

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO CINETICO DE LA
DESCOMPOSICION DE ISOPROPANOL,
SOBRE OXIDO DE MAGNESIO ACTIVO**

T E S I S

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

Marco Antonio Herrera Ortiz



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Universidad Nacional Autónoma de México
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA
DESCOMPOSICIÓN DE ISOPROPANOL,
SOBRE ÓXIDO DE MAGNESIO ACTIVO**

INGENIERO QUÍMICO

Marcel Antonio Herrera Ortiz

MÉXICO, D.F.

1929

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

Presidente:	Enrique Garza López.
Vocal:	Antonio Campero Celis.
Secretario:	José F. Guerra Becasón.
1er. suplente:	Mayo Martínez Eahn.
2o. suplente:	Jaime Cordero y Basabe.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

SUSTENTANTE:

MARCO ANTONIO HERRERA ORTIZ.

ASESOR DEL TEMA:

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS.

A MI PADRE

Vivo ejemplo de
altísima calidad humana

A MI MADRE

Con profundo amor
y reconocimiento

A MIS HERMANOS

José Arturo, Flora,
Samuel y Anabelle.

Con gratitud y cariño.

A MI ABUELA

A MIS TIOS

A MIS PRIMOS

Para EC SALIA

CON AMER

Al Dr. Antonio Campese Celis,
Jefe del departamento de Quí-
mica Inorgánica de la rama de
Investigación Científica Apli-
cada del IUP, por su consejo
y dirección para el presente
trabajo.

Al personal de los departamentos de
Adsorción y Química Inorgánica, es-
pecialmente al Dr. Vicente Mayagol-
ta, por su desinteresada ayuda.

A MIS MAESTROS:

Pascual Llavaza
Alberto Uribina
Manuel F. Guerrero
Guillermo Hernández
José Luis Halcón
José E. Guerra
Alberto Arceizabal
Héctor Guerra
Eduardo Rojo
Carlos Domínguez
Jaime Celler
José E. Hernández
Rudolf E. Steinfeld
Celia Alcántara
Alfonso Bernal
Rafael Menes
Rafael Chávez
José E. Canga
Enrique García Mado

Con reconocimiento y gratitud.

A la G. U.

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS

Federico Gómez
Valentín López
Armando Lozano
Ignacio Martínez
Jesús Teller
Carlos Sosa
Anabella Paezaga
Juan Barrera
Sergio González
Eduardo Gutiérrez
Bruchilde Segal
Francisco de la Torre
Armand Genta
Javier Schacht
George McCallough
Alfonso Pardo
Ma. Elena Villaquente
Manuel Segura
Alberto Sisti
Susana Sabath
Cecilia Hernández
Lina Arokoski
Ramón Arnaud
José Luis Rodríguez
Agustín Avila
Alberto de la Fuente
Salvador C. Sueres
Ignacio Lara

Héctor Garcidueñas
Javier Carrata
Juan Oñate
Carlos García
Marco Antonio Perdomo
Václav Hrdy
Rafael Rodríguez
Victoria Galera
Alfonsa Mareque
Antonio Hara
Guillermo Benítez
Jaime González
Carlos Rivas
Sergio Castro
Arturo Vargas
Sergio Acosta
Jesús Uribe
Guillermo Bedolla
Patricio González
Jorge González
Ricardo Rieandez
Enrique Olvera
Enrique Weber
Armeda Eder
Arturo Rosales
Sergio Tapia
Jorge Dávila

INDICE

INTRODUCCION	1
 I. CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE MAGNESIO	
I.1 Su preparación	1
I.2 Preparación del $Mg(OH)_2$ sintético	1
2.a) Preparación a partir de magnesio metálico.	2
2.b) Preparación a partir de una solución de sal de magnesio.	4
2.b.1) Nuestra preparación y método.	5
2.c) Posible explicación del efecto - del agente precipitante sobre la magnitud del área específica.	10
I.3 Descomposición térmica del hidróxido - de magnesio.	13
1.a) Descomposición térmica al vacío.	13
1.b) Descomposición térmica al aire.	19
1.b.1) Proposición de un mecanismo para la descomposición del $Mg(OH)_2$ al aire.	19
I.4 Propiedades de los productos de calcinación del $Mg(OH)_2$ sintético.	22
4.a) Preparación de las muestras de MgO .	22
4.b) Área específica.	23
4.c) Contenido de agua y estructura.	25
4.d) Densidad, volumen específico; volumen de poros y radio medio.	30
4.d.1) Densidad y volumen específico.	30
4.d.2) Volumen de poros.	33
4.d.3) Radio medio de poros.	33

II. DESCRIPCION Y OPERACION DE LOS APARATOS

EMPLEADOS.

II.1	Aparatos empleados para el tratamiento térmico de las muestras y la determinación del volumen de poros.	37
1.a)	Tratamiento térmico de las -- muestras.	37
1.b)	Aparato empleado para determinar volumen de poros.	44
II.2	Aparato empleado para las pruebas catalíticas.	44
2.a)	Diseño y selección del equipo.	44
2.a.1)	Suministro de reactivo.	44
2.a.2)	El reactor y sistema de calentamiento.	48
2.a.3)	Sección de muestreo y - análisis.	58
II.3	Operación del aparato empleado para las pruebas catalíticas.	61

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

III.1	Principales condiciones operacionales.	75
1.a)	Evaluación de la velocidad - de alimentación del isopropanol.	77
III.2	Estimación de las conversiones presentadas en la reacción.	79
III.3	Curvas experimentales.	85
3.a)	Curva 1	85
3.b)	Curva 2	88
3.c)	Curva 3	90
3.d)	Curva 4	92

3.e) Curva 5 94

3.f) Curva 6 96

IV. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IV.1 Evaluación de la presión parcial a la salida del reactor. 98

IV.2 La velocidad de la reacción. 103

IV.3 Estimación de la energía de activación. 114

CONCLUSIONES. 119

BIBLIOGRAFIA. 121

INTRODUCCION.

INTRODUCCION.

La Industria Química es fundamental en el desarrollo económico de los países, y parte importante de ésta es la utilización correcta de los catalizadores que son los que dirigen y aceleran las transformaciones químicas; entonces es de importancia todo estudio que vaya dirigido al mejor conocimiento de los catalizadores.

Un componente importante en la constitución de los diversos catalizadores empleados generalmente, es el llamado soporte. Normalmente estos soportes se consideran inertes no concediéndoles prácticamente influencia alguna sobre la actividad del catalizador final, ya con los elementos químicos activos depositados sobre su superficie. Sin embargo, esta consideración no es correcta, pues se sabe que los soportes que a menudo son óxidos metálicos con estructura cristalográfica adecuada, tal como óxidos de aluminio, titanio, cromo, magnesio, etc., debido a sus peculiaridades superficiales (centros ácidos de tipo Bronsted ó Lewis, centros oxidantes, centros reductores, etc.) presentan una actividad catalítica propia, que va a influir profundamente sobre la del catalizador final.

En la actualidad, es seguro que la gran mayoría de las reacciones químicas que se pueden efectuar sin catalizador, se -

hayan descubierto. Resulta claro entonces, que el futuro de la química de síntesis dependerá fuertemente del empleo de catalizadores. Hay una infinidad de reacciones que la termo dinámica predice se pueden llevar a cabo, y para las cuales es primordial encontrar un catalizador adecuado.

A la luz de la discusión precedente, se hace evidente la importancia de los estudios científicos encaminados a la dilucidación de las propiedades físicoquímicas generales de los óxidos metálicos que se emplean como soportes de catalizadores. El trabajo que describimos en la presente tesis, int en ta contribuir al mejor conocimiento de las propiedades físicoquímicas del óxido de magnesio.

El estudio cuantitativo de la cinética de las reacciones químicas hace imprescindible efectuar las experiencias en condiciones de trabajo controladas muy rigurosamente. Una parte importante de todo estudio cinético es el diseño e instalación de un sistema de reacción altamente eficiente. Describimos en esta tesis un aparato que construimos en donde logramos con éxito cumplir con los requisitos antes mencionados. Un punto que es importante recalcar y hacer notar, es que el aparato que se ha construido puede ser utilizado posteriormente para otras investigaciones similares, (cabe decir que ésto ya se está efectuando en la actualidad).

CAPITULO I

CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE MAGNESIO.

CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE MAGNESIO.

1.1 Su preparación.

El óxido de magnesio activo puede obtenerse por calcinación de algunos derivados carbonatados de Mg, tales como la magnesita $MgCO_3$ ó la nesquehonita $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, y otros derivados similares, la mayoría de los cuales se encuentran en la naturaleza. Otra materia prima puede ser el hidróxido de magnesio ó brucita, la cual se obtiene generalmente por precipitación. Nosotros emplearemos óxidos preparados a partir de ésta última.

1.2 Preparación del $Mg(OH)_2$ sintético.

La preparación de óxido de magnesio a partir de brucita sintética ha sido menos estudiada que a partir de la calcinación de nesquehonita¹. Pero en vista del crecimiento de la

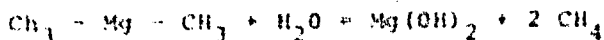
considerable aumento de presión debida a la producción de hidrógeno.



El hidróxido de magnesio así obtenido es un polvo de apariencia arenosa y de granos gruesos con un tamaño de partícula que varía entre 0.1 y 1 mm. La apariencia externa de algunas partículas dejan ver claramente su origen de las cintas de Mg^+ .

El área específica del hidróxido obtenido fue de 30.6 m^2 por gramo, que es un valor intermedio entre los reportados para los hidróxidos precipitados con un álcali fuerte y con amoníaco, a partir de una solución de sal de magnesio; y además, este valor es menor que el del hidróxido preparado para el presente estudio (Ver tabla I-1).

Otro tipo de preparación de hidróxido de magnesio, es la que describe Anderson², en la cual hidroliza metilato de magnesio:



reportándose un área específica de 29 m^2/g .

Tanto la preparación a partir de Mg^+ como esta última, tienen en común que en ambos casos las soluciones poseen una fuerza iónica baja debida a la ausencia de iones extraños.

1.2.b) Preparación a partir de una solución de sal de magnesio.

En la preparación industrial, el $Mg(OH)_2$ puede obtenerse del agua del mar que contiene 1.33 g. de Mg por litro: el hidróxido se precipita con óxido de calcio de las "aguas amargas" residuales de la cristalización del NaCl por evaporación solar. Estas aguas amargas deben su nombre al sabor que les da las sales de magnesio disueltas. La precipitación del hidróxido de magnesio a partir de una solución de sal de magnesio, empieza tan pronto como se rebasa el producto de solubilidad del hidróxido por la adición de una base. Como tanto el hidróxido como el carbonato de magnesio tienen un producto de solubilidad bajo, luego, pueden aparecer las formas básicas del carbonato, y para prevenir la contaminación del precipitado con carbonatos, la precipitación debe hacerse de manera tal, que quede el menor tiempo posible en contacto con el aire.

En la precipitación pueden seleccionarse algunas de las condiciones experimentales, esto es: escoger dentro de varias sales de magnesio y entre varios agentes precipitantes; así también, puede variarse la concentración de las soluciones y la temperatura a la que se efectúe la reacción de precipitación. Así aún, el precipitado puede seguir diferentes tratamientos, como describiremos a continuación.

1.2.b.1) Nuestra preparación y método.

Nosotros preparamos el hidróxido de magnesio por precipitación a partir de una solución de una sal de magnesio. De Vleeschauwer¹, reporta que a pesar de todas sus precauciones para evitar el contacto con el CO_2 atmosférico, el precipitado se encontró invariablemente contaminado con pequeñas cantidades de MgCO_3 ; por tanto, aun cuando nosotros no llevamos a cabo una determinación de carbonatos en nuestro hidróxido de magnesio precipitado, es de esperarse que también esté contaminado con pequeñas cantidades de MgCO_3 .

Ahora bien, todos los autores que han estudiado el MgO activado a partir de brucita sintética, han reportado diferencias en el área específica, dependiendo de si ésta ha sido precipitada con una base débil o base fuerte. Comparemos pues, los resultados obtenidos por De Vleeschauwer, los reportados en la literatura y los del presente estudio:

En las preparaciones que se describen a continuación, De Vleeschauwer partió de soluciones de MgCl_2 ó hidróxido de amonio, como agente precipitante. En el primer caso, utilizó una solución de MgCl_2 casi saturada y a temperatura ambiente, y la precipitación se llevó a cabo con una solución concentrada de amoníaco á 70°C . El precipitado se conservó en contacto con las aguas madres durante varios días, la suspensión se calentó varias veces hasta 70°C . En el segundo caso, el Mg(OH)_2 se precipi

10 de una solución 1.5 molar de $MgCl_2$, con una 5 molar de amoníaco, después que los precipitados han sido lavados y secados, se procedió a evaluar el área específica de ambos. No obstante las diferencias entre ambos métodos de preparación, las áreas fueron virtualmente iguales: 10.5 m^2/g y 10.4 m^2/g , para el primer y segundo casos, respectivamente. (Ver tabla 1-1).

En nuestro caso, hemos partido de una solución aproximada 2.5 molar de nitrato de magnesio hexahidratado - - - $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$, precipitándolo con una solución aproximada 2.5 molar de hidróxido de sodio, pues los valores observados para las áreas específicas son mayores cuando la precipitación se ha hecho con una base fuerte, ésto puede apreciarse en la tabla 1.1: el precipitado luego fue lavado y como se ha reportado que el polvo resultante es muy fino y podría ocasionar pérdida por proyección fue moldeado por extrusión antes de secarse, (este método se discute más abajo).

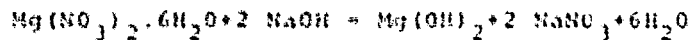
De la comparación de estos valores, parece justificable concluir: que la magnitud del área específica depende principalmente de si el hidróxido ha sido precipitado con una base débil como el amoníaco ó con una base fuerte como el hidróxido de algún metal alcalino, (como en el caso del presente estudio.)

Con amoníaco:		Con una base fuerte:	
De Vleeschauwer 1	10.5 m ² /g	Gregg et al. ⁶	56
De Vleeschauwer 2	10.4 "	Zhabrova et al. ¹	50-55
De Vleeschauwer 3 (a partir de Mg ²⁺)	10.6 "	Kisiliev et al. ¹	69
Nelson et al. ¹	10.5 "	Presente estudio**	47.8
Livoy et al. ²	10.0 "		
Kamenwari ^{1*}	11.7 "		

TABLA 1.1

1.2.b.1.1) Descripción del método de preparación de nuestro hidróxido.

Dada la reacción:



y deseando obtener 100 gramos*** de óxido de magnesio: a 3 lt. de solución 2,48 molar de nitrato de magnesio hexa hidratado se le fueron agregando paulatinamen + 3 lt. de

- * Esta preparación fue llevada a cabo haciendo pasar una corriente de amoníaco en el seno de una solución 0,4 molar de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
- ** En la preparación del presente estudio, para determinar el área el ejemplar original se calentó a 150°C durante 40 min.
- *** Esta es una cantidad arbitraria y es la que hemos estimado como suficiente para el desarrollo de sus pruebas de caracterización, así como para las pruebas catalíticas.

solución 2,48 molar de hidróxido de sodio, agitando continuamente para evitar la formación de grumos, el recipiente donde se llevó a cabo la reacción se mantuvo tapado - durante el transcurso de la misma y después de ella para evitar en la mejor forma posible la carbonatación debida al CO_2 atmosférico. Se añadió un exceso de álcali y se continuó la agitación por algún tiempo; el precipitado - así formado presenta dificultades para su agitación, por lo cual se añadió agua destilada (que previamente ha pasado por una columna de intercambio iónico) para hacer a la suspensión susceptible de una agitación exhaustiva. El precipitado así obtenido se conserva en contacto con las aguas madres durante varios días, con algunas agitaciones durante este tiempo.

Esta suspensión se filtra en una centrífuga, vía sifón, (es de hacer notar que debido al reducido tamaño de partículas al principio de la filtración es necesario que - la centrífuga opere a bajo número de r.p.m., pues de no ser así, las partículas de hidróxido pasarían el medio - filtrante. Cuando la cantidad de hidróxido depositado - en la canasta de la centrífuga es considerable, ocurre - en cambio que es necesario un alto valor de r.p.m., para seguir desalojando el agua que ahora se ve obstaculizada por la torta de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que está muy compacto, haciendo que sea muy difícil el lavado del precipitado en la - misma centrífuga).

La torta de hidróxido formada en la centrífuga se separa

de ella y se regresa al recipiente donde se hizo la reacción, donde se le agrega agua caliente para fines de lavado, luego se vuelve a filtrar y se repiten estos dos -
 filtraciones varias veces hasta que el agua que deja la centrifuga da por muestra en el papel indicador. La torta de hidróxido de magnesio se separa entonces y se almacena adecuadamente.

1.2.b.1.2) del moldeo por extrusión.

Para moldear el precipitado se ensayaron varios métodos, resultando el más adecuado colocar parte de la torta de hidróxido aún húmeda, dentro de una jeringa hipodérmica desechable de la mayor capacidad posible y aplicando una presión considerable extruir tiras cilíndricas de hidróxido de magnesio. Es importante hacer notar que la extrusión debe hacerse de una sola vez para toda la torta del hidróxido, a fin de que el contenido de agua de la misma varíe lo menos posible a todo lo largo del tratamiento. Las tiras cilíndricas conforme se van moldeando se van extendiendo sobre papel aluminio y se cortan manualmente obteniéndose partículas cilíndricas cuya longitud es entre 2 y 3 veces su diámetro, estas partículas se almacenan inmediatamente en frascos adecuados, para seguir con los tratamientos posteriores.

1.2.c) Posible explicación del efecto debido al agente precipitante sobre la magnitud del área específica.

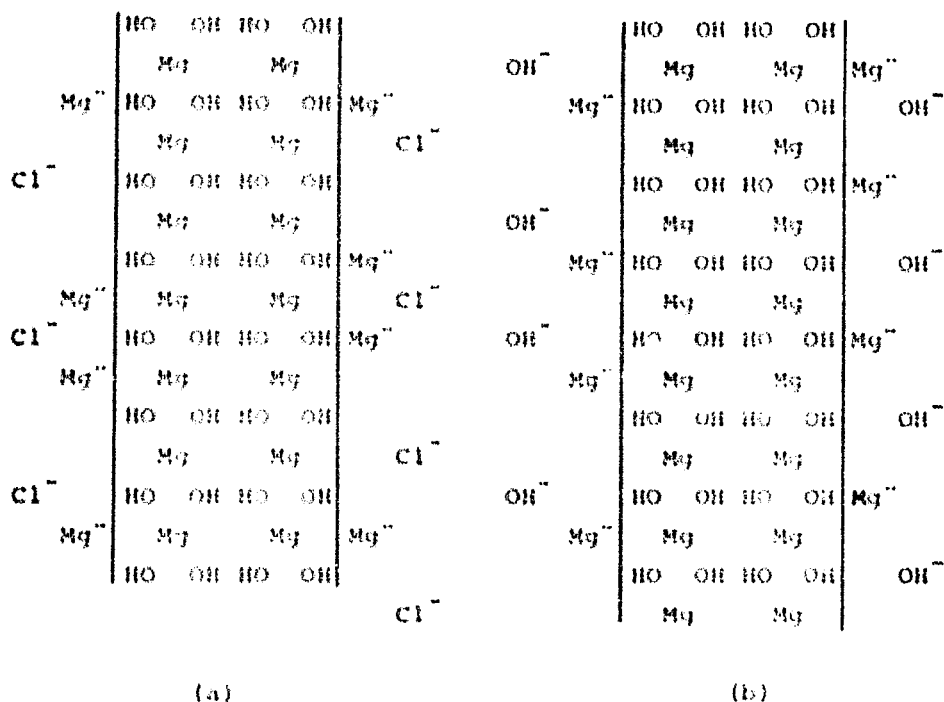
De Vleeschauwer¹, sugiere una comparación del crecimiento de los cristales del hidróxido de magnesio con el de los del hidróxido isomorfo de níquel, pudiendo así encontrar una explicación para el fenómeno mencionado.

Aquí hay que hacer referencia a los trabajos desarrollados por Bagno y Longuet-Higgins¹. Ellos encontraron que en la precipitación del hidróxido de níquel con una solución de hidróxido de sodio, un exceso de iones níquel se adsorbía sobre los planos basales de las partículas primarias, la carga positiva que resulta sobre las partículas se neutraliza por la atracción de iones negativos, - la naturaleza de estos iones está determinada por la naturaleza de la solución: la doble capa formada parece jugar un papel importante en el proceso de crecimiento de los cristales. En la primera etapa, las partículas primarias se orientan colocando sus planos basales uno enfrente del otro; en la siguiente etapa se desorben los iones de la doble capa que están entre las partículas adheridas, a esto le sigue la coalescencia de los planos.

