

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**DISEÑO, CONSTRUCCION Y ADAPTACION DE
UN SISTEMA PARA EL ESTUDIO DE
PROPIEDADES CATALITICAS DE MATERIALES
SOLIDOS EN REACCIONES GASEOSAS**

T E S I S

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRIA EN: CIENCIAS**

ESPECIALIDAD: INGENIERIA QUIMICA

P O R

ESTHELA EMMA BLANCO ALVAREZ

MONTERREY, N. L.

MAYO DE 1994

TM

QD505

B5

c. 1



1080074543

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES



DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y ADAPTACION DE
UN SISTEMA PARA EL ESTUDIO DE
PROPIEDADES CATALITICAS DE MATERIALES
SOLIDOS EN REACCIONES GASEOSAS

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRIA EN: CIENCIAS

ESPECIALIDAD: INGENIERIA QUIMICA

P O R

ESTHELA EMMA BLANCO ALVAREZ

MONTERREY, N. L.

MAYO DE 1994

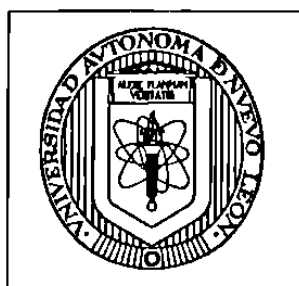
TM
A 505
BS



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



Diseño, Construcción y Adaptación de un Sistema para el Estudio de Propiedades Catalíticas de Materiales Sólidos en Reacciones Gaseosas.

TESIS

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO
DE MAESTRIA EN: CIENCIAS**

ESPECIALIDAD: INGENIERIA QUIMICA

POR

ESTHELA EMMA BLANCO ALVAREZ

Monterrey, N.L.

Mayo de 1994

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

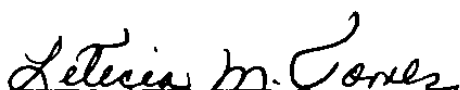
MAYO DE 1994

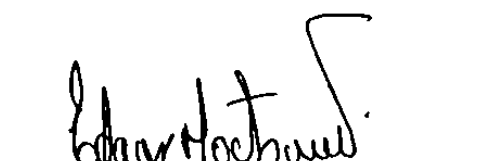
Q.I. ANDRES CERDA ONOFRE
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

La tesis elaborada por la Srita. I.Q. Esthela Emma Blanco Alvarez titulada:


"DISEÑO, CONSTRUCCION Y ADAPTACION DE UN SISTEMA PARA EL ESTUDIO DE PROPIEDADES CATALITICAS DE MATERIALES SOLIDOS EN REACCIONES GASEOSAS"

Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado académico de Maestría en Ciencias, Especialidad en Ingeniería Química.


Dra. Leticia M. Torres Guerra
Asesor y Sinodal


Dr. Edgar Moctezuma Velázquez
Revisor y Sinodal

Dr. Sergio Fuentes Moyado
Revisor


Dra. Maribel Suárez Cárdenas
Revisor y Sinodal
Coordinadora de la EGC

DEDICATORIA

A mi Mejor Amigo, "El Príncipe de Paz"

Quien me fortalece en la prueba, me da su paz en la tormenta; me acepta como soy, para con su amor y ejemplo, transformarme día a día.

"Y será aquel varón como escondedero contra el viento, y como refugio contra el turbión; como arroyo de agua en tierra de sequedad, como sombra de gran peñasco en tierra calurosa".

Isaías 32:2

A quienes me han amado con un amor tan parecido al descrito en *Primera de Corintios 13*, que me es muy difícil percibir la diferencia.

Sra. Ercilia N. de Alvarez (QEPD) (Abuelita)

Sra. Esthela Emma Alvarez de Blanco (Madre)

Profr. Jaime Othón Blanco Carrillo (Padre)

A mis hermanos:

Jaime, Rebeca, Guillermo y Katty

A mis amigas:

Adalia Gómez Dávila y Sofía Ramírez de Serna

AGRADECIMIENTOS

Gratitud para con Dios por permitir se conjuntara lo necesario para la realización de este trabajo.

