0	12,0	16,5	50,5	9,0	0	3,0	0	0	0	9,0
	301	4,5	23,0	1,0	26,0	10,5	1,0	0,5	0,5	0	10,5	22,5
	381	13,0	7,0	0	1,5	7,0	0,5	1,5	0,5	0,5	25,0	43,5
Mo-Sn (F 7)	202	0	8,5	3,5	61,0	7,0	0,5	5,5	0,5	0	0	13,5
	308	2,0	8,5	0,5	25,0	11,0	0	0,5	0	0	19,5	33,0
	410	9,0	2,0	0	0,5	6,5	0	9,0	0,5	2,0	46,0	24,5
Mo-Sb (F 8)	203	0	0	39,5	42,5	0	0	7,0	0	0	0	11,0
	302	0	17,0	2,0	28,5	9,0	0	2,5	0	0	0	41,0
	375	26,0	15,5	0	21,5	6,5	0	1,0	0	0	12,0	17,5

.../...

T A B L A XII (Continuación)

Serie MoO₃ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	X _T %/g. cat.	S _i %													
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH +	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
Mo-Te (F 9)	202	0,12	0	8,0	42,0	45,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,0
	301	0,46	60,0	11,5	1,0	8,5	0	0	0	0	4,0	0	0	0	5,0	10,0
	377	5,21	73,0	8,5	0	1,0	1,5	0	0	0	0,5	0	0	0,5	8,5	6,5
	430	17,7	57,0	4,0	0	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0	1,0	22,0	15,0
Mo-Nd (F 10)	202	0,37	0	14,0	13,0	62,5	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	9,0
	303	2,44	3,5	23,5	0,5	32,0	8,5	0,5	0	0	0	0	0	0	8,5	23,0
	378	11,3	7,5	8,5	0	2,5	8,0	0,5	0	0	0,5	0	0	0	41,5	31,0
Mo-Bi (F 11)	202	0,28	0	8,0	15,5	38,5	23,5	3,0	0	0	4,0	0	0	0	0	7,5
	301	0,89	9,5	20,0	1,0	21,0	4,5	3,5	0	0	3,0	0	0	0	13,0	24,5
	375	6,38	28,0	12,5	0	2,0	4,5	0,5	0	1,0	1,0	0	0	0	17,5	33,0
SiO ₂ (A 4)	200	0,03	0	0	93,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7,0
	300	0,06	0	56,0	7,0	6,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,0
	375	0,83	4	24,0	0	4,0	4,0	0	0	0	0	0	1,0	36,0	27,0	

T A B L A XIII

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$

Catalizador	Temp. C_3H_6 reac. Alimen.	°C	CH_2CHCHO $\times 10^2$	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	Productos formados (moles/h) $\times 10^5$					
									CH_2CHCOOH $+$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2	
Mo-Fe-V (I 2)	201	3,18	0	4,9	3,2	15,2	10,1	0	0	0	0	0	0	8,3
	301	3,12	9,9	44,0	4,2	20,8	119	0,7	0	0	0	0	326	142
	381	3,17	36,9	21,8	0	13,9	240	1,3	0	0	0	3,4	2260	966
Mo-Fe-Co (I 3)	202	3,34	0	4,1	3,4	16,7	13,7	0	0	0	0	0	0	10,6
	301	3,51	5,3	31,1	0,8	27,5	43,7	2,2	0	0	0	0	84,6	167
	375	3,45	29,7	11,8	0	5,3	85,1	5,1	0	0	0	2,7	1100	945
Mo-Fe-Cu (I 4)	201	3,48	0	1,6	3,6	11,0	13,0	0	0	0	0	0	0	5,1
	301	3,47	12,5	24,9	0,7	11,0	30,0	0,4	0	0	0	0	121	113
	375	3,51	132	23,5	0	2,1	48,4	3,7	0	0	0	2,4	451	1030
Mo-Fe-Nb (I 5)	201	3,20	0	4,4	3,4	16,8	8,4	0	0,3	0	0	0	0	12,8
	303	3,16	8,1	72,9	1,3	74,0	103	3,6	0	0	0	0	293	350
	384	3,15	22,9	29,9	0,3	10,6	207	5,4	0	0,7	0	2,5	1720	1080

....

T A B L A XIII (Continuación)

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2$

Catalizador	Tem. reac. $^{\circ}\text{C}$	C_3H_6 Alimen. (mol/h)	Productos formados (moles/h) $\times 10^5$											
			CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	CH_3COOH	HCOOH	$\text{CH}_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2
Mo-Fe-In (I 6)	202	3,17	1,6	6,3	3,0	23,7	7,9	0	1,4	0	0	0	0	26,3
	303	3,25	15,1	85,4	0,6	52,1	105	5,8	11,4	0	0	428	345	
	384	3,20	114	17,3	0	3,7	43,6	7,5	16,1	0	4,5	1970	1520	
	413	3,23	324	21,0	0	4,8	11,3	11,0	13,5	0	25,2	2590	1730	
Mo-Fe-Sn (I 7)	202	3,45	1,5	8,1	3,5	53,7	5,5	0	0	0	0	0	26,3	
	277	3,30	6,4	40,4	1,1	136	71,4	1,5	0	0	0	153	171	
	300	3,32	11,4	81,0	0	218	234	1,5	1,0	0	0,2	441	578	
	320	3,23	17,3	110	0	175	526	2,8	1,0	0	0,5	1210	1010	
408	3,29	181	57	0	50,0	7,5	2,1	69,9	0	31,8	1930	2260		
Mo-Fe-Sb (I 8)	201	3,53	0	3,1	3,5	19,9	7,2	0	0	0	0	0	19,7	
	301	3,45	10,6	32,8	0,5	84,9	35,7	1,0	0	0	0,4	212	308	
	377	3,54	58,3	30,6	0	23,7	239	25,1	0	0	2,2	1233	845	

T A B L A XIII (Continuación)

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_x / \text{SiO}_2$

Catalizador	Temp. C_3H_6 react. Alimen.	Productos formados (moles/h) $\times 10^5$											
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_2CHCOOH +	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2
	$^\circ\text{C}$	$\times 10^2$											
Mo-Fe-Fe (I 9)	202	3,19	1,5	2,1	3,0	5,6	0	0	0	0	0	0	3,0
	302	3,32	62,8	9,8	0,5	12,0	3,6	0	1,6	0	0	9,7	19,5
	378	3,31	472	28,7	0	2,6	11,3	1,0	15,6	1,8	1,4	170	134
	431	3,33	1140	71,2	0	0,9	25,3	2,8	81,3	3,1	17,1	974	616
Mo-Fe-Nd (I 10)	200	3,34	0	5,6	3,3	13,6	1,5	0	0	0	0	0	12,6
	301	3,26	9,3	60,9	1,4	5,89	63,7	2,6	0	0	0	189	250
	376	3,23	44,7	29,1	0	8,4	99,9	0	0	0,6	1,4	1240	995
Mo-Fe-Bi (I 11)	202	3,19	0	2,6	2,5	10,6	0,4	0	0	0	0	0	8,4
	302	3,30	92,1	43,0	0,7	22,8	33,2	2,5	0	0,8	0	152	232
	387	3,30	1110	83,7	0	3,5	35,5	4,6	28,0	1,9	8,1	1000	1250

T A B L A XIV

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. °C	reac. X _T %/g. cat.	X _i % / g. cat.										
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂
Mo-Fe-V (I 2)	201	0,40	0	0,04	0,04	0,19	0,09	0	0	0	0	0	0,04
	301	3,84	0,13	0,38	0,05	0,27	1,02	t	0	0	0	0	0,61
	381	16,4	0,47	0,18	0	0,18	2,02	0,01	0	0	0,03	9,51	4,06
Mo-Fe-Co (I 3)	202	0,43	0	0,03	0,04	0,20	0,11	0	0	0	0	0	0,04
	301	1,91	0,06	0,24	0,01	0,31	0,33	0,01	0	0	0	0,32	0,63
	375	9,09	0,34	0,09	0	0,06	0,66	0,02	0	0	0,02	4,25	3,65
Mo-Fe-Cu (I 4)	201	0,30	0	0,01	0,04	0,13	0,10	0	0	0	0	0	0,02
	301	1,61	0,14	0,19	0,01	0,13	0,23	t	0	0,01	0	0,47	0,43
	375	9,66	1,51	0,18	0	0,02	0,37	0,01	0	0,02	0,02	3,61	3,91
Mo-Fe-Nb (I 5)	201	0,42	0	0,04	0,04	0,21	0,07	0	t	0	0	0	0,05
	303	5,28	0,10	0,62	0,02	0,94	0,87	0,02	0	0	0	1,24	1,48
	384	14,3	0,29	0,25	t	0,14	1,75	0,02	0	t	0,02	7,28	4,57

..../...

T A B L A XIV (Continuación)

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2$

Catalizador	Temp. reac. °C	X_T % / g. cat.	X_i % / g. cat.													
			CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	$\text{CH}_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2			
Mo-Fe-In (I 6)	202	0,54	0,02	0,05	0,04	0,30	0,07	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0
	303	5,73	0,19	0,70	0,01	0,64	0,86	0,02	0,14	0	0	0	0	1,76	1,42	0
	384	16,8	1,43	0,14	0	0,05	0,36	0,03	0,20	0	0,04	0	0	8,21	6,33	0
	413	22,6	4,01	0,17	0	0,06	0,09	0,05	0,17	0	0,21	0	0	10,69	7,14	0
Mo-Fe-Sn (I 7)	202	0,88	0,02	0,06	0,04	0,62	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0,10
	277	3,97	0,08	0,33	0,01	1,65	0,58	0,01	0	0	0	0	0	0,62	0,69	0
	300	9,41	0,14	0,65	0	2,63	1,88	0,01	0,01	0	t	0	0	1,77	2,32	0
	320	16,93	0,21	0,91	0	2,17	4,34	0,01	0,01	0	t	0	0	5,00	4,29	0
	408	21,41	2,20	0,46	0	0,61	0,06	0,01	0,85	0	0,26	0	0	7,80	9,16	0
Mo-Fe-Sb (I 8)	201	0,42	0	0,02	0,04	0,23	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0,07	0
	301	3,66	0,12	0,25	0,01	0,99	0,28	t	0	0	t	0	0	0,82	1,19	0
	377	10,9	0,66	0,23	0	0,27	1,80	0,10	0	0	0,02	0	0	4,64	3,18	0

..../....

T A B L A XIV (Continuación)

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2$

Catalizador	Temp. reac. X_T %/g. cat. $^{\circ}\text{C}$	X_i % / g. cat.										
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	$\text{CH}_3\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2
Mo-Fe-Te (I 9)	202	0,02	0,02	0,04	0,07	0	0	0	0	0	0	0,01
	302	0,76	0,08	0,01	0,15	0,03	0	0,02	0	0	0,04	
	378	7,51	0,23	0	0,03	0,09	t	0,19	0,02	0,01	0,69	
	431	22,0	13,7	0	0,01	0,20	0,01	0,98	0,04	0,14	3,90	
Mo-Fe-Nd (I 10)	200	0	0,05	0,04	0,16	0,01	0	0	0	0	0	
	301	3,68	0,11	0,02	0,72	0,52	0,01	0	0	0	0,77	
	376	11,0	0,55	t	0,10	0,83	0	0	t	0,01	5,12	
Mo-Fe-Bi (I 11)	202	0	0,02	0,03	0,13	t	0	0	0	0	0	
	302	1,11	0,35	0,01	0,28	0,27	0,01	0	0,01	0	0,61	
	387	24,0	13,5	0	0,04	0,29	0,02	0,34	0,02	0,07	4,04	

T A B L A XV

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. °C	reac. X _T %/g. cat.	S _i %													
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH + CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂			
Mo-Fe-V (I 2)	201	0,40	0	10,5	10,0	49,0	21,5	0	0	0	0	0	0	0	0	9,0
	301	3,84	3,5	9,5	1,5	7,0	26,5	0	0	0	0	0	0	0	36,0	16,0
	381	16,4	3,0	1,0	0	1,0	12,5	0	0	0	0	0	0	0	58,0	24,5
Mo-Fe-Co (I 3)	202	0,43	0	8,0	9,5	47,0	25,5	0	0	0	0	0	0	0	0	10,0
	301	1,91	3,0	12,5	0,5	16,5	17,5	0,5	0	0	0	0	0	0	17,0	32,5
	375	9,09	4,0	1,0	0	0,5	7,0	0	0	0	0	0	0,5	47,0	40,0	
Mo-Fe-Cu (I 4)	201	0,30	0	4,0	14,0	42,5	33,0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,5
	301	1,61	9,0	12,0	0,5	8,0	14,5	0	0	0	0,5	0	0	29,0	26,5	
	375	9,66	15,5	2,0	0	0	4,0	0	0	0	0,5	0	0	37,5	40,5	
Mo-Fe-Nb (I 5)	201	0,42	0	9,0	10,0	50,5	16,5	0	1,0	0	0	0	0	0	0	13,0
	303	5,28	2,0	11,5	0,5	17,5	16,5	0,5	0	0	0	0	0	23,5	28,0	
	384	14,3	2,0	2,0	0	1,0	12,0	0	0	0	0	0	0	51,0	32,0	

.../...

T A B L A XV (Continuación)

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2$

Catalizador	Temp. reac. $^{\circ}\text{C}$	X_T %/g. cat.	S_i %												
			CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	$\text{CH}_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2		
Mo-Fe-In (I 6)	202	0,54	3,5	10,0	7,0	55,0	12,5	0	3,0	0	0	0	0	0	9,0
	303	5,73	3,5	12,5	0	11,0	15,0	0,5	2,5	0	0	0	30,5	24,5	
	384	16,8	8,5	1,0	0	0,5	2,0	0	1,0	0	0	0,5	49,0	37,5	
	413	22,6	18,0	0,5	0	0	0,5	0	1,0	0	0	1,0	47,5	25,0	
Mo-Fe-Sn (I 7)	202	0,88	2,0	7,0	4,5	70,0	5,0	0	0	0	0	0	0	11,5	
	277	3,97	2,0	8,5	0,5	41,5	14,5	0	0	0	0	15,5	17,5		
	300	9,41	1,5	7,0	0	28,0	20,0	0	0	0	0	19,0	24,5		
	320	16,93	1,5	5,5	0	13,0	25,5	0	0	0	0	29,5	25,0		
	408	21,41	10,5	2,0	0	3,0	0,5	0	4,0	0	0	1,0	36,5	42,5	
Mo-Fe-Sb (I 8)	201	0,41	0	5,5	9,5	54,0	13,0	0	0	0	0	0	0	18,0	
	301	3,66	3,5	7,0	0	27,0	7,5	0	0	0	0	22,5	32,5		
	377	10,9	6,0	2,0	0	2,5	16,5	1,0	0	0	0	43,0	29,0		

....

T A B L A XV (Continuación)

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2$

Catalizador	Temp. °C	reac. X_T %/g. cat.	S _i %												
			CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	$\text{CH}_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2		
Mo-Fe-Te (I 9)	202	0,16	12,0	11,0	24,0	45,0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,0
	302	1,16	65,5	7,0	0,5	12,5	2,5	0	1,5	0	0	0	0	3,5	7,0
	378	7,51	76,0	3,0	0	0,5	1,0	0	2,5	0,5	0	0	0	9,0	7,5
	431	22,0	62,0	2,5	0	0	1,0	0	4,5	0	0,5	0	0	18,0	11,5
Mo-Fe-Nd (I 10)	200	0,31	0	14,5	13,0	52,5	4,0	0	0	0	0	0	0	0	16,0
	301	3,68	3,0	13,5	0,5	19,5	14,0	0,5	0	0	0	0	0	21,0	28,0
	376	11,0	5,0	2,5	0	1,0	7,5	0	0	0	0	0	0	46,5	37,5
Mo-Fe-Bi (I 11)	202	0,22	0	9,5	14,5	59,0	1,5	0	0	0	0	0	0	0	15,5
	302	3,59	31,0	10,0	0	7,5	7,5	0,5	0	0,5	0	0	0	17,0	26,0
	387	24,0	56,0	3,0	0	0	1,0	0	1,5	0	0,5	0	0	17,0	21,0

T A B L A XVI

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	C ₃ H ₆ (mol/h) x10 ²	Productos formados (moles/h) x10 ⁵													
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂			
Mo-Fe-Te	202	3,39	0	2,6	3,4	11,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,8
	303	3,35	62,7	10,8	0,6	13,2	4,6	0	0,7	0	0	0	0	22,2	29,5	
	377	3,36	317	19,0	0	3,1	7,3	0	10,2	0	1,3	0	0	62,9	104	
I. 9. 1	428	3,32	738	48,5	0	0,4	14,6	1,8	39,6	1,7	12,4	388	456			
Mo-Fe-Te	202	3,28	2,7	1,5	2,7	5,3	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0	2,6
	302	3,43	69,9	8,0	0,5	12,6	2,1	0	2,3	0	0	0	0	11,8	18,8	
	379	3,19	464	26,5	0	2,1	10,5	0,5	21,1	1,2	1,4	169	145			
I. 9. 2	434	3,24	904	45,1	0	1,5	19,2	3,0	88,3	3,2	11,9	902	706			
Mo-Fe-Te	202	3,24	0	1,2	2,7	4,5	1,0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,1
	304	3,34	55,9	8,3	0,5	8,8	2,1	0	1,5	0	0	14,0	15,8			
	377	3,25	345	30,7	0	2,4	8,4	0,6	14,2	0	0	173	98,6			
I. 9. 3	434	3,30	920	61,5	0	0,7	25,2	2,2	74,5	3,8	18,9	936	771			

....

T A B L A XVI (Continuación)

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	C ₃ H ₆ Alimen. (mol/h) x10 ²	Productos formados (moles/h) x10 ⁵													
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂			
Mo-Fe-Te	202	3,38	8,2	1,7	3,2	7,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,0
	303	3,38	67,1	10,7	0,3	10,2	3,6	0	1,2	0	0	0	0	11,1	23,0	
	377	3,35	475	29,9	0	3,1	11,2	0,5	14,8	0	0	0	1,5	199	118	
	432	3,37	955	54,9	0	0,5	17,8	2,5	65,5	3,5	13,3	944	735			
Mo-Fe-Te	202	3,20	0	2,8	3,4	5,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,5
	303	3,22	257	45,2	0,6	16,3	16,6	1,5	5,4	0,9	0	60,5	128			
	385	3,26	1290	55,3	0,3	0,7	26,9	2,3	69,7	1,7	6,9	498	465			
	437	3,24	1540	50,7	0	0,5	19,9	3,3	91,5	4,8	21,3	958	843			

T A B L A XVII

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	X _T %/g. cat.	X _i % / g. cat.													
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
Mo-Fe-Te	202	0,22	0	0,02	0,04	0,14	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0,02
	303	1,26	0,75	0,08	0,01	0,16	0,04	0	0,01	0	0	0	0	0,09	0,12	0,12
	377	4,81	3,77	0,15	0	0,04	0,06	0	0,12	0	0,01	0	0,01	0,25	0,41	0,41
	428	13,40	8,89	0,39	0	t	0,12	0,01	0,48	0,02	0,10	0,10	1,56	1,83	1,83	1,83
Mo-Fe-Te	202	0,16	0,03	0,01	0,03	0,07	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01
	302	1,20	0,81	0,06	0,01	0,15	0,02	0	0,03	0	0	0	0	0,05	0,07	0,07
	379	7,78	5,82	0,22	0	0,03	0,09	t	0,27	0,02	0,01	0,01	0,71	0,61	0,61	0,61
	434	19,61	11,2	0,37	0	0,02	0,16	0,01	1,09	0,04	0,10	3,71	2,91	2,91	2,91	2,91
Mo-Fe-Te	202	0,12	0	0,01	0,03	0,06	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01
	304	1,02	0,67	0,07	0,01	0,11	0,02	0	0,02	0	0	0	0,06	0,06	0,06	0,06
	377	5,90	4,25	0,25	0	0,03	0,07	t	0,18	0	0	0	0,71	0,41	0,41	0,41
	434	19,91	11,2	0,50	0	0,01	0,20	0,01	0,90	0,05	0,15	3,78	3,11	3,11	3,11	3,11

.... /....

T A B L A XVII (Continuación)

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	X _T % / g. cat.	X _i % / g. cat.													
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂			
Mo-Fe-Te	203	0,24	0,10	0,01	0,04	0,08	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0,04	0,09
	303	1,17	0,80	t	0,12	0,03	0	0	0,01	0	0	0	0,01	0	0,04	0,09
	377	7,49	5,67	0	0,04	0,09	t	0,18	0	0	0,01	0,01	0,79	0,47		
	432	19,46	11,3	0	t	0,14	0,01	0,78	0,04	0,11	3,74	2,91				
Mo-Fe-Te	202	0,15	0	0,02	0,04	0,07	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0,25	0,53
	303	4,78	3,19	0,37	0,01	0,20	0,14	0,01	0,07	0,01	0	0,01	0,01	0	2,04	1,90
	385	21,37	15,8	0,45	t	0,01	0,22	0,01	0,86	0,02	0,06	0,02	0,06	0,18	3,94	3,47
	347	28,38	19,0	0,42	0	t	0,16	0,02	1,13	0,06	0,18	3,94	3,47			

T A B L A XVIII

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	X _T %/g. cat.	S _i %													
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂			
Mo-Fe-Te	202	0,22	0	10,0	19,0	64,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	303	1,26	60,0	7,0	0,5	12,5	3,0	0	0,5	0	0	0	0	7,0	9,5	9,5
	377	4,81	78,5	3,0	0	1,0	1,0	0	2,5	0	0,5	0	0	5,0	8,5	8,5
	428	13,40	66,5	3,0	0	0	1,0	0	3,5	0	1,0	0	0	11,5	13,5	13,5
Mo-Fe-Te	202	0,16	21,0	8,0	20,5	40,5	3,5	0	0	0	0	0	0	0	0	6,5
	302	1,20	68,5	5,0	0,5	12,5	1,5	0	2,0	0	0	0	0	4,0	6,0	6,0
	379	7,78	75,0	3,0	0	0,5	1,0	0	3,5	0	0	0	0	9,0	8,0	8,0
	434	19,61	57,0	2,0	0	0	1,0	0	5,5	0	0,5	0	0	19,0	15,0	15,0
Mo-Fe-Te	202	0,12	0	8,5	29,0	48,0	7,0	0	0	0	0	0	0	0	0	7,5
	304	1,02	67,0	6,5	0,5	10,5	1,5	0	0	0	0	0	0	5,5	6,5	6,5
	377	5,90	72,0	4,5	0	0,5	1,0	0	3,0	0	0	0	0	12,0	7,0	7,0
	434	19,91	56,0	2,5	0	0	1,0	0	4,5	0	1,0	0	0,5	19,0	15,5	15,5

.... /

T A B L A XVIII (Continuación)

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	X _T %/g. cat.	S _i %												
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂		
Mo-Fe-Te	202	0,24	39,5	5,5	15,5	34,5	0	0	0	0	0	0	0	0	5,0
	303	1,17	67,5	7,0	0,5	10,0	2,5	0	1,0	0	0	0	0	3,5	8,0
	377	7,39	76,0	3,0	0	0,5	1,0	0	2,5	0	0	0	0	10,5	6,5
	432	19,46	58,5	2,5	0	0	0,5	0	4,0	0	0	0,5	0	19,0	15,0
Mo-Fe-Te	202	0,15	0	15,0	27,5	45,5	0	0	0	0	0	0	0	0	12,0
	303	4,78	67,0	8,0	0	4,0	3,0	0	1,5	0	0	0	0	5,5	11,0
	385	21,37	74,0	2,0	0	0	1,0	0	4,0	0	0,5	0	0,5	9,5	9,0
	437	28,38	67,0	1,5	0	0	0,5	0	4,0	0	0,5	0	0,5	14,0	12,5

T A B L A XIX

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	C ₃ H ₆ Alimen. (mol/h) x10 ²	Productos formados (moles/h) x10 ⁵													
			CH ₂ CHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂			
Mo-Fe-Te-Co	202	3,44	0	3,1	0,2	13,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,8
	302	3,46	125	17,3	0	24,8	3,2	0	0,2	0	0	0	0	0	22,1	48,9
	379	3,43	921	49,7	0	10,3	19,7	1,8	48,3	0	0	0	0	3,5	233	244
	429	3,33	1500	68,4	0	0	23,3	3,0	178	0	0	0	0	17,8	1110	635
Mo-Fe-Te-In	202	3,18	2,9	1,9	3,4	4,3	0,9	0	5,4	0	0	0	0	0	0	2,2
	302	3,15	85,3	22,4	0,5	11,3	5,6	0,5	0,5	0	0	0	0	43,3	51,3	51,3
	388	3,34	881	93,6	0	3,0	30,6	4,1	20,6	3,2	7,4	246	381	246	381	381
	441	3,29	1190	87,2	0	1,0	37,2	4,8	59,8	10,1	26,7	697	657	697	657	657
Mo-Fe-Te-Se	200	3,22	2,1	2,6	3,5	12,5	0,7	0	5,0	0	0	0	0	0	0	4,3
	303	3,26	214	30,2	0,8	31,1	16,5	1,1	8,2	0	0	0	0	67,7	105	105
	390	3,24	1170	63,8	0	2,0	41,3	2,3	120	1,8	8,4	456	550	456	550	550
	443	3,14	1280	36,6	0	0,4	13,8	2,3	188	1,5	15,7	839	986	839	986	986
Mo-Fe-Te-Nd	200	3,34	0	2,9	2,9	9,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,4
	302	3,24	116	24,8	1,1	16,4	6,0	0,7	0	0	0	0	0	86,5	57,7	57,7
	386	3,19	921	66,7	0	2,9	26,2	2,5	43,0	2,4	7,0	301	348	301	348	348
	441	3,24	1360	63,7	0	1,0	30,5	4,9	110	8,4	26,7	856	797	856	797	797

T A B L A XX

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac.	X _T % / g. cat.	X _i % / g. cat.													
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂			
Mo-Fe-Te-Co L 1	202	0,20	0	0,02	t	0,16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	302	2,18	1,45	0,13	0	0,29	0,03	0	t	0	0	0	0,09	0,19	0,95	2,54
	379	13,82	10,7	0,39	0	0,12	0,15	0,01	0,56	0	0,03	0,14	4,44	2,66	0,01	0,02
	429	28,01	18,0	0,55	0	0	0,19	0,01	2,14	0	0,07	0,01	0,06	0,10	1,48	2,40
Mo-Fe-Te-In L 6	202	0,24	0,04	0,02	0,04	0,05	0,01	0	0,07	0	0	0	0	0	0	0
	302	1,88	1,08	0,19	0,01	0,14	0,05	t	0,01	0	0	0	0,18	0,22	1,52	2,66
	388	14,50	10,6	0,75	0	0,04	0,24	0,02	0,25	0,04	0,06	0,22	2,83	2,66	0,02	0,02
	441	22,10	14,5	0,71	0	0,01	0,30	0,02	0,73	0,12	0,22	2,83	2,66	0,02	0,02	0,02
Mo-Fe-Te-Sb L 8	200	0,34	0,03	0,02	0,04	0,16	0,01	0	0,06	0	0	0	0	0,02	0,43	2,26
	303	4,22	2,63	0,25	0,01	0,38	0,14	t	0,10	0	0	0,28	0,43	2,26	4,19	3,28
	390	21,02	14,4	0,53	0	0,03	0,34	0,01	1,48	0,02	0,07	1,88	2,26	4,19	3,28	0,02
	443	27,05	16,3	0,31	0	0,01	0,12	0,01	2,40	0,02	0,13	3,56	4,19	3,28	0,02	0,02
Mo-Fe-Te-Nd L 10	200	0,19	0	0,02	0,04	0,11	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,24	1,46
	302	2,52	1,43	0,20	0,01	0,20	0,05	0,03	0	0	0	0,36	0,24	1,46	3,28	0,02
	386	15,78	11,6	0,56	0	0,04	0,22	0,01	0,54	0,03	0,06	1,26	1,46	3,28	0,02	0,02
	441	26,08	16,8	0,52	0	0,01	0,25	0,02	1,36	0,10	0,22	3,52	3,28	0,02	0,02	0,02

T A B L A XXI

Serie MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ - M_xO_y / SiO₂

Catalizador	Temp. reac. °C	X _T %/g. cat.	S _i %														
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₂ CHCOOH	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₄	CO	CO ₂				
Mo-Fe-Te-Co L 1	202	0,20	0	12,0	1,0	77,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,5	
	302	2,18	66,5	6,0	0	13,5	1,0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,0	9,0
	379	13,82	77,5	3,0	0	1,0	1,0	0	4,0	0	0	0	0	0	0	6,5	7,0
	429	28,01	64,5	2,0	0	0	0,5	0	7,5	0	0	0,5	0	0	0	16,0	9,0
Mo-Fe-Te-In L 6	202	0,24	15,5	7,0	18,5	23,0	3,0	0	29,0	0	0	0	0	0	0	4,0	
	302	1,88	57,5	10,0	0,5	7,5	2,5	0	0,5	0	0	0	0	0	10,0	11,5	
	388	14,50	73,0	5,0	0	0,5	1,5	0	1,5	0	0,5	0,5	0,5	0,5	7,0	10,5	
	441	22,10	65,5	3,0	0	0	1,5	0	3,5	0	1,0	1,0	1,0	13,0	12,0		
Mo-Fe-Te-Sb L 8	200	0,34	8,0	6,5	13,0	47,0	1,5	0	18,5	0	0	0	0	0	0	5,5	
	303	4,22	62,5	6,0	0,5	9,0	3,0	0	2,5	0	0	0	0	0	6,5	10,0	
	390	21,02	68,5	2,5	0	0	1,5	0	7,0	0	0,5	0	0,5	0,5	9,0	11,0	
	443	27,05	60,5	1,0	0	0	0,5	0	9,0	0	0,5	0	0,5	13,0	15,5		
Mo-Fe-Te-Nd L 10	200	0,19	0	12,5	18,5	59,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,5	
	302	2,52	57,5	8,0	0,5	8,0	2,0	0	0	0	0	0	0	0	14,5	9,5	
	386	15,78	73,5	3,5	0	0	1,5	0	3,5	0	0,5	0	0,5	8,0	9,5		
	441	26,08	64,5	2,0	0	0	1,0	0	5,0	0	1,0	0,5	1,0	13,5	12,5		

T A B L A XXII

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 / SiO_2 (I.9.4)

Alimentación: 20% C_3H_6 , 30% O_2 , 20% H_2O , 30% He (% en moles)
 Presión total 0,92-0,94 atm.

Temperatura de reacción: 406°C

Masa de catal. (g)	C_3H_6 Alimen. (mol/h) $\times 10^2$	Productos formados (moles/h) $\times 10^5$												
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_2CHCOOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2			
0,502	10,6	378	17,8	0,9	6,4	0	4,8	0	0	0	0	0	0	52,6
0,502	10,3	237	17,5	0,7	4,8	0	2,3	0	0	0	0	0	0	36,7
0,502	3,47	320	14,3	1,0	3,7	0	4,7	0	0	1,9	59,4	78,4		
0,502	1,54	210	3,3	0,3	3,6	0	6,3	0	0	1,8	70,4	62,9		
1,000	6,48	586	26,3	0,7	8,7	0,3	9,5	0	0	2,1	112	168		
1,000	3,34	515	25,3	0,5	8,2	0,5	17,0	0,6	0,6	3,1	117	143		
1,000	1,64	244	37,1	2,7	10,3	1,1	12,5	0,5	0,5	6,3	174	164		
2.000	4,07	822	18,8	4,9	12,5	0,7	35,9	1,9	1,9	4,9	275	293		
2.000	3,11	609	51,7	0,6	17,2	1,3	30,3	2,7	2,7	9,2	346	326		

T A B L A XXIII

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 / \text{SiO}_2$ (I.9.4)

Alimentación: 20% C_3H_2 , 30% O_2 , 20% H_2O , 30% He (% en moles)

Presión total 0,92-0,94 atm.

Temperatura de reacción: 406°C

C_3H_6 Alimen. (mol/h) $\times 10^2$	W/Fo (g x h/mol)	X_T %	X_1 %											
			CH_2	CHCHO	CH_3	CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_2CHCOOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2
10,6	4,7	3,93	3,56	0,11	0,01	0,01	0,04	0	0,05	0	0	0	0	0,17
10,3	4,9	2,58	2,30	0,11	0,01	0,01	0,03	0	0,02	0	0	0	0	0,12
3,47	14,5	11,1	9,22	0,28	0,03	0,03	0,07	0	0,13	0	0,04	0,57	1,36	
1,54	32,6	17,3	13,7	0,14	0,02	0,02	0,16	0	0,41	0	0,08	1,52	1,36	
6,48	15,4	11,0	9,04	0,27	0,01	0,01	0,09	0	0,15	0	0,02	0,57	0,86	
3,34	29,9	19,3	15,4	0,50	0,01	0,01	1,16	0	0,51	0,02	0,06	1,17	1,43	
1,64	61,0	24,9	14,9	1,51	0,16	0,16	0,42	0,02	0,76	0,03	0,26	3,54	3,33	
4,07	49,1	26,5	20,2	0,31	0,12	0,12	0,20	0,01	0,88	0,05	0,08	2,25	2,40	
3,11	64,3	29,6	19,6	1,11	0,02	0,02	0,37	0,01	0,97	0,09	0,20	3,71	3,50	

T A B L A XXIV

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 / SiO_2 (I.9.4)

Alimentación: 20% C_3H_6 , 30% O_2 , 20% H_2O , 30% He (% en moles)

Presión total 0,92-0,94 atm.

Temperatura de reacción: 406°C

C_3H_6	W/F_0	$\text{X}_T\%$	$\text{S}_i\%$										
Alimen. (mol/h) $\times 10^2$	(g x h/mol)			CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_2CHCOOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	C_2H_4	CO	CO_2
10,6	4,7	3,93		90,6	2,8	0,2	1,0	0	1,2	0	0	0	4,2
10,3	4,9	2,58		88,8	4,1	0,3	1,2	0	0,9	0	0	0	4,6
3,47	14,5	11,1		83,1	2,5	0,3	0,6	0	1,2	0	0,3	5,1	6,8
1,54	32,6	17,3		78,7	0,8	0,1	0,9	0	2,3	0	0,4	8,8	7,9
6,48	15,4	11,0		82,0	2,5	0,1	0,8	0	1,3	0	0,2	5,2	7,8
3,34	29,9	19,3		79,9	2,6	0,1	0,9	0	2,6	0,1	0,3	6,0	7,4
1,64	61,1	24,9		59,7	6,1	0,7	1,7	0,1	3,1	0,1	1,0	14,2	13,4
4,07	49,1	26,5		76,2	1,2	0,5	0,8	0	3,3	0,2	0,3	8,5	9,1
3,11	64,3	29,6		66,3	3,8	0,1	1,3	0,1	3,3	0,3	0,7	12,6	11,8

T A B L A XXV

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 / SiO_2 (I.9.5)

Alimentación: 19% C_3H_6 , 31% O_2 , 20% H_2O , 30% He (% en moles)

Presión total: 0,93 atm.

Temperatura de reacción: 409°C

Masa de catal. (g)	C_3H_6 Alimen. (mol/h) $\times 10^2$	Productos formados (moles/h) $\times 10^5$									
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_2CHCOOH	C_2H_4	CO	CO_2	
0,500	10,2	684	27,0	0,6	4,6	0	4,6	1,6	41,8	82,3	
0,500	3,07	540	24,9	0,5	4,7	0	8,8	2,7	90,7	93,8	
1,000	1,56	398	60,5	0,6	31,5	0,9	25,0	14,7	483	300 *	
1,000	3,18	932	35,8	1,4	10,7	0,7	32,7	4,6	322	158	

* Aparecen trazas de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

T A B L A XXVI

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 / \text{SiO}_2$ (I.9.5)

Alimentación: 19% C_3H_6 , 31% O_2 , 20% H_2O , 30% He (% en moles)

Presión total: 0,93 atm.

Temperatura de reacción: 409°C

C_3H_6 Alimen. (mol/h) $\times 10^2$	W/ Fo (g x h/mol)	X_T %	X_i %									
			CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_3CHCOOH	C_2H_4	CO	CO_2	
10,2	4,90	7,38	6,71	0,18	0,01	0,03	0	0,04	0,01	0,14	0,27	
3,07	16,3	20,6	17,6	0,54	0,02	0,1	0	0,29	0,06	0,98	1,02	
1,56	64,1	48,7	25,5	2,58	0,04	1,35	0,02	1,60	0,63	10,3	6,41 *	
3,18	31,4	36,5	29,3	0,75	0,05	0,22	0,01	1,03	0,10	3,37	1,65	

* Aparecen trazas de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

T A B L A XXVII

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 - CoO / SiO_2 (L.1)

Alimentación: 10% C_3H_6 , 10% O_2 , 25% H_2O , 35% He (% en moles)

Presión total: 0,94 atm.

Temperatura de reacción: 400°C

Masa de catal. (g)	C_3H_6 Alimen. (mol/h) $\times 10^2$	Productos formados (moles/h) $\times 10^5$								
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_2CHCOOH	C_2H_4	CO	CO_2
1,500	6,82	1250	39,4	4,20	6,83	0,57	5,51	3,30	171	147
2,000	6,71	1510	55,5	0	10,1	0,52	t	3,55	210	197
1,100	2,65	696	53,8	0	0,69	2,18	45,8	7,02	309	389
3,000	6,74	2150	53,8	0	6,69	6,69	8,45	3,05	434	365
2,000	2,69	1110	52,5	0	1,57	2,72	56,9	8,95	385	278
3,000	3,77	1370	46,2	0	2,89	4,89	243	4,27	794	495

T A B L A XXVIII

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 / \text{SiO}_2$ (L.1)

Alimentación: 10% C_3H_6 , 10% O_2 , 25% H_2O , 35% He (% en moles)

Presión total: 0,94 atm.

Temperatura de reacción: 400°C

C_3H_6 Alimen. (mol/h) $\times 10^2$	W/Fo (g x h/mol)	X_T %	X_i %								
			CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	HCOOH	CH_2CHCOOH	C_2H_4	CO	CO_2
6,82	22,0	20,5	18,3	0,39	0,06	0,07	t	0,08	0,03	0,84	0,72
6,71	29,8	25,3	22,6	0,55	0	0,10	t	t	0,04	1,04	0,98
2,65	41,5	36,8	26,3	1,35	0	0,02	0,03	1,73	0,18	3,89	3,32
6,74	44,5	37,8	31,9	0,53	0	0,07	0	1,25	0,03	2,15	5,69
2,69	74,4	53,1	41,1	1,30	0	0,04	0,03	2,12	0,22	4,77	3,44
3,77	79,6	55,3	36,4	0,82	0	0,05	0,04	6,45	0,08	7,02	4,38

T A B L A XXIX

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 - CoO / SiO_2 (L.1)

Masa del catalizador: 0,70 g.

Alimentación: 20% C_3H_6 , 30% O_2 , 20% H_2O , 30% He (% en moles)

Presión total: 0,93 atm.

Temperatura de reacción: 411°C

Grano luz de malla (mm)	C_3H_6 Alimen. (mol/h)x10 ²	Productos formados (moles/h)x10 ⁵							
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	CH_2CHCOOH	C_2H_4	CO	CO_2
1,19-2,25	0,0501	713	38,5	2,5	10,5	30,8	2,1	205	146
0,84-1,19	0,0502	797	41,0	1,4	10,2	21,4	2,9	224	164
0,42-0,59	0,0490	723	45,5	1,0	8,6	13,3	2,6	152	100
0,105-0,149	0,0495	788	33,6	1,9	9,8	17,2	2,0	186	102

T A B L A XXX

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (I.1)

Masa del catalizador: 0,720 g.

Alimentación: 20% C_3H_6 , 30% O_2 , 20% H_2O , 30% He (% en moles)

Presión total: 0,93 atm.

Temperatura de reacción: 411°C

Grano luz de malla (mm)	X_T %	X_i %							
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	CH_2CHCOOH	C_2H_4	CO	CO_2
1,19-2,25	17,9	14,2	0,51	0,05	0,14	0,61	0,03	1,37	0,97
0,84-1,19	19,6	15,9	0,55	0,03	0,14	0,43	0,04	1,52	1,12
0,42-0,59	17,5	14,8	0,62	0,02	0,12	0,27	0,04	1,03	0,68
0,105-0,149	18,8	15,9	0,45	0,04	0,13	0,35	0,03	1,25	0,68

S_i %									
1,19-2,25	17,9	79,4	2,9	0,3	0,8	3,4	0,2	7,6	5,4
0,84-1,19	19,6	80,9	2,8	0,1	0,7	2,2	0,2	7,6	5,6
0,42-0,59	17,5	84,2	3,5	0,1	0,7	1,6	0,2	5,9	3,9
0,102-0,149	18,8	84,4	2,4	0,2	0,7	1,8	0,1	6,7	3,6

T A B L A XXXI

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 / SiO_2 (I.9.5)

Masa del catalizador: 0,501 g.; Masa del diluyente CSI: 2,500 g.

Alimentación: 20% C_3H_6 , 30% O_2 m 20% H_2O , 30% He

Presión total: 0,93 atm.

Temperatura de reacción: 408°C

Tiempo de reacción (h)	C_3H_6 Alimen. (mol/h) $\times 10^2$	Productos formados (moles/h) $\times 10^5$							
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	CH_2CHCOOH	C_2H_4	CO	CO_2
1,3	3,26	468	52,9	1,3	12,5	10,2	6,1	182	104
3,3	3,26	407	55,4	1,5	15,2	10,4	5,8	190	98,9
6,0	3,31	484	43,6	1,0	12,4	15,2	5,4	195	112
8,0	3,27	507	40,1	0,6	9,4	11,7	4,0	176	91,2
11,2	3,28	499	36,8	1,1	9,8	12,1	3,5	184	84,6
14,7	3,23	503	31,5	0,6	9,1	11,8	4,0	158	88,1
18,7	3,25	483	35,7	1,1	11,4	16,1	2,4	157	73,0
20,1	3,25	462	37,0	0,9	9,1	12,7	5,2	127	109
37,6	3,21	468	22,4	0,4	7,7	14,2	2,2	155	93,4
46,8	3,30	498	30,7	0,5	8,6	12,9	2,4	127	79,1

T A B L A XXXII

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 / \text{SiO}_2$ (I.9.5)

Masa del catalizador: 0,501 g.; Masa del diluyente CSI: 2,500 g.

Alimentación: 20% C_3H_6 , 30% O_2 , 20% H_2O , 30% He

Presión total: 0,93 atm.

Temperatura de reacción: 408°C

Tiempo de reacción (h)	X_T %	X_i %							
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOH	CH_2CHCOOH	C_2H_4	CO	CO_2
1,3	19,1	14,4	1,08	0,04	0,26	0,31	0,12	1,86	1,06
3,3	17,4	12,5	1,13	0,05	0,31	0,32	0,12	1,94	1,01
6,0	19,5	14,6	0,88	0,03	0,25	0,46	0,11	1,97	1,13
8,0	19,7	15,5	0,82	0,02	0,19	0,36	0,08	1,80	0,93
11,2	19,4	15,2	0,75	0,03	0,20	0,37	0,07	1,87	0,86
14,7	19,4	15,6	0,65	0,02	0,19	0,36	0,08	1,63	0,91
18,7	18,8	14,9	0,73	0,03	0,23	0,50	0,05	1,61	0,75
20,1	18,3	14,3	0,77	0,03	0,19	0,39	0,11	1,32	1,13
37,6	18,3	14,6	0,47	0,01	0,16	0,44	0,05	1,61	0,97
46,8	18,4	15,1	0,62	0,01	0,17	0,39	0,05	1,29	0,80

T A B L A XXXIII

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 - CoO / SiO_2 (L.1)

Masa del catalizador: 1,000 g.; Masa del diluyente CSi: 594 g.

Alimentación: 10% C_3H_6 , 10% O_2 , 25% H_2O , 35% He

Presión total: 0,95 atm.

Temperatura de reacción: 376°C

Tiempo de reacción (h)	C_3H_6 Alimen. (mol/h) $\times 10^2$	Productos formados (moles/h) $\times 10^5$			
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CO	CO_2
3,6	0,0373	281	9,2	17,3	18,1
5,8	0,0363	285	9,0	14,6	18,1
8,2	0,0355	268	8,4	14,1	16,0
10,1	0,0366	304	9,3	18,3	19,7
19,5	0,0359	287	8,6	14,4	14,9
23,0	0,0355	263	8,5	14,2	16,5
40,3	0,0352	292	8,6	15,9	17,7

109

T A B L A XXXIV

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Masa del catalizador: 1,000 g.; Masa del diluyente CSi: 594 g.

Alimentación: 10% C_3H_6 , 10% O_2 , 25% H_2O , 35% He

Presión total: 0,95 atm.

Temperatura de reacción: 376°C

Tiempo de reacción (h)	X_T %	X_i %			
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CO	CO_2
3,6	8,03	7,55	0,16	0,15	0,16
5,8	8,30	7,84	0,17	0,13	0,17
8,2	8,00	7,56	0,16	0,13	0,15
10,1	8,82	8,31	0,17	0,17	0,18
19,5	8,53	8,00	0,16	0,13	0,14
23,0	7,74	7,21	0,16	0,13	0,14
40,3	8,76	8,28	0,16	0,15	0,17

S_i %					
3,6	8,03	94,0	2,1	1,9	2,0
5,8	8,30	94,4	2,0	1,6	2,0
8,2	8,00	94,3	2,0	1,7	1,9
10,1	8,82	94,2	1,9	1,9	2,0
19,5	8,53	93,7	1,9	1,6	1,6
23,0	7,74	93,1	2,0	1,7	1,8
40,3	8,76	94,5	1,9	1,7	1,9

T A B L A XXXV

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 / SiO_2 (L.1)

Masa del catalizador: 1,000 g.; Masa del diluyente CSI: 5,92 g.

Presión total: 0,95 atm.

Temperatura de reacción: 376°C

C_3H_6	Alimentación (moles/h) $\times 10^2$				Productos formados (moles/h) $\times 10^5$				
	O_2	H_2O	He	CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_2CHCOOH	CO	CO_2	
3,51	7,07	0	23,3	315	17,5	0,94	71,6	60,3 *	
3,42	6,87	1,83	22,0	314	10,3	0,18	27,3	23,6	
3,51	6,89	1,83	22,2	311	10,7	0,16	21,6	24,5	
3,70	6,92	3,67	20,8	309	9,70	0	18,7	21,0	
3,65	6,72	3,67	20,7	298	9,66	0	19,3	22,2	
3,59	7,06	9,17	15,4	259	8,64	0	14,4	14,9	
3,55	7,13	9,17	15,4	263	8,47	0	14,2	16,5	
3,54	6,96	18,3	9,5	261	7,38	0	11,1	12,6	
3,54	6,94	18,3	9,2	249	6,74	0	8,87	12,4	

* Aparecen trazas de CH_3COOH

T A B L A XXXVI

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Masa del catalizador: 1,000 g.; Masa del diluyente CSI: 5,92 g.

Presión total: 0,095 atm.

$P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,095$ atm; $P_{\text{O}_2} = 0,19$ atm.

Temperatura de reacción: 376°C

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (atm)	$X_{\text{T}} \%$	$X_{\text{i}} \%$					
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_2CHCOOH	CO	CO_2	
0	10,59	8,97	0,33	0,03	0,68	0,57 *	
0,0509	9,88	9,18	0,20	0,01	0,27	0,23	
0,0504	9,51	8,87	0,20	t	0,20	0,23	
0,0993	8,88	8,35	0,17	0	0,17	0,19	
0,100	8,72	9,17	0,18	0	0,18	0,20	
0,247	7,74	7,21	0,16	0	0,13	0,14	
0,247	7,86	7,42	0,16	0	0,13	0,16	
0,455	7,73	7,37	0,14	0	0,10	0,12	
0,459	7,35	7,02	0,13	0	0,08	0,12	

* Aparecen trazas de CH_3COOH

T A B L A XXXVII

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Masa del catalizador: 1,000 g.; Masa del diluyente CSI: 5,92 g.

Presión total: 0,95 atm.

$P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,095$ atm; $P_{\text{O}_2} = 0,19$ atm.