NOTA: De acuerdo con estos autores, esto sucede cuando se añade a la solución de sal de níquel una cantidad de hidróxido menor que un equivalente. Si en cambio, se añade un exceso de iones OH^- a la solución, los iones negativos como por ejemplo el Cl^- o el NO_3^- se intercambian con los iones OH^- de la solución, en cuyo caso no

puede observarse la coalescencia de las partículas primarias.

Las partículas primarias de hidróxido de magnesio con sus dobles capas pueden ilustrarse así:



Partículas primarias de hidróxido de magnesio - cuando se ha precipitado con amoníaco.

Partículas primarias de hidróxido de magnesio cuando se ha precipitado con una base fuerte (en exceso).

Figura 1.1

En ambos casos, las partículas de hidróxido de magnesio se acomodan de manera tal, que sus planos basales queden uno enfrente del otro; sin embargo, en la siguiente etapa

hay una diferencia entre las partículas del tipo (a) y las del tipo (b). En las partículas de hidróxido precipitado con amoníaco (tipo a), habrá una desorción simultánea de los iones Mg^{++} y de sus iones Cl^- (ó NO_3^-) correspondientes; dicho proceso de desorción es seguido por una coalescencia íntima de las partículas. En el caso de las partículas precipitadas en un medio fuertemente alcalino (tipo b), no habrá desorción de los iones correspondientes, y por ende, no ocurrirá la coalescencia. Así pues, los resultados de las investigaciones de Bagno y Longuet-Huacard sobre el $Si(OH)_2$ isomorfo, aplicadas al $Mg(OH)_2$, ofrecen una explicación directa de porque la precipitación del hidróxido de magnesio con amoníaco conduce a un valor de área específica menor, lo cual significa un tamaño global de partícula mayor, en relación con aquellas que se han precipitado en un medio fuertemente alcalino.

También es importante hacer notar, que al precipitar con una base débil (hidróxido de amonio), la velocidad de precipitación es menor, favoreciéndose la formación de partículas de mayor tamaño y ocasionando una área menor, pues la velocidad de cristalización es inversamente proporcional al tamaño de la partícula.

1.1 Descomposición térmica del hidróxido de magnesio.

1.1.a) Descomposición térmica al vacío.

Sobre la descomposición al vacío, la reacción se desarrolla de acuerdo con Anderson² con una velocidad constante a lo largo de los planos de la malla elemental. Otros autores suponen en cambio, que la malla elemental se rompe capa por capa, de manera que al final de la descomposición, la brucita consiste en láminas muy delgadas, las cuales pueden medir tan solo 10 Å de espesor.

Razouk y Mikhail³, también han estudiado la descomposición al vacío de varios especímenes derivados del magnesio y a varias temperaturas: dichos especímenes fueron: 2 tipos de $Mg(OH)_2$ precipitado (no se reporta en qué consiste la diferencia entre ambos), y uno de $MgCO_3$ nativo; estos investigadores afirman que la descomposición al aire influye de una manera complicada sobre las propiedades superficiales del óxido. Así, pues, estudiaron al vacío el efecto de la temperatura de calcinación y la duración del calentamiento sobre el área específica del MgO ; la cual fue medida arbitrariamente por medio de isotermas de ciclohexano, (considerando que el área de una molécula de ciclohexano es de 39 Å²), y los resultados obtenidos así, parecen concordar satisfactoriamente con los de las isotermas B.E.T. con N_2 .

En el estudio del efecto del tiempo de calentamiento, usando un ejemplar de $Mg(OH)_2$ como material inicial se

observó que conforme aumenta el tiempo de calentamiento el área específica disminuye sensiblemente cuando la temperatura va de 950 a 1100°C., obteniendo un área límite cuando han transcurrido 5 horas; siendo esta el área característica de la temperatura de calcinación, (Fig. 1.2) No obstante, Greeg et al.², encontraron que el área específica disminuye continuamente hasta por un tiempo de calentamiento de 300 horas. Ahora, seleccionando un tiempo de calentamiento y variando las temperaturas puede observarse el comportamiento de la magnitud del área específica de los productos de calcinación, donde puede verse que tanto los óxidos preparados a partir de $Mg(OH)_2$ como de $MgCO_3$ alcanzan un valor máximo para el área específica a 350°C (igual sucede con el óxido preparado por neotron, como puede verse en la Fig. 1.7); y la sinterización de la muestra se alcanza más aprisa a temperaturas mayores; la extensión de ésta es mayor mientras mayor es el área del óxido. En el caso del óxido preparado a partir de - magnesita ($MgCO_3$ nativo), alcanza su área específica máxima a 650°C y esta área es mucho mayor que para cualquiera de las demás materias primas, calcinadas a cualquier temperatura; lo que indica que para este caso abajo de 650°C hay un proceso de activación, mientras que más arriba de esta temperatura tiene lugar la sinterización de la muestra. Como puede apreciarse en la Fig. 1.3, y en la Tabla 1.2 .

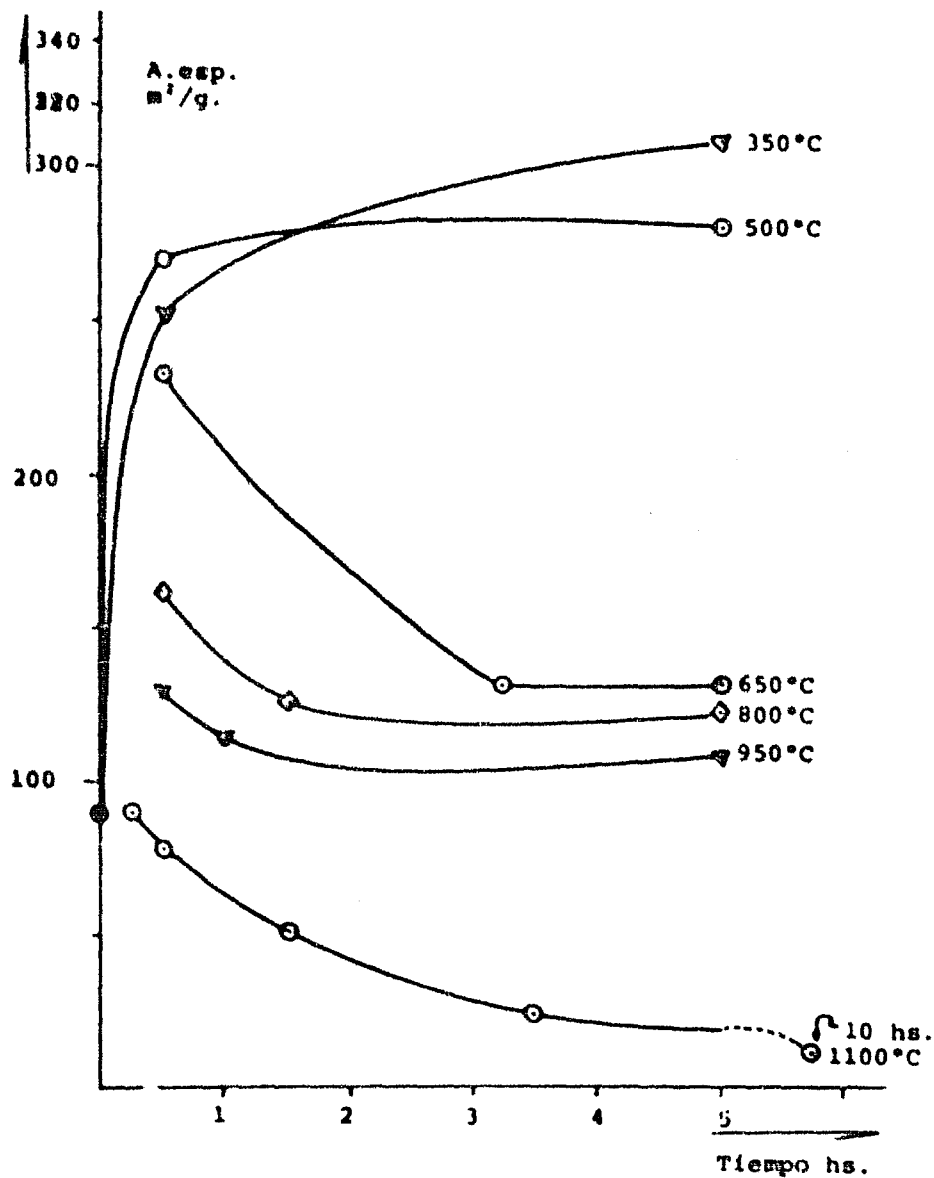


Figura 1.2

Efecto de la duración del calentamiento sobre el área específica del MgO preparado de un ejemplar de Mg(OH)₂ a varias temperaturas.
Según Bazonk y Mikhail.

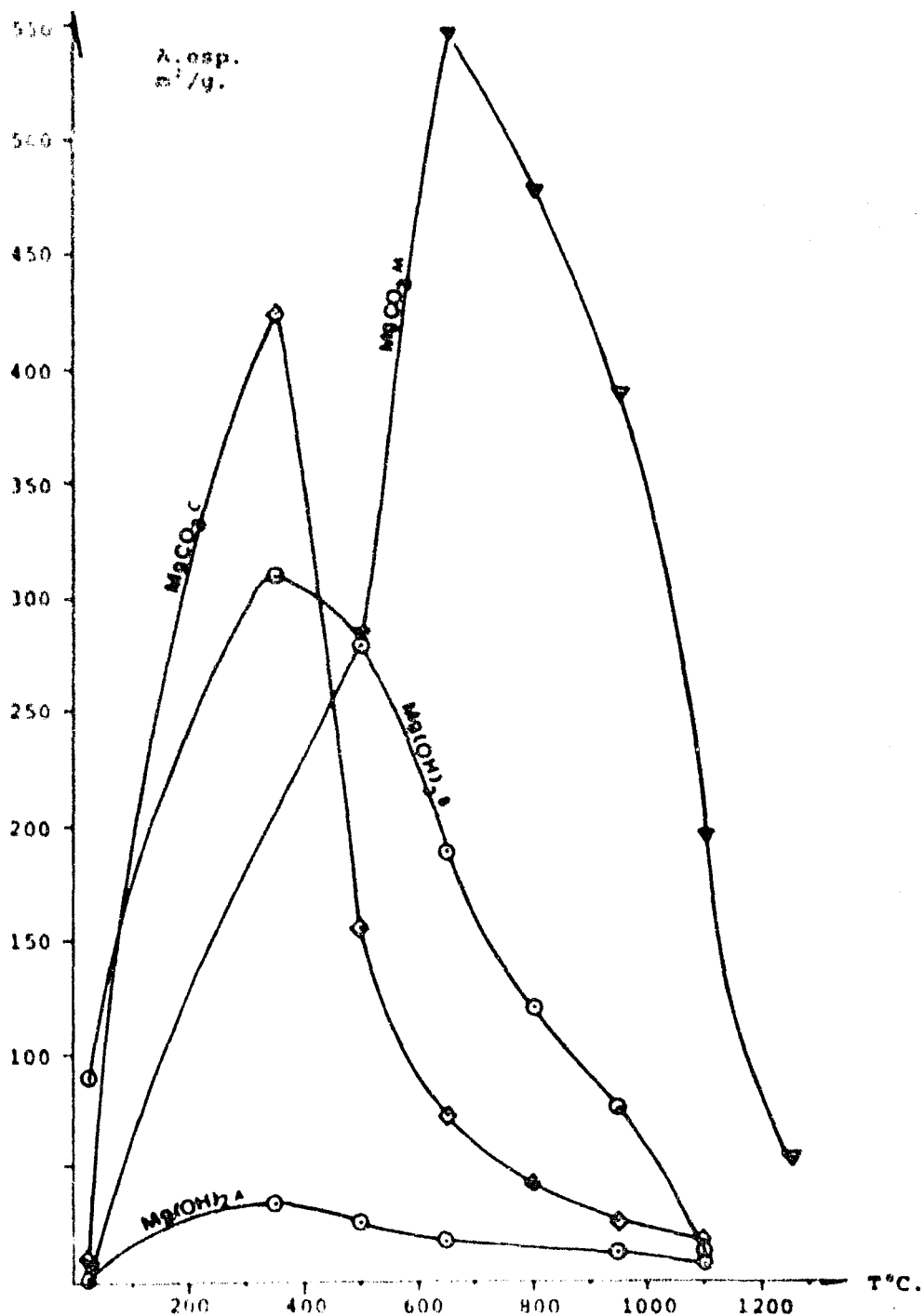


Figura 1.3

Efecto de la temperatura de preparación sobre el área específica del óxido de magnesio obtenido a partir de: brucita, - $Mg(OH)_2A$, $Mg(OH)_2B$, $MgCO_3C$ y magnesita.

Materia prima.	$Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2 \Delta$	$MgCO_3$	$MgCO_3 M$
T °C	Área específica m^2/g .			
25	1	89	0	6
350	34	310	426	
500	25	280	156	285
650	18	190	73	550
800		121	42	480
950	13	77	28	392
1100	7	13	17	197
1250				54

Tabla 1.2

Efecto de la temperatura de preparación sobre el área específica de óxidos de magnesio.

Valverde y Sáenz¹, desarrollaron un trabajo similar al - de Razouk y Mikhail, pero obtienen áreas específicas de mayor magnitud: partiendo de un hidróxido de magnesio de área específica de $60 m^2/g$, determinado con el método - B.E.T. de N_2 líquido. Comparando los valores obtenidos por Greeq et al², que efectúa la calcinación al aire y parte de un espécimen de $Mg(OH)_2$ de área específica similar ($56 m^2/g$), la temperatura correspondiente al área máxima disminuye de 390 a 300 °C, y el área máxima alcanzada es de $340 m^2/g$, contra $190 m^2/g$, en la calcinación al aire (Fig. 1.4 y Tabla 1.3).

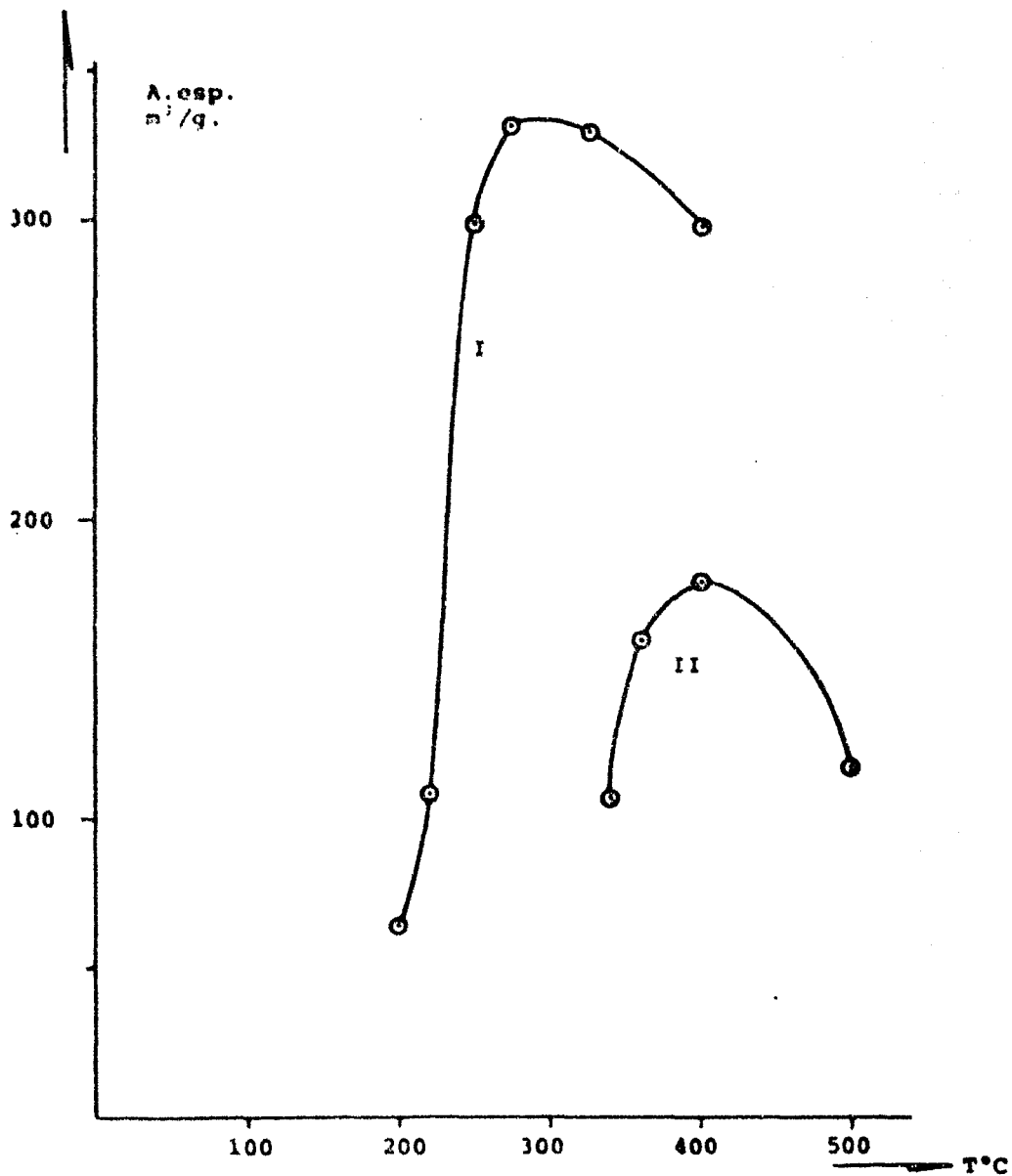


Figura I.4

Comportamiento del Área específica de ejemplares de MgO con la temperatura.
Según Valverde Sáenz (I) y Greag (II).

En vacío (A)		En aire (B)	
T°C	Area esp.	T°C	Area esp.
200	65	340	108
220	109	360	160
250	100	400	180
275	111	500	118
325	112		
400	100		

Tabla 1.3

Comparación de los resultados obtenidos para área específica. Según Valverde (A) y según Grace (B).

1.3.b) Descomposición térmica al aire.

El hidróxido de magnesio calentado al aire se convierte en MgO a una temperatura de 250 a 340°C, según el termograma del A.T.D. de la Fig. 1.5. A estas temperaturas se observa un cambio profundo que es la eliminación de agua estructural. A temperaturas superiores a 400°C se observan otros cambios que puede atribuirse a cambios cristalinos.

1.3.b.1) Proposición de un mecanismo para la descomposición en aire de hidróxido de magnesio.

Goodman⁷, describe esta descomposición como una expulsión más o menos uniforme del agua que se encuentra en la red elemental del hidróxido de magnesio, y la ha conside

gado como un proceso de condensación, que tiene lugar entre las capas opuestas de grupos OH^- . Otros autores están en favor de un mecanismo de deshidratación menos homogéneo. En el transcurso de la descomposición en aire de la brucita natural, se distingue una fase intermedia con una estructura parecida a un espinel: se ha sugerido que en el curso del proceso de descomposición se desarrollan regiones donantes y receptoras de iones magnesio y de protones, donde las regiones receptoras se transforman en MgO , lo cual no se origina por la pérdida de iones OH^- , sino por la ganancia de iones Mg^{2+} provenientes de las regiones donantes y por la pérdida de protones. Las regiones donantes desaparecen del todo por la formación de agua y de esta manera constituyen los poros. Esto se representa esquemáticamente en la Fig. 1.6

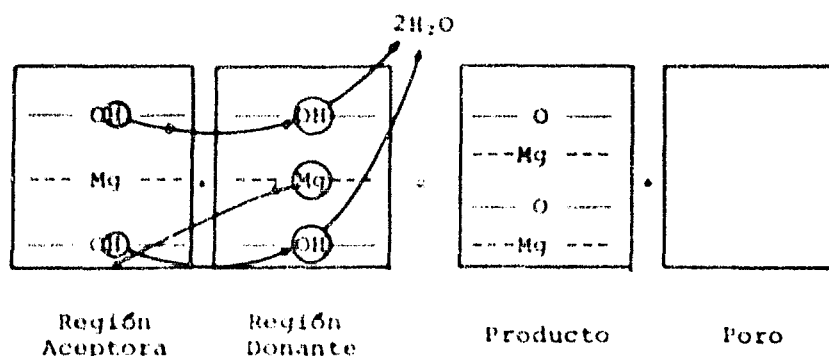


Figura 1.6

Representación esquemática de las regiones donantes y receptoras, donde se presenta la migración de los iones magnesio e hidrógeno en direcciones opuestas, y la expulsión de agua de las regiones opuestas.