Gratitud para el Profesor A. R. West, de la Universidad de Aberdeen, Escocia, por su idea para el inicio de este trabajo y por la literatura proporcionada.

Gratitud para la Doctora Leticia M. Torres Guerra, asesora de esta Tesis, por la oportunidad de trabajar con ella, por compartir conmigo sus conocimientos, por permitirme contar con los medios y recursos que ha logrado con dedicación y esfuerzo, por permitirme ser útil a otros construyendo un sistema que fortalece la infraestructura de la F.C.Q.-U.A.N.L.

Gratitud para el personal de CIIDEMAC por su amabilidad y ayuda en diferentes áreas, en especial mencionaré al Q.F.B. Gabriel Rosado por su trabajo de síntesis de catalizadores y análisis de rayos-X, y al Ing. Jorge Ibarra Rodríguez por su apoyo en el manejo de los paquetes de computación utilizados, así como por la transcripción parcial del manuscrito de esta tesis.

Gratitud para el Personal del Laboratorio de Ingeniería Química por la realización diaria y fiel de sus labores que me permitieron distraer parte de mi tiempo dedicado a la Jefatura del Laboratorio para la realización de este trabajo. Además, por el préstamo de material y equipo, y por la realización de actividades diversas. En particular mencionaré al Ing. Francisco González Pérez por su ayuda en el montaje del sistema analítico.

Gratitud para el Dr. J. Ma. Rincón y el Dr. César Díaz del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, España, por los análisis de difracción de rayos-X y microscopía electrónica realizados.

Gratitud para el Ing. Jaime Garza e Ing. Juan Antonio Mendoza A. de la Sección Físico-Química de Servicios Industriales Peñoles de Monterrey, N. L., por los análisis de distribución de tamaño de partícula y área superficial específica realizados.

Gratitud para la Secretaría de Educación Pública y para la F.C.Q. de la U.A.N.L. que financiaron el trabajo. En especial mencionaré al Q.I. Andrés Cerda Onofre, Director de la F.C.Q., a la Q.F.B. Gloria Esquivel, Subdirectora de la F.C.Q. y al Ing. Domingo Aquines Jasso, Coordinador de la Carrera de Ingeniería Química, por permitirme dedicar parte de mi tiempo como Maestra de la Carrera de Ingeniería Química para la realización de este trabajo.

Gratitud para el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por su apoyo al proyecto de infraestructura con número de convenio D0603-N9201, que fortalece el sistema catalítico, objeto de estudio de la presente tesis, con equipo útil para la caracterización de sólidos (anализador de tamaño de partícula, analizador térmico diferencial, difractor de rayos-X, etc.).

Gratitud para los revisores de esta Tesis, en realidad sería difícil mencionar a todas y cada una de las personas que contribuyeron en una u otra forma para la realización de este trabajo, sin embargo, por último no quisiera dejar de agradecer a mis maestros, en especial a Carmelita Garza Reyna, Lidia Garza Garza, Emma Gloria Cortés Cortés e Ing. Severo Flores Lira.

Indice General

Página

Formato de Aceptación de Tesis	ii.
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Indice de Figuras	x
Indice de Fotografías	xii
Indice de Tablas	xiv
Listado de Abreviaturas	xvi
Resumen	xvii
Capítulo	
I.- INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	1
1.2 Acoplamiento Oxidativo del Metano.....	2
1.3 Objetivos de la Investigación	7

II.- SISTEMA CATALITICO.....	8
2.1 Generalidades	8
2.2 Zona de Reacción	10
2.2.1 Descripción	10
2.2.2 Diseño y/o Selección	11
2.3 Zona de Alimentación	12
2.3.1 Descripción	12
2.3.2 Diseño y/o Selección	14
2.4 Zona de Análisis	18
2.4.1 Descripción	18
2.4.2 Diseño y/o Selección	20
2.5 Zona de Descarga	20
2.5.1 Descripción	20
2.5.2 Diseño y/o Selección	23

