

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 Introducción

Con el propósito de participar activamente en el desarrollo tecnológico del país, la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León ha decidido abrir una nueva línea de investigación en el área de catálisis heterogénea sólido-gas.

En el Laboratorio de Química del Estado Sólido de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, ahora CIIDEMAC, se han determinado diagramas de fases, sintetizado y estudiado las propiedades eléctricas de diversos sistemas de óxidos entre los que se encuentra la fase llamada kentrolita, $Pb_2Mn_2SiO_9$, que ha sido reportada como un buen catalizador selectivo en la reacción de acoplamiento oxidativo del metano a etano y eteno (1).

En este trabajo se presenta una descripción del sistema para pruebas catalíticas que ha sido diseñado y construído. Además se presentan los avances en el estudio de acoplamiento oxidativo de metano a etano y eteno utilizando kentrolita y melanotekita como catalizadores.

Este trabajo constituye parte del proyecto aprobado por CONACYT, titulado "Síntesis, Caracterización y Medición de Propiedades Catalíticas de

Materiales Cerámicos para la Conversión de Metano a Hidrocarburos más Pesados", que tiene como propósito estudiar el papel que los defectos de estructura desempeñan en la reactividad de los sistemas de óxidos a la conversión del metano a etano y eteno en diferentes ambientes oxidativos. El proyecto tiene como hipótesis la siguiente: Es posible, mediante el conocimiento de la forma en que los defectos de oxígeno, en la estructura de los óxidos cerámicos, promueven la conversión selectiva del metano a etano y eteno, diseñar un sistema de óxidos altamente selectivo a la conversión dada.

1.2 Acoplamiento Oxidativo del Metano

La conversión de gas natural en un combustible líquido fácilmente transportable ha sido un importante reto a vencer durante los últimos 60 años. En México, al primero de enero de 1993 (2), las reservas probadas de gas natural ascendían a 70,046 MMMPC. Durante 1992 la producción fue de 3,583.6 MMPCD, distribuído su consumo de la siguiente forma: extracción de licuables, 18.6%; pérdida a la atmósfera, 3%; condensación en gasoductos, 7.95%; venta a sectores industrial, eléctrico, doméstico y Plantas de Pemex, 70.4%. Alrededor del mundo tanto el petróleo como el gas natural son utilizados principalmente como combustibles, durante 1984 en Europa (3) solamente un 3% se utilizó para producir productos químicos no consumidos como combustibles. A continuación se presenta información que sustenta el porqué de la importancia del estudio del acoplamiento oxidativo del metano, principal constituyente del gas natural, a etano y eteno, así como un panorama de los avances mundiales en el estudio de esta reacción.

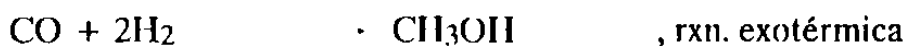
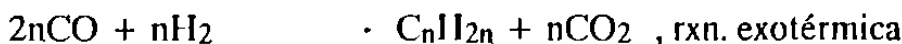
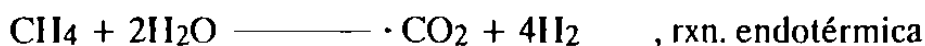
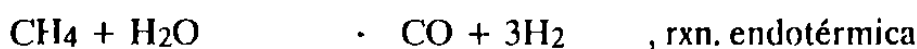
El eteno es uno de los principales bloques de construcción de la industria petroquímica (4). Se utiliza principalmente para convertirlo en polietileno de

alta y baja densidad que se utilizan en las industrias de empaçado, comunicaciones, construcción, automotriz y muchas otras. Otro de los usos principales del eteno incluye la oxidación a óxido de etileno que es un producto intermedio en la fabricación de fibra y película de poliéster; también la conversión a etilbenceno, como producto intermedio en la manufactura a poliestireno es de importancia, así como la obtención de productos como etanol, alcohol vínlico, etc. Durante 1981 la capacidad total en el mundo era de 54 millones de toneladas métricas, estimándose (4) un incremento anual de 2.9 a 7.7% durante la primera y segunda mitad, de la pasada década, respectivamente. En México, durante 1992 (2), la producción de etileno aumentó en un 8.57%; la producción de polietileno de baja y de alta densidad aumentaron 3.45 y 5.22% respectivamente; la producción de cloruro de vinilo aumentó 130.2% y la producción de dicloro etano aumentó un 103.71%.

Los diferentes procesos que existen en el mundo para la obtención de eteno utilizan la pirólisis con vapor de agua de diferentes materias primas como: etano, propano, n-butano, nafta tanto ligera como pesada y gasoil. En Europa el 80% del etileno se produce a partir de nafta, y en México se produce casi exclusivamente a partir de etano. La pirólisis del etano, a diferencia de la pirólisis de las demás materias primas, es altamente selectiva a eteno, con 3000 Kcal de energía consumida por Kg de etileno producido, a diferencia de las 5500 Kcal consumidas con gasoil como materia prima.

No considerando su uso como combustible, el metano es principalmente utilizado para la obtención del gas de síntesis mediante su reformación catalítica con vapor de agua. El gas de síntesis (mezcla de H_2 , CO y CO_2) es un importante pilar de la industria petroquímica, produciendo metanol y amoníaco, productos intermedios (5) de una amplia gama de productos químicos, entre los que se encuentran el formaldehído, anhídrido acético, ácido fórmico, aminas, etanol, ácido nítrico, nitrato de amonio, etc. El gas de síntesis no solamente es

obtenido mediante la reformación del metano, sino también de la nafta, carbón, etc., y mediante la combustión parcial no catalítica de diferentes hidrocarburos gaseosos (6) y líquidos. Expresado de otra forma, en el metano y las demás materias primas de la reformación catalítica con vapor de agua, se separan el carbono (en forma de óxidos de carbono) y el hidrógeno, mediante un proceso endotérmico, para después volverse a reunir, mediante un proceso exotérmico, formando los diferentes productos químicos mencionados. El proceso global de cambio, endotérmico - exotérmico, es altamente irreversible. Las reacciones mencionadas son las siguientes:



Ha sido objeto de estudio el convertir, en una sola etapa, el metano a hidrocarburos más pesados como metanol, etano, eteno, etc. A 700°C, el cambio de energía libre de Gibbs para la conversión de metano a etano, $2\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$, es de + 71.4 Kj/mol. Solamente a temperaturas superiores a 1200°C, es termodinámicamente posible la reacción química próxima anterior mencionada. A principios de los ochenta, las compañías Exxon y Union Carbide patentaron una serie de óxidos metálicos como catalizadores de la reacción: $n\text{CH}_4 + y/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{4n-2y} + y\text{H}_2\text{O}$. El cambio de la energía libre de Gibbs para la conversión de metano a etano utilizando oxígeno,

$2\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$, es de -120 KJ/mol, valor que implica un proceso termodinámicamente factible.

El panorama mundial a principios de 1992, clasificado por países, de los centros de investigación que han estudiado la reacción de acoplamiento oxidativo del metano a etano y eteno, fue presentado en la solicitud del proyecto aprobado por CONACYT en noviembre de 1992, proyecto cuyo título se menciona en el punto 1.1 del presente trabajo. En el panorama mundial se presenta un listado, por centro de investigación, de los diferentes óxidos estudiados como catalizadores de la reacción de acoplamiento oxidativo. Mencionaré algunos de los óxidos estudiados: MgO; Sm_2O_3 ; $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$; LiCl/MnO_x ; LiCl/MgO ; óxidos de Sn, Pb, Bi, Tl, Cd, Mn, Zn, Ti, Zr; $\text{Pb}_2\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, etc.

Las conversiones reportadas en la literatura, del metano, para la reacción de acoplamiento oxidativo, son de hasta un 30%. Las selectividades a etano y eteno de hasta un 65%, salvo en el artículo (7) de Hans Heinemann, que reporta selectividades de hasta un 100%.

Las teorías corrientes sugieren que el mecanismo de acoplamiento oxidativo requiere la generación de radicales metilo, vía la abstracción de un átomo de hidrógeno por el catalizador tipo óxido, como la etapa inicial y limitante (8). La química de los radicales, iniciados por el catalizador, en la fase gaseosa y las especies superficiales de oxígeno juegan un papel crucial en las reacciones de acoplamiento oxidativo (9), (10), (11).

Las especies de oxígeno que pueden atrapar al hidrógeno del metano están disponibles en sistemas de óxidos reducibles (como los de Pb, Sn, Sb, Bi, Mn, etc.) , (10), y en óxidos que puedan soportar defectos en su estructura y que se

pueden generar al substituir, por ejemplo: Li por Mg (8), o diferentes estados de valencia de un mismo elemento, ejemplo: Bi^{+3} por Bi^{+5} . De los anterior, se infiere la importancia de investigar sistemas de óxidos con bien caracterizados defectos de estructura para poder tener la oportunidad de entender el papel de estos defectos en la reactividad de los sólidos.

Las especies de oxígeno que están disponibles en los catalizadores no solamente dependen del tipo de sólido, sino del ambiente gaseoso que rodea al sólido, es decir, la presencia o no de sustancias químicas que tengan oxígeno, ejemplo: vapor de agua, oxígeno molecular, óxidos de nitrógeno, etc. Hans Heinemann, en julio de 1990 (7), reportó selectividades de un 100% utilizando como medio reaccionante el metano, oxígeno y el vapor de agua, y como sistema de óxidos el de Calcio, Níquel y Potasio.

Se cuenta con información clasificada de un buen número de artículos científicos publicados entre 1980 y 1991 acerca de la reacción de acoplamiento. La información está clasificada de acuerdo a: tipo de catalizador, método de síntesis y acondicionamiento del catalizador, composición de la mezcla reactante, dimensiones físicas del reactor y su cama catalítica, velocidades superficiales de los reactantes, equipo auxiliar utilizado para la caracterización del catalizador y análisis de los productos de reacción, temperatura y presión de operación, resultados de conversión, selectividad y velocidades de reacción; observaciones y conclusiones. En dichos artículos se presenta información en la que existe consenso, como la presentada en párrafos anteriores, así como conclusiones y/o datos contradictorios. A continuación se mencionan algunos aspectos relevantes mencionados por diferentes investigadores de esta reacción de acoplamiento: el método de síntesis y acondicionamiento del catalizador es sumamente importante, a los diferentes métodos empleados se atribuyen principalmente las diferencias de reactividad encontradas a las mismas condiciones de operación; se mencionan diferentes especies de oxígeno en el

catalizador como las responsables de una alta selectividad a etano y eteno, especies en las que no coinciden los investigadores, como son: O^{-1} , O^{-2} , O_2^{-1} , OH^{-1} ; el problema principal en el estudio de reacciones de acoplamiento oxidativo es la presencia de competencia en la fase gaseosa, de reacciones no catalizadas; algunos investigadores han utilizado el carburo de silicio como un inhibidor (12) para las reacciones de etano y eteno a alta temperatura en fase gaseosa; etc.

Por último es importante mencionar que el entendimiento de la reacción de acoplamiento oxidativo del metano es importante no solamente desde el punto de vista industrial, sino que también es útil para comprender la formación y el rompimiento de los enlaces carbón-carbón y carbón-hidrógeno de los alcanos.

1.3 Objetivos de la Investigación

- Contar con un sistema para pruebas catalíticas sólido-gas lo suficientemente versátil y experimentado como para asegurar la exactitud y repetibilidad de pruebas realizadas en el mismo.
- Estudiar la actividad catalítica de la kentrolita, $Pb_2Mn_2Si_2O_9$, a diferentes temperaturas. Comparar los resultados obtenidos con los reportados por Thomas (1).
- Estudiar la actividad catalítica de la melanotekita, $Pb_2Fe_2Si_2O_9$, a diferentes temperaturas. Comparar los resultados obtenidos con los obtenidos para la kentrolita.

CAPITULO II

SISTEMA CATALITICO

2.1 Generalidades

El sistema para pruebas catalíticas se diseñó pensando en que pudiese ser útil para el estudio de reacciones gaseosas catalizadas por sólidos, que se realizan a presiones cercanas a la atmosférica y temperaturas comprendidas en un intervalo de la ambiente a 1200°C. El acero inoxidable 316, el cuarzo y el teflón son los principales materiales constituyentes de los diferentes elementos del sistema, no obstante, algunos elementos son de viton, neopreno y bronce. (Ver fotografía Fot. S1 en apéndice A).

El sistema catalítico, para propósitos de descripción, podemos dividirlo en cuatro zonas: la zona de alimentación, de reacción, de análisis y de descarga (ver figura S1). A continuación se describe en forma detallada cada una de las zonas, así como también se presentan las bases teóricas del diseño y/o selección de los componentes de las mismas.

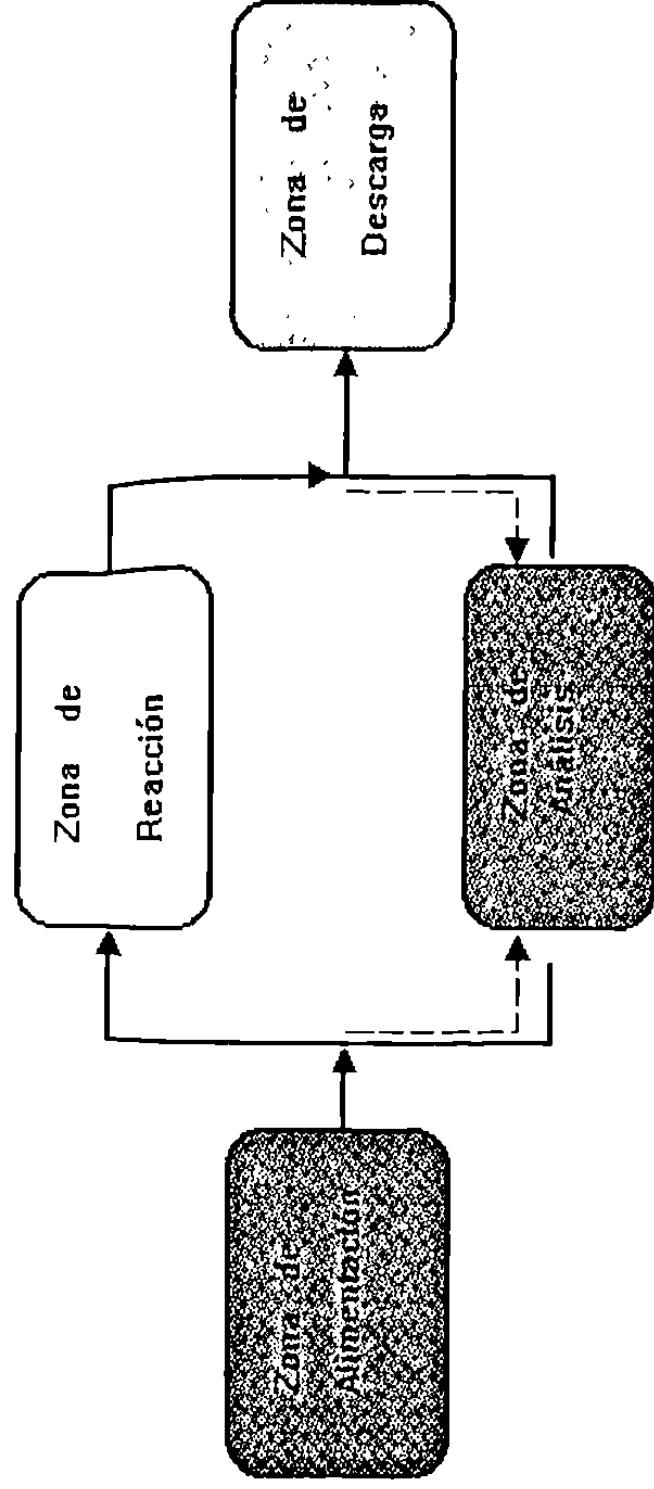


Figura S1 Sistema para Pruebas Catalíticas

2.2 Zona de Reacción

2.2.1 Descripción

La zona de reacción consta de :

- Un tubo de cuarzo de 0.5 in de diámetro exterior, 0.375 in de diámetro interior y 33 in de largo.
- Una varilla de cuarzo de 0.25 in de diámetro y 21 in de largo(13).
- Fibra de cuarzo y partículas semiredondas del mismo material, con diámetros de alrededor de 1.3 mm.
- Termopar tipo R con cubierta de alúmina de 1/8 in de diámetro exterior y 24 in de longitud.

Las partes están ensambladas tal cual se muestra en la figura S2. El catalizador en forma de polvo fino, con un diámetro promedio de alrededor de 20 micrones, se coloca junto con partículas semiredondas de cuarzo con diámetro de alrededor de 1.3 mm, o bien, con solamente fibra de cuarzo. La zona de reacción se encuentra colocada dentro de un horno tipo tubo horizontal de 25 in de largo. (Ver fotografías Fot. S2, Fot. S3 y Fot. S4 en el apéndice A).

2.2.2 Diseño y/o Selección

El reactor es de cuarzo fundido tipo 214 (14), con una pureza nominal de 99.995% en peso de SiO_2 . La principal impureza del cuarzo es la alúmina (Al_2O_3), y las demás impurezas son óxidos de sodio, potasio, litio, calcio, titanio y hierro. El cuarzo fue elegido por su **inercia química** frente a la mezcla de reacción y a los óxidos cerámicos a probar como catalizadores, y también debido a que soporta altas temperaturas sin deformarse. La temperatura máxima de operación es función del tipo de óxido a probar como catalizador, ya que algunos óxidos a 800°C ya forman una película sobre el cuarzo, o bien lo manchan.

Los diámetros de los tubos y las varillas de cuarzo presentan desviaciones de hasta un 5% con relación a los diámetros especificados, tanto los diámetros de diferentes secciones transversales, perpendiculares a la línea de flujo, como los diferentes diámetros de una misma sección transversal. Las férulas que unen el tubo y la varilla a las piezas de acero inoxidable son de teflón o de grafito. El sistema permite el substituir, con relativamente pocos cambios, el tubo de 1/2 in por uno de 1/4 in o de 1/8 in.

Las partículas para empacado del reactor no deben tener un diámetro mayor a un octavo del diámetro interno del reactor (15), lo anterior con el propósito de evitar el flujo preferencial del gas a lo largo de la pared del reactor. Para nuestro caso las partículas cuando más, debieron tener un diámetro de 1.2 mm, sin embargo el diámetro de las partículas de cuarzo fue de alrededor de 1.3 mm, a pesar de haber solicitado al proveedor partículas de 0.9 mm.

El horno seleccionado es tipo tubo horizontal y puede calentar tubos de hasta 2 in de diámetro. La longitud de la zona de calentamiento es de 12 in. La cama catalítica es colocada en el tubo de cuarzo en una posición tal que queda cerca del extremo de descarga de los gases en uno de los extremos de la zona de calentamiento. La temperatura máxima de operación del horno es de 1500°C.

2.3 Zona de Alimentación

2.3.1 Descripción

La zona de alimentación cuenta con tres líneas de alimentación independientes, las cuales se unen en una etapa de mezclado antes de entrar a la zona de reacción o de análisis. Se monitorea la presión y el flujo másico de cada uno de los reactivos, así como la temperatura a la salida de la etapa de mezclado (ver figura S3).

En la tabla TS1 se presenta un listado de los elementos constituyentes de la zona. (Ver fotografías de la Fot. S5 a la Fot. S12 en el apéndice A).

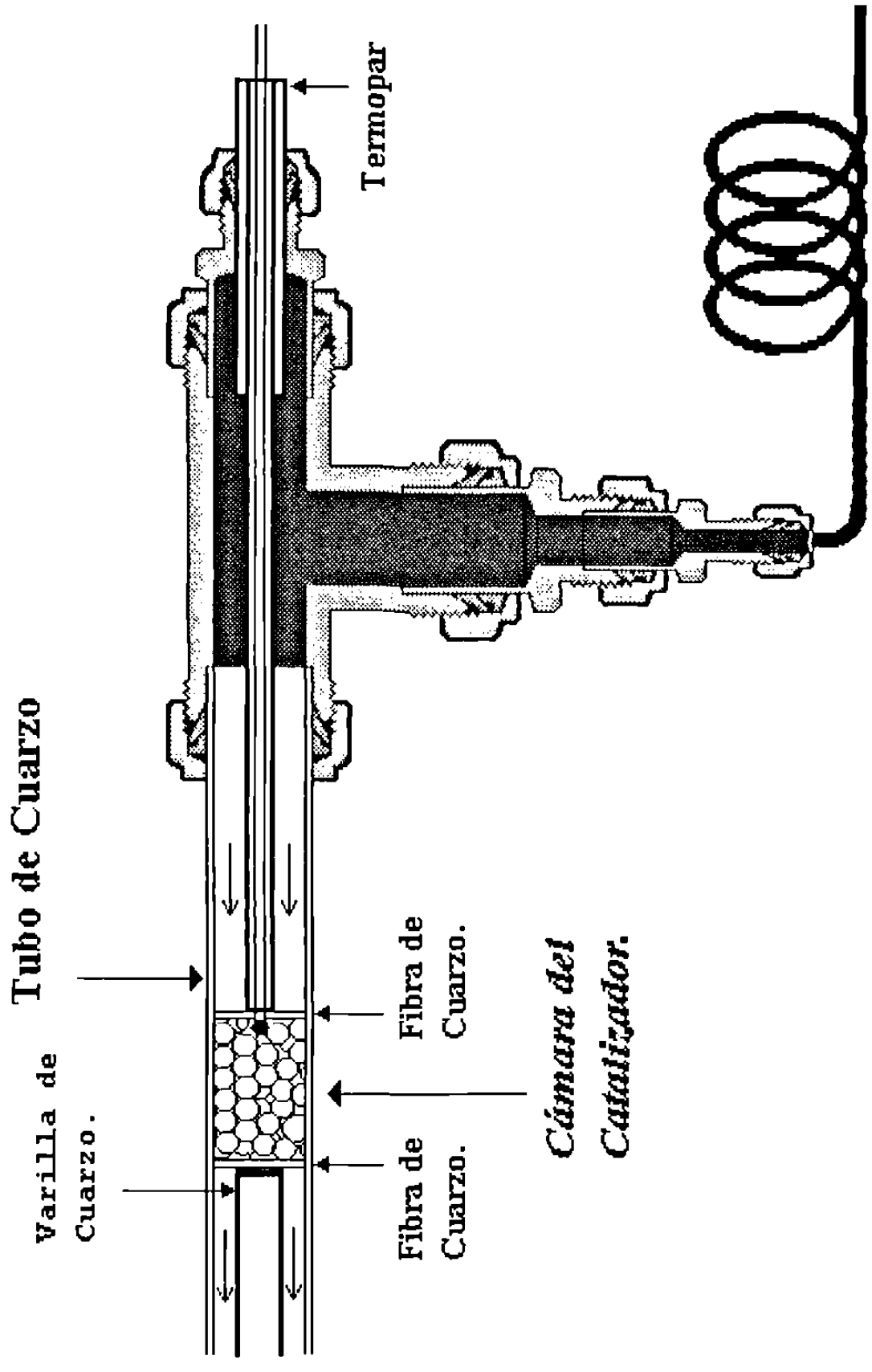


Figura S2 Zona de Reacción

2.3.2 Diseño y/o Selección

Los aceros inoxidable son los **materiales** resistentes a la corrosión más frecuentemente utilizados en la industria química. Los diferentes elementos **del sistema catalítico** (tuberías, válvulas, filtros, medidores, etc.) están principalmente constituidos de acero inoxidable 316, el cual tiene una microestructura austenítica (fcc, con los carburos en solución) estabilizada con molibdeno a fin de ampliar el espectro de condiciones que pueda resistir (16).

Para gases, las caídas de presión típicas son: de 0.1 a 0.25 $\text{lb}/\text{in}^2/100$ ft para presiones de 0 a 50 psig, de 0.25 a 0.75 $\text{lb}/\text{in}^2/100$ ft para presiones de 50 a 150 psig y de 0.75 a 1.5 $\text{lb}/\text{in}^2/100$ ft para presiones de 150 a 300 psig (17). Las **tuberías del sistema catalítico** son de 1/4 in y 1/8 in de diámetro externo y 0.035 in de espesor. Para los flujos y presiones a los que se operó el sistema, la caída de presión en la tubería de 1/8 in se encuentra dentro del intervalo típico establecido, y la caída de presión en la tubería de 1/4 in es mucho menor que el límite inferior del intervalo típico establecido. Para el máximo flujo al que es posible operar el sistema, considerando los controladores de flujo másico disponibles, la caída de presión en la tubería de 1/8 in se encuentra por encima del límite superior del intervalo típico establecido, y la caída de presión en la tubería de 1/4 in es todavía menor que el límite inferior del intervalo típico establecido.

Los **controladores de flujo másico** fueron elegidos debido a su alta exactitud y precisión (18), así como a su fácil manejo. Son de acero inoxidable 316 con sellos de viton. Se especificó viniesen calibrados para

oxígeno, nitrógeno y metano, con una presión de suministro de 28 psig y una presión de descarga de 14 psig, conociendo de reglas "de dedo" que las válvulas de control requieren al menos 10 lb/in^2 de caída de presión para un buen control (19). Las escalas especificadas de $100 \text{ cm}^3\text{NPT}/\text{min}$ para el metano y el nitrógeno, y la de $50 \text{ cm}^3\text{NTP}/\text{min}$ para el oxígeno, fueron establecidas considerando lo mencionado en el punto 3.3.2. Para proteger los controladores de flujo másico se instalaron filtros en cada una de las líneas de suministro.

Todas las válvulas del sistema catalítico son de acero inoxidable 316, a excepción de las válvulas de diafragma que son de bronce con empaques de Kel-F y con solamente el diafragma que está en contacto con el gas y el resorte de acero inoxidable. El Cv de las válvulas de diafragma es de 0.14.

Para un adecuado control de flujo en el sistema, la válvula de control debe proporcionar alrededor de un 50% de la resistencia hidráulica total, y el otro 50%, los demás accesorios hidráulicos del sistema (20). Considerando que la principal resistencia del sistema hidráulico, además de la de los controladores de flujo másico, es la de las **válvulas de aguja**, se eligieron éstas con un Cv de 0.024 para cuando las válvulas están completamente abiertas. El volante puede girar 18 vueltas para el ajuste del flujo. Para cuatro vueltas abierta el Cv de la válvula es de 0.004. Los empaques de las válvulas son de teflón.

Las **válvulas de retención** son de tipo bola, con empaques de teflón y o-ring de viton, con presión diferencial de "cracking" de 2 lb/in^2 . Las **válvulas de paso** tienen empaques de teflón con lubricante a base de silicona, con un Cv de 0.2.