La deshidratación térmica del hidróxido de magnesio es - un ejemplo típico de un proceso de deshidratación pseudo - morfica¹. Aún las muestras calcinadas a 800°C muestran siempre la apariencia de placas, como en los cristales - de brucita. Es entonces de esperarse que la calcinación dé como resultado la formación de un óxido de magnesio - poroso y por lo tanto también activo.

1.4 Propiedades de los productos de la calcinación del $Mg(OH)_2$ sintético.

1.4.a) Preparación de las muestras de MgO .

Partiendo de la pasta de hidróxido de magnesio de la - cual se ha moldeado por extrusión un lote de tiras ci - líndricas que luego fueron cortadas más o menos unifor - memente, resultando de esta manera partículas cilíndri - cas de hidróxido de magnesio cuya longitud es de 2 á 4 mm., y de 1,3 mm. á 1,12 mm. su diámetro.

Hemos preparado hidróxidos de magnesio calcinados a nue - ve temperaturas diferentes:

T°C	Identificación
25	OA-025
200	OP-200
300	AP-300
350	OL-350
400	PA-400
500	AA-500
600	OT-600
700	AL-700
800	MP-800
900	OP-900

Estos ejemplares fueron preparados en el equipo que se ilustra en la Fig. II.1

1.4.b) Area específica de las muestras de MgO.

Las evaluaciones de áreas específicas se llevó a cabo - en un Sorptómetro Perkin Elmer 212-D, utilizando el método de adsorción gaseosa de B.E.T. con isotermas de nitrógeno.*

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Preparación	Area específica m ² /g
OA-025	47,80
OB-200	61,77
AR-300	70,2
OL-350	218,0
IA-400	159,0
AA-500	109,0
OT-600	76,0
AL-700	52,0
MM-800	32,15
OM-900	26,15

Tabla 1.4

Áreas específicas de las muestras de hidróxido de magnesio calentado al aire a diferentes temperaturas.

En la descomposición térmica del hidróxido de magnesio, se ve que hay un proceso lento de activación antes de los 300°C (Fig. 1.7), más adelante esta activación se incre-

* Deseamos hacer patente un profundo agradecimiento al grupo del laboratorio de adsorción que determinó estos valores.

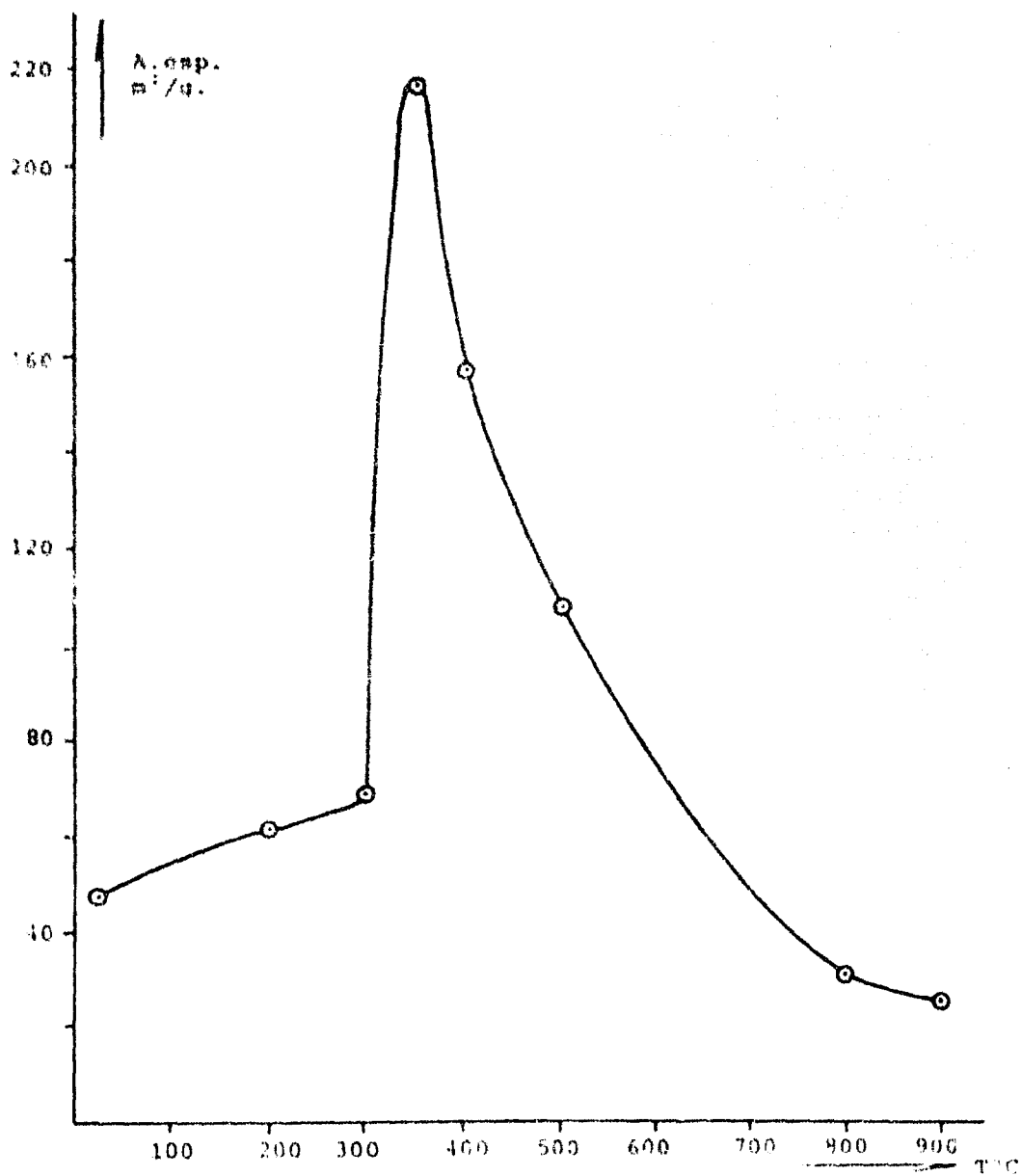


Figura 1.7

Efecto de la temperatura de preparación sobre el área específica de nuestras muestras de MgO .

menta fuertemente hasta llegar a 350°C, donde se observa la mayor área. A temperaturas superiores de 350°C, el área disminuye continuamente por la sinterización de la muestra.

1.4.c) Contenido de agua y estructura.

A.V. Kiselev¹ y de V. enschauer¹ en el estudio por rayos X de los productos de calcinación del $Mg(OH)_2$ revelan que en el hidróxido calcinado a 400°C, el arreglo de hidróxido ha desaparecido completamente y ha sido reemplazado por la estructura del MgO (este dato está perfectamente de acuerdo con nuestra observación del análisis termo-diferencial de la Fig. 1.5, donde se vé que arriba de 140°C ha terminado el registro de una reacción endotérmica). Conforme aumenta la temperatura de la preparación, se definen más las líneas de difracción en los estudios de rayos X, lo que demuestra que el grado de cristalinidad aumenta con la temperatura. Se reporta que por ejemplo, si en la preparación a 400°C la línea de difracción con el índice más alto, difícilmente se distingue; en la preparación a 600°C la misma línea se distingue claramente. Aquí hay que hacer notar que estos datos sólo son indicadores de las temperaturas a las cuales el hidróxido de magnesio ha pasado a convertirse en óxidos. No obstante, se ha reportado que aun a estas temperaturas existe un pequeño porcentaje de agua, el cual hemos evaluado al igual que otros autores. (Ver Tab. 1.5).

Esta agua se considera químicamente unida a la superficie del óxido de magnesio.

Para determinar el contenido de agua nos es de gran ayuda el análisis termogravimétrico. Fig. 1.8, el cual nos muestra el comportamiento del peso de la muestra de $Mg(OH)_2$ original con la temperatura. Este análisis se llevó a cabo en un analizador termogravimétrico de DuPont Instruments, modelo 950, auxiliado por el analizador térmico, modelo 900, donde el primero es básicamente una microbalanza provista de un horno, y el segundo es un módulo electrónico con programador de temperatura y un sistema de registro gráfico. Los resultados de este análisis pueden verse en la Tabla 1.5.

De este análisis se desprenden las siguientes consideraciones, si: w es el peso del $Mg(OH)_2$ original,

w_1 es el peso de $Mg(OH)_2$ seco

w_2 es el peso teórico de MgO que produciría la calcinación de w_1

w_i el peso de los ejemplares calcinados a 400, 500, 600, 700, 800 y 900°C.

Luego: $w_i - w_1$ es el contenido de agua de cualquiera de estos ejemplares.

De esta consideración y de datos obtenidos en el análisis termogravimétrico, se generan los siguientes resultados:

$$w = 41.1 \text{ mg.}$$

$$w_1 = 41.75 \text{ mg.}$$

$$w_2 = 28.47 \text{ mg.}$$

SAMPLE:

- hidróxido
de Magnesio

X-AXIS

TEMP. SCALE 100 °C

SHIFT

Y-AXIS

SCALE 10 mg

SCALE SETTINGS 4.21

RUN NO

DATE

OPERATOR M. A. Herrera

HEATING RATE 5 °C

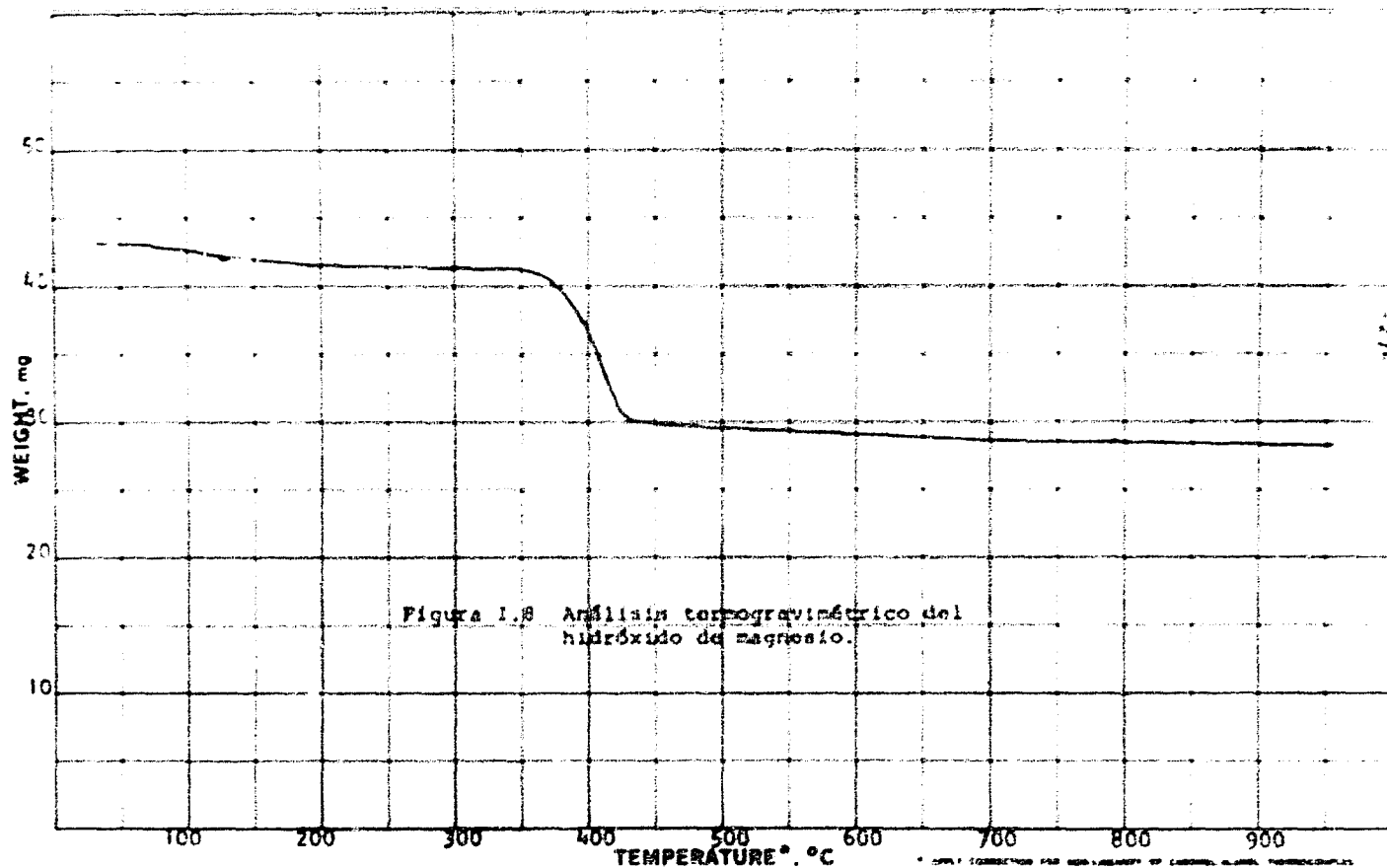
ATM 21.14

SIZE 43.1 mg

TIME SCALE (ALT)

SUPPRESSION 0 mg

TIME CONSTANT 1 sec



Preparación		$w_1 - w_f$	$\% H_2O$
25 (w_0)	41,25	12,6	30,54
400 (w_1)	36,5	8,18	22,41
500 (w_2)	29,6	1,13	3,82
600 (w_3)	29,07	0,60	2,064
700 (w_4)	28,8	0,33	1,146
800 (w_5)	28,6	0,13	0,4545
900 (w_6)	28,4	0,07	0,2447

Tabla 1.5

Contenido de agua para los productos de calcinación del $Mg(OH)_2$ sintético a diferentes temperaturas.

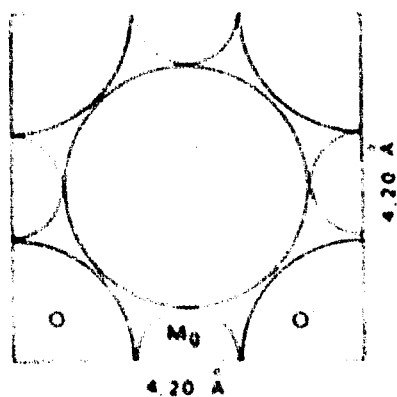
Los experimentos con rayos X efectuados por De Vleeschauwer¹ reportaron que el número de átomos de oxígeno por cada $100 \text{ \AA}^2$ para los distintos planos cristalográficos, es como sigue: (Ver Fig. 1.9).

Plano (100) 11,3 átomos de oxígeno por $100 \text{ \AA}^2$

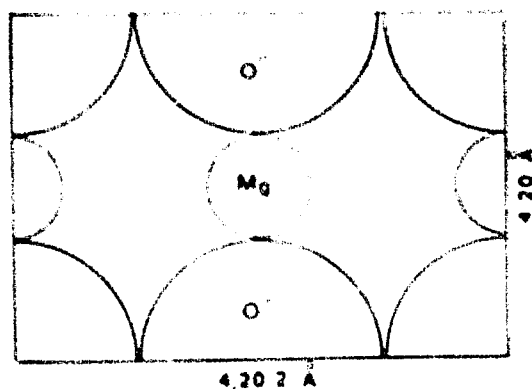
Plano (110) 8,0 átomos de oxígeno por $100 \text{ \AA}^2$

Plano (111) 13,1 átomos de oxígeno por $100 \text{ \AA}^2$

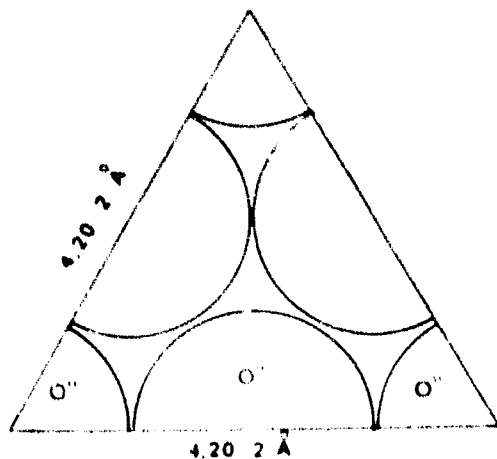
De Boer et al.² reportan un valor de una molécula de agua que puede ser quimisorbida sobre 2 átomos de oxígeno en la superficie de alúminas activas, y además, mediciones llevadas a cabo por medio de la adsorción de ácido láctico, llevan a la conclusión de que el agua no ha reaccionado con los átomos de oxígeno presentes en la superficie, sino que se ha unido a ellos por uniones de hidrógeno muy fuertes. Esta investigación no puede llevar



Plano (100)
11.3 iones de oxígeno
por cada 100 Å².



Plano (110)
8.0 iones de oxígeno
por cada 100 Å².



Plano (111)
13.1 iones de oxígeno
por cada 100 Å².

Figura 1.9
Estructura de los diferentes
planos de la red elemental
de MgO.

se a cabo en el óxido de magnesio, pues se transformaría gradual pero completamente en hidróxido de magnesio. Así pues, como se ha sugerido antes, el agua está presente en la forma de grupos OH^- . Recientemente éste mismo ha sido verificado por otros autores¹, usando técnicas de radiación infrarroja y R.M.N. la adsorción de agua involucraría la adición de grupos OH^- a los iones Mg^{++} y la de protones a los iones O^{--} correspondientes, para producir así una doble capa de iones OH^- .

1.4.d) Densidad, volumen específico, volumen de poros y radio medio

1.4.d.1) Densidad y volumen específico.

Las densidades reales, y por lo tanto los volúmenes específicos de los productos de calcinación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se determinaron en este laboratorio, en un Pícnómetro de Helio Micromeritics, modelo 1302. Los resultados obtenidos en estas determinaciones se encuentran listados en la Tabla 1.6, y graficados en la Fig. 1.10.

Preparación	°C	d^{25}_4 g/cm ³	V. esp. cm ³ /g MgO	d^{25}_4 g/cm ³
OA-025		2,3814	0,60455	2,347
OR-200		2,6462	-	-
AR-300		2,6762	-	-
OL-350		2,957	-	-
IA-400		3,181	0,40516	3,141
AA-500		3,477	0,2965	3,461
OT-600		3,542	0,2882	3,471
AL-700		3,575	0,2833	-
MM-800		3,580	0,2806	-
OM-900		3,545	0,2827	-

Tabla I.6

Densidades reales y volúmenes específicos de los productos de calcinación del $Mg(OH)_2$.