Temperatura de reacción: 376°C

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (atm)	$X_{\text{T}}^{\%}$	$S_i^{\%}$				
		CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_2CHCOOH	CO	CO_2
0	10,6	84,8	3,1	0,3	6,4	5,4
0,0509	9,9	92,9	2,0	0,1	2,7	2,3
0,0501	9,5	93,2	2,1	0,1	2,2	2,5
0,0993	8,9	94,0	2,0	0	1,9	2,1
0,100	8,7	93,6	2,0	0	2,0	2,3
0,247	7,7	94,3	2,1	0	1,8	1,8
0,247	7,9	94,3	2,0	0	1,7	2,0
0,455	7,7	95,3	1,8	0	1,4	1,5
0,459	7,4	95,5	1,7	0	1,1	1,6

T A B L A XXXVIII

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Agua introducida: 0.0917 (moles/h)

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g

Temperatura de reacción: 325°C

Presión total (atm)	Peso de catal. (g)	Alimentación (moles/h) $\times 10^2$				Productos formados (moles/h) $\times 10^5$				
		C_3H_6	O_2	He	CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CO	CO_2	
0,947	1,000	3,62	6,74	15,5	55,8	2,27	2,16	0,42	2,70	
0,933	0,750	3,56	7,03	15,4	47,4	2,02	0,28	0,45	2,90	
0,933	0,500	3,54	6,98	15,4	30,1	0	0,36	0,26	1,96	
0,934	0,250	3,48	6,94	15,6	10,8	0	0,04	0,02	1,50	
0,942	0,750	3,45	1,91	19,6	47,4	0	0,24	0,43	2,13	
0,937	0,500	3,44	1,95	19,5	24,0	0	0,57	0,18	1,18	
0,939	0,300	3,44	1,87	19,6	11,6	0	0	0	0,54	
0,945	1,500	6,45	6,92	11,7	223	14,6	9,9	12,5	25,3 *	
0,939	1,100	6,55	6,95	12,1	135	7,43	15,3	8,45	16,5 *	
0,937	0,750	6,85	7,01	11,8	98,9	4,80	0,25	3,13	6,11	
0,933	0,500	6,81	7,05	11,8	61,9	3,12	0,14	1,04	1,02	
0,933	0,301	6,81	6,88	11,8	34,6	1,34	0,19	0,20	1,90	
0,942	0,750	6,71	1,93	16,5	88,3	2,95	0,20	1,58	4,66	
0,938	0,500	6,66	1,94	16,6	71,9	1,98	0,12	0,54	3,27	
0,937	0,301	6,80	1,97	16,6	28,5	0,79	0,15	0,14	2,02	

* Aparecen trazas de CH_3COOH

T A B L A XXXIX

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g

$P_{\text{total}} = 0,93-0,95$ (atm); $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,24-0,25$ (atm)

Temperatura de reacción: 325°C

$P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (atm)	P_{O_2} (atm)	Peso catal. (g)	W/ F _o (g x h /mol)	ΣX_i %	X_i %					
					CH_2	CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CO	CO_2
0,0979	0,182	1,000	27,6	1,67	1,54	0,04	0,04	0,06	t	0,02
0,0945	0,187	0,750	21,1	1,41	1,33	0,04	0,04	0,01	t	0,03
0,0949	0,187	0,500	14,1	0,88	0,85	0	0	0,01	t	0,02
0,0924	0,184	0,250	7,18	0,33	0,31	0	0	t	t	0,01
0,0953	0,0526	0,750	21,7	1,41	1,37	0	0	0,01	t	0,02
0,0945	0,0536	0,500	14,5	0,73	0,70	0	0	0,02	t	0,01
0,0950	0,0516	0,300	8,7	0,35	0,34	0	0	0	0	0,01
0,178	0,191	1,500	23,2	3,96	3,45	0,15	0,15	0,15	0,06	0,13 *
0,176	0,188	1,100	16,7	2,49	2,06	0,08	0,08	0,23	0,04	0,08 *
0,184	0,189	0,750	10,9	1,54	1,44	0,05	0,05	t	0,02	0,03
0,183	0,189	0,500	7,34	0,96	0,91	0,03	0,03	t	0,01	0,01
0,183	0,185	0,301	4,42	0,53	0,51	0,01	0,01	t	t	0,01
0,184	0,0530	0,750	11,2	1,38	1,32	0,03	0,03	t	0,01	0,02
0,182	0,0529	0,500	7,51	1,12	1,08	0,02	0,02	t	t	0,02
0,184	0,0534	0,301	4,43	0,44	0,42	0,01	0,01	t	t	0,01

* Aparecen trazas de CH_3COOH

T A B L A XL

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 - CoO / SiO_2

Agua introducida: 0.0917 (moles/h)

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g

Temperatura de reacción: 352°C

Presión total (atm)	Peso de catal. (g)	Alimentación (moles/h)x10 ²			Productos formados (moles/h)x10 ⁵				
		C_3H_6	O_2	He	CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CO	CO_2
0,947	1,000	3,64	7,14	15,2	155,0	6,47	0	5,99	8,95
0,934	0,750	3,51	6,97	15,3	90,5	2,97	0,24	3,65	5,16
0,934	0,500	3,60	7,03	15,3	72,3	2,61	0	1,40	4,13
0,934	0,250	3,54	7,09	15,2	32,2	0	0	0,45	2,09
0,942	0,750	3,44	2,15	19,4	108,0	2,69	0,51	1,37	4,47
0,937	0,500	3,55	1,92	19,7	72,6	1,01	3,03	0,44	2,90
0,939	0,300	3,37	1,84	19,3	35,8	0	0	0,14	1,36
0,943	1,500	6,70	6,85	11,8	42,10	22,8	15,01	36,8	4,14 *
0,942	1,100	6,75	6,78	11,5	317,0	14,7	9,57	28,6	39,3 *
0,938	0,750	6,80	7,04	11,9	230,0	10,9	0,17	10,1	13,5
0,934	0,500	6,81	7,02	11,9	139,0	6,37	0,15	4,62	7,44
0,933	0,300	6,71	6,89	12,0	84,4	3,55	0,22	1,10	4,28
0,942	0,750	6,65	1,99	16,4	209,0	6,69	0,36	7,63	109
0,938	0,500	6,72	1,88	16,5	164,0	3,75	0	3,94	7,60 *
0,938	0,300	6,97	1,98	16,8	77,1	1,97	0,15	0,39	3,96

* Aparecen trazas de CH_3COOH

T A B L A XLI

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 - CoO / SiO_2

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g

$P_{\text{total}} = 0,93-0,95$ (atm); $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,24-0,25$ (atm)

Temperatura de reacción: 352°C

$P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (atm)	P_{O_2} (atm)	Peso catal. (g)	W/Fo (g x h /mol)	ΣX_i %	X_i %				
					CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CO	CO_2
0,0982	0,192	1,000	27,5	4,51	4,25	0,12	0	0,05	0,08
0,0938	0,188	0,750	2,14	2,73	2,58	0,06	0,01	0,03	0,05
0,0958	0,187	0,500	13,9	2,11	2,01	0,05	0	0,01	0,04
0,0945	0,189	0,250	7,1	0,93	0,91	0	0	t	0,02
0,0947	0,0592	0,750	21,8	3,27	3,15	0,05	0,01	0,01	0,04
0,0970	0,0525	0,500	14,1	2,18	2,04	0,02	0,09	t	0,03
0,0939	0,0513	0,300	8,9	1,08	1,06	0	0	t	0,01
0,183	0,187	1,500	22,4	7,13	6,28	0,23	0,23	0,18	0,21 *
0,186	0,187	1,100	16,3	5,33	4,70	0,15	0,14	0,14	0,19 *
0,183	0,189	0,750	11,0	3,61	3,38	0,11	t	0,05	0,07
0,182	0,188	0,500	7,3	2,17	2,05	0,06	t	0,02	0,04
0,180	0,185	0,300	4,5	1,33	1,26	0,04	t	0,01	0,02
0,183	0,0547	0,750	11,3	3,31	3,14	0,07	0,01	0,04	0,05
0,184	0,0514	0,500	7,4	2,54	2,44	0,04	0	0,02	0,04
0,187	0,0533	0,300	4,3	1,15	1,11	0,02	t	t	0,02

* Aparecen trazas de CH_3COOH

T A B L A XLIII

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 - CoO / SiO_2

Agua introducida: 0.0917 (moles/h)

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g

Temperatura de reacción: 376°C

Presión total (atm)	Peso de catal. (g)	Alimentación (moles/h)x10 ²				Productos formados (moles/h)x10 ⁵				
		C_3H_6	O_2	He	CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CO	CO_2	
0,950	1,000	3,63	7,13	15,2	256	9,03	0	14,6	18,1	
0,941	1,000	3,60	6,85	15,0	254	9,67	2,36	17,0	20,9	
0,937	0,750	3,56	7,00	15,4	181	6,40	0	10,2	12,8	
0,941	0,750	3,61	7,28	15,2	201	7,63	0	12,5	20,4	
0,930	0,500	3,52	6,95	15,1	122	4,37	1,41	4,00	6,80	
0,934	0,500	3,75	7,06	15,3	135	5,28	0	6,10	9,77	
0,933	0,250	3,57	6,90	15,3	63,1	2,20	0	0,90	4,00	
0,942	0,750	3,56	1,95	19,8	209	5,65	0	6,59	10,5	
0,937	0,500	3,59	1,87	19,4	133	3,44	1,64	2,31	6,69	
0,939	0,300	3,58	1,90	19,7	71,5	1,11	0	0,39	2,89	
0,946	1,500	6,49	6,76	12,1	697	30,5	2,34	80,2	79,8	
0,942	1,100	6,27	6,82	12,1	571	25,1	3,66	64,3	72,9	
0,941	0,750	7,04	7,00	11,7	383	15,1	0,17	24,8	26,6	
0,934	0,500	6,72	6,95	12,1	262	12,0	0,27	12,9	16,9	
0,934	0,300	6,66	6,77	11,8	131	5,10	0	4,34	7,41	
0,941	0,750	6,80	1,94	16,4	383	12,5	0,16	16,4	25,6	
0,938	0,500	6,56	1,90	16,9	200	2,10	0	12,0	10,8	

* Aparecen trazas de CH_3COOH

** Aparecen trazas de CH_2CHCOOH

.../...

T A B L A XLII (Continuación)

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Agua introducida: 0.0917 (moles/h)

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g

Temperatura de reacción: 376°C

Presión total (atm)	Peso de catal. (g)	Alimentación (moles/h)x10 ²				Productos formados (moles/h)x10 ⁵				
		C_3H_6	O_2	He	CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CO	CO_2	
0,936	0,300	6,79	1,94	16,7	144	4,23	0	3,07	6,67	
0,943	0,751	2,84	8,84	10,6	114	3,06	5,56	6,10	7,61	
0,947	0,500	2,87	8,87	19,6	84,5	2,07	0	4,04	5,74	
0,943	0,751	3,34	1,08	21,1	215	5,08	0	9,71	10,2	
0,943	0,500	3,41	1,11	20,7	130	2,68	0	3,54	5,73	
0,947	0,751	3,50	4,59	17,5	195	6,52	1,19	9,36	12,3	
0,941	0,500	3,39	4,42	17,6	136	4,95	0,16	11,40	11,8	
0,936	0,500	3,45	4,69	17,1	126	4,15	0,13	6,48	6,72	
0,939	0,751	4,82	1,83	18,0	268	6,97	0	9,69	14,8	
0,942	0,500	4,89	1,86	18,5	183	4,73	0	5,33	9,07	
0,939	0,751	4,82	4,62	15,7	265	9,37	1,98	12,7	15,7	
0,940	0,500	4,71	4,59	15,6	173	6,30	2,01	8,59	10,1	
0,938	0,751	4,91	6,60	13,9	280	12,0	1,36	18,1	21,9	
0,942	0,500	5,00	6,94	13,8	160	6,07	0	11,2	11,9	
0,945	0,751	6,56	4,66	14,3	335	12,9	6,65	18,2	21,4	
0,936	0,500	6,38	4,67	14,6	218	8,77	0,50	9,73	11,3	

* Aparecen trazas de CH_3COOH

T A B L A XLIII

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g

$P_{\text{total}} = 0,93-0,95$ (atm); $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,24-0,25$ (atm)

Temperatura de reacción: 376°C

$P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (atm)	P_{O_2} (atm)	Peso catal. (g)	W/F_0 (g x h /mol)	$\Sigma X_i \%$	$X_i \%$					
					CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	$\dot{\text{C}}\text{O}$	$\dot{\text{C}}\text{O}_2$	
0,0982	0,193	1,000	27,5	7,53	7,07	0,17	0	0,13	0,17	
0,0978	0,186	1,000	27,8	7,65	7,06	0,18	0,07	0,16	0,19	
0,0949	0,186	0,750	21,1	5,43	5,09	0,12	0	0,10	0,12	
0,0936	0,194	0,750	20,8	6,02	5,58	0,14	0	0,12	0,19	
0,0942	0,186	0,500	14,2	3,69	3,46	0,08	0,04	0,04	0,06	
0,0992	0,187	0,500	13,3	3,84	3,60	0,09	0	0,05	0,09	
0,0953	0,184	0,250	7,0	1,85	1,77	0,04	0	0,01	0,04	
0,0974	0,0533	0,750	21,1	6,13	5,86	0,11	0	0,06	0,10	
0,0989	0,0516	0,500	13,9	3,88	3,69	0,06	0,05	0,02	0,06	
0,0980	0,0520	0,300	8,4	2,05	2,00	0,02	0	0	0,03	
0,178	0,185	1,500	23,1	11,99	10,73	0,31	0,04	0,41	0,41	**
0,172	0,187	1,100	17,5	10,19	9,11	0,27	0,06	0,34	0,39	*
0,190	0,189	0,750	10,7	5,82	5,43	0,14	0	0,12	0,13	
0,180	0,186	0,500	7,4	4,17	3,90	0,12	0	0,06	0,08	
0,181	0,184	0,300	4,5	2,07	1,96	0,05	0	0,02	0,04	
0,186	0,0532	0,750	11,0	5,96	5,63	0,12	0	0,08	0,13	

* Aparecen trazas de CH_3COOH

** Aparecen trazas de CH_2CHCOOH

.../...

T A B L A XLIII (Continuación)

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g

$P_{\text{total}} = 0,93 - 0,95$ (atm); $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,24 - 0,25$ (atm)

Temperatura de reacción: 376°C

$P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (atm)	P_{O_2} (atm)	Peso catal. (g)	W/Fo (g x h /mol)	$\Sigma X_i \%$	$X_i \%$				
					CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CO	CO_2
0,178	0,0515	0,500	7,6	3,18	3,04	0,02	0	0,06	0,06
0,184	0,0525	0,300	4,4	2,21	2,12	0,04	0	0,02	0,03
0,0638	0,199	0,751	2,64	4,46	4,03	0,07	0,20	0,07	0,09
0,0650	0,201	0,500	17,4	3,11	2,95	0,05	0	0,05	0,07
0,0909	0,0293	0,751	22,5	6,73	6,43	0,10	0	0,10	0,10
0,0936	0,0304	0,500	14,7	3,96	3,81	0,05	0	0,03	0,06
0,0955	0,125	0,751	21,5	5,93	5,56	0,12	0,03	0,09	0,12
0,0923	0,120	0,500	14,7	4,34	4,01	0,10	0	0,11	0,12
0,0939	0,128	0,500	14,5	3,85	3,64	0,08	0	0,06	0,06
0,134	0,0508	0,751	15,6	5,83	5,56	0,10	0	0,07	0,10
0,134	0,0509	0,500	10,2	3,90	3,74	0,06	0	0,04	0,06
0,132	0,126	0,751	15,6	5,86	5,50	0,13	0,04	0,09	0,11
0,130	0,127	0,500	10,6	3,94	3,67	0,09	0,04	0,06	0,07
0,133	0,179	0,751	15,3	6,16	5,70	0,16	0,03	0,12	0,15
0,135	0,187	0,500	10,0	3,43	3,19	0,08	0	0,07	0,08
0,178	0,127	0,751	11,4	5,54	5,11	0,13	0,10	0,09	0,11
0,172	0,126	0,500	7,8	3,63	3,42	0,09	0,01	0,05	0,06

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Agua introducida: 0.0917 (moles/h)

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g Temperatura de reacción: 403°C

Presión total (atm)	Peso de catal. (g)	Alimentación (moles/h)x10 ²				Productos formados (moles/h)x10 ⁵				
		C_3H_6	O_2	He	CH_2CHCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CO	CO_2	
0,949	1,000	3,54	7,02	15,4	416	11,3	0,29	37,7	34,3	
0,934	0,750	3,56	7,00	15,4	314	8,93	0	26,3	28,1	
0,934	0,500	3,64	7,08	15,4	229	6,67	5,81	16,2	17,8	
0,934	0,250	3,49	6,84	15,4	86,7	2,91	0,11	4,82	5,39	
0,941	0,750	3,45	1,97	19,5	334	8,17	0	12,9	20,0	
0,937	0,500	3,42	1,80	19,6	253	5,79	0	9,67	13,9	
0,939	0,300	3,47	1,90	19,6	132	2,87	0	2,85	6,64	
0,939	0,750	6,72	6,89	11,8	662	26,2	0	55,0	54,6 *	
0,934	0,500	6,80	6,96	11,9	435	17,7	0	31,8	31,4	
0,933	0,300	6,73	6,87	11,9	262	10,8	0	145	16,2 **	
0,939	0,750	6,93	1,91	16,8	729	20,1	0	58,4	70,5	
0,939	0,500	6,74	2,04	16,6	495	13,8	0	31,6	41,2	
0,938	0,300	6,72	1,93	16,7	274	7,73	0	12,3	15,2	

* Aparecen trazas de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ** Aparecen trazas de CH_2CHCOOH

T A B L A XLV

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Dilución del catalizador: 5.9 g. de CSi/g

$P_{\text{total}} = 0,93-0,95$ (atm); $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,24-0,25$ (atm)

Temperatura de reacción: 403°C

$P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (atm)	P_{O_2} (atm)	Peso catal. (g)	W/ F_0 (g x h /mol)	$\Sigma X_i \%$	$X_i \%$				
					CH_2CHCHO	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$	CO	CO_2
0,0964	0,191	1,000	28,2	12,66	11,76	0,21	0,01	0,35	0,32
0,0953	0,187	0,750	21,1	9,49	8,81	0,17	0	0,25	0,26
0,0963	0,187	0,500	13,7	6,87	6,28	0,12	0,16	0,15	0,16
0,0934	0,183	0,250	7,2	2,64	2,48	0,06	0	0,05	0,05
0,0951	0,0543	0,750	21,7	10,15	9,68	0,16	0	0,12	0,19
0,0942	0,0496	0,500	14,6	7,75	7,41	0,11	0	0,09	0,14
0,0955	0,0522	0,300	8,6	3,94	3,79	0,06	0	0,03	0,06
0,183	0,187	0,750	11,2	10,66	9,85	0,26	0	0,27	0,27 *
0,183	0,187	0,500	7,4	6,89	6,40	0,17	0	0,16	0,15 **
0,181	0,185	0,300	4,5	4,15	3,89	0,11	0	0,07	0,08
0,187	0,0516	0,750	10,8	11,34	10,52	0,19	0	0,28	0,34
0,184	0,0555	0,500	7,4	7,85	7,35	0,14	0	0,16	0,20
0,183	0,0525	0,300	4,5	4,30	4,08	0,08	0	0,06	0,08

* Aparecen trazas de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

** Aparecen trazas de CH_2CHCOOH

IV. DISCUSION DE RESULTADOS

IV.1. EVALUACION DE SISTEMAS CATALITICOS ACTIVOS PARA LA REACCION DE OXIDACION PARCIAL DE PROPILENO.

IV.1.1. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

De entre los catalizadores formados por mezclas binarias de óxidos de metales de transición, el sistema $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ha sido estudiado preferentemente en relación a la oxidación de metanol a formaldehído; ya en 1931, Adkins y Petersen (74) descubrieron sus excelentes propiedades catalíticas para esta reacción, aunque su aplicación al proceso industrial se realizó más tarde, en 1950 (75).

Si se consideran separadamente sus componentes, el óxido de molibdeno es poco activo aunque medianamente selectivo en reacciones de oxidación parcial, mientras que el óxido de hierro es un catalizador de oxidación total. Así que, el comportamiento singular de la mezcla de estos óxidos se ha atribuido a la presencia de la especie molibdato de hierro, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, formada durante la preparación del catalizador (76).

Por diversos trabajos realizados con el objeto de determinar la composición del catalizador más activo para la formación de formaldehído a partir del metanol, y carac-

terizar las especies activas presentes en el mismo, se ha llegado a la conclusión que estas son el molibdato de hierro y la molibdita y que la presencia de las dos es necesaria para el catalizador más activo y estable; el molibdato de hierro puro no constituye el catalizador óptimo (77).

En un trabajo anterior, realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C., sobre la oxidación de propileno a acetona, en presencia de estos catalizadores se ha llegado a una conclusión análoga (62). Para confirmar algunos aspectos de aquel estudio se preparó una nueva serie de catalizadores, siguiendo el mismo método, pero con distintas relaciones Mo/Fe, incluida una en la que se han mezclado el heptamolibdato de amonio y el nitrato de hierro en proporciones estequiométricas para formar molibdato de hierro. En la Tabla L se resumen las características de los catalizadores obtenidos.

T A B L A L

Catalizador	Composición % en peso de Mo	Relación atómica $\frac{\text{Mo}}{\text{Mo+Fe}} \cdot 100$	Area específica m^2/g	Fases identificadas por difracción de rayos X
A 1	100	100	6,5	MoO_3
D 2	77,5	66,6	1,9	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3, \text{MoO}_3$
D 3	72,0	60,0	1,2	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3, \text{MoO}_3$
D 5	50,0	36,7	8,7	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3, \text{MoO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
D 8	19,8	12,7	38,4	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
D 9	11,2	6,8	60,1	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
A 2	0	0	6,8	Fe_2O_3

De allí se deduce que el área específica depende marcadamente de la composición del catalizador: el área mínima corresponde al catalizador D 3, con máximo contenido en molibdato de hierro, mientras que el D 9, constituido por óxido de hierro y algo de molibdato de hierro, tiene la mayor área específica. Estos datos complementan satisfactoriamente a los encontrados en (62), como puede apreciarse en la Fig. 7.

La evolución del área específica del sólido, además de su composición, depende también de la temperatura de calcinación. Así Trifiró y col. (78) encuentran, que en un catalizador rico en molibdeno, disminuye el área específica al aumentar la temperatura de calcinación de 300 a 600°C, mientras que los resultados obtenidos por Peirs y Leroy (79) con una serie de catalizadores de óxido de hierro y molibdeno y activados a diferentes temperaturas, comprendidas entre 110 y 400°C, indican un comportamiento más complejo. El decrecimiento del área específica con el incremento de temperatura de calcinación, cuando los catalizadores son ricos en molibdeno, no es monótono, y en cambio, con mezclas ricas en hierro, al aumentar la temperatura de calcinación, aumenta notablemente el área específica. Las tendencias que indican estos resultados, en cuanto la relación área específica/composición, son consistentes con los resultados del presente trabajo.

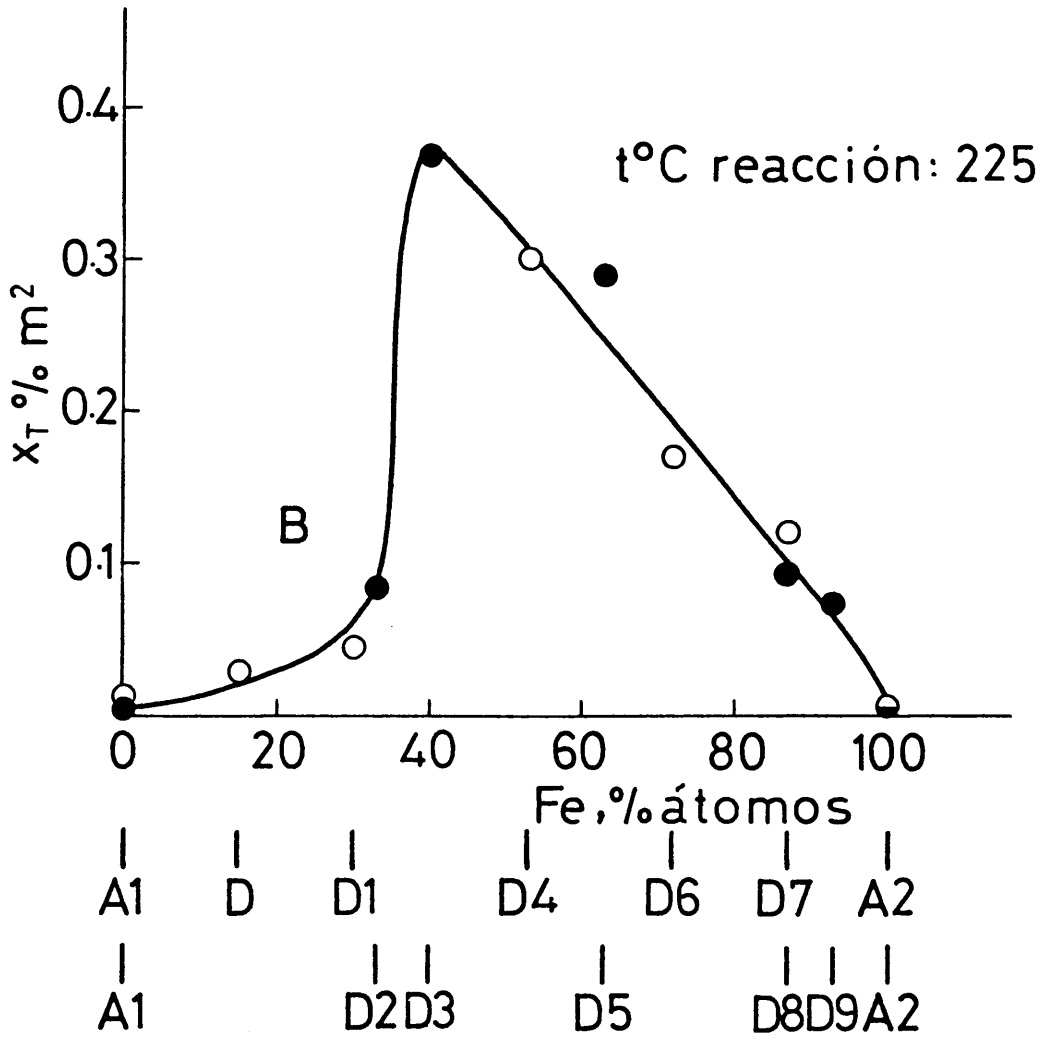
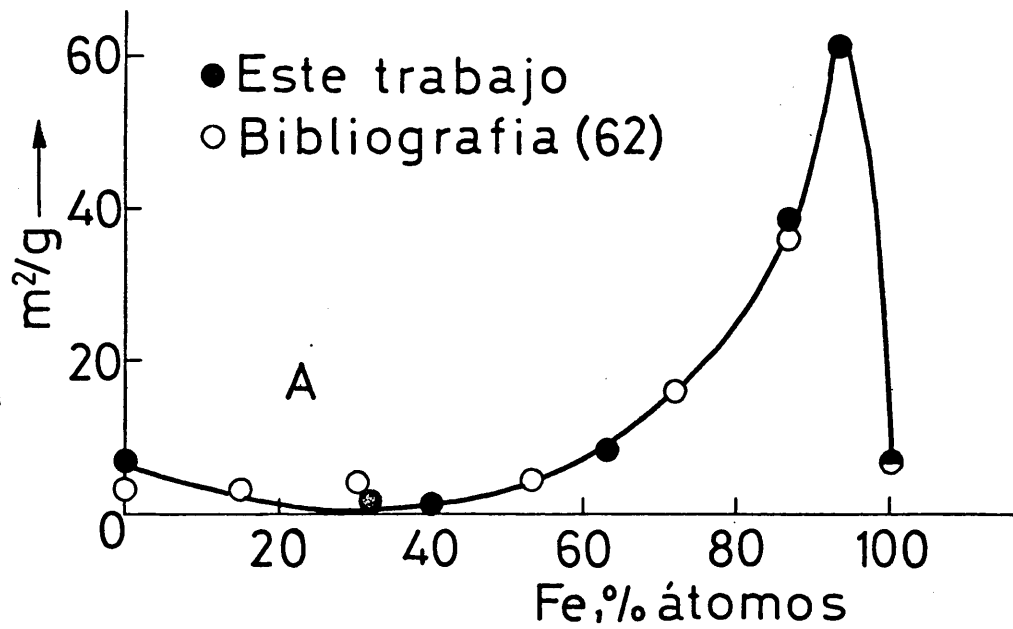


Fig. 7

Para el estudio comparativo de la actividad catalítica se eligieron las siguientes condiciones: alimentación, en moles, fue de 20% de propileno, 30% de oxígeno, 20% de agua y 30% de helio; velocidad espacial media de 750 cm³/h g; cantidad de catalizador usada en cada ensayo: 5 g; tamaño de partículas del catalizador entre 20 y 35 mallas/cm². En estas condiciones de experimentación las limitaciones difusionales son de escasa importancia (66).

La distribución de productos, selectividades y conversiones totales, a 225°C, se dan en las Tablas I y II (pág. 55).

La actividad de los catalizadores aumenta continuamente con el contenido del hierro, mientras existan los dos componentes (Fig. 8), siendo prácticamente inactivas la molibdita (MoO₃) y la hematita (α -Fe₂O₃). Sin embargo la selectividad a acetona alcanza un máximo para una relación Mo/(Mo+Fe) próxima a 0,4. En la misma Fig. 8 se han representado también los valores hallados en un estudio anterior (66), observándose una buena concordancia que indica la reproducibilidad en la preparación de estos catalizadores.

De los difractogramos de rayos X se deduce que la máxima cantidad relativa de molibdato de hierro se encuentra en el catalizador cuya composición nominal es la estequiométrica para formar la nueva especie, pero las actividades

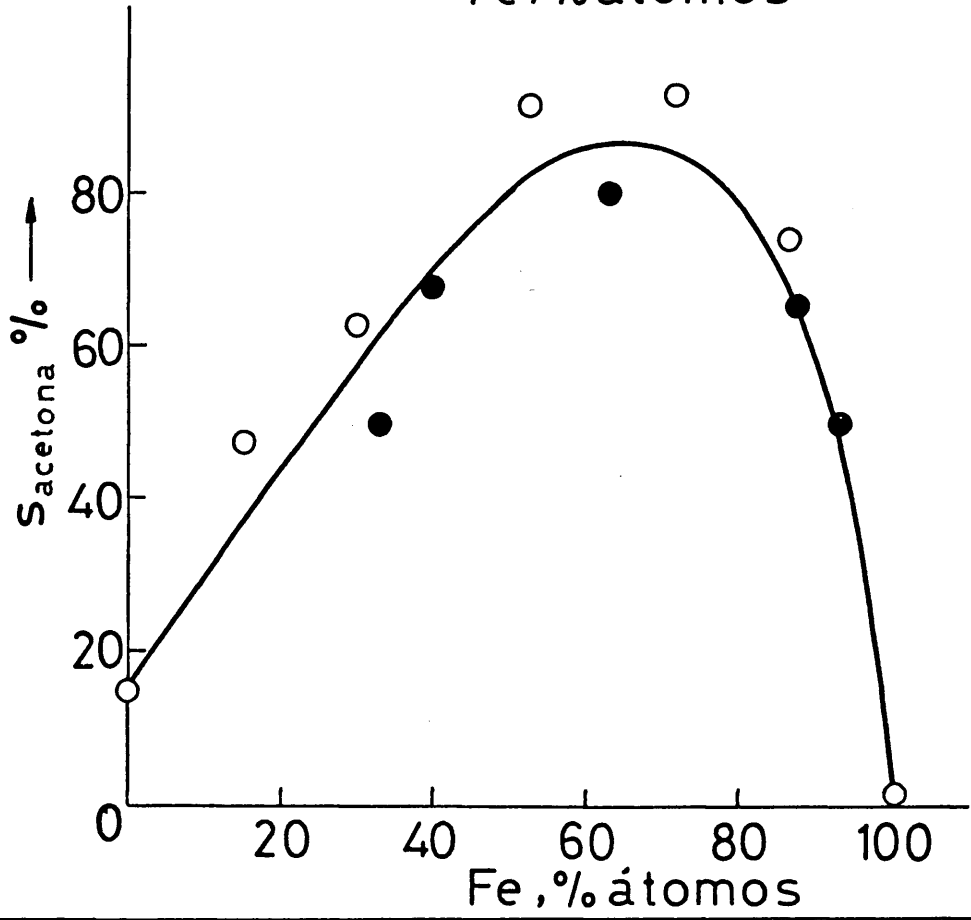
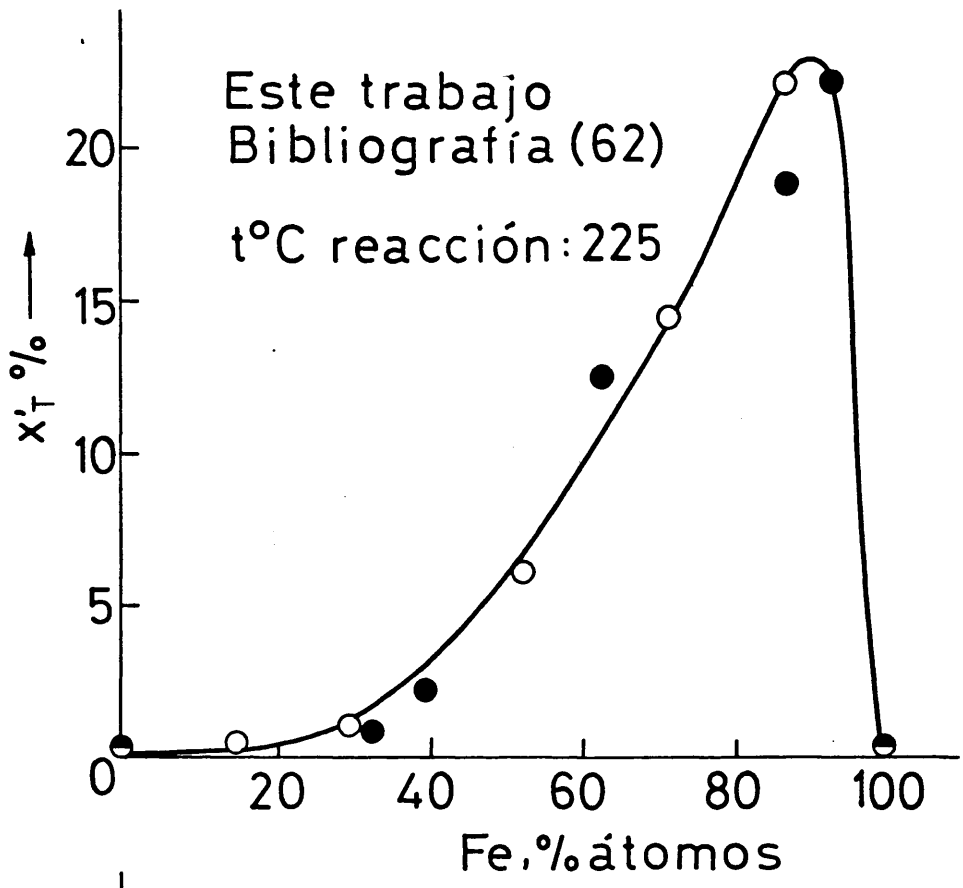


Fig. 8

127

más altas corresponden a catalizadores ricos en óxido de hierro. Sin embargo, considerando la actividad por metro cuadrado de superficie de los catalizadores, la actividad más alta se encuentra en el catalizador con mayor contenido en molibdato de hierro (Fig. 7 B); análogo resultado se obtiene para el rendimiento a acetona (Fig. 9). De aquí puede deducirse que este proporciona los centros activos para la reacción.

Al examinar la curva de selectividad a acetona (Fig. 8) resulta que las más altas se deben a catalizadores en los que, junto al molibdato de hierro coexiste el óxido de hierro. Ello indica que el segundo componente -óxido de hierro- cumple una función complementaria en la secuencia de etapas de la reacción (59).

IV.1.2. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos y considerando que el catalizador más selectivo y suficientemente activo para obtener acetona, es el D 5 que contiene 36,7% de átomos de Mo, se prepararon varios catalizadores de esta composición y soportados sobre distintas alúminas, con 10% en peso de fase activa. Las características de los mismos se dan en la Tabla LI.

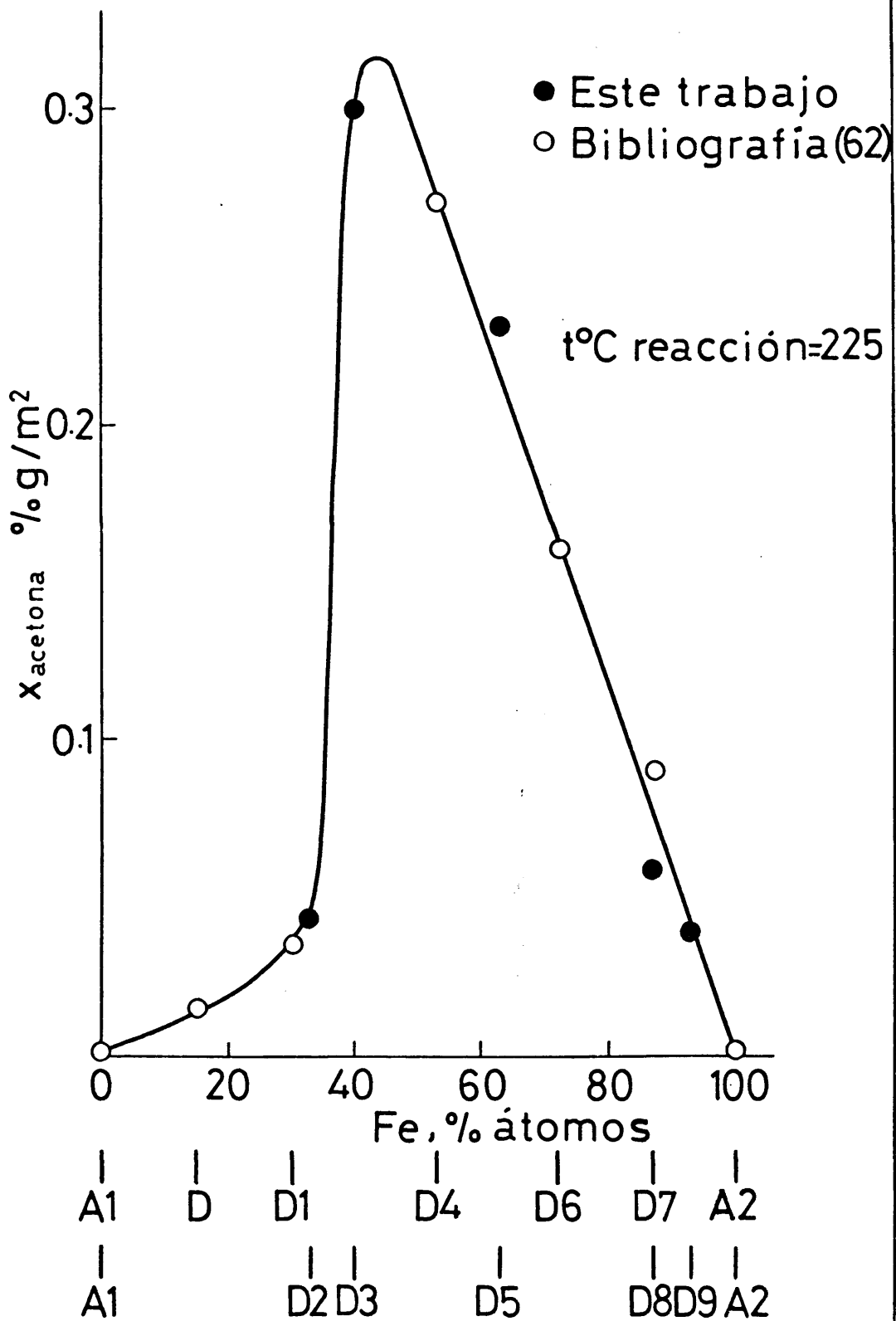


Fig. 9

120
T A B L A L I

Catali- zador	Composición	Soporte	Area específica m ² /g	Volumen de poro cm ³ /g	Fases detectadas por difracción de rayos X
E 1.1	Mo-Fe	α -Al ₂ O ₃ (a 1)	12,4	0,14	α -Al ₂ O ₃
E 1.2	Mo-Fe	γ -Al ₂ O ₃ (a 2)	175	1,04	---
E 1.3	Mo-Fe	γ -Al ₂ O ₃ (a 3)	179	0,45	---
E 1.4	Mo-Fe	γ -Al ₂ O ₃ (a 4)	208	0,50	---

Dada la gran dilución no fue posible distinguir señales en los difractogramas de rayos X, ya que se confundían con el ruido del fondo.

La actividad catalítica se midió en el intervalo de temperaturas de 150 a 400°C. La composición de la alimentación fue análoga a la mencionada en IV.1, la velocidad espacial de 750-1010 cm³/h g; y la cantidad de catalizador de 5 g. En cada caso se comprobó la vida del catalizador repitiendo la medida inicial al terminar la serie de experimentos con el catalizador, obteniéndose buena reproducibilidad. Los resultados de estas medidas se dan en la Tabla III.

El soporte usado para la medida de su actividad, fue una α -Al₂O₃ (A 3- a 1), y como se observa no es inactiva.

129

A unos 200°C ya se produce combustión de propileno, y al aumentar la temperatura de reacción, aumenta la formación de CO y CO_2 , con alta selectividad. Los demás productos que se detectan son algo de acetona, y a altas temperaturas metano y etileno, formados por craqueo de propileno. (Fig.10)

Los catalizadores de la serie E 1 son menos activos para la oxidación de propileno que el catalizador equivalente no soportado. Como se indicó anteriormente los centros activos del catalizador están relacionados con la especie molibdato de hierro. El soporte, al provocar una mayor dispersión de las sales de molibdeno y hierro, o bien a causas de diferencias de adsorción de los componentes, dificulta la formación del molibdato. Por otra parte, en el caso de γ -alúmina, que tiene una estructura muy similar a la del óxido de hierro, hace posible la formación de soluciones sólidas durante la activación del catalizador, alterando la relación Mo/Fe en la superficie.

En la Fig. 11 se han representado las selectividades a distintos productos obtenidos con los cuatro catalizadores soportados. Como puede apreciarse la selectividad a acetona depende notablemente del tipo de alúmina: las a 2, a 3 y a 4 sólo favorecen la oxidación total de propileno, mientras que con a 1 se obtiene una distribución de productos semejantes a las encontradas con el catalizador no soportado.

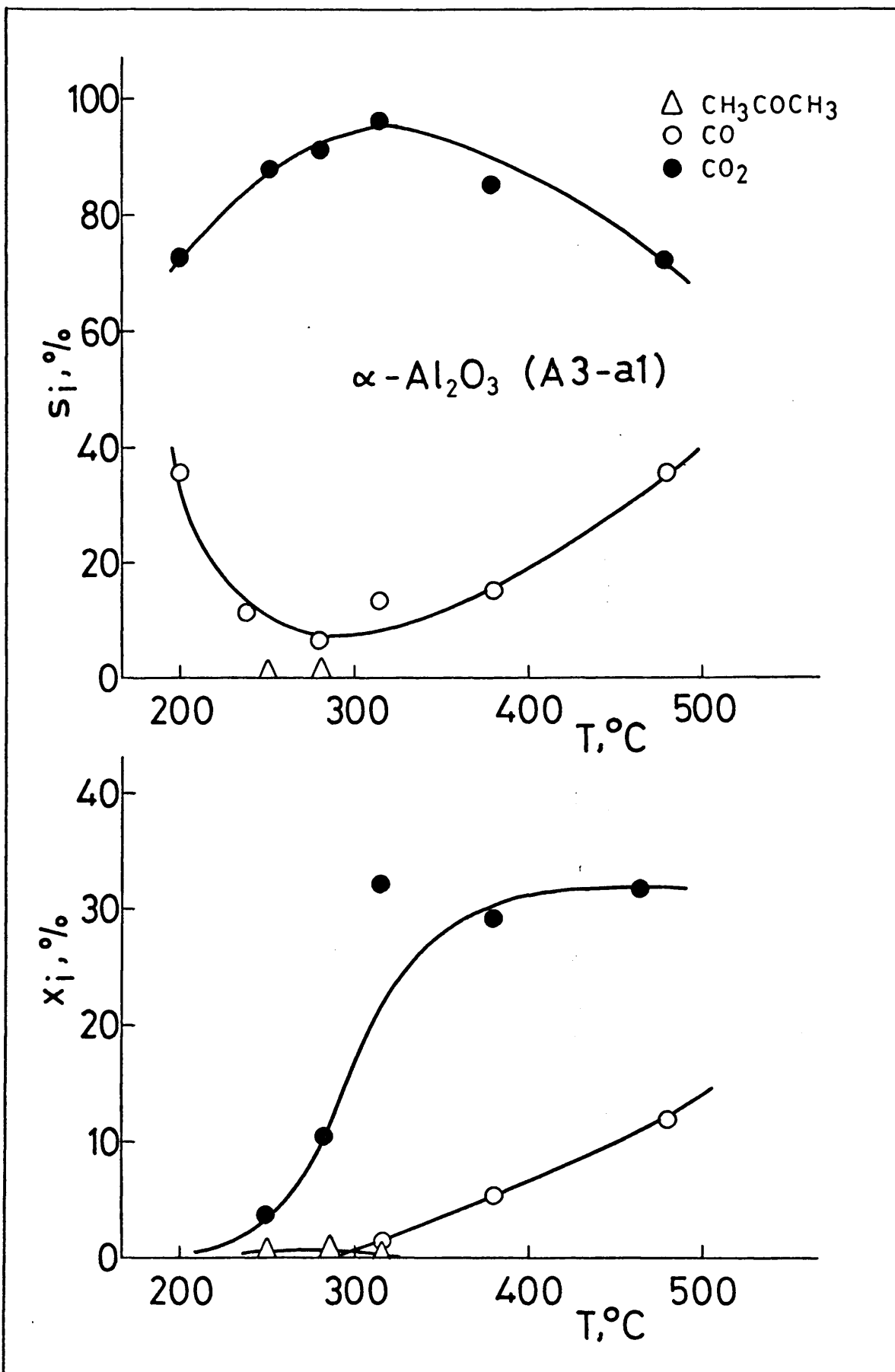


Fig. 10

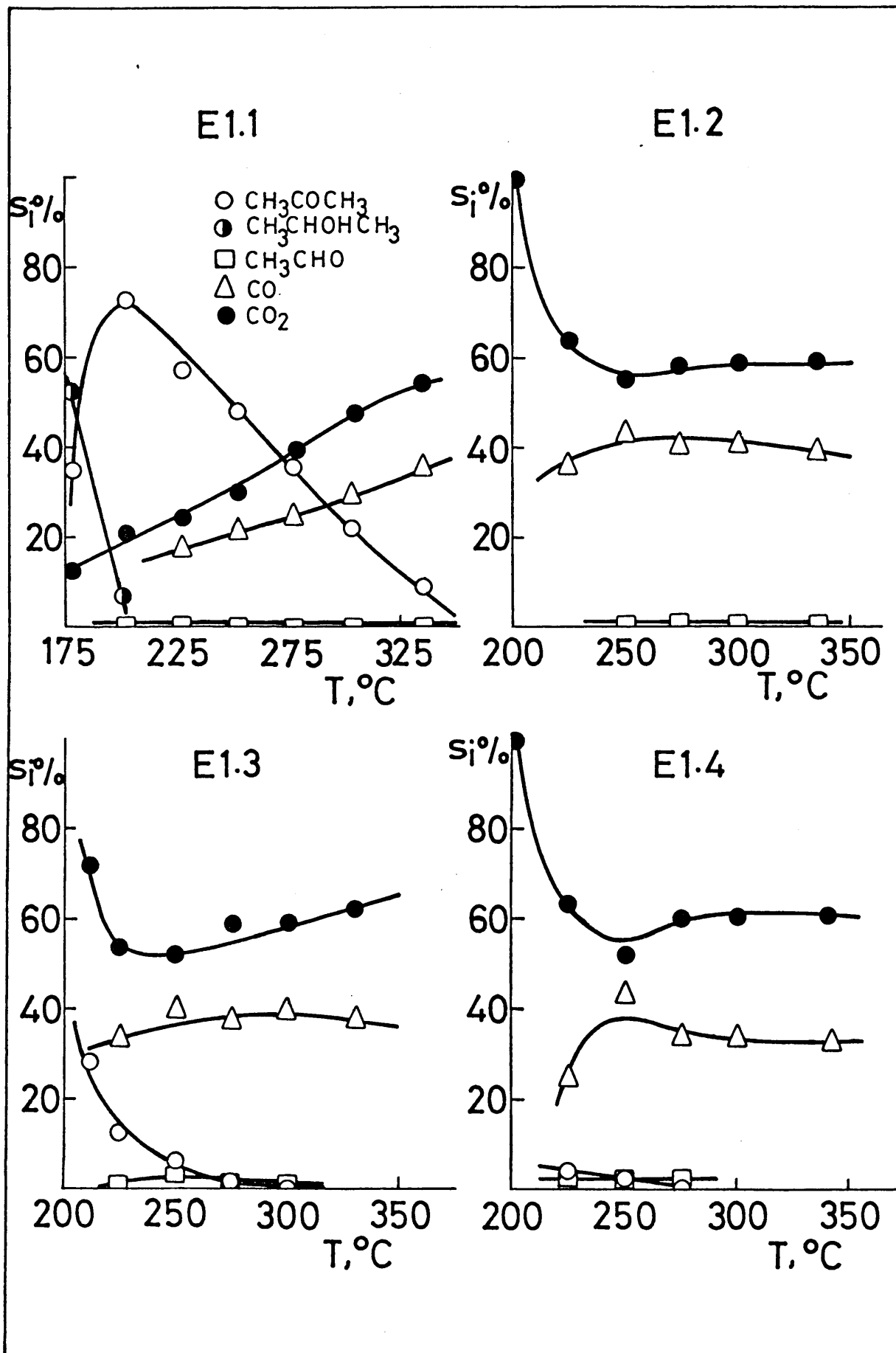


Fig. 11

Si se comparan las áreas específicas, volúmenes de poro y radios medios de poro, antes y después de la reacción (Tabla LII) se observa una clara diferenciación entre el catalizador E 1.1. y los demás.