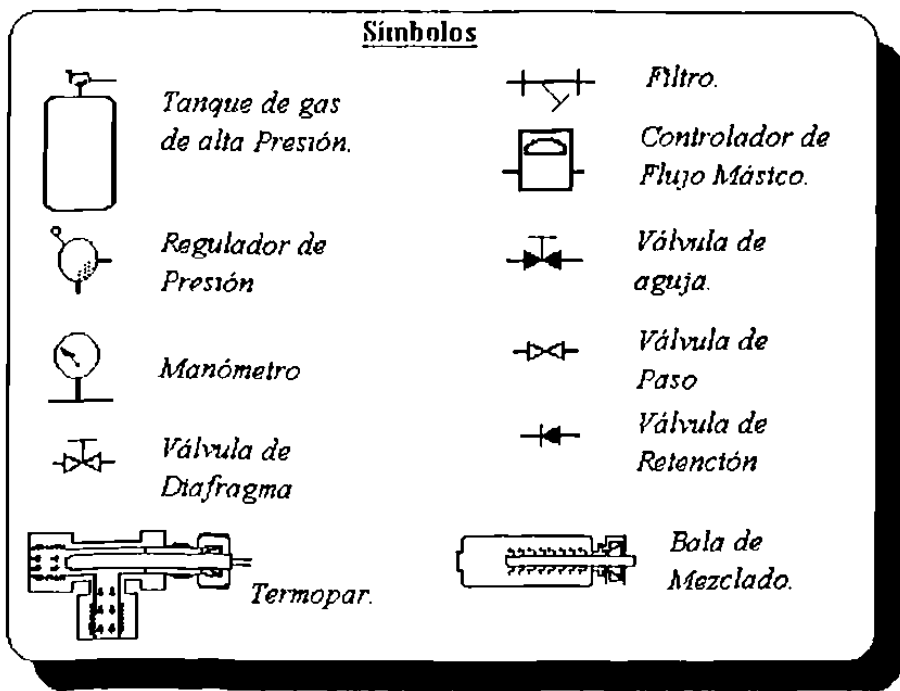
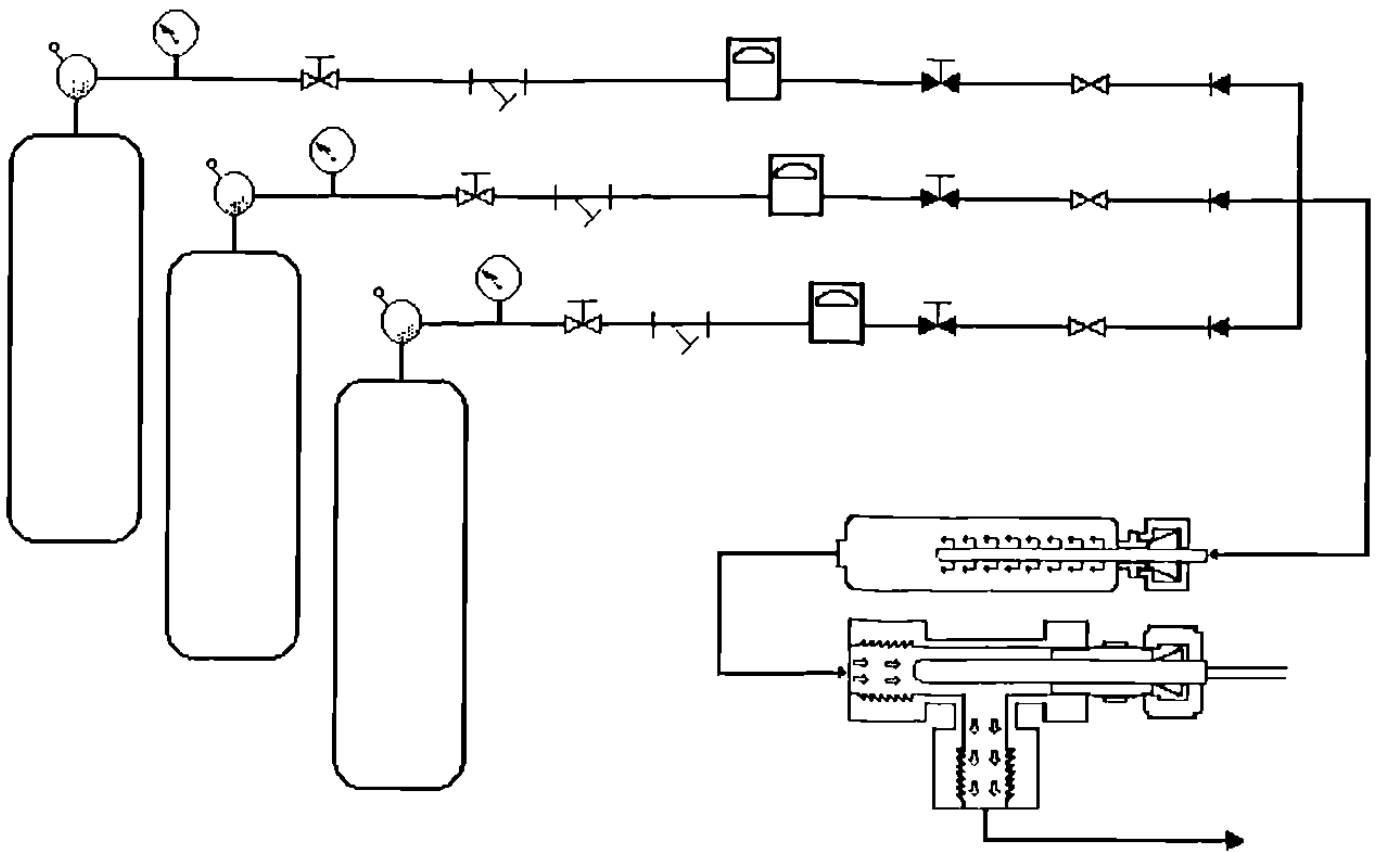


Figura S3 Zona de Alimentación

Tabla TS1 Listado de los Elementos de la Zona de Alimentación

Número de Unidades	Descripción	Marca	Modelo
3	Tanques de gas de alta presión, 2265 psig.	Alphagaz	44
3	Reguladores de Presión de dos etapas con presiones máximas de entrada y salida de 3000 y 80 psig, respectivamente.	Big Three	HPT270C (Uno) HPT272C (Dos)
3	Manómetros con escala de 0 a 100 psig.	US gauge	
3	Válvulas de diafragma con extremos de 0.25 in NPT, rosca hembra.	Big Three	DRV-4
3	Filtros de 2 a 5 micrones , con extremos de 0.25 in NPT, rosca hembra.	Hoke	6321F4Y
2	Controladores de Flujo Másico , de 0 a 100 SCCM, con extremos de 1/4 in Swagelok.	Matheson	8272-0412
1	Controlador de flujo Másico , 0 a 50 SCCM, con extremos de 1/4 in Swagelok.	Matheson	8272-0451
3	Válvulas de aguja con extremos de 1/8 in Gyrolok.	Hoke	1315G2Y
3	Válvulas de paso con extremos de 1/8 in Swagelok.	Whitey	SS-41S2
3	Válvulas de Retención con extremos de 1/4 in NPT, rosca hembra.	Hoke	6133F4Y
1	Bala de Mezclado de 500 cm ³ , con extremos de 1/4 in NPT, rosca hembra.	Hoke	4IIDY500
1	Termopar tipo "K".	Omega	CASS-18U-6

Debido a la baja viscosidad de los gases, muy difícilmente se utiliza equipo especializado para el mezclado (16). Para el sistema catalítico se utilizó una **bala para el mezclado** de gases, la cual es atravesada por un tubo perforado en varias posiciones arbitrarias, con el fin de proporcionar diferentes puntos de entrada de la mezcla gaseosa, a la bala, y así facilitar el mezclado.

2.4 Zona de Análisis

2.4.1 Descripción

La zona de análisis cuenta con un juego de válvulas que nos permite muestrear ya sea la corriente de alimentación al reactor, la de productos de reacción, o bien, alguna muestra patrón. El analizador es un cromatógrafo de gases que cuenta con dos detectores: uno de ionización de flama y otro de conductividad térmica. En la zona también contamos con dos transductores de presión y una válvula de alivio (ver figura S4).

En la tabla TS2 se presenta un listado de los elementos constituyentes de la zona. (Ver Fotografías de la Fot. S13 a la Fot. S18 en el apéndice A).

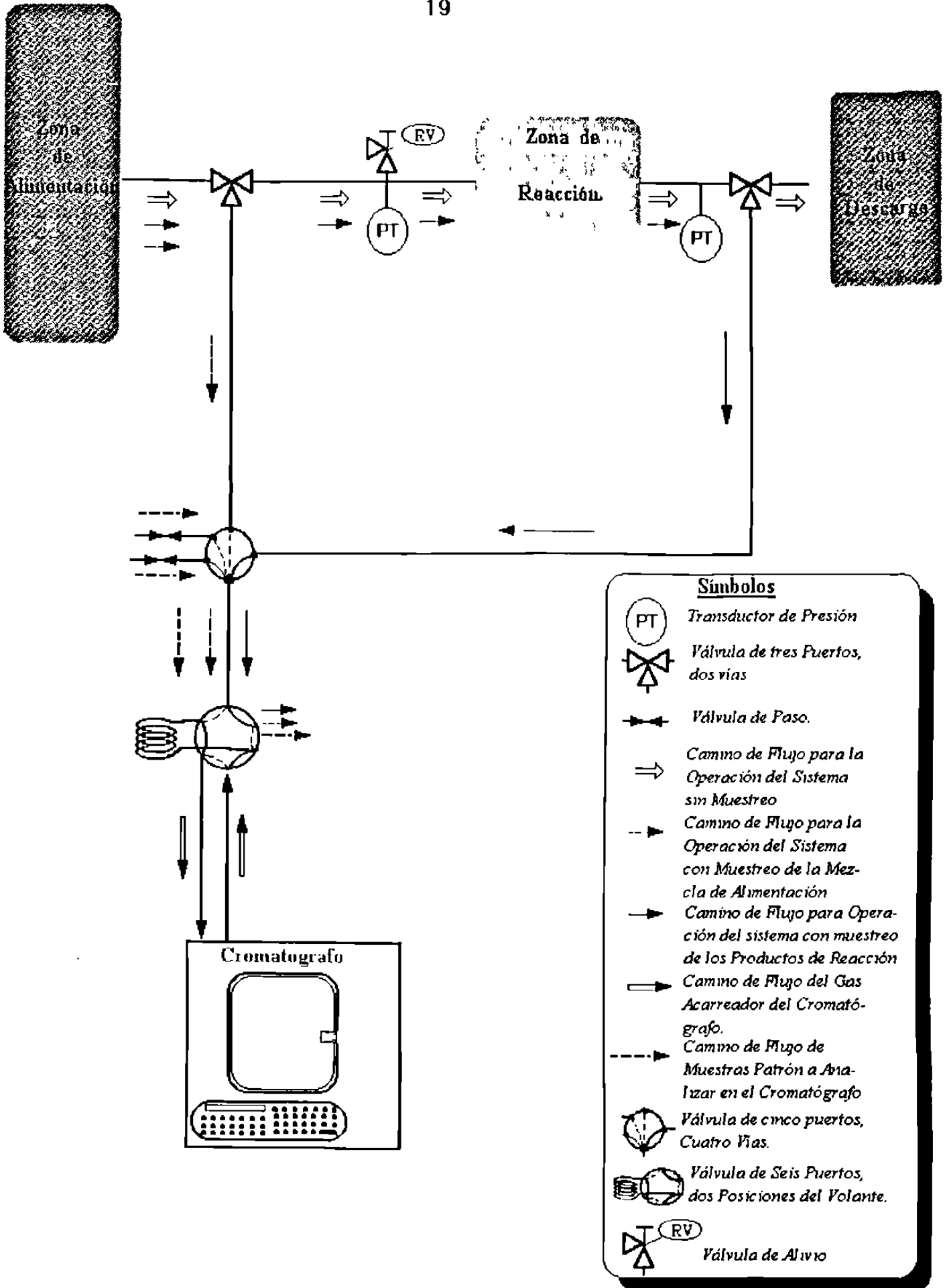


Figura S4 Zona de Análisis

2.4.2 Diseño y/o Selección

Las válvulas seleccionadas, marca Whitey, tienen empaques de teflón con lubricante a base de silicona. Los Cv son de 0.2, 0.15 y 0.07 para las **válvulas de paso, de tres puertos y cinco puertos**, respectivamente. La **válvula de seis puertos** cuenta con un rotor a base de teflón y carbón con relleno de poliamida.

El **controlador de presión** de la línea de entrada al reactor fue ajustado para abrir a 4 psig. Tiene sellos de teflón y buna-N, el diafragma es de buna-N. Es posible, mediante un juego de piezas, cambiar el material del diafragma de buna-N a acero inoxidable, y los sellos de buna-N a teflón.

Los **transductores de presión** son de acero inoxidable 316 y los O-rings son de viton. Se cuenta con una consola de lectura, de un solo canal, para los dos transductores. Dos interruptores, dispuestos en paralelo, permiten elegir la señal del transductor deseado.

2.5 Zona de Descarga

2.5.1 Descripción

En la zona de descarga se monitorea la temperatura, así como el flujo másico de los productos de reacción. Además cuenta con una trampa para atrapar sólidos o condensar vapores (ver figura S5).

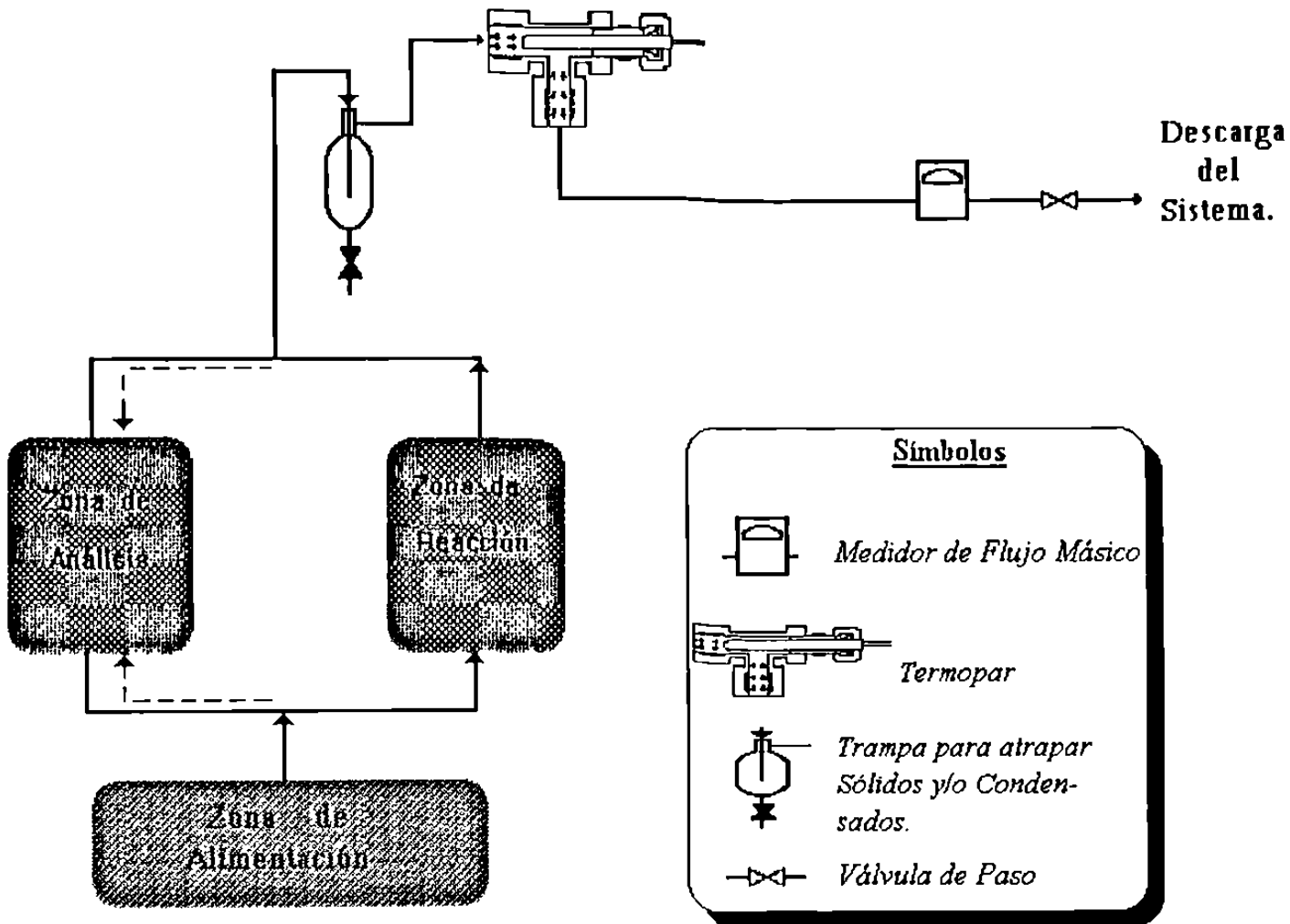


Figura S5 Zona de Descarga

Tabla TS2 Listado de los Elementos de la Zona de Análisis

Número de Unidades	Descripción	Marca	Modelo
2	Válvulas de tres Puertos, dos Vías, con extremos de 1/8 in Swagelok.	Whitey	SS-41XS2
1	Transductor de Presión, de 0 a 6 psig, con terminal de 1/4 in NPT rosca macho.	Omega	PX102-006GV
1	Transductor de Presión, de 0 a 15 psig, con extremos de 1/4 in NPT rosca macho.	Omega	PX102-015GV
1	Controlador de Presión corriente arriba en la línea, de 0 a 50 psig, con extremos de 1/4 in NPT rosca hembra.	Tescom	2623-20-24
1	Válvula de cinco Puertos, cuatro Vías, con extremos hembra de 1/8 in Swagelok.	Whitey	SS-43ZFS2
1	Válvula de seis Puertos, dos Posiciones del Volante, con extremos hembra de 1/8 in Valco.	Valco	V-SSA6UWT
2	Válvulas de Paso con extremos de 1/8 in Swagelok.	Whitey	SS-41S2
1	Cromatógrafo de Gases.	Shimadzu	GC-14APSTF

En la tabla TS3 se presenta un listado de los elementos constituyentes de la zona. (Ver Fotografías Fot. S19, Fot. S20 y Fot. S21 en el apéndice A).

2.5.2 Diseño y/o Selección

El medidor de flujo másico de los gases de salida está calibrado para nitrógeno a condiciones STP. Para corregir la lectura cuando el flujo a medir no es de nitrógeno, es necesario utilizar la ecuación 1 (21).

$$Q_i = Q_{N_2} \cdot C_{pN_2} / C_{pi} \quad (\text{ecn. 1})$$

Donde:

Q_i = Flujo volumétrico del gas i a STP

C_{pi} = Capacidad calorífica molar del gas i

Q_{N_2} = Flujo volumétrico indicado en el medidor de flujo másico

C_{pN_2} = Capacidad calorífica molar del nitrógeno

Para separar gotas de líquido de gases se pueden utilizar recipientes verticales en los que la relación óptima de longitud a diámetro es de 3, no obstante relaciones de 2.5 a 5.0 son comunes (19). La velocidad máxima del gas (16) está definida por la ecuación 2.

$$\mu_g = 0.035 \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_g}} \quad (\text{Ecn. 2})$$

Donde:

μ_g = velocidad del gas máxima de diseño, m/s

ρ_g = densidad del gas, kg/m^3

ρ_L = densidad del líquido, kg/m^3

Considerando las condiciones de operación de los experimentos realizados en el presente trabajo se encuentra que prácticamente cualquier tramo de tubería vertical sería útil para separar gotas de líquido de la corriente gaseosa, ya que el diámetro mínimo encontrado es de 0.12 cm. No obstante, se adaptó un cilindro de muestreo como separador, ya que es posible adaptarle una chaqueta de enfriamiento. El cilindro tiene un diámetro interno de 1.81 in y una altura de 5.25 in.

Se cuenta con una sola consola de lectura, de un solo canal, para el termopar de la zona de descarga y el termopar de la zona de alimentación. Un interruptor permite elegir entre la señal de uno u otro termopar.

Tabla TS3 Listado de los Elementos de la Zona de Descarga

Número de Unidades	Descripción	Marca	Modelo
1	Bala de 150 cm ³ adaptada como trampa para líquidos y/o sólidos, con extremos de 1/4 in NPT, rosca hembra.	Whitey	316IIDF4-150
2	Válvulas de Paso con extremos de 1/8 in Swagelok.	Whitey	SS-41S2
1	Medidor de Flujo Másico , de 0 a 200 SCCM, con extremos de 1/4 in Swagelok.	Omega	FMA5605ST
1	Filtro de 2 a 5 micrones , con extremos de 0.25 in NPT, rosca hembra.	Hoke	6321F4Y
1	Termopar tipo "K".	Omega	CASS-18(U)-6

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de Catalizadores

La síntesis de los óxidos cerámicos a probar como catalizadores fue realizada por el método de reacción en estado sólido. La kentrolita, $\text{Pb}_2\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, fue obtenida a partir de los óxidos de plomo, manganeso (II) y silicio en las cantidades estequiométricas correspondientes ($2 \text{ PbO}/ 2 \text{ MnO}/ 2 \text{ SiO}_2$). La melanotekita, $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, fue sintetizada a partir de los óxidos de plomo, hierro y silicio en las cantidades estequiométricas correspondientes ($2 \text{ PbO}/ \text{ Fe}_2\text{O}_3/ 2 \text{ SiO}_2$). En la tabla TE1 se presenta un listado de las características de los reactivos utilizados, incluyendo el tratamiento de los mismos, anterior a la reacción. Se obtuvieron películas de difracción de rayos-X en polvos para cada uno de los reactivos, con el propósito de certificar la pureza de las fases a reaccionar, así como para su uso posterior como estándares, a fin de asegurar la ausencia de los reactivos en los óxidos cerámicos sintetizados.

Para preparar las mezclas de reacción fue necesario moler y mezclar los reactantes con ayuda de un mortero de ágata y acetona a fin de formar una pasta que se continuó mezclando hasta evaporación total del solvente. Lo anterior con el propósito de obtener una mezcla lo más homogénea posible

Cada mezcla fue sometida a un tratamiento térmico específico. En la figura E1 se presentan en forma gráfica los programas de temperatura para la síntesis

de la kentrolita amorfa, la cristalina y la melanotekita cristalina.

A partir de 740°C las mezclas fueron analizadas por difracción de rayos-X aproximadamente cada 12 horas, hasta el término de la reacción, excepto para la síntesis de la kentrolita amorfa, que a partir de los 800°C ya no fue analizada porque fundió.

Tabla TE1 Descripción de los Reactivos para Síntesis de Oxidos Cerámicos

Fórmula	Nombre	Marca	Pureza	Pretratamiento
PbCO ₃	Carbonato de Plomo	Mallinckrodt	Reactivo con especificaciones A. C. S.	Con el propósito de eliminar el CO ₂ se calienta de 100°C a 560°C a una velocidad de ascenso de 50 °C/hr, manteniendo durante 24 horas más la temperatura de 560°C. La fase presente en algunos casos fue litargirio y en otras masicote.
MnO	Oxido de manganeso II	Fluka, A.G.	99.9	No se somete a pretratamiento. El calentamiento podría cambiar su estado de oxidación. La fase presente es la manganosita.
SiO ₂	Dióxido de Silicio	Aldrich	99.99	Se mantiene una temperatura de 300°C durante 12 horas. Se calienta de 300°C a 900°C a una velocidad de ascenso de 100°C/hr, manteniendo durante 3 horas más la temperatura de 900°C. La fase presente es el α cuarzo.
Fe ₂ O ₃	Oxido de fierro III	J.T. Baker	Grado Reactivo	Se mantiene una temperatura de 300°C durante 12 horas. La fase presente es la hematita.

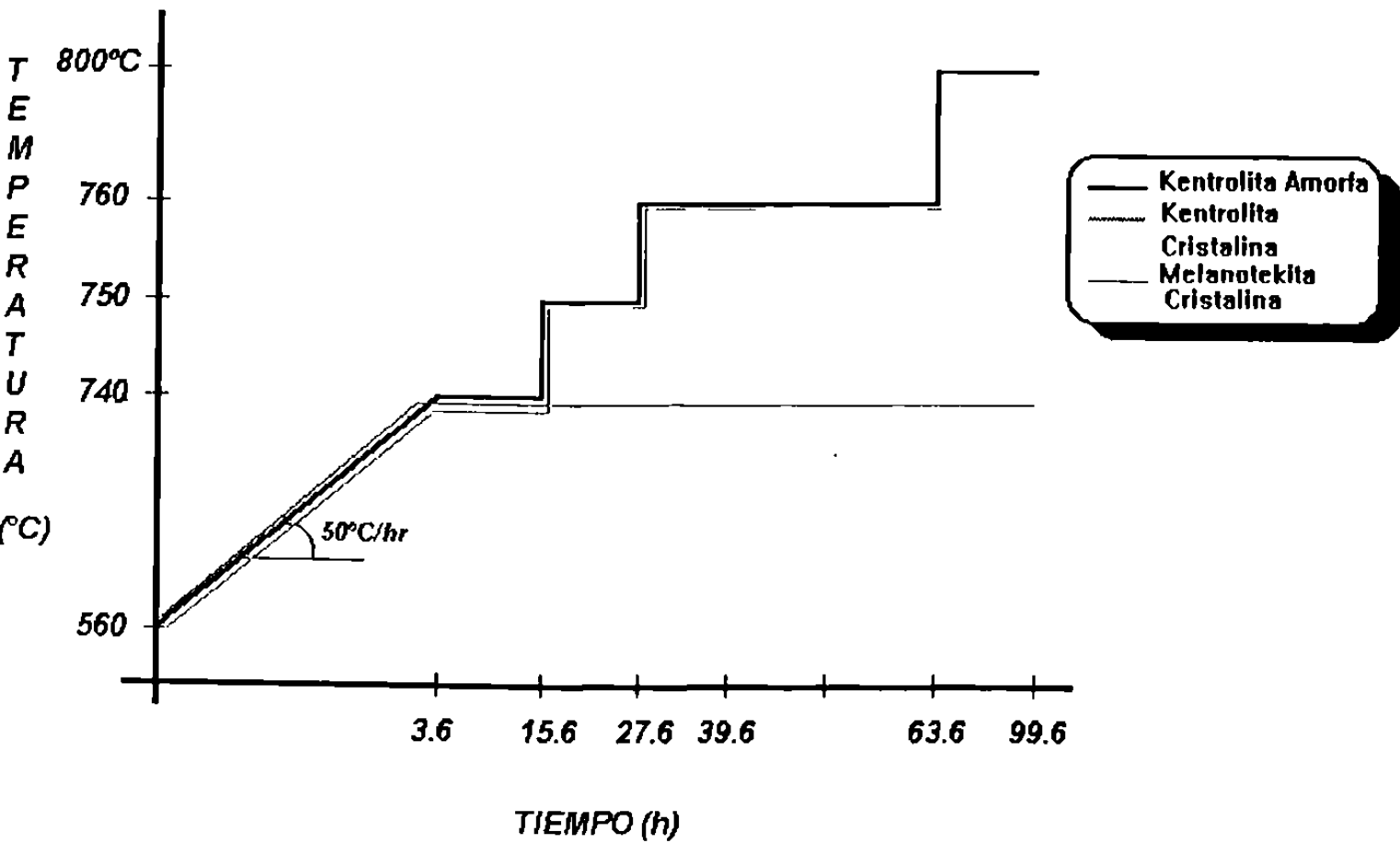


Figura E1 Programas de Temperatura para Síntesis de Oxidos Cerámicos

Los granos de dióxido de silicio utilizados como soporte de los óxidos cerámicos en la cama catalítica, fueron también pretratados. En la tabla TE2 se presenta un listado de las propiedades físicas y químicas de los mismos antes del pretratamiento. Los óxidos presentes como impurezas en los granos no se detectan por difracción de rayos-X, sin embargo otorgan un color característico a los granos.