Los valores reportados por De Vleeschauwer¹, para las densidades reales de MgO , preparado también por calcinación del $Mg(OH)_2$, son virtualmente iguales, como puede verse en la última columna de la Tabla I.6, además este mismo autor reporta que estas densidades son más bajas que las obtenidas para MgO preparado por calcinación de nesquehonita. El volumen específico del sólido expresado por gramo de óxido de magnesio, puede calcularse considerando el contenido de agua para cada una de las preparaciones, de acuerdo con la siguiente ecuación:

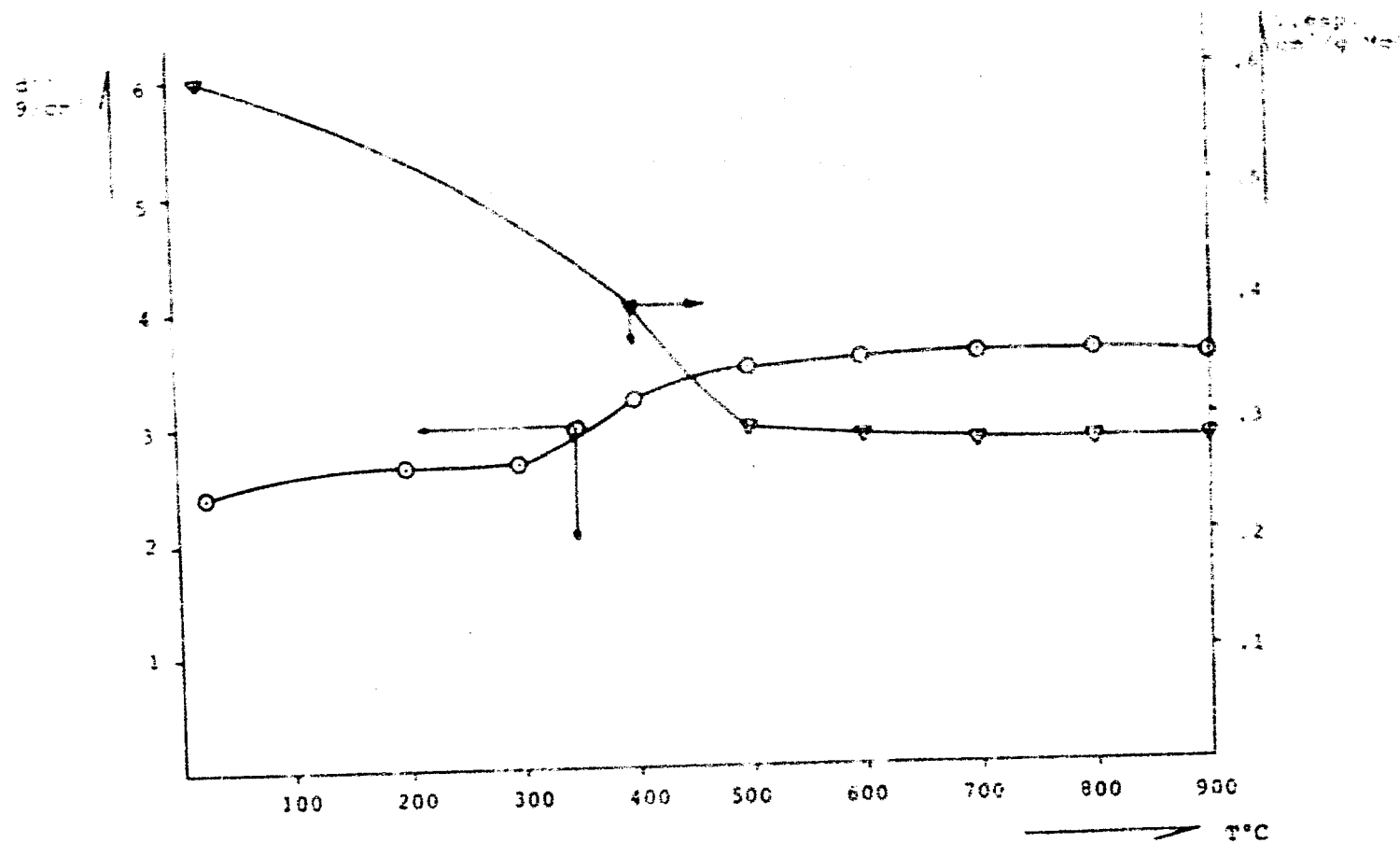


Figura 1.10

Densidad real y volumen específico para las muestras de MgO , preparado a diferentes temperaturas.

$$V. \text{ esp.} = (d(1 - X_{H_2O}))$$

donde: V. esp.: volumen específico $\text{cm}^3/\text{g MgO}$

d : densidad del sólido g/cm^3

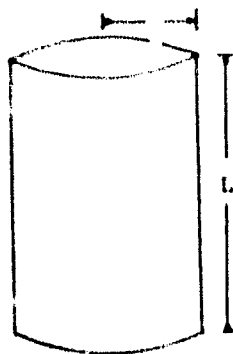
X_{H_2O} : contenido de agua $\text{g H}_2\text{O}/\text{g}$

1.4.d.2) Volumen de poros.

El volumen de poros de cualquier material puede calcularse permitiendo la condensación de un gas inerte en la estructura porosa, y estimando de alguna manera el volumen de gas condensado en un equipo apropiado. (Ver Fig.II.2) Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla I.7 y en la Fig. I.11.

1.4.d.3) Radio medio de poros.

El radio medio de poros puede evaluarse a partir de los datos de volumen de poros y área específica; y si suponemos poros cilíndricos, tenemos que:



$$S = 1,416 \cdot 2 \cdot r \cdot L \quad \text{y}$$

$$V = 1,416 \cdot r^2 \cdot L, \quad \text{luego}$$

$$V/S = r/2 \quad \text{por tanto}$$

$$r = \frac{2V}{S}$$

y tomando un poro estadístico:

$$\bar{r} = \frac{2V}{S} \cdot \frac{n}{n}$$

$$\bar{r}_p = \frac{2V}{A_p}$$

Los valores para el radio medio de poros están enlistados en la Tabla I.7 .

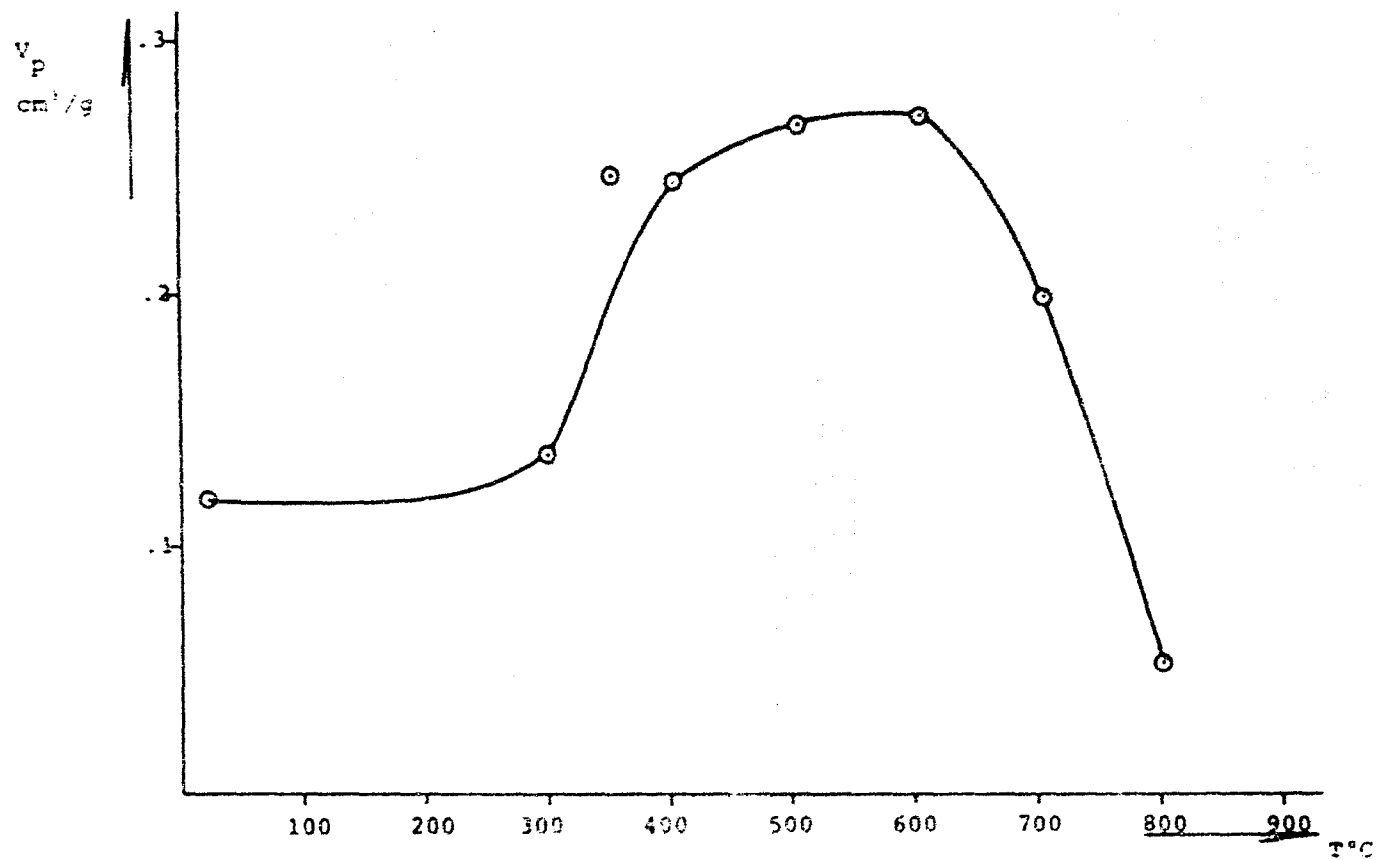


Figura I.11
Volumen de poros de las muestras de MgO preparado a varias temperaturas.

Preparación	d^{25} g/cm ³	V. esp. cm ³ /g MgO	V_p cm ³ /g	X_{H_2O} g H ₂ O/g	V_p' cm ³ /g MgO	λ . esp. m ² /g	$\frac{V_p}{\lambda}$
OA-025	2,3814	0,6045	0,1202	0,1054	0,1569	47,8	52,2
OR-200	2,6462	-	0,1252	-	-	01,77	-
AR-300	2,677	-	0,1377	-	-	70,2	38,2
OL-350	2,957	-	0,2469	-	-	218	22,63
IA-400	2,181	0,4051	0,2448	0,2241	0,2996	159	37,8
AA-500	3,477	0,2965	0,2662	0,0382	0,2775	109	49,1
OT-600	3,542	0,2882	0,2717	0,0206	0,2773	76	71,45
AL-700	3,575	0,2834	0,2084	0,0114	0,2108	52	79,9
MM-800	3,586	0,2806	0,0535	0,0045	0,0537	32,15	-
OM-966	3,555	0,2827	-	0,00245	-	26,15	-

Tabla I.7 Resultados acumulados en las experiencias para caracterizar los productos de la descomposición térmica de $Mg(OH)_2$ sintético.

CAPITULO II

**DESCRIPCION Y OPERACION DE LOS
APARATOS EMPLEADOS.**

II

DESCRIPCION Y OPERACION DE LOS APARATOS EMPLEADOS.

II.1 Aparatos para el tratamiento térmico de las muestras y la determinación del volumen de poros.

II.1.a) Tratamiento térmico de las muestras.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno eléctrico de temperatura controlada*. Este equipo, así como sus accesorios, como son termopares e indicadores - de temperatura se representan en la Fig. II.1

* Agradecemos al Dr. J.M. Ferreira y al Sr. Isaac Shifter, el habernos permitido hacer uso de este equipo, para la preparación de los óxidos de magnesio.

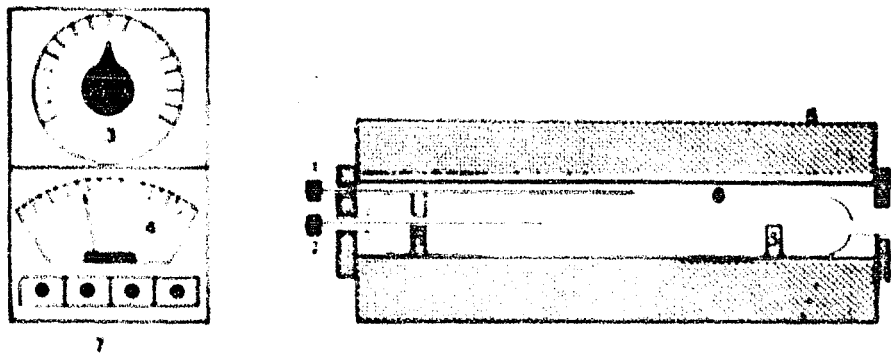
DESCRIPCION Y OPERACION DE LOS APARATOS EMPLEADOS.

11.1 Aparatos para el tratamiento térmico de las muestras y la determinación del volumen de poros.

11.1.a) Tratamiento térmico de las muestras.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno eléctrico de temperatura controlada*. Este equipo, así como sus accesorios, como son termopares e indicadores - de temperatura se representan en la Fig. 11.1

* Agradecemos al Dr. J.M. Ferreira y al Sr. Isaac Shifter, el habernos permitido hacer uso de este equipo, para la preparación de los óxidos de magnesio.



- 1.- Termopar regulador-controlador
- 2.- Termopar de medición
- 3.- Cuadrante del selector de temperatura
- 4.- Cuadrante del indicador de temperatura
- 5.- Placas de vidrio poroso
- 6.- Horno
- 7.- Botones selectores
- 8.- Receptáculo de la muestra.

Figura II.1

Esquema del dispositivo empleado para la calcinación de los ejemplares de hidróxido de magnesio.

La duración del calentamiento para todas las muestras fue de 5 horas, empezando a contar a partir del momento en que se ha alcanzado la temperatura seleccionada.

Los productos de cada calcinación fueron trasvasados estando aún calientes a frascos ambar que después fueron perfectamente cerrados.

II.1.5) Aparato para el volumen de poros.

Para este efecto, hemos utilizado un aparato sencillo, que se ilustra en la Fig. II.2. En éste, el material poroso que se ha introducido en la celda (3), primero se desgasifica calentando al vacío, una vez que se ha enfriado la muestra, se cierra el vacío con la válvula (6) y se pasa una corriente de nitrógeno que proviene del tanque y se abren las válvulas (2), (4) y (5), en este orden; seguidamente se coloca un baño de N_2 líquido (7), cuyo nivel deberá conservarse a la misma altura que una marca de la celda (para tener así una reproductibilidad de las determinaciones), añadiéndose más cuando sea necesario. De esta manera parte de la corriente de N_2 gaseoso se condensará en la estructura porosa del MgO.

Una vez transcurrido cierto tiempo y cuando se considera que el equilibrio ha sido alcanzado (lo cual puede comprobarse fácilmente cerrando la válvula (2) y observando si por el capilar (8) no asciende agua hacia la celda, que es señal de que el material ya no está adsorbiendo gas), en este momento se cierran las válvulas (5), (4) y (2), se coloca la bureta invertida (9) y llena de agua de manera que la punta del capilar quede dentro de la boca de la bureta, se mide el volumen de gas que contiene y la altura de la columna de agua. Retirando poco a poco el baño de N_2 líquido: el gas condensado en la estructura porosa del óxido de magnesio pasará nuevamente a la fase gas y se desprenderá en la bureta deslizando el agua, se mi-

de ahora el nuevo volumen desplazado, que estará ahora a otra presión hidrostática que es la nueva altura de la columna de agua. Existe desde luego, un cierto volumen en blanco, debido al gas condensado en las paredes de la celda fría: este volumen ha sido evaluado de antemano siguiendo el procedimiento antes descrito, pero con la celda vacía.

El volumen de gas presente en la bureta antes y después de la evaporación del N_2 condensado en la estructura porosa del material, puede estimarse como sigue:

$$\text{Si: } \frac{P V}{T} = \frac{P' T'}{T} \quad 1$$

$$V = V' \frac{T}{P} : \frac{P'}{T'} \quad 2$$

donde: V : volumen del gas STP

V' : volumen del gas a condiciones de la experiencia

T : temperatura de referencia

T' : temperatura a condiciones de la experiencia

P : presión de referencia

P' : presión a la que está sometido el gas.

Ahora bien:

$$P' = P_{\text{atm}} - \frac{H}{\text{dens}} \quad 3$$

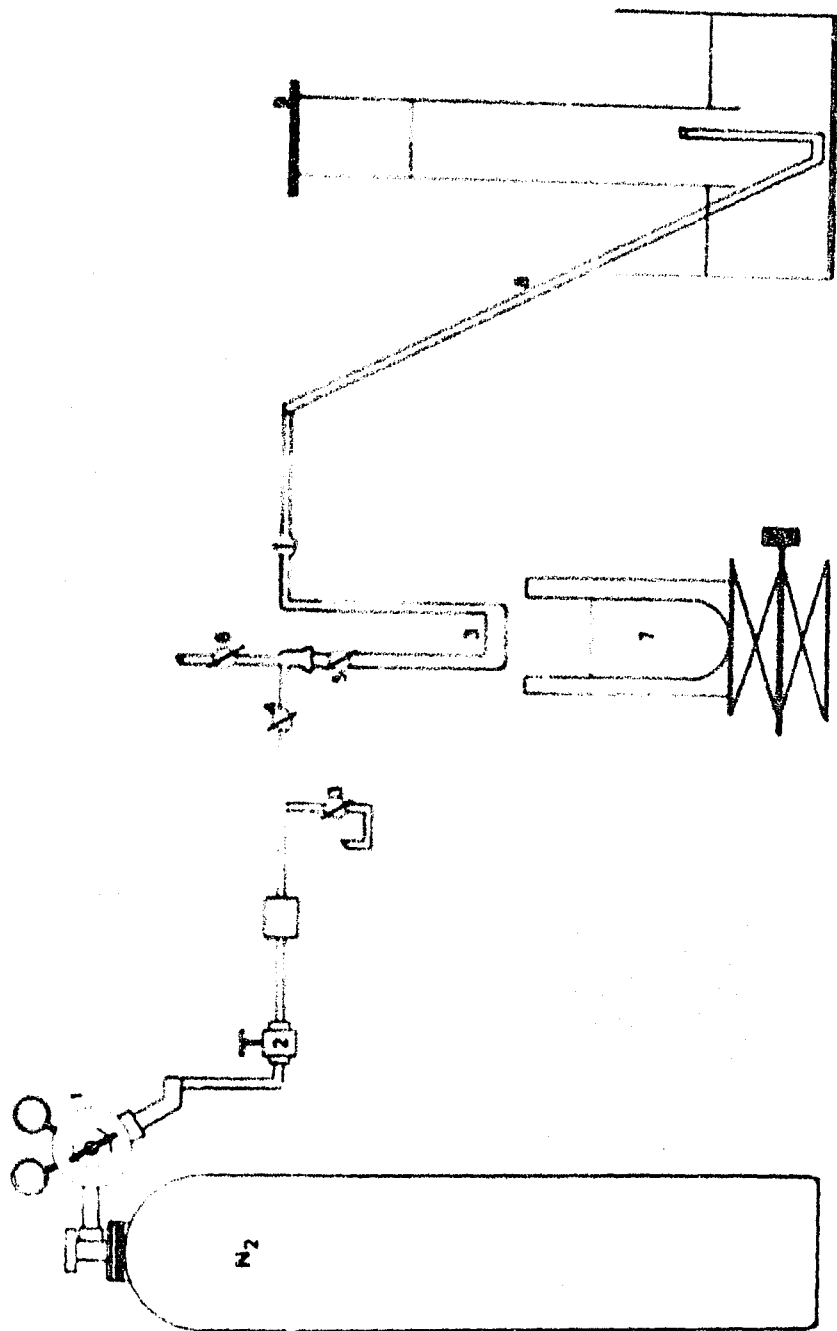


Figura 11.2
Aparato empleado para la medición del
volumen de poros

donde: P_{atm} : presión atmosférica

h : altura de la columna de agua en la bureta

d_{Hg} : densidad del mercurio

Luego, la ecuación 2 puede escribirse:

$$V = V' \cdot 0.1594 \frac{P - \frac{h \cdot d_{Hg}}{13.6}}{T'} \quad 4$$

Si definimos con el índice (o) a las condiciones antes - de la expulsión de N_2 y con el índice i a las condiciones después de ésta:

$$V_o = V' \cdot 0.159 \left((P - h_o / d_{Hg}) / T_o \right)$$

$$V_i = V' \cdot 0.159 \left((P - h_i / d_{Hg}) / T_i \right)$$

Por lo tanto:

$$V_d = (V_i - V_o)$$

y considerando el volumen de calibración:

$$V_d = (V_i - V_o) - V_{cal}$$

como sabemos que:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ de } N_2 \text{ liq.} = 0.00156 \text{ ml de } N_2 \text{ gaseoso STP}$$

tenemos entonces:

$$V_l = V_d \cdot 0.00156$$

y expresado en la unidad de masa:

$$V_p = V_l/w$$

V_0 : volumen de gas en la bureta antes de la expulsión
del N_2

V_l : volumen de gas en la bureta después de la expulsión
del N_2

V_{cal} : volumen desplazado por la celda vacía

V_l : volumen en ml. de N_2 liq.

V_p : volumen de peros

w : peso de la muestra.

Los resultados obtenidos en estas experiencias se encuentran en la Tabla I.7, y está graficados en la Fig. I.11.

11.2 Aparato empleado para las pruebas catalíticas.

11.2.a) Diseño y selección del equipo.

Como deseamos probar la actividad catalítica de nuestras preparaciones de óxido de magnesio en una reacción de descomposición de isopropanol, hemos de disponer de una planta a nivel laboratorio con las características y conveniencias adecuadas para este fin. Es decir, un sistema capaz de proporcionarnos una cantidad controlable de reactivo y constante por un determinado intervalo de tiempo, y debe constar de medios que nos permitan medir esta cantidad de reactivo. Así también de un reactor adecuado a nuestras necesidades que sea fácilmente accesible para colocar y retirar el catalizador; este reactor debe además estar - provisto de un sistema de calentamiento para alcanzar la temperatura de reacción, dicho sistema debe producir las menores variaciones posibles de temperatura. Finalmente hemos de disponer de un dispositivo capaz de analizar a la salida del reactor, los productos evolucionados y los reactivos aún presentes, en su caso.

En base a estas pretensiones, hemos seleccionado una serie de equipos y accesorios que describiremos a continuación.

11.2.a.1) Suministro del reactivo.

J. E. Germain et al.¹, en su estudio de la reacción de - deshidrogenación de isopropanol sobre catalizadores a ba

se de óxido de Zn. hace uso de un saturador, el cual le permite obtener una presión parcial constante y continua de isopropanol dentro de la corriente de un gas de arrastre. (que puede ser He ó N₂) en base a ésto, este aparato lo hemos seleccionado para ser usado en nuestro sistema.