III.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Preparación de Catalizadores.....	26
3.2 Caracterización de Catalizadores.....	30
3.2.1 Area Superficial	30
3.2.2 Distribución de Tamaño de Partícula	30
3.2.3 Difracción de Rayos-X	31
3.2.4 Microscopía Electrónica	31
3.3 Sistema Catalítico	32
3.3.1 Sistema Analítico	32
3.3.2 Selección de Condiciones de Operación	40
3.3.3 Pruebas Experimentales	45
3.3.3.1 Pruebas Preliminares	45
3.3.3.2 Actividad Catalítica	46

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	50
4.1 Caracterización de Catalizadores.....	50
4.2 Caracterización de Productos de Reacción Catalítica.....	64
4.3 Pruebas Catalíticas.....	73
4.3.1 Pruebas Preliminares.....	73
4.3.2 Conversión y Selectividad.....	73
4.4 Estimado y Equilibrio Termodinámico para Diferentes Mezclas de Reacción.....	93
4.5 Discusión de Resultados.....	99
 V.- RECOMENDACIONES.....	 103
 <i>Bibliografía.....</i>	 <i>105</i>
 <i>Apéndices.....</i>	 <i>115</i>
 <i>A. Fotografías de Sistema Catalítico.....</i>	 <i>A1</i>
 <i>B. Programa Computacional para Determinar Composiciones de Equilibrio de Mezclas Gaseosas en las que se Presentan Reacciones Múltiples.....</i>	 <i>B1</i>

Índice de Figuras

Figura	Página
S1 Sistema para Pruebas Catalíticas.....	9
S2 Zona de Reacción.....	13
S3 Zona de Alimentación.....	16
S4 Zona de Análisis.....	19
S5 Zona de Descarga.....	21
E1 Programas de Temperatura para Síntesis de Oxidos Cerámicos.....	28
E2 Diagrama de Distribución de los Diferentes Elementos del Sistema Cromatográfico de Análisis.....	34
E3 Trayectorias de Flujo del Gas Acarreador del Cromatógrafo.....	35
E4 Diagrama de Inflamabilidad para el Sistema Metano-Oxígeno-Nitró- geno a presión atmosférica y 26°C de temperatura.....	41
R1 Distribución de Tamaño de Partícula.....	52
R2 Sistema PbO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ a 650°C.....	56
R3 Cromatograma de Mezcla Patrón FCQ-UANL, Prueba #7, 94/03/27.....	67
R4 Cromatograma de Mezcla Patrón Shimadzu 400, Prueba #6, 94/03/31.....	68
R5 Cromatograma de Mezcla Patrón Infra, Prueba #1, 94/04/12.....	72
R6 Gráfica de Calibración para Medidor de Flujo Másico de Nitrógeno.....	74
R7 Gráfica de Calibración para Medidor de Flujo Másico de Metano.....	75
R8 Gráfica de Calibración para Medidor de Flujo Másico de Oxígeno.....	76
R9 Cromatograma de Descarga del Reactor, Kentrolita Amorfa I, Prueba #4, 94/03/30.....	83
R10 Cromatograma de Descarga del Reactor, Melanotekita, Prueba #4, 94/04/06.....	83

R11	Cromatograma de Descarga del Reactor, Vacío, Prueba #4, 94/04/08.....	83
R12	Cromatograma de Descarga del Reactor, Cama de Sílice, Prueba #4, 94/04/11.....	84
R13	Cromatograma de Descarga del Reactor, Kentrolita Cristalina, Prueba #4, 94/04/13.....	84
R14	Cromatograma de Descarga del Reactor, Kentrolita Amorfa II, Prueba #6, 94/04/15.....	84