Los granos fueron mantenidos a 100°C durante 3 horas calentándolos hasta 1200°C a una velocidad de 50°C/24 h. A 1200°C se mantuvieron durante 24 h y posteriormente se cambió la temperatura a 1350°C, manteniendo la misma durante 36 horas, obteniéndose una mezcla de fases, la β cristobalita y el β cuarzo.

Tabla TE2 Propiedades Físicas y Químicas de los Granos de Cuarzo

Propiedades Físicas		Análisis Químico Típico		
Gravedad Específica	2.57 g/cm ³	Nombre del Compuesto	Fórmula	% en peso
Punto de Fusión	3100°F	Dióxido de Silicio	SiO ₂	97.70
Densidad Aparente	83 a 93 lb/ft ³	Oxido de Hierro	Fe ₂ O ₃	0.07
		Oxido de Aluminio	Al ₂ O ₃	1.50
Forma del Grano	Piedritas semi-redondas	Oxido de Sodio	Na ₂ O	0.01
		Dióxido de Titanio	TiO ₂	0.04
		Oxido de Calcio	CaO	0.08
		Oxido de Magnesio	MgO	0.06
		Oxido de Potasio	K ₂ O	0.29
		Pérdidas por Ignición	-----	0.25

3.2 Caracterización de Catalizadores

3.2.1 Area Superficial

El área superficial de los óxidos cerámicos fue medida por la técnica desarrollada por R. Haul y G. Dumbgen que simplifica el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), utilizando el medidor de área marca Ströhlein.

Se utilizó nitrógeno como gas adsorbente y nitrógeno líquido como medio refrigerante. Las variables experimentales fueron: la masa del óxido cerámico, que en nuestro caso fue de aproximadamente 10 g; la diferencia de presión entre un recipiente con el óxido cerámico y un recipiente patrón; y la presión inicial de llenado de ambos recipientes.

3.2.2 Distribución de Tamaño de Partícula

La distribución de tamaño de partícula de los óxidos cerámicos fue medida por la técnica de sedimentación gravimétrica, utilizando el analizador de tamaño de partícula marca Micromeritics, modelo Sedigraph 5000 ET. El analizador mide la velocidad de sedimentación de las partículas dispersas en un líquido. Conociendo la densidad del sólido y del líquido, así como su viscosidad, los resultados son automáticamente presentados como el diámetro esférico equivalente de Stoke en la abscisa contra el porcentaje de masa acumulativo en la ordenada. En 25 cm³ de alcohol isopropílico se suspendieron 0.7 g del óxido a determinar su distribución de tamaño de partícula.

3.2.3 Difracción de Rayos X

El método de difracción de rayos X en polvos fue utilizado tanto para caracterizar los óxidos cerámicos a probar su actividad catalítica, como los reactivos de los cuales se partió para sintetizar los posibles catalizadores. Una cámara de Hägg Guinier, con radiación $\text{CuK}\alpha_1$, marca Philips, fue la utilizada para obtener las películas de difracción de rayos-X. La medición de las reflexiones de las películas se realizó con un medidor Stoe. Además, se obtuvieron difractogramas de los óxidos sintetizados con un difractómetro marca Siemens, modelo D-5000. La identificación de las fases presentes en los óxidos sintetizados se realizó comparando los patrones de difracción obtenidos con los ya reportados en la literatura (22). Además, se consideró la información obtenida por la microscopía electrónica de las muestras y el diagrama de fases de los óxidos involucrados.

3.2.4 Microscopía Electrónica

Se realizó un microanálisis de los elementos constituyentes de los óxidos cristalinos sintetizados. El microanálisis tanto promedio como puntual fue realizado por medio de un microscopio electrónico de barrido, SEM/EDX, con marca y modelo Zeiss DSM-950/ Tracor Northern serie Z II, a 20 kV. Se tomaron fotografías de los óxidos cristalinos a 20 kV y diferentes aumentos. Los resultados muestran los porcentajes relativos de cada uno de los elementos constituyentes y los porcentajes en peso de los compuestos considerando que los metales están en forma de óxidos.

3.3 Sistema Catalítico

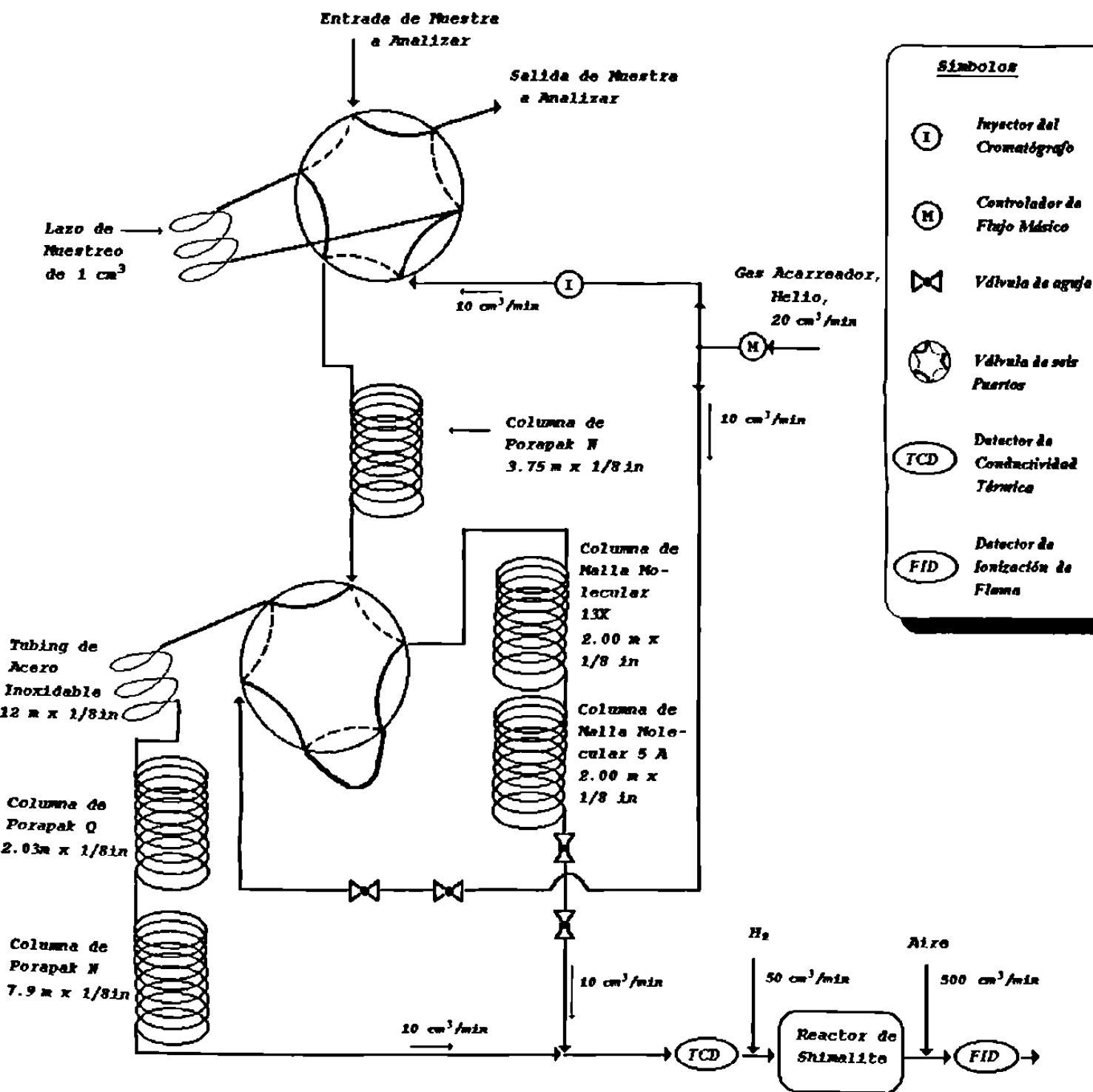
3.3.1 Sistema Analítico

El sistema analítico establecido es útil para separar, identificar y cuantificar las siguientes sustancias: oxígeno, nitrógeno, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etileno, etano, acetileno, propano, n-butano, iso-butano, neo-pentano, iso-pentano, n-pentano. También es posible separar e identificar el agua. En la tabla TE3 se presenta un listado de los elementos constituyentes del sistema, así como en la figura E2 se muestra la distribución de los mismos dentro del cromatógrafo de gases. La válvula de seis puertos que se muestra en la figura S4 de la zona de análisis es la misma que la de seis puertos de muestreo, que se presenta en la figura E2.

La distribución de los elementos es tal que nos permite distribuir el gas acarreador por dos trayectorias en paralelo durante cierto tiempo y posteriormente cambiar a otras dos trayectorias diferentes, también en paralelo. En la figura E3 se muestran en forma simplificada dichas trayectorias. El propósito de lo anterior es primeramente separar, mediante la columna de Porapak "N" de 3.75 m x 1/8 in, la mezcla a analizar en dos grupos de compuestos: el de los ligeros (oxígeno, nitrógeno, metano y monóxido de carbono) por un lado y los demás compuestos en otro grupo. El grupo de los ligeros se separa en las columnas de malla molecular 13X y en la de malla molecular 5 A, y el otro grupo en las columnas de Porapak "Q" y de Porapak "N". La tubería hueca de 12 m de longitud y las columnas de Porapak "Q" y de Porapak "N" permiten retrasar la salida de los compuestos del grupo de los no-ligeros

Tabla TE3 Listado de los Elementos del Sistema Cromatográfico de Análisis

Número de Unidades	Descripción	Marca	Modelo
4	Válvulas de aguja con extremos de 1/8 in Gyrolok	Hoke	1315G2Y
2	Válvulas de seis puertos, Dos posiciones del volante, con extremos hembra de 1/8 in Valco	Valco	V-SSA6U-WT
1	Columna de malla molecular 13X de 2.00 m x 1/8 in, de malla 40/60	CRC	
1	Columna de malla molecular 5A de 2.00 m x 1/8 in, de malla 45/60	CRC	
1	Columna de Porapak "N" de 1.75 m x 1/8 in, de malla 80/100	IndeQuim	
1	Columna de Porapak "N" de 2.00 m x 1/8 in, de malla 60/80	CRC	
1	Tramo de Tubería Hueca de 12 m x 1/8 in		
1	Columna de Porapak "Q" de 2.03 m x 1/8 in, de malla 100/120	IndeQuim	
1	Columna de Porapak "N" de 1.90 m x 1/8 in, de malla 80/100	IndeQuim	
1	Columna de Porapak "N" de 2.00 mx 1/8 in, de malla 80/100	CRC	
1	Columna de Porapak "N" de 4.00m x1/8 in, de malla 60/80	Indequim	
1	Reactor de Shimalite con cama de 20 cm x 1/8 in	Hechizo	



Símbolos	
(I)	Inyector del Cromatógrafo
(M)	Controlador de Flujo Mónico
⋈	Válvula de aguja
⊗	Válvula de seis Puertos
(TCD)	Detector de Conductividad Térmica
(FID)	Detector de Ionización de Flama

Figura E2 Diagrama de Distribución de los Diferentes Elementos del Sistema Cromatográfico de Análisis

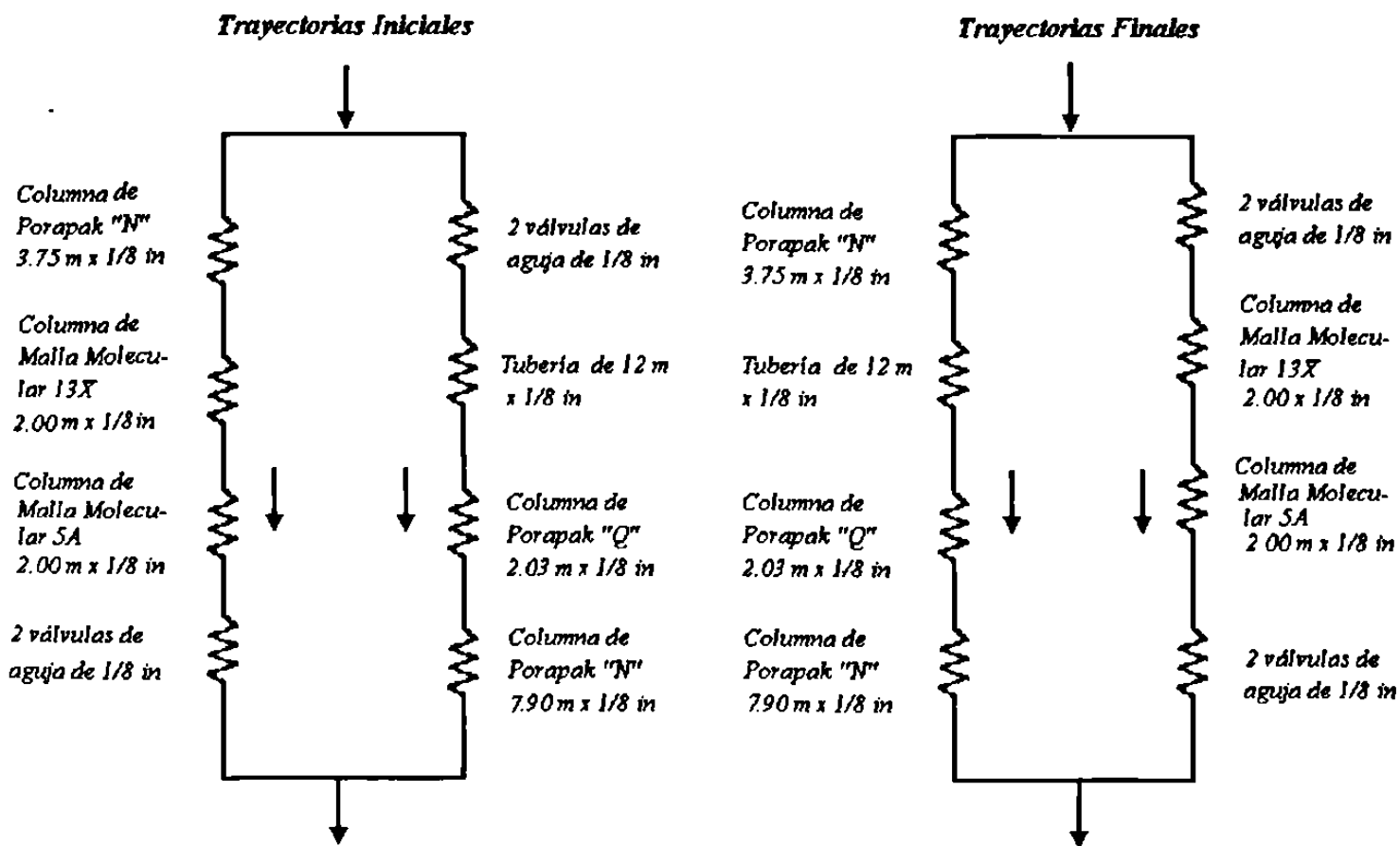


Figura E3 Trayectorias de Flujo del Gas Acarreador del Cromatógrafo

permitiendo, en tanto, la salida de los ligeros de las columnas de malla molecular.

El reactor de shimalite, catalizador a base de níquel, tiene como propósito convertir los óxidos de carbono en metano y poder así ser cuantificados en el detector de ionización de flama. La cama de shimalite tiene 20 cm de longitud y un diámetro interno de 0.055 in.

Previo al establecimiento del sistema descrito se realizaron pruebas que permitieron sustentar la técnica analítica. A continuación se mencionan.

- A fin de asegurar una temperatura uniforme y de 350°C en la cama de shimalite, se probaron diferentes colocaciones de la cama en el cuerpo del cromatógrafo.
- Se cambió la unión de la línea de descarga del TCD y la línea del hidrógeno, en varias ocasiones, con el propósito de eliminar en parte el movimiento indeseable de la línea base.
- A fin de mejorar la separación de los compuestos se realizaron cambios de: flujo de gas acarreador, programa de calentamiento de columnas, tipo de columnas, longitud de las mismas, distribución de elementos dentro del sistema.
- Se probó con dos controladores de flujo másico, uno para cada una de las líneas en paralelo, y se observó que el movimiento de la línea base era independiente de utilizar uno o dos controladores de flujo másico en el sistema.
- Se ajustaron el flujo del hidrógeno, la longitud y el diámetro de la cama de shimalite con el propósito de lograr la máxima conversión de los óxidos de carbono.

- Se efectuaron pequeños pero importantes cambios en el sistema, que permitieron eliminar fugas de gas acarreador que contribuían considerablemente en el movimiento indeseable de la línea base. Ejemplo: cambio de material de algunas férulas y del contenedor de shimalite, cambio en el tipo de soporte del sistema, etc.
- Se seleccionaron el tamaño de la muestra a analizar, la sensibilidad a utilizar en los detectores y los parámetros del integrador.
- Se estableció el tiempo óptimo de acondicionamiento del sistema.

En la tabla TE4 se muestran las condiciones de operación del cromatógrafo. El cromatógrafo es programable, y nos permite no solamente seleccionar las temperaturas deseadas a diferentes tiempos, sino además seleccionar las trayectorias deseadas y el detector.

Tabla TE4 Condiciones de Operación del Cromatógrafo

TEMPERATURAS		FLUJOS		
Elemento	Temperatura	Gas	Pureza	Flujo, cm ³ /min
Inyector	200°C	Hidrógeno	99.9995%	50
Detector de Ionización de Flama	390°C	Helio	99.999%, H ₂ O < 1ppm	10 (por trayectoria)
Reactor Shimalite	390°C			
Detector de Conductividad Térmica	200°C	Aire	Zero, THC < 2ppm	500
PROGRAMA DE TEMPERATURA DE COLUMNA		EVENTO		
Temperatura inicial	36°C	Tiempo	Evento	
Tiempo inicial	30 min	0 a 18.5 min	Trayectorias iniciales (ver figura E3)	
Rampas de ascenso de temperatura	2, 3 y 15°C/min	18.5 min a tiempo final	Trayectorias finales (ver figura E3)	
Temperatura final	50°C, 70°C, 150°C	0 min a tiempo final	Seleccionar detector deseado.	
Tiempo final	20, 100, 350			

Las composiciones de las muestras patrón que se utilizaron para obtener los factores de respuesta de los diferentes compuestos tanto en el detector de ionización de flama como en el de conductividad térmica se presentan en la tabla TE5. Los compuestos se encuentran ordenados de acuerdo al tiempo de salida del cromatógrafo.

Tabla TE5 Composición de Mezclas Patrón

Nombre del Compuesto	Fórmula del Compuesto	Patrón Infra % molar	Patrón Shimadzu 400 ppm	Patrón FCQ-UANL % molar
Hidrógeno	H ₂	0.000	100	0.00
Argón	Ar	0.000	Balance	0.00
Oxígeno	O ₂	0.000	2,560	1.76
Nitrógeno	N ₂	2.500	16,600	80.36
Metano	CH ₄	89.605	100	17.88
Monóxido de Carbono	CO	0.000	100	0.00
Dióxido de Carbono	CO ₂	1.000	400	0.00
Eteno	C ₂ H ₄	0.000	100	0.00
Etano	C ₂ H ₆	4.995	100	0.00
Acetileno	C ₂ H ₂	0.000	100	0.00
Propano	C ₃ H ₈	1.000	0	0.00
Agua	H ₂ O	0.000	0	0.00
n-butano	C ₄ H ₁₀	0.300	0	0.00
isobutano	C ₄ H ₁₀	0.300	0	0.00
n-pentano	C ₅ H ₁₂	0.100	0	0.00
isopentano	C ₅ H ₁₂	0.100	0	0.00
neopentano	C ₅ H ₁₂	0.100	0	0.00

3.3.2 Selección de Condiciones de Operación

Una vez especificado el sistema catalítico y seleccionado el catalizador a utilizar, es necesario establecer los siguientes parámetros:

- La relación $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.
- La temperatura de operación.
- El flujo de la corriente de alimentación al reactor.
- El peso del catalizador.
- La longitud de la cama empacada, o bien la relación de sólido diluyente a catalizador.

Se analizaron cuarenta y tres artículos científicos, en los que se publican resultados del estudio de diferentes catalizadores para la reacción de acoplamiento oxidativo del metano, con el propósito de establecer criterios para la selección de los parámetros mencionados en el párrafo anterior. (1, 7,8,10→ 12, 23→ 58)

Los gases de entrada al reactor pueden formar mezclas inflamables. En la figura E4 se muestra el diagrama de inflamabilidad para el sistema Metano-Oxígeno-Nitrógeno a presión atmosférica y 26°C de temperatura (59). Los límites de la zona de inflamabilidad son afectados por la temperatura y la presión, entre otras variables. Para mezclas metano-aire es posible hacer un estimado de los límites de inflamabilidad a diferentes temperaturas, haciendo uso de la figura 20 y la ecuación 38 de la referencia (59). En la tabla TE6 se presentan los valores obtenidos.

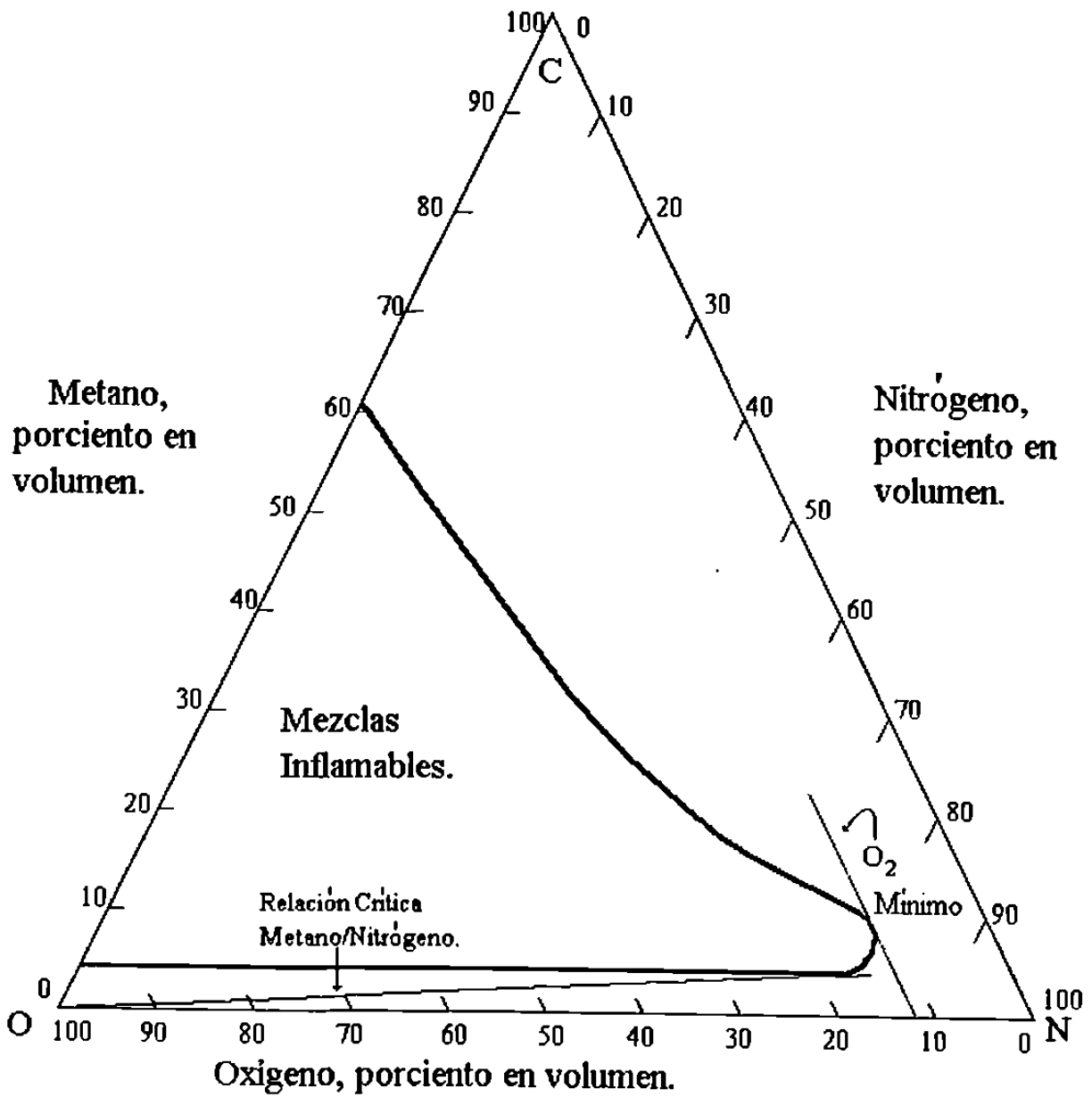


FIGURA E4 Diagrama de Inflamabilidad para el Sistema Metano-Oxígeno-Nitrógeno a Presión Atmosférica y 26 °C

Tabla TE6 Límites de Inflamabilidad de Metano en Aire a Presión Atmosférica

Temperatura	Límite Inferior, % en volumen	Límite Superior, % en volumen
26°C	5.0	15.0
200°C	4.3	16.9
400°C	3.5	19.1
600°C	2.7	21.2
800°C	2.0	23.4

Con los límites obtenidos para metano en aire a 800°C y de acuerdo a (59), es posible trazar una curva suave alrededor de la curva a 26°C, a fin de delimitar la zona de mezclas en las que no es posible trabajar.

Considerando lo anterior, podemos trabajar con mezclas ricas en metano, y mientras más ricas, podemos tener un mayor número de alternativas para la elección de la concentración de oxígeno.

Las relaciones de metano a oxígeno y a nitrógeno, establecidas en las investigaciones realizadas de esta reacción, oscilan entre 1/0.5 y 1/0.004 para CH₄/O₂, y entre 1/8.5 y 1/0.8 para CH₄/N₂. En nuestro caso operamos el sistema para una relación de CH₄/O₂/N₂ = 1/0.09845/4.4932, relación que nos mantiene fuera de los límites de inflamabilidad y dentro de los límites del campo de estudio de esta reacción.

En la literatura publicada se encuentran reportes de estudios realizados a temperaturas comprendidas dentro de un intervalo entre 400

y 900°C. En el presente estudio el límite superior fue establecido considerando una temperatura próxima inferior a la de síntesis de los catalizadores a probar, 713°C de temperatura en el horno específicamente. El límite inferior fue establecido al probar el primer catalizador y detectarse que a 570°C de temperatura en el horno, se empezaban a detectar muy ligeramente los productos de reacción, así que se decidió establecer como límite inferior 600°C de temperatura en el horno. Las temperaturas consideradas como parámetros de estudio en los diferentes ciclos de prueba son: 600°C, 633°C, 683°C y 713°C.