T A B L A L I I

Catali- zador	Area específica m^2/g		Volumen de poro cm^3/g		Radio medio de poro Å	
	inicial	final	inicial	final	inicial	final
E 1.1.	12,4	9,6	0,14	0,08	1280	810
E 1.2.	175	157	1,04	0,56	92	82
E 1.3.	179	178	0,45	0,27	104	86
E 1.4.	208	207	0,50	0,23	100	80

El catalizador E 1.1. tiene un área específica reducida y volumen de poro pequeño con radio medio de poro elevado, mientras que los otros tres tienen características opuestas. Por otra parte, una vez utilizados, experimentan una disminución en el área específica, que porcentualmente es mayor en el caso del catalizador de menor área. Simultáneamente se produce una reducción significativa de los volúmenes de poro, muy similar en todos los casos y que puede

atribuirse a la obstrucción de poros por depósitos carbonaceos de productos de reacción.

De las gráficas de distribución de poro, Fig. 12, puede verse que prácticamente la mitad de su volumen total es debida a macroporos, y de los restantes sólo el E 1.3. tiene una pequeña fracción de poros con radios superiores a 1000 Å. La reacción de formación de acetona puede asimilarse al tipo III de selectividad, discutida por Wheeler (80), cuando el producto a obtener es un intermedio que puede degradarse. En estos casos el sistema de poros puede tener una influencia notable debido a diferentes tipos de mecanismos de transporte de reactantes y productos; en poros estrechos el transporte es del tipo Knudsen, por sucesión de colisiones contra las paredes, favoreciéndose una oxidación progresiva con pérdida de selectividad a acetona. Los resultados obtenidos en este trabajo se ajustan a las previsiones de Wheeler, pues el único catalizador que da alta selectividad a acetona es el E 1.1.

La menor actividad de los catalizadores de la serie E 1, y la tendencia a formar productos de oxidación total puede explicarse con la gran dispersión de fase activa sobre el soporte, hecho que se encuentra al examinar las muestras por microscopía electrónica. Así sólo una fracción de moléculas de reactante tiene la posibilidad de chocar con la fase activa y la mayor parte encuentra el soporte que, por su naturaleza, favorece la oxidación total.

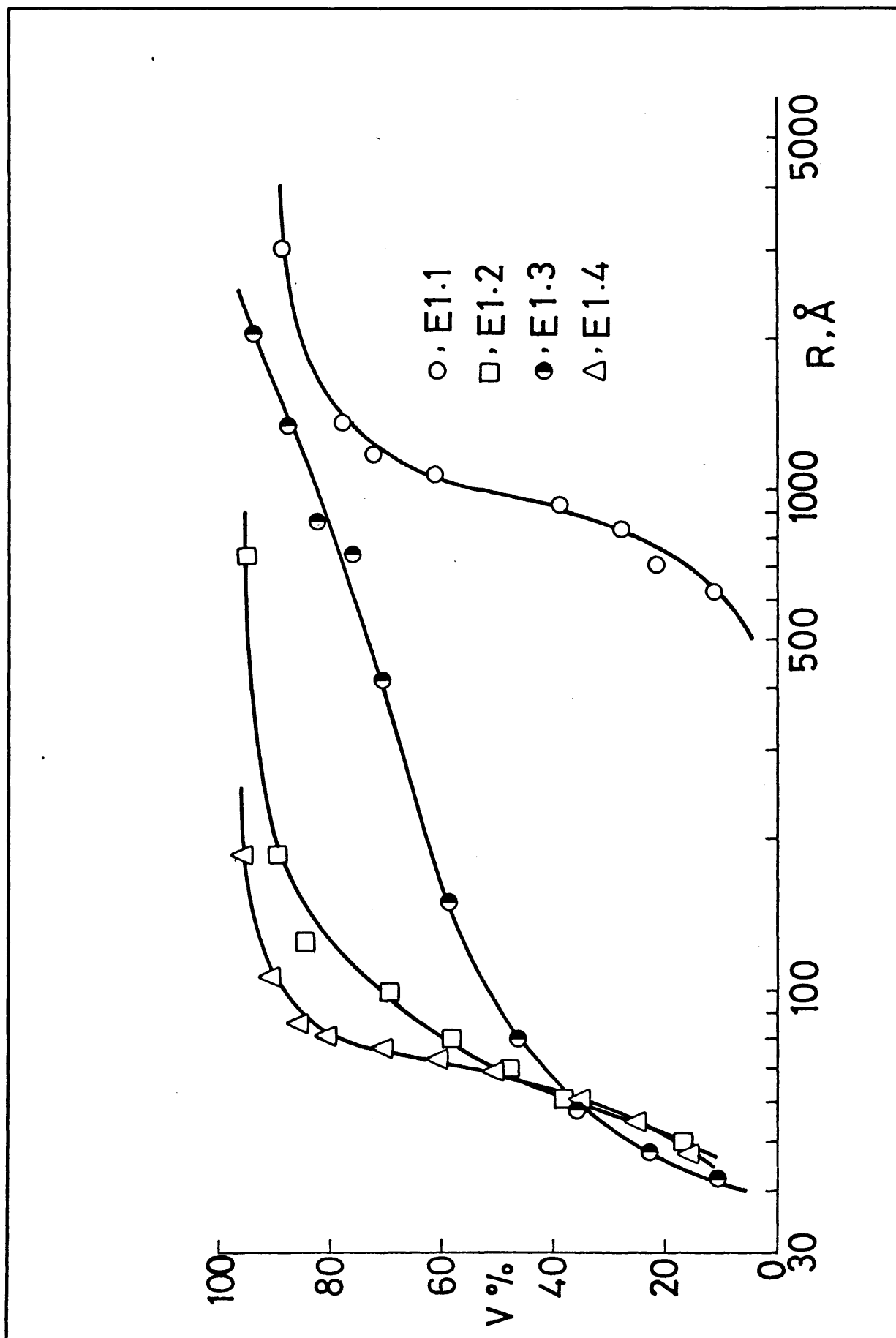


Fig. 12

IV.1.3. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Aunque un estudio exploratorio como el presente, tiene limitaciones de cierta importancia, puesto que ni los catalizadores ni las condiciones de operación fueron optimizadas, permite obtener una información comparativa en cuanto a las tendencias que presentan los catalizadores preparados de igual manera y en las mismas condiciones.

Los ensayos de actividad se llevaron a cabo en las siguientes condiciones experimentales: temperaturas de reacción: 200, 300 y 375°C; composición de la alimentación, en moles, 20% de propileno, 30% de oxígeno, 20% de agua y 30% de helio; velocidad espacial 750 cm³/g.h.; tamaño de grano de catalizador: comprendido entre 16 y 20 mallas/cm²; cantidad de catalizador usada de 5 gramos.

La distribución de los productos obtenida en estos ensayos se exponen en las Tablas IV y VII (pág. 58, 59 y 64, 65), los rendimientos a cada producto en las Tablas V y VIII (pág. 60, 61 y 66, 67) y las selectividades en las Tablas VI y IX (pág. 62, 65 y 68, 69). Debido a que no fue posible realizar todas las experiencias exactamente a las temperaturas previstas, se hicieron en otras más próximas posibles. Para obtener datos comparables se interpolaron los valores correspondientes a: 300, 350 y 380°C a partir de las

representaciones gráficas x_T , x_i , y s_i frente a temperatura; los valores resultantes se usaron en todos los estudios comparativos.

En la Fig. 13 se ha representado la conversión total, a temperaturas standarizadas, obtenida con los catalizadores $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (E) y $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (H); se han incluido los valores correspondientes a $\text{MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B 1) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B 2) para visualizar el efecto del segundo o tercer componente añadido a B 1 y B 2. Cabe mencionar que el B 1 y el B 2 se prepararon siguiendo el mismo método que fue empleado para los demás. Como puede verse destaca la actividad del $\text{Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero de las selectividades se deduce que la mayor parte de su actividad se traduce en oxidación total del propileno, como era de esperar dada su composición.

De las dos series de catalizadores E y H, el más activo resulta ser el que contiene estaño. Parece ser que la adición de Fe_2O_3 al sistema Mo - Sn no influye en su actividad, todo lo contrario de lo que ocurre con el catalizador Mo - Sb.

Si se comparan las actividades de una serie de catalizadores, de acuerdo con el criterio de la temperatura $t^\circ\text{C}$, necesaria para obtener un grado de conversión determinado, el más activo será aquel que para el grado de conversión prefijada, necesite la temperatura más baja. A continuación

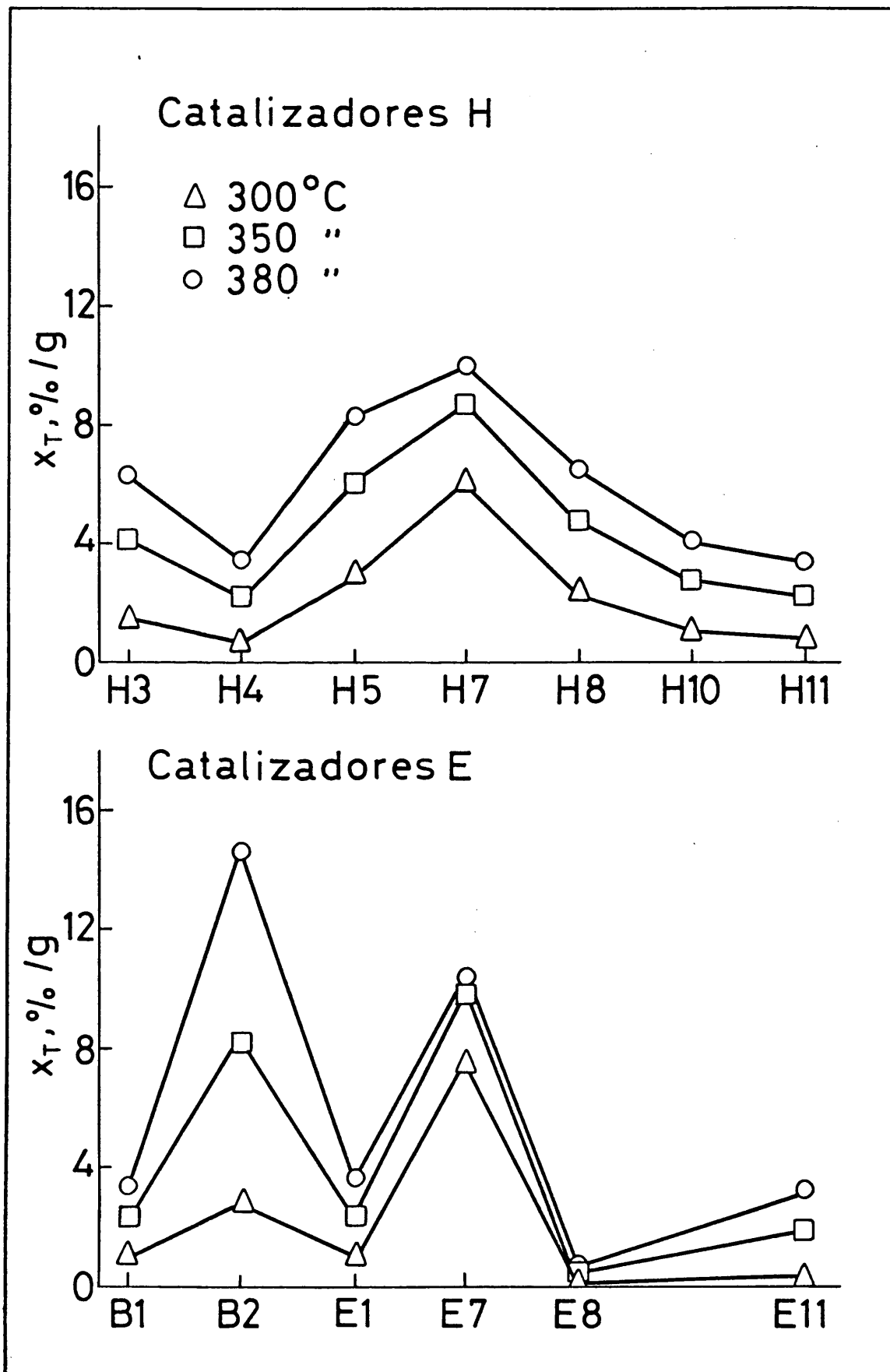


Fig. 13

se indican los valores calculados para $t_s^{\circ}\text{C}$, conjuntamente con la actividad específica definida como $1000/T_s^{\circ}\text{K}$, las selectividades a acroleína para la $t_s^{\circ}\text{C}$ encontrada y las energías de activación aparentes calculados a partir de los datos experimentales y aplicando el método de mínimos cuadrados.

T A B L A L I I I

Catalizador	$t_s^{\circ}\text{C}$	$\frac{1000}{T_s^{\circ}\text{K}}$	$s_{\text{CH}_2\text{CHCHO}}\%$	$E_A, \text{Kcal/mol}$
Serie: $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				
B 2	304	1,73	--	24
B 1	371	1,55	6	14
E 7	228	2,00	2	9
E 1	368	1,56	6	14
E 11	376	1,54	25	12
E 8	>400	< 1,48	--	7
Serie: $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				
H 7	250	1,91	2	10
H 5	302	1,74	3	15
H 8	315	1,70	7	14
H 3	333	1,65	4	14
H 10	356	1,59	5	12
H 11	370	1,56	38	13
H 4	371	1,55	21	15

(nivel de conversión total, 3%).

Habitualmente las conversiones se refieren a la unidad de superficie del catalizador, pero en el presente trabajo no fue posible ya que no se ha podido estimar la fracción del área específica total que correspondía a las fases activas depositadas sobre el soporte. Por ello las conversiones se han expresado por unidad de masa del catalizador.

A continuación se discuten brevemente los rendimientos a cada uno de los principales productos obtenidos.

Formación de acroleína. El rendimiento y selectividad a acroleína se ha representado en la Fig. 14. Los rendimientos aumentan a medida que aumenta la temperatura de reacción, excepto en el caso del catalizador $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los únicos catalizadores que dan cierto rendimiento a acroleína son los que contienen óxido de bismuto (E 11 y H 11) y óxido de cobre (H 4). El rendimiento no elevado a acroleína, obtenido con E 11 puede atribuirse a la relación 4: 1 de Mo: Bi, que se aleja del intervalo 3: 2 a 1: 2, señalado en la bibliografía como necesario (3). Sin embargo se destaca el efecto de Fe_2O_3 añadido como tercer componente al catalizador Mo/Bi, observado también por Daniel y Keulks (81). Análogos resultados se obtienen con respecto a las selectividades.

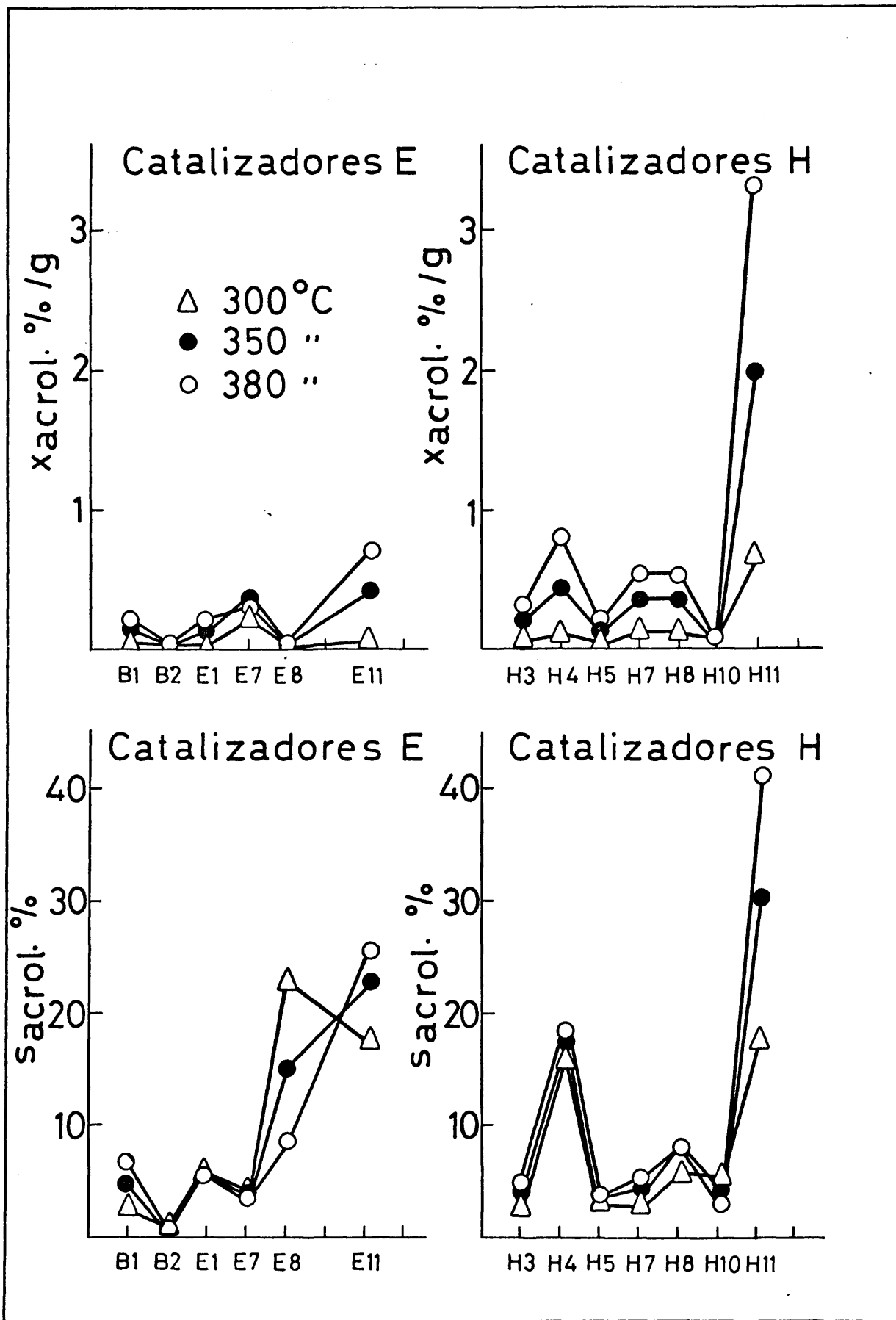


Fig. 14

Formación de acetona. El rendimiento a acetona pasa por un máximo con todos los catalizadores, excepto el E 7, cuando la temperatura de reacción aumenta de 200 a 350°C; con el E 7 el rendimiento a acetona disminuye continuamente (Fig. 15).

Con catalizadores compuestos por mezclas binarias de óxido de molibdeno y otro óxido metálico, el rendimiento a acetona está condicionado considerablemente por la relación Mo/Me, y está favorecido cuando este cociente es pequeño (60) (61). Los catalizadores de la serie E y H son ricos en molibdeno, por lo que los rendimientos a acetona no son muy elevados, aunque la acetona sigue siendo el producto principal de la reacción. Entre ellos destacan los que contienen óxido de estaño (E 7 y H 7) y el que contiene óxido de niobio (H 5). Las selectividades a acetona en todos los casos, decrecen al aumentar la temperatura de reacción.

Formación de ácido acético. Los rendimientos y selectividades se han representado en la Fig. 16, de donde puede verse que los catalizadores más activos son los E 7, H 5, H 7 y H 8. Con los que contienen estaño, E 7, H 7 el aumento de temperatura no favorece la formación de ácido acético.

Las selectividades son en general bajas, del orden de un 20%, aunque la selectividad máxima, en el caso

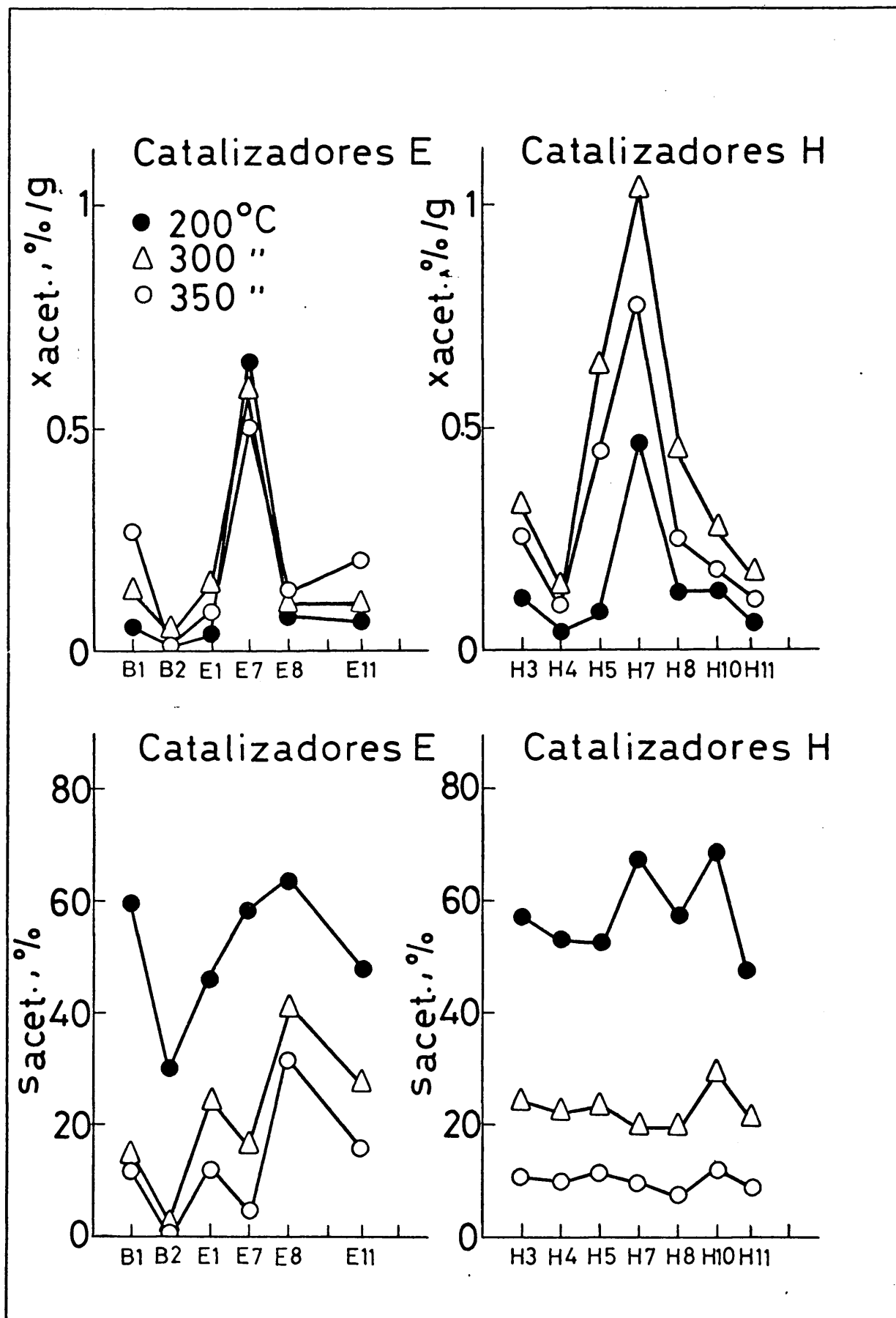


Fig. 15

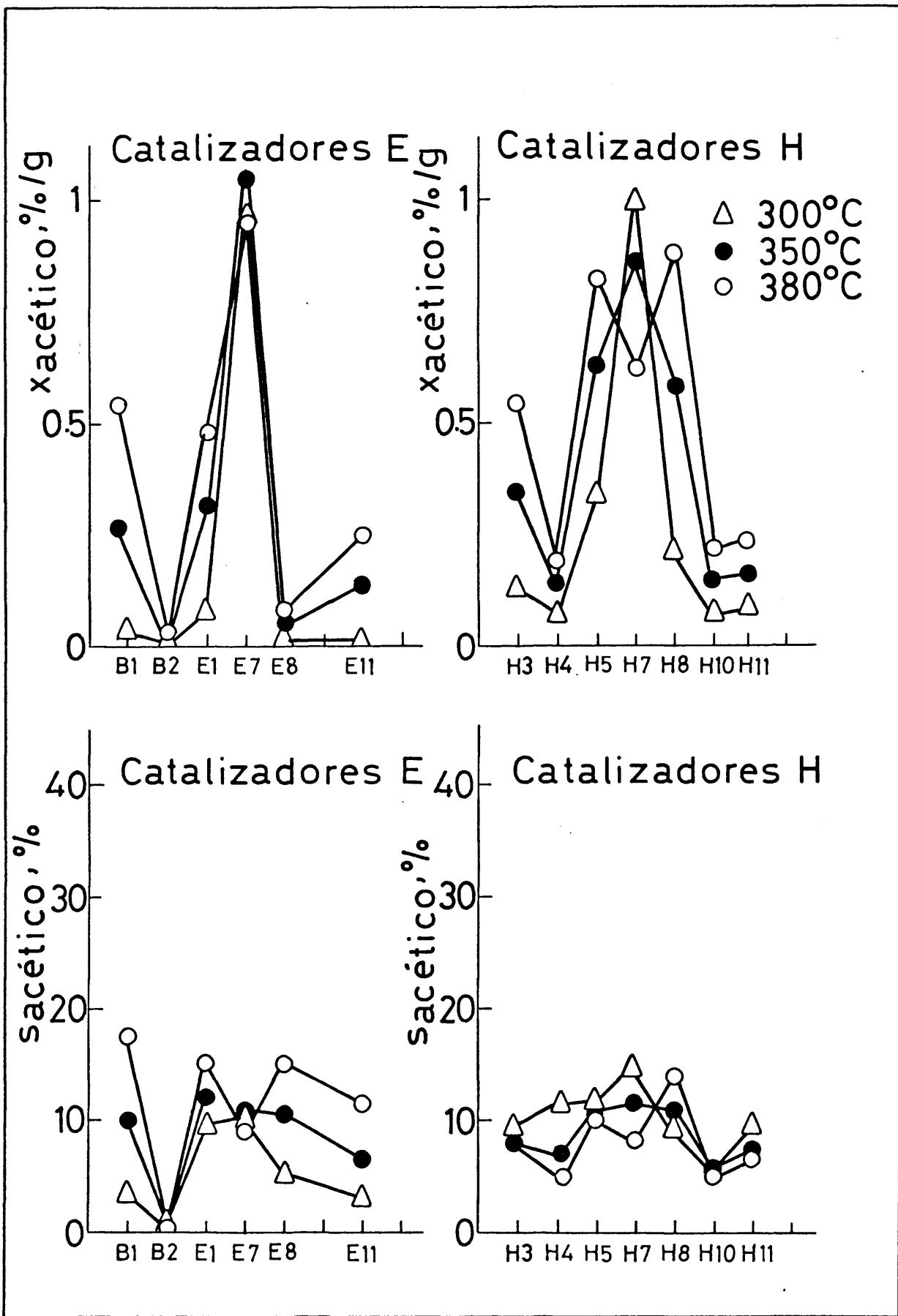


Fig. 16

de conversión completa de propileno a acético y de acuerdo con la definición dada del rendimiento, sería de un 66%.

Como los catalizadores más activos para formar acético son los mismos que dan preferentemente acetona, la variación de estos rendimientos con la temperatura indican que el acético se forma principalmente por oxidación consecutiva de acetona.

Formación de productos de oxidación total. Los rendimientos y selectividades a óxidos de carbono aumentan a medida que la temperatura de reacción aumenta. Claramente destaca, como catalizador de oxidación total el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que los que contienen óxido de bismuto dan selectividades inferiores al 50% entre los márgenes de temperatura considerados.

IV.1.4. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ y $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$.

Las condiciones experimentales fueron análogas a las establecidas para los soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, excepto que se han usado 2,5 g. de catalizador. Antes de medir ambas series de catalizadores se examinó la actividad de la sílice usada como soporte. Se observa que, hasta los 400°C es prácticamente inactiva (Fig. 18), produciendo un 0,5% de productos de oxidación total. Análogamente a las anteriores series de catalizadores, se han interpolado gráficamente los valores de

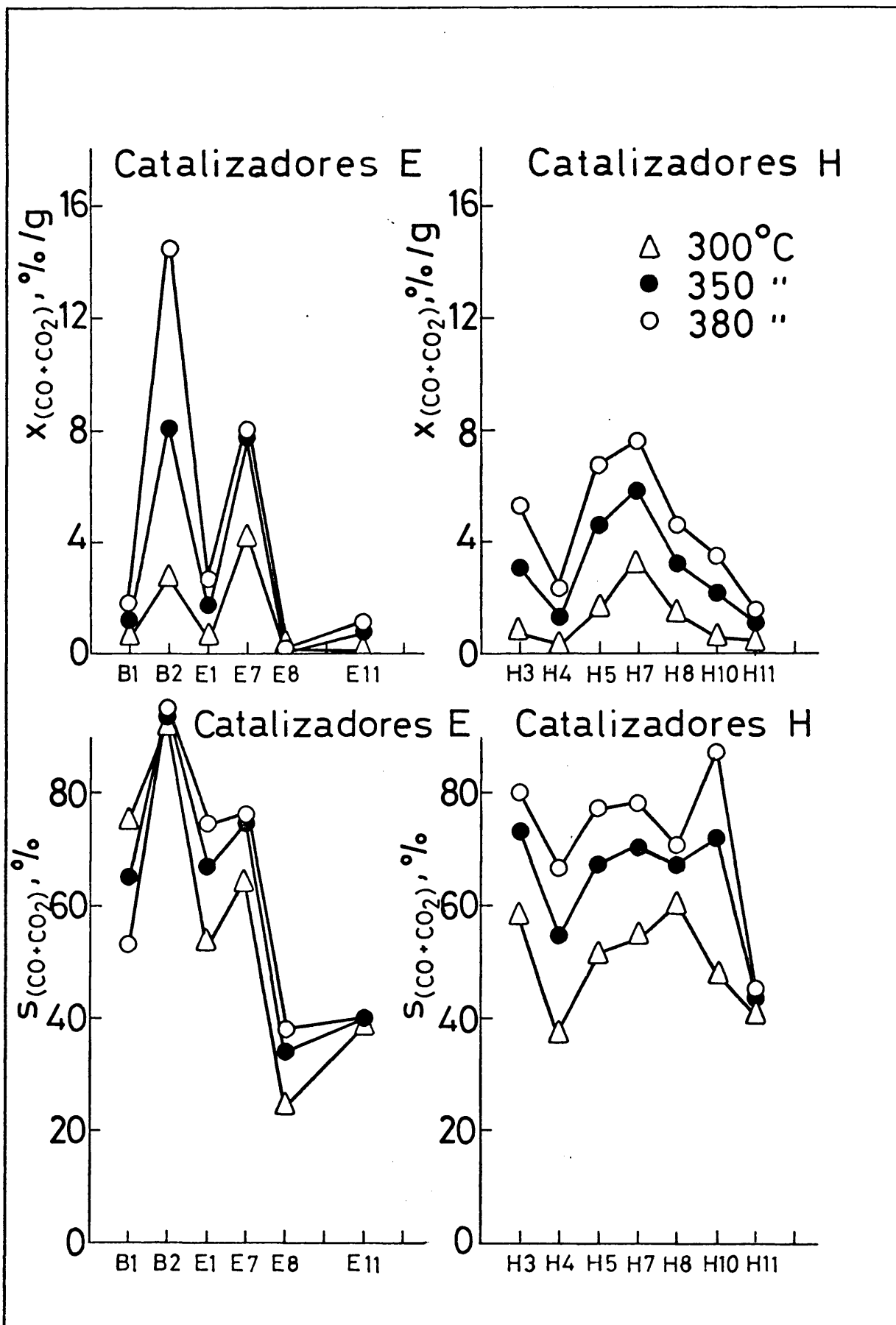


Fig. 17

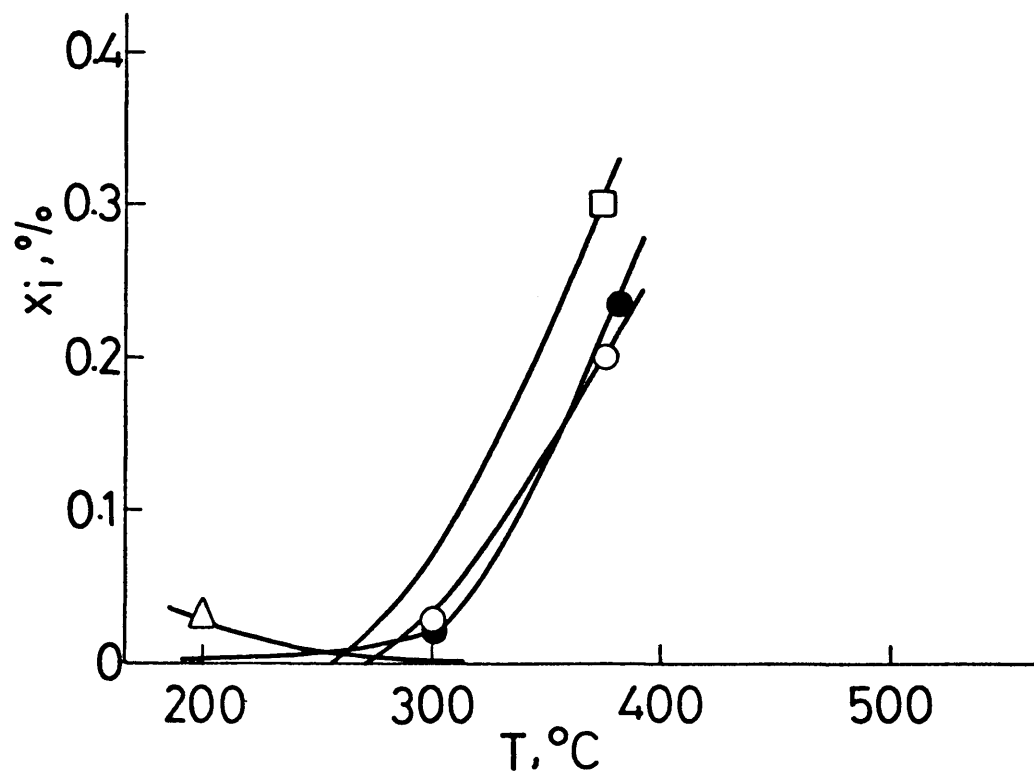
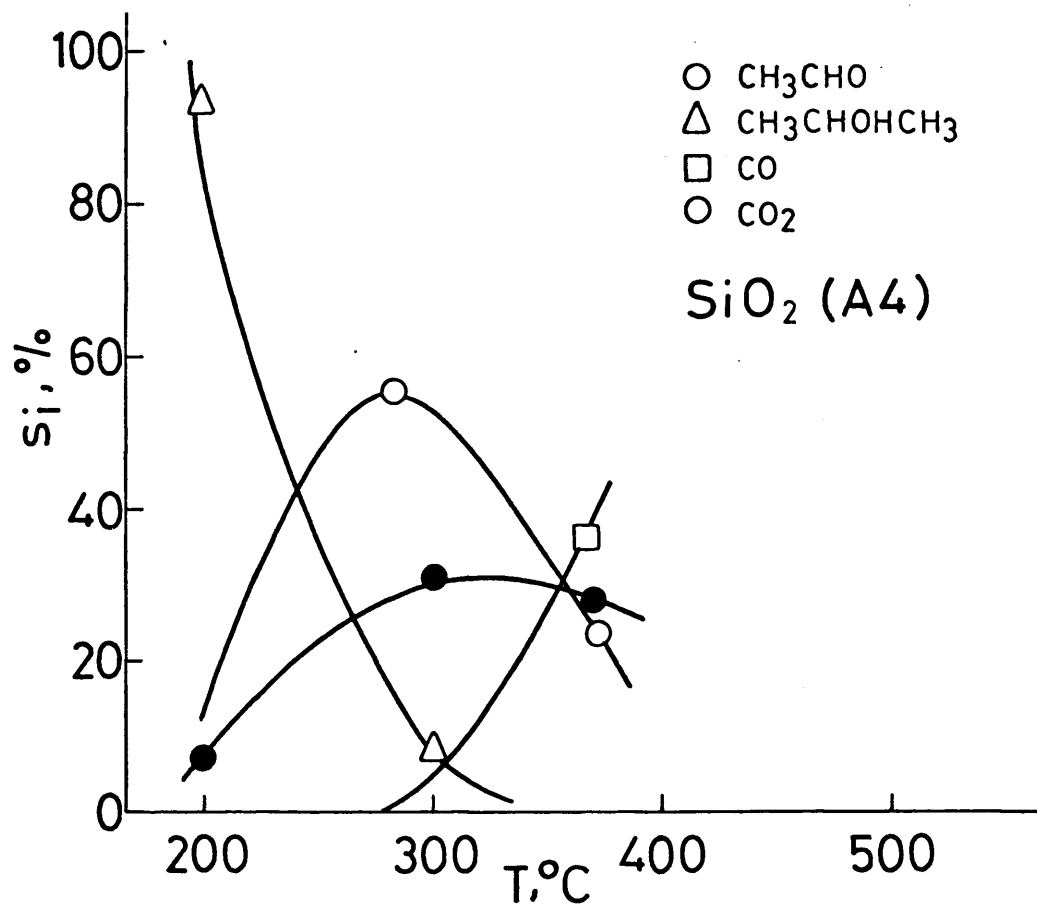


Fig. 18

x_T , x_i y s_i para las tres temperaturas, elegidas como standard.

Los valores experimentales se han expuesto en las Tablas, como sigue: distribución de productos Tablas X y XIII (pág. 70 a 72 y 79 a 81, respectivamente), rendimientos a diferentes productos Tablas XI y XIV (pág. 73 a 75 y 82 a 84) y selectividades en Tablas XII y XV (pág. 76 a 78 y 85 a 87).

La actividad de estos catalizadores depende notablemente de la naturaleza de los mismos, como se ve en la Fig. 19, donde se ha representado la conversión total frente a la composición del catalizador. En general, la conversión total por gramo de catalizador es superior cuando se usan catalizadores de tres componentes. Considerando el nivel de conversión del 6% y la temperatura necesaria para alcanzarlo, se obtiene una secuencia, como en el caso de los catalizadores soportados, sobre α -alúmina, que a continuación se expone.

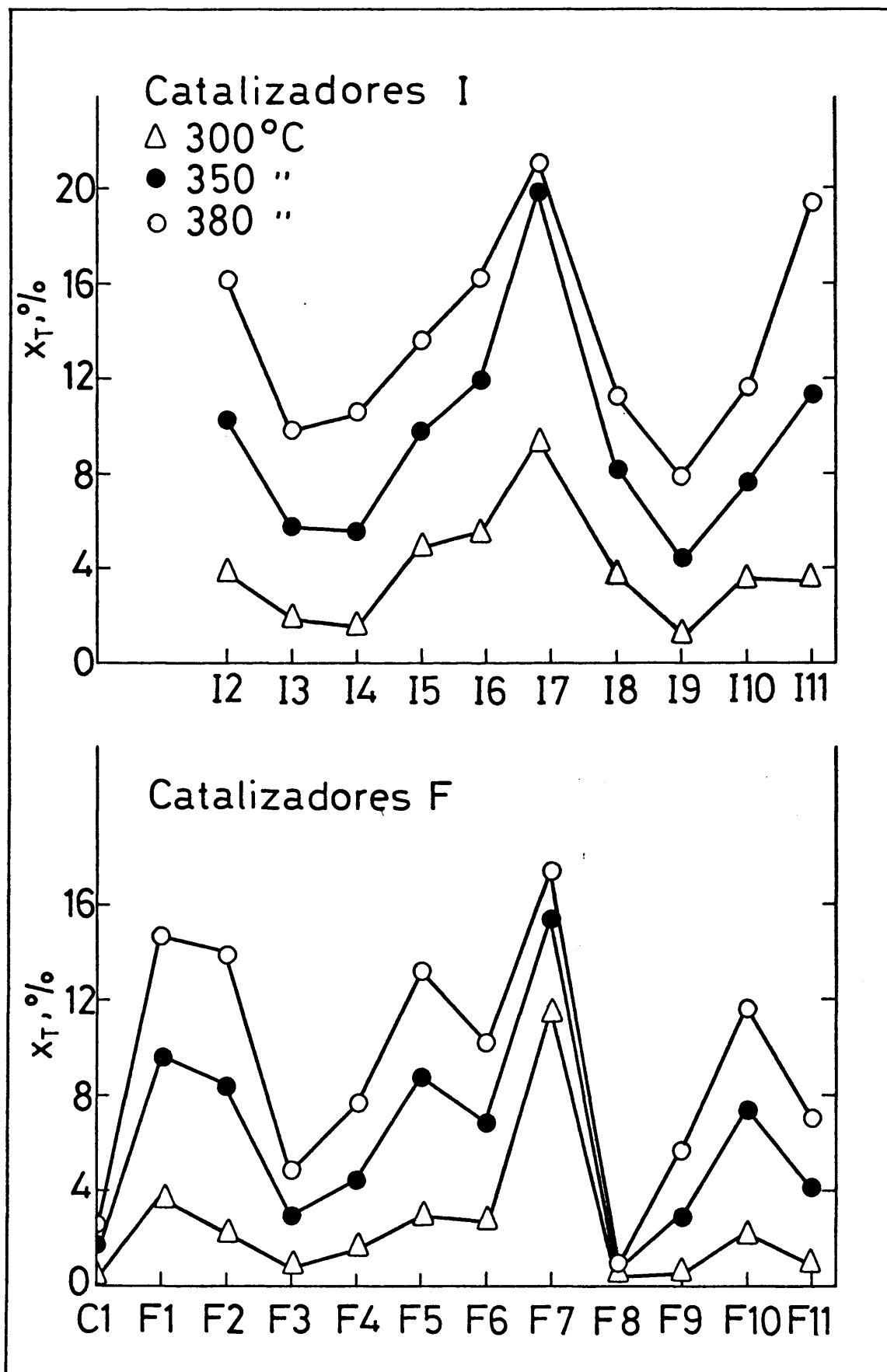


Fig. 19

T A B L A LIV

Catalizador	t_s °C	$\frac{1000}{T_s}$ °K	S_{CH_2CHCHO} †	E_A , Kcal/mol
Serie: $MoO_3 - M_xO_y / SiO_2$				
F 7	246	1,93	1	11
F 5	303	1,74	2	12
F 1	323	1,68	3	17
F 2	335	1,64	4	15
F 10	342	1,63	6	14
F 6	342	1,63	6	14
F 4	367	1,56	14	14
F 11	371	1,55	27	16
F 9	383	1,52	72	27
F 3	399	1,49	5	14
F 8	400	1,48	-	7
Serie: $MoO_3 - Fe_2O_3 - M_xO_y / SiO_2$				
I 7	290	1,78	2	16
I 6	305	1,73	4	13
I 5	313	1,71	2	14
I 11	320	1,69	37	18
I 2	322	1,68	4	15
I 8	328	1,66	4	14
I 10	334	1,65	4	14
I 3	353	1,60	4	12
I 4	354	1,59	14	14
I 9	358	1,58	75	17

El orden relativo de los catalizadores de ambas series es similar al que se obtuvo con los soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aquí también los catalizadores compuestos por tres componentes son más activos que los correspondientes de dos componentes. Al comparar la secuencia de los catalizadores F, con espectros de actividad de óxidos puros (82) y (83) se observan algunos cambios importantes causados por la adición de óxido de molibdeno. En particular, en el caso del óxido de cobalto puro que es muy activo, pierde gran parte de su actividad cuando se le añade óxido de molibdeno; la causa probable es la formación de molibdato de cobalto. Análogo efecto se observa con el óxido de cobre, que como en el cobalto, forma molibdatos, observados por difracción de rayos X. Un efecto contrario se encuentra con el óxido de nio- bio, poco activo, que con óxido de molibdeno forma un cata- lizador muy activo. La secuencia de actividades para los óxidos Mo-Fe, Mo-In, Mo-V, Mo-Bi, Mo-Te y Mo-Sb es la misma que la de óxidos sin Mo.

Tanto en los catalizadores soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como sobre SiO_2 , los que contienen óxidos de estaño son los más activos. El SnO_2 no es particularmente activo para la oxidación de propileno. Recientemente se ha encontra- do (84) que la elevada actividad de los catalizadores que contienen óxidos de molibdeno y estaño, comparada con los componentes individuales, se debe a que se forman soluciones

sólidas entre ambos. Los catalizadores similares, preparados durante este trabajo, probablemente deben su actividad a la misma causa ya que por difracción de rayos X no se encuentran líneas correspondientes al óxido de estaño.

Seguidamente se comentan las actividades de estas series de catalizadores, soportados sobre SiO_2 , respecto a la formación de los productos principales.

Formación de acroleína. En la Fig. 20 se han representado los rendimientos y selectividades a acroleína. Unicamente aquellos catalizadores que contienen telurio y bismuto presentan selectividades elevadas a acroleína; el óxido de hierro incrementa los rendimientos y selectividades, en particular si el catalizador contiene bismuto. Comparando el orden de selectividades de la serie F con la que se encuentra en la bibliografía (85) para óxidos puros, se observa que el óxido de telurio encabeza ambas series siguiéndole los óxidos de cobre e indio.

Si en los dos catalizadores Mo-Te/SiO_2 y Mo-Bi/SiO_2 se les añade Fe_2O_3 como tercer componente, aumentan sus actividades sin que disminuya la selectividad a acroleína. Este efecto se atribuye a los molibdatos que se han identificado por difracción de rayos X. Aunque se pueda formar un compuesto terciario, cuando están presentes los óxidos de Mo-Fe-Bi, que pueda ser la nueva fase activa (85), en el caso de los

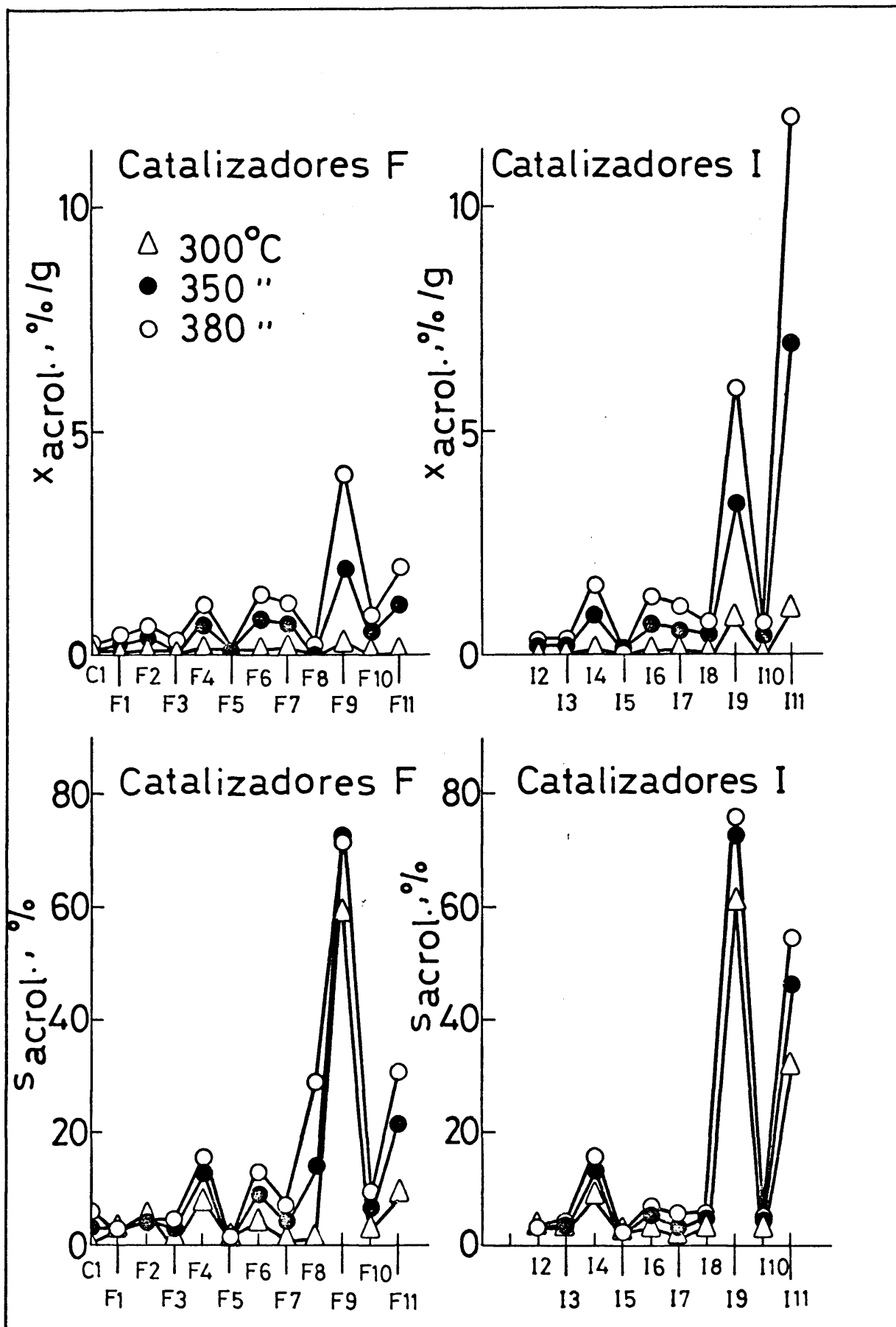


Fig. 20

catalizadores del presente trabajo es difícil admitirlo, dada la dilución de la fase activa sobre el soporte, y porque no ha sido posible detectarlo por difracción de rayos X (sus líneas coinciden prácticamente con los de los molibdatos de hierro y bismuto). En los catalizadores que contienen telurio puede suponerse la formación de una especie Te_2MoO_7 , pero no se ha conseguido detectar.