Índice de Fotografías

Fotografía	Página
S1 Vista Frontal de Sistema Catalítico.....	A1
S2 Sección Empacada del Reactor.....	A2
S3 Entrada al Reactor.....	A2
S4 Salida del Reactor.....	A2
S5 Cuarto de Tanques de Gas.....	A3
S6 Panel Izquierdo de Sistema Catalítico.....	A3
S7 Parte Posterior de Panel Izquierdo de Sistema Catalítico.....	A3
S8 Filtro de Línea.....	A3
S9 Líneas de Entrada de Gases al Sistema.....	A4
S10 Controladores de Flujo Másico.....	A4
S11 Válvulas de Líneas de Alimentación.....	A4
S12 Transductor de Presión de Entrada al Reactor.....	A4
S13 Panel Derecho de Sistema Catalítico.....	A5
S14 Vista Posterior de panel Derecho de Sistema Catalítico.....	A5
S15 Indicadores de Presión, Temperatura y Flujo.....	A5
S16 Cromatógrafo de Gases.....	A6
S17 Válvulas de Muestreo de Sistema Catalítico.....	A6
S18 Internos del Cromatógrafo de Gases.....	A6
S19 Zona de Descarga.....	A7
S20 Trampa para Atrapar Sólidos y/o Condensado.....	A7

S21	Líneas de Descarga de Sistema Catalítico.....	A7
R1	Vista de la Kentrolita Cristalina con cien Aumentos.....	53
R2	Vista de la Melanotekita Cristalina con Doscientos Aumentos.....	53
R3	Vista de la Kentrolita Cristalina con Dos Mil Aumentos.....	54
R4	Vista de la Melanotekita Cristalina con Dos Mil Quinientos Nueve Aumentos...54	

Índice de Tablas

Tabla	Página
TS1 Listado de los Elementos de la Zona de Alimentación.....	17
TS2 Listado de los Elementos de la Zona de Análisis.....	22
TS3 Listado de los Elementos de la Zona de Descarga.....	25
TE1 Descripción de los Reactivos para Síntesis de Oxidos Cerámicos.....	27
TE2 Propiedades Físicas y Químicas de los Granos de Cuarzo.....	29
TE3 Listado de los Elementos del Sistema Cromatográfico de Análisis.....	33
TE4 Condiciones de Operación del Cromatógrafo.....	37
TE5 Composiciones de Mezclas Patrón.....	39
TE6 Límites de Inflamabilidad de Metano en Aire a Presión Atmosférica.....	42
TE7 Especificaciones Técnicas de Gases de Entrada al Reactor.....	47
TE8 Temperatura de Horno contra Tiempo de Prueba.....	49
TR1 Distribución de Tamaño de Partícula y Area Superficial de los Oxidos Cerámicos.....	51
TR2 Datos Seleccionados de Difracción de Rayos-X en Polvos para el Sistema PbO-MnO-SiO ₂	58
TR3 Datos Seleccionados de Rayos-X en Polvos para el Sistema PbO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	60
TR4 Microanálisis Promedio, Puntual y Esperado por SEM/EDX de Muestras de Oxidos Sintéticos.....	62
TR5 Factores de Respuesta en TCD de Componentes de Mezclas Patrón FCQ-UANL.....	66

TR6	Factores de Respuesta en FID de Componentes de Mezcla Patrón Shimadzu 400.....	69
TR7	Factores de Respuesta de Componentes de Mezcla Patrón Infra.....	70
TR8	Relaciones Molares con Respecto al Nitrógeno en Corriente de Entrada al Reactor.....	77
TR9	Relaciones Molares con Respecto al Metano, en Descarga del Reactor, a 600°C de Temperatura en Horno.....	78
TR10	Relaciones Molares con Respecto al Metano, en Descarga del Reactor, a 633°C de Temperatura en Horno.....	79
TR11	Relaciones Molares con Respecto al Metano, en Descarga del Reactor, a 683°C de Temperatura en Horno.....	80
TR12	Relaciones Molares con Respecto al Metano, en Descarga del Reactor, a 713°C de Temperatura en Horno.....	81
TR13	Relaciones Molares con Respecto al Nitrógeno en Descarga del Reactor empacado con SiO ₂ en Piedritas y Kentrolita Amorfa.....	87
TR14	Relaciones Molares con Respecto al Nitrógeno en Descarga del Reactor empacado con SiO ₂ en Piedritas y Melanotekita.....	88
TR15	Conversión y Selectividad a 600°C.....	89
TR16	Conversión y Selectividad a 633°C.....	90
TR17	Conversión y Selectividad a 683°C.....	91
TR18	Conversión y Selectividad a 713°C.....	92
TR19	Resultados de Equilibrio de Cracking de Etano a 1000°K y 1 atm.....	94
TR20	Comparación de Constantes de Equilibrio para Reacciones Involucradas en el Cracking de Etano a 1000°Ky 1 atm.....	95
TR21	Conversión y Selectividad en el Equilibrio (I).....	97
TR22	Conversión y Selectividad en el Equilibrio (II).....	98