Para estudiar la actividad catalítica de un catalizador es recomendable trabajar a condiciones tales que las resistencias másicas internas y externas no controlen el proceso. La resistencia másica interna es un parámetro que no podemos manipular apreciablemente, ya que depende, entre otros factores, del método de síntesis del catalizador. La resistencia másica externa podemos variarla al cambiar el flujo superficial de los gases de alimentación al reactor. Al aumentar el flujo superficial disminuye la resistencia másica externa, sin embargo, no es conveniente disminuir la resistencia másica externa por debajo de un valor para el cual esta resistencia ya no influya en la velocidad de realización de la reacción. Para conocer cuál es el intervalo de flujos superficiales para los cuales la resistencia másica externa no limita el proceso, es necesario determinar experimentalmente la conversión a diferentes flujos superficiales manteniendo el espacio velocidad constante (60). Para los flujos en que la conversión sea independiente de los mismos, podemos trabajar sin que la resistencia másica externa controle el proceso.

En los estudios mencionados en la literatura se han manejado flujos tan pequeños como $1 \text{ cm}^3/\text{min}/\text{cm}^2$ hasta flujos tan grandes como $630 \text{ cm}^3/\text{min}/\text{cm}^2$, sin presentar ninguna tendencia a un valor dado. En el

artículo de THOMAS (1) los flujos superficiales son menores de $10 \text{ cm}^3/\text{min}/\text{cm}^2$. Se decidió trabajar a una velocidad de $86 \text{ cm}^3/\text{min}/\text{cm}^2$ como primer intento. Es recomendable seleccionar un peso de catalizador lo suficientemente pequeño como para poder considerar una velocidad de reacción constante a lo largo del reactor y lo suficientemente grande como para poder medir las velocidades de reacción mediante un análisis confiable de los productos. En la literatura se reportan experimentos realizados con muestras de catalizador tan pequeñas como 0.01 g y muestras tan grandes como 10 g. Sin embargo en la mayoría de los estudios realizados la muestra es de alrededor de 1g. El flujo manejado por unidad de peso de catalizador es muy variable, oscila entre $1.49 \text{ cm}^3/\text{min-g}$ y $10,000 \text{ cm}^3/\text{min-g}$. En el presente trabajo se decidió trabajar con 0.37 g de catalizador y por consiguiente a un flujo de $165.8 \text{ cm}^3/\text{min-g}$.

El propósito del inerte en la cama catalítica es el de diluir el catalizador lo suficiente como para contar con una temperatura uniforme en la cama catalítica. En la literatura se encuentran valores del cociente de la longitud al diámetro de la cama que oscilan alrededor de 5/1, aunque se manejan valores hasta de 11/1; una regla "de dedo" establece la relación de 5/1 como la típica, así que con esta relación se realizaron los experimentos.

3.3.3 Pruebas Experimentales

3.3.3.1 Pruebas Preliminares

La mayoría de las pruebas preliminares realizadas en el sistema catalítico se discuten en la tesis de Licenciatura mencionada en la referencia (61), aquí solamente se presenta un listado de ellas, resaltando las pruebas cuyos resultados no se reportaron previamente.

Las pruebas incluyeron lo siguiente:

- Verificar la hermeticidad del sistema.
- Calibrar el sistema de alivio.
- Establecer los parámetros de control de temperatura de la mufla.
- Certificar el buen funcionamiento de los instrumentos de presión, temperatura y flujo.
- Verificar que la metodología de arranque y paro sea tal que el sistema catalítico no sufra ningún daño durante estas etapas.
- Adquirir destreza en el muestreo de la mezcla tanto de productos como de reactivos. En el muestreo están involucradas seis válvulas, las cuales nos permiten seleccionar la mezcla a analizar.

Cada uno de los controladores de flujo másico fue calibrado con su respectivo gas de trabajo, utilizando un burbujómetro a la temperatura y presión atmosféricas. Los flujos volumétricos obtenidos para diferentes lecturas de los controladores, fueron convertidos a flujos a condiciones NTP.

Contamos con el certificado de calibración del medidor de flujo másico de los gases de descarga del sistema. La calibración fue realizada por Omega Engineering Inc., con nitrógeno y siguiendo la pruebas TN224748 y 7170608 de la National Bureau of Standards.

3.3.3.2 Actividad Catalítica

Se realizaron seis ciclos de prueba. En cada uno de ellos se utilizó un diferente empaque para el reactor. A continuación se presenta la lista de empaques utilizados:

- 1) Kentrolita amorfa (0.37 g) con cama de SiO₂ (4.47 g) en piedritas.
- 2) Melanotekita (0.37 g) con cama de SiO₂ (4.47 g) en piedritas.
- 3) Reactor vacío.
- 4) SiO₂ (4.47 g) en piedritas.
- 5) Kentrolita cristalina (0.37 g) con cama de SiO₂ (4.47 g) en piedritas.
- 6) Kentrolita amorfa (0.37 g) con cama de fibra de cuarzo.

La composición y flujo de la corriente de alimentación fue la misma para todos los ciclos de prueba. Los gases de la corriente de alimentación, el oxígeno, el nitrógeno y el metano, son grado investigación, y sus especificaciones se encuentran en la tabla TE7.

Tabla TE 7 Especificaciones Técnicas de Gases de Entrada al Reactor

Gases	Nitrógeno	Metano	Oxígeno
Pureza	Mínima Pureza 99.9995% Ar < 5 ppm O ₂ < 0.5 ppm H ₂ < 2 ppm CO ₂ < 0.5 ppm THC < 0.12 ppm H ₂ O < 1 ppm CO < 0.5 ppm	Mínima Pureza 99.99% CO ₂ < 30 ppm O ₂ < 5 ppm N ₂ < 20 ppm C ₂ H ₆ < 35 ppm C ₃ H ₈ < 5 ppm H ₂ O < 10 ppm	Mínima Pureza 99.999% Total de impurezas < 10 ppm
Lectura de Controlador de Flujo Másico	45.4	10.1	1.5
Flujo Volumétrico, cm³/min NTP	49.29	10.97	1.08

Originalmente se tenía planeado probar cada uno de los posibles catalizadores sintetizados durante 24 horas continuas, a cada una de las temperaturas de trabajo elegidas, con catalizador nuevo (no previamente usado en otra prueba catalítica) cada vez. Sin embargo, fue necesario modificar el plan anterior, y en la tabla TE8 se muestra la relación de temperatura contra tiempo para cada uno de los seis ciclos de prueba realizados.

En cada uno de los ciclos se ascendió gradualmente la temperatura de la mufla, de la ambiente a 713°C, y después se fue descendiendo

gradualmente. A las temperaturas de mufla de 600°C, 633°C, 683°C y 713°C se analizaron muestras periódicas de los productos de reacción.

A partir de la información proporcionada por los análisis de los gases de salida del reactor utilizando FID, es posible calcular el porcentaje de conversión de metano, siempre y cuando se considere que el metano solamente se convierte en monóxido de carbono, dióxido de carbono, etano y eteno; también es posible calcular el porcentaje de selectividad de metano a los gases mencionados, definiéndolo como el porcentaje de metano convertido que se transforma en el gas dado.

A partir de la información proporcionada por los análisis de los gases de entrada y salida del reactor utilizando TCD, es posible calcular el porcentaje de conversión de oxígeno y el del metano. Solamente para dos ciclos de prueba se analizaron los gases de salida del reactor con TCD.

Tabla TE8 Temperatura de Horno contra Tiempo de Prueba

Cama Catalítica	tiempo, horas					
	Kentrolita Amorfa con cama de SiO2 en piedritas	Melanotekita con cama de SiO2 en piedritas	Reactor Vacío	SiO2 en piedritas	Kentrolita Cristalina con cama de SiO2 en piedritas	Kentrolita Amorfa con cama de Fibra de Cuarzo
Temperatura (°C)						
ambiente	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
300	2.28	2.30	1.04	1.14	2.25	2.09
300	4.98	3.38	1.33	1.32	2.25	2.45
500	6.65	5.05	2.17	2.15	3.92	4.12
500	6.73	5.05	2.27	2.30	4.00	4.15
600	7.68	6.72	3.10	3.13	5.67	5.82
600	19.65	17.52	3.70	4.72	9.82	6.15
633	19.93	18.07	4.25	5.27	10.37	6.70
633	34.87	34.85	7.03	7.72	11.38	7.48
683	35.28	35.69	7.87	8.55	12.22	8.32
683	58.65	55.85	9.90	12.30	16.03	8.70
713	59.15	56.35	10.40	12.80	16.53	9.20
713	78.02	73.37	14.32	19.55	26.68	15.68
683	78.52	73.87		20.05	27.18	
683	79.1	76.49		23.62	32.08	
633	79.9	77.32		24.45	32.92	
633	82.48	82.2		26.73	37.05	
600	82.76	82.48		27.28	37.6	
600		86.57		29.95	45.5	

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Caracterización de Catalizadores

El área superficial de la kentrolita amorfa, la kentrolita cristalina y la melanotekita cristalina se presenta en la tabla TR1. La distribución de tamaño de partícula para cada uno de los óxidos cerámicos probados como catalizadores se muestra tanto en la tabla TR1 como en la figura R1. En las fotografías Fot. R1, Fot. R2, Fot. R3 y Fot. R4 se muestran vistas de la kentrolita cristalina y la melanotekita cristalina obtenidas con un microscopio electrónico de barrido.

Podemos observar que con respecto a la kentrolita cristalina, la melanotekita y la kentrolita amorfa presentan un área superficial específica mayor en un 54.5 % y 318.2 % respectivamente. Mencionadas de menor a mayor diámetro de partícula promedio, tenemos a la kentrolita amorfa, la kentrolita cristalina y la melanotekita cristalina. En las fotografías mencionadas es posible observar granos de diferentes tamaños desde 200 μm hasta 1 μm . La diferencia en diámetros entre la kentrolita amorfa y la cristalina explica en parte la diferencia en área superficial específica obtenida, no así para la kentrolita cristalina y la melanotekita cristalina. Lo anterior permite esperar que las partículas de los productos sintetizados sean porosas, particularmente las partículas de kentrolita amorfa.

Tabla TR1 Distribución de Tamaño de Partícula y Area Superficial de los Oxidos Cerámicos

Oxido Cerámico	Kentrolita Amorfa	Kentrolita Cristalina	Melanotekita
Area Superficial Específica, m ² /g	0.46	0.11	0.17
Diámetro máximo, micrones	> 100	> 100	> 100
Diámetro medio, micrones	15.0	20.0	28.5
Diámetro mínimo, micrones	2.5	0.6	3.8
% másico formado en los intervalos de :			
0.6 a 5 micrones	17.5	16.0	2.0
5 a 10 micrones	17.5	9.0	7.5
10 a 20 micrones	25.0	25.0	19.0
20 a 40 micrones	27.0	34.5	43.0
40 a 70 micrones	10.5	10.5	19.5
70 a 100 micrones	1.5	2.5	5.5
> 100 micrones	1.0	2.5	3.5

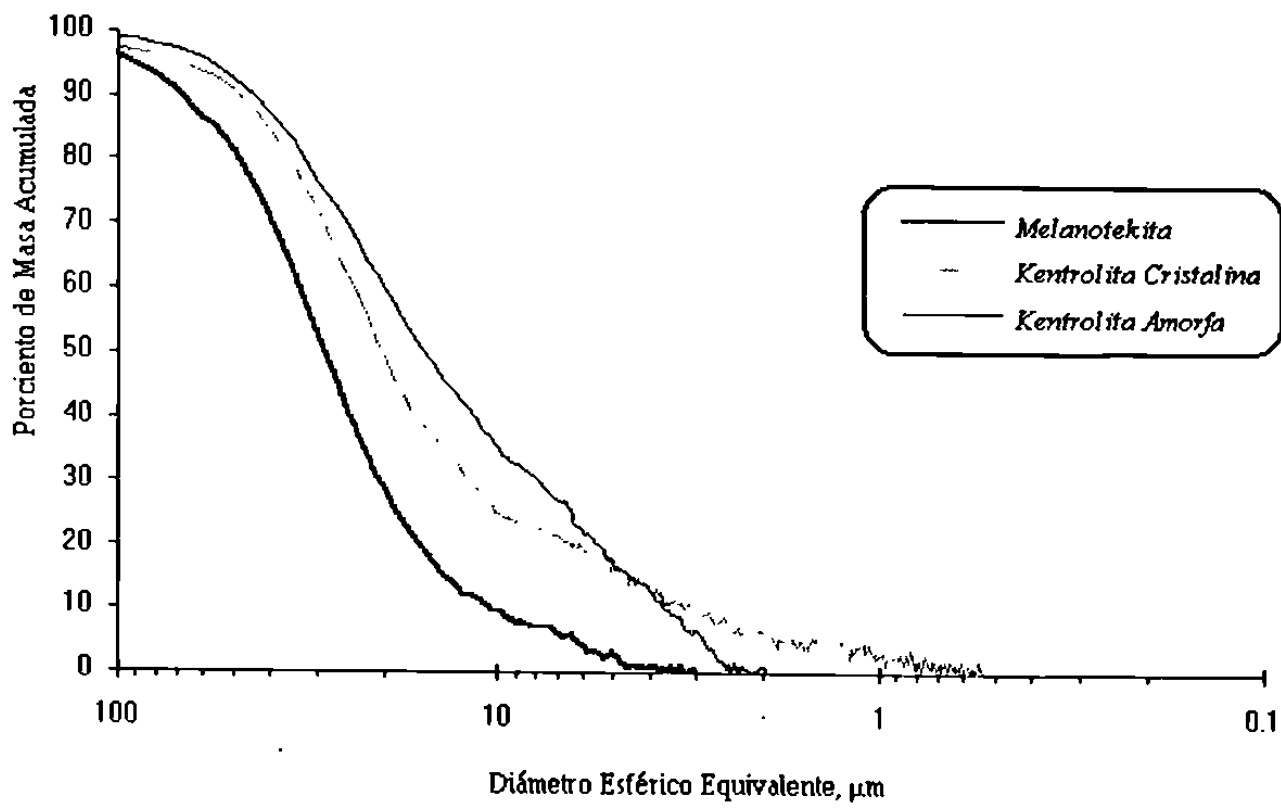
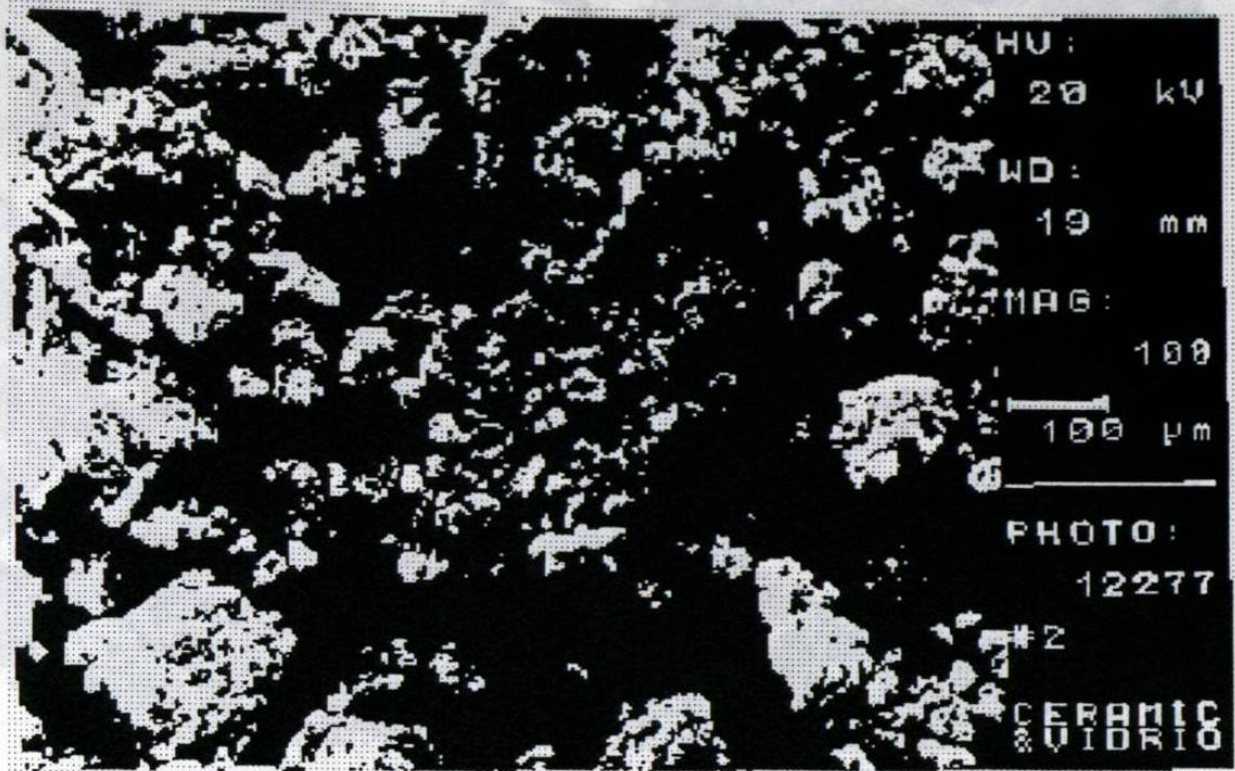


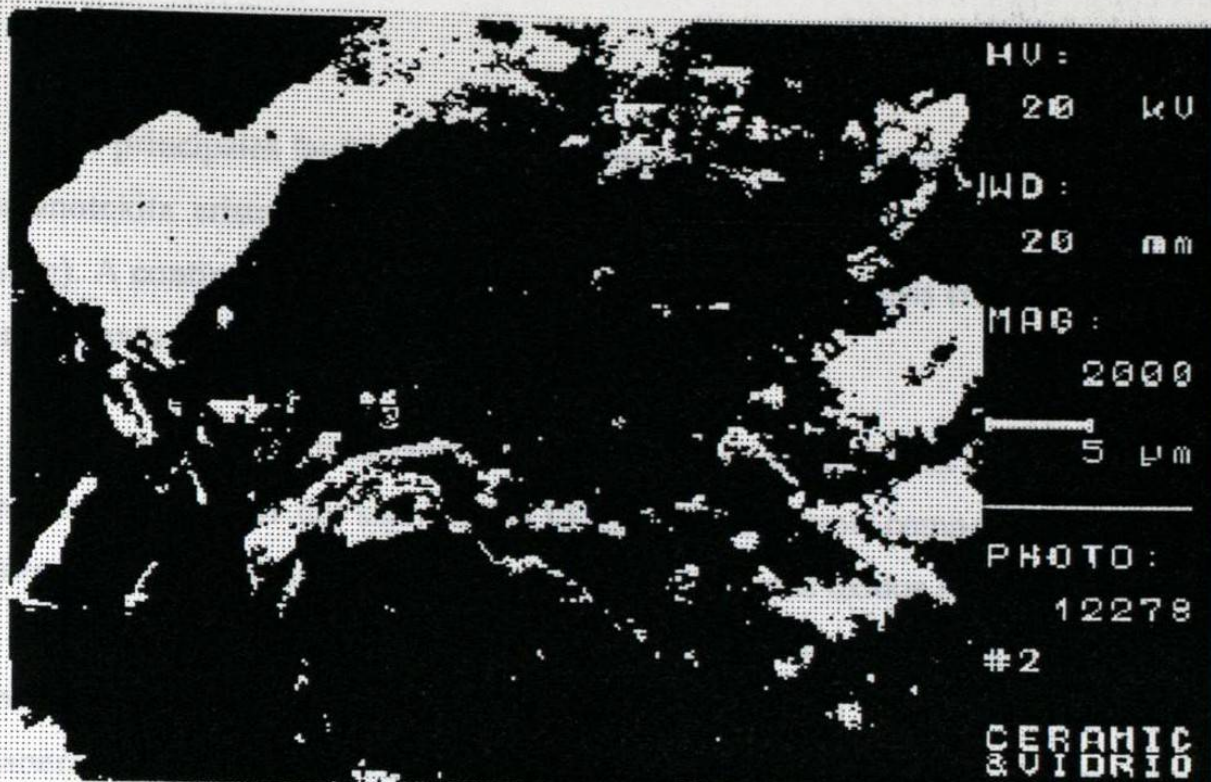
Figura R1 Distribución de Tamaño de Partícula



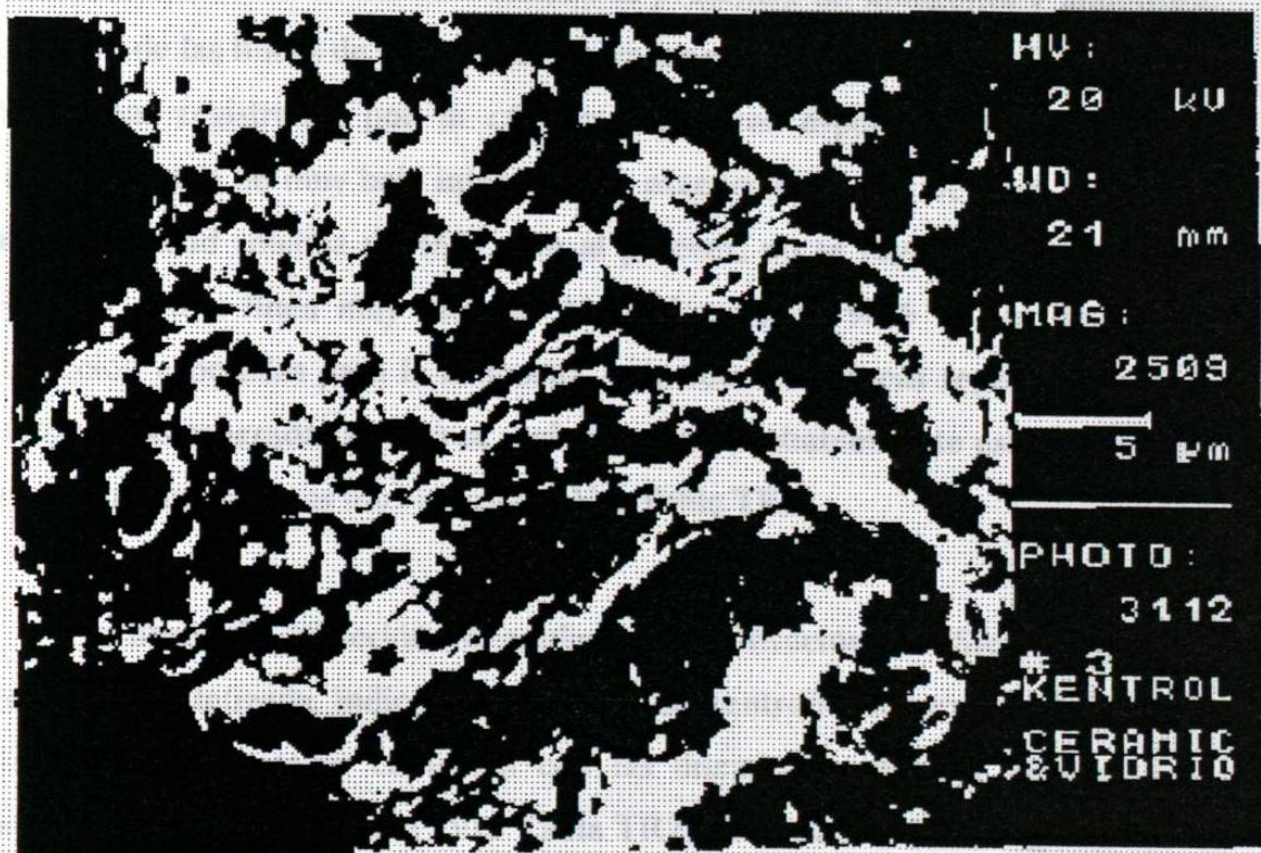
Fot. R1 Vista de la Kentrolita Cristalina con Cien Aumentos



Fot. R2 Vista de la Melanotekita Cristalina con Doscientos Aumentos



Fot. R3 Vista de la Kentrolita Cristalina con dos mil Aumentos



Fot. R4 Vista de la Melanotekita Cristalina con dos mil quinientos nueve Aumentos

Las principales fases presentes que impurifican la kentrolita cristalina y la melanotekita cristalina sintetizadas son la alamosita (PbSiO_3) y el α cuarzo (SiO_2). A continuación se presenta la información y el análisis correspondiente que sustenta esta afirmación.

Los patrones de difracción de rayos-X en polvos obtenidos para los óxidos sintetizados a partir del sistema $\text{PbO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, fueron comparados con los patrones de difracción, bibliográficos, de los diferentes óxidos simples, binarios y ternarios de Pb, Fe y Si. Principalmente se consideraron los óxidos involucrados en el diagrama de equilibrio mostrado en la figura R2 (56). De manera análoga se procedió con los patrones de difracción obtenidos para los óxidos sintetizados a partir del sistema $\text{PbO}/\text{MnO}/\text{SiO}_2$.

Las líneas de difracción, obtenidas con la Cámara Hägg Guinier, para la kentrolita cristalina sintetizada indican la presencia de kentrolita y alamosita. Un 90% de las líneas de difracción esperadas para la kentrolita (22), coinciden con líneas registradas por la cámara; las líneas esperadas que no fueron registradas son de muy baja intensidad, a excepción de una de ellas, que tiene una intensidad relativa de 16%, que al parecer, no se registra por estar muy próxima a una línea muy intensa. Alrededor de un 90% de las líneas de difracción esperadas para la alamosita, coinciden con líneas registradas por la cámara. Las esperadas que no se registran, muy probablemente están solapadas por estar junto a líneas muy intensas (Ver Tabla TR2).