Formación de acetaldehído. Este producto se forma cualquiera que sea el catalizador usado, pero con baja selectividad. El rendimiento dependerá del tipo de catalizador y puede presentar máximos al aumentar la temperatura de reacción.

Formación de acetona. La acetona se forma preferentemente a temperaturas inferiores a los 300°C , usando cualquier catalizador de la serie F, I (Fig. 21); la selectividad se reduce drásticamente al pasar de 200 a 300°C . Los catalizadores que presentan mayor rendimiento son los que contienen estaño y niobio. En la mayoría de los casos la adición de Fe_2O_3 no incrementa el rendimiento ni la selectividad.

Formación de acético. En la formación de acético hay diferencias notables al usar uno u otro catalizador, aunque la selectividad nunca sobrepasa el 35%, como puede verse en la Fig. 22. Al comparar el efecto de la temperatura de reacción sobre la formación de acetona y ácido acético.

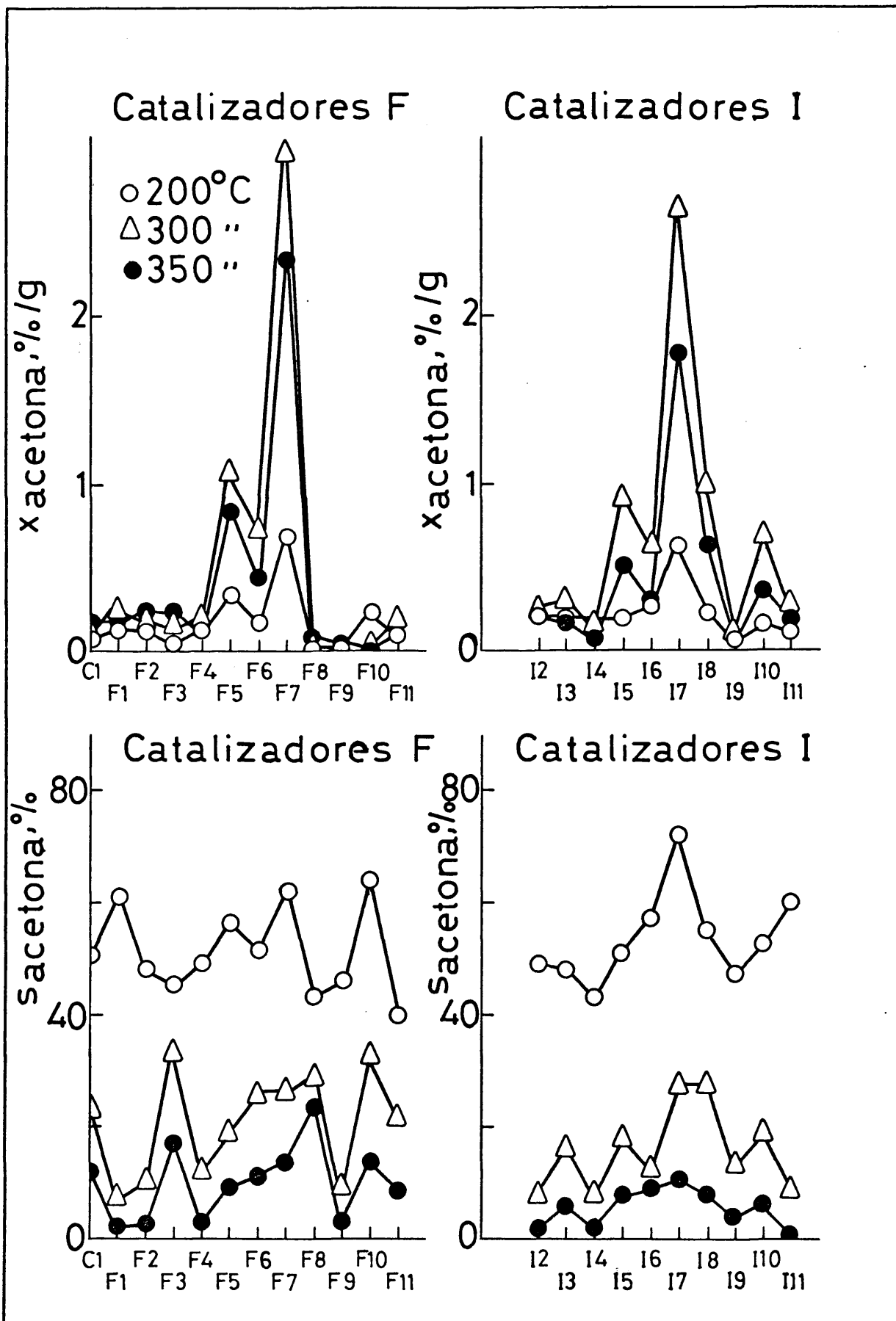


Fig. 21

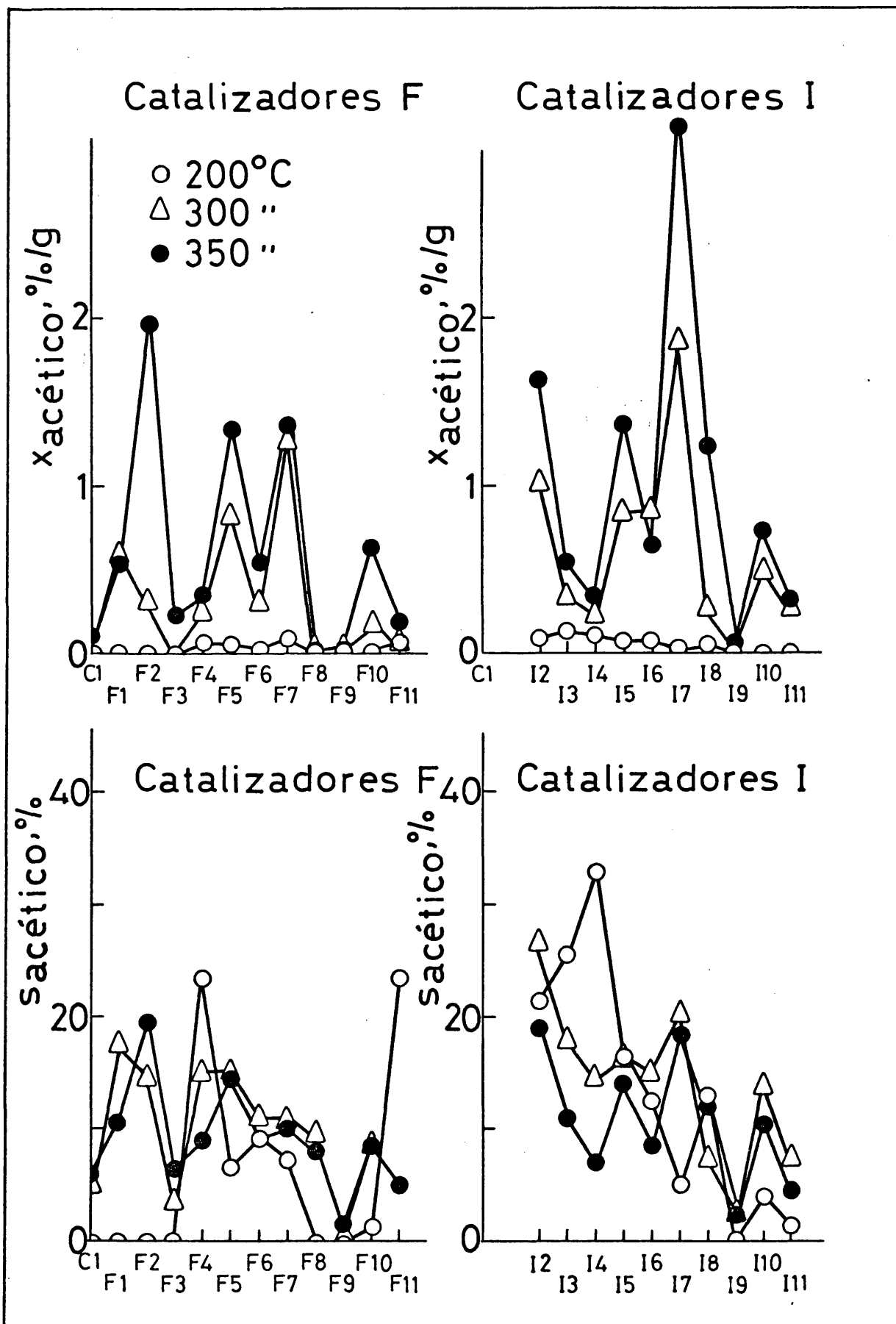


Fig. 22

se observa que, mientras el rendimiento a acetona (salvo escasas excepciones que corresponden a catalizadores menos activos) pasa por un máximo y luego decae, el rendimiento a acético aumenta continuamente con la temperatura de reacción. Por otra parte, los mismos catalizadores que favorecen la formación de acetona también favorecen la de ácido acético, lo cual indica que el acético procede de una oxidación consecutiva de la acetona (60). Una excepción la presentaron los catalizadores que contienen vanadio, los cuales no muestran una especial tendencia en la formación de acetona.

Formación de productos de oxidación total. Las selectividades y rendimientos a óxidos de carbono se han representado en la Fig. 23. Los catalizadores que presentan la menor actividad para la oxidación total son los F 9 e I 9, si se exceptúa el F 8 que es prácticamente inactivo en el intervalo de temperatura estudiado. Por tanto, los que contienen óxido de telurio son los menos activos y selectivos para la formación de CO y CO₂, pues destacan como tales entre los estudiados.

IV.1.5. Catalizadores $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$ y $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$.

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron a cuatro temperaturas, 200, 300, 375 y 425°C, con 2,5 g de catalizador, de tamaño de grano entre 0,84 y 1,19 mm (luz de

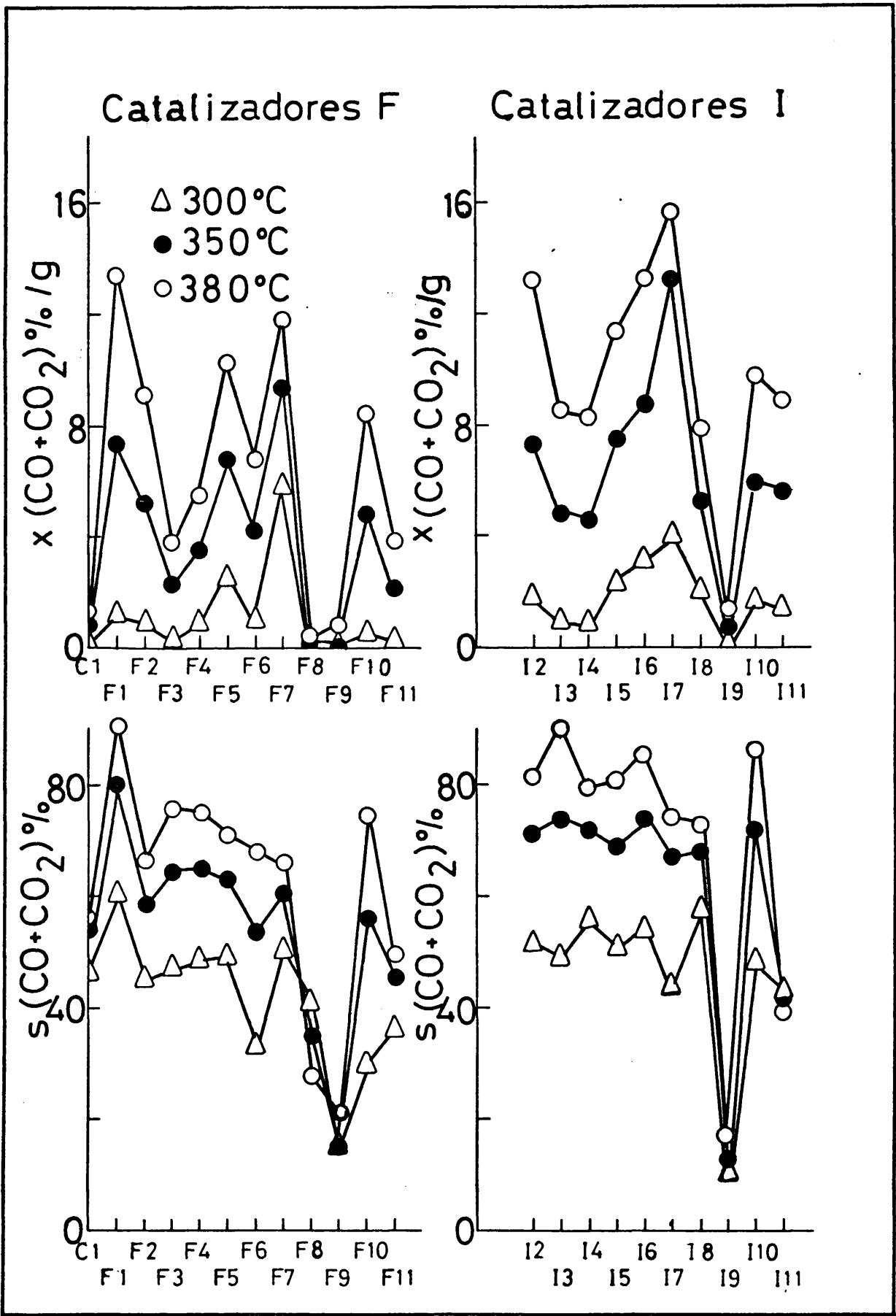


Fig. 23

malla), y con alimentación análoga a la usada con otras series. Los resultados de la serie I.9.n se exponen en las Tablas XVI a XVIII (pág. 88 a 93) y los de la serie L en las Tablas XIX a XXI (pág. 94 a 96).

A bajas temperaturas de reacción, hasta los 300°C , el método de preparación de los catalizadores que contienen teluro, I.9. o el aumento del número de sus componentes no tienen influencia sobre la actividad total ni sobre los rendimientos (Fig. 24), aunque si hay algunas diferencias en las selectividades. Al aumentar la temperatura de reacción algunas catalizadores destacan por su actividad, en particular los I.9.5. y L 1, tanto como en el mayor rendimiento a acroleína como al pequeño rendimiento en productos de oxidación total, como puede verse en la Fig. 25 donde se han representado estos rendimientos para tres niveles de conversión (6, 12 y 18%).

Las selectividades a acroleína, ácido acrílico y $\text{CO} + \text{CO}_2$ se han representado en la Fig. 26. En ambas series se observa que la selectividad a ácido acrílico permanece baja, alrededor del 5%, mientras que la selectividad a óxidos de carbono, es algo mayor y, en general, las diferencias entre distintos catalizadores oscila alrededor de un 10%. La selectividad a acroleína es muy elevada, destacando los catalizadores I.9.1 y L 1, pero teniendo en cuenta los rendimientos a acroleína el catalizador L 1 resulta ser más activo.

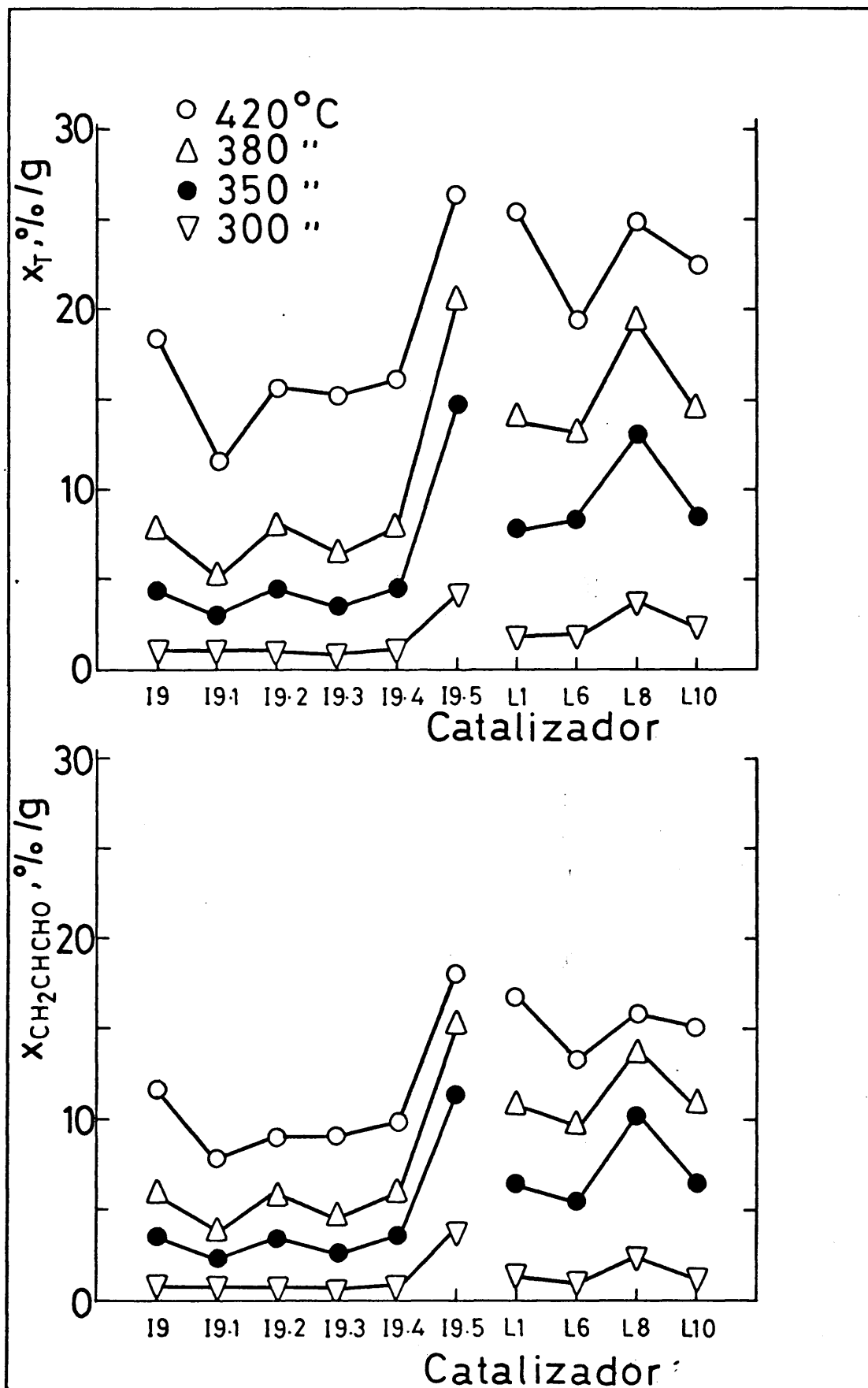


Fig. 24

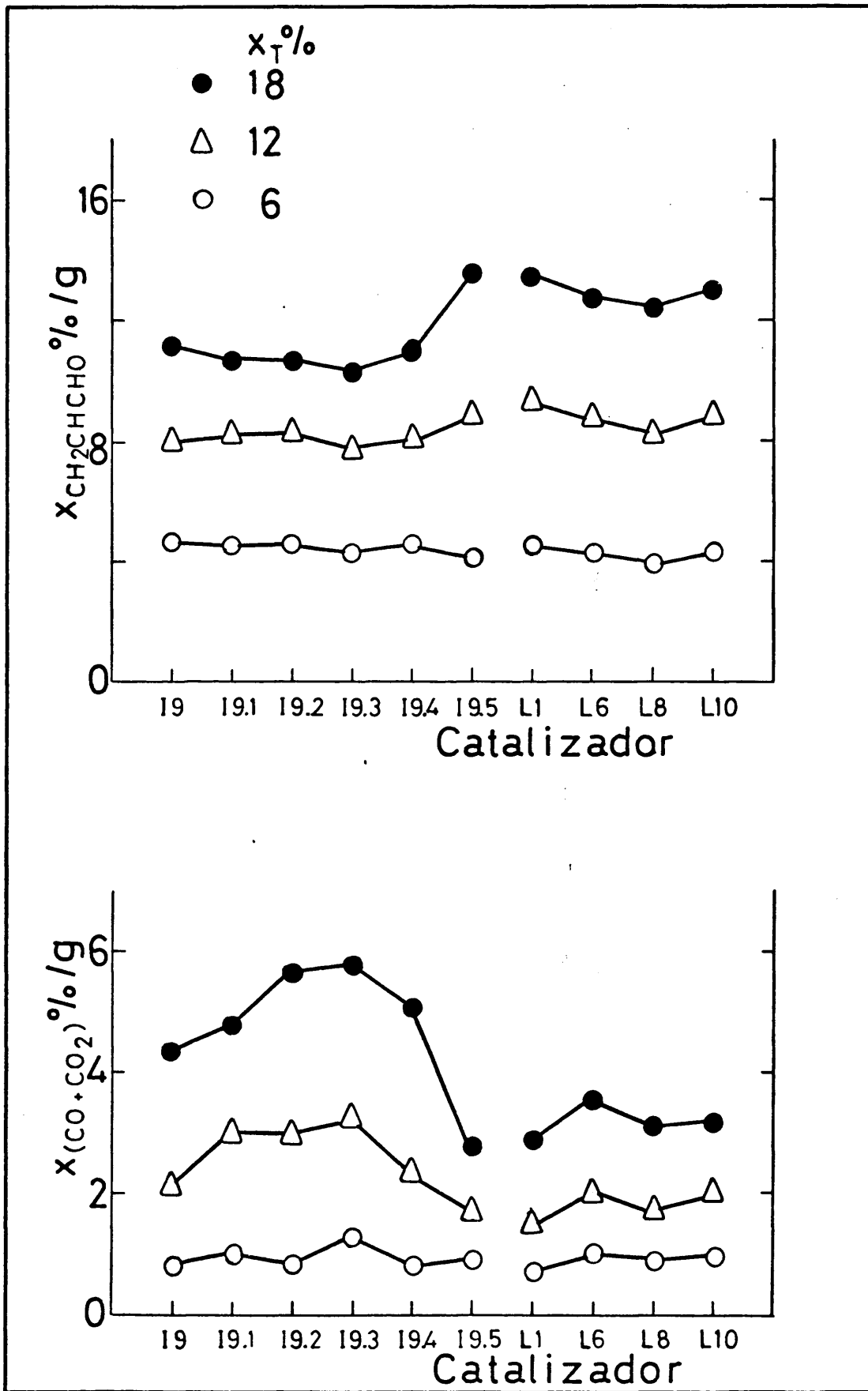


Fig.25

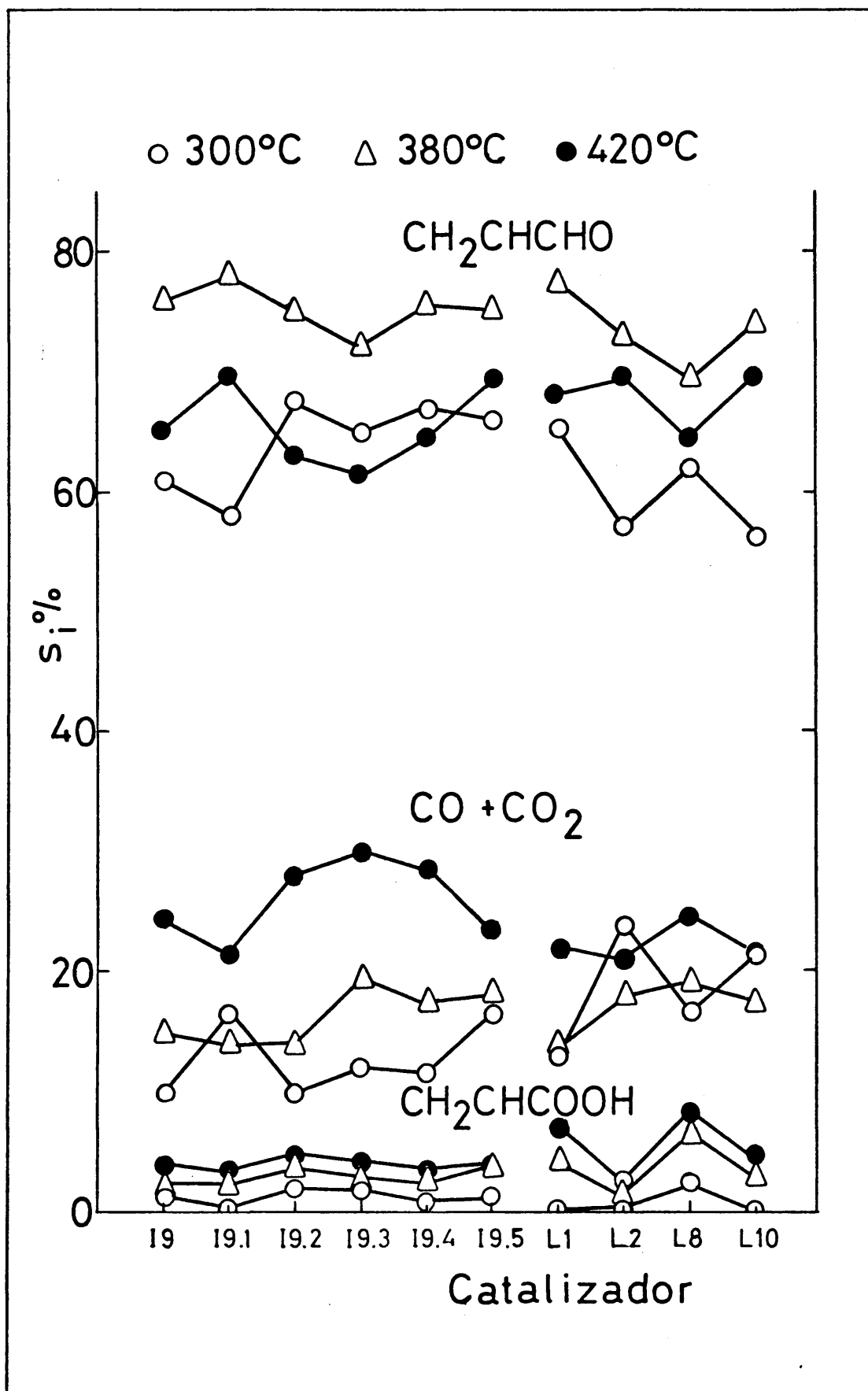


Fig.26

La modificación de la relación Fe/Te, de 1:1 a 1,5:0,5, en átomos de metal, causa una significativa elevación de la actividad, lo que indica que la proporción de Fe_2O_3 en estos sistemas catalíticos tiene una influencia importante.

La adición de un cuarto componente al catalizador I.9.5. causa una ligera disminución de su actividad, pero en cambio mejora la selectividad a acroleína y reduce la selectividad a óxidos de carbono.

Teniendo en cuenta estos resultados se ha elegido el catalizador L.1. para realizar el estudio cinético de la reacción de oxidación parcial de propileno.

IV.1.6. Area específica de los catalizadores.

Examinando las áreas específicas de los catalizadores preparados, Tablas XLVI a XLIX, se observa que la adición del segundo componente el óxido de molibdeno soportado sobre sílice, causa una disminución del área específica. La diferencia entre ambos valores, en algunos casos, es demasiado elevado para atribuirla a un incremento de sustancia depositada.

Un fenómeno similar se ha encontrado cuando la sílice se trata con agua o soluciones acuosas de ácidos y sales a unos 80°C ; se produce una reducción en el área específica de la sílice sin que se altere su volumen de poro (86). El efecto se atribuye al crecimiento de las partículas esféricas de mayor tamaño que forman la sílice a expensas de las partí-

culas más pequeñas, a través de un proceso de disolución y nueva condensación.

Entre los catalizadores preparados para este trabajo, aquellos que contienen V, Sn, Sb, Nd, Te y Bi obtenidos por impregnación de sílice con soluciones salinas acidificadas, son los que tienen áreas específicas apreciablemente menores del resto de catalizadores. La presencia de ácido en la solución parece que ha favorecido el proceso que provoca la reducción del área específica. Esta suposición se confirma cuando se añade el tercer componente, pues el área sufre un cambio muy inferior al sufrido por la presencia del ácido en la solución impregnante.

Algunas irregularidades en este comportamiento pueden atribuirse parcialmente a que el tiempo de contacto del sólido con la solución no fue igual en todas las preparaciones. En los catalizadores soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se han observado tendencias definidas ya sea en función de la cantidad de sustancia depositada o del uso de ácido en las soluciones impregnantes.

IV.1.7. Estudio de los catalizadores por difracción de rayos X.

El examen de los soportes utilizados confirmó que la alúmina utilizada era cristalina y que su espectro era el característico de la α -alúmina, mientras que la sílice no presenta un grado observable de cristalinidad.

Cuando se impregnan estos soportes con una solución de heptamolibdato de amonio y se calcinan a 550°C en corriente de aire, se obtiene molibdita, MoO_3 , y no se detectan otros óxidos de molibdeno ni productos de interacción de molibdita y los soportes. La formación de especies más reducidas está condicionada por la temperatura de calcinación y para el sistema molibdita/ α -alúmina por debajo de los 600°C no se encuentra más que molibdita (87), mientras que a temperaturas más altas pueden formarse óxidos de molibdeno no estequiométricos.

En los diagramas de difracción de rayos X de los catalizadores formados por dos componentes activos depositados, (Tablas XLVI y XLVII) en uno u otro soporte, no se observan diferencias importantes, lo que parece indicar que no hay efectos de inhibición o promoción en la formación de nuevas especies. La líneas de los espectros se obtienen más nítidas con catalizadores soportados sobre α -alúmina, aunque el espectro del soporte dificulta la identificación de fases presentes.

En los catalizadores que contienen Fe, Co, Cu, In, Bi y Nd se encuentra la formación de correspondientes molibdatos, mientras que, en los que contienen V, Sn, Sb, Te (y Nd sobre sílice) sólo se observan las líneas características de molibdita. El que no se detecten las líneas del segundo componente puede deberse a una interferencia de sus líneas con las de molibdita o α -alúmina, o que el espectro sea muy reducido debido a la baja concentración del segundo componente (la relación es $\text{Mo/Metal} = 4:1$); esta puede ser menor si parte del segundo

componente ha reaccionado dando molibdatos o soluciones sólidas con la molibdita. La ausencia del espectro del segundo componente puede deberse también, a una cristalización defectuosa durante la activación del catalizador.

En el sistema formado por óxidos de molibdeno y telurio, es muy probable la existencia del compuesto Te_2MoO_7 , que funde como especie de carácter vítreo, caracterizada por un espectro de rayos X consistente en una banda ancha centrada a un $d = 3,33 \text{ \AA}$ (89) y que se confunde con la banda de sílice.

Los estudios realizados con el sistema $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, indican que es posible formación de compuestos V_2MoO_8 . Sin embargo, para mezclas de estos óxidos, en proporción similar a la usada en este trabajo, hay referencias que solo indican la presencia de molibdita (90) y en otras la presencia de molibdita y V_2MoO_8 (91). La dilución causada por el soporte en los catalizadores preparados, hace muy difícil observar esta última fase.

La introducción de óxido de hierro en los catalizadores del tipo $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y/\text{soporte}$, produce una drástica atenuación en las líneas de difracción, dificultando la interpretación de los espectros. La existencia de algunas de las fases indicadas en las Tablas XLVIII y XLIX, no es del todo segura, ya que su identificación se ha basado en unas pocas líneas principales; por ello se señalan con un signo de interrogación.

Es característico de todos los catalizadores constituidos por tres componentes, siendo uno de ellos el óxido de

T A B L A XLVI

Serie $\text{MoO}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2$

Catalizador		Area específica m^2/g	Fases detectadas por rayos X
Denomi- nación	Composi- ción		
C 1	Mo	92,0	MoO_3
F 1	Mo-Fe	80,2	$\text{MoO}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3, \text{Fe}_2\text{O}_3(?)$
F 2	Mo-V	59,9	MoO_3
F 3	Mo-Co	75,1	$\text{MoO}_3, \text{CoMoO}_4$
F 4	Mo-Cu	80,2	$\text{MoO}_3, \text{CuMoO}_4$
F 5	Mo-Nb	74,8	$\text{MoO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5$
F 6	Mo-In	63,9	$\text{MoO}_3, \text{In}_2(\text{MoO}_4)_3, \text{In}_2\text{O}_3$
F 7	Mo-Sn	74,2	MoO_3
F 8	Mo-Sb	65,6	MoO_3
F 9	Mo-Te	37,4	MoO_3
F 10	Mo-Nd	62,2	MoO_3
F 11	Mo-Bi	71,3	$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3, \text{Bi}_2\text{MoO}_6, \text{MoO}_3$

T A B L A XLVII

Serie $\text{MoO}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizador		Area específica m^2/g	Fases detectadas por rayos X
Denomi- nación	Composi- ción		
B 1	Mo	4,1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$
E 1	Mo-Fe	3,3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
E 2	Mo-Co	3,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{CoMoO}_4$
E 4	Mo-Cu	2,0	----
E 5	Mo-Nb	4,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5$
E 7	Mo-Sn	8,5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$
E 8	Mo-Sb	4,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$
E 10	Mo-Nd	2,7	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3, \beta\text{-Nd}_2\text{O}_3(?)$
E 11	Mo-Bi	2,2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3, \text{Bi}_2\text{MoO}_6, \text{MoO}_3$

T A B L A XLVIII

Serie $\text{MoO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2$

Catalizador		Area específica m^2/g	Fases detectadas por rayos X
Denomi- nación	Composi- ción		
I 2	Mo-Fe-V	58,3	MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{V}_2\text{MoO}_8(?)$
I 3	Mo-Fe-Co	77,3	MoO_3 , CoMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
I 4	Mo-Fe-Cu	76,4	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, CuMoO_4 , MoO_3
I 5	Mo-Fe-Nb	70,7	MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5(?)$
I 6	Mo-Fe-In	72,6	MoO_3 , $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3(?)$
I 7	Mo-Fe-Sn	73,8	MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
I 8	Mo-Fe-Sb	69,7	MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3(?)$, $\text{Fe}_2\text{SbO}_7(?)$
I 9	Mo-Fe-Te	50,3	MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
I 10	Mo-Fe-Nd	69,2	MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3(?)$
I 11	Mo-Fe-Bi	62,1	MoO_3 , $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

T A B L A XLIX

Serie $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizador		Area específica m^2/g	Fases detectadas por rayos X
Denomi- nación	Composi- ción		
H 3	Mo-Fe-Co	3,8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MoO_3 , CoMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
H 4	Mo-Fe-Cu	3,3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3
H 5	Mo-Fe-Nb	3,5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5(?)$
H 7	Mo-Fe-Sn	7,6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
H 8	Mo-Fe-Sb	9,3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MoO_3
H 10	Mo-Fe-Nd	4,2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MoO_3
H 11	Mo-Fe-Bi	4,9	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MoO_3 , $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3(?)$

hierro, que se obtienen espectros de molibdita y molibdato de hierro. Si además de estos, se forman otros molibdatos, su proporción relativa estará condicionada por sus reactividades en estado sólido. Así, de acuerdo con Trifiró, (68), a 450°C los molibdatos de bismuto, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (β) y Bi_2MoO_6 (γ) en presencia de molibdita pueden reaccionar y transformarse en $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ (α), y el molibdato de hierro, por su parte, puede reaccionar con el óxido de bismuto, Bi_2O_3 , para formar también el $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Estos procesos podrían explicar la existencia de los fases encontrados en los catalizadores que contienen Mo-Bi y Mo-Fe-Bi.

IV.1.8. Estudio de los catalizadores por microscopía electrónica.

Se hicieron, en primer lugar, unas micrografías de los catalizadores $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /soporte de α - y γ - Al_2O_3 . Las muestras de α - Al_2O_3 , con la relación Mo/Fe=0,6:1, que no presentan más que gránulos muy pequeños, difiere sensiblemente de la α - Al_2O_3 con Mo/Fe = 4:1. La molibdita que se ve, tiene dimensiones de cristal pequeñas, siendo el cristal más grande que se aprecia de unos 10.000 Å; por otra parte existen cristales filamentosos, probablemente de molibdato de hierro, dispersos por toda la zona fotografiada (los de molibdita se localizaron solo en determinados lugares).

La muestra de $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre γ -alúmina difiere de la de α - Al_2O_3 : las partículas sobre la superficie son mucho

más móviles, son malas conductoras y se cargan; no se ve el MoO_3 ni, eventualmente, el MoO_2 ; en los bordes se encuentran unas aglomeraciones, probablemente de molibdato; la de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ parece amorfa, mientras que la de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aparentemente es microcristalina. La distribución de las partículas sobre ambas alúminas parece ser la misma.

Para estudiar con cierto detalle la superficie del catalizador L.1., se han obtenido micrografías de todos los componentes, y siguiendo la formación de la composición del catalizador. En primer lugar, se ha observado la sílice sola, usada como soporte. Se ve que es amorfa con algunas partículas sobre la superficie, probablemente, provenientes de alguna contaminación.

El óxido de molibdeno, MoO_3 , puro, presenta unos cristales ortorómbicos perfectos de unos 10.000 a 54.000 Å. No son buenos conductores, se cargan y cambian de campo.

El óxido de hierro puro se encuentra parcialmente con aspecto amorfo -en forma hidratada- y en cristales trigonales. El conjunto de la muestra es muy homogéneo. Si la forma hidratada es la amorfa, será así como debe encontrarse sobre el SiO_2 .

El óxido de telurio puro, aunque en algunas partes presenta cierto amorfismo, se encuentra en forma de cristales tetrahédricos, de simetría definida y dimensiones uniformes. La forma más marcada es el octaedro.

El óxido de cobalto puro, en apariencia hidratado, presenta aglomerados cristalinos de pequeño tamaño, buenos conductores y de sistema cúbico.

El catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, no soportado, muestra dos tipos compuestos: uno cristalino de molibdato de hierro, constituyendo placas, y el otro, el óxido férrico amorfo en pequeñas cantidades sobre las placas. Ampliando la micrografía se ve claramente que estos gránulos son amorfos y con una disposición de granos como en el Fe_2O_3 puro; el aspecto no varía ni con ampliaciones del campo de 80.000. No se encuentra ninguna aguja de MoO_3 , por lo que puede deducirse que todo el molibdeno está en forma de molibdato.

El óxido de molibdeno depositado sobre sílice muestra el fondo amorfo de sílice y solo en lugares fijos de ésta, como poros, grietas o bordes se aprecian depósitos de cristales de MoO_3 , que en la mayoría de los casos han exacerbado su dimensión mayor, tomando el aspecto de agujas. Es posible pensar que la sílice influye de cierto modo en la forma de cristalización, ya que debido al método de preparación, todo el molibdeno debe estar en forma de óxido. Las agujas son ligeramente más conductoras que los cristales. Un examen más detenido de los cristales permite distinguir dos tipos de cristalización, una ortorómbica y otra monoclinica. Ahora bien, en este último sistema cristaliza el MoO_2 , de color gris-plomo y que da la coloración a la muestra (el MoO_3 es blanco-amarillento). Pero la difracción de rayos X no reve-

l6 la presencia del MoO_2 . Es dif6cil decidir si los cristales son ortor6mbicos con caras preferentemente desarrollados por la acci6n de SiO_2 o son realmente monocl6nicos. Al desgasificar la muestra a 140°C , se vuelve azulada y ello pudiera indicar la presencia de azules de molibdeno amorfos de composici6n aproximada de $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Todo ello parece indicar que no hay formaci6n de especies entre el SiO_2 y MoO_3 , sino que existe toda una serie de distintos 6xidos que, teniendo en cuenta la coloraci6n de las muestras antes y despu6s de desgasificar, van de un MoO_3 a azules de molibdeno y MoO_2 .

Examinadas las muestras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ se observan grandes agrupamientos en lugares determinados de la superficie. El aspecto de las part6culas muy m6viles indica un cierto grado de hidrataci6n.

Las muestras de 6xido de telurio sobre SiO_2 presenten aglomeraciones de formaci6n vagamente octa6drica, pero sin que se pueda afirmar alguna interacci6n entre el TeO_2 y la superficie de SiO_2 .

El catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ muestra cristales del tipo aguja de MoO_3 , peque1os gr6nulos de Fe_2O_3 y placas hexagonales de, probablemente, molibdato. Conviene indicar que el Fe_2O_3 difiere algo del puro, lo cual pudiera indicar alguna influencia del soporte.

En la micrograf6as del catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ se encuentran los cristales monocl6nicos como en la $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Aqu6 tambi6n cabe dudar si son realmente cristales de MoO_2 o

son cristales de MoO_3 en los que, por influencia del soporte, se han desarrollado preferentemente algunas caras. El TeO_2 como tal no se encuentra, ni tampoco se ha podido encontrar el molibdato de telurio amorfo tipo vidrio, Te_2MoO_7 .

El catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$ muestra tres tipos de estructuras: agujas, placas y gránulos poco conductores. Dado el color de la muestra parece que no hay azules de molibdeno y que solo cristales se acumulan en las mismas zonas.

Todas las muestras del catalizador $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-CoO}/\text{SiO}_2$ presentan una característica común: microcristalitos que cubren toda la superficie y muy conductores. Se observan agujas de MoO_3 , placas de molibdato, partículas de óxido de hierro, algún compuesto de telurio y óxido de cobalto en forma de pequeñas partículas.

IV.1.9. Estudio de los catalizadores por espectroscopía I.R.

Por espectroscopía infrarroja se ha estudiado el estado del propileno adsorbido sobre una serie de catalizadores con el objeto de obtener alguna información sobre la naturaleza de la especie adsorbida y los posibles intermediarios superficiales. Los sólidos estudiados fueron, sílice (soporte), MoO_3 , TeO_2 , $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$, todos ellos soportados sobre sílice.

En el espectro infrarrojo del propileno adsorbido sobre estos sólidos hay cinco regiones de interés: 3800-3700,

3050-2940, 1700-1600, 1470-1350 y 1000-900 cm^{-1} . La primera corresponde a vibraciones de tensión de los grupos silanol del soporte, la segunda (con cinco bandas) a vibraciones de tensión de los grupos C-H del hidrocarburo, la tercera a las de tensión del enlace olefínico, la cuarta a las de deformación del enlace C-H y la última corresponde a la región de vibraciones atómicas de la red cristalina. La quinta región es interesante en cuanto que puede dar información sobre la influencia del propileno adsorbido en las vibraciones de la unión M=O, que tiene un papel importante en las reacciones de oxidación (56).

En la preparación de las muestras de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ fue preciso realizar la desgasificación suavemente para no reducir el Mo^{6+} . En estas condiciones la banda de los grupos silanol queda muy ancha por la presencia del agua y puentes hidrógeno entre OH cercanos. Las bandas en la región de 3050-2940 cm^{-1} no experimentan cambios detectables y, por otra parte, por debajo de 1200 cm^{-1} la transmitancia a través del sólido fue muy reducida. Por ello se ha estudiado con preferencia las otras dos regiones: 1700-1600 y 1470-1350 cm^{-1} . A continuación se exponen los resultados obtenidos con cada uno de los sólidos.

Soporte sílice. En la Fig. 27 se dan los espectros para sílice desgasificado a distintas temperaturas: ambiente, 200, 400 y 550°C. Como se mencionó anteriormente la banda entre 3750 y 3000 cm^{-1} resulta muy ancha a bajas temperaturas

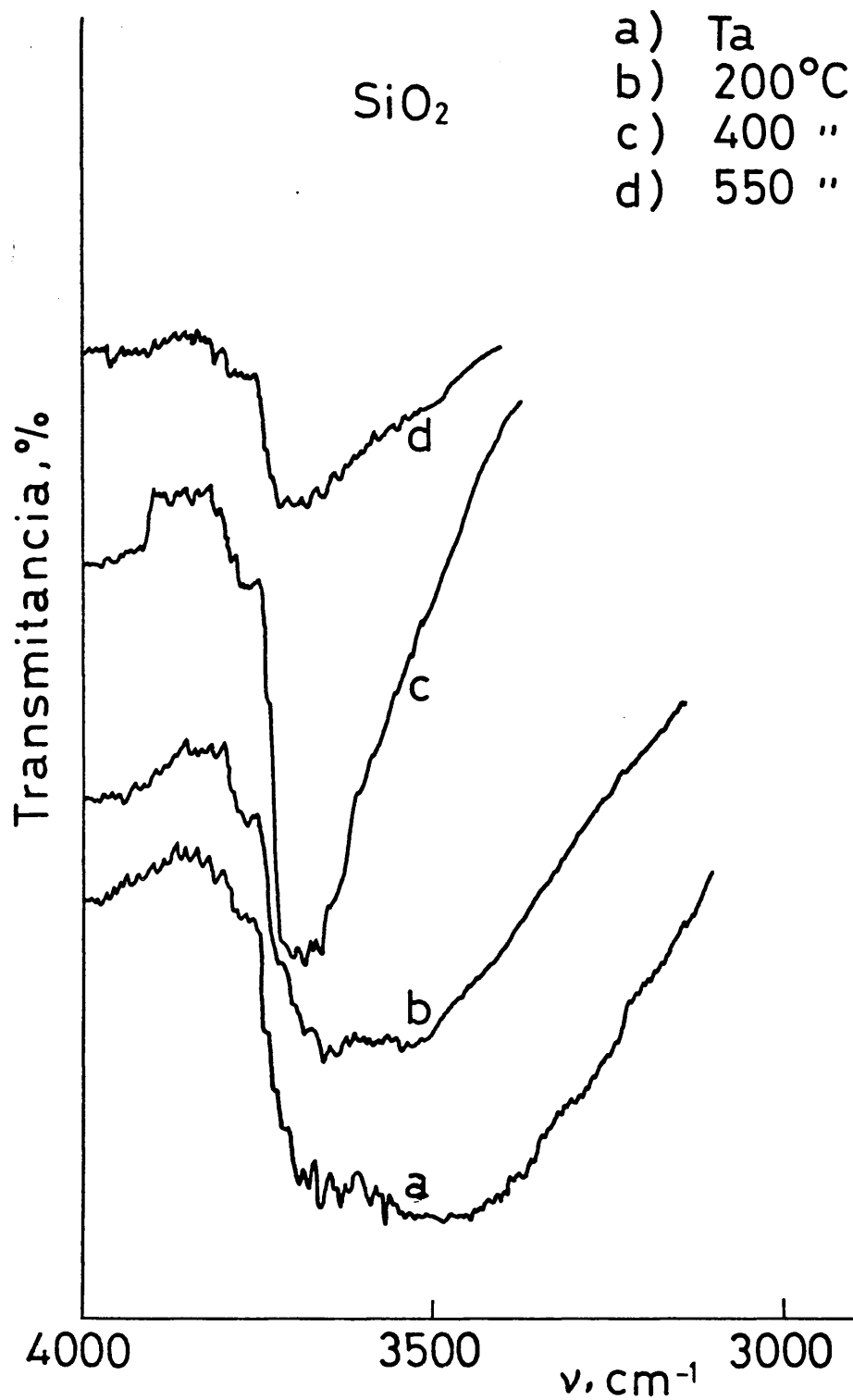


Fig.27

de desgasificación debido a la presencia del agua. Al aumentar la temperatura de desgasificación, esta banda se hace más fina, hasta llegar a una más definida a 3747 cm^{-1} con otras dos laterales solapadas a 3726 y 3715 cm^{-1} (espectros c y d). La banda a 3747 cm^{-1} corresponde a grupos aislados de silanol Si-OH; las otras dos se atribuyen a grupos silanol pero con interacciones laterales entre sí, cuando la concentración superficial es significativa (92). Durante la adsorción de propileno no se observó cambio alguno de estas bandas.

MoO₃/SiO₂. En la Fig. 28 se reproducen los espectros obtenidos. El espectro a se ha obtenido sobre la muestra tratada a 250°C en vacío, después de oxidarla a temperatura elevada, y el b una vez adsorbido el propileno a la presión de 60 Torr y temperatura ambiente durante 30 minutos, el c desgasificado a la misma temperatura durante una hora y a vacío de 10^{-2} Torr. El espectro d corresponde a la fase gaseosa.

Al poner en contacto la muestra con el propileno se obtienen las siguientes bandas: 1402, 1440, 1468, 1635, 1660 cm^{-1} , todos ellos tienen un valor ligeramente inferior a los correspondientes del propileno gas; las diferencias son pequeñas, 4 a 6 cm^{-1} , y solamente se pueden atribuir a un relajamiento de los enlaces C-H y C=C. La conservación prácticamente cuantitativa de la energía de vibración de la fase adsorbida indica que la interacción con la superficie es muy débil; y ello se confirma con la facilidad con la que se desorben estas especies de la superficie.