Listado de Abreviaturas

FID	Detector de Ionización de Flama
TCD	Detector de Conductividad Térmica
THC	Hidrocarburos Totales
NTP	Condiciones Normales, 0°C y 1 atm
STP	Condiciones Estándar, 70°F y 1 atm
NPT	Rosca Nominal de Tubería
ppm	Partes por Millón
Cv	Coficiente de Flujo de Válvula
kel-F	Material de Marca Registrada
fcc	cúbica centrada en las caras
ACS	American Chemical Society
JCPDS	Internacional Centre for Diffraction Data in Cooperation with the American Ceramic Society
MMPCD	Millones de Pies Cúbicos por Día
MMMPC	Miles de Millones de pies cúbicos
rxn	Reacción

Resumen

Un sistema para el estudio de propiedades catalíticas de materiales sólidos en reacciones gaseosas ha sido diseñado y construido. Las características del sistema así como los fundamentos del diseño son presentados. La reacción objeto de estudio para la prueba del sistema catalítico es el acoplamiento oxidativo del metano a etano y eteno.

Se certifica la confiabilidad y reproductibilidad de las mediciones realizadas en el sistema. Se determina la actividad catalítica, en función de la temperatura, de la kentrolita amorfa, $Pb_2Mn_2Si_2O_9$, tanto en cama de SiO_2 en piedritas como en cama de fibra de cuarzo. También se determina la actividad catalítica para la kentrolita y la melanotekita, $Pb_2Fe_2Si_2O_9$, cristalinas, en cama de SiO_2 en piedritas. Se realizan pruebas blanco con el reactor vacío y el reactor empacado con SiO_2 en piedritas. Se presentan resultados de la conversión de metano y de la selectividad del metano convertida a etano, eteno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, obtenidos a $600^\circ C$, $633^\circ C$, $683^\circ C$ y $713^\circ C$ para los diferentes empaques del reactor.

Se encuentra que de entre los sólidos estudiados la kentrolita amorfa es la que presenta una mayor selectividad a etano y eteno, obteniéndose conversiones del metano de hasta 3.5% y selectividades a etano y eteno de 50% y 9% respectivamente.

SUMMARY

A system for the study of catalytic properties of solid materials in gaseous reaction, has been designed and constructed. The characteristics of the system and the basis of the design, are presented. The reaction, matter of this study for the test of the catalytic system is the oxidative coupling of the methane to ethane and ethene.

The accuracy and precision of the measurement system is already certified. The catalytic activity is determined by the temperature, the amorphous kentrolite, $\text{Pb}_2\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, such as in SiO_2 bed in little fragments, such as in quartz fiber. The catalytic activity is also determined for both crystalline kentrolite and the melanotekite, $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, in SiO_2 bed in little fragments. Blank tests with an empty reactor and the packed reactor with SiO_2 in little fragments have been done. The results of the methane conversion is presented and the selectivity of the methane to ethane, ethene, carbon monoxide and carbon dioxide, getting from 600°C, 633°C, 683°C and 713°C for the different packings of the reactor.

It is found that among the solids already studied, the amorphous kentrolite presents a highest selectivity to ethane and ethene, getting methane conversions up to 3.5% and selectivities to the ethane and ethene of 50% and 9% respectively.