11.2.a.1.1) Sección de suministro del gas de arrastre.

Si ya hemos seleccionado el equipo anterior, y éste necesita de un gas que arrastre el reactivo, es necesaria otra sección que nos proporcione de este gas de arrastre. Hemos seleccionado N₂ que además de ser inerte es de bajo costo.

la finalidad de esta sección es producir un flujo constante de N₂ de alta pureza y susceptible de ser medido. Esta sección está representada en la Fig. 11.3, y consta de una botella de N₂ comprimido (1) grado técnico (contiene impurezas en forma de O₂, CO₂ y agua) al cual está acoplado un manómetro reductor de presión (2), la presión de salida se regula con la válvula de aguja (V₁); la corriente de nitrógeno pasa luego por la trampa (3) que contiene Ni²⁺ depositado sobre alúmina y en la cual el O₂ se fija, la velocidad de flujo puede regularse muy precisamente por medio de las válvulas de aguja Hoke (V₂ y V₃) que son del tipo micrométrico. Pasa luego a un medidor de burbuja de jabón, el cual ha sido calibrado de antemano. (17.127 ml), para la medición de la temperatura de la

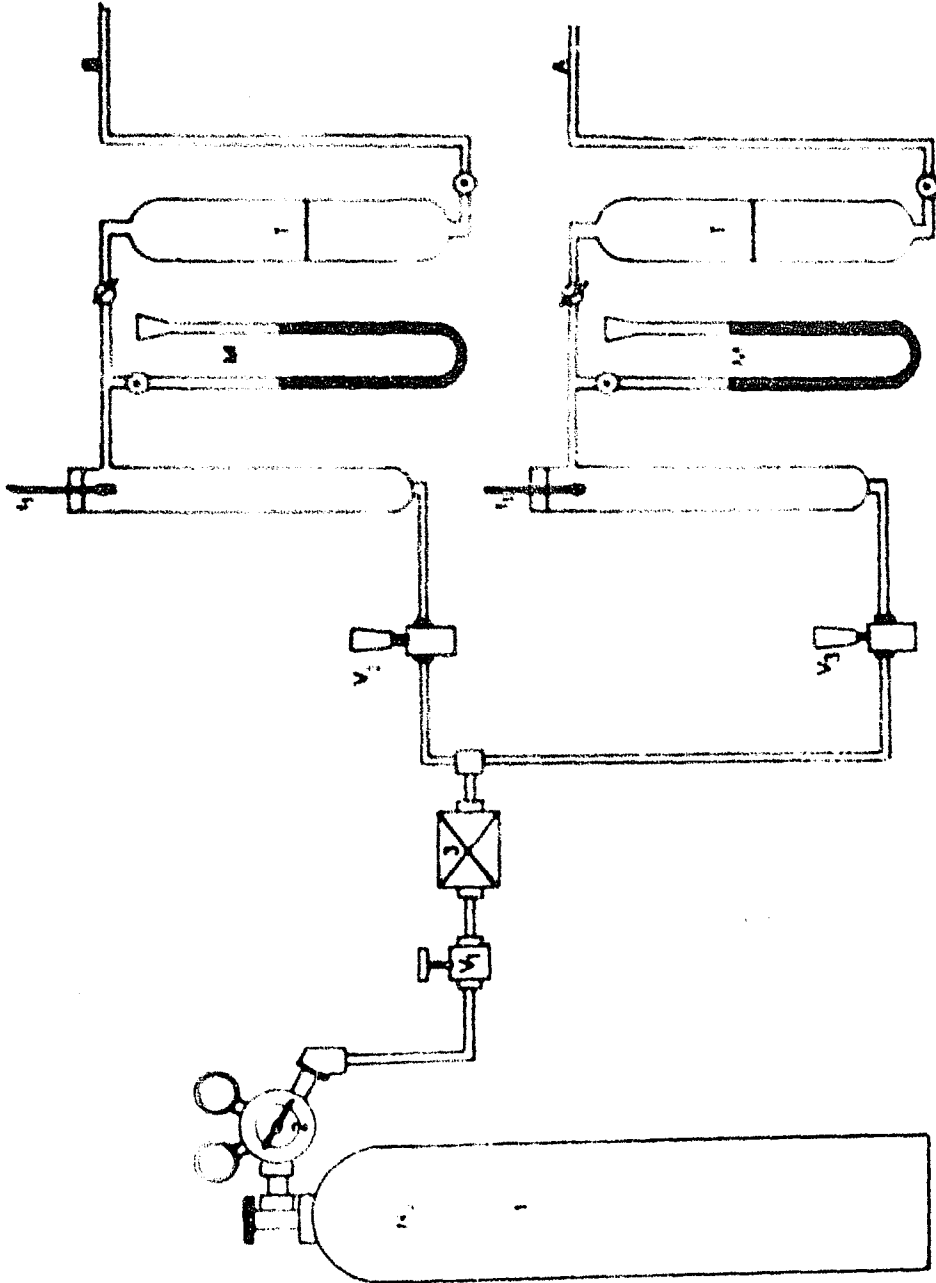


Figura 11.3 Esquema de la Sección de gas de arrastre.

corriente, se encuentra instalado un termómetro (T_1) dentro de este medidor: los manómetros de tubo en U (M), nos indican la presión. Hasta aquí, ya podemos disponer de todos los datos necesarios (presión, temperatura y velocidad de flujo) para evaluar a condiciones normales y en unidad de tiempo la cantidad de N_2 . Finalmente se le elimina el CO_2 y el agua pasando por la trampa (7) que contiene KOH en lentejas y sílice gel con indicador. Ahora bien, la rama que comunica con el saturador es la inferior (3), y la superior (5) puede incorporarse a la corriente después del saturador, para diluir con N_2 la mezcla alcohol-nitrógeno.

11.2.a.1.2) Sección de suministro de isopropanol.

Está constituida por un saturador (S), Fig. 11.4, donde el N_2 una vez medido y seco se introduce vía un amortiguador de presión (A), aun tubo de vidrio que desemboca en un disco de vidrio poroso ubicado en el fondo del saturador. De esta manera el gas atraviesa una columna de isopropanol líquido contenido en el saturador y que está a una temperatura t' debido a un calentamiento externo vía resistencia eléctrica, e indicado por el termómetro (T_1); el nivel del líquido se mantiene constante dentro del saturador por una conexión a un recipiente Mariotte (RM), resultando que la presión en el extremo inferior del tubo del RM es igual a la de la parte superior del saturador; el gas y el alcohol arrastrado pasan luego a

un condensador (C) que está a una temperatura t , indicada en el termómetro (T.) hasta en $1/10^{\circ}\text{C}$, ésta última es menor que t' y debe ser rigurosamente constante (pues sirve para estimar presión de vapor), lo cual se logra aislando lo más perfectamente posible el condensador y haciendo circular por su chaqueta externa una corriente de agua que proviene de un baño termostático de gran precisión, capaz de regular hasta $1/100^{\circ}\text{C}$.

Como t' es superior a t , la mezcla nitrógeno-isopropanol modifica su composición de alcohol y se ajusta por condensación a las nuevas condiciones de equilibrio que tenemos en el condensador, el isopropanol condensado se recibe en el bulbo (B) y puede evacuarse por medio de la llave (V). El resto es una mezcla nitrógeno-alcohol en equilibrio a P_{atm} y a la temperatura t ; esta corriente de N_2 saturado con alcohol isopropílico es la que se alimenta al reactor. Por supuesto, para evitar cualquier condensación que pudiera variar la composición de esta mezcla todos los ductos de vidrio ó metal desde la salida del condensador hasta la entrada al analizador se encuentran calentados con resistencia eléctrica y aislados con cinta de asbesto.

11.2.a.2) Reactor y sistema de calentamiento.

11.2.a.2.1) Sistema de calentamiento.

Tomando en cuenta que la estabilidad de la temperatura -

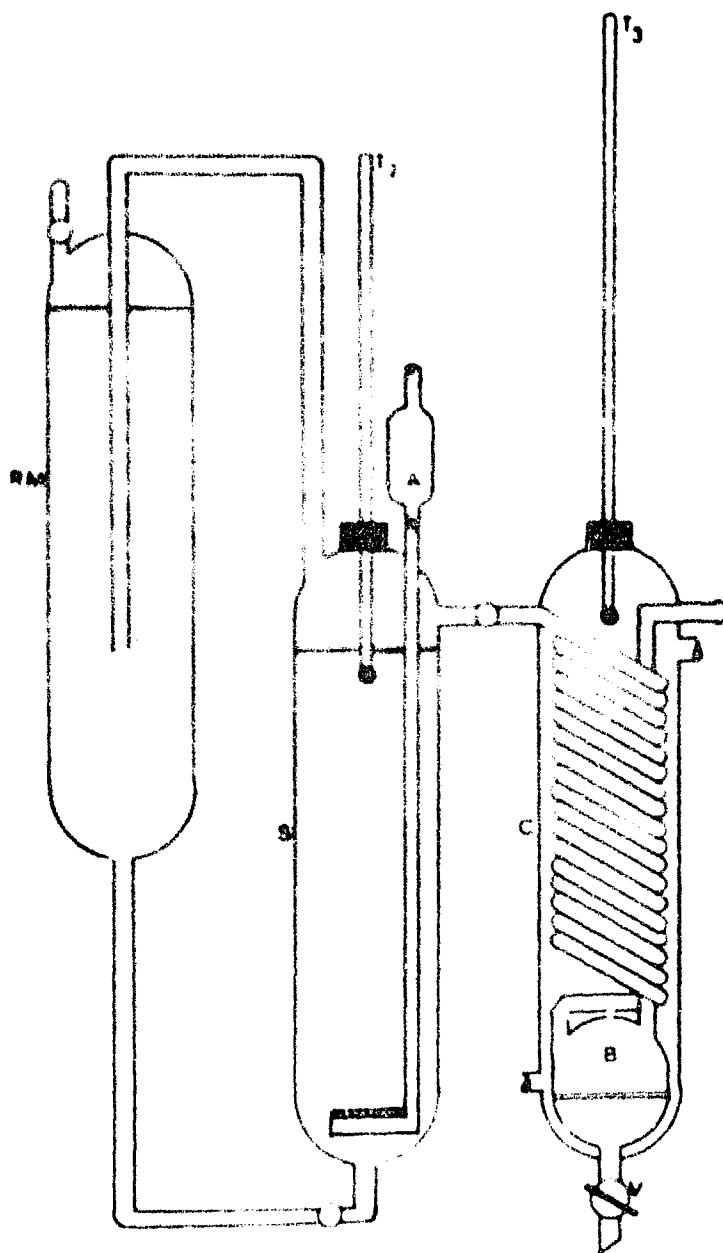


Figura 11.4
Esquema de la acción de suministro
de isopropanol.

es un factor determinante en el desarrollo de una reacción. Hemos seleccionado un controlador de temperatura Philips, modelo A.4, Fig. 11.5, con termopar de Fe Constantan, que puede controlar la temperatura en el intervalo de 50 a 450°C y según especificaciones del fabricante puede realizar el control con una desviación promedio de hasta 1°C basado en el sistema de control on-off. La temperatura deseada se coloca en el cuadrante central del aparato por medio de una perilla y la desviación puede leerse en otro cuadrante ubicado en la parte superior. (En las pruebas efectuadas para la comprobación de este controlador, se observó que a T menores que 300°C y mayores que 370°C, se presenta una ligera desviación en el cuadrante superior, que sumada a la T indicada en cuadrante central concuerda satisfactoriamente ($\pm 1^\circ\text{C}$), con la medida por un termómetro colocado junto al termopar, además dicha desviación fue la misma durante un largo tiempo de observación. Aquí, es importante hacer notar que para valores de T entre 300 y 370°C, no se observó desviación alguna).

11.2.a.2.2) Diseño del horno.

El calentamiento de la corriente de reactivo que entra al reactor, y del catalizador en el contenido, se efectúa en un horno cilíndrico de espiras metálicas; se ha seleccionado así, porque aparte de que puede fabricarlo uno mismo, los materiales de construcción son de bajo

costo.

Para el dimensionamiento del horno han de tomarse en cuenta las condiciones máximas de operación, calculando luego explícitamente la longitud de las espiras.

Los datos directos para el diseño son:

- 1.- T. máx. de operación: 600°C.
- 2.- Voltaje disponible: 110-115 volts, 50 ó 60 Hz.
- 3.- Alambre de calentamiento: Microthal (aleac. Cr-Ni).
- 4.- Resistencia específica del alambre: 1.5 ohm/m.
- 5.- Longitud transversal máxima del reactor: 4.0 cm.

La potencia necesaria puede estimarse de las reglas empíricas que dicen: "hasta 100°C, 10 watt/dm², por cada incremento de 100°C y hasta 700°C, 20 watts adicionales - por dm²; entre 700 y 1100°C, 10 watt/dm² en cada incremento de 100°C.

Luego puede obtenerse la resistencia necesaria:

$$R = E^2/P = (110 \text{ volts})^2/100 \text{ watts} = 40,35 \text{ ohms}$$

con este valor de resistencia necesaria y la resistencia específica del alambre, se calcula su longitud:

$$L = R/R_p = 40,35 \text{ ohms}/3,5 \text{ ohms/m} = 11,5 \text{ m.}$$

Con el diámetro adecuado para la libre introducción del reactor, y la longitud del alambre, se evalúa el número de espiras.

$$\text{Perímetro} = 3,1416 \cdot 4,4 \text{ cm} = 13,8 \text{ cm.}$$

luego:

$$\begin{aligned} \text{No. de espiras} &= L/\text{perímetro} = 1150 \text{ cm}/13,8 \text{ cm/esp.} \\ &= 83 \text{ espiras.} \end{aligned}$$

La altura del devanado se calcula considerando el diámetro del alambre (cuando fuere significativo) y un espacio libre entre una espira y otra, como por ejemplo 0,25 cm. Entonces:

$$Hd = 83 \cdot 0,25 \text{ cm} = 20,75 \text{ cm.}$$

11.2.a.2.3) Construcción.

Para proceder a la construcción, primero se torne a un núcleo cilíndrico de madera de 4,4 cm. de diámetro y se corta longitudinalmente en tres secciones, siendo la central en forma de cuña a fin de que pueda deslizarse fácilmente sobre las otras cuando sea necesario desarmar el núcleo.

Se engrasan muy bien las secciones del núcleo y luego éste se enrolla firmemente en uno de sus extremos con hilo de cáñamo y se cubre con papel empapado en aceite, seguidamente se efectúa el devanado con el alambre de Cr-3 de acuerdo con lo calculado anteriormente. Se hacen coincidir las terminales del alambre en un mismo lado, torcen-

do la producción de arrollar los otros tramos de alambre - a fin de aumentar su diámetro para evitar pérdidas de calor, pues aumentando su sección transversal la resistencia disminuirá.

Una vez ensamblado todo este conjunto se prepara una dispersión de cemento refractario en agua y el núcleo de madera se introduce en el centro de un cilindro sin tapas, de acero inoxidable y de unos 14 cm de diámetro, se llena el espacio libre con la dispersión de cemento refractario que será el aislante. Una vez que el cemento ha fraguado (1 ó 4 días), se extrae el núcleo de madera, quitando en primer lugar el hilo de algodón y luego deslizando su sección central hacia afuera; las terminales entonces se someten a un voltaje moderado hasta que el papel y otras impurezas se incineren a la vez que el cemento termina de secarse, de esta manera quedan las espiras al descubierto y el horno listo a operar.

En la calibración del horno, midiendo temperaturas a diferentes alturas del devanado, y con una alimentación constante de corriente, indicé que en la parte central existe un perfil constante de temperatura.

De esta manera, el horno queda especificado así:

Horno eléctrico de devanado al descubierto

Longitud del alambre de Cr-Ni: 12 m.

Potencia: 100 watts.

Altura del devanado: 21 cm.

Número de espiras: 81

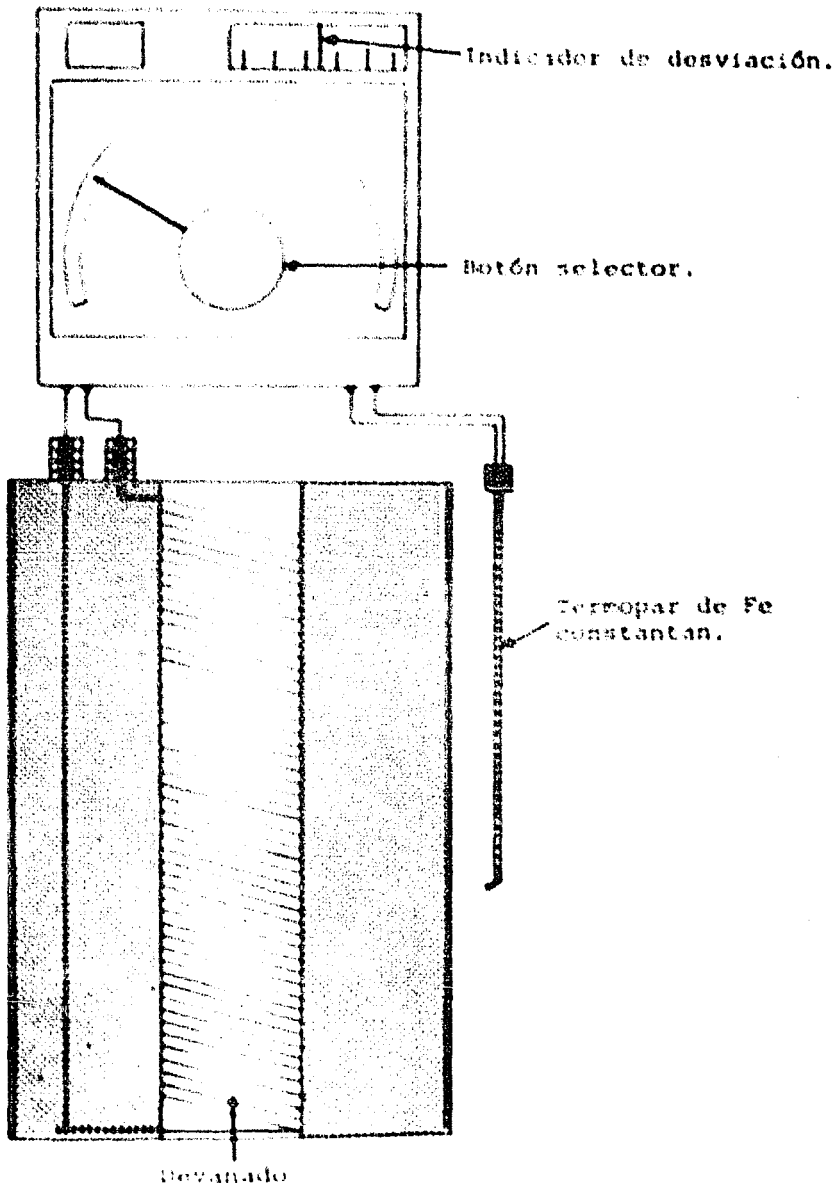


Figura II.5
Esquema del sistema de calentamiento.

Longitud total del horno: 12 cm.

Aislante: cemento refractario.

Temperatura máxima: 600°C.

II.A.2.2.41 El reactor.

En la construcción de un reactor a nivel laboratorio, puede escogerse entre varios tipos y materiales de construcción. De acuerdo con P. L. de Morques, et al.², hemos seleccionado un reactor de tubo de vidrio en U, este reactor tiene una pequeña expansión en una de sus ramas verticales cuyo tamaño es suficiente para contener algunos gramos de catalizador, en ésta se encuentra una pequeña hendidura que nos sirve como termopozo, el que queda colocado en el seno del catalizador para medir la T de reacción. Este reactor ha sido elaborado en este Instituto y está construido en vidrio Pyrex, que puede soportar perfectamente una temperatura hasta de 400°C. Sus especificaciones son como se describe a continuación:

- a.- Reactor de tubo Pyrex en U de 8 mm. D.I.
- b.- Longitud de los ramales verticales: 200 mm.
- c.- Diámetro de la expansión: 18 mm.
- d.- Longitud de la expansión: 50 mm.
- e.- Dimensión del termopozo: 20 mm. de longitud;
5 mm. de diámetro.
- f.- Longitud de cada uno de los ramales horizontales: 80 mm.

Este dimensionamiento es completamente arbitrario y general para la gran mayoría de los reactores de tubo en U - que se utilizan a nivel laboratorio, por lo que no requiere de un diseño especiall.