Las líneas de difracción, obtenidas con el Difractómetro Siemens, para la kentrolita sintetizada, indican la presencia de kentrolita solamente. Seis de las siete líneas registradas coinciden con las líneas más intensas, de acuerdo a bibliografía, de la kentrolita (Ver Tabla TR2). Dos de las líneas registradas, la que no coincide con ninguna de las esperadas para la kentrolita, y la que

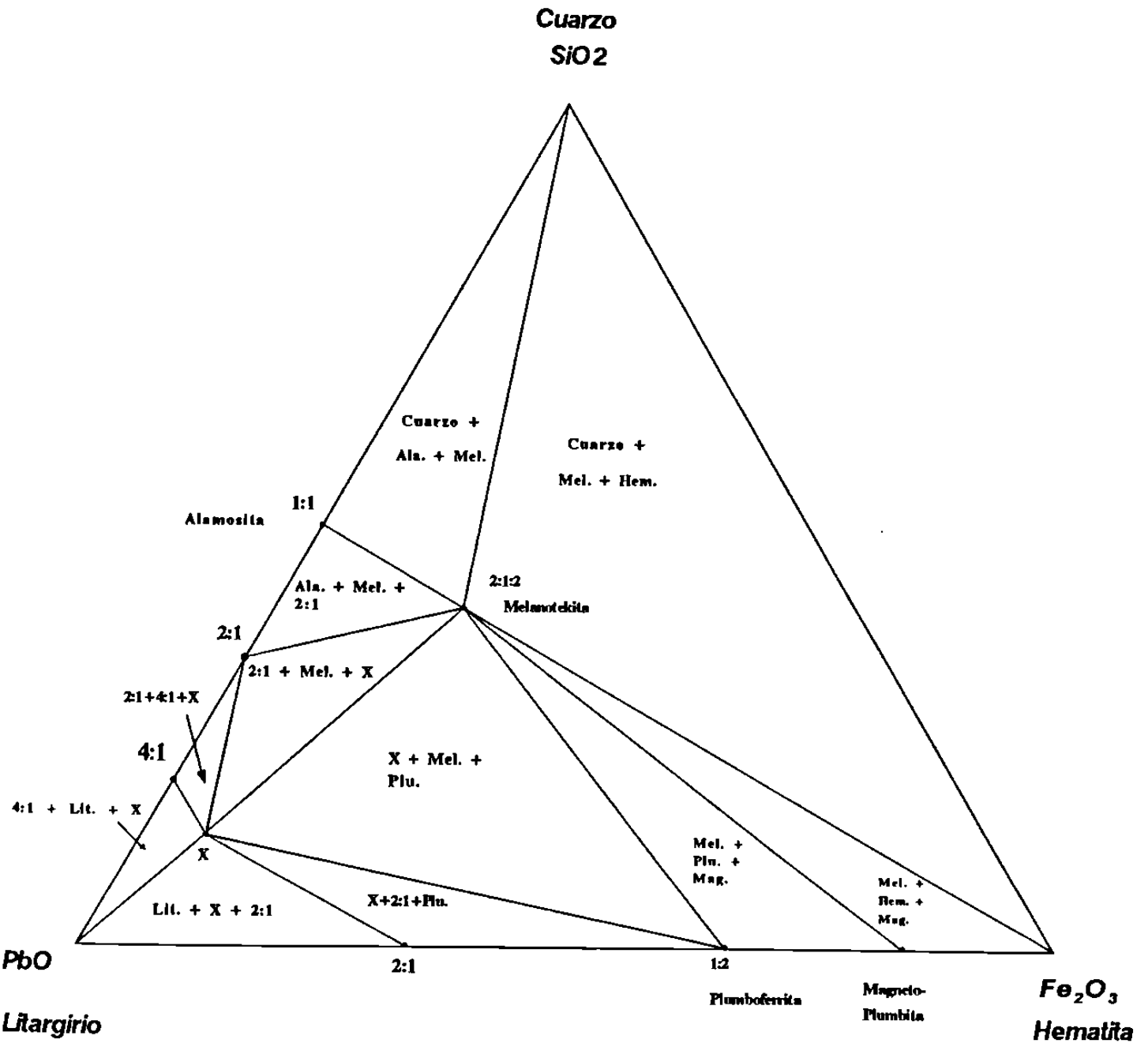


Figura R2 Sistema PbO-Fe₂O₃-SiO₂ @ 650°C

corresponde a planos de difracción separados 4.95 \AA , están muy oscurecidas por el ruido de fondo.

Las líneas de difracción, obtenidas con la Cámara Hägg Guinier, para la melanotekita sintetizada indican la presencia de melanotekita y alamosita. Un 90% de las líneas de difracción esperadas para la melanotekita (22), coinciden con las registradas por la cámara; las que no se registran son de muy baja intensidad, a excepción de una de ellas, que tiene una intensidad de 33%. Las líneas más intensas esperadas para la alamosita, coinciden con las registradas por la cámara (Ver Tabla TR3).

Las líneas de difracción, obtenidas con el Difractómetro Siemens, para la melanotekita sintetizada indican la presencia de melanotekita solamente. Las líneas registradas coinciden con las líneas más intensas esperadas para la melanotekita (22). (Ver Tabla TR3). Las líneas que corresponden a planos separados menos de 2 \AA están oscurecidas por el ruido de fondo.

En la Tabla TR4 se presentan los resultados de microanálisis realizados, con un microscopio electrónico de barrido, de las muestras de kentrolita y melanotekita cristalinas. Además se presentan los resultados esperados de ser puras las fases sintetizadas.

Tabla TR2 Datos Seleccionados de Difracción de Rayos-X en Polvos para el Sistema PbO-MnO-SiO₂

Datos Experimentales para Pb ₂ Mn ₂ Si ₂ O ₉ Obtenidos con Difractómetro Siemens D-5000		Datos Experimentales para Pb ₂ Mn ₂ Si ₂ O ₉ Obtenidos con cámara Hägg Guinier		Datos Reportados para Pb ₂ Mn ₂ Si ₂ O ₉ Kentrolita (22)		Datos Reportados para PbSiO ₃ Alamosita (22)	
dÅ	I/I1	dÅ	I/I1	dÅ	I/I1	dÅ	I/I1
		6.466	w			6.45	25
		5.813	m			5.860	55
		5.707	m			5.720	55
		5.524	m	5.520	45		
		5.125	vw			5.180	20
4.95	73.23	4.978	m	4.980	50		
		4.378	vw			4.410	5
		4.147	vw			4.180	15
		4.071	w			4.080	10
3.7964	88.19			3.800	4		
		3.707	m	3.700	30	3.730	20
		3.556	s			3.560	95
		3.532	s			3.530	75
3.4756	83.46	3.501	m	3.490	50		
		3.367	w			3.370	45
		3.339	w			3.340	100
		3.297	vw			3.300	45
3.2403	100	3.250	s	3.260	70	3.250	60
		3.230	w			3.230	70
				3.159	2	3.140	10
		3.098	w	3.100	10	3.100	20
		3.044	w			3.050	50
		3.021	vw			3.020	45
		2.982	w			2.987	70
				2.950	16		
2.8849	94.49	2.901	vs	2.893	100	2.911	40
						2.883	30
2.844	91.34	2.869	w	2.855	80	2.860	10
		2.834	vw	2.836	60		
		2.819	vw			2.815	60
		2.799	w			2.800	55
				2.766	2	2.747	30
2.717	85.04	2.728	vs	2.727	100	2.738	45

Tabla TR2 Continuación

Datos Experimentales para Pb ₂ Mn ₂ Si ₂ O ₉ Obtenidos con Difractómetro Siemens D-5000		Datos Experimentales para Pb ₂ Mn ₂ Si ₂ O ₉ Obtenidos con cámara Hägg Guinier		Datos Reportados para Pb ₂ Mn ₂ Si ₂ O ₉ Kentrolita (22)		Datos Reportados para PbSiO ₃ Alamosita (22)	
dÅ	I/I1	dÅ	I/I1	dÅ	I/I1	dÅ	I/I1
		2.665	w	2.660	10	2.670	35
		2.592	vw			2.595	20
		2.531	w	2.540	10	2.532	30
		2.496	vw	2.489	6		
		2.462	vw			2.464	10
						2.441	5
		2.414	vw	2.414	2	2.416	5
						2.380	5
		2.345	vw			2.347	35
		2.331	vw	2.325	4		
		2.302	m			2.300	75
		2.209	vw	2.205	4	2.206	20
		2.162	vw				
		2.126	vw			2.140	45
		2.113	w	2.112	10		
		2.105	w	2.102	16		
		2.063	vw	2.074	4	2.060	20
						2.040	25
		2.030	w	2.026	6	2.028	45
				1.979	2		
		1.959	vw	1.960	2		
		1.936	w	1.932	16		
		1.891	w	1.886	16		
		1.880	w	1.877	20		
		1.872	w	1.875	20		
		1.829	w	1.829	20		
		1.814	vw	1.812	10		
		1.754	vw	1.745	4		
		1.694	w	1.697	10		
		1.681	w	1.680	2		
		1.650	w	1.650	10		
		1.620	vw	1.623	6		
		1.612	vw	1.613	16		
		1.573	vw	1.576	6		
		1.571	vw				
		1.557	vw				
		1.550	vw	Además siete líneas			
		1.542	w	para llegar a 1.349			

Tabla TR3 Datos Seleccionados de Rayos-X en Polvos para el Sistema PbO-Fe₂O₃-SiO₂

Datos Experimentales para Pb ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₉ Obtenidos con Difractómetro Siemens D-5000		Datos Experimentales para Pb ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₉ Obtenidos con cámara Hågg Guinier		Datos Reportados (22) para Pb ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₉ Melanotekita		Datos Reportados (22) para PbSiO ₃ Alamosita	
dÅ	I/I1	dÅ	I/I1	dÅ	I/I1	dÅ	I/I1
		6.413	w			6.45	25
		5.813	w			5.86	55
						5.72	55
		5.665	w				
5.437	42.58	5.505	m	5.49	30		
						5.18	20
4.986	43.54	5.042	m	5.04	30		
						4.41	5
						4.18	15
		4.061	vw			4.08	10
		3.948	vw				
						3.73	20
3.6898	64.59	3.707	m	3.7	30		
		3.564	w			3.56	95
		3.517	w			3.53	75
3.4582	58.85	3.47	m	3.47	30		
		3.36	vw			3.37	45
		3.325	vw			3.34	100
						3.3	45
		3.277	vw				
						3.25	60
3.2213	68.9	3.243	s	3.24	50	3.23	70
3.135	55.02	3.147	w	3.14	20	3.14	10
		3.092	vw	3.1	6	3.1	20
						3.05	50
		3.027	vw			3.02	45
		3.004	vw				
		2.971	vw			2.987	70
		2.938	w	2.93	10		
2.8994	100	2.916	vs	2.91	100	2.911	40
						2.883	30
2.8474	61.72	2.859	s	2.85	60	2.86	10
2.8036	45.45	2.819	w	2.82	30	2.815	60

Tabla TR3 Continuación

Datos Experimentales para Pb ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₉ Obtenidos con Difractómetro Siemens D-5000		Datos Experimentales para Pb ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₉ Obtenidos con cámara Hägg Guinier		Datos Reportados (22) para Pb ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₉ Melanotekita		Datos Reportados (22) para PbSiO ₃ Alamosita	
dÅ	I/I1	dÅ	I/I1	dÅ	I/I1	dÅ	I/I1
		2.789	vw			2.8	55
						2.747	30
2.714	100	2.723	s	2.72	80	2.738	45
						2.67	35
		2.647	w	2.64	16		
		2.588	vw			2.595	20
		2.531	w	2.53	10	2.532	30
		2.477	sw	2.47	6	2.464	10
						2.441	5
				2.414	33	2.416	5
		2.365	w			2.38	5
						2.347	35
		2.328	w	2.32	6		
		2.295	w			2.3	75
		2.206	vw	2.21	4	2.206	20
						2.14	45
		2.121	vw	2.11	6		
		2.099	w	2.09	20		
						2.06	20
		2.04	vw	2.04	6	2.04	25
				2.02	4	2.028	45
		1.988	vw	1.98	6		
				1.95	2		
1.9318	23.92	1.936	w	1.93	16		
1.898	26.32	1.903	w	1.9	20		
		1.888	vw	1.89	6		
		1.876	w	1.87	10		
		1.823	w	1.82	20		
		1.814	w	1.81	10		
1.741	25.36	1.745	w	1.74	10		
		1.692	vw	1.69	6		
1.6562	23.92	1.661	w	1.66	10		
1.6204	31.58	1.626	w	1.63	4		
		1.609	vw	1.6	6		
		1.535	vw	1.53	8		
				1.5	6		
		1.47	vw	1.47	10		
				1.44	8		

esperarse un porcentaje mucho mayor al 5% de alamosita en los óxidos sintetizados, ya que no es posible detectar por difracción de Rayos X porcentajes en peso menores a cinco de una fase dada, y con el Difractómetro Siemens no se detectó la alamosita. Lo anterior está de acuerdo con el microanálisis realizado, excepto que aún considerando la alamosita, el % de SiO₂ es mayor que el esperado. Muy probablemente se tiene α cuarzo en la muestra, aunque es muy difícil afirmarlo con solamente los resultados obtenidos por difracción de Rayos X, ya que la única línea intensa del α cuarzo coincide con la línea más intensa de la alamosita.

Un razonamiento análogo podemos seguir para sustentar la presencia de los contaminantes de la melanotekita; sin embargo, contamos con la ventaja de contar con el diagrama de equilibrio, figura R2, para el sistema PbO/Fe₂O₃/SiO₂, el cual nos permite ubicar el producto sintetizado cerca de la composición con relación molar de 2:1:2, pero dentro el triángulo de compatibilidad Alamosita/Melanotekita/Cuarzo.

4.2 Caracterización de Productos de Reacción Catalítica

Los productos cuantificados en las pruebas catalíticas son: oxígeno, nitrógeno, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etano y eteno. Con TCD se registran oxígeno, nitrógeno y metano; con FID, metano, los óxidos de carbono, etano y eteno.

Para la identificación y cuantificación de los compuestos se utilizó la información obtenida de los cromatogramas de las Mezclas Patrón; los tiempos de estancia para la identificación, y los factores de respuesta para la cuantificación. Los factores de respuesta son molares y están referidos al metano (ver ecn. 3). Se eligió al metano como gas de referencia por ser éste un gas común para las Mezclas Patrón, común para las Mezclas de Productos de Reacción, y además detectarse tanto en el TCD como en el FID.

$$(F_i * A_i) / (F_{CH_4} * A_{CH_4}) = C_i / C_{CH_4} \quad (\text{ecn. 3})$$

Donde:

i = Compuesto de Interés.

F_i = Factor de Respuesta Molar del
Compuesto de Interés.

A_i = Area del Pico Correspondiente al
Compuesto de Interés.

C_i = Concentración molar del
Compuesto de Interés

La Mezcla Patrón FCQ-UANL fue preparada con los gases a utilizar como reactivos en las pruebas catalíticas. En la Tabla TR5 se presentan los factores de respuesta para el oxígeno y el nitrógeno con relación al metano, para TCD, obtenidos con la Mezcla Patrón FCQ-UANL. En la figura R3 se presenta uno de los cromatogramas utilizados para obtener los factores de respuesta, el de la Prueba#7 del día 94/03/27. La Mezcla Patrón también fue analizada con FID a fin de certificar la validez de la información (63) que afirma que el oxígeno presenta una señal, en el FID, similar a la del metano en una mezcla con relación de 1% O₂/ 1 ppm CH₄. Se constata con pruebas realizadas que el oxígeno presenta señal, pero una señal mucho mayor que la esperada, alrededor de cien veces mayor.

En la Tabla TR6 se presentan los factores de respuesta del monóxido de carbono, dióxido de carbono, etileno, etano y acetileno, con relación al metano, para FID, obtenidos con la Mezcla Patrón Shimadzu 400. En la figura R4 se presenta uno de los cromatogramas utilizados para obtener los factores de respuesta, el de la Prueba#6 del día 94/03/31. Al igual que para la Mezcla Patrón FCQ-UANL el oxígeno es detectado con el FID, y también con una señal alrededor de cien veces mayor que la esperada (63). Utilizando el TCD a una sensibilidad tal que nos permita detectar los componentes de la mezcla de alimentación al reactor en las pruebas catalíticas, solamente es posible detectar los gases que se encuentran en más alta concentración en la Mezcla Patrón Shimadzu 400, es decir, el oxígeno, nitrógeno y argón. Sin embargo, no se obtuvieron los factores de respuesta para estos gases ya que el oxígeno y el argón salen juntos.

Tabla TR5. Factores de Respuesta en TCD de Componentes de Mezcla Patrón FCQ- UANL

Mezcla Patrón FCQ UANL	Nombre del Compuesto	Oxígeno	Nitrógeno	Metano
	Fórmula del Compuesto	O2	N2	CH4
	Lectura del Controlador de Flujo Másico	1.5	45.4	10.1
	Flujo Volumétrico, NTP cc/min	1.08	49.29	10.97
	% Molar	1.77	80.35	17.89
Prueba #5 94/03/27	Area del Pico	7,858	341,574	61,313
	Tiempo de Retención, min	13.757	21.852	34.132
	Factor de Respuesta	0.77	0.81	1.00
Prueba #6 94/03/27	Area del Pico	8,102	339,278	61,226
	Tiempo de Retención, min	13.667	21.713	33.932
	Factor de Respuesta	0.75	0.81	1.00
Prueba #7 94/03/27	Area del Pico	8,148	339,171	62,175
	Tiempo de Retención, min	13.663	21.713	33.932
	Factor de Respuesta	0.75	0.82	1.00
Promedio	Factor de Respuesta	0.76	0.81	1.00

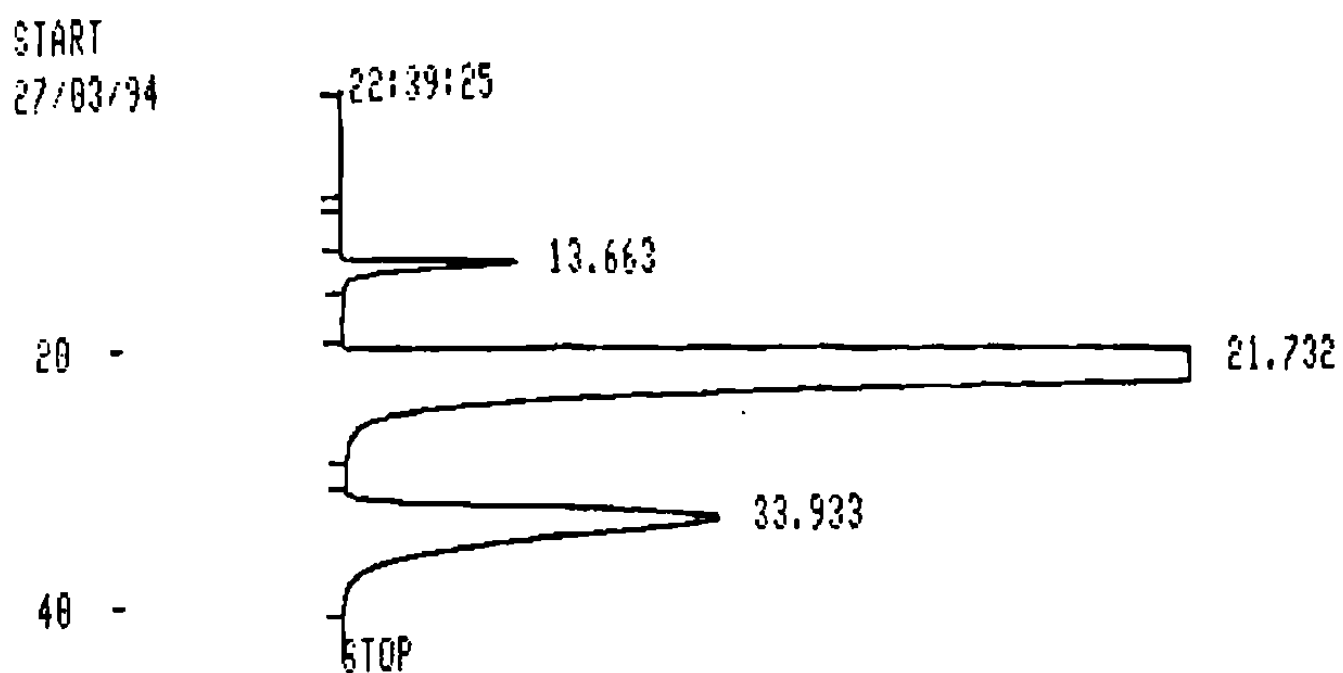
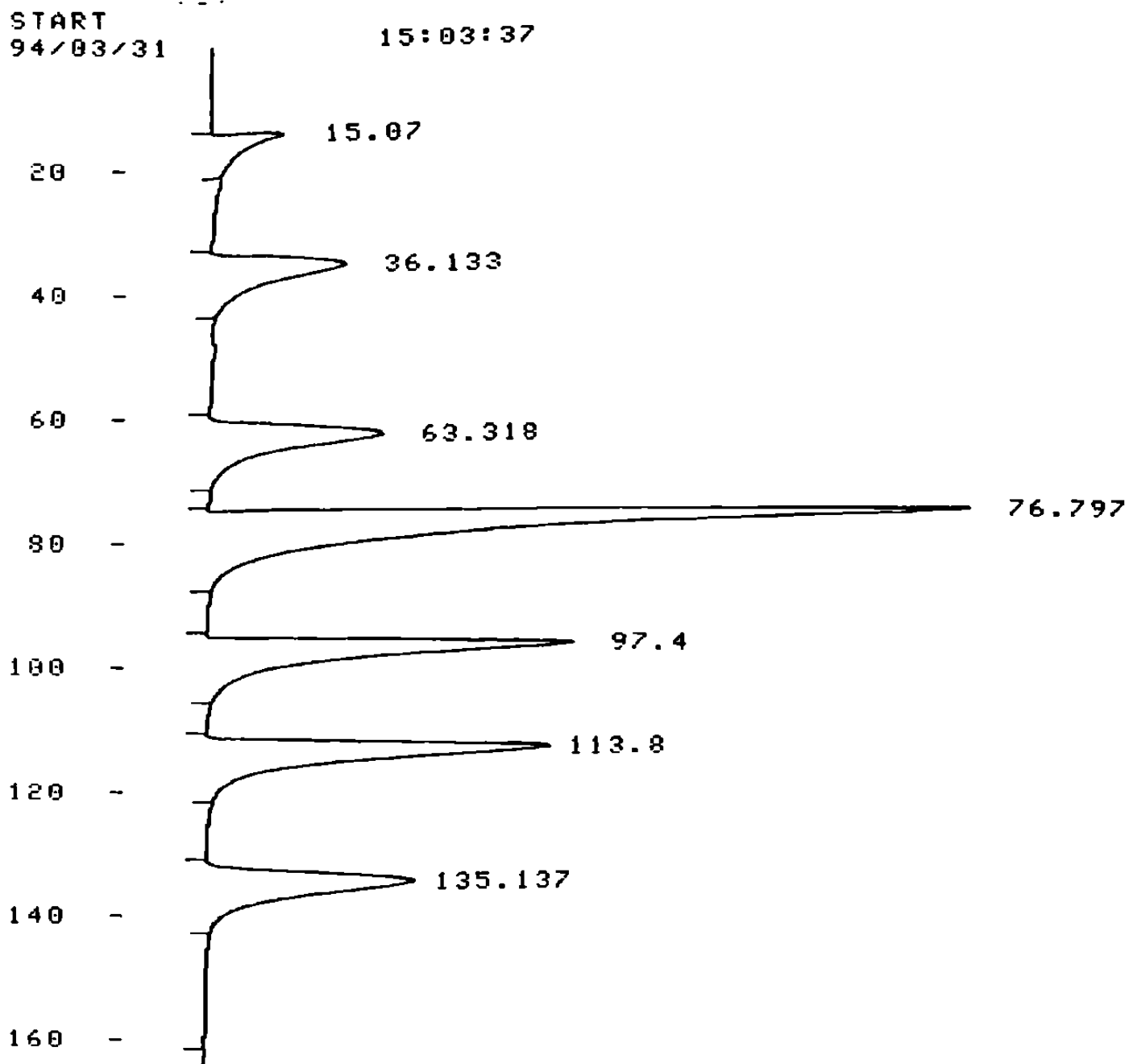


Figura R3. Cromatograma de Mezcla Patrón FCQ-UANL, Prueba #7, 94/03/27



**Figura R4. Cromatograma de Mezcla Patrón Shimadzu 400,
Prueba #6, 94/03/31**

Tabla TR6. Factores de Respuesta en FID de Componentes de Mezcla Patrón Shimadzu 400

Nombre del Compuesto	Metano	Monóxido de Carbono	Dióxido de Carbono	Etileno	Etano	Acetileno	
Fórmula del Compuesto	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	
Concentración, ppm	100	100	400	100	100	100	
# de Prueba	Fecha						
Area del Pico	1	94/03/24	34141	42272	143799	65748	63756
Tiempo de Retención, min			37.867	64.922	77.233	97.463	113.690
Factor de Respuesta			1.000	0.808	0.950	0.519	0.535
Area del Pico	3	94/03/25	50824	61461	221509	95430	93416
Tiempo de Retención, min			36.762	63.730	76.132	96.188	112.267
Factor de Respuesta			1.000	0.827	0.918	0.533	0.544
Area del Pico	6	94/03/31	29216	36821	128168	58665	57043
Tiempo de Retención, min			36.133	63.318	76.797	97.400	113.800
Factor de Respuesta			1.000	0.793	0.912	0.498	0.512
Factor de Respuesta Promedio			1.00	0.81	0.93	0.52	0.53
							0.72

Tabla TR7. Factores de Respuesta de Componentes de Mezcla Patrón Infra

Nombre del Compuesto	Metano	Nitrógeno	Dióxido de Carbono	Etano	Propano	n-Butano	isobutano	n-Pentano	isopentano	neopentano
Fórmula del Compuesto	CH ₄	N ₂	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂
Concentración, %molar	89.578	2.499	1.000	4.993	1.000	0.300	0.300	0.100	0.100	0.100
# de Prueba										
Fecha										
Area del Pico	1	94/04/12		64762	641214	191778	77038	76375	28925	28439
Tiempo de Retención, min				75.760	111.430	201.763	274.195	293.667	378.733	453.067
Factor de Respuesta, FID				0.96	0.48	0.32	0.24	0.24	0.21	0.22
Area del Pico	2	94/03/24		15421	82774	22411				
Tiempo de Retención, min				69.065	100.510	234.995				
Factor de Respuesta, TCD				0.70	0.65	0.48				
				0.74						

En la Tabla TR7 se presentan los factores de respuesta del dióxido de carbono, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano y neopentano, con relación al metano, para FID, obtenidos con la **Mezcla Patrón Infra**. En la figura R5 se presenta el cromatograma utilizado para obtener los factores de respuesta, el de la Prueba#1 del día 94/04/12. También se presentan los factores de respuesta del nitrógeno, dióxido de carbono, etano y propano, con relación al metano, para TCD. Se presentan los datos de solamente dos cromatogramas para la **Mezcla Patrón Infra**, considerando que los factores de respuesta (excepto el del CO₂ en FID) no difieren en más de un 4% de los obtenidos de cromatogramas de archivo del proyecto. Los cromatogramas de archivo se obtuvieron con la misma mezcla patrón pero con un muy diferente sistema analítico. En el sistema analítico anterior, por mencionar una diferencia, prácticamente no convertía los óxidos de carbono a metano.