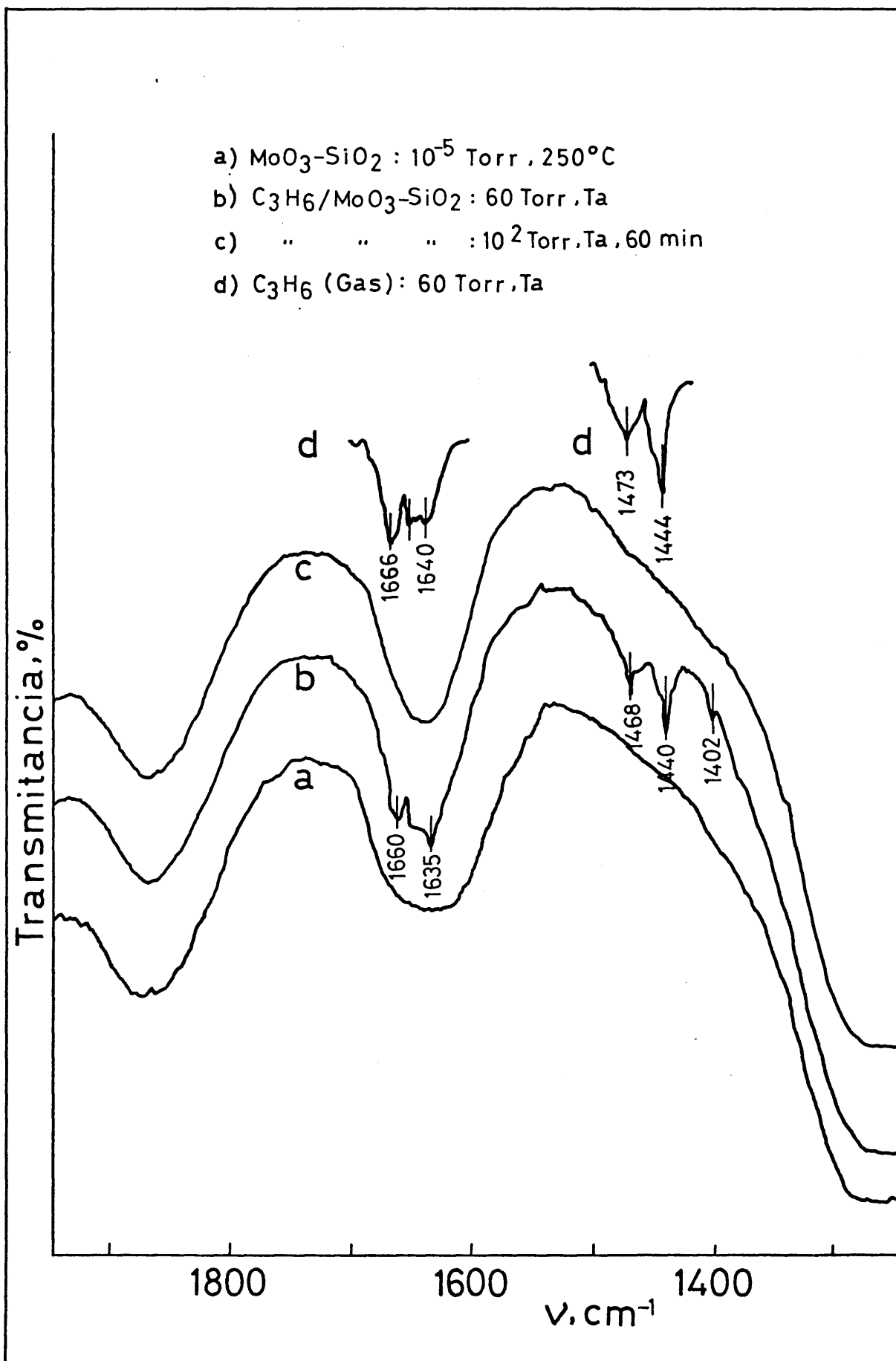


Fig.28

MoO₃-Fe₂O₃/SiO₂. Al adsorber el propileno sobre este catalizador se encuentran las siguientes bandas: 1385, 1440, 1465, 1635 y 1662 cm⁻¹ (Figura 29). Todos ellos presentan una mayor intensidad que en el sistema anterior, MoO₃/SiO₂, y frecuencias prácticamente coincidentes excepto la banda 1385 cm⁻¹, que se ha desplazado 17 cm⁻¹ hacia las energías más bajas (espectro a). Los espectros b y c se han obtenido sobre muestras desgasificadas a temperatura ambiente y 200°C, respectivamente. Como se ven han desaparecido las cinco bandas mencionadas, reflejando nuevamente la débil interacción con la superficie,

El desplazamiento de 17 cm⁻¹ de la banda 1385 cm⁻¹, con respecto a la misma observada en el MoO₃/SiO₂ (1402 cm⁻¹) se asigna a una vibración de deformación del enlace C-H con una interacción más fuerte con el oxígeno superficial, probablemente del Fe₂O₃.

MoO₃-Fe₂O₃-TeO₂/SiO₂. Los espectros de propileno y acroleína obtenidos en este caso se ven en las Fig. 30 y 31, respectivamente. En el espectro a, que resulta después de adsorción propileno a temperaturas ambiente, aparecen las bandas: 1385, 1440, 1468, 1633 y 1660 cm⁻¹. La acroleína, en las mismas condiciones da las bandas: 1362, 1410, 1428, 1710 y 1729 cm⁻¹ (Fig. 31, espectro a). Se realizó la adsorción a 200°C, espectros b de la Fig. 30 y 31; condensando seguidamente la fase gaseosa en nitrógeno líquido durante una hora se obtienen los espectros c, y, finalmente, bombeando la fase

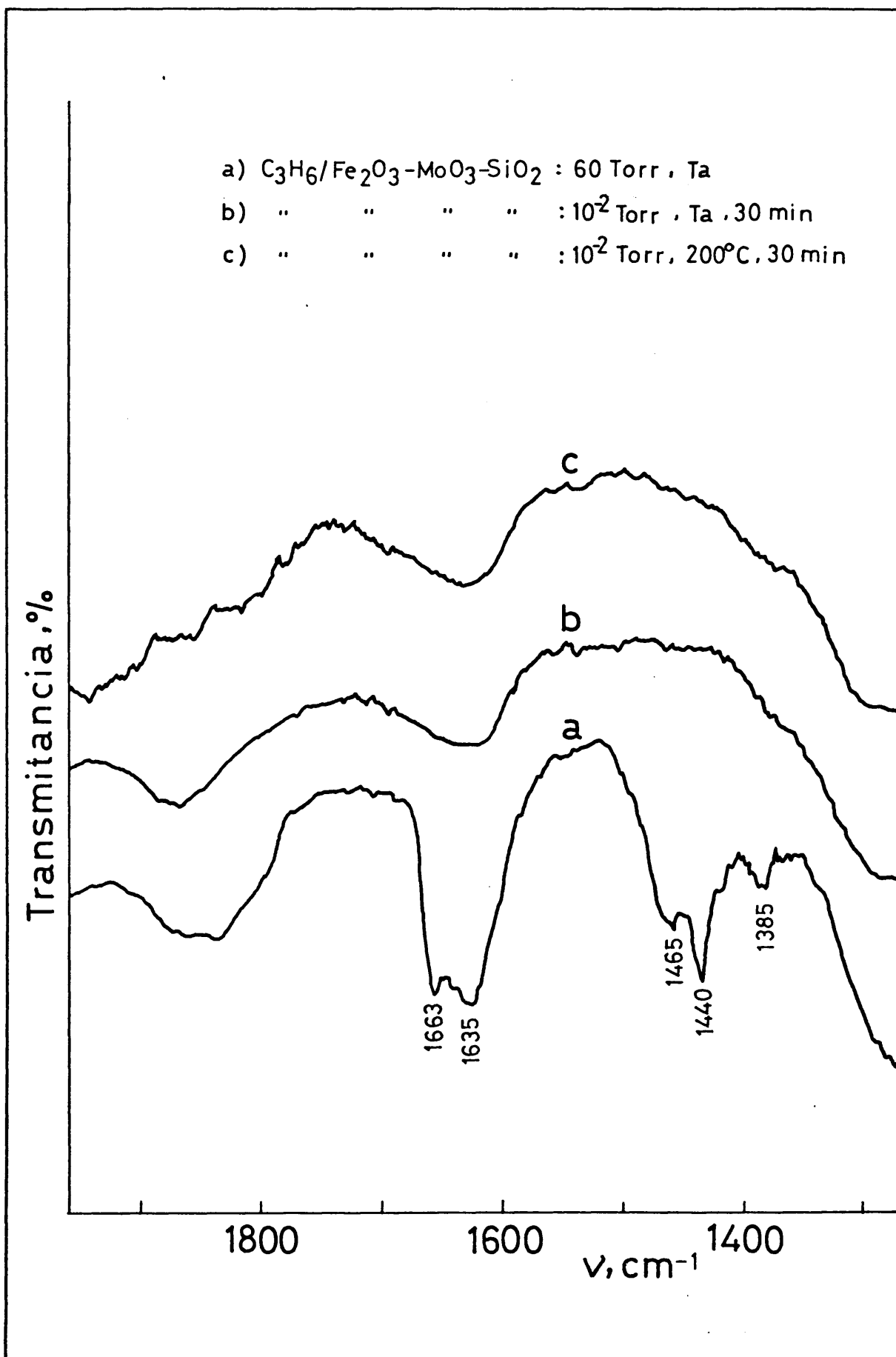


Fig.29

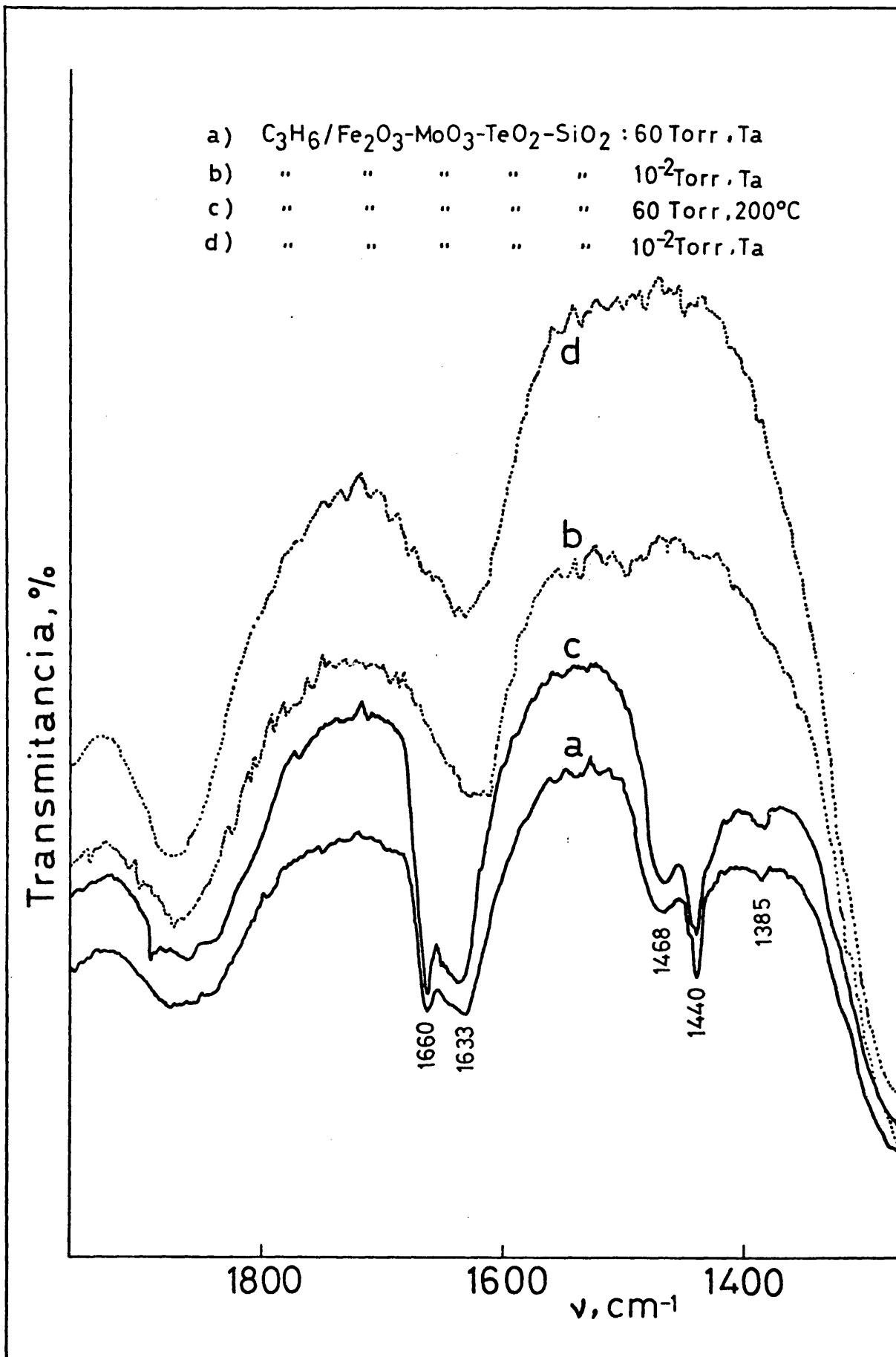


Fig.30

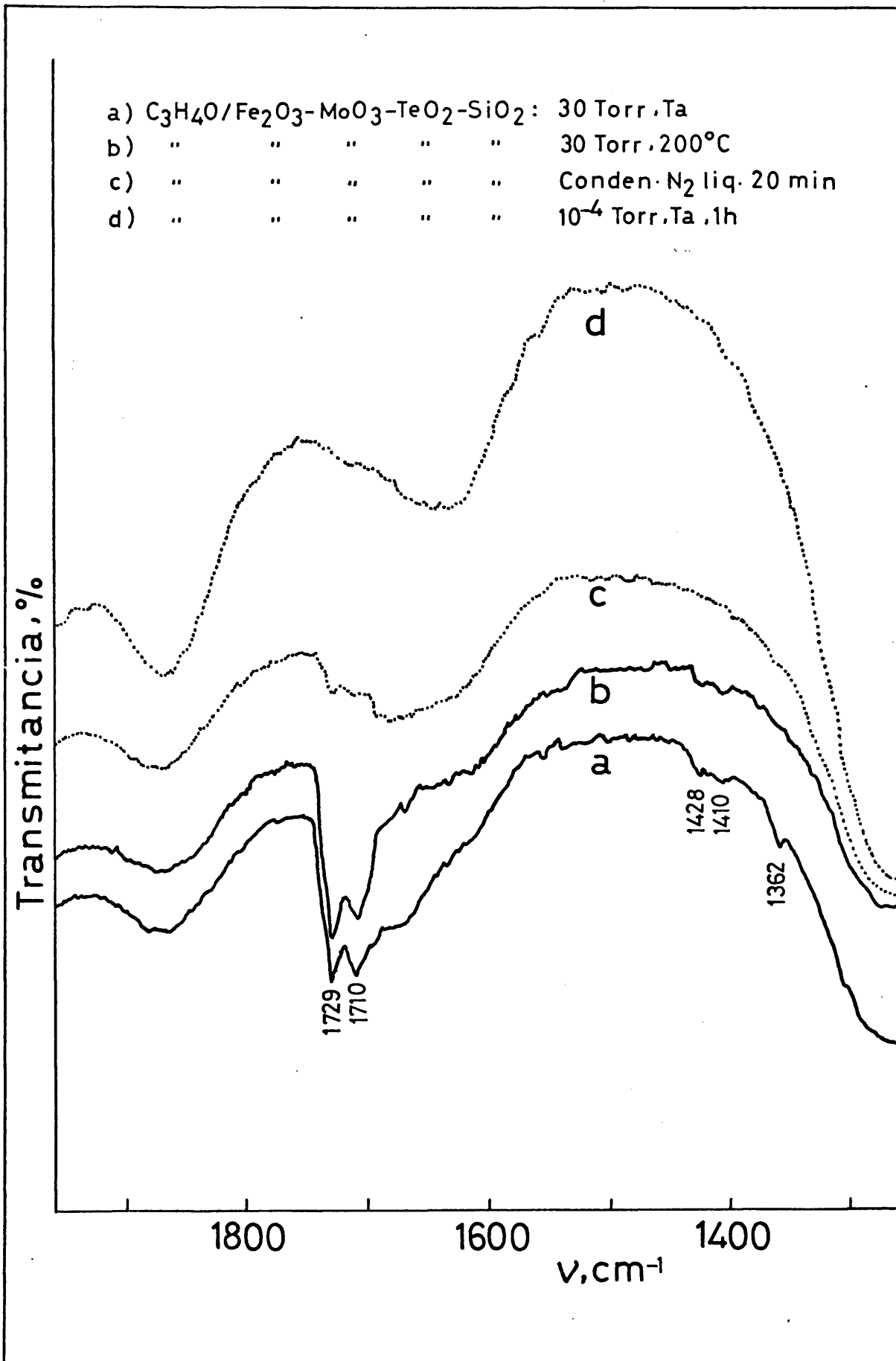


Fig.31

gaseosa durante una hora, a temperatura ambiente y un vacío residual de 10^{-2} a 10^{-4} Torr, se registraron los espectros d.

El espectro de adsorción de propileno da bandas prácticamente coincidentes con las encontradas con el sistema Mo-Fe/SiO₂. En ninguno de ellos puede afirmarse la formación de un tipo π alílico entre el propileno y la superficie ya que el pequeño desplazamiento de unos 5 cm^{-1} en la banda C=C no parece suficiente razón. Para el sistema, por ejemplo, propileno/ZnO el desplazamiento de dicha banda es de 107 cm^{-1} (47).

En el caso de acroleína se observa una separación marcada en las bandas $1630 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ y $1440 - 1463 \text{ cm}^{-1}$, encontradas en el propileno, con un desplazamiento de las primeras hacia frecuencias más elevadas y en las segundas hacia las más bajas. La banda 1385 cm^{-1} se desplaza a 1362 cm^{-1} . La introducción del grupo -CHO origina un desplazamiento de electrones hacia el átomo de oxígeno, disminuyendo la densidad de carga ($+\delta$) en el enlace -C=C-, y aumentando la energía de vibración, lo cual explica los desplazamientos opuestos que se observan respecto al espectro de propileno. Teniendo en cuenta estas observaciones, las bandas 1710 y 1729 cm^{-1} pueden originarse a una vibración de tensión del grupo carbonilo de la acroleína, como sugiere Trifiró y Col (93). Por otra parte, las bandas entre 1470 y 1360 cm^{-1} pueden asig-

narse razonablemente, a vibraciones de deformación de enlaces C-H.

Puesto que el catalizador que contiene TeO_2 , oxida el propileno selectivamente a acroleína, se obtuvieron espectros de propileno adsorbido sobre $\text{TeO}_2/\text{SiO}_2$, a 200°C , Fig. 32. Las bandas son prácticamente coincidentes con las obtenidas con el sistema Mo-Fe-Te/SiO_2 , con la diferencia que las bandas presentan una intensidad más baja.

$\text{MoO}_3\text{-TeO}_2/\text{SiO}_2$. Con el fin de obtener alguna información sobre este sistema se estudió en la región correspondiente a las vibraciones atómicas de la red cristalina ($1000 - 650 \text{ cm}^{-1}$). Para ello, las muestras se diluyeron en KBr, en proporción 1:100. Se encontraron bandas de adsorción a: $980, 870, 815$ y 660 cm^{-1} , con otras dos, mal definidas por el solapamiento, a 960 y 720 cm^{-1} , Fig. 33.

La banda a 980 cm^{-1} parece razonable asignarla al enlace Mo=O (94), estando debilitada en algunos cristales por la presencia de TeO_2 . Las bandas $870, 815$ y 660 cm^{-1} son todas de menor energía a las que cabría esperar para las vibraciones del MoO_3 (88) y, por otra parte, tampoco se encuentra ninguna banda clara a 750 cm^{-1} , correspondiente al TeO_2 , lo cual posiblemente indica que el TeO_2 pasa a formar un molibdato de telurio.

El estudio de los catalizadores, por espectroscopía infrarroja, indica, por tanto, que el propileno se adsorbe sobre ellos de una forma muy débil. No se han detectado es

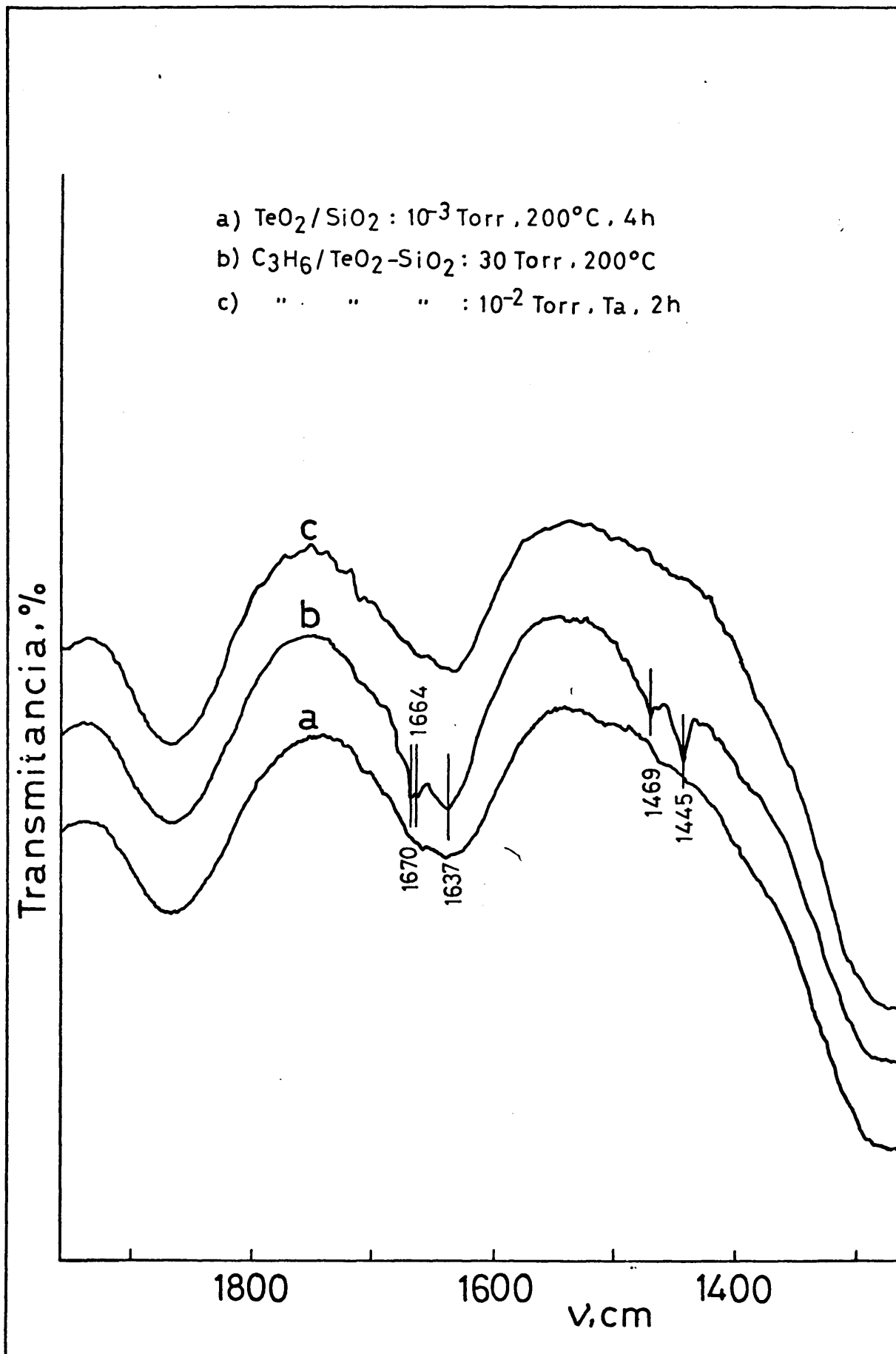


Fig.32

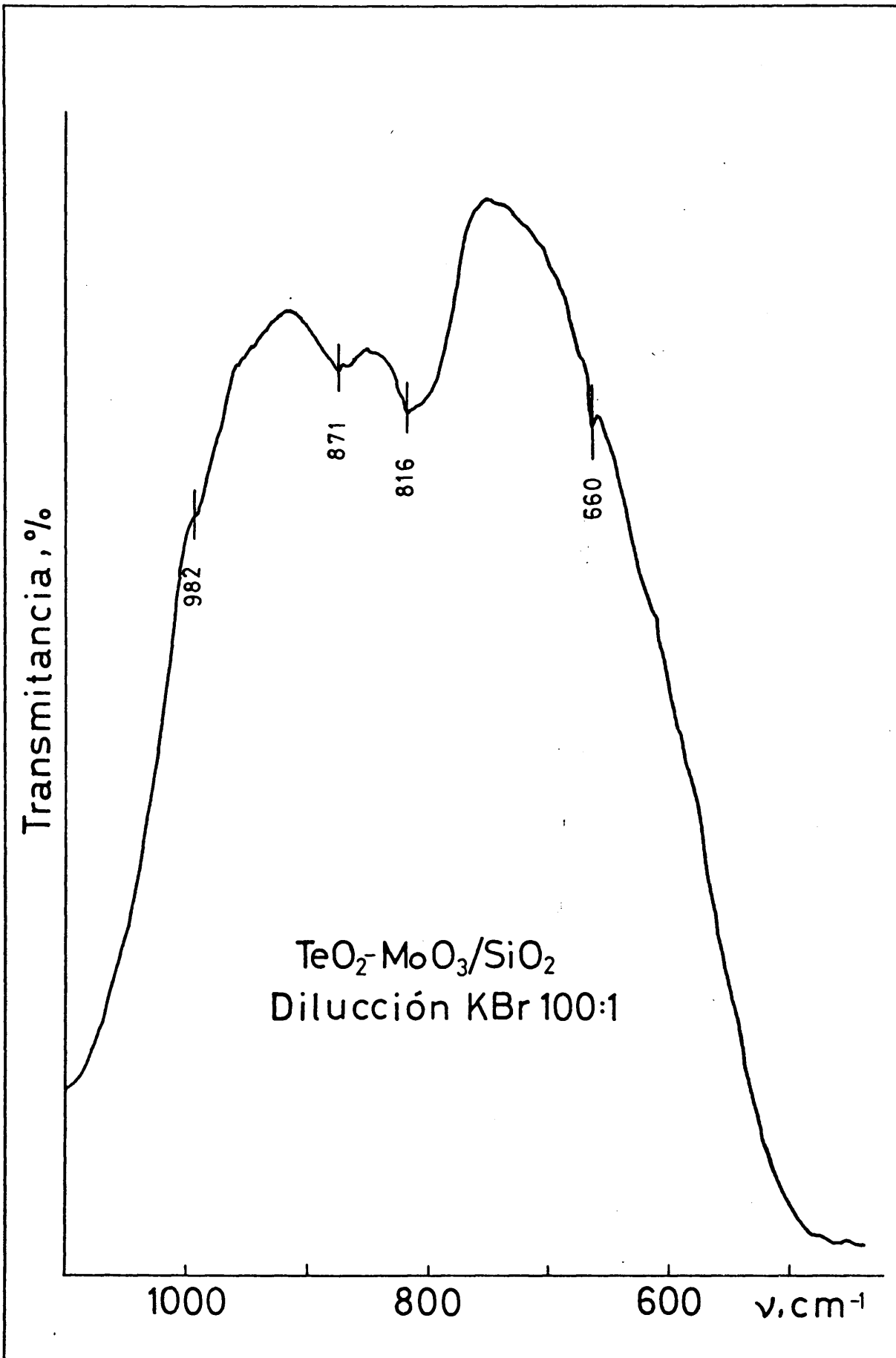


Fig.33

pecies carbonatadas o carboxiladas que pudieran considerarse precursores de la oxidación total del propileno y que no fue posible determinar claramente la formación de una especie alílica sobre la superficie catalítica.

IV.1.10. Medida de acidez de los catalizadores.

Los resultados obtenidos en la medida de acidez de algunos catalizadores, antes y después de la reacción se exponen en la Tabla LV.

Tomando como referencia la acidez del soporte sílice, en la segunda columna de cada catalizador se ha expresado la acidez de éstos, respecto a la del soporte. Con los catalizadores sin usar, esta aumenta excepto en el caso de Mo-Fe/SiO₂ donde disminuye. La disminución de la cantidad total adsorbida, observada en el catalizador IV, podría interpretarse por la disminución del área específica de este catalizador y, por otra parte, por la presencia del segundo componente óxido de telurio, que teniendo un tipo de estructura y red de cristalización similar a la sílice, impide las descompensaciones localizadas que originan la acidez que se presenta en los demás catalizadores.

Respecto a la acidez obtenida con los mismos catalizadores, después de la reacción, las observaciones pueden resumirse como sigue: a) Respecto a los no usados se nota un aumento de la cantidad total adsorbida, en los catalizadores de dos componentes; b) una disminución en el

T A B L A IV

Tempera- tura °C	SiO ₂		Mo/SiO ₂		Mo-Fe/SiO ₂		Mo-Te/SiO ₂		Mo-Fe-Te/SiO ₂		Mo-Fe-Te-Co/SiO ₂		
	I meq/g	II meq/g	III meq/g	III/I	IV meq/g	IV/I	V meq/g	V/I	VI*** meq/g	VI/I	VII meq/g	VII/I	
100A*	0,383	0,437	1,14	0,561	1,47	0,241	0,629	0,517	1,35	0,649	1,70	0,390	1,02
100D**	0,110	0,228	2,07	0,280	2,54	0,097	0,885	0,223	2,02	0,324	2,94	0,221	2,01
200	0,054	0,055	1,00	0,017	0,32	0,036	0,661	0,035	0,65	0,082	1,50	0,031	0,57
300	0,028	0,033	1,17										
400	0,010												

sin usar

usado													
100A*	0,545	0,569	1,04	0,696	1,28	0,317	0,581	0,493	0,905	0,446	0,818	0,366	0,672
100D**	0,101	1,152	1,26	0,257	2,54	0,161	1,59	0,212	2,10	0,201	1,99	0,212	2,10
200	0,016	0,033	2,06	0,060	3,75	0,05	3,13	0,042	2,65	0,036	2,25	0,058	3,63
300	0,016			0,036	2,25	0,033	2,06	0,027	1,69	0,036	2,25	0,046	2,88
400	0,0045			0,013	5,11					0,033	7,33		

* En adsorción (fisisorción + quimisorción). La fisisorción debería ser comparable en todas las muestras o al menos proporcional a la superficie específica.

** En desorción (quimisorción).

*** Calentado a 550°C durante 20 horas.

número de ácidos débiles, salvo en el IV; c) Aparición de ácidos fuertes (a temperaturas mayores de 200°C) en todos los casos, excepto en el constituido por molibdeno depositado sobre sílice.

El catalizador IV (Mo-Te/SiO₂) presenta las mismas características generales respecto a los demás, una vez usado, o sea hay una disminución de la cantidad total adsorbida y de ácidos débiles. Por tanto, el óxido de telurio añadido al de molibdeno tiene un efecto particular, que se compensa cuando se añade el óxido de hierro como tercer componente.

La medida de acidez por adsorción de amoníaco, en estos casos presenta ciertos inconvenientes, como la posibilidad de que este se oxide en presencia de oxígeno, que pudiera perder el óxido a temperaturas más altas de medidas. Por ello los resultados se han considerado solamente como indicativos.

IV.2. ESTUDIO DE LA REACCION DE OXIDACION DE PROPILENO A ACROLEINA.

En el apartado IV.1. se han expuesto los estudios que condujeron a la elección de un catalizador para la reacción de oxidación parcial de propileno que conducía a mejores rendimientos y selectividades. Consecuentemente se eligió este mismo catalizador para realizar el estudio cinético detallado

de dicha reacción. Por otra parte, el trabajo previo ha permitido determinar los intervalos en los que se debían, en principio, estudiar la reacción: temperaturas de 300 a 400°C y presiones parciales de propileno y oxígeno de entre 0,064 a 0,18 atm. y 0,030 a 0,20 atm., respectivamente.

Aunque se conocían las condiciones de trabajo necesarias para mantenerse dentro del intervalo cinético, se examinaron nuevamente con mayor detenimiento. Los ensayos previos al estudio cinético se exponen a continuación.

IV.2.1. Ensayos previos.

En primer lugar se han estudiado las condiciones en las que la difusión, tanto interparticular como intraparticular, no tiene influencia significativa. Puesto que los efectos de la difusión son tanto más importantes cuanto más alta sea la temperatura de reacción, para estos ensayos se ha elegido la temperatura de 400°C, aproximadamente. Además del catalizador L 1, también se examinaron los I.9.4. e I.9.5., todos ellos selectivos a acroleína. El tamaño de grano del primero fue de 0,42-0,59 mm (luz de malla) y para los otros dos de 0,84 a 1,19 mm (luz de malla). La composición de alimentación con el catalizador L 1 fue, en moles, 20% de propileno, 20% de oxígeno, 25% de agua y 35%, mientras que con los I.9.4. e I.9.5. fue, en moles, de: 20% propileno, 30% de oxígeno, 20% de agua y 30% de helio.

Siguiendo el criterio de Carrigan (95) se midieron las conversiones en función del tiempo de contacto, variando las masas de catalizador o el flujo de alimentación. En las Tablas XXII a XXVIII (pág. 97 a 103) se resumen los datos obtenidos. En la Fig. 34 se han representado las conversiones totales en función del tiempo de contacto, definido como gramos de catalizador por mol y hora de propileno alimentado. Como puede verse con el catalizador I.9.4. se obtiene buen ajuste de la curva siempre y cuando el flujo de propileno fuera mayor de 0,017 mol/h; análogos resultados se obtienen con los catalizadores I.9.5. y L 1. De aquí se concluye que la difusión externa tendrá poca importancia si el flujo de propileno es del orden de 0,030 mol/h.

Para determinar el tamaño de partícula de catalizador, con el cual los efectos de difusión intraparticular no tiene significado práctico, se prepararon muestras de catalizador con diferentes tamaños de partícula:

Muestra	Tamaño de partícula, entre nm (luz de malla)
L 1 (a)	1,19 - 2,25
L 1 (b)	0,84 - 1,19
L 1 (c)	0,42 - 0,59
L 1 (d)	0,11 - 0,15

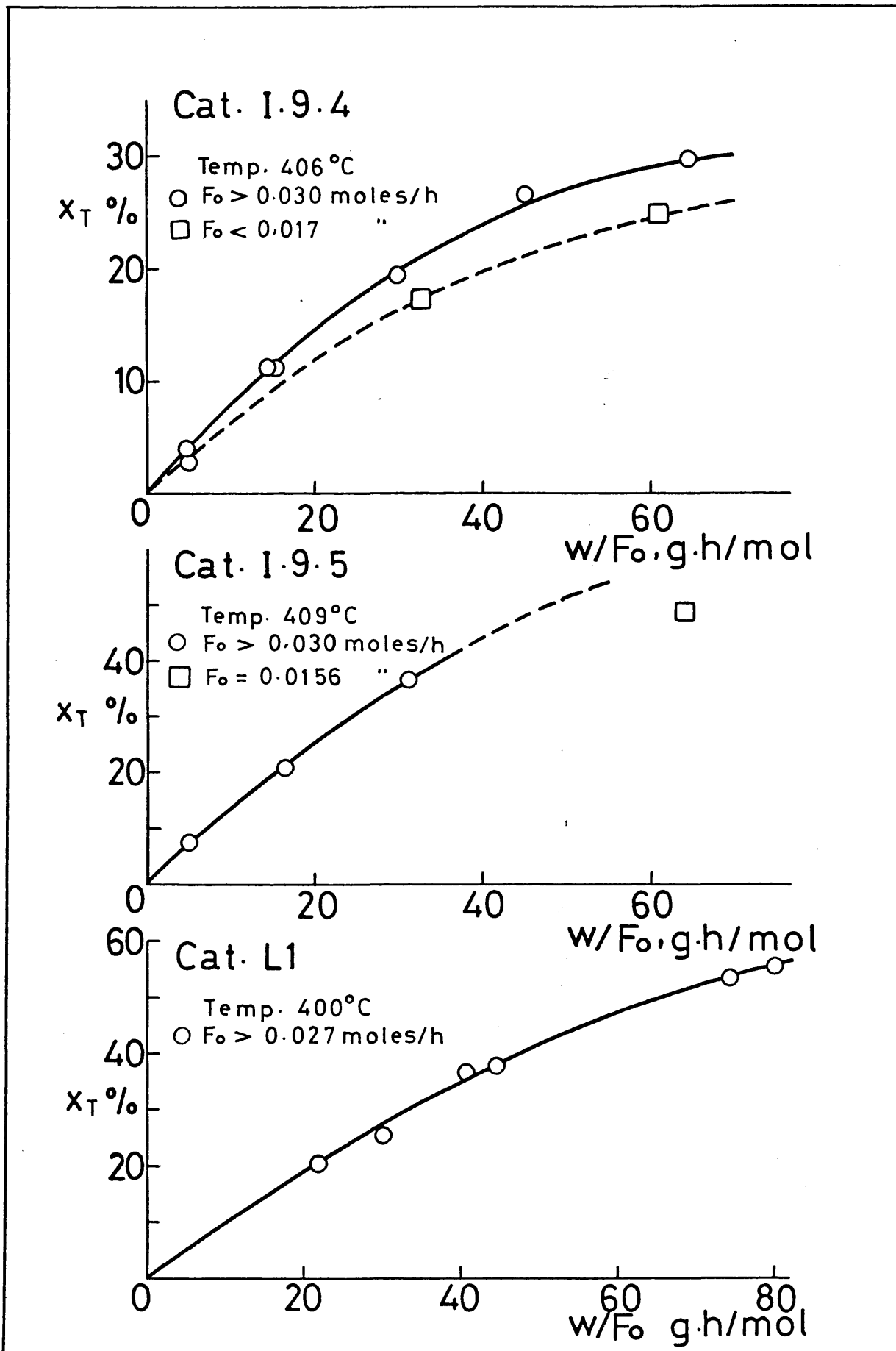


Fig. 34

y se midieron las correspondientes actividades. En todos los casos se usaron 0,72 gr. de catalizador, una alimentación de, aproximadamente, 0,052 mol/h de propileno, 0,078 mol/h de oxígeno, 0,052 mol/h de agua y 0,078 mol/h de helio. La reacción se llevó a cabo a 410°C, y con un GHSV lo suficientemente alto para evitar los efectos de la difusión intraparticular. Los resultados, expuestos en las Tablas XXIX y XXX (pág. 104 y 105), indican que con un tamaño de partícula inferior a 0,59 mm (luz de malla) la difusión interparticular tienen poca significación, por lo que en las medidas cinéticas se usaron las fracciones de catalizador comprendidas entre 0,42 y 0,52 mm (luz de malla).

En el apartado III.1.3. ya se indicaba que, a pesar de la dilución de la alimentación con helio y agua, se producen en el lecho catalítico gradientes longitudinales de temperatura, tanto más pronunciados cuanto más alta sea la temperatura de reacción. Por ello se examinó la acción de diluyentes como sílice y carburo de silicio; estos dos sólidos no presentan una actividad significativa a temperaturas inferiores a 400°C. Se eligió el carburo de silicio puesto que, a igualdad de volumen de dilución causa una disminución más efectiva del incremento de temperatura a lo largo del lecho catalítico. A continuación se dan algunos resultados que indican que el carburo de silicio es inerte y no altera significativamente la distribución de productos.

Catalizador y diluyente	t°C	X _T , %	X _i %			
			CH ₂ CHCHO	CH ₃ CHO	CO	CO ₂
5,0 g de CSi	402	0,08	0,04	0,01	0	0,02
0,72 g de L 1	409	17,4	14,75	0,62	1,03	0,68
0,72 g de L 1 y 4,20 g de CSi	405	16,6	14,20	0,60	1,13	0,60

En la Fig. 35 se han representado los perfiles longitudinales de temperatura en el lecho catalítico, correspondientes a los ensayos anteriores. De ahí que en todos los experimentos siguientes el catalizador ha sido diluido con 5,94 g de CSi por gramo de catalizador, lo que corresponde aproximadamente a una dilución de 1:2, en volumen.

A continuación se examinó la influencia de la presión parcial de agua. Se realizó una serie de medidas, manteniendo constantes las presiones parciales de propileno y oxígeno y variando la del agua de 0,05 a 0,45 atm. Los resultados que se dan en las Tablas XXXV a XXXVII (pag. 110 a 112) indican que la presencia de vapor de agua favorece la selectividad a acroleína aunque provoca una disminución en la conversión total al aumentar su contenido, Fig. 36. Por tanto, en los experimentos siguientes se ha elegido una cantidad de agua intermedia, que represente un 20 a 25%, en moles, de la alimentación.

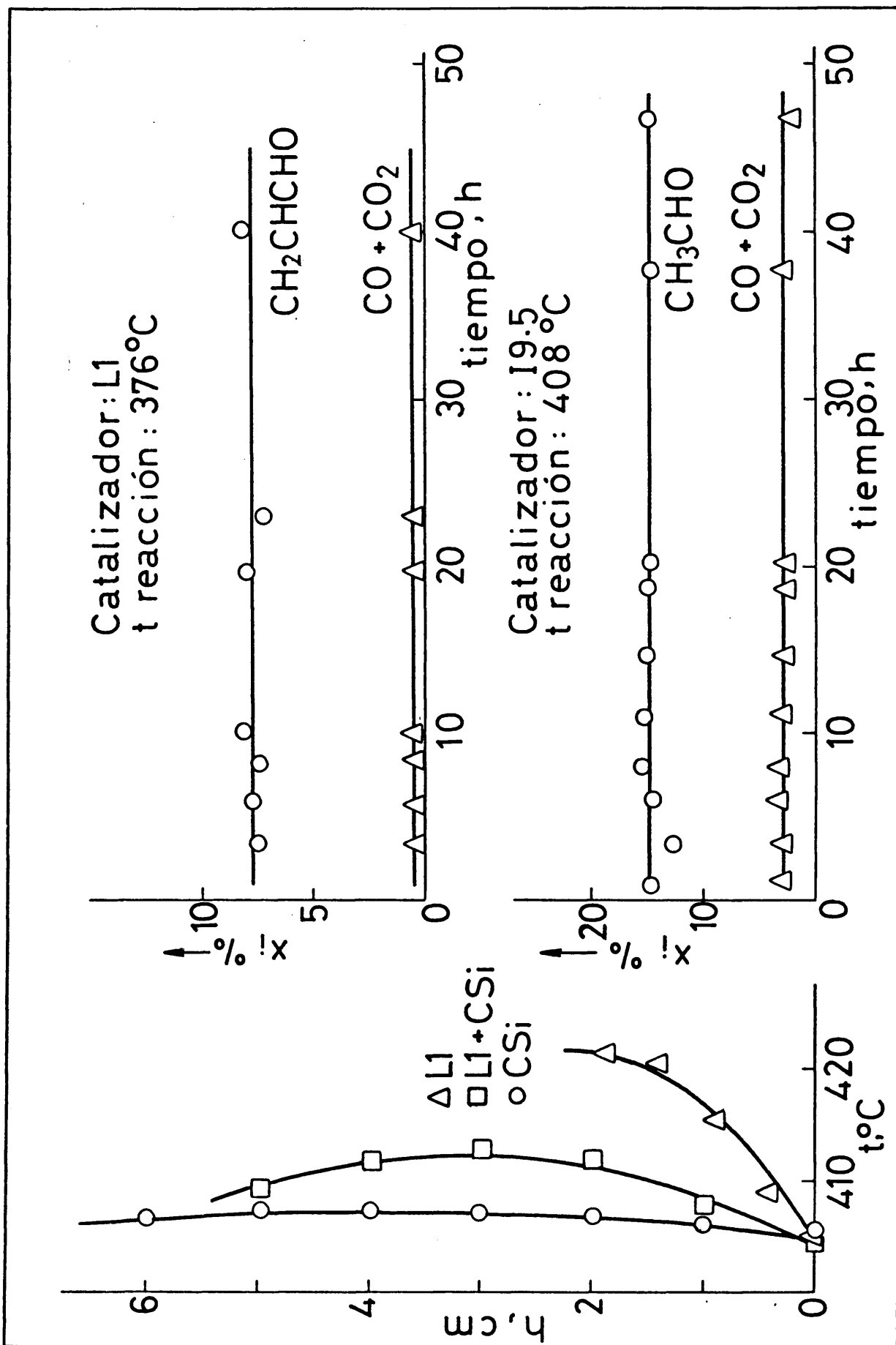


Fig.35

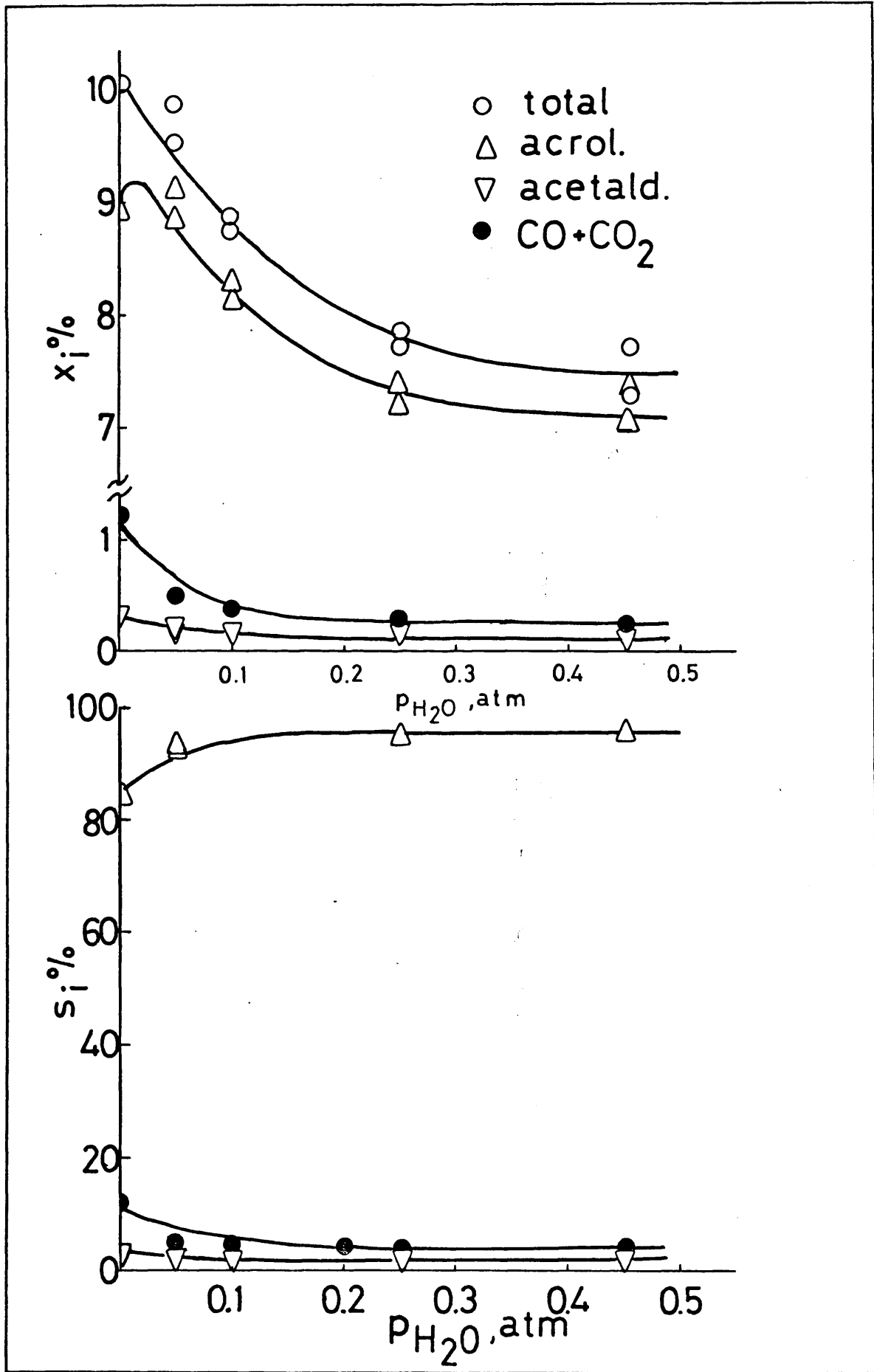


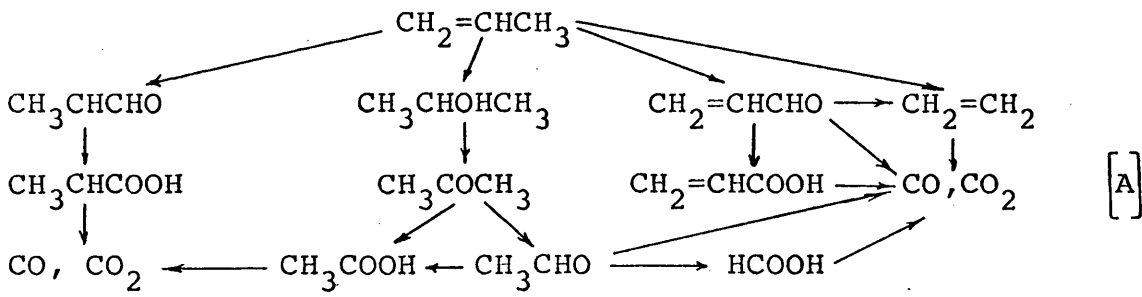
Fig.36

Finalmente se ha estudiado la evolución de actividad de los catalizadores con el tiempo de reacción. Se usaron dos catalizadores, el I.9.5. y L 1, parecidos en cuanto a sus rendimientos y selectividades. La vida del I.9.5. se midió a 408°C, usando 0,5 g de catalizador diluido con 2,50 g de CSi, con una alimentación cuya composición fue, en moles, de 20% de propileno, 30% de oxígeno, 20% de agua y 30% de helio. Con el catalizador L 1 (1 g diluido con 5,94 g de CSi), la temperatura de reacción, fue de 376°C, y la alimentación, en moles, de 10% de propileno, 20% de oxígeno, 25% de agua y 45% de helio. Los resultados de ambos estudios se dan en las Tablas XXXI a XXXIV (pág. 106 a 109) y en la fig. 35 se ha representado el rendimiento a acroleína en función del tiempo. Puede verse que la actividad del catalizador no varía a lo largo de 50 horas de trabajo, período muy superior al necesario para efectuar las series de medidas.