En la base de la expansión, se encuentra soldado un disco de vidrio peroso, del tipo para distribución de gases (pero muy abierto) que soporta al catalizador; las ramas horizontales tienen juntas esféricas Pyrex 19/9 en sus extremos, cóncava en uno y convexa en el otro. El reactor - está representado en la Fig. 11.6.

la introducción del material catalítico deberá hacerse por la rama derecha según el esquema de la figura y es la que tiene la expansión, análogamente, la corriente de reactivo y gas de arrastre entran al reactor por la rama horizontal izquierda.

Tomando en cuenta que el centro del horno presenta un perfil constante de temperatura, el reactor deberá colocarse a una altura tal dentro del horno, que la expansión quede ubicada en dicha zona de temperatura constante.

Para evitar al máximo las pérdidas de calor, una vez instalado el reactor dentro del horno, los orificios superior e inferior de éste se aíslan con cinta de asbesto.

Todo este conjunto se encuentra colocado sobre una lámina de asbesto, que a su vez está montada sobre un jato mecánico que desplaza el horno hacia arriba o hacia abajo, cubriendo o descubriendo el reactor.

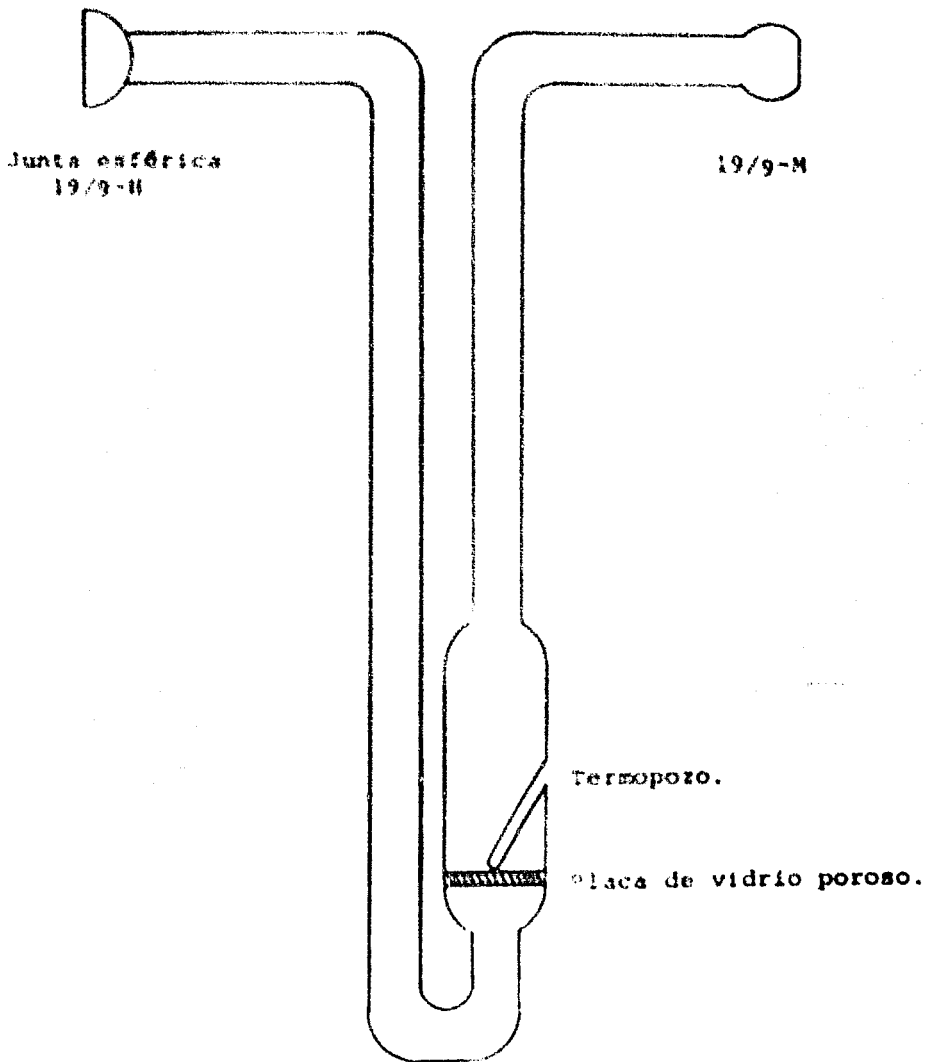


Figura 11.6
Esquema del reactor.

II.a.3) Sección de muestreo y análisis.

II.a.3.1) Muestreo.

Para el muestreo de los productos de reacción, los hacemos pasar por un "tubo de volumen muestra" de una válvula de precisión muestreadora de gases de 6 vías, que comunica la corriente de productos con la unidad analizadores 6 con la atmósfera; también comunica el gas de arrastre (Helio) con la unidad analizadora y con el "tubo de volumen de muestra", cuyo volumen es de 4,48 ml.

II.a.3.2) Análisis.

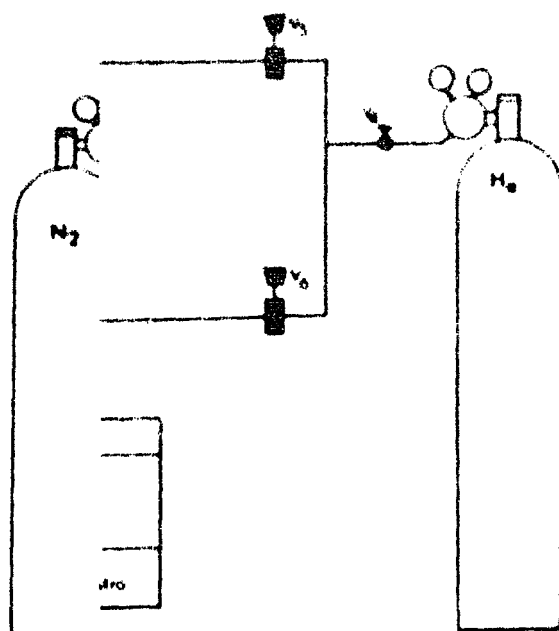
Para el análisis de los productos de reacción, disponemos de un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer F-11, Mark II, - de conductividad térmica y doble columna, auxiliado por - un módulo electrónico y por un registrador gráfico Honey well Elektronik 19 de doble plumilla; en éste último, es donde se generan los llamados cromatogramas de un análisis.

De Boer J. H.², para efectos de un análisis similar al - nuestro, reporta el uso de una columna cromatográfica de 2 metros de longitud empacada con 20% de Reoplex sobre - Embacel Silanizado. Nosotros disponemos de una columna - de la misma longitud y con la misma fase líquida (Reoplex) pero el soporte es Chromosorb y ha resultado adecuado para nuestros propósitos.

En el cromatógrafo, hemos usado Helio como gas de arrastre de la muestra y como gas de referencia en el puente -

de conductividad.

1. válvulas:
 a. burbuja.
 de Garrison:
 c. (H) - agua
 - condensador
 e. - borno:
 protección mueq
 gases.



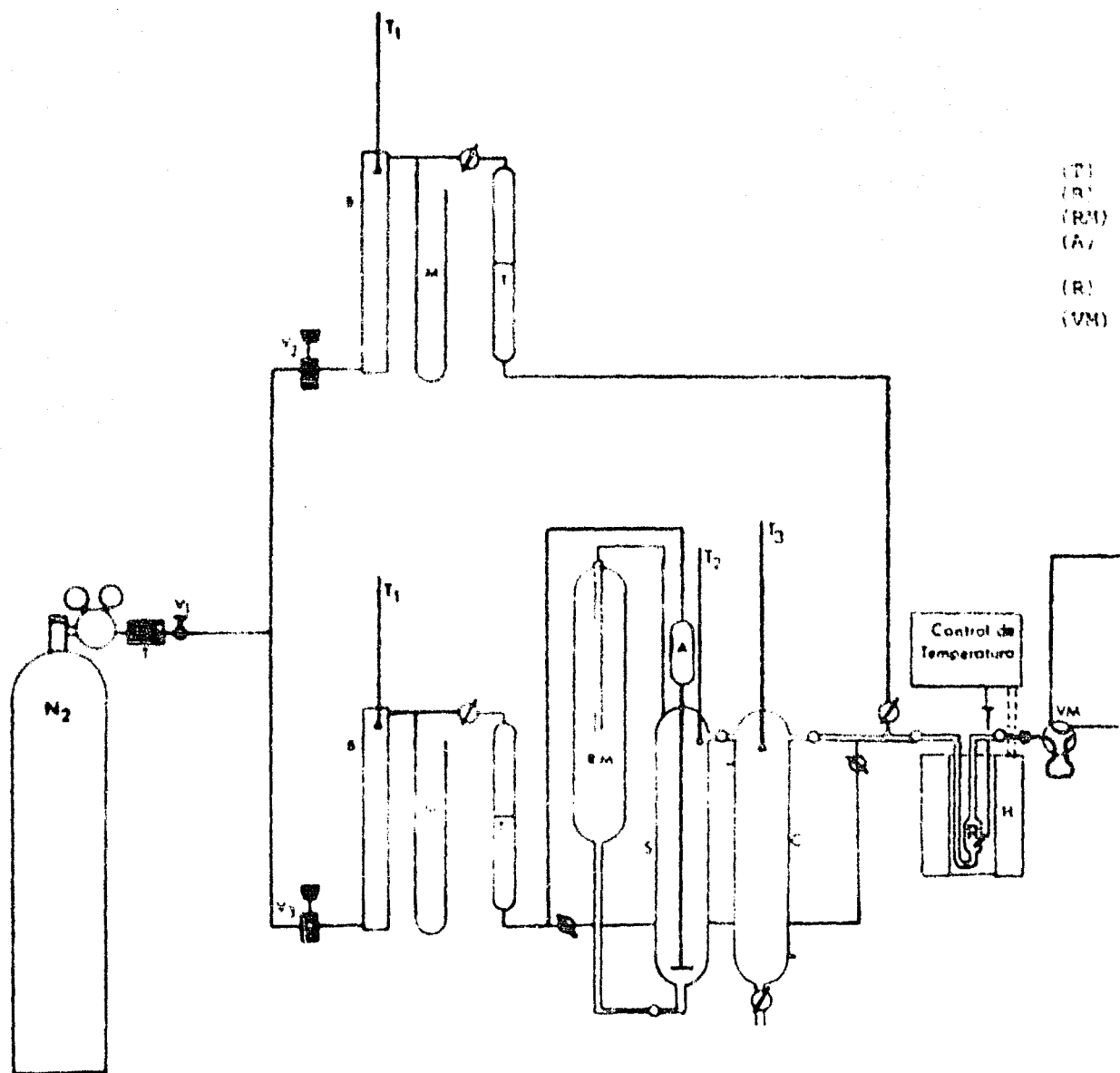


Figura II.7

Esquema completo del equipo empleado para las pruebas

(T) : trampas (V) : válvulas;
 (B) : medidores de burbuja;
 (RM) : recipiente de Mariotte;
 (A) : amortiguador; (S) : situ-
 rador; (C) : condensador
 (R) : reactor; (H) : horno;
 (VM) : válvula de precisión mues-
 treadora de gases.

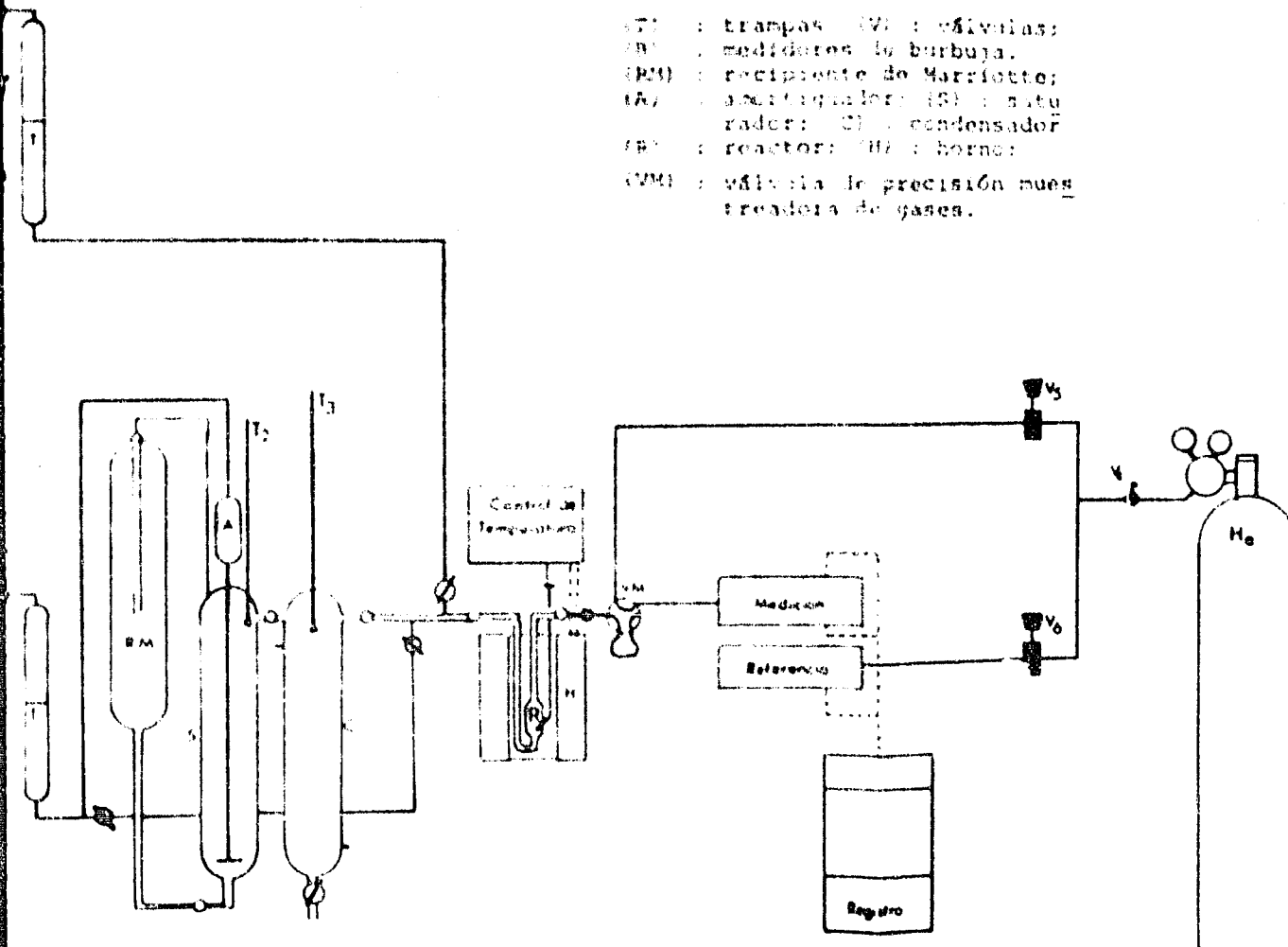


Figura II.7

completo del equipo empleado para las pruebas catalíticas.

II.3 Operación del aparato empleado en las pruebas catalíticas.

Para describir la operación de este equipo de una manera clara, la hemos dispuesto en forma de manual, discutiéndolo paso a paso, proporcionando además las observaciones que consideramos pertinentes.

Resumen de la secuencia general de operación:

- 1) Acondicionamiento del equipo.
 - A) Limpieza del material de vidrio.
 - B) Lubricación e instalación.
 - C) Servicios.
 - D) Detección de fugas.
 - E) Instalación del sistema de muestreo y análisis.
 - F) Cromatógrafo.
 - G) Detección de fugas.
 - H) Operaciones complementarias.
- 2) Preparación a una corrida.
 - A) Almacenamiento del reactivo.
 - B) El equipo auxiliar.
 - C) Operaciones previas.
 - D) Preparación del material catalítico.

3) Elaboración de una corrida.

- A) Introducción del reactivo.
- B) Inyección de los productos de reacción.
- C) Obtención de un cromatograma.
- D) Corridos en blanco.

4) Operaciones finales.

ACONDICIONAMIENTO DEL EQUIPO

Operación.	Instrucciones.	Observaciones.
Limpieza del material de vidrio.	Lavar perfectamente con agua y jabón todas las partes del equipo de vidrio, incluyendo llaves y juntas. Luego con mezcla crómica y enjuagar con agua destilada, acetona y secar en la estufa.	
Lubricación e instalación.	a) Todas las juntas y llaves de vidrio esmerilado, se lubrican con grasa para juntas de buena calidad como siliconas por ejemplo. b) El saturador S se enrolla con cinta de calentamiento. Se aísla con tela de fibra de vidrio y asbesto. Finalmente se envuelve con papel de aluminio. c) El condensador se aísla con tela de fibra de vidrio con cinta de asbesto y finalmente con espuma de poliéster.	La lubricación se efectúa untando cordones de grasa cada 90° sobre las juntas sacbo. - Después se ajustan con las - mordazas dispersando la grasa por toda la superficie. Finalmente se giran varias veces - en ambos sentidos, para que - las superficies queden asentadas. Procurar que la cinta de calentamiento quede uniformemente distribuida a lo largo del saturador y bien junta para - que no se desplace. Mientras se hace el aislamiento todos los conductos por - los que pudiera introducirse algún fragmento del material aislante. Al aislar cerca de las juntas dejar un espacio -

- d) Se conectan al saturador el recipiente Mariotte y el amortiguador, y se sujetan al marco de varillas por medio de pinzas. Se instalan los termómetros con sus adaptadores, colocando el de décimas de grado con el condensador.
- e) Todas las demás conexiones y tuberías se instalan en el marco de varillas de acuerdo a la disposición del esquema, (Fig. 1.7).

libre para la colocación de pinzas.

El conducto de salida del gas de arrastre que va a conectarse al saturador, queda aproximadamente atrás de este último.

No olvidar colocar pinzas en las conexiones esféricas y resortes en las juntas cónicas.

Servicios.

- a) Llenar de solución jabonosa el tubo de hule de los medidores de flujo. Colocar el mercurio en los manómetros hasta la mitad. Colocar el Silica gel con indicador y el hidróxido de potasio en la trampa.
- b) Conectar la chaqueta exterior del condensador con los ductos del baño termostático mediante mangueras de hule.
- c) Conectar las terminales de la cinta de calentamiento a los bornes de un reóstato.

El desecante de gas debe reemplazarse por otro regenerado, cada vez que cambie de color.

La tina del baño termostático se llena de agua hasta el nivel indicado en ella.

Detección de fugas.

- a) Una vez instalada esta sección, y para detectar fugas con tapones de hule se tapan los manómetros y la salida de el condensador, se admite por la válvula (V,) un pequeño flujo de N₂ - probando luego con agua jabonosa todas las conexiones, juntas y llaves, desde la salida del tanque de N₂ - comprimido hasta la llave - del condensador.

Comentario, las fugas se deben a una lubricación defectuosa. Ensayo a eliminarla limpiando la y lubricándola nuevamente.

Instalación del sistema de muestreo y análisis.

- a) Un tubo de 4,48 cm³ de capacidad de acero inoxidable, está conectado en la parte posterior de la válvula de precisión muestreadora de gases, el conjunto se fija en una placa en ángulo y se instala en la parte izquierda de la unidad analizadora.
- b) En un ducto de la válvula, se instala un tubo de acero inoxidable 1/4" D.E., conectándolo al canal izquierdo de la unidad analizadora.
- c) En otro ducto se conecta un tubo similar, que viene del controlador de flujo del He (gas de arrastre en el cro-

Desarmar antes la válvula, inspeccionarla y limpiarla cuidadosamente con acetona. Comprobar el buen estado de los anillos de teflón de los niples del tubo de val. de muestra. Comprobar que el rotor de teflón se desplace suavemente sobre la superficie del cuerpo de la válvula.

Los niples de los tubos que se introducen en los orificios - roscados de la válvula se cubren con cinta de teflón.

matógrafo)

- d) Al otro ducto se conecta una pieza de tubo de acero y se le adapta una manguera de caucho que desemboca en un recipiente.
- e) Por el otro ducto se conecta otro tubo de 1/4" acero inoxidable y en su extremo opuesto se prepara una unión vidrio-metal mediante uniones Swagelok de acero inoxidable y ferrules de teflón. En esta conexión se introduce un tubo de vidrio de 1/4" B.I. que tiene sellada una unión cónica hacia para la salida del reactor.

Cromatógrafo.

- a) Una columna de 1' 8" B.I., de dos metros de longitud empacada con Reoplex sobre Chromosorb, se conecta en los nipples dispuestos para este fin en el canal izquierdo en la parte inferior de la unidad analizadora.
- b) En el canal derecho se coloca otra columna de igual diámetro y de la misma longitud pudiendo estar también empacada.

los doblados y adaptaciones que requieran los tubos de acero para quedar adecuadamente dispuestos. Se hacen antes de instalarlos para no lastimar las risas.