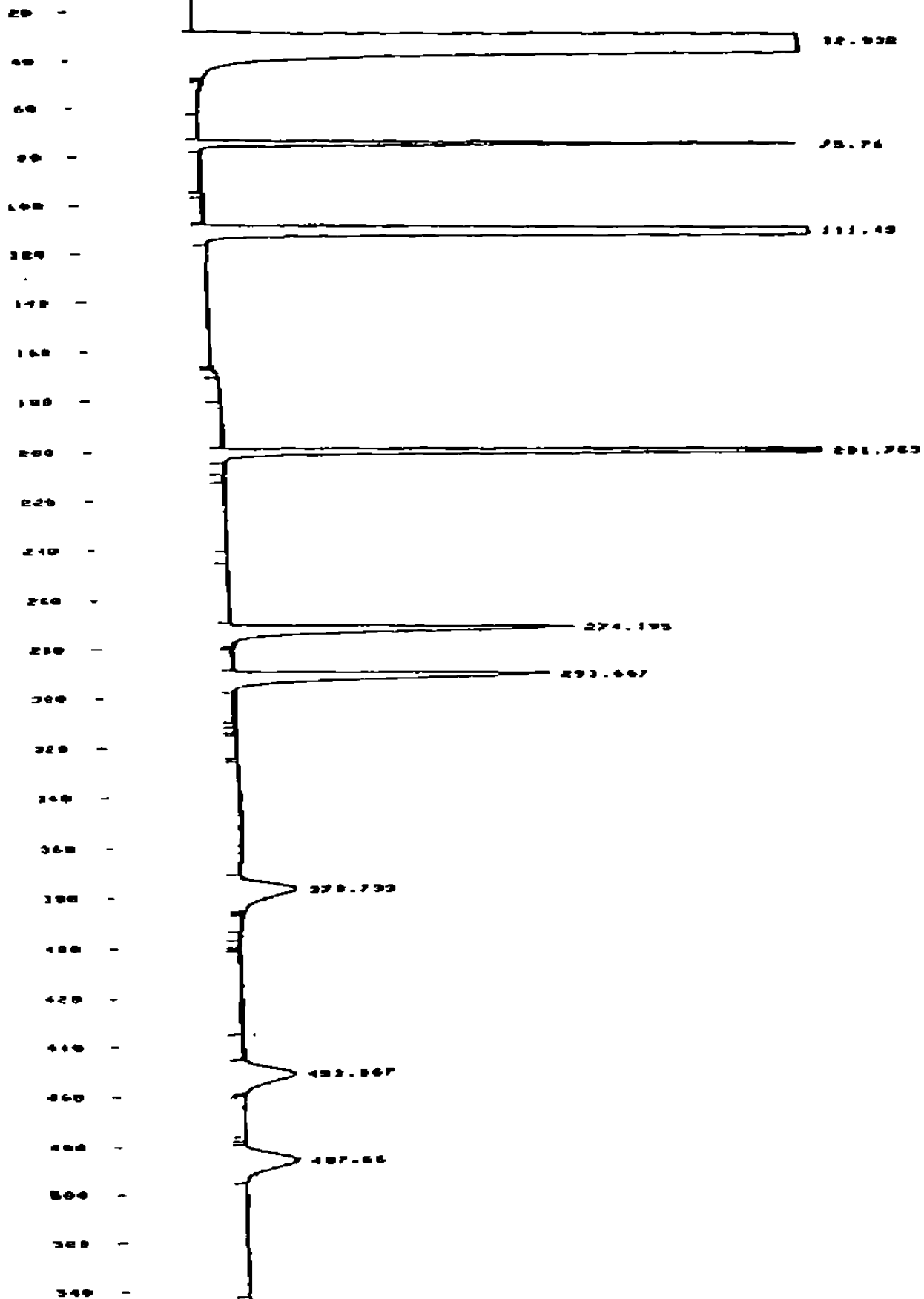


Figura R5. Cromatograma de Mezcla Patrón Infra, Prueba #1, 94/04/12

4.3 Pruebas Catalíticas

4.3.1 Pruebas Preliminares

En las figuras R6, R7 y R8 se presentan en forma gráfica y analítica los resultados de la calibración de los medidores de flujo másico de nitrógeno, metano y oxígeno.

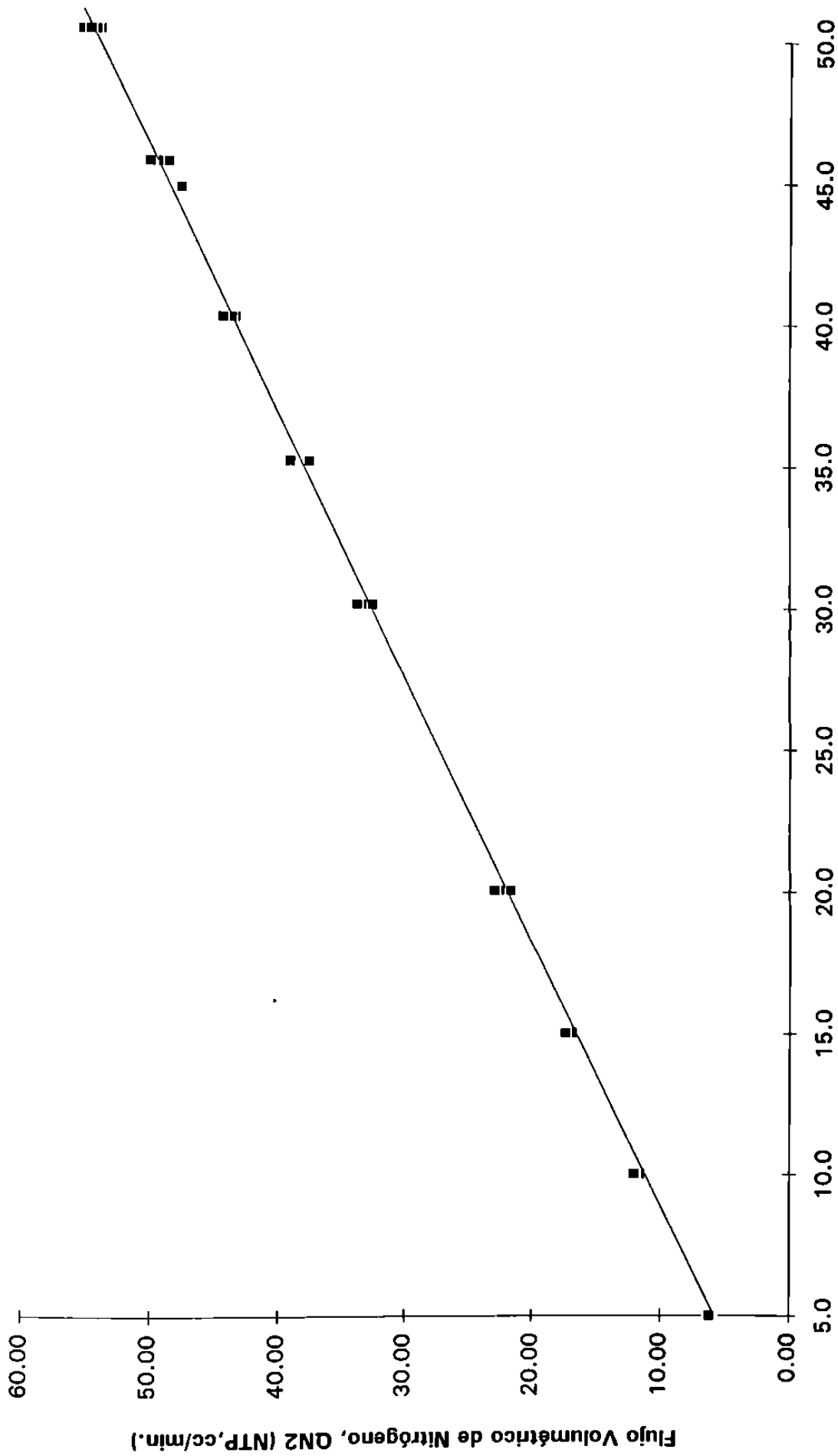
4.3.2 Conversión y Selectividad

La corriente de entrada al reactor fue analizada tanto en FID como con TCD. Los resultados de los análisis realizados con FID permiten el ser posible afirmar la ausencia tanto de óxidos de carbono, como de etano y eteno en la corriente de reactivos; lo anterior, conociendo que los análisis realizados para las corrientes de entrada y salida del reactor, con FID, se realizaron a la misma sensibilidad. Los análisis realizados con TCD permiten, utilizando la ecn. 3 (pero referida al nitrógeno), obtener las relaciones molares de oxígeno y metano presentadas en la tabla TR8.

Para la corriente de salida del reactor se presentan, en las tablas de la TR9 a la TR12, las relaciones molares, con respecto al metano, del monóxido de carbono, dióxido de carbono, etano y eteno, para diferentes tiempos de cada uno de los ciclos de prueba.

También para la corriente de salida del reactor se presentan, en las figuras de la R9 a la R14, cromatogramas realizados con FID, a la

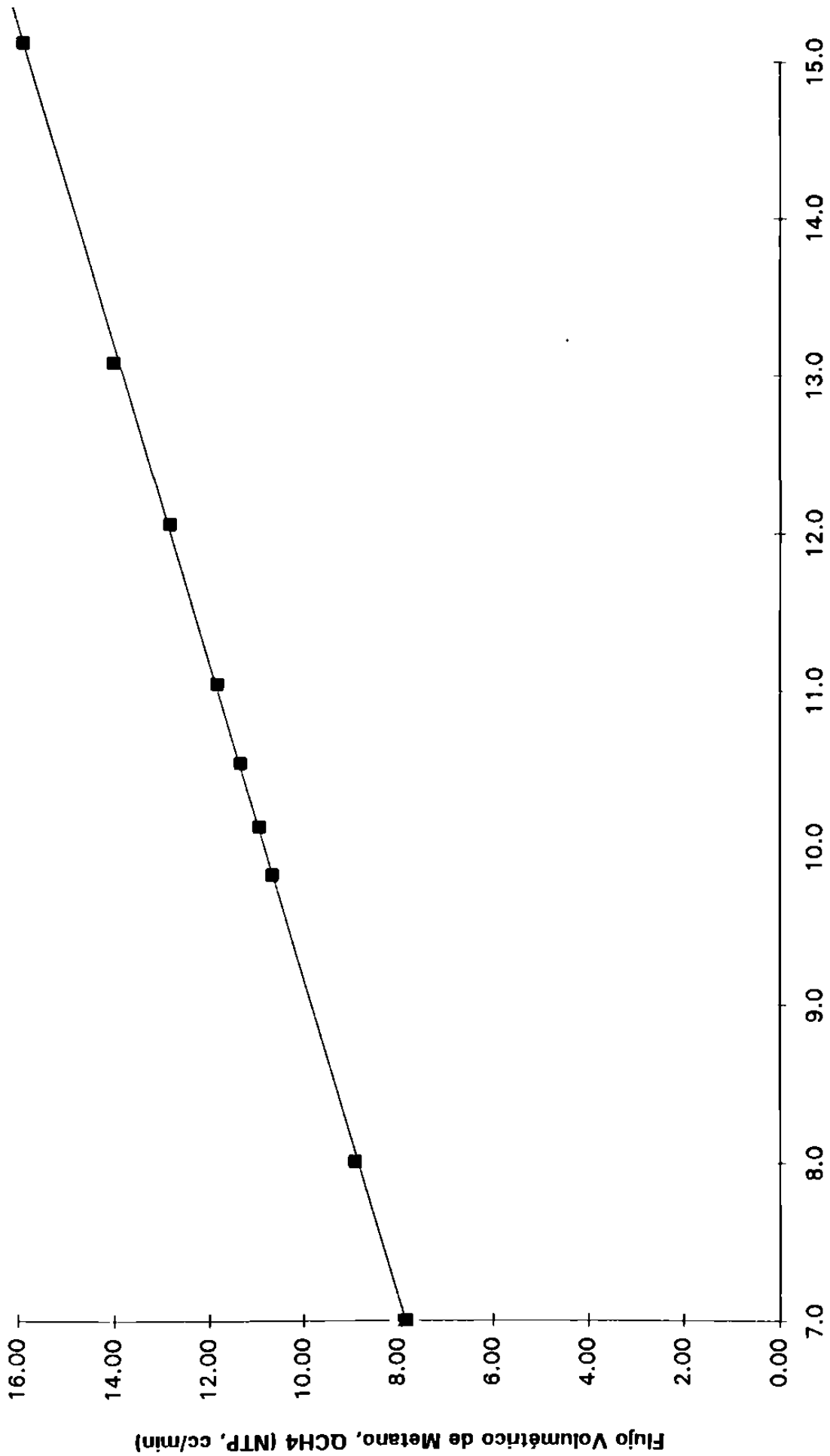
$$QN2 = 1.04 + 1.0628 QN2CM$$



Lectura del Controlador de Flujo Másico, QN2CM

Figura R6 Gráfica de Calibración para Medidor de Flujo Másico de Nitrógeno

$$QCH4 = 0.77524 + 1.00978 QCH4CM$$



Lectura del Controlador de Flujo Másico, QCH4CM

Figura R7 Gráfica de Calibración para Medidor de Flujo Másico de Metano

$$QO2 = -0.3836 + 0.9777 QO2CM$$

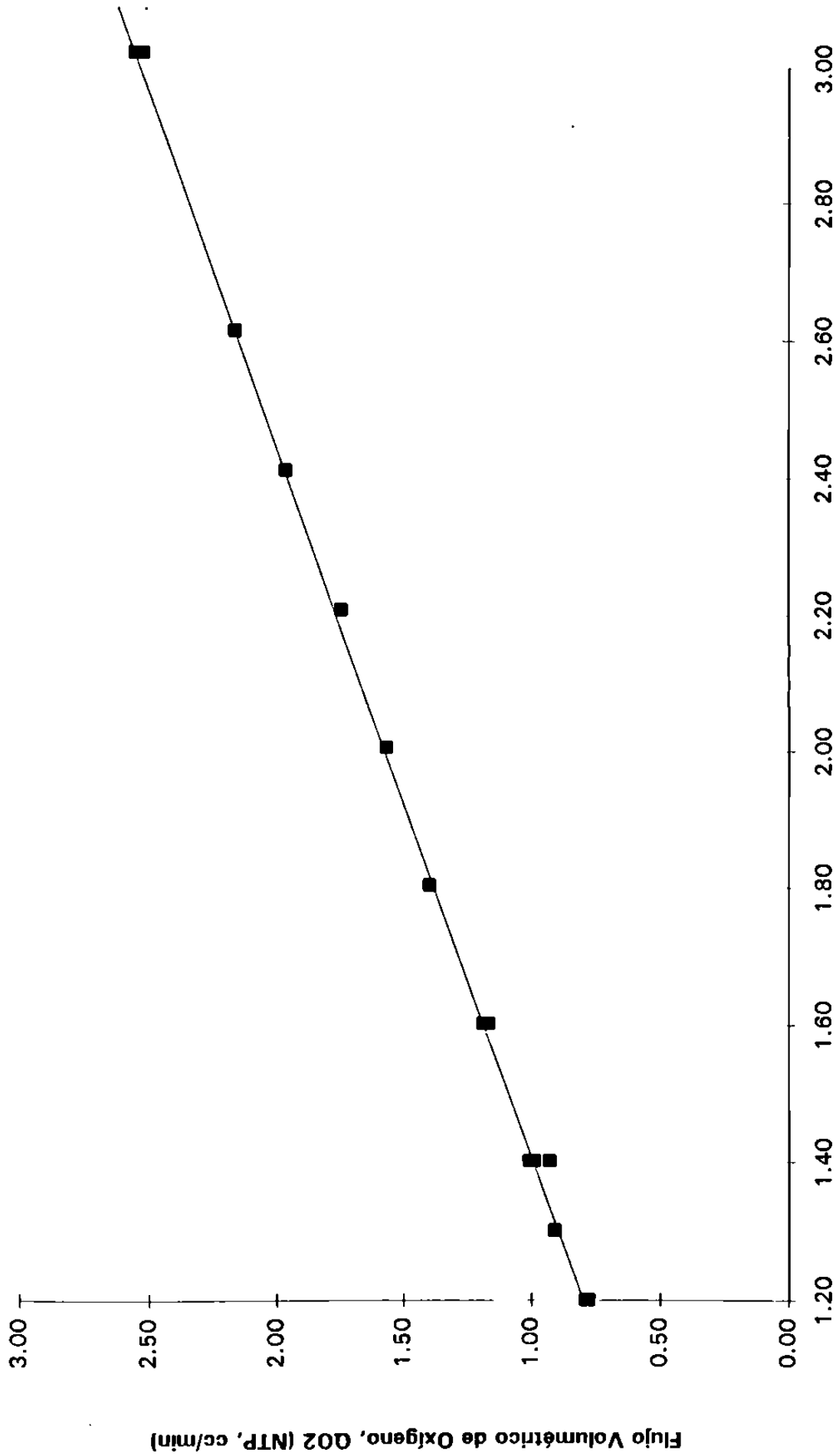


Figura R8 Gráfica de Calibración para Medidor de Flujo Másico de Oxígeno

**Tabla TR8 Relaciones Molares con Respecto al Nitrógeno en Corriente de
Entrada al Reactor**

Prueba	#3, 3/Abril/94	#4, 3/Abril/94	#5, 3/Abril/94	#4, 7/Abril/94	#3, 10/Abril/94	#4, 10/Abril/94	Promedio
Compuesto							
Oxígeno	0.0238	0.0233	0.0233	0.0228	0.0243	0.0235	0.0235
Nitrógeno	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Metano	0.2174	0.2231	0.2270	0.2051	0.2189	0.2175	0.2182

Tabla TR9 Relaciones Molares con Respecto al Metano, en Descarga del Reactor, a 600°C de Temperatura en Horno

		Cama Catalítica											
		Kantrolita Amorfa con cama de SiO2 en piedritas		Melanotekita con cama de SiO2 en piedritas		Reactor Vacío		SiO2 en piedritas		Kantrolita Cristalina con cama de SiO2 en piedritas		Kantrolita Amorfa con cama de Fibra de Cuarzo	
Temperatura del Reactor, ° C		616 - 617	610 - 612	613	617 - 620	611	620	615 - 616	623				
Análisis		#3, 28/Marzo/94	#1, 4/Abril/94	#2, 7/Abril/94	#1, 8/Abril/94	#5, 10/Abril/94	#7, 11/Abril/94	#2, 12/Abril/94	#3, 14/Abril/94	#2, 15/Abril/94			
Tiempo de Ciclo de Prueba, horas		17.35	6.95	88.55	3.7	4.62	29.88	7.03	45.51	8.13			
Compuesto													
Metano		1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00
Monóxido de Carbono		0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	1.50852E-04	6.07703E-05	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
Dióxido de Carbono		1.889629E-03	1.384240E-03	2.649545E-03	2.263442E-03	2.380384E-03	4.502235E-03	2.210773E-03	2.404392E-03	1.963448E-03			
Eteno		0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
Etano		7.81662E-05	6.43933E-05	8.85319E-05	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	6.33021E-05	1.65904E-04	8.77622E-05			

Tabla TR10 Relaciones Molares con Respecto al Metano, en Descarga del Reactor, a 633°C de Temperatura en Horno

Cama Catalítica									
	Kentrolita Amorfa con cama de SiO2 en piedritas	Melanotekita con cama de SiO2 en piedritas		Reactor Vacío	SiO2 en piedritas		Kentrolita Cristalina con cama de SiO2 en piedritas		
Temperatura del Reactor, °C	651 - 653	647 - 648	647 - 648	646 - 648	648	646 - 645	653 - 652	650 - 649	
Análisis	#5, 28/Marzo/94	#4, 4/Abril/94	#2, 5/Abril/94	#2, 8/Abril/94	#1, 11/Abril/94	#6, 11/Abril/94	#1, 13/Abril/94	#1, 14/Abril/94	
Tiempo de Ciclo de Prueba, horas	28.32	23.54	34.85	7.02	82.18	26.66	11.35	37.05	
Compuesto									
Metano	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	
Monóxido de Carbono	0.00000E+00	7.89380E-05	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	3.09403E-04	1.41325E-04	0.00000E+00	
Dióxido de Carbono	4.986962E-03	3.716689E-03	3.456592E-03	2.935150E-03	3.710809E-03	5.226318E-03	3.486596E-03	3.496560E-03	
Eteno	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	
Etano	5.44968E-04	1.92003E-04	2.05177E-04	1.3899E-05	3.20318E-04	6.4267E-05	3.02160E-04	5.28954E-04	

Tabla TR11 Relaciones Molares con Respecto al Metano, en Descarga del Reactor, a 683°C de Temperatura en Horno

		Cama Catalítica											
		Kentrolita Amorfa con cama de SiO ₂ en piedritas			Melanotekita con cama de SiO ₂ en piedritas			Reactor Vacío		SiO ₂ en piedritas		Kentrolita Cristalina con cama de SiO ₂ en piedritas	
Temperatura del Reactor, °C	Análisis	703	701 - 704	698 - 699	697 - 700	697 - 699	696 - 698	697 - 698	695 - 696	702	701 - 700		
	Tiempo de Ciclo de Prueba, horas	41.7	51.87	41.54	51.03	76.47	9.86	12.2	23.02	16	32.05		
	Compuesto												
	Metano	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
	Monóxido de Carbono	2.8815E-04	2.8689E-04	3.9491E-04	3.4345E-04	1.6830E-04	8.0909E-05	2.1473E-03	1.5590E-03	3.9788E-04	1.9881E-04		
	Dióxido de Carbono	9.9113E-03	9.7105E-03	6.6365E-03	6.8151E-03	6.7035E-03	3.4183E-03	5.4867E-03	7.1527E-03	7.1374E-03	7.0945E-03		
	Eteno	3.5175E-04	3.5133E-04	6.0337E-05	6.5518E-05	7.6382E-05	0.0000E+00	1.7070E-05	0.0000E+00	1.5694E-04	1.8893E-04		
	Etano	3.6829E-03	3.7281E-03	1.1859E-03	1.2857E-03	1.4560E-03	1.3801E-04	4.3775E-04	3.7729E-04	2.0736E-03	2.6317E-03		

Tabla TR12 Relaciones Molares con Respecto al Metano, en Descarga del Reactor, a 713°C de Temperatura en Horno

		Cama Catalítica									
		Kentrolita Amorfa con cama de SiO ₂ en piedritas	Melanotekita con cama de SiO ₂ en piedritas	Reactor Vacío	SiO ₂ en piedritas	Kentrolita Cristalina con cama de SiO ₂ en piedritas	Kentrolita Cristalina con cama de Fibra de Cuarzo				
Temperatura del Reactor, °C		733	728-729	725-727	725	731	731-730	729-731	725-726		
Análisis		#4, 30/Marzo/94	#4, 6/Abril/94	#4, 8/Abril/94	#3, 11/Abril/94	#3, 13/Abril/94	#4, 13/Abril/94	#4, 15/Abril/94	#6, 15/Abril/94		
Tiempo de Ciclo de Prueba, horas		72.2	59.57	13.38	15.98	21.32	26.65	10.67	15.68		
Compuesto											
Metano		1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	1.00000E+00	
Monóxido de Carbono		4.36166E-04	6.51542E-04	3.58789E-04	3.49975E-03	5.87190E-04	5.06627E-04	3.99104E-04	3.56231E-04		
Dióxido de Carbono		1.52045E-02	1.02215E-02	4.00796E-03	7.91065E-03	1.13401E-02	1.14884E-02	7.29796E-03	7.18711E-03		
Eteno		1.58165E-03	3.43571E-04	0.00000E+00	7.43652E-05	7.15989E-04	8.25317E-04	8.17165E-04	6.92803E-04		
Etano		8.32873E-03	3.14679E-03	3.40560E-04	9.76410E-04	5.18924E-03	5.72980E-03	5.45184E-03	5.11380E-03		

misma sensibilidad, uno para cada ciclo de prueba y una misma temperatura de mufla de 713°C (ver tabla TR12). En los cromatogramas es posible apreciar rápidamente las cantidades relativas de los productos de reacción. (Ver tabla TR6 y figura R4, para asociar los tiempos de salida de los picos con los compuestos respectivos).

Para los ciclos de prueba realizados con kentrolita amorfa y melanotekita en cama de piedritas de SiO₂, se presentan, en las tablas TR13 y TR14, para la corriente de salida del reactor, las relaciones molares del oxígeno y el metano con relación al nitrógeno, para diferentes tiempos de cada uno de los ciclos de prueba. Los porcentajes de conversión del oxígeno y del metano se obtienen a partir de la información de las tablas TR8, TR13, TR14 y de la ecuación 4.

$$C_k = \frac{R_{ke} - R_{ks}}{R_{ke}} \times 100 \quad (\text{ecn. 4})$$

Donde:

k = oxígeno o metano.

R_{ke} = Relación molar de "k" con respecto al nitrógeno en la corriente de entrada al reactor.

R_{ks} = Relación molar de "k" con respecto al nitrógeno en la corriente de salida del reactor.

C_i = % de conversión de "k".