IV.2.2. Modelos de reacción.

Considerando todo el conjunto de resultados obtenidos con los catalizadores estudiados se observa que la reacción de oxidación parcial de propileno, en presencia de vapor de agua, puede orientarse hacia la formación de dos grupos de productos de reacción, según la naturaleza del catalizador y las condiciones de trabajo. A temperaturas infe-

riores a 300°C se forma preferentemente productos de oxihidratación: isopropanol, acetona y acetaldehído, mostrándose para ello ciertos catalizadores muy selectivos; por el contrario, a temperaturas más altas la reacción transcurre de acuerdo con el mecanismo de oxidación alílica, resultando acroleína, ácido acrílico y óxidos de carbono. Teniendo en cuenta otros productos que se obtuvieron en menor cantidad, puede establecerse el siguiente modelo global de reacción:

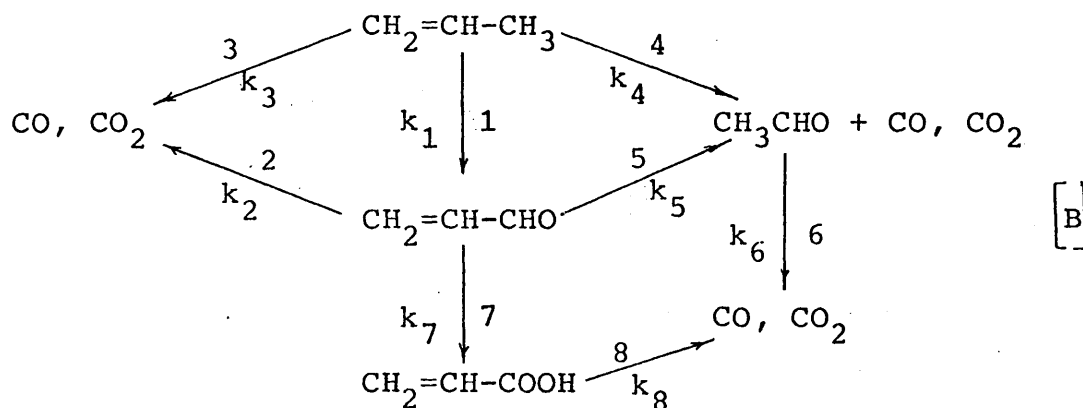


En las condiciones de trabajo elegidas para el catalizador L 1, no se obtienen cantidades significativas de productos principales o secundarios de oxihidratación, puesto que el catalizador es altamente selectivo a acroleína. Las medidas de actividad en función de distintas presiones parciales de propileno y oxígeno, llevadas a cabo a 325, 352, 376 y 403°C, y cuyos resultados se exponen en las Tablas XXXV a XLV (pág. 110 a 122), indican que puede postularse un mecanismo global más simple del señalado anteriormente.

Para comprobar la reacción de oxidación de acroleína sobre el catalizador L 1, se hicieron algunos ensayos

de carácter cualitativo; la presión parcial de acroleína fue menor de 0,017 atm. y las temperaturas de reacción de 350 y 400°C. En general se obtuvo acetaldehído y óxidos de carbono, y, en casos aislados ácido acético; el ácido acrílico se forma sólo a altas temperaturas y niveles altos de conversión (Fig. 40).

Por tanto puede postularse, para las condiciones de trabajo establecidas y el catalizador L 1, el siguiente mecanismo global de reacción:



En el mecanismo [B] pueden separarse los pasos 1 a 6, que tienen lugar a temperaturas no muy altas, de los 7 y 8, correspondientes a la formación de ácido acrílico y su degradación, que se han observado alrededor de los 400°C y conversiones altas. Consecuentemente, el estudio cinético se realizará sin considerar la última posibilidad.

IV.2.3. Ecuaciones de velocidad.

Suponiendo que la reacción entre el propileno y oxígeno transcurre de acuerdo con el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (96), la velocidad de reacción será proporcional al recubrimiento θ de la superficie por los dos reactantes:

$$v = k \theta_{\text{HC}} \theta_{\text{O}_2} \quad [1]$$

Cuando la reacción ocurre entre el hidrocarburo, HC, en fase gaseosa o físicamente adsorbido y el oxígeno quimisorbido en la superficie, la ecuación de velocidad tomaría la forma:

$$v = k_{\text{P}_{\text{HC}}} \theta_{\text{O}_2} \quad [2]$$

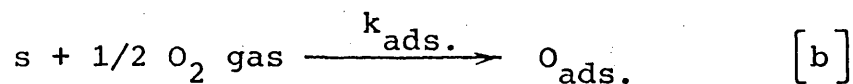
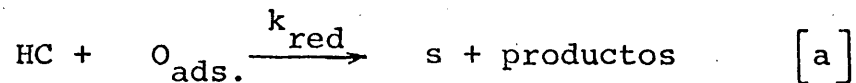
De acuerdo con las hipótesis que se hagan respecto la naturaleza de centros activos (uno o varios, del mismo tipo o distintos), el tipo de adsorción de los reactantes (con o sin disociación) siendo o no competitiva, se obtendrán distintas ecuaciones. Por otra parte, a conversiones altas, deberían tenerse en cuenta las presiones parciales de los productos, de modo que una ecuación general para el caso de oxidación de propileno puede expresarse como:

$$v = \frac{k p_{C_3} p_{O_2}^n}{(1 + \sum K_i p_i)^m} \quad [3]$$

donde p_{C_3} , p_{O_2} , p_i , son las presiones parciales de propileno, oxígeno, y productos i , K_i la constante de equilibrio de adsorción del producto i , n el exponente cuyo valor estará comprendido entre 0 y 1, m el exponente que expresa el número de centros activos (uno o dos), del mismo tipo, que participan en el mecanismo y k la constante de velocidad que engloba varias constantes. El desarrollo de este tipo de ecuaciones se ha descrito con detalle (97).

En el modelo de Mars y van Krevelen (42) se considera que la oxidación del hidrocarburos sobre catalizadores óxidos metálicos transcurre según un mecanismo de oxidación-reducción. El hidrocarburo de la fase gaseosa o físicamente adsorbido reacciona con el oxígeno de la superficie catalítica reduciendo el catalizador; en una segunda etapa éste se reoxida con el oxígeno gaseoso. Una variante de este mecanismo consiste en considerar que el oxígeno que participa en la reacción está adsorbido (con o sin disociación) pero no en equilibrio con el de la fase gaseosa sino en estado estacionario (steady state adsorption) (98). O sea, si la velocidad de adsorción de oxígeno es del mismo orden que la velocidad de extracción del oxígeno para la oxidación del hidrocarburo, puede suponerse que en la superficie se establece un estado

estacionario. Con ello la reacción se puede representar por las siguientes dos etapas:



donde HC es la molécula de hidrocarburo, α el número de átomos de oxígeno adsorbidos necesarios para realizar la reacción de oxidación y s el centro de adsorción.

Las velocidades de las etapas [a] y [b] serán, respectivamente:

$$v_{\text{red}} = k_{\text{red}} P_{\text{HC}} \theta_{\text{O}_2} \quad [4]$$

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} P_{\text{O}_2}^{1/2} (1 - \theta_{\text{O}_2}) \quad [5]$$

En estado estacionario la velocidad de adsorción será igual a la velocidad de reducción multiplicada por α (o sea, por el número de átomos de oxígeno consumida en la reacción):

$$v_{\text{ads.}} = \alpha v_{\text{red}} \quad [6]$$

Sustituyendo en [6], las expresiones de v_{ads} y v_{red} , y despejando el grado de recubrimiento θ_{O_2} , se tiene:

$$\theta_{O_2} = \frac{k_{ads.} p_{O_2}^{1/2}}{k_{ads.} p_{O_2}^{1/2} + \alpha k_{red} p_{HC}} \quad [7]$$

Introduciendo la ecuación [7] en la de velocidad de reducción [5] resulta:

$$v_{red} = \frac{k_{ads.} k_{red.} p_{O_2}^{1/2} p_{HC}}{k_{ads.} p_{O_2}^{1/2} + \alpha k_{red.} p_{HC}} \quad [8]$$

o bien:

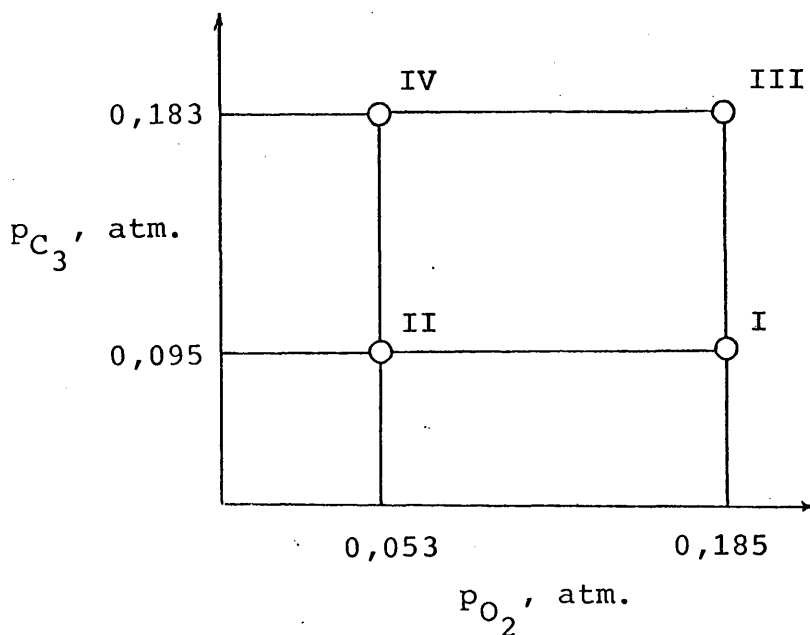
$$v_{red} = \frac{k_{red} p_{HC}}{1 + \frac{\alpha k_{red.} p_{HC}}{k_{ads.} p_{O_2}^{1/2}}} \quad [9]$$

Si la adsorción de oxígeno no fuese disociativa, se obtiene una ecuación análoga a la [9], pero con el exponente de la presión parcial de oxígeno igual a uno.

IV.2.4. Evaluación inicial de los parámetros cinéticos.

Para poder efectuar una primera estimación de los órdenes de reacción, constantes de velocidad y energías de activación, se han determinado las velocidades iniciales a partir de los experimentos a bajas conversiones utilizando reactivos puros. Los experimentos se hicieron, a cada una de las

cuatro temperaturas (325, 352, 376 y 403°C) siguiendo el diseño factorial, de la forma siguiente:



En las Tablas XXXVIII a XLV (pág. 113 a 122) se resumen los resultados obtenidos de rendimientos a distintos productos en función del factor tiempo o tiempo de contacto w/F_0 , para las condiciones iniciales de presiones parciales indicadas por los puntos I, II, III y IV del esquema anterior, manteniendo la presión parcial del agua constante ($\sim 0,25$ atm.). En w/F_0 , w es el peso del catalizador en gramos y F_0 el flujo de propileno alimentado en moles/h.

La determinación de cada punto de velocidad inicial se hizo a partir de las relaciones lineales encontradas entre los rendimientos de tanto por ciento, a cada producto y el tiempo de contacto w/F_0 . Los ajustes se realizaron por

el método de mínimos cuadrados, la velocidad de reacción se ha definido como:

$$v_i = \frac{3 m}{100 \cdot \text{número de átomos de carbono de } \underline{i}} \text{ mol/g.h.}$$

donde \underline{m} es la pendiente de la recta $x_i\%$ frente a w/F_0 . En la Tabla LVI se dan los coeficientes de correlación (R) de estos ajustes y los valores de las velocidades iniciales obtenidos y sus intervalos de confianza (I.C.) para el 95% de los casos. Puede verse que el ajuste y los I.C. son satisfactorios. En las Tablas LVII a LX se dan el mismo tipo de datos para las velocidades iniciales de formación de acetaldehído, monóxido de carbono, dióxido de carbono y de la suma ($\text{CO} + \text{CO}_2$), respectivamente. Los ajustes y las correlaciones son en estos casos inferiores a los obtenidos para la formación de acroleína, debido en parte a los bajos niveles de rendimiento a estos productos. En el cálculo de las velocidades iniciales se ha tomado una cifra más en los rendimientos de la indicada en las correspondientes Tablas (en las que la última cifra se ha redondeado) para evitar errores por defecto de cifras significativas.

T A B L A I V I

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de acroleína

Temp. reac. $^{\circ}\text{C}$	$\bar{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{P}_{O_2} atm.	R	v ($\text{CH}_2\text{CH-CHO}$) $\cdot 10^3$ moles/h.g.	$\text{I.C.} \cdot 10^3$ moles/h.g.
325	0,095	0,185	0,935	0,58	0,05
	0,095	0,053	0,946	0,57	0,10
	0,183	0,188	0,986	1,38	0,12
	0,183	0,053	0,948	1,23	0,22
352	0,096	0,189	0,970	1,42	0,18
	0,095	0,054	0,989	1,42	0,12
	0,183	0,187	0,997	2,85	0,09
	0,185	0,053	0,970	2,90	0,38
376	0,096	0,188	0,995	2,55	0,07
	0,098	0,052	0,993	2,70	0,18
	0,180	0,186	0,999	4,88	0,28
	0,183	0,052	0,962	4,76	0,76

..../....

T A B L A I V I (Continuación)

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 - CoO / SiO_2 (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de acroleína

Temp. reac. °C	$\bar{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{P}_{O_2} atm.	R	v (CH ₂ CH-CHO). 10 ³ moles/h.g.	I.C. 10 ³ moles/h.g.
376	0,064	0,200	0,947	1,58	0,17
	0,092	0,030	0,984	2,77	0,26
	0,094	0,124	0,987	2,60	0,12
	0,131	0,127	0,999	3,51	0,06
	0,134	0,051	0,998	3,59	0,10
	0,134	0,183	0,968	3,56	0,52
403	0,174	0,127	0,998	4,45	0,10
	0,095	0,187	0,991	4,30	0,28
	0,095	0,052	0,983	4,64	0,41
	0,182	0,186	0,999	8,74	0,11
	0,185	0,053	0,997	9,72	0,37

\bar{p} = presión parcial media

R = coeficiente de correlación

I.C. = intervalo de confianza

T A B L A LVII

Catalizador: MoO_3 - Fe_2O_3 - TeO_2 - CoO / SiO_2 (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de acetaldehído

Temp. reac. °C	$\bar{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{P}_{O_2} atm.	R	v (CH_3CHO) · 10 ⁴ moles/h.g.	I.C. · 10 ⁴ moles/h.g.
325	0,095	0,185	0,926	0,23 *	0,08
	0,095	0,053	---	---	---
	0,183	0,188	0,956	0,82	0,16
	0,183	0,053	0,993	0,39	0,03
352	0,096	0,189	0,900	0,54	0,17
	0,095	0,054	0,863	0,32 *	0,14
	0,183	0,187	0,992	1,45	0,09
	0,185	0,053	0,979	0,87	0,11
376	0,096	0,188	0,986	0,94	0,04
	0,098	0,052	0,946	0,70	0,17
	0,180	0,186	0,993	2,06 *	0,15
	0,183	0,052	0,721	1,25	0,84

* Ajuste con n-1 puntos experimentales

.../....

T A B L A LVII (Continuación)
 Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de acetaldehído

Temp. reac. °C	$\bar{p}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{p}_{O_2} atm.	R	$\gamma (\text{CH}_3\text{CHO}) \cdot 10^4$ moles/h.g.	I.C. 10^4 moles/h.g.
376	0,064	0,200	0,974	0,41	0,03
	0,092	0,030	0,932	0,62	0,15
	0,094	0,124	0,827	0,88	0,12
	0,131	0,127	1,000	1,24	0,01
	0,134	0,051	0,987	0,94	0,08
403	0,134	0,183	0,939	1,47	0,33
	0,174	0,127	1,000	1,71	0,02
	0,095	0,187	0,988	1,19	0,08
	0,095	0,052	0,998	1,11	0,03
	0,182	0,186	0,999	3,50	0,09
	0,185	0,053	0,999	2,65 *	0,09

\bar{p} = presión parcial media

R = coeficiente de correlación

I.C. = intervalo de confianza

* Ajuste con n-1 puntos experimentales

T A B L A LVIII

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de monóxido de carbono

Temp. reac. °C	$\bar{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{P}_{O_2} atm.	R	v (CO). 10^4 moles/h.g.	I.C. 10^4 moles/h.g.
325	0,095	0,185	0,897	0,05	0,02
	0,095	0,053	0,776	0,04	0,03
	0,183	0,188	0,939	0,73 *	0,19
	0,183	0,053	0,915	0,19 *	0,11
352	0,096	0,189	0,961	0,54 *	0,12
	0,095	0,054	---	---	---
	0,183	0,187	0,926	2,20	0,54
	0,185	0,053	0,930	0,99	0,25
376	0,096	0,188	0,947	1,51	0,20
	0,098	0,052	0,849	0,69	0,37
	0,180	0,186	0,945	5,02	1,07
	0,183	0,052	0,955	2,31 *	0,14

* Ajuste con n-1 puntos experimentales

.../....

T A B L A LVIII (Continuación)

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de monóxido de carbono

Temp. reac. °C	$\bar{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{P}_{O_2} atm.	R	$v(\text{CO}) \cdot 10^4$ moles/h.g.	I.C. 10^4 moles/h.g.
376	0,064	0,200	0,984	0,82	0,05
	0,092	0,030	0,802	1,12	0,71
	0,094	0,124	1,000	1,25 *	0,01
	0,131	0,127	0,999	1,72	0,03
	0,134	0,051	0,974	1,30	0,17
403	0,134	0,183	0,991	2,36	0,16
	0,174	0,127	0,942	2,31	0,51
	0,095	0,187	0,991	3,60	0,23
	0,095	0,052	0,952	1,65	0,33
	0,182	0,186	0,973	7,09 *	0,90
	0,185	0,053	0,937	7,02	1,80

\bar{p} = presión parcial media

R = coeficiente de correlación

I.C. = intervalo de confianza

* Ajuste con n-1 puntos experimentales

T A B L A L I X

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de dióxido de carbono

Temp. reac. °C	$\bar{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{P}_{O_2} atm.	R	$v(\text{CO}_2) \cdot 10^4$ moles/h.g.	I.C. 10^4 moles/h.g.
325	0,095	0,185	0,465	0,33	0,08
	0,095	0,053	0,956	0,27	0,06
	0,183	0,188	0,923	1,43	0,37
	0,183	0,053	0,987	0,64	0,05
352	0,096	0,189	0,993	0,87 *	0,04
	0,095	0,054	0,995	0,60 *	0,02
	0,183	0,187	0,954	2,45 *	0,59
	0,185	0,053	0,960	1,41	0,20
376	0,096	0,188	0,903	1,97	0,28
	0,098	0,052	0,996	1,38 *	0,05
	0,180	0,186	0,942	5,37	1,09
	0,188	0,052	0,912	2,93	0,91

* Ajuste con n-1 puntos experimentales

..../....

T A B L A L I X (Continuación)

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de dióxido de carbono

Temp. reac. °C	$\bar{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{P}_{O_2} atm.	R	v (CO_2) · 10 ⁴ moles/h.g.	I.C. · 10 ⁴ moles/h.g.
376	0,064	0,200	0,776	1,08	0,18
	0,092	0,030	0,987	1,30	0,11
	0,094	0,124	0,913	1,54	0,43
	0,131	0,127	0,990	2,07	0,13
	0,134	0,051	0,987	1,88	0,15
	0,134	0,183	0,952	2,78	0,53
403	0,174	0,127	0,934	2,71	0,58
	0,095	0,187	0,988	3,57 *	0,21
	0,095	0,052	0,978	2,64	0,32
	0,182	0,186	0,971	6,72	1,05
	0,185	0,053	0,947	8,61	1,95

\bar{P} = presión parcial media

R = coeficiente de correlación

I.C. = intervalo de confianza

* Ajuste con n-1 puntos experimentales

T A B L A IX

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de $\text{CO} + \text{CO}_2$

Temp. reac. $^{\circ}\text{C}$	$\bar{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{P}_{O_2} atm.	R	$v (\text{CO}+\text{CO}_2) \cdot 10^4$ moles/h.g.	$\text{I.C.} \cdot 10^4$ moles/h.g.
325	0,095	0,185	0,878	0,46	0,09
	0,095	0,053	0,933	0,31	0,09
	0,183	0,188	0,916	2,14	0,58
	0,183	0,053	0,888	0,74	0,31
352	0,096	0,189	0,996	1,15 *	0,06
	0,095	0,054	0,986	0,75 *	0,07
	0,183	0,187	0,950	5,27 *	0,13
	0,185	0,053	0,970	2,39	0,04
376	0,096	0,188	0,951	3,26 *	0,43
	0,098	0,052	0,949	2,19	0,42
	0,180	0,186	0,944	10,39	2,13
	0,183	0,052	0,947	5,12	1,19

* Ajuste con n-1 puntos experimentales

.../...

T A B L A LX (Continuación)

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$ (L.1)

Presión total: 0,93-0,95 atm.

Presión parcial del agua: 0,25 atm.

Velocidad inicial de formación de $\text{CO} + \text{CO}_2$

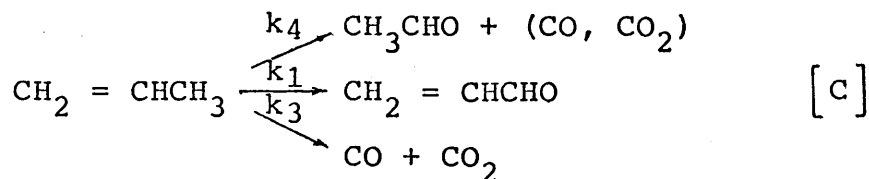
Temp. reac. $^{\circ}\text{C}$	$\bar{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ atm.	\bar{P}_{O_2} atm.	R	v ($\text{CO} + \text{CO}_2$) $\cdot 10^4$ moles/h.g.	I.C. $\cdot 10^4$ moles/h.g.
376	0,064	0,200	0,903	1,84	0,25
	0,092	0,030	0,909	2,39	0,74
	0,094	0,124	0,972	2,87	0,35
	0,131	0,127	0,975	3,13	0,39
	0,134	0,051	0,996	3,78	0,15
403	0,134	0,183	0,959	5,03	0,86
	0,174	0,127	0,925	5,01	1,20
	0,095	0,187	0,998	7,21	0,17
	0,095	0,052	0,967	4,36	0,69
	0,182	0,186	0,980	13,64	1,78
	0,185	0,053	0,942	15,60	3,73

\bar{P} = presión parcial media

R = coeficiente de correlación

I.C. = intervalo de confianza

Puesto que a bajas conversiones no se ha detectado el ácido acrílico, el modelo de reacción [B] puede simplificarse, quedando:



Para cualquiera de los modelos de reacción, en condiciones de velocidad inicial y en el caso de que los términos de los denominadores en las ecuaciones de velocidad sean despreciables las [3] y [9] se reducen a:

$$v_i = k_i p_{\text{HC}} p_{\text{O}_2}^n \quad [10]$$

ecuación simplificada que se ha usado para el cálculo de las constantes de velocidad de reacción k . Para el cálculo, en principio, se ha supuesto que el orden en oxígeno puede tener los valores de 0, 0,5 y 1, con lo que la ecuación [10] se convierte en:

$$v_i = k_i p_{\text{HC}} \quad v_i = k_i' p_{\text{HC}} p_{\text{O}_2} \quad v_i = k_i'' p_{\text{HC}} p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

En las Tablas LXI, LXII y LXIII se exponen los resultados del cálculo de las constantes de velocidad de reacción de forma-

T A B L A LXI

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Formación de acroleína

Temp. reac. °C	$v = k \cdot \text{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$			$v = k' \cdot \text{P}_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot \text{P}_{\text{O}_2}$			$v = k'' \cdot \text{P}_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot \text{P}_{\text{O}_2}^{1/2}$		
	R	$k \cdot 10^2$	I.C. 10^2	R	$k' \cdot 10$	I.C. 10	R	$k'' \cdot 10^2$	I.C. 10^2
325	0,974	0,69	0,07	>1,0	0,16	0,12	0,731	1,95	0,60
352	0,998	1,55	0,04	>1,0	0,98	0,66	0,390	4,27	1,60
375	0,997	2,67	0,07	>1,0	1,69	1,11	>1,0	7,33	2,60
376 *	0,991	2,67	0,06	>1,0	1,82	0,51	0,277	7,49	1,19
403	0,998	4,96	0,30	>1,0	3,10	2,29	>1,0	13,6	5,7

Formación de acetaldehído

Temp. reac. °C	$v = k \cdot \text{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}$			$v = k' \cdot \text{P}_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot \text{P}_{\text{O}_2}$			$v = k'' \cdot \text{P}_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot \text{P}_{\text{O}_2}^{1/2}$		
	R	$k \cdot 10^3$	I.C. 10^3	R	$k' \cdot 10^3$	I.C. 10^3	R	$k'' \cdot 10^3$	I.C. 10^3
325	0,685	0,32	0,17	>1,0	0,64	1,00	0,913	0,94	0,26
352	0,813	0,59	0,20	0,797	4,29	1,50	0,958	1,76	0,29
376	0,794	0,90	0,25	0,662	6,56	2,30	0,972	2,67	0,29
376 *	0,862	0,90	0,10	0,675	6,72	1,10	0,955	2,66	0,18
403	0,908	1,58	0,34	>1,0	14,4	2,70	0,924	4,88	1,09

* No se consideró el punto de mayor desviación del ajuste

T A B L A LXII

Catalizador: MoO₃ - Fe₂O₃ - TeO₂ - CoO / SiO₂

Formación de CO₂

Temp. reac. °C	v = k · P _{C₃H₆} ^{1/2}		v = k' · P _{C₃H₆} · P _{O₂}		v = k'' · P _{C₃H₆} · P _{O₂} ^{1/2}	
	R	k · 10 ³	R	k' · 10 ²	R	k'' · 10 ³
		I.C.10 ³		I.C.10 ²		I.C.10 ³
325	0,685	0,34	0,954	0,11	0,17	0,983
352	0,807	0,33	0,799	0,72	0,26	0,956
376	0,769	2,16	0,816	1,62	0,54	0,962
376 **	0,781	1,86	0,733	1,41	0,26	0,887
403	0,928	3,99	0,850	2,45	1,81	0,968
						1,71 *
						2,96
						6,52
						5,53
						8,80 *
						0,26
						0,48
						0,99
						0,66
						1,28

Formación de CO₂

Temp. reac. °C	v = k · P _{C₃H₆}		v = k' · P _{C₃H₆} · P _{O₂}		v = k'' · P _{C₃H₆} · P _{O₂} ^{1/2}	
	R	k · 10 ³	R	k' · 10 ²	R	k'' · 10 ³
		I.C.10 ³		I.C.10 ²		I.C.10 ³
325	0,599	0,21	0,476	0,04	0,07	0,68
352	0,658	0,83	0,825	0,59	0,26	2,43
376	0,704	1,81	0,894	1,42	0,42	5,64
376 **	0,719	1,55	0,817	1,21	0,22	4,88
403	0,913	3,61	0,312	2,40	1,45	8,90
						0,32
						0,84
						1,42
						0,77
						0,50

** Ajuste con todos los valores de velocidad inicial

T A B L A LXIII

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Formación de $\text{CO} + \text{CO}_2$

Temp. reac. °C	$v = k \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_6}$		$v = k' \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot P_{\text{O}_2}$		$v = k'' \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$	
	R	$k \cdot 10^3$	R	$k' \cdot 10^2$	R	$k'' \cdot 10^3$
		I.C. 10^3		I.C. 10^2		I.C. 10^3
325	0,649	0,45	0,737	0,14	0,893	2,23
352	0,728	0,98	0,857	1,42	0,909	5,70
376	0,731	1,79	0,862	3,04	0,942	12,1
376 **	0,719	0,65	0,783	2,60	0,882	10,1
403	0,934	0,13	0,767	4,79	0,996	17,4
						0,77 *
						1,80
						2,6
						1,4
						1,0 *

** Ajuste con todos los valores de velocidad inicial

ción de acroleína, acetaldehído, CO, CO₂, (CO + CO₂), de los coeficientes de correlación (R) de estos ajustes y del intervalo de confianza (I.C.) para el 95% de los casos. De los resultados se desprende que la reacción principal de la oxidación de propileno a acroleína, en las condiciones experimentales del trabajo, es de primer orden respecto a la presión parcial de propileno e independiente de la presión parcial de oxígeno:

$$v_{\text{acroleína}} = k_{\text{acroleína}} P_{\text{C}_3\text{H}_6}$$

Para los demás productos los mejores ajustes corresponden al orden uno en propileno y orden un medio en oxígeno.

$$v_i = k_i P_{\text{C}_3\text{H}_6}^{1/2} P_{\text{O}_2}$$

siendo los ajustes menos satisfactorios que el de formación de acroleína.

Con el objeto de corroborar estos resultados se efectuaron medidas adicionales de actividad, para la temperatura de reacción de 376°C (segunda parte de los datos para la temperatura de 376 dados en las Tablas LVII a LX). Las nuevas correlaciones se mantienen como en el primer cálculo, y los intervalos de confianza disminuyen, debido a que se aumenta el número de experimentos; ello confirma los primeros resultata

dos. En la Fig. 37 (A) se ha representado gráficamente la relación entre la velocidad de formación de acroleína y la presión parcial de propileno y en la Fig. 37 (B) la misma relación, a 376°C, pero incluyendo los datos adicionales obtenidos en la segunda serie de experimentos. En la Fig. 38 (A) se ha representado la velocidad de formación de acetaldehído y en (B) la de (CO + CO₂), frente al producto de las presiones parciales ($p_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}$), también a 376°C.

Con las constantes de velocidad de reacción obtenidas a distintas temperaturas se han calculado las energías de activación aparentes, por regresión lineal usando la ecuación de Arrhenius. En la Tabla LXIV se dan los valores de E_A obtenidos, conjuntamente con los coeficientes de correlación a intervalos de confianza, y en la Fig. 39 se han representado gráficamente. Conviene destacar que las constantes de velocidad no son las verdaderas, puesto que son productos de varias constantes, con lo que tampoco lo es la energía de activación.

La ecuación de velocidad de formación de acroleína obtenida:

$$v = k p_{\text{C}_3\text{H}_6}$$

es de la misma forma que la hallada por Adams (26) y Callahan (16) para la misma reacción y usando como catalizadores.

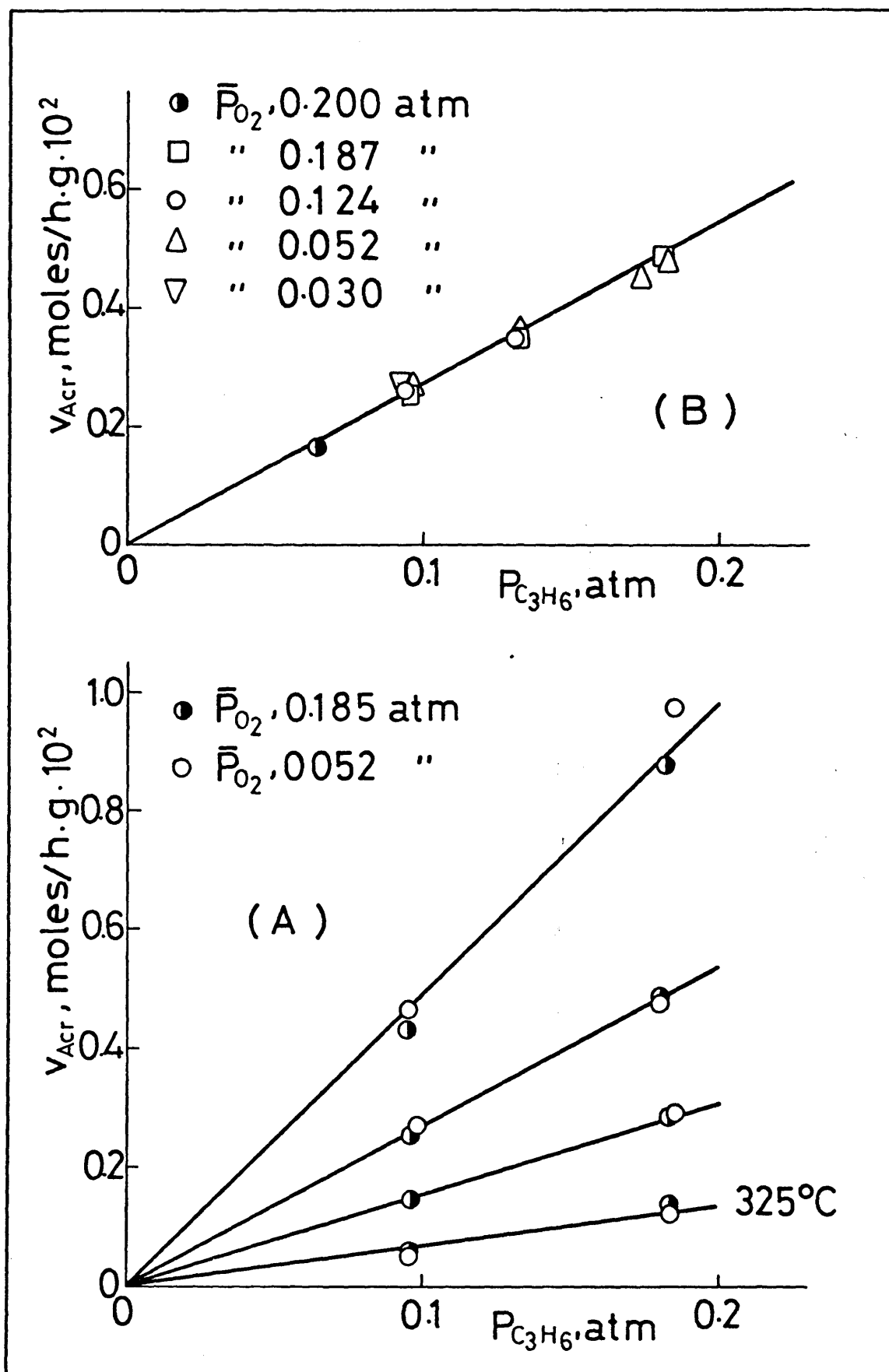


Fig.37

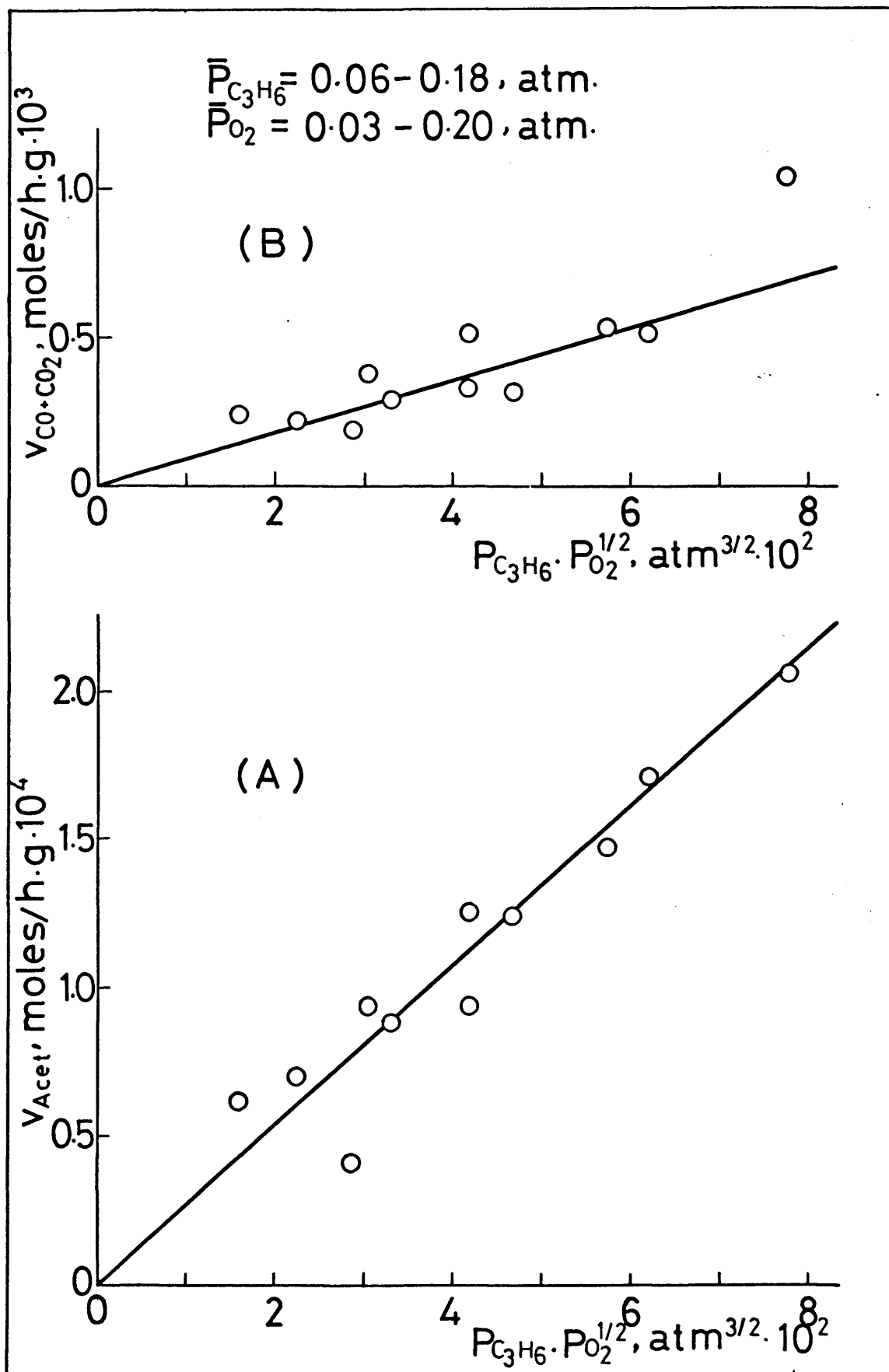


Fig.38

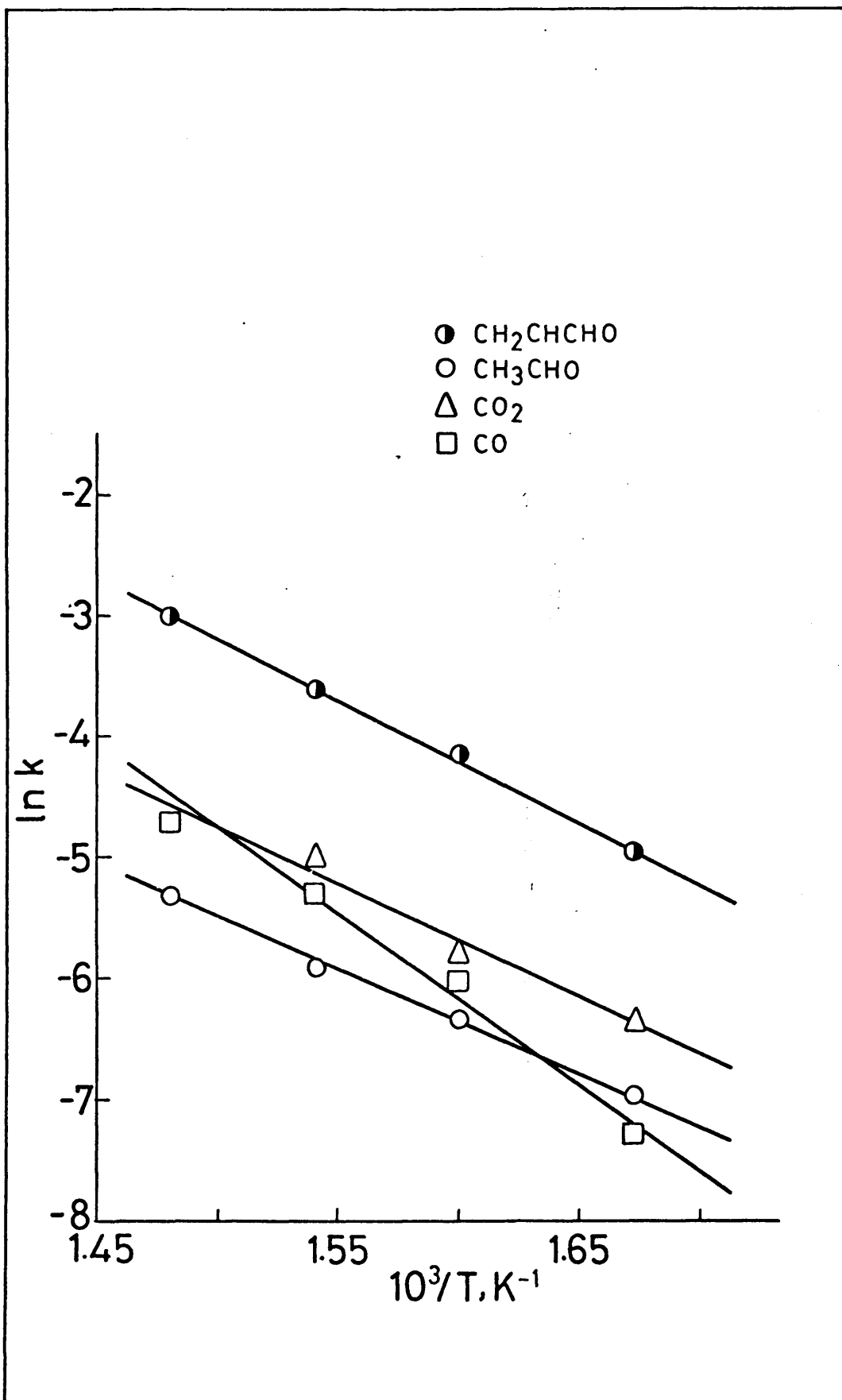


Fig. 39

molibdato de bismuto sin soportar y soportado sobre sílice, respectivamente. Esta ecuación de velocidad es consistente con las planteadas para distintos modelos de reacción considerados, si se suponen, en cada caso, que algunas constantes de equilibrio de adsorción-desorción sean muy pequeñas, o que la constante de velocidad de adsorción sea mucho mayor que la de reducción.

Las velocidades de reacción de formación de otros productos incluyen las presiones parciales de oxígeno, lo que implica un mecanismo distinto al de la formación de la acroleína. La calidad de la correlación para la formación de CO y CO₂, es menor, lo que se debe probablemente, a que el acetaldehído también puede degradarse a productos de oxidación total.

Una vez estudiado el ajuste de las ecuaciones de velocidad simples a los datos experimentales, se consideraron ecuaciones más completas: una de Langmuir-Hinshelwood:

$$v = \frac{k K_{O_2} K_{HC} p_{O_2}^{1/2} p_{HC}}{(1 + K_{O_2} p_{O_2}^{1/2}) (1 + K_{HC} p_{HC})} \quad [11]$$

que linealizada se transforma en:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k K_{HC}} \frac{1}{p_{HC}} + \frac{1}{k K_{O_2}} \frac{1}{p_{O_2}^{1/2}} + \frac{1}{k K_{O_2} K_{HC}} \frac{1}{p_{O_2}^{1/2} p_{HC}} \quad [12]$$

T A B L A LXIV

Catalizador: $\text{MoO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{CoO} / \text{SiO}_2$

Energía de activación

Formación de:	R	E_a (Kcal/mol)	I.C.
CH_2CHCHO	0,999	20,2	1,1
CH_3CHO	0,998	16,7	1,3
CO_2	0,987	17,8	3,9
CO	0,990	26,4	5,1
$\text{CO}_2 + \text{CO}$	0,995	21,1	2,7

T A B L A LXV

Ajuste de las ecuaciones [12] [13] [15]
Ecuación [12]

Temp. reac. °C	Formación de	R	$(1/k) \cdot 10^2$	$I.C. \cdot 10^2$	$(1/k K_{HC}) \cdot 10^3$	$I.C. \cdot 10^3$	$(1/k K_{O_2}) \cdot 10^3$	$I.C. \cdot 10^3$	$(1/k K_{O_2} K_{HC}) \cdot 10^4$	$I.C. \cdot 10^4$
376	CH ₂ CHCHO	0,997	- 106	68	522	67	337	221	- 469	223
376	CH ₃ CHO	0,957	- 1,22	1,24	2,27	1,21	2,63	4,05	- 1,91	4,05
376	CO + CO ₂	0,963	- 0,27	0,28	0,50	0,27	0,71	0,89	- 0,35	0,89

Ecuación [13]

Temp. reac. °C	Formación de	R	Término Indep. 10^2	$I.C. \cdot 10^2$	$(1/k_{red}) \cdot 10^3$	$I.C. \cdot 10^3$	$(1/k_{ads}) \cdot 10^3$	$I.C. \cdot 10^3$
325	CH ₂ CHCHO	1.000	- 413	375	1930	320	367	789
352	"	1.000	- 41	77,5	707	65	13	163
376	"	0,991	- 25	45,1	389	35	116	90
403	"	1.000	- 7	52,0	227	44	66	109

.../....

T A B L A LXV (Continuación)

Ajuste de las ecuaciones [12] [13] [15]
Ecuación [13]

Temp. reac. °C	Formación de	Término Indep. 10 ²	I.C. 10 ²	(1/k _{red}) · 10 ³	I.C. 10 ³	(1/k _{ads}) · 10 ³	I.C. 10 ³
352	CH ₃ CHO	- 2,32	6,69	3,18	5,62	4,53	14,03
376	"	- 0,69	0,29	1,73	0,23	0,79	0,58
403	"	- 0,38	0,30	1,06	0,26	0,39	0,64
325	CO+CO ₂	- 2,70	1,48	3,60	1,25	4,90	3,12
352	"	- 1,15	1,94	1,60	1,63	1,74	4,08
376	"	- 1,68	1,04	0,40	0,08	0,37	0,21
403	"	- 1,12	7,19	0,23	0,61	0,21	1,51

T A B L A LXV (Continuación)

Ajuste de las ecuaciones [12] [13] [15]
 Ecuación [15]

Temp. reac. °C	Formación de	R	1/k	I.C.	1/k K_{HC}	I.C.
325	CH ₂ CHCHO	0,997	- 2,91	2,71	1,93	0,32
352	"	1,000	- 0,36	0,20	0,71	0,02
376	"	0,984	- 0,15	0,40	0,39	0,04
403	"	0,993	- 0,15	0,47	0,23	0,06

Para la ecuación [12] los coeficientes de correlación son satisfactorios, como es de esperar en ecuaciones polinómicas con varias variables independientes. Los valores de los parámetros son también aceptables, excepto los correspondientes a los de $1/k$ y $1/k K_{O_2} K_{HC}$, que resultan negativos, aunque los intervalos de confianza permiten la existencia de valores positivos para la formación de acetaldehído y $(CO + CO_2)$; en estas condiciones la ecuación correspondiente a la formación de acroleína no se puede aceptar.

En el caso de la ecuación [13] el término independiente no resulta nulo, pero en la mayoría de los casos el intervalo de confianza permite la existencia del valor nulo. Las constantes k_{ads} tienen un valor significativamente mayor que las k_{red} , cuando se trata de la formación de acroleína, y son del mismo orden para los demás productos. Siendo grandes los intervalos de confianza, la determinación de los valores de los parámetros es poco precisa y, aunque la correlación es buena, no se puede afirmar que el modelo sea correcto.