Si bien esta conexión debe apretarse firmemente, es necesario tener cuidado de no romper el tubo de vidrio.

Comprobar el buen estado de las conexiones a fin de que ajusten bien con las columnas. Si no es así, reemplácese; cuando ésto no sea posible, pueden sellarse con estaño después de montadas.

c) Los séptums de los bloques de inyección, colocados en la parte anterior de la unidad analizadora se inspeccionan y se reemplazan si están dañados. Las tapas se ajustan suavemente de manera que aquellos no queden deformados.

d) La unidad analizadora se conecta con el módulo electrónico por medio de sus enchufes especiales, y éste último con el registrador gráfico.

e) Un cilindro de He extra puro grado "A", proporciona el gas de arrastre y el de referencia en el cromatógrafo. El flujo de He se controla con válvulas micrométricas (V_1 y V_2) para ambos, el conducto del gas de referencia se conecta en el canal derecho en la parte posterior de la unidad analizadora.

f) Conectar las terminales de la resistencia del horno cromatográfico a un reóstato, -

La fuga más ligera puede afectar grandemente los resultados analíticos.

Los tres bornes del registrador se conectan por medio de un alambre de 3 conductores unido a un adaptador miniatura, el cual se aloja en el enchufe posterior del módulo electrónico.

Comprobar la tinta de la pluma del registrador y verificar que el rollo de carta sea suficiente para el análisis que se desea efectuar.

Colocar en el regulador del tanque una presión de salida de $2,5 \text{ Kg/cm}^2$, y por medio de las válvulas micrométricas (una por canal), regular el flujo de He a 30 ml/min. , auxiliándose con un medidor de burbuja conectado con las salidas de gas del detector.

Se recomienda no encender el horno ni el detector cuando no esté pasando algún gas inerte

en el cual se encuentra seleccionado un porcentaje de voltaje que mantendrá una temperatura constante = 100 grados centígrados.

por las columnas, pues podrían dañarse los filamentos.

Detección de fugas.

a) Esta sección es crítica, pudiendo presentar fugas en muchos lugares. Se introducen de 150-200 ml/min. de N₂ O₂ He por la válvula muestreadora a la unidad analizadora y se prueban con gasón todas las posibles partes de fuga; como las conexiones, la unión vidrio-metal, los séptums, el rotor de teflón, etc., se repite la operación introduciendo ahora la corriente del gas por otro ducto de la válvula muestreadora.

Para la detección de fugas no debe usarse aire comprimido, pues perjudicaría los filamentos del detector.

Operaciones complementarias.

a) Todos los ductos y conexiones desde la salida del reactor hasta la entrada al detector de la unidad analizadora se arrollan con cinta de calentamiento y se aíslan con asbesto. El voltaje suministrado a esta cinta está regulado por el mismo reóstato que calienta al saturador.

De esta manera se obtiene en la línea una T que es la misma del saturador que en nuestro caso es de 60°C.

PREPARACION A UNA CORRIDA

Operación.

Instrucciones.

Observaciones.

Almacenamiento del reactivo.

- a) El alcohol isopropílico que ha estado en contacto con malla molecular de 5 Å durante varios días, se introduce al recipiente de Mariotte hasta que su nivel en el saturador queda a unos 5 cm. de la parte superior del mismo.
- b) Tapar la salida del condensador y admitir N_2 en el saturador hasta que salga una burbuja por el tubo del recipiente Mariotte. Éste se tapa y se cierra el N_2 con la válvula (V.). (Fig. II.4).

Efectuarlo lentamente para evitar proyección del reactivo. Cerrar la válvula de N_2 inmediatamente después de tapar el recipiente de Mariotte.

Equipo auxiliar.

- a) Un interruptor automático de tiempo nos ayuda a operar la instalación, haciendo funcionar desde varias horas antes: el ventilador, la resistencia del horno, los calentadores de las cámaras inyectoras del cromatógrafo y el calentamiento de todas las conexiones y tuberías.

El relé del interruptor automático se coloca para que haga funcionar todos los accesorios unas 6 horas antes de empezar la corrida. Durante este tiempo una pequeña corriente de N_2 está pasando por los filamentos del detector, al cual no se le está suministrando corriente eléctrica.

Operaciones previas.

- a) La corriente de N_2 que pasa durante la noche por las columnas del cromatógrafo, se cambia por la de He (30 ml/min.) y se verifica que efectivamente está fluyendo
- b) Se enciende el interruptor maestro del cromatógrafo y se coloca en la posición 5 el botón de suministro de corriente al detector.
- c) Se hace funcionar el baño termostático del condensador y se coloca la T deseada por medio del tornillo del regulador del baño (45.0°C) en nuestro caso. Se enciende el graficador y su control de velocidad - de carta se coloca en la posición de Stand by.

Es muy importante comprobar el paso del He alrededor de los filamentos cuando se los está suministrando corriente, ya que de no ser así en unos minutos se dañarían definitivamente.

La T del condensador se lee en el termómetro de décimas de grado (T_1).

Preparación del material catalítico.

- a) En balanza analítica se pesa el reactor vacío, se introduce una cierta cantidad de MgO y se obtiene su peso por diferencia.
- b) El reactor se conecta a la extensión que sale del condensador y a la junta de la entrada a la sección de - - muestreo. Colocar el termopar de Fe Constantan en - termopozo.

El reactor debe estar limpio y seco.

Lubricar las juntas y sujetarlas con pinzas.
El termopar debe quedar bien sujeto.

el subir el horno hasta cubrir el reactor, haciendo que la expansión de éste quede a la mitad de la altura del devanado. Conectar las terminales del horno con el regulador y colocar en el cuadro la T. deseada.

En términos generales, el horno del reactor alcanza su T. de operación al mismo tiempo que el baño termostático.

ELABORACION DE UNA CORRIJA

Instrucción.

Operación.

Observaciones.

Introducción de reactivo.

a) Una vez que el catalizador ha alcanzado su T. de operación, se pasa N_2 saturado con isopropanol, admitiendo N_2 en el saturador con la válvula micrométrica (V₁), cuyo flujo, presión y temperatura pueden determinarse.

Se sugiere que para empezar se usen los mayores flujos posibles de N_2 . Es necesario esperar un cierto tiempo (10-40 min.), para que toda la línea se sature de la mezcla.

Inyección de los productos de reacción al cromatógrafo.

a) La válvula de precisión - muestreadora de gases (VM), está colocada primero en la posición de llenado del tubo de volumen de muestra, y los productos circulan por él.

Esperar cuando menos 1 hora antes de hacer la primera inyección y unos 15 min. entre cada una de las siguientes.

b) Pasar a la otra posición de la válvula, permitiendo así que el gas He arrastre la mezcla atrapada en el tubo de volumen de muestra y la lleve al detector.

Obtención de un cromatograma.

- a) Se coloca el cero eléctrico en el registrador, haciendo corto circuito en sus polos y ajustando la plúmilla con el vernier del aparato.
- b) Se hace avanzar la carta a una velocidad lenta y se ajusta a cero la plúmilla, pero ahora con los botones de control grueso y fino en el módulo electrónico.
(cero mecánico).
- c) Para el pico de N₂ se usa una atenuación de 128 x y una velocidad de carta de 20 seg/pulg.
- d) Para la acetona y el isopropanol, la velocidad de carta de 1 min/pulg. atenuaciones de 1-4x para la acetona y de 4-16x para el isopropanol.

El movimiento del botón selector de la válvula debe hacerse suavemente y de una sola vez. En este momento se oprime el botón de comprobación de filamentos en el módulo N. para que produzca una línea recta en el registrador que indica el principio de un análisis.

Después de cada cambio en la atenuación es necesario colocar nuevamente la plúmilla en el cero de la carta, con los controles del módulo electrónico. Deben obtenerse un buen número de cromatogramas para cada flujo de N₂ a fin de obtener resultados representativos.

- c. Este procedimiento de elaboración de una corrida se le pite ahora con un flujo más pequeño de N_2 y así sucesivamente hasta tener en el medidor de burbujas tiempos de residencia de aproximadamente 101 segundos.

Corridos en blanco.

- a) Se procede de la manera como indican los dos incisos anteriores, pero no se coloca catalizador. El cromatograma así obtenido, nos va a auxiliar en la estimación de conversiones.

Estos corridos en blanco deben hacerse antes de cada una de las corridas con catalizador. Hemos estimado necesario hacer una prueba en blanco para cada uno de los δ idos y para cada una de las T de reacción.

OPERACIONES FINALES

- a) Colocar en cero el botón de suministro de corriente a los filamentos; desconectar el interruptor maestro del cromatógrafo, el interruptor automático, el controlador de T y el baño termométrico.
- b) Cerrar la válvula (V_1), (Figura II.4) que suministra N_2 al saturador, drenar el isopropanol del condensador cambiar la corriente de He al cromatógrafo por una de

N.:, cerrar el tanque de He.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

III.1 Principales condiciones operacionales.

Durante el transcurso de nuestras experiencias hemos observado las siguientes condiciones:

Presión de operación (Pt) : 588,4 mm. Hg

Composición de la alimentación:

N₂ saturado con iso-pr-OH a
45,0°C.

Masa de catalizador: 0,2 a 0,6 gramos.

Catalizadores empleados: MM-800 y AA-500

Temperaturas de reacción: 300, 325 y 350°C.

Esto quiere decir que vamos a probar dos catalizadores a tres temperaturas diferentes.

Un tipo de prueba que puede ser adecuada para nuestras condiciones, es la que nos lleva a elaborar curvas de la conversión (X), contra el tiempo de contacto (W/F).

Definamos la conversión como:

$$X = (n_{OH}^e - n_{OH}^s) / n_{OH}^e$$

donde:

X : conversión en tanto por uno.

n_{OH}^e : número de moles de isopropanol a la entrada del reactor.

n_{OH}^s : número de moles de isopropanol a la salida del reactor.

además:

W : peso del catalizador en gramos.

F : gasto de Iso-pr-OH a la entrada en g/mol/seg.

La conversión (X), es la cantidad a determinar en un análisis a la salida del reactor; el peso del catalizador (W) es una cantidad conocida y el gasto de Isopropanol (F) puede evaluarse según las consideraciones que presentaremos más adelante.

III.1.a) Evaluación de la velocidad de alimentación de isopropanol.

Como ya hemos referido antes, tenemos un sistema de saturador-condensador para manejar el Iso-pr-OH. Germain et al.¹, operando con este mismo sistema, reportan que se obtiene una presión de vapor constante del líquido que contiene el saturador; a su vez, E. Romero y Paul Orfila² en pruebas hechas en el Instituto Mexicano del Petróleo, operando también con este sistema y a condiciones similares a las nuestras, demostraron que esta presión de vapor del líquido a la temperatura del condensador es igual a su presión parcial en la mezcla Iso-pr-OH-gas de arrastre. Esto es:

$$p^* = \bar{p} \quad 1$$

donde:

p^* : presión de vapor del Iso-pr-OH a la temperatura del condensador.

$\bar{p}$: presión parcial del isopropanol en la mezcla.

Ahora bien, como:

$$\bar{p} = P_t \cdot x \quad 2$$

donde:

P_t : presión total

x : fracción mol.

entonces:

$$x = \tilde{p} / P_t = p^* / P_t$$

3

Análogamente:

$$x = f_{alc} / (f_{alc} + f_{N_2})$$

4

donde:

f_{alc} : flujo de isopropanol en ml/seg.

f_{N_2} : flujo de nitrógeno en ml/seg.

luego:

$$f_{alc} = f_{N_2} / ((1/x) - 1)$$

5

substituyendo 3 en 5:

$$f_{alc} = f_{N_2} / ((P_t/p^*) - 1)$$

Transformando a condiciones normales de temperatura y presión:

$$f_{N_2} = 0,3594 (f_{N_2}) (P_t/T + t) \\ \text{STP}$$

donde:

t: temperatura de la experiencia en °C

T: 273,15°K



QUÍMICA

Substituyendo T en 6:

$$F_{alc} = (0,3594 (F_{H_2}) (P_t/T + t)) / ((P_t/p^0) - 1) \quad 8$$

STP

expresándolo en moles por segundo:

$$F_{alc} = (160,374 \cdot 10^{-3} (F_{H_2}) (P_t/T + t)) / ((P_t/p^0) - 1) \quad 9$$

Ecuación que nos permite calcular el número de moles de Iso-pr-OH que entran al reactor en la unidad de tiempo. Los valores de p^0 para diferentes temperaturas pueden obtenerse de la Fig. III.1'.

Hasta aquí, sólo nos queda por determinar la conversión (X), la cual podemos llevar a cabo por los resultados - del análisis, tal como describiremos a continuación.

III.2 Estimación de las conversiones presentadas en la reacción.

En principio, contamos para el análisis con un cromatógrafo de gases, de conductividad térmica, que puede detectar toda clase de compuestos. Ahora bien, durante los análisis de -

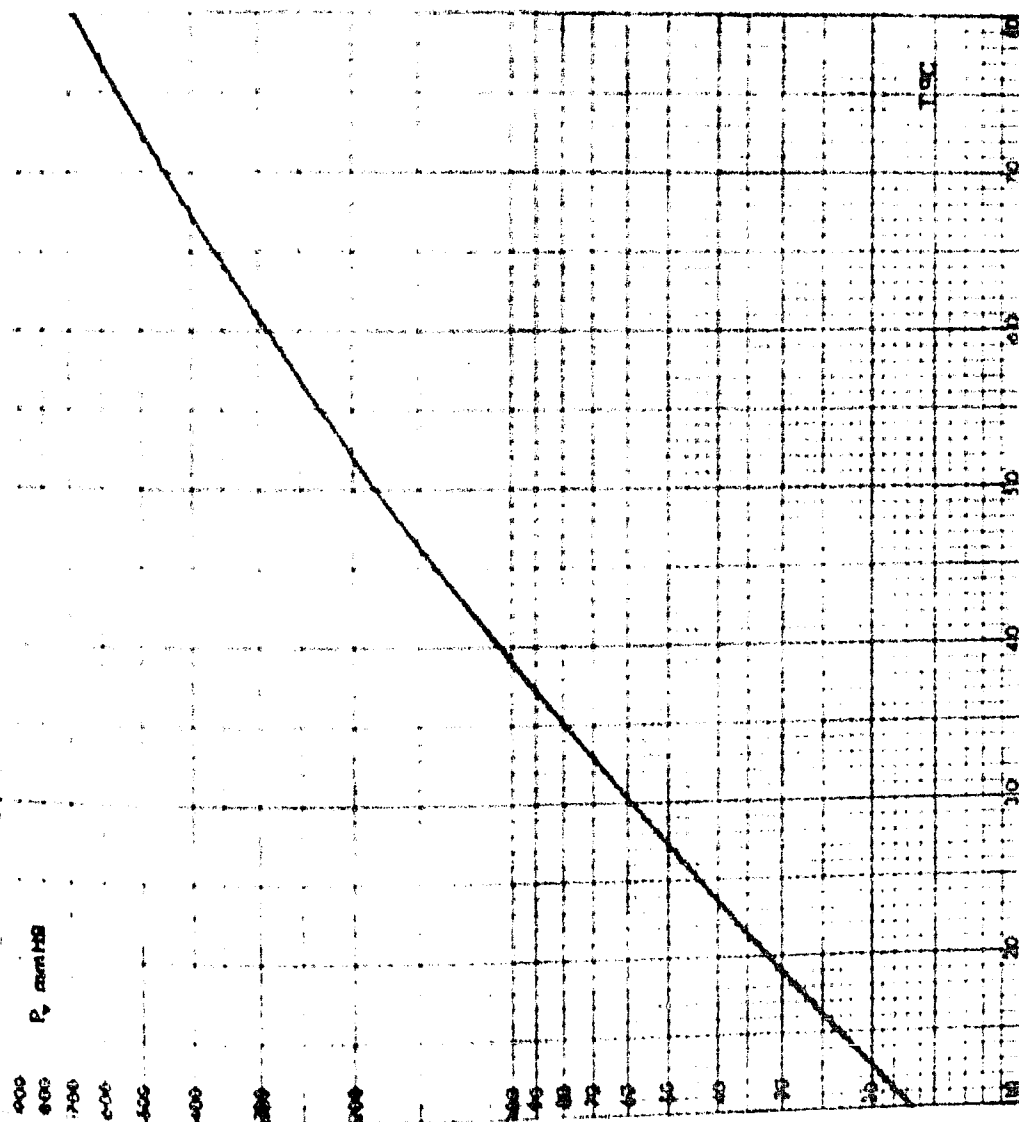


Figura III.1
Variación de la presión de vapor de iso-
pr-OH con la temperatura.

los productos de reacción hemos observado lo siguiente:

- En el registrador se obtienen tres picos que se han identificado como nitrógeno, acetona e isopropanol. Únicamente. Esto indica que el catalizador preparado por nosotros no tiene actividad deshidratante sobre el isopropanol, pues no se observaron los picos correspondientes al agua o al propeno que serían los productos de deshidratación; esto es importante de hacer notar, ya que en todos los trabajos reportados para la descomposición de alcoholes sobre MgO activo se han reportado siempre dos reacciones paralelas: la deshidratación y la deshidrogenación. Nosotros atribuimos este comportamiento exclusivamente a deshidrogenante a un envenenamiento con sodio de los centros ácidos responsables de la deshidratación (este sodio quizá no fue eliminado completamente cuando se preparó el hidróxido).

Hecha esta consideración, pasemos a evaluar las cantidades evolucionadas. Generalmente, esto se hace por calibraciones del cromatógrafo, es decir, inyectándole cantidades conocidas de cada uno de los componentes de la mezcla de productos, esto genera un pico en el registrador y el área bajo estos picos es proporcional a la cantidad inyectada; de esta manera se elabora una gráfica de la cantidad inyectada contra el área bajo el pico. Evidentemente, esto es válido sólo cuando a varias inyecciones de una misma cantidad inyectada, el área de los picos obtenidos es constante para cada una de ellas.

los productos de reacción hemos observado lo siguiente:

- En el registrador se obtienen tres picos que se han identificado como nitrógeno, acetona e isopropanol, únicamente. Esto indica que el catalizador preparado por nosotros no tiene actividad deshidratante sobre el isopropanol, pues no se observaron los picos correspondientes al agua o al propeno que serían los productos de deshidratación: esto es importante de hacer notar, ya que en todos los trabajos reportados para la descomposición de alcoholes sobre MgO activo se han reportado siempre dos reacciones paralelas: la deshidratación y la deshidrogenación. Nosotros atribuimos este comportamiento exclusivamente - deshidrogenante a un envenenamiento con sodio de los centros ácidos responsables de la deshidratación (este sodio quizá no fue eliminado completamente cuando se preparó el hidróxido).

Hecha esta consideración, pasemos a evaluar las cantidades evolucionadas. Generalmente, esto se hace por calibraciones del cromatógrafo, es decir, inyectándole cantidades conocidas de cada uno de los componentes de la mezcla de productos. Esto genera un pico en el registrador y el área bajo estos picos es proporcional a la cantidad inyectada: de esta manera se elabora una gráfica de la cantidad inyectada contra el área bajo el pico. Evidentemente, esto es válido sólo cuando a varias inyecciones de una misma cantidad inyectada, el área de los picos obtenidos es constante para cada una de ellas.

Esta constancia en el Área bajo los picos, inyectando una misma cantidad de compuesto no fue alcanzada razonablemente por lo que hemos recurrido a un artificio: se sabe que para un detector de conductividad térmica, el Área bajo los picos obtenidos en un cromatograma es proporcional al número de moles del compuesto que pasa por el detector, ésto es:

$$n_i = k_i A \quad 12$$

donde:

n_i = número de moles del compuesto

A = Área bajo el pico

k_i = constante de proporcionalidad

(función del compuesto, del gas de referencia y del tipo del detector).

Ahora bien, si los análisis en blanco (sin catalizador en el reactor) representan las condiciones a la entrada del reactor, sean:

AN_2^0 = Área bajo el pico de nitrógeno a la entrada del reactor.

AN_2^3 = Área bajo el pico de nitrógeno a la salida del reactor.

A_{alc}^0 = Área bajo el pico de Iso-pr-OH a la entrada del reactor.

A_{alc}^s = área bajo el pico de Iso-pr-OH a la salida del reactor.

$n_{OH}^e, n_{N_2}^e$ = número de moles a la entrada del reactor.

$n_{OH}^s, n_{N_2}^s$ = número de moles a la salida del reactor.