También es posible obtener el porcentaje de conversión del metano, a partir de la información de las tablas TR9 a la TR12 y la ecuación 5.

$$C_{CH_4} = \frac{(R^*_{CO} + R^*_{CO_2} + 2R^*_{etano} + 2R^*_{eteno})}{1 + (R^*_{CO} + R^*_{CO_2} + 2R^*_{etano} + 2R^*_{eteno})} \times 100 \quad (\text{ecn. 5})$$

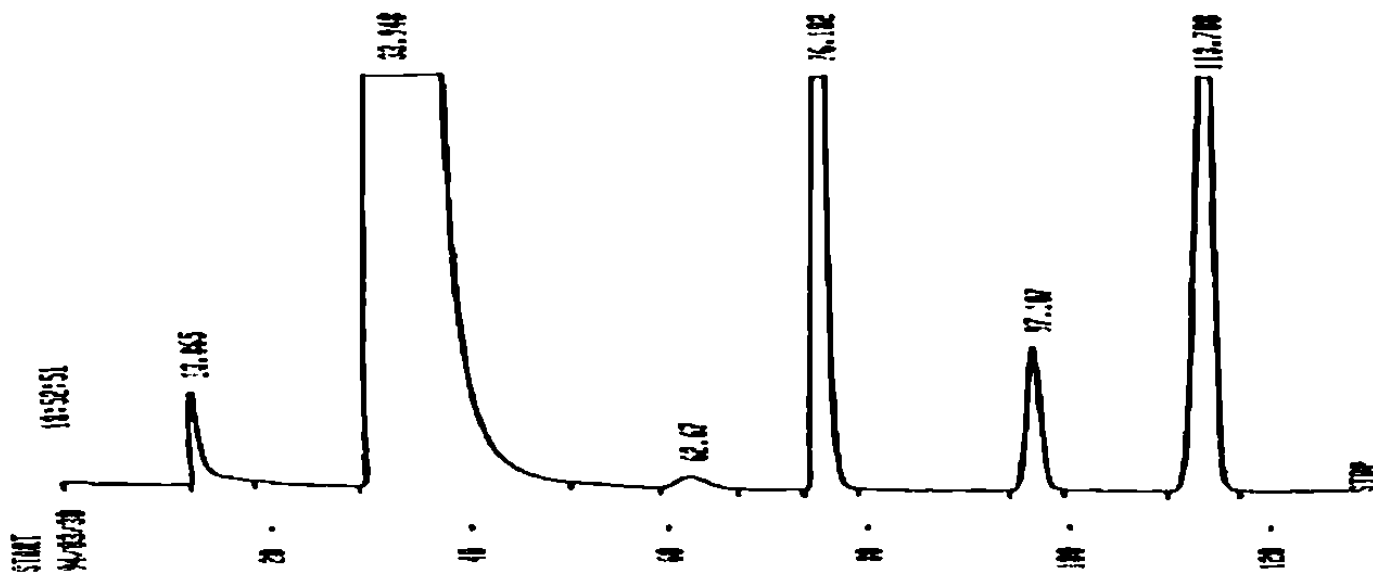


Figura R9. Cromatograma de Descarga de Reactor, Kentrolita Amorfa I, Prueba #4, 94/03/30

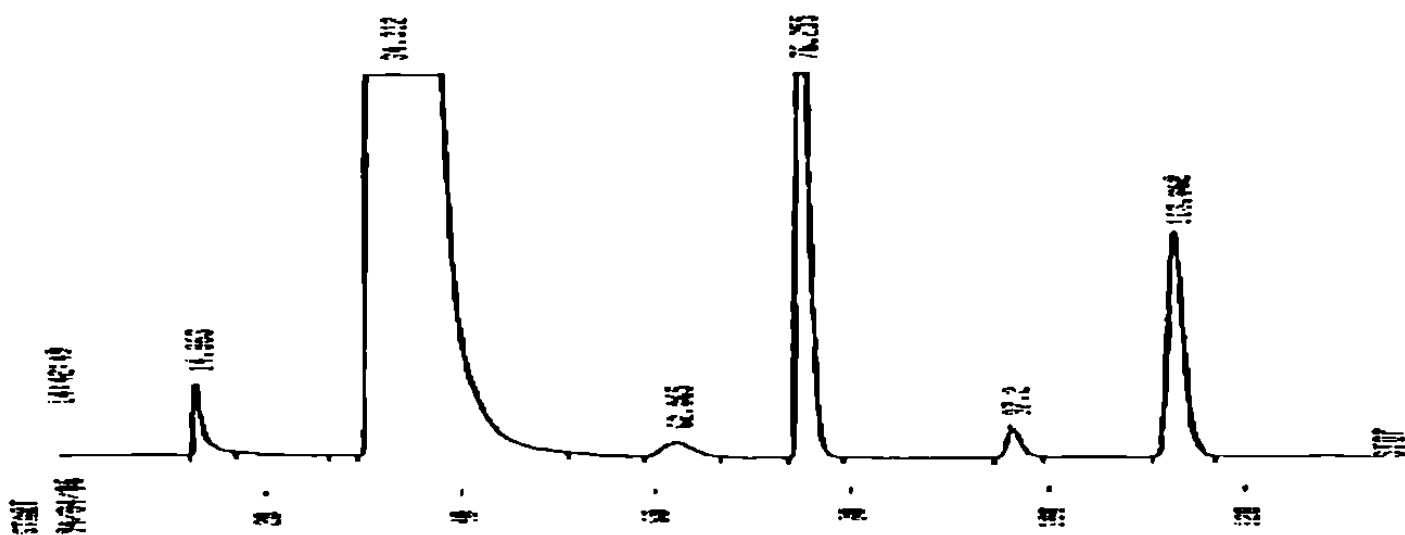


Figura R10. Cromatograma de Descarga de Reactor, Melanotekita, Prueba #4, 94/04/06

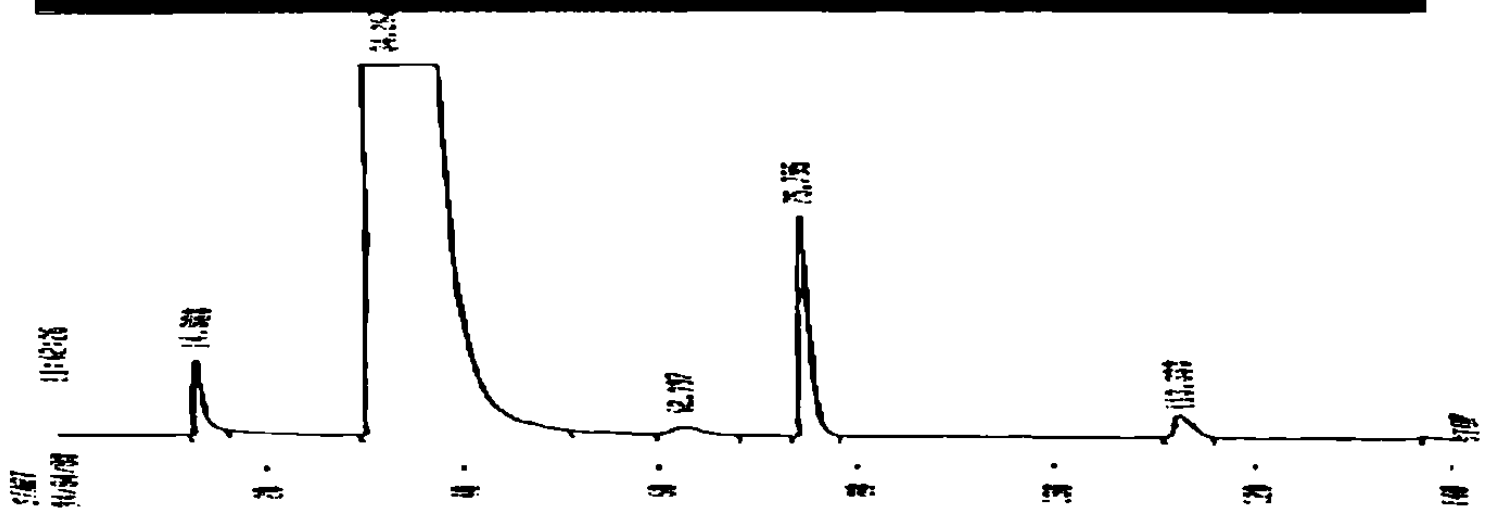


Figura R11. Cromatograma de Descarga de Reactor, Vacío, Prueba #4, 94/04/08

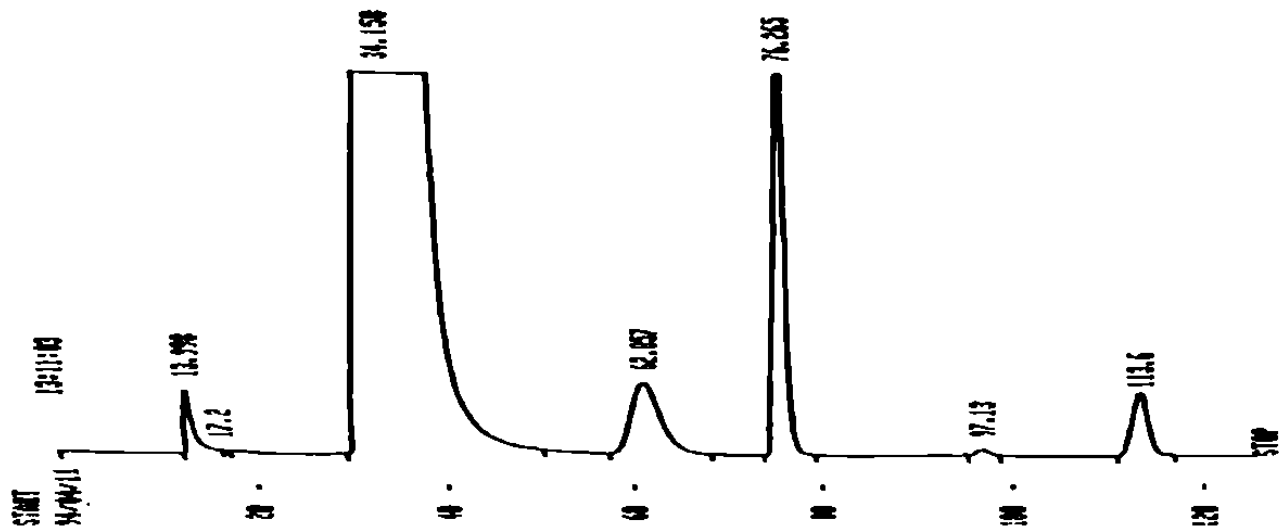


Figura R12. Cromatograma de Descarga de Reactor, Cama de Sílice, Prueba #4, 94/04/11

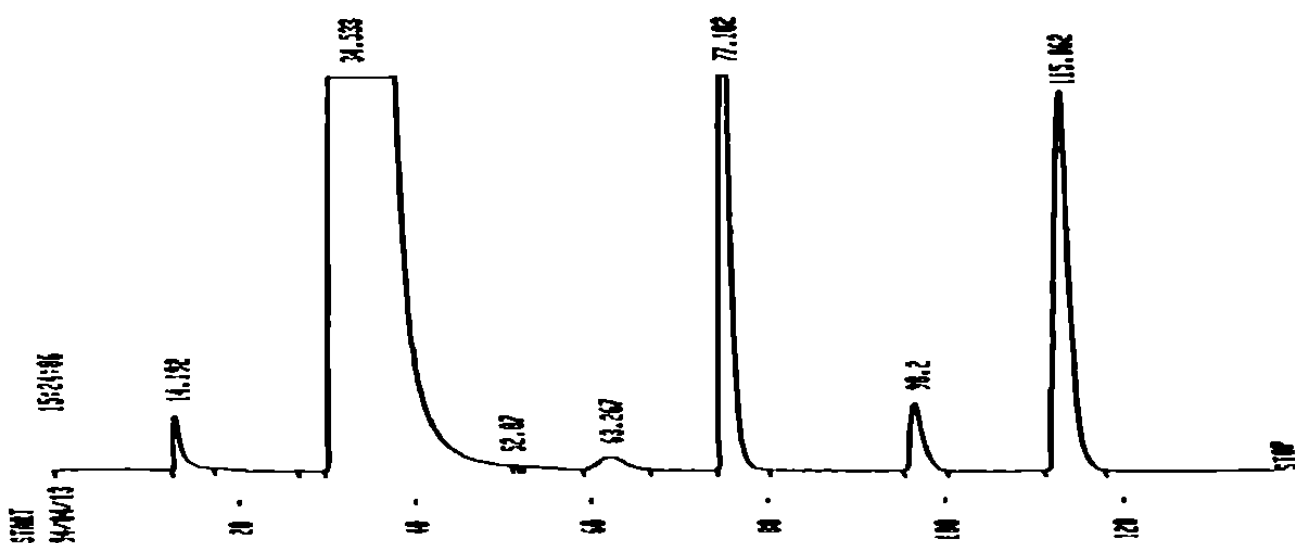


Figura R13. Cromatograma de Descarga de Reactor, Kentrolita Cristalina, Prueba #4, 94/04/13

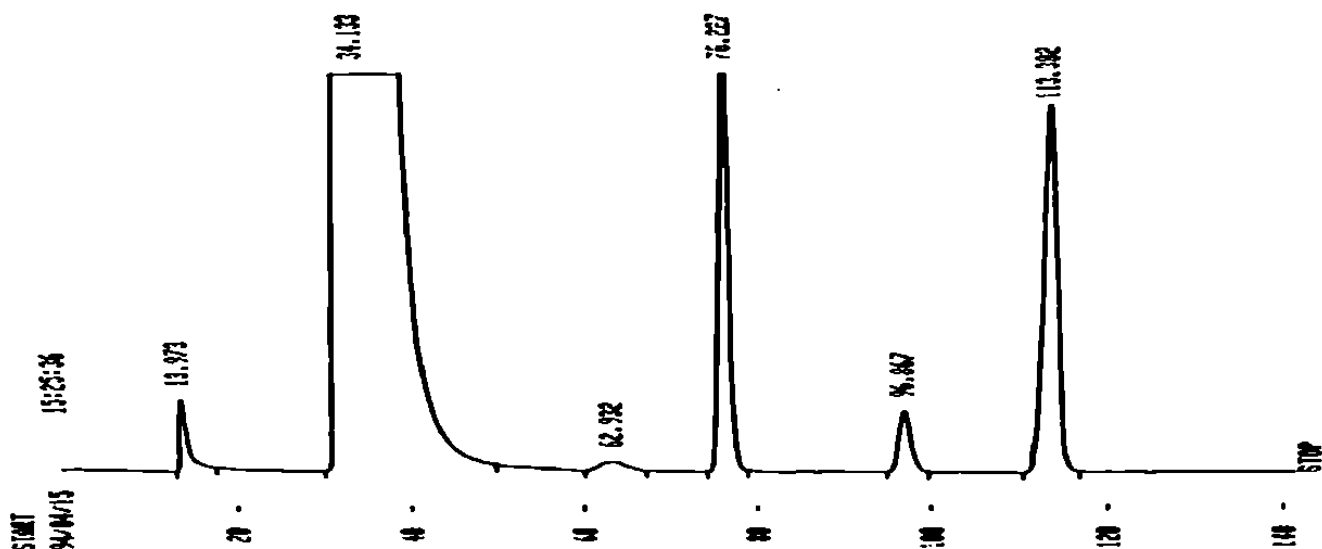


Figura R14. Cromatograma de Descarga de Reactor, Kentrolita Amorfa II, Prueba #6, 94/04/15

Donde:

R^* = Relación molar, en la corriente de salida del reactor, de un gas dado (monóxido de carbono, dióxido de carbono, etano o eteno) a metano.

Los porcentajes de selectividad es posible obtenerlos a partir de la información de las tablas TR9 a la TR12 y las ecuaciones 6, 7 y 8.

$$\alpha = R^*_{CO} + R^*_{CO_2} + 2R^*_{etano} + 2R^*_{eteno} \quad (\text{ecn.6})$$

$$S_i = \frac{R^*_i}{\alpha} \times 100 \quad (\text{ecn. 7})$$

$$S_j = \frac{2R^*_j}{\alpha} \times 100 \quad (\text{ecn. 8})$$

Donde:

R^*_i = Relación molar, en la corriente de salida del reactor, de CO o de CO₂ a metano.

R^*_j = Relación molar, en la corriente de salida del reactor, de etano o de eteno a metano.

S_i = % de selectividad de metano a CO o CO₂.

S_j = % de selectividad de metano a eteno o etano.

Los valores de conversión y selectividad, expresados en porcentaje, para diferentes tiempos, de los seis diferentes ciclos de prueba, se presentan en las tablas de la TR15 a la TR18. En las tablas solamente se especifica la temperatura de la mufla y el catalizador utilizado en el ciclo de prueba. Sin embargo, es posible conocer el tiempo del ciclo de prueba

para el que se registra un valor dado de conversión y selectividad, considerando que en la presentación de los datos se mantiene el mismo orden de los tiempos de ciclo registrados en las tablas de la TR9 a la TR14.

Tabla TR13 Relaciones Molares con respecto al Nitrógeno en Corriente de Descarga del Reactor empacado con SiO₂ en piedritas y kentrolita amorfa

Temperatura de Horno, °C	600	633	683	683	713	713
Temperatura del Reactor, °C	616 - 619	650 - 651	702 - 704	701 - 704	733	732
Análisis	#2, 28/Marzo/94	#3, 31/Marzo/94	#3, 29/Marzo/94	#1, 30/Marzo/94	#3, 30/Marzo/94	#1, 31/Marzo/94
Tiempo de Ciclo de Prueba, horas	13.75	82.45	47.66	58.58	68.69	77.79
Compuesto						
Oxígeno	0.0217	0.0211	0.0182	0.0186	0.0157	0.0157
Nitrógeno	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Metano	0.2184	0.2142	0.2096	0.2144	0.2067	0.2100

Tabla TR14 Relaciones Molares con respecto al Nitrógeno en Corriente de Descarga del Reactor empacado con SiO₂ en piedritas y melanotekita

Temperatura de Horno, °C	600	633	683	683	713	713
Temperatura del Reactor, °C	610 - 613	647 - 648	697 - 698	699 - 700	728 - 729	729
Análisis	#2, 4/Abril/94	#1, 5/Abril/94	#5, 5/Abril/94	#1, 6/Abril/94	#3, 6/Abril/94	#5, 6/Abril/94
Tiempo de Ciclo de Prueba	13.19	29.6	47.28	55.87	64.57	72.8
Compuesto						
Oxígeno	0.0231	0.0237	0.0230	0.0224	0.0201	0.0208
Nitrógeno	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Metano	0.2183	0.2146	0.2158	0.2150	0.2132	0.2104

Tabla TR15 Conversión y Selectividad a 600°C

Cama Catalítica	Kentrolita Amorfa con Cama de SiO ₂ en Piedritas	Melanotekita con cama de SiO ₂ en Piedritas		Reactor Vacío	SiO ₂ en Piedritas		Kentrolita Cristalina con Cama de SiO ₂ en Piedritas		Kentrolita Amorfa con Cama de Fibra de Cuarzo
Conversión de Oxígeno	7.69	1.85							
Conversión de Metano, Ecn. 4	0.00	0.00							
Conversión de Metano, Ecn. 5	0.20	0.15	0.12	0.23	0.25	0.45	0.23	0.27	0.21
Selectividad de CH ₄ a CO	0.00	0.00	0.00	0.00	5.95	1.33	0.00	0.00	0.00
Selectividad de CH ₄ a CO ₂	92.36	91.49	91.25	100.00	94.05	98.67	94.58	87.87	91.79
Selectividad de CH ₄ a C ₂ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Selectividad de CH ₄ a C ₂ H ₆	7.64	8.51	8.75	0.00	0.00	0.00	5.42	12.13	8.21

Tabla TR16 Conversión y Selectividad a 633°C

Cama Catalítica	Kentrolita Amorfa con Cama de SiO ₂ en Piedritas	Melanotekita con cama de SiO ₂ en Piedritas		Reactor Vacío	SiO ₂ en Piedritas		Kentrolita Cristalina con Cama de SiO ₂ en Piedritas	
Conversión de Oxígeno	10.09	0.00						
Conversión de Metano, Ecn. 4	1.84	1.63						
Conversión de Metano, Ecn. 5	0.60	0.42	0.39	0.30	0.47	0.56	0.42	0.45
Selectividad de CH ₄ a CO	0.00	1.89	0.00	0.00	11.18	5.46	3.34	0.00
Selectividad de CH ₄ a CO ₂	82.06	88.92	89.39	99.06	85.42	92.27	82.38	76.77
Selectividad de CH ₄ a C ₂ H ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Selectividad de CH ₄ a C ₂ H ₆	17.94	9.19	10.61	0.94	3.40	2.27	14.28	23.23

Tabla TR17 Conversión y Selectividad a 683°C

Cama Catalítica	Kentrolita Amorfa con Cama de SiO ₂ en Piedritas		Melanotekita con cama de SiO ₂ en Piedritas		Reactor Vacío	SiO ₂ en Piedritas		Kentrolita Cristalina con Cama de SiO ₂ en Piedritas
Conversión de Oxígeno	22.62	20.63	2.06	4.58				
Conversión de Metano, Ecn. 4	3.95	1.72	1.10	1.46				
Conversión de Metano, Ecn. 5	1.79	1.78	0.94	0.98	0.38	0.85	0.94	1.28
Selectividad de CH ₄ a CO	1.58	1.58	4.15	3.48	2.14	25.13	16.47	1.54
Selectividad de CH ₄ a CO ₂	54.25	53.48	69.68	69.11	90.55	64.22	75.56	54.85
Selectividad de CH ₄ a C ₂ H ₄	3.85	3.87	1.26	1.33	0.00	0.40	0.00	2.92
Selectividad de CH ₄ a C ₂ H ₆	40.32	41.07	24.90	26.08	7.31	10.25	7.97	40.69

Tabla TR18 Conversión y Selectividad a 713°C

Cama Catalítica	Kentrolita Amorfa con Cama de SiO ₂ en Piedritas	Melanotekita con cama de SiO ₂ en Piedritas	Reactor Vacío	SiO ₂ en Piedritas	Kentrolita Cristalina con Cama de SiO ₂ en Piedritas	Kentrolita Amorfa con Cama de Fibra de Cuarzo
Conversión de Oxígeno	33.21	14.22	11.60			
Conversión de Metano, Ecn. 4	5.25	2.27	3.55			
Conversión de Metano, Ecn. 5	3.42	1.75	1.79	1.33	2.32	1.98
Selectividad de CH ₄ a CO	1.23	3.65	2.94	25.90	2.47	1.97
Selectividad de CH ₄ a CO ₂	42.88	57.25	56.67	58.55	47.77	36.07
Selectividad de CH ₄ a C ₂ H ₄	8.92	3.85	3.84	1.10	6.03	8.08
Selectividad de CH ₄ a C ₂ H ₆	46.97	35.25	36.55	14.45	43.72	53.89
		47.05			45.65	53.39

4.4 Estimado de Equilibrio Termodinámico para Diferentes Mezclas de Reacción

En el apéndice B se presenta el listado de un programa computacional que determina composiciones de equilibrio de mezclas gaseosas en las que se presentan reacciones múltiples. El programa está escrito en lenguaje Fortran 77 y es una modificación del programa presentado por Balzhiser (64). El método utilizado por el programa, para determinar las concentraciones de equilibrio, es el de gradiente máximo para minimizar la energía libre total de Gibbs de la mezcla reaccionante. Las ecuaciones simultáneas que se generan dentro del mismo programa, son resueltas por una subrutina que utiliza el método de Gauss-Jordan.

La información que es necesario proporcionar al programa a fin de poder procesarla, es la siguiente:

- 1.- El número de compuestos involucrados en el sistema de reacción, C.
- 2.- El número de átomos diferentes que se encuentran en el sistema, M.
- 3.- La matriz de coeficientes de los compuestos, A(M,C).
- 4.- Las energías libres de formación de cada uno de los compuestos involucrados (a la temperatura de reacción), expresados en forma adimensional, $\Delta G/RT$, donde "R" es la constante general del estado gaseoso, y "T" la temperatura de reacción.
- 5.- La tolerancia máxima, fraccional, que deben cumplir los balances de materia para cada tipo de átomo, DELTA.
- 6.- El número máximo de ciclos de cálculo a efectuar antes de suspender la realización del programa, ITMAX.
- 7.- Valor crítico que deben tener como mínimo los elementos de la línea pivote, de la matriz a resolver por el método de Gauss-Jordan, antes de considerar que la matriz es singular, EPPS.

- 8.- Los moles iniciales de los componentes de la mezcla a reaccionar, $N(I)$, $I = 1, C$.
- 9.- Un estimado de los moles, que se esperan en el equilibrio para cada uno de los componentes, $NN(I)$, $I = 1, C$.

El programa fue probado utilizando el mismo sistema que utilizó Balzhiser (64) para ejemplificar su programa de cálculo de composiciones de equilibrio. Se consideró el cracking del etano a 1000°K y 1 atm, con una relación de vapor de agua a etano, en la alimentación, de 4 a 1. En la tabla TR19 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla TR19 Resultados de Equilibrio de Cracking de Etano a 1000°K y 1 atm.

Compuesto	Moles iniciales	Fracciones molares finales
CH4	0.000	0.7503644E-02
C2H4	0.000	0.1074223E-07
C2H2	0.000	0.3552413E-10
CO2	0.000	0.6145313E-01
CO	0.000	0.1565867E 00
O2	0.000	0.6126097E-21
H2	0.000	0.6027972E 00
H2O	4.000	0.1715972E 00
C2H6	1.000	0.18811035E-07

Para certificar la validez de los resultados obtenidos, se calcularon las constantes de equilibrio, de las reacciones independientes que involucran a los compuestos considerados, a partir de las composiciones de equilibrio obtenidas

por el programa computacional (K_{Fortran}). Se compararon con las obtenidas a partir de la información generada por el programa de Balzhiser (K_{Balz}), y también con las esperadas por el cambio de energía libre de Gibbs de las reacciones consideradas $K_{\Delta G^0}$. En la tabla TR20 se presenta la información correspondiente.

Tabla TR20 Comparación de Constantes de Equilibrio para Reacciones Involucradas en el Cracking de Etano a 1000°K y 1 atm.

Reacciones	$K_{\Delta G^0}$	K_{Balz}	K_{Fortran}
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	1.38	1.37	1.379
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	0.344	0.361	0.361
$\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	2.0×10^{-3}	2.01×10^{-3}	2.019×10^{-3}
$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{10}	1.4×10^{10}	1.393×10^{10}
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	2.66×10^1	2.68×10^1	2.67×10^1
$\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_4$	7.1×10^6	7.2×10^6	7.21×10^6

Como se puede constatar, las diferencias entre las constantes de equilibrio son muy pequeñas, a excepción de las diferencias encontradas entre las constantes de la reacción que involucra la concentración de oxígeno. La concentración del oxígeno es muy pequeña y el error en la misma lo suficientemente grande como para obtener una diferencia tan notoria entre las constantes estimadas a partir de las composiciones de equilibrio, y la constante obtenida a partir de los cambios de la energía libre de Gibbs.

A pesar de la limitante del programa computacional, mencionada en el párrafo anterior, se procedió a procesar el programa a las condiciones que mencionaremos a continuación, encontrándose que solamente la concentración de oxígeno, expresada en fracción molar, es lo suficientemente pequeña, prácticamente cero (10^{-27} , 10^{-35} , etc.), como para desconfiar de las cifras significativas obtenidas. Sin embargo, las concentraciones de los demás compuestos son lo suficientemente altas como para poder confiar en los valores obtenidos. La tolerancia máxima, 100 DELTA, fue de 3% para algunas corridas, y de 0.5 %, como promedio, para las demás.

La mezcla de trabajo a considerar en las corridas computacionales realizadas fue la siguiente: oxígeno, nitrógeno, metano, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etano, eteno, acetileno y agua. Las composiciones de equilibrio fueron obtenidas a diferentes temperaturas y composiciones iniciales. Las temperaturas fueron elegidas de tal forma que quedase cubierto el intervalo de temperaturas al que ha sido estudiado el acoplamiento oxidativo del metano. De igual manera, las composiciones de la mezcla inicial, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, fueron elegidas considerando las manejadas por los diferentes investigadores de esta reacción de acoplamiento oxidativo.