Con la ecuación [15] se obtienen coeficientes de correlación e intervalos de confianza análogos al caso de la ecuación [12], y el parámetro $1/k$ también resulta negativo, por lo que no se pueden determinar las constantes de este modelo.

De todo este estudio puede deducirse que las ecuaciones que mejor se ajusten, en principio, a los datos experimentales para conversiones bajas son las simples.

IV.2.5. Ajuste de las ecuaciones de velocidad por regresión no lineal.

En algunos de los experimentos con el catalizador L.1 las conversiones obtenidas fueron altas, y para aplicar un método diferencial para el cálculo de las velocidades de reacción se necesitaría un elevado número de experimentos para definir correctamente las curvas de conversión o rendimientos y, por otra parte, debe tenerse presente que el cálculo de pendientes siempre está afectado de un considerable error.

Por ello se va a utilizar un método integral comparando los rendimientos reales con los calculados cuando se integran las ecuaciones que definen el sistema para cada modelo. La mejor estimación de parámetros será aquella que minimice la varianza de la correlación, o sea, la media de la suma de los cuadrados de las desviaciones.

La integración analítica no fue posible por lo que se utilizó el método numérico de Runge-Kutta de 4° orden. Para ello se preparó un programa de cálculo que permite integrar las ecuaciones de velocidad de los modelos, supuestos como posibles, para obtener los rendimientos teóricos a cada uno de los productos a partir de un conjunto de estimaciones de los parámetros. Se determinaron los incrementos de w/F_0 , máximos para una precisión deseada en la integración y se calcularon los errores relativos a partir de disminuciones progresivas de dichos incrementos.

El programa de cálculo utilizado fue uno de regresión no lineal desarrollado por Buzzi Ferrandis (100) para encontrar el óptimo máximo, o mínimo, de una función objetivo. La función objetivo para una ecuación:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad [17]$$

es la varianza de la correlación definida como:

$$\sigma^2 = \left\{ \sum_{i=1}^N [y_i \text{ (exp.)} - y_i \text{ (teór.)}]^2 \right\} / N \quad [18]$$

donde N es el número de experimentos.

En el caso del presente trabajo, como existen distintas variables dependientes (los rendimientos a cada uno de los productos), la varianza de la correlación tiene la siguiente forma:

$$\sigma^2 = \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} [y_{ij} \text{ (exp.)} - y_{ij} \text{ (teór.)}]^2 \right\} / N \quad [19]$$

en la cual N' es el número de variables dependientes. Esta expresión permite minimizar a la vez las desviaciones de los rendimientos a cada uno de los productos, con lo que se evitan

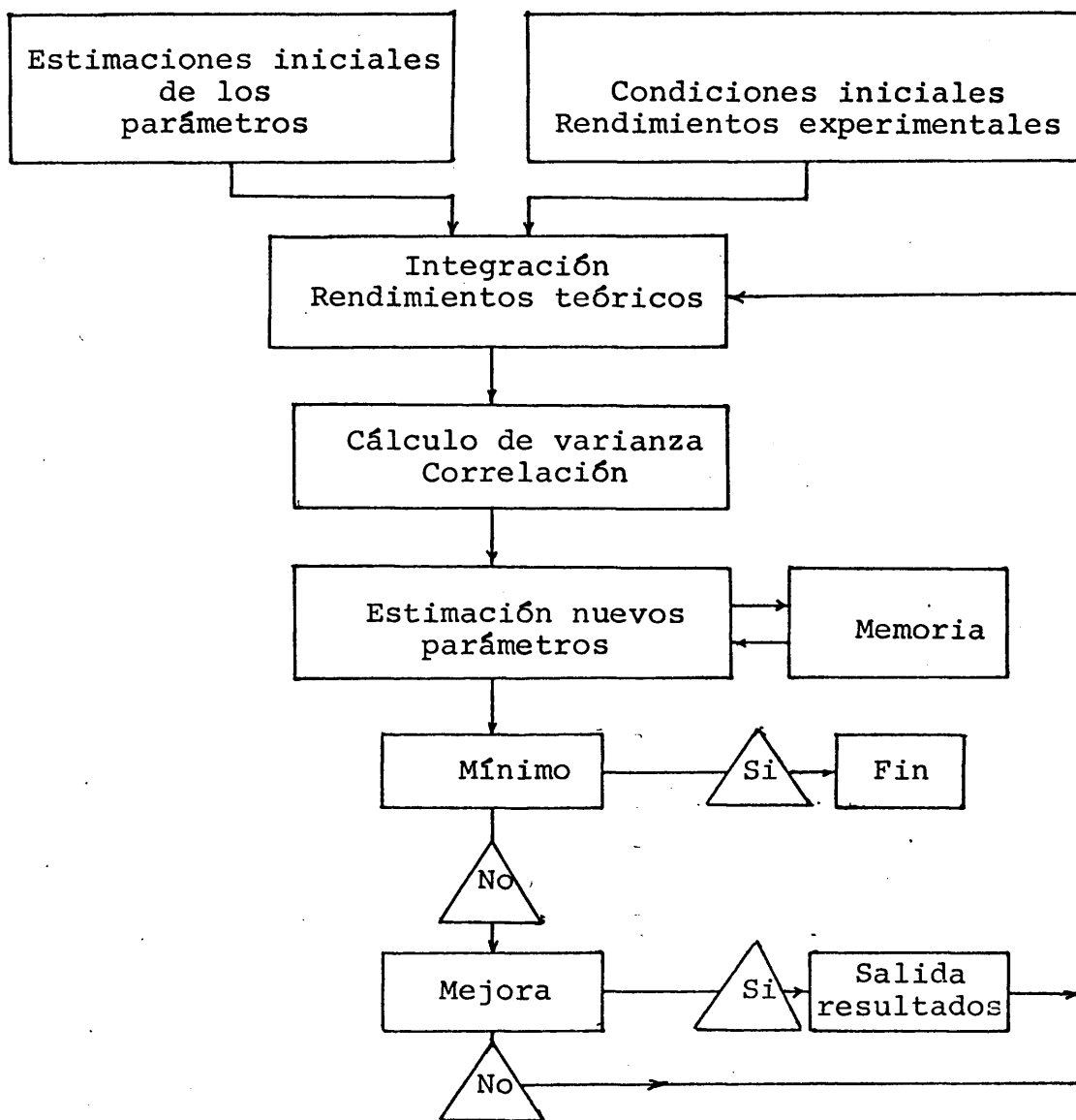
las posibles compensaciones si se utilizara la ecuación [18] con la conversión total como variable dependiente.

Para utilizar el programa de cálculo de regresión no lineal se necesitan unas estimaciones iniciales de las constantes de cada modelo. La primera estimación se hizo con un programa de cálculo que permite determinar los rendimientos para diferentes valores de los parámetros y comparando estos con los experimentales; con ello se evitaron las posibles desestabilizaciones del método de cálculo. Por otra parte, para evitar las múltiples soluciones se acortaron las variaciones de los parámetros.

En el diagrama de flujo, que se indica a continuación se presenta el modo de operación del programa. En el Apéndice I se expone el listado del programa principal y las subrutinas necesarias; en la referencia (100) se encuentra el listado del resto de subrutinas.

Para el ajuste por regresión no lineal con los datos obtenidos a conversiones bajas se consideraron, igual que en el caso de la regresión lineal, las ecuaciones simplificadas (sin los denominadores), y se estimaron los valores de los parámetros para diferentes ordenes de reacción de presiones parciales de los reactantes, incluyendo además las ecuaciones correspondientes a las posibles reacciones consecutivas a partir de acroleína y acetaldehído.

Los valores de las constantes para las reacciones paralelas, obtenidos por regresión no lineal, se dan en



la Tabla LXVI, conjuntamente con los obtenidos por regresión lineal. Como era de esperar la varianza de la correlación es superior para la regresión lineal, aunque los valores no se diferencian mucho. Como la varianza es una medida absoluta del error del ajuste, en la Tabla se ha dado una medida relativa de este error como razón entre la varianza y la conversión total media \bar{x}_T de los experimentos a cada temperatu-

T A B L A LXVI

Comparación de los ajustes por regresión lineal
y no lineal

Reacciones paralelas 1, 2 y 3

Temp. reac. °C	σ^2 (atm) ² · 10 ⁷	σ^2/\bar{x}_T (atm) ² · 10 ¹⁰	k_1 (mol/g.h.atm) · 10 ²	k_2 (mol/g.h.atm) ^{3/2} · 10 ²	k_3 (mol/g.h.atm) ^{3/2} · 10 ³
Regresión lineal					
325	1,0576	8,224	0,69	0,22	0,94
352	1,3583	5,852	1,55	0,57	1,76
376	3,3601	6,458	2,67	1,21	2,67
376 *	3,1326	6,008	2,67	1,01	2,66
403	6,4647	8,518	4,96	1,74	4,88
Regresión no lineal					
325	0,8551	6,648	0,73	0,16	0,97
352	1,1513	4,969	1,58	0,43	1,82
376 *	2,8421	5,453	2,73	0,97	2,74
403	6,2711	8,258	5,03	1,66	4,61

* Con todos los puntos experimentales.

ra, siendo así posible comparar la precisión del ajuste. Como puede verse los errores relativos son del mismo orden para las cuatro temperaturas de trabajo, lo que parece indicar que el error experimental es proporcional el nivel de conversión, siempre y cuando el modelo sea correcto.

Los valores de las constantes difieren poco con el tipo de regresión; los de la constante k_3 (reacción 3 del esquema de reacción) son inferiores al calcularlos por regresión no lineal, puesto que en este caso se ha considerado la formación de óxidos de carbono de acuerdo con la reacción 4, mientras que en la regresión lineal no se tomaron en cuenta para evitar una duplicación del error al restar dos cantidades experimentales del mismo orden de magnitud. Este problema no se presenta cuando se correlacionen las ecuaciones simultáneas.

A continuación se ha estudiado la posible contribución de las reacciones consecutivas 2, 5 y 6 (esquema B). Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla LXVII; primeramente se realizó la correlación a la temperatura más elevada donde era previsible una mayor contribución de estas reacciones. Unicamente la reacción 5 (formación de acetaldehído a partir de acroleína) parece que no transcurre de una forma significativa en las condiciones de trabajo ensayadas. El resultado concuerda con la observación experimental, puesto que en los ensayos de oxidación de acroleína se encontró

T A B L A LXVII

Correlación no lineal de las reacciones
paralelas y consecutivas

Temp. reac. °C	σ^2 $(\text{atm})^2 \cdot 10^7$	σ^2/x_T $(\text{atm})^2 \cdot 10^{10}$	k_1 $(\text{mol/g.h.atm}) \cdot 10^2$	k_2 $(\text{mol/g.h.atm}^{3/2}) \cdot 10^2$	k_3 $(\text{mol/g.h.atm}^{3/2}) \cdot 10^2$	k_4 $(\text{mol/g.h.atm}^3) \cdot 10^3$	k_5 $(\text{mol/g.h.atm}^3) \cdot 10^3$
Contribución de la oxidación de acroleína a óxidos de carbono							
325	0,8553	6,648	0,73	0,031	0,15	0,97	
352	1,0861	4,692	1,61	11,8	0,23	1,82	
376	2,7966	5,367	2,74	5,61	0,86	2,74	
403	5,8903	7,756	5,11	26,9	0,94	4,59	
Contribución de la oxidación de acroleína a acetaldehído							
403	5,249	6,911	5,14	49,8	0,158	6,64	- 7,14

T A B L A LXVII(Continuación)

Temp. reac. °C	σ^2 (atm) ² · 10 ⁷	σ^2/x_T	k_1 (mol/g.h.atm) · 10 ²	k_2 (mol/g.h.atm ^{3/2}) · 10 ²	k_3 (mol/g.h.atm ^{3/2}) · 10 ²	k_4 (mol/g.h.atm ³) · 10 ³	k_6 (mol/g.h.atm ³) · 10 ³
Contribución de la oxidación de acetaldehído a óxidos de carbono							
325	0,8658	6,735	0,74	2,72	0,062	1,26	6,24
352	1,0842	4,675	1,60	8,23	0,163	2,22	9,05
376	2,7482	5,280	2,74	0,75	0,679	3,69	18,35
403	5,8898	7,756	5,11	27,5	0,930	4,57	0,0033

que más de un 80% de ésta se transforma en óxidos de carbono; por ello no se consideró dicha reacción en el estudio cinético.

Considerando la contribución de las reacciones 2 y 6, la varianza de las correlaciones mejora en la mayoría de los casos. Las constantes de la reacción principal 1 no se modifican sensiblemente; si no se considera la posterior oxidación de acroleína, aumenta ligeramente su valor, y lo mismo se ve para la constante de velocidad de formación de acetaldehído. En este segundo caso el aumento es más significativo ya que la k_6 , tiene un valor elevado.

La variación de las constantes k_2 y k_6 con la temperatura no tiene un comportamiento lógico, puesto que existe una fuerte correlación entre las constantes y el programa de cálculo no considera este efecto. Cuando existen variables correlacionadas es previsible la existencia de mínimos locales con lo que pueden resultar distintos valores de las constantes. Ello afecta fundamentalmente a las constantes que contribuyen en menor cuantía al ajuste y, por tanto, quedan determinadas con menor precisión. Para salvar este inconveniente es necesario un criterio externo que acote el intervalo de valores posibles para las constantes. Se han ensayado dos tipos de criterios: el primero, acotando el intervalo de variación de las constantes k_2 y k_6 , teniendo en cuenta su evolución con la temperatura, el segundo, fijando los valores de k_3 y k_4 , a partir de la relación

entre las selectividades a conversión nula con respecto a la reacción principal cuyas constantes se determinan con precisión y están poco afectadas por las variaciones de las demás constantes. Los resultados del uso de ambos criterios se expondrá más adelante.

A partir de los datos, dados en las Tablas LXVI y LXVII, se han calculado las energías de activación que se exponen en la Tabla LXVIII. De allí puede verse que, E_A para la formación de acroleína coincide con la obtenida por regresión lineal y que este valor prácticamente no se modifica si se consideran las reacciones consecutivas. Respecto a la reacción 3 (formación de CO y CO₂ a partir del propileno) la energía de activación difiere en cuanto se haya obtenido con regresión lineal o no lineal, ó considerando las reacciones consecutivas. La diferencia es de esperar, ya que en el cálculo por regresión no lineal se tiene en cuenta la formación de CO y CO₂ por otras reacciones; si estas tienen menor E_A que la considerada, su efecto será en aumentar aquella, ya que la contribución relativa a la cantidad de (CO + CO₂) formada disminuirá al aumentar la temperatura. El coeficiente de correlación es menor cuando se consideran las reacciones consecutivas.

Para la reacción 4 (formación de acetaldehído a partir del propileno), la variación de E_A es menos acusada que en el caso anterior; la afectaría sensiblemente solo la ulterior oxidación de acetaldehído y el coeficiente de correlación disminuiría apreciablemente.

T A B L A LVIII

Energías de activación calculadas por regresión no lineal

Modelo	Reacción	R	E _a (Kcal/mol)	I.C. (Kcal/mol)
Reacciones paralelas	$C_3H_6 \rightarrow C_3H_4O$	1,000	19,9	0,7
	$C_3H_6 \rightarrow CO+CO_2$	0,995	25,1	3,3
	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_4O+CO_x$	0,999	16,0	1,0
Contribución reacción 2	$C_3H_6 \rightarrow C_3H_4O$	0,999	20,1	0,9
	$C_3H_6 \rightarrow CO+CO_2$	0,943	21,2	10,0
	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_4O+CO_x$	0,999	15,9	0,9
	$C_3H_4O \rightarrow CO+CO_2$	0,852	63,3	112,5
Contribución reacciones 2 y 6	$C_3H_6 \rightarrow C_3H_4O$	0,999	20,0	0,8
	$C_3H_6 \rightarrow CO+CO_2$	0,977	30,1	8,7
	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_4O+CO_x$	0,988	13,9	2,1
	$C_3H_4O \rightarrow CO+CO_2$	0,379	14,2	46,2
	$C_2H_4O \rightarrow CO+CO_2$	0,679	66,8	96,4

Puede concluirse que para las dos reacciones consecutivas no se obtienen valores de E_a precisos, debido a que, como se indicó antes, existen valores ilógicos en las constantes de velocidad de reacción.

IV.2.6. Criterios de modificación de las constantes de velocidad.

Para salvar el inconveniente que se presenta cuando existen variables correlacionadas y puedan existir mínimos locales, como se indicaba anteriormente, se han aplicado dos tipos de criterios externos que, a continuación, se exponen.

De acuerdo con el primer criterio se ha reducido el intervalo de variación de los valores de las constantes k_2 y k_6 , a las temperaturas de reacción en la que presentaban la mayor desviación de la ecuación de Arrhenius. Para ello se ha calculado el intervalo de confianza de dichos valores, a partir de la correlación que se obtiene con las constantes a otras temperaturas en el ajuste de la ecuación de Arrhenius linealizada.

Teniendo en cuenta esta restricción se acotaron de igual manera las constantes, que en cada caso, tienen mayor correlación con la considerada, o sea las k_3 y k_4 respectivamente; manteniendo constantes el resto de los parámetros se minimizó la varianza de la correlación. En la Ta-

bla LXIX, donde se da la correlación, R, de las constantes a modificar, se indican la energía de activación, E_A , y su intervalo de confianza I.C. al no tener en cuenta el punto de mayor desviación, y el intervalo de confianza (I.C.)' de las constantes a modificar. Si se comparan estos resultados con los dados en la Tabla LXVIII, se observa una notable mejora en las correlaciones. En la segunda parte de la Tabla LXIX se han expuesto los valores de las constantes modificadas, obtenidos por regresión no lineal, la varianza de la correlación, σ^2 , y su relación con la conversión media σ^2/\bar{x}_T . Comparando estos resultados con los de la Tabla LXVII, se observa que no se altera significativamente el ajuste.

El segundo criterio consistió en acotar el intervalo de la variación de las constantes pobremente correlacionados, teniendo en cuenta las selectividades iniciales de los productos de reacción. Estas selectividades se han obtenido extrapolando los datos experimentales para conversión cero; a continuación se dan los valores obtenidos:

Temp. reacción °C	$s_{\text{acroleína}}$ %	$s_{\text{acetaldehído}}$ %	$s_{\text{(CO+CO}_2\text{)}}$ %
325	96,2	2,5	2,2
352	96,7	1,5	1,5
376	96,1	1,9	1,6
403	95,3	2,5	2,0

T A B L A LXIX

Modificación de las constantes: 1^{er} criterio

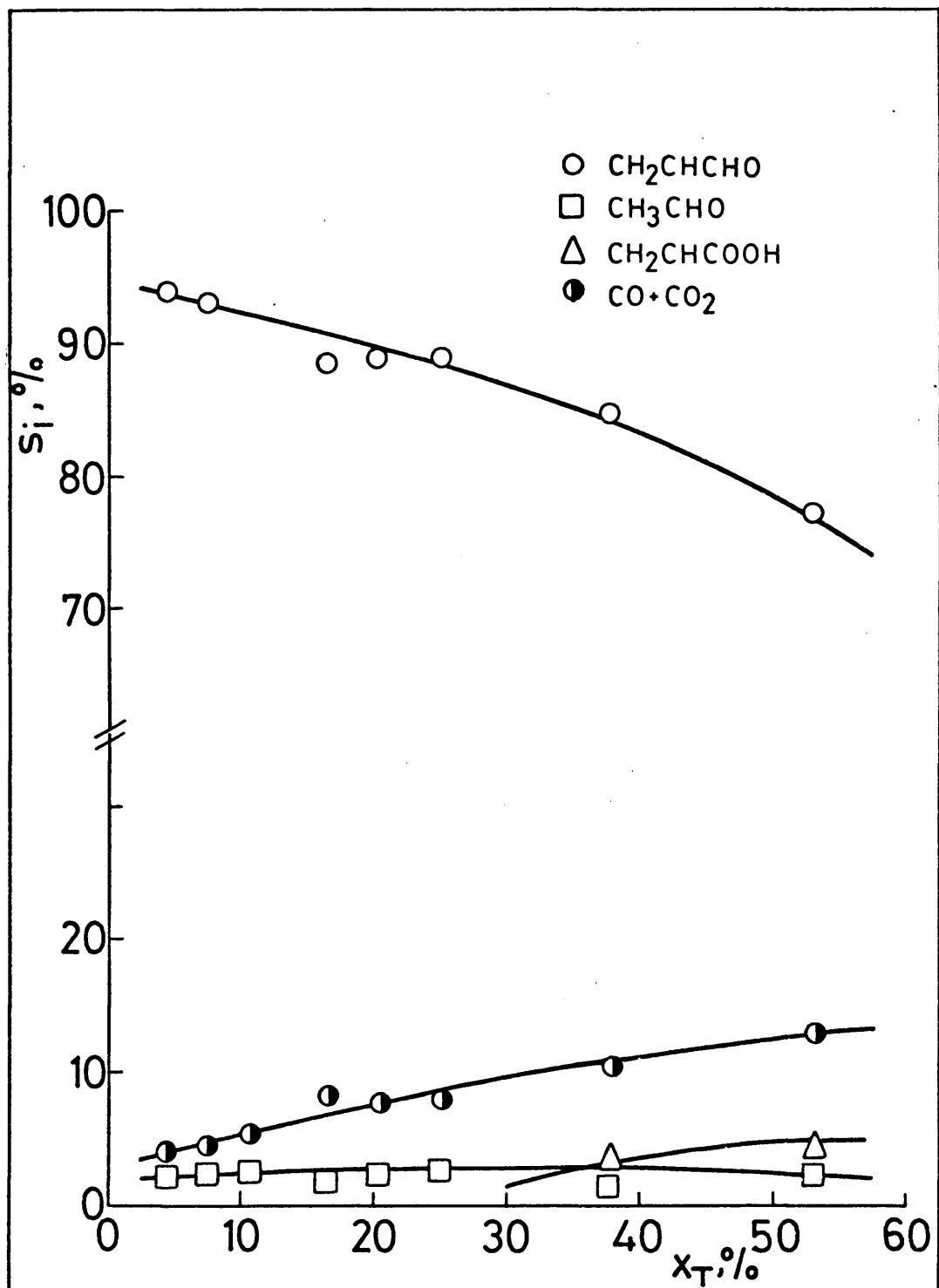
Modelo	Temp. del punto no correlacionado °C	Constante a modificar	R	E _A (Kcal/mol)	I.C. (Kcal/mol)	(I.C.)' de las constantes a modificar (mol/g.h.atm ^{3/2})
Reac. paral.y reac. 2	352	k ₂ k ₃	0,996 0,965	71,8 20,1	10,1 8,7	(0,08 - 2,66) x 10 ⁻² (0,08 - 1,55) x 10 ⁻²
Reac. paral.y reac. 2 y 6	376 403	k ₂ k ₃ k ₄ k ₆	0,993 1,000 1,000 0,971	23,7 28,3 16,4 16,2	4,4 1,0 0,5 6,3	(6,5 - 31,4) x 10 ⁻² (0,22 - 0,71) x 10 ⁻² (1,28 - 6,45) x 10 ³ (5,1 - 14,9) x 10 ⁻¹

Constantes modificadas

Modelo	Temp. °C	k ₂ x 10 ² (moles/h.g.atm ^{3/2})	k ₃ x 10 ² (moles/h.g.atm ^{3/2})	k ₄ x 10 ³ (moles/h.g.atm ^{3/2})	k ₆ x 10 (moles/h.g.atm ^{3/2})	σ ² x 10 ⁷ (atm ²)	σ ² /x _T x 10 ¹⁰ (atm ²)
Reac. paral.y reac. 2	352	2,53	0,37	-	-	1,19	5,11
Reac. paral.y reac. 2 y 6	376 403	6,50 -	0,56 -	- 1,28	- 5,1	2,83 5,96	5,44 7,85

En la fig. 40 se ha representado gráficamente la evolución de las selectividades con la conversión a 403°C. El programa de cálculo de regresión no lineal se mo dificó de forma que los valores de las constantes de las reacciones paralelas conservasen la relación adecuada para dar cuenta de las selectividades a conversión cero; se cal cularon los valores de las constantes que minimizan la va rianza de correlación para los modelos de las reacciones pa ralelas y la reacción 2 y las reacciones paralelas conjuntamente con las reacciones 2 y 6 donde se obtenían valores de las constantes que no variaban con la temperatura, según la ecuación de Arrhenius. Los resultados se resumen en la Tabla LXX.

Se observa que las nuevas constantes adolecen del mismo defecto que antes de modificarlas. Las constantes de velocidad que menos contribuyen al proceso global quedan poco definidas, y aunque se han variado dentro de amplios márgenes no se obtiene una variación apreciable en la varianza de la correlación.



Selectividades a productos en función de la conversión total a 403°C

Fig.40

T A B L A LXX

Modificación constantes: 2° criterio
Reacciones paralelas y reac. 2

Temp. °C	$\sigma^2 \times 10^7$ (at ²)	$\sigma_1^2 \times 10^{10}$ (atm ²)	$k_1 \times 10^2$ (mol/h.g.atm.)	$k_2 \times 10^2$ (mol/h.g.atm ^{3/2})	$k_3 \times 10^2$ (mol/h.g.atm ^{3/2})	$k_4 \times 10^2$ (mol/h.g.atm ^{3/2})	$k_6 \times 10$ (mol/h.g.atm ^{3/2})
325	0,86	6,65	0,73	0,02	0,16	0,54	
352	1,10	4,74	1,60	9,62	0,28	0,76	
376	3,02	5,81	2,77	16,2	0,50	0,30	
403	5,83	7,68	5,10	24,6	1,03	4,07	

Reacciones paralelas y reacciones 2 y 6

325	0,88	6,85	0,74	0,03	0,16	0,54	4,02
352	1,21	5,23	1,61	14,4	0,28	0,76	0,002
376	3,73	7,16	2,79	22,7	0,50	0,30	0,002
403	5,84	7,69	5,10	26,0	1,03	4,07	0,001

IV.2.7. Estudio del efecto de agua sobre la reacción.

Los datos correspondientes a la variación de los rendimientos a distintos productos se han expuesto en III.2.5. (Tablas XXXV a XXXVIII) y se han representado en la Fig. 36; como puede verse el agua ejerce un efecto inhibitor sobre los rendimientos y en particular sobre el correspondiente a CO y CO₂. Teniendo en cuenta este efecto se obtiene la siguiente ecuación de velocidad.

$$v_i = \frac{k_i' p_{C_3H_6} p_{O_2}^n}{1 + K_{H_2O} p_{H_2O}}$$

donde n puede tener los valores de 0 ó 1/2; tomando como modelo las reacciones paralelas con la contribución de la reacción 2 (esquema B) se ha calculado el valor de K_{H_2O} que minimiza la varianza de la correlación manteniendo las constantes de velocidad anteriormente obtenidas. Para realizar esta correlación el valor de las constantes de velocidad se obtienen a partir de la expresión:

$$k_i' = k_i (1 + K_{H_2O} p_{H_2O})$$

donde k_i' es el nuevo valor de la constante de velocidad. El mejor valor para K_{H_2O} obtenido fue de 0,68 atm⁻¹, con el que σ^2 disminuye de 10,849 · 10⁻⁷ a 5,365 · 10⁻⁷ y el de σ^2/\bar{x}_T desde 12,47 · 10⁻¹⁰ hasta 6,17 · 10⁻¹⁰ (comparando los ajus-

tes sin tener en cuenta el efecto del agua o incluyéndolo). Puede verse que el valor de σ^2/\bar{x}_T sigue siendo del mismo orden, aunque algo más pequeño en valor absoluto.

IV.2.8. Discusión de los ajustes a conversiones bajas y conversiones altas.

Comparando los datos experimentales con distintos modelos de reacción, puede concluirse que los que mejor se ajustan son el modelo de reacciones paralelas, y el que incluye la reacción consecutiva de oxidación total de acroleína, o bien el que además de estas dos incluye la oxidación consecutiva de acetaldehído (aunque, en este caso, esta última reacción supone una contribución muy poco significativa). Los ordenes de reacción válidos son los obtenidos por regresión lineal. En las Fig. 41 a 46 se han representado los rendimientos teóricos (líneas de trazo continuo) y los puntos experimentales para estos dos modelos (reacciones paralelas 1, 3 y 4 y reacciones paralelas 1, 3, 4 y la consecutiva 2), y también para el modelo de reacciones paralelas y reacciones consecutivas 2 y 6 a 376°C. Los ajustes son aceptables en todos los casos y, prácticamente, para todas las temperaturas. Para el intervalo de conversiones altas se partirá de estos modelos para obtener las ecuaciones que correlacionen los resultados experimentales.

Reacciones paralelas a 376°C

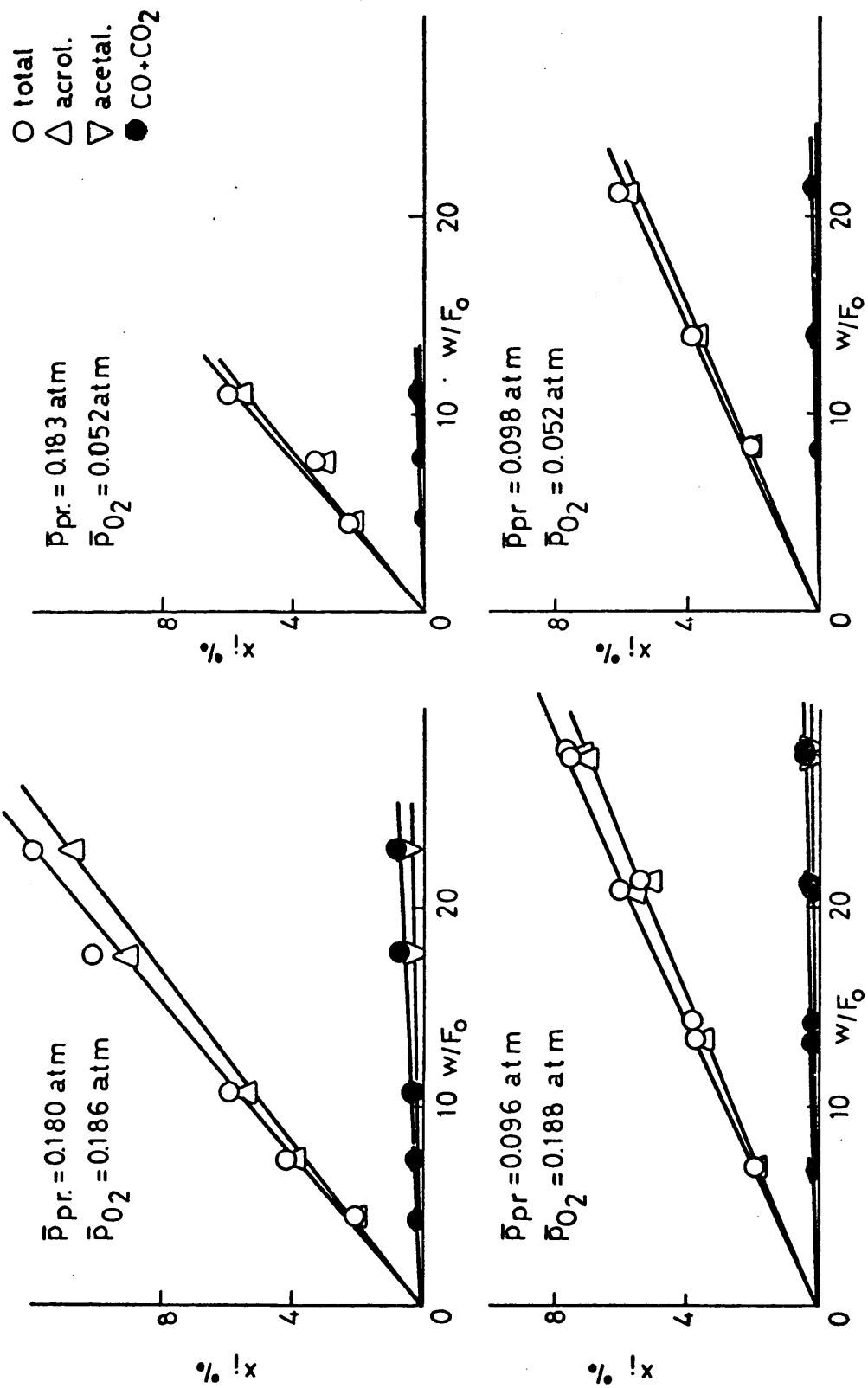


Fig.41

Reacciones paralelas a 376°C

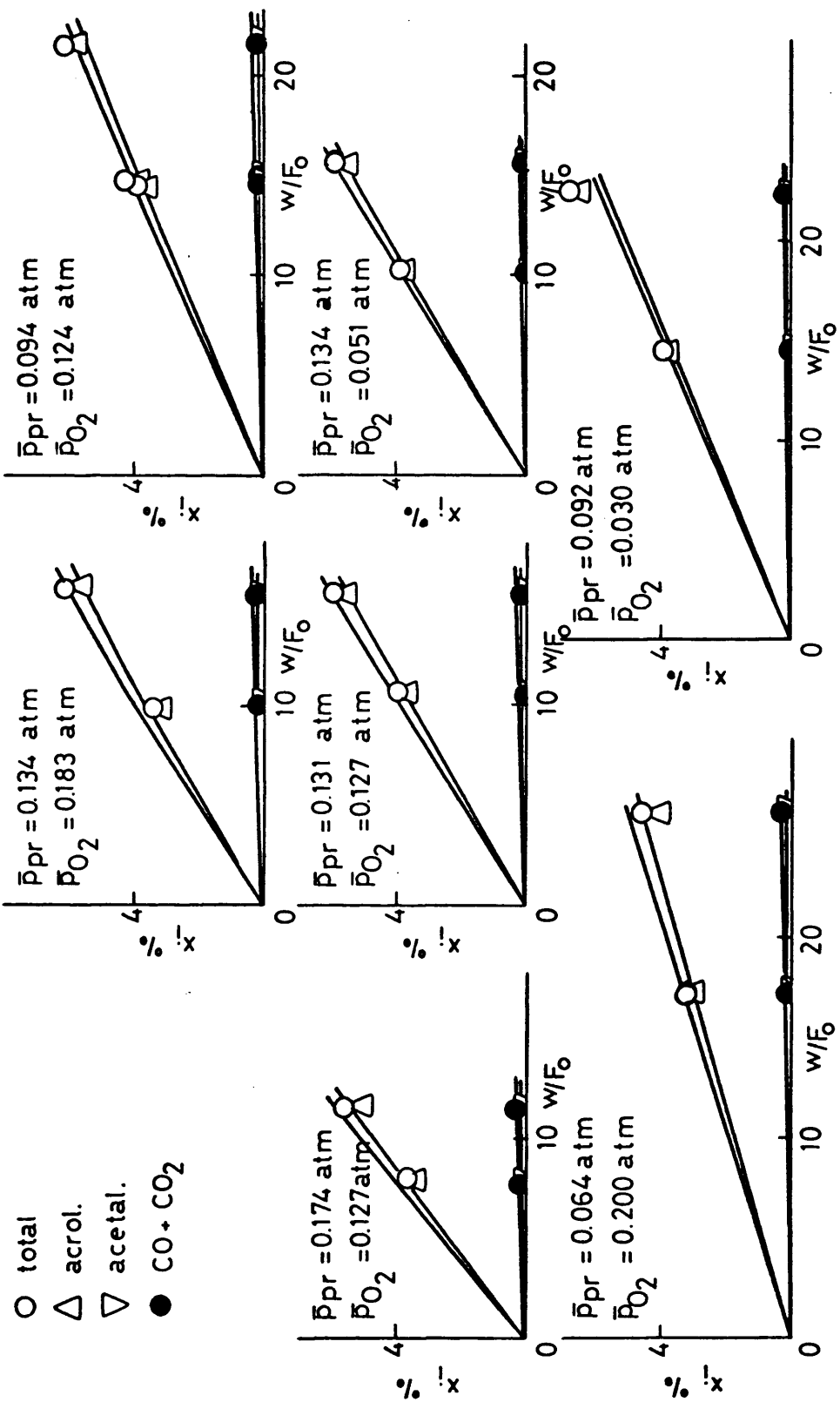


Fig.42

Reacciones paralelas y consecutiva 2 a 376°C

- total
- △ acrol.
- ▽ acetal.
- CO+CO₂

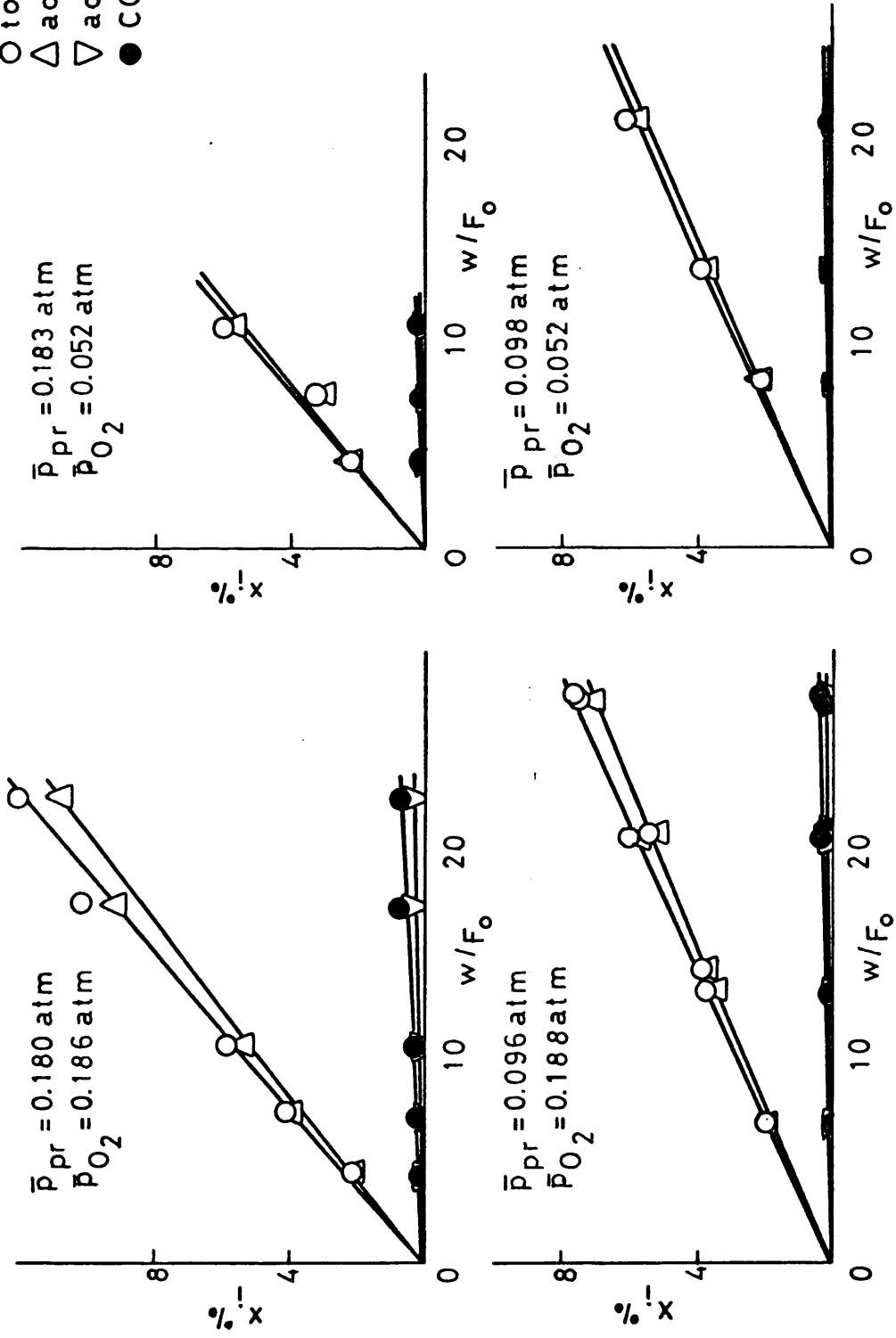


Fig.43

Reacciones paralelas y consecutiva 2 a 376°C

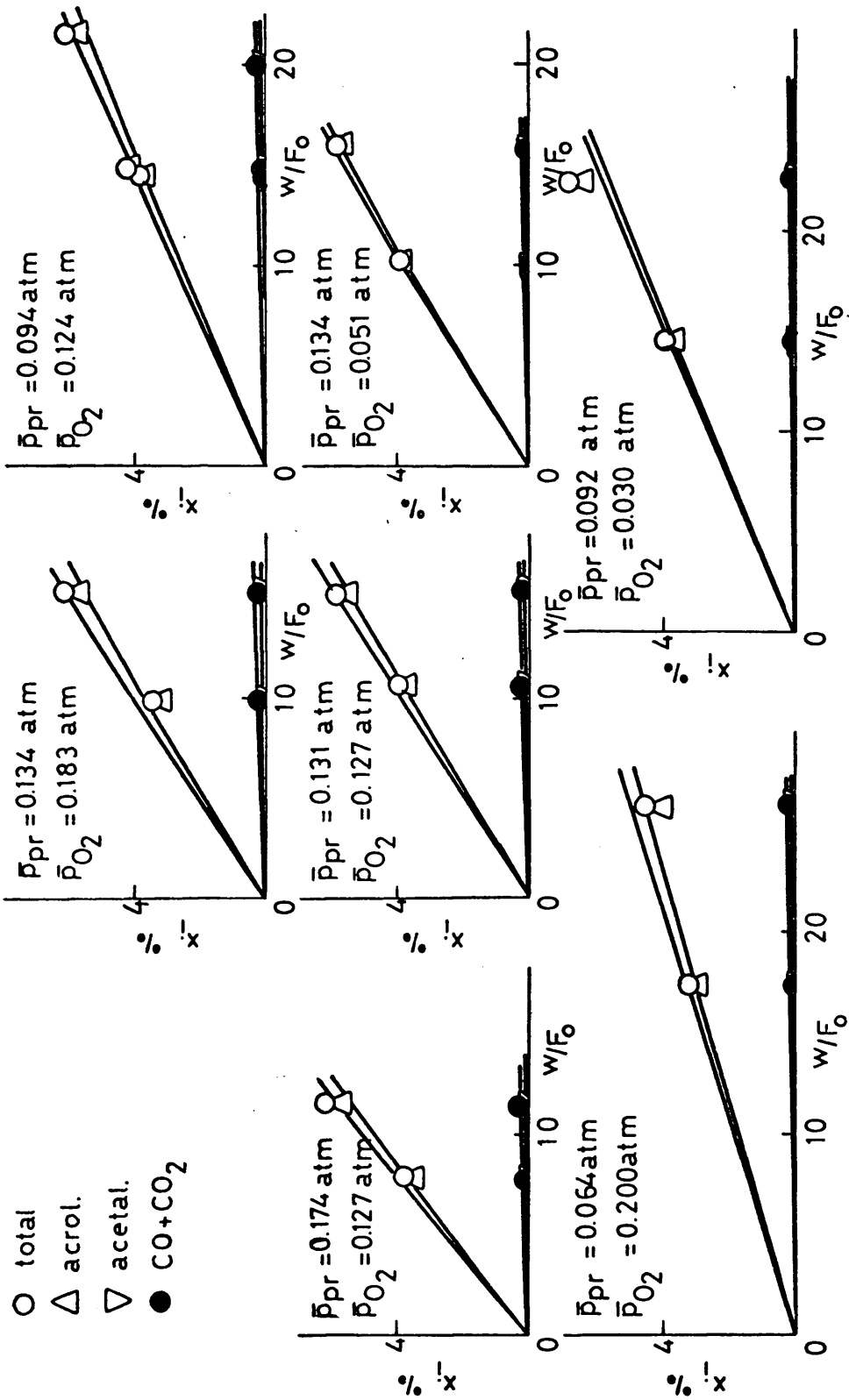


Fig.44

Reacciones paralelas y consecutivas 2 y 6 a 376°C

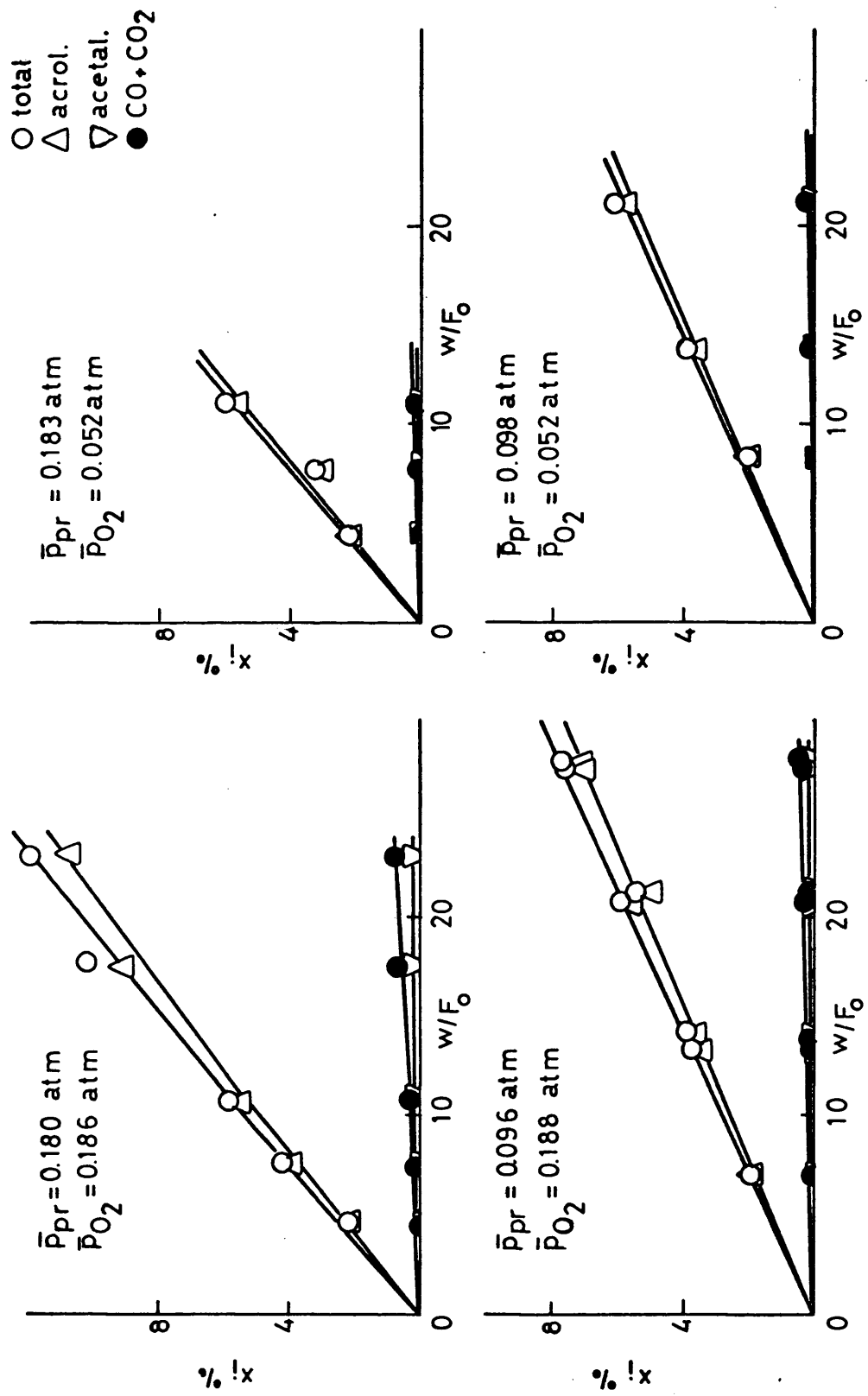


Fig.45

Reacciones paralelas y consecutivas 2 y 6 a 376°C

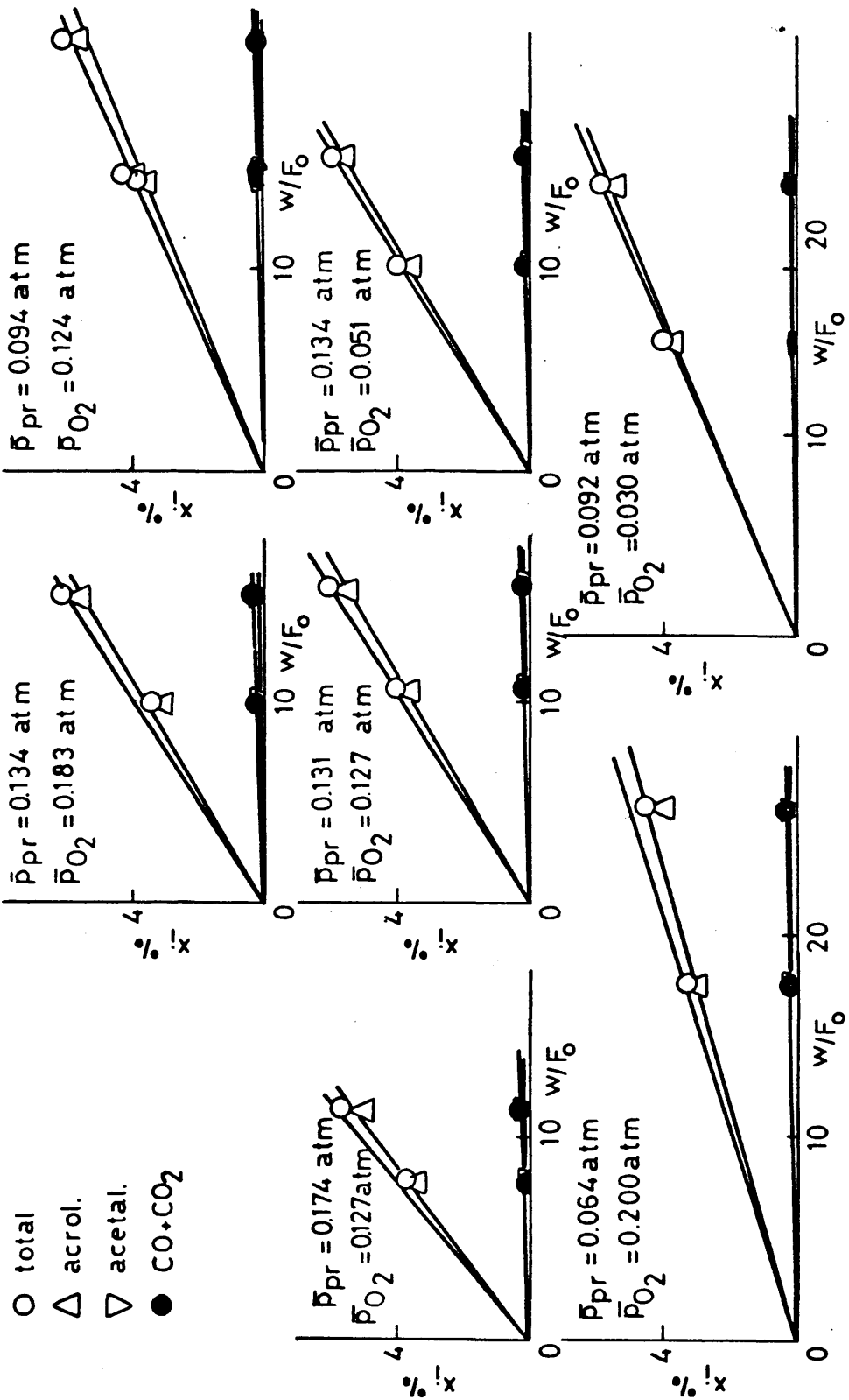


Fig.46

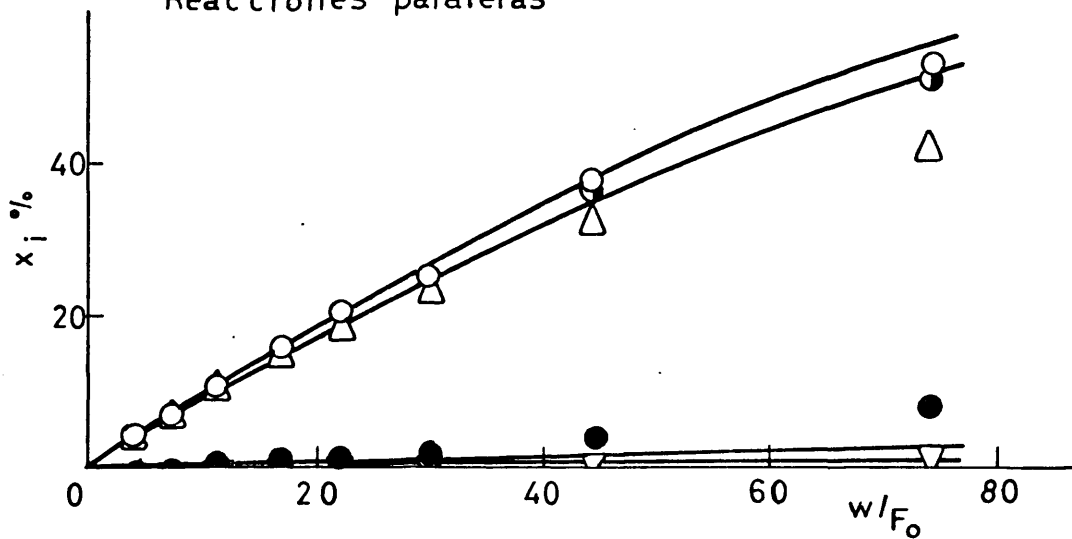
Para conseguir conversiones más altas, se llevaron a cabo experimentos con tiempos de contacto mayores, a la temperatura de reacción de 403°C. Los resultados se exponen en las Tablas XXVII y XXVIII. Con el objeto de comprobar el ajuste de estos datos con los modelos de las conversiones bajas, se calcularon las desviaciones entre los resultados teóricos y experimentales. En la Tabla LXXI se da la varianza de la correlación y su relación con la conversión media para los tres modelos considerados (reacciones paralelas 1, 3, 4; reacciones paralelas 1, 3, 4 y la consecutiva 2, y las reacciones paralelas 1, 3, 4 y las consecutivas 2 y 6). En todos los casos se han obtenido valores superiores a los encontrados para conversiones bajas.