La información fue procesada y en la tabla TR21 se presentan los datos de conversión y selectividad obtenidos. En el apéndice B se presentan los archivos de lectura y escritura de una de las corridas realizadas. En la tabla TR22 se presenta información análoga a la presentada en la tabla TR21, pero para las mezclas de $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ y $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Tabla TR21 Conversión y Selectividad en el Equilibrio (I)

Mezcla Inicial	Relación Molar	Temperatura, °K	Conversión de CH ₄	Conversión de O ₂	Selectividad CO/CH ₄	Selectividad CO ₂ /CH ₄	Selectividad C ₂ H ₄ /CH ₄	Selectividad C ₂ H ₆ /CH ₄	Selectividad C ₂ H ₂ /CH ₄
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.0902/4.4932	500	4.79	100	0.28	99.70	8.3463E-08	1.3953E-02	2.4225E-17
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.0902/4.4932	600	6.27	100	4.23	95.74	8.0219E-06	2.7181E-02	5.5155E-13
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.0902/4.4932	800	16.36	100	93.21	6.72	4.9326E-03	5.9795E-02	6.9919E-07
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.0902/4.4932	1000	18.51	100	97.35	0.00	2.1825E+00	3.9528E-01	6.9781E-02
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.0902/4.4932	1500	88.17	100	20.46	0.00	4.8927E+00	9.3040E-03	7.4640E+01
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.21/0.79	500	10.72	100	0.09	99.90	2.0848E-08	7.1703E-03	2.9411E-18
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.21/0.79	600	12.08	100	1.25	98.73	1.6990E-06	1.3794E-02	4.8751E-14
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.21/0.79	800	24.36	100	57.97	42.01	6.7308E-04	2.5568E-02	3.0446E-08
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.21/0.79	1000	41.95	100	99.78	0.10	8.2451E-02	3.8575E-02	1.0205E-03
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.21/0.79	1500	90.03	100	46.68	0.00	3.1715E+00	5.8188E-03	5.0148E+01
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/3.125	500	25.43	100	0.07	99.93	4.3226E-09	9.3713E-04	7.8852E-19
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/3.125	600	27.86	100	0.92	99.08	3.3645E-07	2.2315E-03	1.1814E-14
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/3.125	800	49.35	100	44.51	55.48	9.4835E-05	3.1008E-03	4.9838E-09
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/3.125	1000	90.40	100	95.70	4.30	2.5998E-04	2.3454E-04	1.6688E-06
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/3.125	1500	99.90	100	99.98	0.02	1.4592E-04	4.2895E-07	1.4400E-03
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/7	500	25.55	100	0.09	99.91	4.3229E-09	8.7312E-04	1.0385E-18
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/7	600	28.76	100	1.25	98.75	3.3726E-07	1.6044E-03	1.6516E-14
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/7	800	55.18	100	53.81	46.19	8.1966E-05	1.7993E-03	6.4160E-09
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/7	1000	93.92	100	97.36	2.63	1.5897E-04	8.6122E-05	1.6993E-06
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/7	1500	99.94	100	99.99	0.01	8.6926E-05	1.5499E-07	1.4143E-03
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/36.22	500	26.13	100	0.19	99.81	4.3223E-09	4.0664E-04	2.2292E-18
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/36.22	600	32.10	100	2.70	97.30	3.4450E-07	6.9597E-04	3.9726E-14
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/36.22	800	71.84	100	75.59	24.41	4.7303E-05	3.7333E-04	1.0299E-08
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/36.22	1000	98.27	100	99.28	0.72	4.3436E-05	6.2952E-06	1.7355E-06
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.5/36.22	1500	99.99	100	100.00	0.00	1.6883E-05	7.6791E-09	1.0768E-03
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/1/2	500	0.00	0	0.00	0.00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/1/2	600	52.74	100	0.42	99.58	6.1128E-08	5.2644E-04	1.6536E-15
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/1/2	800	75.64	100	23.87	76.13	1.0432E-05	4.1736E-04	4.4808E-10
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/1/2	1000	99.62	100	61.56	38.44	5.4266E-07	4.3273E-07	3.9408E-09
CH ₄ /O ₂ /N ₂	1/1/2	1500	100.00	100	80.01	19.99	2.6656E-11	5.7056E-14	3.6127E-10

Tabla TR22 Conversión y Selectividad en el Equilibrio (II)

Mezcla Inicial	Relación Molar	Temperatura, °K	Conversión de C ₂ H ₆	Conversión O ₂	Selectividad CO/C ₂ H ₆	Selectividad CO ₂ /C ₂ H ₆	Selectividad C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	Selectividad CH ₄ /C ₂ H ₆	Selectividad C ₂ H ₂ /C ₂ H ₆
C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂	1/0.2/0.8	800	98.07	100	20.38	7.2313E-04	9.2117E+00	70.34	7.4150E-02
C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂	1/0.2/0.8	1000	99.30	100	20.12	1.5371E-04	1.0891E+01	68.01	9.7206E-01
C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂	1/0.2/0.8	1500	99.96	100	19.98	8.1632E-06	8.0560E+00	18.39	5.3567E+01
C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂	1/1/2	500	100.00	100	0.01	3.7618E+01	2.0142E-09	62.37	1.6031E-19
C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂	1/1/2	600	100.00	100	0.36	3.8059E+01	1.6169E-07	61.80	2.8086E-15
C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂	1/1/2	800	100.00	100	19.67	3.2566E+01	6.8712E-05	47.77	3.0525E-09
C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂	1/1/2	1000	100.00	100	85.93	4.9328E+00	2.6640E-04	9.13	1.5467E-06
C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂	1/1/2	1500	100.00	100	99.89	6.1889E-02	3.0968E-05	0.05	2.3471E-04
Mezcla Inicial	Relación Molar	Temperatura, °K	Conversión de C ₂ H ₄	Conversión O ₂	Selectividad CO/C ₂ H ₄	Selectividad CO ₂ /C ₂ H ₄	Selectividad CH ₄ /C ₂ H ₄	Selectividad C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	Selectividad C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄
C ₂ H ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.2/0.8	800	45.83	100	43.62	8.2447E-05	45.70	3.2065E+00	7.4787E+00
C ₂ H ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.2/0.8	1000	55.92	100	35.74	1.0734E-04	43.67	1.9270E+00	1.8653E+01
C ₂ H ₄ /O ₂ /N ₂	1/0.2/0.8	1500	88.71	100	22.53	2.1406E-05	18.15	7.9143E-02	5.9240E+01
C ₂ H ₄ /O ₂ /N ₂	1/1/2	800	100.00	100	33.68	3.0455E+01	35.86	2.5007E-03	1.2060E-08
C ₂ H ₄ /O ₂ /N ₂	1/1/2	1000	100.00	100	87.84	4.1365E+00	8.02	3.2143E-04	2.6546E-06
C ₂ H ₄ /O ₂ /N ₂	1/1/2	1500	99.99	100	99.35	1.1200E-02	0.61	3.0664E-05	2.5434E-02

4.5 Discusión de Resultados.

Considerando lo presentado hasta este momento podemos realizar las siguientes afirmaciones:

- Los productos analizados , tanto en las muestras de reacción como en las muestras patrón, se encuentran en cantidades tales que la sensibilidad utilizada en los análisis realizados es la misma. De manera tal que podemos esperar una repetibilidad y exactitud en los análisis químicos de las muestras de reacción tan aceptables como los obtenidos en los análisis de las muestras patrón. (Ver punto 4.2).
- Los valores de selectividad de metano a CO, CO₂, etano y eteno, pueden ser obtenidos sin necesidad de calcular los moles de los productos de reacción referidos a los moles de metano en la corriente de salida del reactor. Es suficiente con conocer los moles de los productos de reacción referidos a los moles de alguno de ellos mismos, considerando que el metano se convierte solamente a los productos mencionados.
- La velocidad de conversión del metano a etano, eteno, CO₂ y CO, aumenta con la temperatura. Los ciclos ordenados de acuerdo a la velocidad de aumento de conversión con respecto a la temperatura, de mayor a menor, son: 1, 2, 5,4 y 3. (Nos referimos a cada uno de los ciclos de prueba, con los números del 1 al 6, siguiendo el mismo orden que el mencionado en el punto 3.3.3.2).
- En el ciclo 3, con el reactor vacío, la selectividad a CO₂ es muy alta, y disminuye al aumentar la temperatura de 100% a 79.5%. Las selectividades a CO y etano aumentan con la temperatura, de 0 a 7.1% y de 0 a 13.4% respectivamente.

- En el ciclo 4, con SiO₂, durante el ascenso de temperatura, la selectividad a CO₂ disminuye de 94% a 58.6%, las selectividades a CO, etano y eteno aumentan de 6% a 25.9%, de 0 a 14.4 % y de 0 a 1.1%, respectivamente. Durante el descenso de temperatura se observa una tendencia a tener menores selectividades a CO, etano y eteno, y mayores selectividades a CO₂, que las medidas a la misma temperatura pero durante el ascenso de temperatura durante el ciclo. Con relación al ciclo 1, las selectividades a CO₂ son mayores, y las selectividades a CO, etano y eteno, menores.
- En el ciclo 1, con kentrolita amorfa, durante el ascenso de temperatura, la selectividad a CO₂ disminuye de 92.4 a 43.0%, y a diferencia de lo observado en los ciclos 3 y 4, la disminución de la selectividad a CO₂ es debido a un aumento bastante apreciable de la selectividad a etano de 7.6% a 46.8%. Las selectividades a CO y eteno aumentaron de 0 a 1.2% y de 0 a 9.0%, respectivamente.
- En el ciclo 2, el de la melanotekita, se presenta un comportamiento similar, durante el ascenso de temperatura, al del ciclo 1. La diferencia consiste en que las selectividades a CO y CO₂ son mayores que en el ciclo 1, y las selectividades a etano y eteno menores. Durante el descenso de la temperatura se observa una tendencia a tener mayores selectividades a CO y CO₂, que las medidas a la misma temperatura pero durante el ascenso de temperatura.
- En el ciclo 5, con kentrolita cristalina, se presenta un comportamiento similar, durante el ascenso de temperatura, al del ciclo 1. La diferencia consiste en que las selectividades a CO y CO₂ son mayores que en el ciclo 1, y las selectividades a etano y eteno menores. Las selectividades obtenidas tienen valores intermedios a los obtenidos en los ciclos 1 y 2. Durante el descenso de temperatura se observa una tendencia a tener mayores selectividades a etano y eteno, y menores selectividades a CO y CO₂, que las medidas a la misma temperatura pero durante el

ascenso de la misma, llegando a tener valores similares a los obtenidos en el ciclo 1.

- Solamente se realizaron tres análisis para el ciclo 6, realizado con kentrolita amorfa. A 600°C el comportamiento observado de las selectividades es similar al observado en el ciclo 1. A 713 °C se observa una mayor selectividad a CO₂ que la obtenida a la misma temperatura para el ciclo 1.
- El sólido de mayor área superficial, la kentrolita amorfa, utilizada con piedritas de SiO₂ , es el que presenta un mayor porcentaje de conversión.
- La distribución de productos es similar para las diferentes kentrolitas, si consideramos las diferencias debidas a los diferentes tiempos de ciclo de acondicionamiento.
- La selectividad a etano es favorecida al utilizar fibra de cuarzo en lugar SiO₂ en piedritas.
- Con melanotekita se obtienen menores selectividades a etano y eteno que con las kentrolitas.
- Al parecer la cristalinidad de las muestras de kentrolita y melanotekita tiene una influencia importante en la selectividad a etano. Influencia avalada por los análisis realizados a diferentes tiempos de ciclo y por los análisis de difracción de rayos-X de algunos de los sólidos utilizados en los diferentes ciclos de trabajo. La kentrolita amorfa utilizada en el ciclo 1 se volvió altamente cristalina. La melanotekita aumentó considerablemente su cristalinidad. La kentrolita amorfa utilizada en el ciclo 6 se volvió cristalina, no tanto como la del ciclo 1. La kentrolita cristalina utilizada en el ciclo 5 no fue analizada después de utilizarse. Las muestras de SiO₂ utilizadas en los diferentes ciclos de prueba no presentaron cambios detectables con rayos-X.
- No se trabajó a temperaturas tan altas como las propuestas por THOMAS porque la kentrolita se funde, sin embargo a las

temperaturas de trabajo se obtuvieron selectividades similares a las presentadas por THOMAS (1) pero conversiones menores.

- El equilibrio termodinámico, para la mezcla de reacción, favorece la conversión del metano a CO_2 y H_2O a bajas temperaturas (Ver Tabla TR21 y apéndice B) y conforme aumenta la temperatura la conversión a CO e H_2 aumenta apreciablemente para después ir aumentando también la conversión a acetileno y eteno. Con el reactor vacío se observa esta tendencia en cuanto a los óxidos de carbono, sin embargo se observa algo de etano.
- El equilibrio termodinámico para una mezcla de $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$ se muestra favorecido ,a temperaturas como la de los ciclos de prueba, a CO y CH_4 con algo de C_2H_4 ; conforme la temperatura aumenta se favorece la obtención de acetileno. A medida que se utiliza más oxígeno y nitrógeno en la mezcla de alimentación, el equilibrio se favorece con mucha acentuación a CO (Ver tabla TR22 y Apéndice B).
- El equilibrio termodinámico para una mezcla de $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ se muestra favorecido a CO y CH_4 con algo de C_2H_6 y C_2H_2 ; conforme la temperatura aumenta se favorece la obtención de acetileno. A medida que se utiliza más oxígeno y nitrógeno en la mezcla de alimentación, el equilibrio se favorece con mucha acentuación a CO (Ver tabla TR22 y Apéndice B). En las pruebas realizadas con el reactor empacado con piedritas de SiO_2 se obtienen los valores más altos de selectividad a CO .

CAPITULO V

RECOMENDACIONES

Las recomendaciones para mejorar el sistema catalítico como un todo y las consideradas para continuar con el estudio de la reacción de acoplamiento oxidativo del metano se encuentran listadas a continuación:

- Es necesario acondicionar una válvula para alimentación de gas inerte cerca de la bala de mezclado de gases con el propósito de presurizar el sistema a fin de certificar la ausencia de fugas inmediatamente después de cada uno de los cambios de reactor.
- Es necesario analizar cuales serían los elementos del sistema que impedirían su utilización a presiones elevadas y sugerir los cambios necesarios para lograr operar el sistema a altas presiones.
- Desarrollar técnicas analíticas para el análisis de gases cuya reacción se pretenda estudiar en el futuro, así como mejorar la técnica analítica propuesta para la reacción de acoplamiento oxidativo del metano.
- Utilizar una cama de material realmente inerte , a las condiciones de reacción, como diluyente de un posible catalizador a probar.
- Sintetizar kentrolitas y melanotekitas tan puras y de tan alta cristalinidad, que no sea posible afectarlas con el ciclo térmico seguido al probar un catalizador dado. Que el cambio si se presenta sea debido a la reacción química entre los gases y el sólido.
- Certificar que las pruebas sean repetitivas a los diferentes tiempos de reacción de una misma temperatura dada.
- Extender el programa computacional propuesto a fin de que considere la posible depositación de carbón en el reactor. El programa actual solamente permite el cálculo de lo esperado en el equilibrio a

diferentes temperaturas y mezclas de alimentación a la presión atmosférica.

- Analizar desde el punto de vista químico el porqué de las diferencias de actividad presentadas por la kentrolita y la melanotekita , ya que a pesar de ser materiales isoestructurales presentan un comportamiento diferente frente a la reacción de acoplamiento oxidativo del metano. Considerando que el óxido de hierro (III) puede perder oxígeno (semiconductor tipo N) , el óxido de plomo (II) puede ganarlo (semiconductor tipo P) , el óxido de manganeso (II) puede ganarlo y el óxido de silicio (óxido aislante) no puede ser oxidado ni reducido, y además conociendo que la pérdida o ganancia de oxígeno afecta los iones O^{2-} en la red cristalina. En ésto se está trabajando actualmente.
- Analizar el como la conductividad electrónica favorece la reacción de acoplamiento oxidativo del metano. Lo anterior reforzado por la observación realizada al fotografiar por microscopía electrónica a la kentrolita, que a diferencia de la melanotekita no tuvo que ser preparada para poder fotografiarse debido a su alta facilidad para la conducción de electrones.

Bibliografía

- 1.- J.M. Thomas, Xian Kuan, and Jaroslaw Stachurski
Synthetic Kentrolite as a Catalyst for the Selective Oxidation of Metane to C2-Hydrocarbons

Journal of the Chemical Society...Chemical Communications 162-163 (1988)
- 2.- Memoria de Labores
PEMEX, 1992
- 3.- G.C. Bond
Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications

Oxford University Press, 1987
- 4.- Derek L. Waller, C.F. Braun & Co.
Ethylene from NGL feedstocks

Hydrocarbon Processing, 187-190, November 1983
- 5.- Petrochemical Handbook '93
Hydrocarbon Processing, 157-222, March 1993
- 6.- Gas Process Handbook '92
Hydrocarbon Processing, 85-140, April 1992
- 7.- P. Pereira, S.H. Lee, G.A. Somorjai and Heinz Heinemann
The Conversion of Methane to Ethylene and Ethane near total Selectivity by low temperature ($< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) Oxidation over Calcium-Potassium Oxide Catalyst

Catalysis Letter 6, 255-262, 1990
- 8.- D. J. Driscoll, Wilson Martir, Ji-Xiang Wang, and Jack H. Lunsford
Formation of Gas Phase Methyl Radicals over MgO

J. Am. Chem. Soc. Vol 107, No. 1., 58-63, 1985

- 9.- J. Lewandowski, A. J. Jacokson, R. B. Hall, C.A. Mims, and G. R. Myres
Synthesis and Properties of New Catalysts: Utilization of Novel Materials
Components and Synthetic Techniques
Materials Research Society, 97-100, 1990
- 10.- J. S. Lee and S.T. Oyama
Oxidative Coupling of Methane to Higer Hydrocarbons
Catal. Rev. Sci. Eng., 30 (2), 249-280, 1988
- 11.- T.A. Garibyan, L.Ya. Margolis
Heterogeneous- Homogeneous Mechanism of Catalytic Oxidation
Catal. Rev. Sci. Eng. 31 (4), 355-384, 1989-90
- 12.- R. Burch and S. C. Tsang
Investigation of the Partial Oxidation of Hydrocarbons on Methane
Coupling Catalysts
Applied Catalysis, 65, 259-280, 1990
- 13.- R.B. La Count, R. R. Anderson, C.A. Helms, S. Friedman, and W.B.R.
Construction and Operation of a Controlled Atmosphere, programmed
temperature reaction apparatus
Coal Chemistry Branch & Oak Ridge Associated Universities, 1983
- 14.- General Catalog 7770
Quartz Product Department
General Electric Company, Enero de 1987
- 15.- Anthony L Hines, Robert N. Maddox
Transferencia de Masa Fundamentos y Aplicaciones
Prentice Hall Hispanoamericana, S.A., 1987

- 16.- J.M. Coulson, J.F. Richardson, R.K. Sinnott
An Introduction to Chemical Engineering Design, Volume 6, Chemical Engineering
Pergamon Press, 1991
- 17.- Prabhudasai and Das
Chemical Engineering for Professional Engineers' Examinations
Mc Graw Hill, Inc., 1984
- 18.- General Catalog
Matheson Gas Products, 1990
- 19.- Stanley M. Walas
Rules of thumb for equipment selection and design
Chemical Engineering, 75-81, Marzo 16, 1987
- 20.- Robert Kern, Hoffmann- La Roche Inc.
Control Valves in Process Plants
Chemical Engineering, 85-93, April 14, 1975
- 21.- The Flow and Level Handbook
Omega Thechnologies Company, 1990
- 22.- Powder Diffraction File
Inorganic Phases
JCPDS, 1988
- 23.- Hisao Imai, Tomohilo Tagawa, and Naoki Kamide
Oxidative Coupling of Methane over Amorphous Lanthanum Aluminum Oxides
Journal of Catalysis 106, 394-400, 1987

- 24.- Bi Yingli, Zhen Kaiji, Jiang Yutao, Teng Chiwen and Yang Xiangguong
Catalytic Oxidative Coupling of Methane over Alkali, Alkaline Earth and
Rare Earth Metal Oxides
Applied, 39, 185-190, 1988
- 25.- Yasunobu Inoue, Hiroyuki Sano, Kazunori Sato
Catalytic Properties of Perovskite Oxide, $Ba_{1-x}Bi_xO_3$, for Oxidative
Coupling Reaction of Methane
J.Mat. Sci. Lett., 8, 17, 1989
- 26.- A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H.Green, C.P.Grey, and P.D.F.Vernon
Oxidative Coupling of Methane over Tin containing Rare- Earth
Pyrochlores
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1667-1669, 1989
- 27.- Karl C.C. Kharas and Jack H. Lunsford
Catalytic Partial Oxidation of Methane over $BaPbO_3$: Possible
Involvement of Peroxide Ion
J. Am. Chem. Soc., 111, 2336-2337, 1989
- 28.- Kiyoshi Otsuka, Katsuo Suga, and Ichiro Yamanaka
Electrochemical Control for Oxidative Coupling of Methane over $LiNiO_2$
using Solid Electrolytes
Chemistry Letters, 317-318, 1988
- 29.- Kiyoshi Otsuka, Qin Liu, Masaharu Hatano, and Akira M.
Synthesis of Ethylene by Partial Oxidation of Methane over the Oxides of
transition elements with LiCl
Chemistry Letters, 903-906, 1986

- 30.- Treliant Fang and Chuin-Tih Yeh
Interactions of Methane with ThO₂/SiO₂ Surface at 1073° K
Journal of Catalysis 69,226-229, 1981
- 31.- Chiu- Hsun Lin, Tomoyasu Ito, Ji Xiang Wang, and Jack H. Lunsford
Oxidative Dimerization of Methane over Magnesium and Calcium Oxide
Catalyst Promoted with Group 1A Ions: The Role of M⁺O⁻
J. Am. Chem. Soc., Vol. 109, 4808-4810, 1987
- 32.- G. E. Keller and M. M. Bhasin
Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane
Journal of Catalysis 73,9-19, 1982
- 33.- Pedro Pereira, R. Csencsits, Gabor A. Somorjai, and Heinz Heinemann
Steam Gasification of Graphite and Chars at temperatures < 1000°K over
Potassium- Calcium- Oxide Catalysts
Journal of Catalysis 123, 463-476, 1990
- 34.- Jesus M. Santamaria, Eduardo E. Miro, and Eduardo E. Wolf
Reactor Simulation Studies of Methane Oxidative Coupling on a
Na/NiTiO₃ Catalyst
Ind. Eng. Chem. Res.,30,1157-1165, 1991
- 35.- Eiji Iwamatsu, Takeshi Moriyama, Nobuhiro Takasaki and Kenichi Aika
Importance of the Specific Surface Area of the Catalyst in Oxidative
Dimerization of Methane over Promoted Magnesium Oxide
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 19-20,1987
- 36.- S. Kasztelan and J.B. Moffat
The Oxidation of Methane on Heteropolyoxometalates
Journal of Catalysis 106, 512-524, 1987

- 37.- C. Andrew Jones, John J. Leonard, and John A. Sofranko
The Oxidative Conversion of Methane to Higher hydrocarbons over
alkali-promoted Mn/SiO₂
Journal of Catalysis 103,311-319, 1987
- 38.- John A. Zofranko, John J. Leonard, and C. Andrew Jones
The oxidative conversion of Methane to Higher Hydrocarbons
Journal of Catalysis 103, 302-310, 1987
- 39.- L. M. Aparicio, S. A. Rossini, D. G. Sanfilippo, J. E. Rekosk, A. A. Treviño
and J.A. Dumesic
Microkinetic Analysis of Methane Dimerization Reaction
Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2114-2123, 1990
- 40.- A.T. Aschcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C.P. Grey
A. J. Murrell & P.D. F. Vernon
Selective Oxidation of Methane to synthesis gas using Transition Metal
Catalysts
Nature, Vol. 334, No. 6264, pp. 319-321, 22nd March, 1990
- 41.- Alfredo Riva and Gabriele Centi, Haris Matralis, Marie Ruwet, and
Paul Grange, Nello Passarini
Temperature Programmed Reduction and X- Ray Photoelectron
Spectroscopy of Copper Oxide on Alumina following exposure to Sulfur
Dioxide and Oxygen
Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2105-2113, 1991

- 42.- K. Aika, N. Fujimoto, M. Kobayashi and E. Iwamatsu
Oxidative coupling of Methane over various Metal Oxides supported on
Strontium Carbonate Catalysts
Journal of Catalysis, 127, 1-8, 1991
- 43.- Jay A. Labinger and Kevin C. Ott
Mechanistic Studies on the Oxidative Coupling of Methane
J. Phys. Chem., 91, 2682-2684, 1987
- 44.- Tomoyasu Ito & Jack H. Lunsford
Synthesis of Ethylene and Ethane by Partial Oxidation of Methane over
Lithium doped Magnesium Oxide
Nature, Vol. 314, 721-722, 25 April 1985
- 45.- Takahito Nishiyama, Tohru Watanabe, and Ken-ichi Aika
Oxidative Coupling of Methane over CaO catalysts promoted with Alkali
and Alkaline Earth Oxides
Catalysis Today, 6, 391-397, 1990
- 46.- Wand Lianchi, Yuan Song ue, Bian Hong and Wu Yue
Oxidative Coupling of Methane over Rare Earth mixed Oxide Catalysts
Chinese Journal of Applied Chemistry, 75-77, 7(4), 1990
- 47.- Masakazu Anpo, Katsuichi Chiba, Masanori Tomonari, Salvatore Coluccia
Michel Che, and Marye Anne Fox
Photocatalysis on native and Platinum- loaded TiO₂ and ZnO catalyst
origin of different reactivities on wet and dry Metal Oxides

- Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 543-551, 1991**
- 48.- F. Freund, GC Maiti, F. Batllo, M. Baerns
O⁻ identified at high temperatures in CaO based catalysts for Oxidative methane dimerization
- J. Chim. Phys, 1467-1477, 1990**
- 49.- Kenji Wada, Kiyomi Yoshida, Yoshihisa Watanabe and Toshimitsu Suzuki
The Selective Photooxidation of Methane and Ethane with Oxygen over Zinc Oxide and Molybdenum- Loaded Zinc Oxide Catalysts
- J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1435-1437, 1991**
- 50.- B. Mahipal Reddy and B. Manohar
Solid- Solid Wetting: a Simple and Effective Method for the Preparation of Molybdenum Sulphide/ Alumina Catalysts
- J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1435-1437, 1991**
- 51.- Peter Behrens, Jurgen Felsche, Sabina Vetter, Gunter Schlz-Ekloff, Nils I. Jaeger and Wilhelm Niemann
A Xanes and Exafs investigation of Titanium Silicalite
- J. Chem. Soc., Chem. Commun., 678-680, 1991**
- 52.- Jin Yun, Yu Qiquan, Wang He
Oxidative Coupling of Methane over Li- Nd- Mg Oxide
- Acta Physico Chimica Sinica, Vol. 6, No. 6, 651-653, 1990**
- 53.- G.A. Martin, A. Bates, V. Ducarme and C. Mirodatos
Oxidative Conversion of Methane and C₂ Hydrocarbons on Oxides: homogeneous versus heterogeneous processes
- Applied Catalysis, 47, 287-297, 1989**

- 54.- Zbigniew Sojka, Richard G. Herman and Kamil Klier
Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde over doubly Copper-Iron doped Zinc Oxide Catalysts via a Selectivity shift Mechanism
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 691-692, 1991
- 55.- Toshihide Baba, Ryutaro Koide and Yoshio Ono
Catalytic Properties of Lanthanide Metals introduced into Y-Zeolites
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 691-692, 1991
- 56.- Kenji Asami, Tsutomu Shikada, and Kaoru Fujimoto
Effect of Oxidant on the Oxidative Coupling of Methane over a Lead Oxide Catalysts
Bull. Chem. Soc., Chem. Commun., 792-793, 1991
- 57.- Youdong Tong and Jack H. Lunsford
Gas Phase Coupling of Methyl radicals during the Partial Oxidation of Methane over Transition Metal Oxide Catalysts
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 792-793, 1990
- 58.- Hamdayal Swarnakar
J. Chem. Soc. Faraday Trans., Vol. 86, 3803-3807, 1990
- 59.- Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors
Bulletin 627, Washington U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines,
1965
- 60.- Dr. José Luis Herce Vigil
Bases para la Preparación y Empleo de Catalizadores Sólidos
Universidad Autónoma de México, 1983

61.- Remo Azael Castillo González

Estudio de los Materiales Cerámicos $A_2BX_5O_{12}$, A = Rb, Cs; B = Zn, Mn; X = Si, Ge; Para su Uso como Catalizadores en la Reacción de Acoplamiento Oxidativo del Metano

Tesis de Licenciatura, FCQ-UANL, Febrero de 1993

62.- F.P. Glasser

New Data on Kentrolite and Melanotekite: Ternary Phase relations in the System PbO-Fe₂O₃-SiO₂

The American Mineralogist, Vol. 52, July- August, 1967

63.- Brian Thompson & Rick Wood

The Methanizer in the Model 3700 & Vista

Series Gas Chromatographs

Varian Instruments, 54, July 31, 1981

64.- Richard E. Balzhiser, Michael R. Samuels, John D. Eliassen

Termodinámica Química para Ingenieros

Prentice Hall International, 1980