En la Fig. 47 se han representado los rendimientos teóricos (líneas de trazo lleno) obtenidos con estos modelos y los experimentales. Como puede verse, el modelo de reacciones paralelas reproduce mal los datos experimentales sobre todo los correspondientes a los óxidos de carbono. El aporte de las reacciones consecutivas para conversiones altas, ya es significativo con lo que se justifica la suposición de que estas reacciones fueran posibles cuando se estudió el intervalo de conversiones bajas.

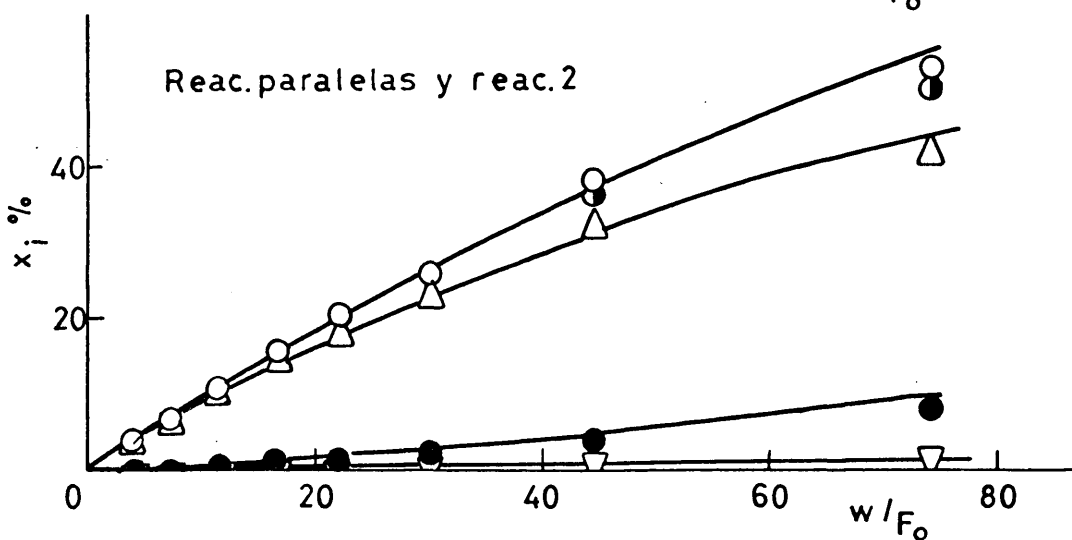
Analogamente al caso de conversiones bajas, se ha estudiado la posible influencia de la adsorción de productos de la reacción introduciendo en las ecuaciones de ve-

○ total ● total-acril. △ acrol. ● CO+CO₂ ▽ acetal.

Reacciones paralelas



Reac. paralelas y reac. 2



Reac. paralelas y reac. 2 y 6

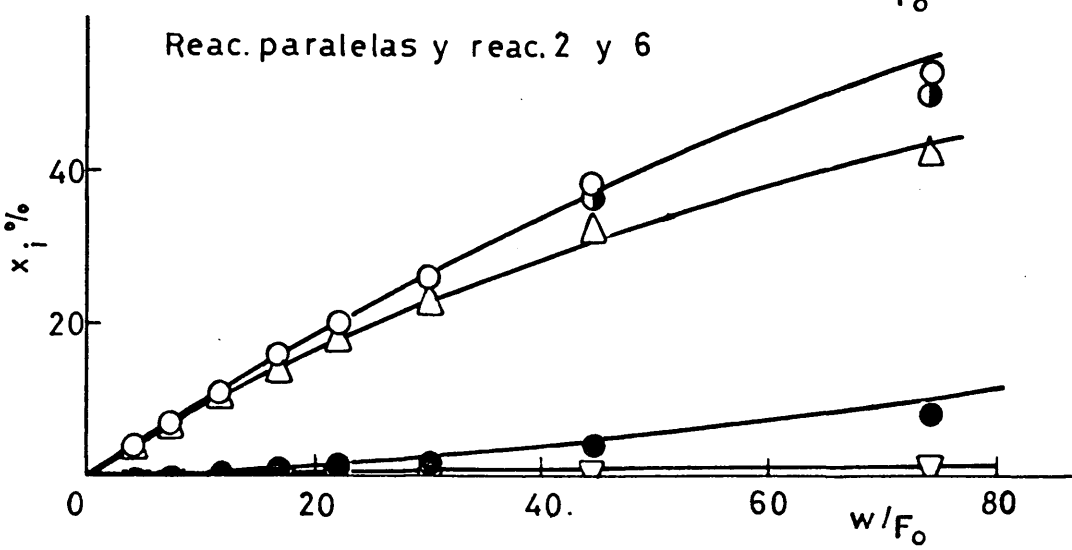


Fig.47

locidad el término denominador de forma:

$$(1 + \sum K_i p_i)^n$$

suponiendo \underline{n} igual a 1 ó 2. Con los valores de k_i , obtenidos para el intervalo de bajas conversiones, se calcularon los mejores valores de las constantes de equilibrio de adsorción-desorción, K_i , y los resultados se dan en la Tabla LXXII.

Si se comparan los nuevos valores de σ^2 y σ^2/\bar{x}_T con los obtenidos cuando no se considera este efecto, se observa una mejor correlación; la modificación del exponente \underline{n} de 1 a 2 no altera la correlación. En la Fig. 48 se han representado las curvas teóricas (trazo continuo) con los rendimientos experimentales a distintos productos, y puede verse un mejor ajuste que el encontrado anteriormente y expuesto en la Fig. 47. El modelo más simple de reacciones paralelas sigue sin reproducir la formación de óxidos de carbono. En ambas Figuras (47 y 48) y en los experimentos en los cuales la formación de ácido acrílico fue significativa, se ha representado el valor de la conversión total, exceptuando el rendimiento en acrílico puesto que no fue considerado en la formulación de los modelos de reacción. Con esta última consideración el perfil teórico de conversión total se ajusta satisfactoriamente. La reacción 6 (oxidación total de acetaldehído) sigue sin contribuir significativamente a los ajustes.

Efecto de adsorción de productos

○ total ● total-acril. △ acrol. ● CO+CO₂ ▽ acetal.

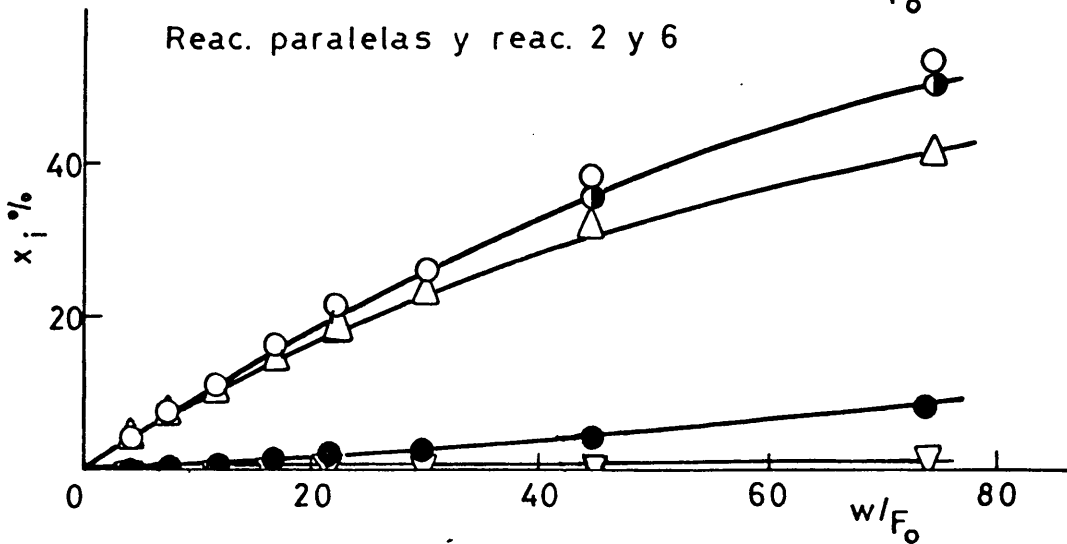
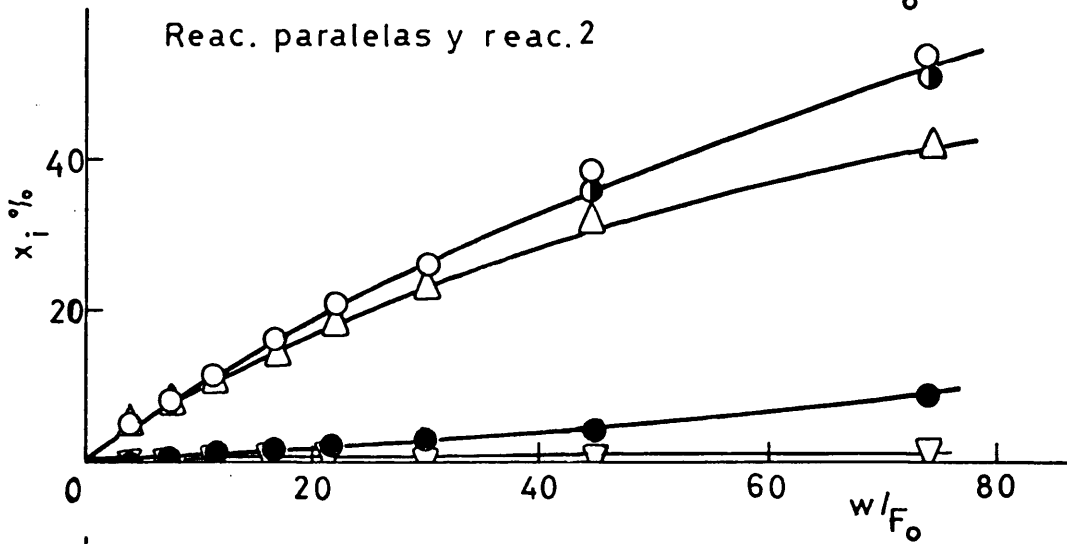
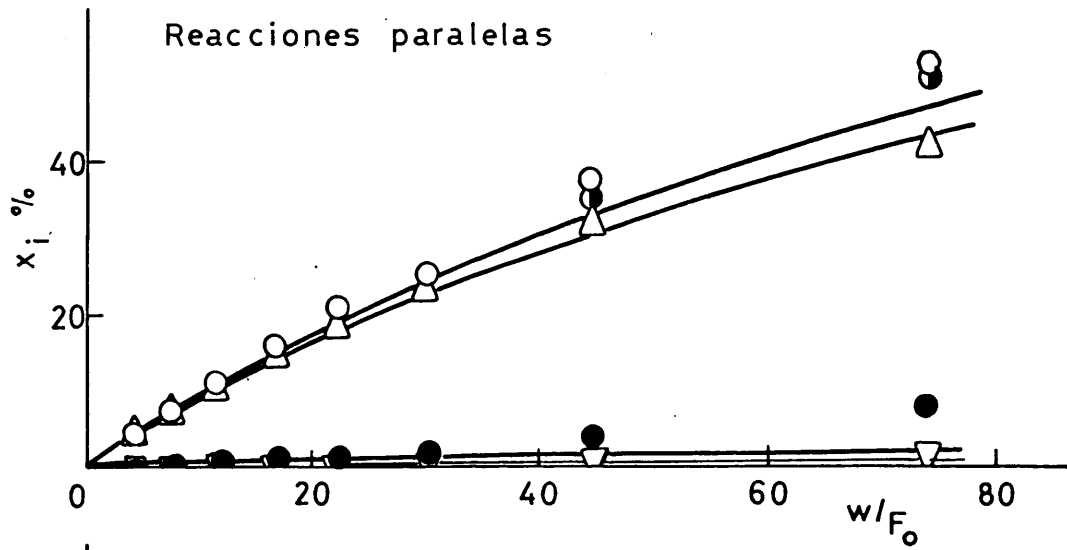


Fig.48

T A B L A LXXI

Ajuste para conversiones altas; temp. reacción: 403°C

Con las ctes. calculadas a baja conversión

Modelo	$\sigma^2 \times 10^7$ (atm ²)	$\frac{2}{\sigma} \bar{x} \cdot 10^{10}$ (atm ²)	$k_1 \times 10^2$ (mol/h.g.atm)	$k_2 \times 10^2$ (mol/h.g.atm ^{3/3})	$k_3 \times 10^2$ (mol/h.g.atm ^{3/2})	$k_4 \times 10^3$ (mol/h.g.atm ^{3/2})	$k_6 \times 10$ (mol/h.g.atm ^{3/2})
Reac. paralel.	34,9	25,0	5,03	-	1,66	4,61	-
Reac. paralel. y reac. 2	47,6	34,0	5,11	26,9	0,94	4,59	-
Reac. paralel. y reac. 2 y 6	53,6	38,3	5,11	27,5	0,93	4,57	0,003

T A B L A LXXII

con las ctes. calculadas a baja conversión y adsorción de productos

Modelo	$\sigma^2 \times 10^7$ (atm ²)	$\frac{2}{\sigma} \bar{x} \cdot 10^{10}$ (atm ²)	K_{acrol} (atm ⁻¹)	K_{CO_x} (atm ⁻¹)	$K_{\text{acetald.}}$ (atm ⁻¹)	Exponente
Reac. paralel.	252	180	6,82	$1,09 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-3}$	1
Reac. paralel.	252	180	3,21	$0,26 \times 10^{-4}$	$0,27 \times 10^{-3}$	2
Reac. paral. y reac. 2	42,2	30,2	$7,68 \times 10^{-4}$	7,75	$4,22 \times 10^{-5}$	1
Reac. paral. y reac. 2 y 6	45,9	32,8	$2,83 \times 10^{-6}$	3,77	$2,64 \times 10^{-5}$	2
Reac. paral. y reac. 2 y 6	45,9	32,8	$9,50 \times 10^{-6}$	7,75	$7,27 \times 10^{-5}$	1
Reac. paral. y reac. 2 y 6	45,9	32,8	$1,16 \times 10^{-6}$	3,75	$1,95 \times 10^{-6}$	2

IV.2.9. Errores experimentales.

Para estimar el error experimental a lo largo de las medidas se hicieron ensayos repetitivos, a una temperatura de reacción (376°C); los datos obtenidos se han incluido en las Tablas XXXIV, XXXVI y XLIII. Con estos valores se calcularon las varianzas de las correlaciones σ^2 y la relación σ^2/\bar{x}_T , que se dan en la Tabla LXXIII); en esta Tabla también se dan los valores de σ^{*2} y σ^{*2}/\bar{x}_T obtenidos a partir de los balances de materia realizados en cada experimento y todas las temperaturas. Como en este caso no se puede definir una varianza de la forma utilizada en la regresión no lineal (puesto que sólo se puede comparar la conversión total), la σ^{*2} se refiere a la sumatoria de los cuadrados de las desviaciones de la x_T , y no a la sumatoria de los rendimientos x_i . Estos últimos valores sólo sirven como índice relativo de comparación del error experimental a diferentes temperaturas.

El error experimental, definido por σ^2 y σ^{*2} crece con la conversión (véase Tabla LXXIII), pero la relación entre el error experimental y la conversión media no se altera significativamente con la conversión no con la temperatura, de donde se puede asumir que la estimación del error experimental obtenido para la temperatura de 376°C, es válido para las demás temperaturas y trabajos.

T A B L A LXXIII

Estimación del error experimental

A partir de experimentos duplicados a 376°C

Nº Exp.	(w/F ₀) (h.g/mol)	$\sigma^2 \cdot 10^7$ (atm ²)	$\bar{x}_T \cdot 10^2$	$(\sigma^2/\bar{x}_T) \times 10^{10}$ (atm ²)
2	13,8	0,094	3,76	0,249
2	21,0	2,493	5,72	4,355
8	27,8	1,866	7,64	2,444
PROM.	-	1,676	6,67	2,512

A partir del balance de materia

Temp. °C	$\sigma^{*2} \cdot 10^7$ (atm ²)	$\bar{x}_T \cdot 10^2$	$(\sigma^{*2}/\bar{x}_T) \times 10^{10}$ (atm ²)
325	0,358	1,28	2,784
352	0,541	2,32	2,334
376	1,992	5,21	3,824
403	3,690	7,60	4,858
403**	4,402	13,99	4,808

* referido a la presión de propileno.

** con todos los puntos

IV.2.10. Consideraciones finales del estudio cinético

De acuerdo con los resultados del estudio cinético, el modelo de reacción [B] que incluye reacciones paralelas y consecutivas es el que se ha podido mejor ajustar a los datos experimentales. Teniendo en cuenta la reacción principal 1, esto es la formación de acroleína a partir de propileno y oxígeno, la velocidad de reacción es de orden uno respecto a la presión parcial del propileno, e independiente respecto a la de oxígeno, siendo la energía aparente de activación de $20 \pm 0,8$ Kcal/mol; este resultado es similar al encontrado para la misma reacción cuando se lleva a cabo en presencia de óxidos de molibdeno y bismuto (26) (101) y óxidos de estaño y antimonio (102).

Las demás reacciones muestran una dependencia de la presión parcial de oxígeno (ver Tablas LXI a LXIII). Los órdenes de reacción son uno, para la presión parcial del compuesto a oxidar y un medio para la presión parcial del oxígeno. No se ha observado un efecto significativo de la adsorción de los reactantes.

De los valores de las constantes de velocidad de las reacciones paralelas 3 y 4, la más significativa es la 3 (k_3 es unas tres veces mayor que k_4) y su contribución relativa aumenta con la temperatura.

Al comparar la formación de CO y CO₂ a partir de propileno y acroleína, reacciones 3 y 2, se ve que, en general, el valor de k_2 es superior al k_3 , lo que indicaría

Las E_A de formación de CO y CO₂ a partir de acroleína y propileno son mas elevadas que las E_A de las demás reacciones, por lo que las formaciones de estos productos son mas significativas cuanto más alta sea la temperatura de reacción, tanto por vía paralela como consecutiva.

La diferente dependencia de la presión parcial de oxígeno en la reacción principal y las otras, sugiere que la reacción 1 transcurre por distinto mecanismo que las demás, análogamente a lo sugerido en el estudio de la misma reacción sobre un catalizador de óxidos de molibdeno y telurio (103): comparando la velocidad de la reacción catalítica con la de reducción del catalizador por el propileno se concluye que la oxidación de propileno a acroleína transcurre por un mecanismo de oxidación reducción, mientras que en la oxidación total de propileno existe una cierta contribución de un mecanismo asociativo. En el presente trabajo, aunque los resultados del estudio cinético no pueden discernir entre distintos mecanismos, éstos son compatibles con un mecanismo redox para la reacción principal 1.

El método de regresión no lineal utilizado en los ajustes ha sido satisfactorio, permitiendo minimizar la varianza de la correlación sin excesivo tiempo de cálculo. Las limitaciones de precisión de los valores de k_2 y k_6' , que influyen poco, es un problema que no se puede obviar. Podrían utilizarse otras expresiones de varianza de la correlación, dando diferente peso al rendimiento a cada pro-

ducto, con lo cual se aumentaría la precisión de k_2 y k_6 , pero a costa de la precisión de las demás constantes.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El presente trabajo se ha realizado con un equipo experimental convencional, con reactor tubular de vidrio Pyrex; el intervalo de temperatura estudiado fue de 200° a 450°C. Todas las medidas se llevaron a cabo a presión total igual a la atmosférica.

Para el estudio de la reacción de oxidación parcial de propileno a acroleína, se prepararon dos tipos de catalizadores: mezclas de óxidos metálicos puros o soportados sobre alúmina o sílice. Los primeros se obtuvieron por descomposición térmica de las correspondientes sales y los segundos por impregnación simultánea o sucesiva de los soportes con las soluciones salinas adecuadas. Los tratamientos térmicos de los catalizadores fueron cuidadosamente programados.

En la parte previa del trabajo, se ha estudiado el comportamiento catalítico de la mezcla de óxidos de molibdeno y hierro, puros o soportados, considerados como componentes básicos del catalizador.

En la segunda fase del estudio se ha examinado la influencia de distintos óxidos metálicos, añadidos a los componentes del catalizador básico, sobre el rendimiento y selectividad.

Estos experimentos se realizaron en unas condiciones de trabajo medias y tomadas como standard, de acuerdo

con el propósito de obtener tendencias cualitativas en los resultados. De allí se ha elegido como catalizador más idoneo para la reacción en estudio, el compuesto de óxidos de Mo, Fe, Te, Co soportados sobre sílice.

Con el catalizador elegido se llevó a cabo la tercera parte del trabajo consistente en un estudio cinético de la reacción, supuestos como operantes unos determinados mecanismos de reacción. Para la evaluación de las constantes de velocidad de reacción se han usado varios métodos estadísticos.

Los resultados del trabajo y discusión permiten deducir las siguientes conclusiones:

- 1.) En el sistema $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, activo para la oxidación de propileno a acetona, el molibdato de hierro, formado durante el tratamiento térmico del catalizador, proporciona los centros activos para la reacción. La selectividad aumenta cuando el catalizador contiene exceso de óxido de hierro.
- 2.) Con los catalizadores $\text{MoO}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ y $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$, soportados, se ha encontrado que la distribución de productos es independiente del soporte usado ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ó sílice) y que la mayor actividad por unidad de masa de catalizador se obtiene si están soportados sobre sílice.
- 3.) La formación de acroleína en los sistemas de dos componentes solo es significativa cuando éstos son óxidos de molibdeno y telurio u óxidos de molibdeno y bismuto. Al

añadir óxido de hierro a cualquiera de los dos, aumenta su actividad sin pérdida de selectividad a acroleína.

- 4.) Los catalizadores binarios que contienen niobio o estaño, y a temperaturas no superiores a los 200°C, producen principalmente acetona. Al elevarse la temperatura de reacción la acetona se oxida a ácido acético.
- 5.) La selectividad mínima a óxidos de carbono se obtiene con catalizadores que contengan óxido de telurio.
- 6.) Por espectroscopía infrarroja se ha deducido que el propileno se adsorbe débilmente sobre estos catalizadores, pero no se han podido detectar especies intermedias precursoras de productos de oxidación parcial o total.
- 7.) Del estudio cinético se desprende que la reacción de oxidación de propileno transcurre de acuerdo con un mecanismo que contiene reacciones paralelas y consecutivas.
- 8.) La velocidad de reacción de oxidación de propileno a acroleína es de primer orden respecto a la presión parcial de propileno e independiente respecto a la de oxígeno; para las demás reacciones los órdenes son uno y un medio, respectivamente.
- 9.) Las energías de activación aparentes encontradas para la formación de acroleína a partir de propileno es de $20 \pm 0,8$ Kcal/mol, para la formación de acetaldehído de 16 ± 1 Kcal/mol y para la oxidación total de 28 ± 1 Kcal/mol. Para la reacción de oxidación consecutiva de acroleína es de 24 ± 4 Kcal/mol.

10.) La oxidación de propileno a óxidos de carbono es más significativa que la formación de acetaldehído, pero la oxidación de acroleína se hace más importante cuando la conversión total se hace mayor de un 10%.

VI. BIBLIOGRAFIA

- 1) SAMPSON, R.J.; Chemistry and Industry; febrero, 147 (1975).
- 2) LEFORT, T.E.; Patente francesa 729.952 (1931).
- 3) VOGEL, H.H., ADAMS, C.R.; Adv. Catalysis 17, 162 (1967).
HUCKNALL, D.J.; "Selective oxidation of hydrocarbons",
Academic Press (London), 1974.
- 4) KEMBALL, C., PATTERSON, W.R.; Proc. Roy. Soc. A 270, 219
(1962).
- 5) BOUTRY, P., MONTARNAL, R.; Patente francesa 1.527.716 (1968)
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFICANTS;
Patente francesa 1.536.185 (1968).
ELEK, L.F., RISCH, A.P., EVNIN, A.B., RABO, J.A., KAVARNOS,
S.J.; Patente alemana 2.042.815 (1971).
- 6) COSTA NOVELLA, E., VAZQUEZ UÑA, G., GONZALEZ MARTIN, J.M.;
Ann. Quim., 68, 352 (1972)
- 7) HEARNE, G.W., ADAMS, M.L.; Patente norteamericana 2.451.485
(1948).
- 8) GOROKHOVATSKII, Ya, B., POPOVA, E.N., RUBANIK, M. Ya.;
Kinet. Katal., 3, 230 (1962).
- 9) GOROKHOVATSKII, Ya. B., POPOVA, E.N., RUBANIK, M.Ya.;
Kinetika i Kataliz, 3, 133 (1962).
- 10) MARGOLIS, L.Ya.; Adv. Catalysis, 14, 429 (1963).
- 11) POPOVA, N.I., GOROKHOVATSKII, Ya.B.; Proc. Acad. Sci. USSR
Chem. Sect. (Eng. transl.), 145, 626 (1962).

- 12) SAMPSON, R.J., SHOOTER, D.; Oxid. Combust. Rev., 1, 263 (1965).
- 13) WOOD, B.J., WISE, H., YOLLES, R.S.; J. Catal. 15, 355 (1969).
- 14) VOGEL, H.H., ADAMS, C.R.; Adv. Catalysis 17, 174 (1967)
- 15) VEATCH, F., CALLAHAN, J.L., MILBERGER, E.C., FOREMAN, R.W., Proc.Int.Congr.Catal. 2nd, Paris 1960, 2, 2647 (1961).
- 16) CALLAHAN, J.L., GRASSELLI, R.K., MILBERGER, E.C., STRECKER, H.A.; Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop. 9 (2), 135 (1970).
- 17) BARCLAY, J.L., BETHELL, J.R., BREM, J.B., HADLEY, D.J., JENKINS, R.H., STEWART, D.G., WOOD, B.; Patente inglese 864.666 (1960).
BARCLAY, J.L., HARDLEY, D.J.; Patente inglesa 902.952 (1962)
BETHELL, J.R., HARDLEY, D.J.; Patente norteamericana 3.308.151 (1967).
- 18) CALLAHAN, J.L., GERTISSER, B. (Standard Oil Co.); Patente norteamericana 3.198.750 (1965).
GRASSELLI, R.K.; CALLAHAN, J.L.; J. Catal., 14, 93 (1969).
- 19) LAZUKIN, V.I., RUBANIK, M.Ya, ZHIGAILO, Ya.V., KURGANOV, A.A., BUTEIKO, Zh.F.; Katal. Akad. Nauk. SSR. Resp. Mezhvedom Sb N°2, 50 (1966). C.A. 66, 75620y.
- 20) NIPPON, KAYAKU KABUSHISHIKI KAISA, Tokyo, JAPON; Patente holandesa 7.006.454 (1970).
SCHOEL, G.E.; Hydrocarbon Process. 52 (9), 218 (1973).
- 21) W.R. GRACE CO.; Patente inglesa 1.115.116 (1968).
HIROTA K., KASHIWARA, H., NAKAMURA, Y.; Patente japonesa 6927564 (1969).
ONDREY, J.A., SWIFT, H.E.; Patente norteamericana 3.641.138 (1972).

- 22) OHARA, T., HIRAI, M., SHIMIZU, N., Hydrocarbon Process. 51 (11), 85 (1972).
- 23) STOBAUGH, R.R., CLARK, McH, S.G., CIMIRAND, G.D.; Hydrocarbon Process., 50, 109 (1971).
- 24) MURRAY, K.E.; Aust. J. Scient. Res. A 3, 443 (1950).
- 25) ROSENZWEIG, M.D.; Chem. Eng. 84 (23), 86 (1977).
- 26) ADAMS, C.R., VOGEL, H.H., MORGAN, C.Z., ARMSTRONG, W.E.; J. Catal. 3, 379 (1964).
- 27) RENNARD, R.J., KEHL, W.L.; J. Catal. 21, 282 (1971).
- 28) AI, M., HARADA, K, SUZUKI, S.; Kogyo Kagaku Zasshi, 73 524 (1970).
- MARSHALL, D; Patente inglesa 1.070.642 (1967).
- 29) BROCKHAUS, R.; Patente alemana 1.279.011 (1968).
- CHEMISCHE WERKE HEULS, A.G.; Patente francesa, 1.470.474 (1967).
- 30) KRUIT, J.H., DE PAGTER, R.C.M.F.; Patente holandesa, 7.014.629 (1972).
- 31) ADAMS, C.R.; Ind. Eng. Chem. 61, 30 (1969).
- 32) SATCHLER, W.M.H.; Catal. Rev., 4, 27 (1970).
- 33) MARGOLIS, L. Ya; Catal. Rev., 7, 241 (1973).
- 34) HABER, J.; Int. Chem. Eng. 15 (1), 21 (1975).
- 35) GERMAIN, J.E.; "Catalytic conversion of hydrocarbons", Academic Press, London (1969).
- 36) SATCHLER, W.M.H.; Rec. trav. chim.; 82, 2431 (1965).
- 37) VOGEL, H.H., WAGNER, C.D., STEVENSON, D.P.; J. Catal. 2 58 (1963).
- 38) ZZWANC, M.; Chem.Rev. 47, 75 (1950).

- 39) TRIMM, D.L., DOERR, L.A., J. Catal. 23, 49 (1971).
- 40) ADAMS, C.R., JENNINGS, T.J.; J. Catal. 2, 63 (1963);
idem 3, 549 (1964).
- 41) DANIELS, C., KEULKS, G.W.; J. Catal. 24, 529 (1972).
- 42) MARS, P., VAN KREVELEN, D.W., Chem. Eng. Sci. Suppl.
3, 41 (1954).
- 43) BATIST, Ph.A., KAPTEIJNS, C.J., LIPENS, B.C., SCHUIT,
G.C.A.; J. Catal. 7, 33 (1967).
- 44) KON', M.Ya., SHVETS, V.A., KAZANSKII, V.B., Kinet.
Katal, 13, 635 (1972).
- 45) ZHDANOVA, K.P., POPOVA, N.I.; Kinet. Katal., 9, 1301
(1968).
- 46) GEREI, S.V., ROZKHOVA, E.V., GOROKHOVATSKII, Ya. B., J.
Catal. 28, 341 (1973).
- 47) DENT, A.L., KOKES, R.I.; J. Am. Chem. Soc. 92 (23),
6709 (1970).
- 48) DAVIDOV, A.A., TICHY, D., EFRENOV, A.A.; React. Kin.
Catal. Letters, 5 (3), 353 (1976).
- 49) MORAZOVA, O., GENKIN, M., KHALIF, B., APTEKAR, E.,
KADISHIN, A., SKLYAROV, A., MARGOLIS, L. Ya., KRYLOV,
O.; Proceedings 3th Intern. Conf. on Heterog. Cataly-
sis, Varna 1975. En prensa.
- 50) KRYLOV, O.; Catalysis by no metals, Academic Press, New
York (1970).
- 51) SACHTLER, W.M.H., de BOER, H.N.; Proc. 3th Internat.
Cong. of Catalysis, Vol. 1, p. 252, North Holland Publ.
Co., Amsterdam (1965).

- 52) BORESKOV, G.K., POPOVSKII, V.V., SAZONOV, V.A.; Proc. 4th Internat. Cong. of Catalysis, Vol. 1, p. 439., Akademiai Kiado, Budapest (1971).
- 53) MORO-OKA, Y., OZAKI, A.; J. Catal. 5, 116 (1966).
- 54) SEIYAMA, T., EGASHIRI, M., IWAMOTO, M.; 1st Soviet Japanese Semmniar on Catalysis, p. 35, Univ. of Tokio Press (1973).
- 55) BORESKOV, G.K., Symposium on Chemical Catalysis; Princeton Univ., 22 a 25 de junio de 1975.
- 56) TRIFIRO, F., PASQUON, I.; J. Catal, 12, 412 (1968).
- 57) HABER, J., GRZYBOWSKA, B.; J. Catal. 28, 289 (1973).
- 58) KREMENIC, G., PEREZ TORIO, P.; IV Simposio Iberoamericano de Catálisis, México, México, noviembre 1974.
- 60) BUITEN, J.; J. Catal. 10, 188 (1968).
- MORO-OKA, Y., TAN, S., OZAKI, A.; J. Catal. 12, 291 (1968).
- 61) MORO-OKA, Y., TAKITA, Y., OZAKI, A; J. Catal. 23, 183 (1971).
- 62) KREMENIC, G., PEREZ TORIO, P; Tercer Simposio Iberoamericano de Catálisis, septiembre 1972, Caracas, Venezuela, Acta Científica Venezolana 24 (2), 204 (1973).
- 63) MORO-OKA, Y., TAKITA, Y.; 1st Soviet-Japanese Seminar on Catalysis, University of Tokio Press (1973).
- 64) TAKITA, Y., OZAKI, A, MORO-OKA, Y.; J. Catal. 27, 185 (1972).
- 65) SEIYAMA, T., NITA, K., MAEHARA, T., YAMASOE, N., TAKITA, Y.; J. Catal. 49, 164 (1977).
- 66) PEREZ TORIO, P.; Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, mayo 1974.

- 67) PRALUS, C., FIGUERAS, F., de MORGUES, L.; J. Chem. Phys. 68, 871 (1971).
- 68) TRIFIRO, F., FORZATTI, P., VILLA, R.L.; "Preparation of Catalysts", pag. 155. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1976).
- 69) KREMENIC, G., ARRIAGADA ACUÑA, R.; V Simposio Iberoamericano de Catalise, Lisboa, Portugal; Abstracts, 164 (julio 1976).
- 70) GARCIA FIERRO, J.L.; Tesis Doctoral, pag. 75, Universidad Complutense, Madrid, 1976.
- 71) CATHALA, M., GERMAIN, J.E; Bull. Soc. Chim. France 2174 (1971).
- 72) MULLEN, J.D., SKIRROW, G.; Proc. Roy.Soc., A 244, 312 (1956).
- 73) MCCAIN, C.C.; GODIN, G.W.; Nature 202, 692 (1964).
- 74) ADKINS, H., PETERSON, W.R.; J. Am. Chem. Soc. 3, 1512 (1931).
- 75) PERNICONE, N., J. of Less Common Metals, 36, 289 (1974)
- 76) BORESKOV, G.K. KOLOVERTNOV, G.D., KEFELE, G.L.M., PLYASOVA, L.M., KARAKCHEV, L.C., MASTISIN, V.B., POPOV, B.Y., DZISKO, V.A., TARAJOVA, D.V., Kinetika i Kataliz, 7, 114 (1966).
- 77) COURTY, Ph., MARCILLY, Ch.; "Preparation of Catalysts", pág. 119, Editores Delmon B, Jacobs P.A., Poncelet G., Elsevier Scientific Publ. Co., Holland (1976).
- 78) TRIFIRO, F., NOTARBARTOLO, S., PASQUON, J.; J. Catal. 22, 324 (1971).
- 79) PEIRS, S., LEROY, J.M.; Bull. Soc. Chim. France, 4, 1241 (1972).
- 80) WHEELER, A.; Advances in Catalysis, 3, 249 (1951).

- 81) DANIEL, Ch., KEULKS, G.; J. Catal. 29, 475 (1973).
- 82) RUBANIK, M.Ya., KHOLYAVENKO, K.H., GERHINGORINA, A.V., LAZUKIN, V.I.; Kinet. Katal. 5, 666 (1964).
- 83) PEREZ, R.; Tesis Doctoral. (Universidad Claude Bernard, Lyon) (1972).
- 84) ALKAZOV, T.G., ADZHANOV, K.V., POLADOV, I.M.; React. Kin. C. 7 (1), 65 (1977).
- 85) LOJACONO, M., NOTERMAN, T., KEULKS, G.W.; J.Catal. 40, 19 (1975).
NOTERMAN, T., KEULKS, G.W., SKLYOROV, A.V., VINOGRADOVA, O.M., FROLOV, A.M., MARGOLIS, L.Ya., KRYLOV, O.V.; Kinet. Katal. 17 (3), 660 (1976).
- 86) OKKERSE, C.; "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts"; pág. 238. Ed. B.C. Linsen, Academic Press, London (1970).
- 87) KOTERA, Y., UENO, A.; Bull. Chem.Soc. Japan, 46, 3431 (1973)
- 88) ARNAND, Y., GUIDOT, J., ROBIN, J.Y. ROMAND, M., GERMAIN, J.E.; J. Chim. Phys. 73, 651 (1976).
- 89) BART, J.C.J., PETRINI, G., GIORDANO, N.; Z. anorg. allg. chem., 412, 258 (1975).
- 90) STRUPLER, N., MORETTA, A.; Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 260, 1971 (1965).
- 91) MAGNELI, A., BLOMBERG, B.; Acta Chemica Scandinavica, 5, 585 (1971).
- 92) HAIR, M.L.; Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker Inc., New York (1967).
- 93) TRIFIRO, F., KUBELKOVA, L., PASQUON, I.; J. Catal. 19, 121 (1970)
- 94) TRIFIRO, F., CENTOLA, P., PASQUON, I.; J.Catal. 10, 56 (1968)

- 95) CORRIGAN, T.E.; Chem. Eng., April, 199 (1955).
- 96) HINSHELWOOD, C.N.; "The Kinetics of Chemical Change", Oxford University Press (1949).
- 97) KREMENIC, G.; Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, Octubre (1956).
- 98) SHELSTAD, K.A., DOWNIE, J., GRAYDEN, W.F.; Canad. J. Chem. Eng., 38, 102 (1960).
- 99) CARTLIDGE, J.L., McGRATH, L., WILSON, S.H.; Trans. Instn. Chem. Engrs., 53, 117 (1975).
- 100) BUZZI FERRARIS, G.; Ing. Chim. Ital. 4, 171, 180 (1968).
- 101) PEACOCK, J.M., PARKER, A.J., ASHMORE, P.G., HOCKEY, J.A.; J. Catal., 15, 398 (1969).
- 102) CROZAT, M.; Tesis Doctoral, Universidad Claude Bernard, Lyon I. (1972).
- 103) ANDRUSHKEVICH, T.V., BORESKOV, G.K., KUZNETSOVA, L.L., PLYASOVA, L.M., TYURIN, Yu.N., SHCHEKOCHIKHIN, Yu.M.; Kinet. Katal. 15, 369 (1974).

APENDICE I

Programa principal y subrutinas para utilizar
el programa de regresión no lineal (100)

```
COMMON/OP1135/M,F,NPOTOT,X(30),N,C(40),XX(40),H(40),K1,K2,NF,  
1NR,NPVC,J  
COMMON/DATOS1/PC(15,7),CV(8),CA(8),O2(8),NO1,NO2,NEX,TO,Q(7,50  
1WF(50),NN(16)  
1 FORMAT(3I4,F7.2)  
2 FORMAT(7F7.2)  
3 FORMAT(8F7.2)  
5 FORMAT(8E9.2)  
6 FORMAT(8E9.2)  
7 FORMAT(8I3)  
9 FORMAT(F8.3,7F7.3)  
10 FORMAT(I3)  
13 FORMAT(I6)  
READ(5,10)NI  
DO 8 JJ=1,NI  
M=-1  
READ(5,1)NO1,NO2,NEX,TO  
READ(5,5)(CV(L),L=1,8)  
READ(5,5)(CA(L),L=1,8)  
READ(5,3)(O2(L),L=1,8)  
DO 11 L=1,NO1  
READ(5,2)(PC(L,LL),LL=1,7)  
11 CONTINUE  
DO 12 L=1,NO2  
READ(5,9)WF(L),(Q(LL,L),LL=1,7)  
12 CONTINUE  
READ(5,10)N  
READ(5,6)(X(J),J=1,N)  
READ(5,7)(NN(J),J=1,N)  
K2=1  
K1=N  
NF=0  
NW=0  
READ(5,6)(G(J),J=1,K1)  
READ(5,6)(H(J),J=1,K1)  
READ(5,15)NPOTOT  
EXTERNAL FUNC  
EXTERNAL VECN  
CALL OPTNOV (FUNC,VECN)  
8 CONTINUE  
STOP  
END
```

```
SUBROUTINE VECN  
COMMON/OP1135/M,F,NPOTOT,X(30),N,C(40),XX(40),H(40),K1,K2,NF,  
1NR,NPVC,J  
XX(J)=X(J)  
RETURN  
END
```

```

SUBROUTINE FUNC
COMMON/OP1135/M,F,NPOTOT,X(30),N,G(40),XX(40),H(40),K1,K2,NF,
INW,NPVO,J
COMMON/CATGS17PC(15,7),CV(8),CA(8),O2(8),NO1,NO2,NEX,TO,Q(7,50),
1WF(50),NN(16)
DIMENSION P(7),D(28),Y(7),E(7),R(8),ER(7)
DO 32 L=1,N
ND=NN(L)
IF (ND.GT.8) GO TO 31
CV(ND)=X(L)
GO TO 32
31 CA(ND-8)=X(L)
32 CONTINUE
DO 1 L=1,7
ER(L)=L.
1 CONTINUE
J2=1
J2=0
2 T=0.
J2=J2+1
DO 3 L=1,7
P(L)=PC(J2,L)
Y(L)=0.
3 CONTINUE
N4=0
4 J1=1
5 R(1)=CV(1)*P(1)
R(2)=CV(2)*P(2)
R(3)=CV(3)*P(1)
R(4)=CV(4)*P(1)
R(5)=CV(5)*P(2)
R(6)=CV(6)*P(4)
R(7)=CV(7)*P(2)
R(8)=CV(8)*P(5)
B=CA(8)
DO 6 L=1,7
E=B+CA(L)*F(L)
6 CONTINUE
DO 8 L=1,8
IF (O2(L)) 7,7,30
30 IF (P(6)) 7,7,33
33 P(L)=P(L)*(P(6)**O2(L))
7 B(L)=P(L)/B**NEX
8 CONTINUE
O(1)=R(1)+R(3)+R(4)
O(2)=R(1)-R(2)-R(5)-R(7)
O(3)=R(4)+R(5)+3.*(R(2)+R(3)+R(8))+2.*R(6)
O(4)=R(4)+R(5)-R(6)
O(5)=R(7)-R(8)
O(6)=-R(1)-1.75*R(4)-3.75*R(3)-2.75*R(2)-.75*R(5)-.5*R(7)-2.*R(6)
O(6)=O(6)-2.25*R(8)
O(7)=R(1)+R(4)**2.*(P(2)*R(6)*E(8))**3.*R(3)
IF (J1,01,1) GO TO 17
IF (J1,02,1) GO TO 10 10
10 P=O(1)+I-TO
IF (O(1)) 9,9,17
11 I=I
I=O(1)-I

```

```

NA=1
GO TO 17
10 P(1)=PC(J2,1)*(1.-Y(1))
DO 11 L=2,7
P(L)=PC(J2,1)*Y(L)+PD(J2,L)
11 CONTINUE
DO 14 L=1,7
IF (Q(L,J0)) 12,12,13
12 E(L)=0.
GO TO 14
13 E(L)=ABS(Q(L,J0)-P(L))*100./Q(L,J0)
14 CONTINUE
DO 15 L=1,7
ER(L)=(P(L)-Q(L,J0))*2+ER(L)
15 CONTINUE
IF (J0.EQ.N02) GO TO 25
J0=1+J0
NAEC
T0=T1
W1=WF(J0)-WF(J0-1)
IF (W1) 2,16,16
17 IF (J1.EQ.4) GO TO 23
IF (J1.EQ.3) GO TO 21
IF (J1.EQ.2) GO TO 19
DO 18 L=1,7
Y(L)=Y(L)+D(L)*T0/2.
D(L+7)=D(L)
18 CONTINUE
J1=J1+1
GO TO 5
19 CONTINUE
DO 20 L=1,7
Y(L)=Y(L)+(D(L)-D(L+7))*T0/2.
D(L+14)=D(L)
20 CONTINUE
J1=J1+1
GO TO 5
21 CONTINUE
DO 22 L=1,7
Y(L)=Y(L)+(D(L)-D(L+14)/2.)*T0
D(L+21)=D(L)
22 CONTINUE
J1=J1+1
GO TO 5
23 CONTINUE
DO 24 L=1,7
Y(L)=Y(L)+((D(L+7)+2.*D(L+14)+2.*D(L+21)+D(L))/6.-D(L+21))*T0 /
24 CONTINUE
T=T+T0
GO TO 4
25 CONTINUE
DO 26 L=1,7
ER(L)=ER(L)/600
26 CONTINUE
PE=ER(1)+ER(2)/3.+ER(4)*2./3.+ER(5)
RT=TPM
END

```