De la ecuación 12, obteniendo las correspondientes para iso-propanol y nitrógeno, y dividiéndolas:

$$\left(\frac{k_1 A_{alc}^e}{k_2 A_{N_2}^e} \right) \quad \text{en el cromatógrafo} \quad = \quad \left(\frac{n_{OH}^e}{n_{N_2}^e} \right) \quad \text{en el sistema} \quad 13$$

de igual manera:

$$\left(\frac{k_1 A_{alc}^s}{k_2 A_{N_2}^s} \right) \quad \text{en el cromatógrafo} \quad = \quad \left(\frac{n_{OH}^s}{n_{N_2}^s} \right) \quad \text{en el sistema} \quad 14$$

Como el nitrógeno es inerte, su número de moles permanece constante:

$$(n_{N_2}^s) \text{ en el sistema} = (n_{N_2}^e) \text{ en el sistema} \quad 15$$

dividiendo 14 entre 13 y substituyendo 15:

$$\left(\frac{k_1 A_{alc}^s}{k_1 A_{alc}^v} \right) = \left(\frac{n_{OH}^s}{n_{N_2}^s} \right) = \left(\frac{n_{OH}^s}{n_{OH}^v} \right) \quad 16$$

en el cromatógrafo en el sistema en el sistema

las constantes de proporcionalidad se eliminan.

Si hemos definido a la conversión como:

$$X = \frac{n_{OH}^s - n_{OH}^v}{n_{OH}^v} \quad 17$$

substituyendo 16 en 17:

$$X = 1 - (A_{alc}^s / A_{N_2}^s) / (A_{alc}^v / A_{N_2}^v) \quad 18$$

esta ecuación nos permite calcular la conversión conociendo: el área bajo los picos de los análisis en blanco (condiciones a la entrada del reactor), y las correspondientes a los picos de los análisis con catalizador (condiciones a la salida).

III.1 Curvas experimentales.

Las tablas y gráficas que se presentan a continuación, son resultados directos de las experiencias, de la evaluación del tiempo de contacto (W/F) gramos de catalizador/flujo molar de isopropanol, y de la aplicación de la ecuación II.17. La presión de operación fue de 588.4 ± 0.2 mm. de Hg. para todas las experiencias.

III.1.1 Curva 1 por 800 a 100°C.

Representa los resultados obtenidos en las pruebas para el óxido de manganeso preparado a 800°C, cuando la temperatura de reacción es de $100 \pm 1^\circ\text{C}$.

Conversión X	W de contacto $W/F \times 10^{-1}$
$\frac{n_{OH}^0 - n_{OH}^a}{n_{OH}^0}$	$\frac{g \text{ cat. seg}}{gmol_{OH}}$
0,061	28,73
0,112	60,49
0,186	150,8
0,221	187,1
0,231	211,8
0,232	22,14

Donde :

n_{OH}^e : número de moles de iso pr-OH a la entrada.

n_{OH}^s : número de moles de isopropanol a la salida.

q_{cat} : gramos de catalizador.

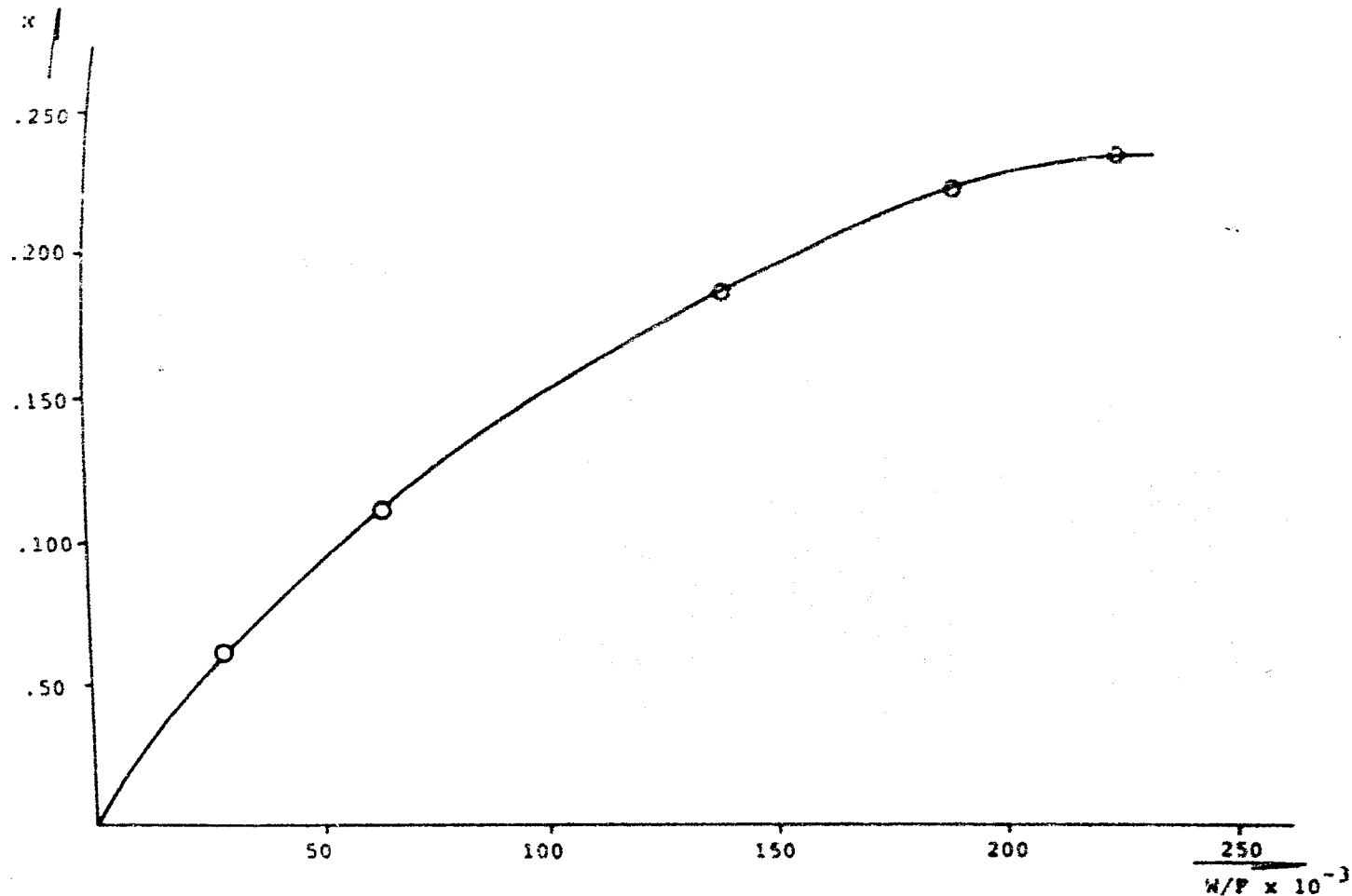


Figura III.2

Gráfica de conversión contra tiempo de contacto para el catalizador MM-800 a una temperatura de reacción de 300°C.

III.1.4) Curva 2. 70% 500 a 125°C.

Representa los resultados obtenidos en las pruebas del óxido de niquelito preparado a 500°C, a una temperatura de reacción de 125°C ± 1°C.

Conversión	t de contacto
x	$M/P \times 10^{-3}$
$\frac{n_{OH}^e - n_{OH}^s}{n_{OH}^s}$	$\frac{q \text{ cat. seg.}}{q_{mol_{OH}}}$
0,071	28,17
0,144	70,12
0,192	131,3
0,230	181,21
0,252	231,17

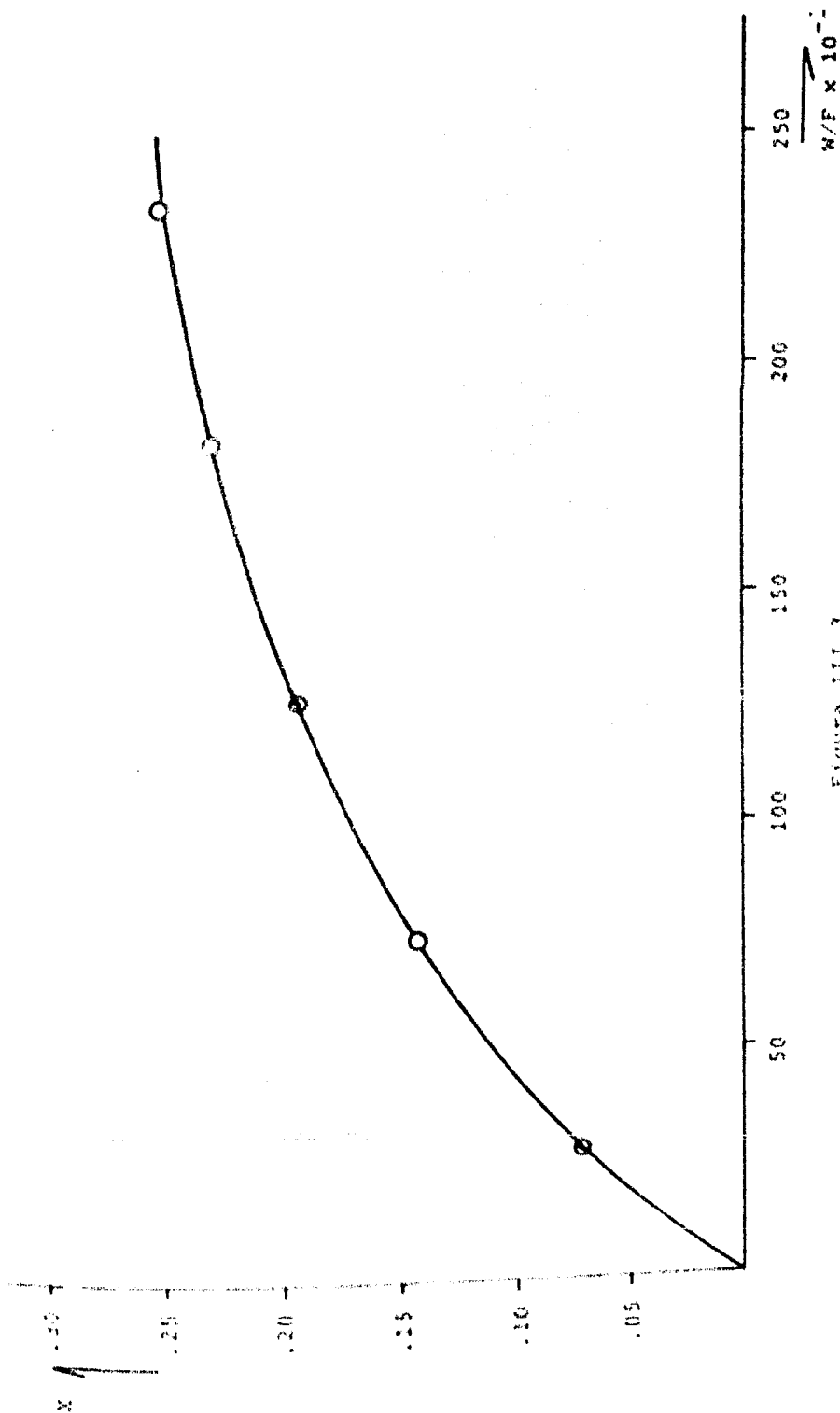


Figura III.3

Gráfica de conversión contra tiempo de contacto para el catalizador MM-900 a una temperatura de reacción 325°C.

III.3.c) Curva 3. MM-800 a 350°C.

Representa los resultados de las pruebas hechas al óxido de magnesio preparado a 800 C, cuando la temperatura de reacción es de 350 $\pm$ 1°C.

Conversión	t de contacto
X	W/F x 10 ⁻³
$\frac{n_{OH}^e - n_{OH}^s}{n_{OH}^e}$	$\frac{q_{cat.} \text{ seg.}}{gmol_{OH}}$
0,163	51,51
0,262	121,50
0,341	203,68
0,418	334,22
0,433	482,63

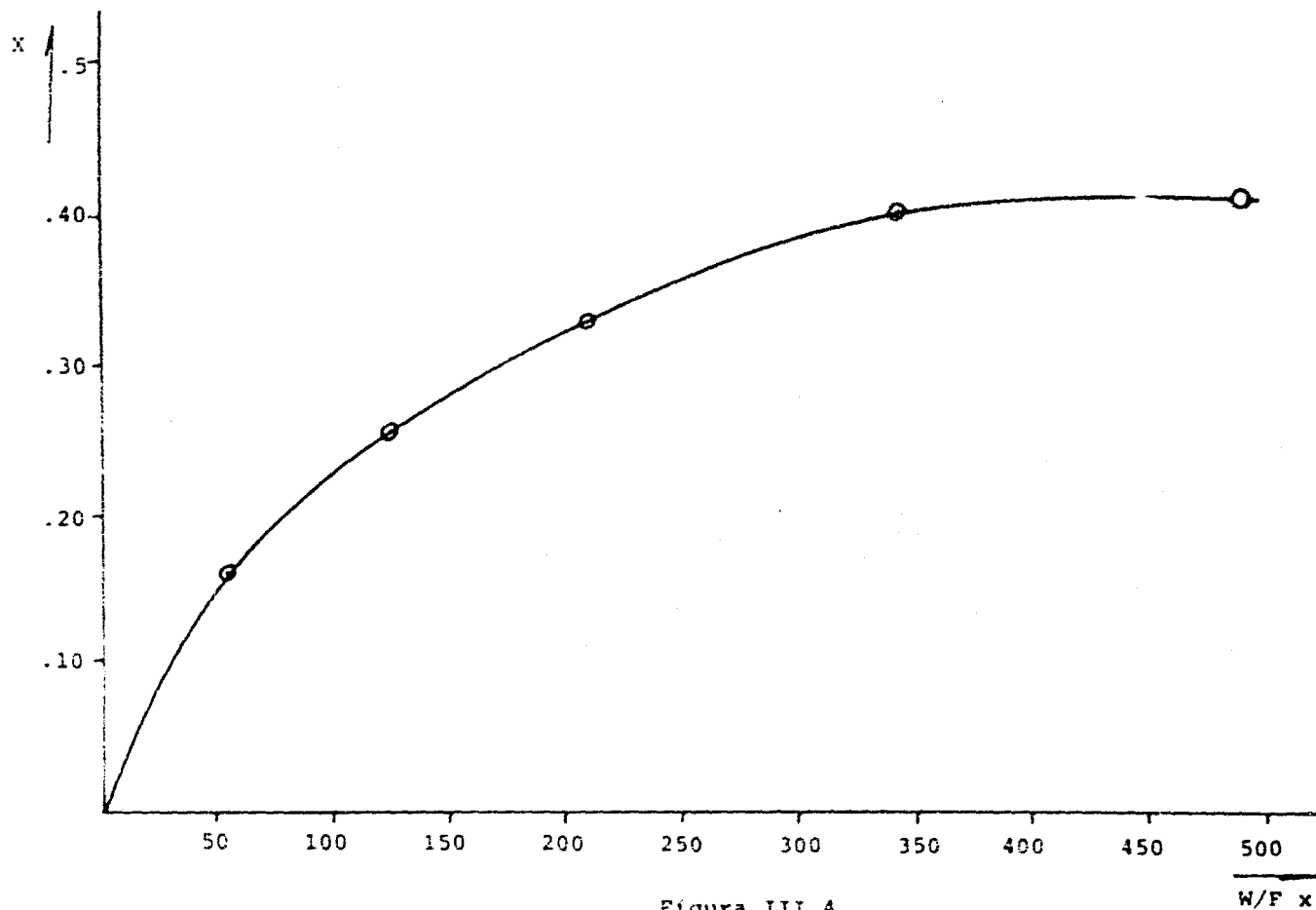


Figura III.4
Gráfica de conversión contra tiempo de contacto para el catalizador
MM-800 probado a 350°C.

111.3.d) Curva 4. AA-500 a 300°C.

Representa los datos obtenidos en las pruebas para el óxido de magnesio preparado a 500°C, cuando la reacción se lleva a cabo a $300 \pm 1^\circ\text{C}$.

Conversión	t de contacto
x	$W/F \times 10^{-3}$
$\frac{n_{\text{OH}}^{\text{e}} - n_{\text{OH}}^{\text{p}}}{n_{\text{OH}}^{\text{e}}}$	$\frac{q \text{ cat. seg.}}{\text{mmol OH}}$
0,081	49,67
0,200	186,58
0,213	217,68
0,250	307,49
0,260	349,07
0,264	355,07
0,293	511,37

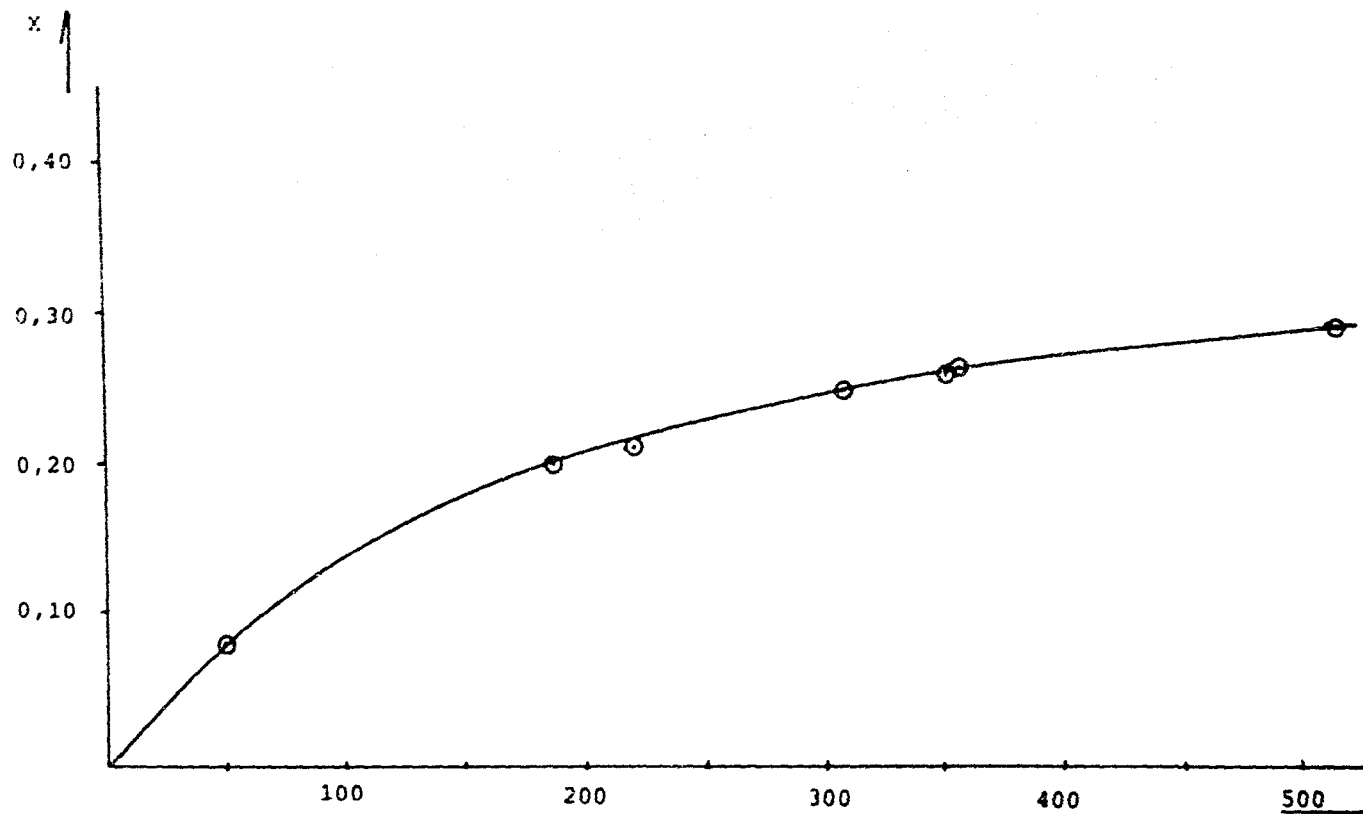


Figura III.5

Gráfica de conversión contra tiempo de contacto para el catali
zador AA-500 probado a 300°C.

III.3.e) Curva 5. AA-500 A 325°C.

Representa los resultados obtenidos cuando la temperatura de preparación del óxido de magnesio es de 500°C y la temperatura de reacción es de $300 \pm 1^\circ\text{C}$.

Conversión	Q de contacto
X	$W/F \times 10^{-3}$
$\frac{n_{OH}^e - n_{OH}^s}{n_{OH}^e}$	$\frac{g \text{ cat. seg.}}{gmol_{OH}}$
0,103	38,43
0,197	106,96
0,239	182,02
0,296	301,40
0,325	373,2
0,333	481,63

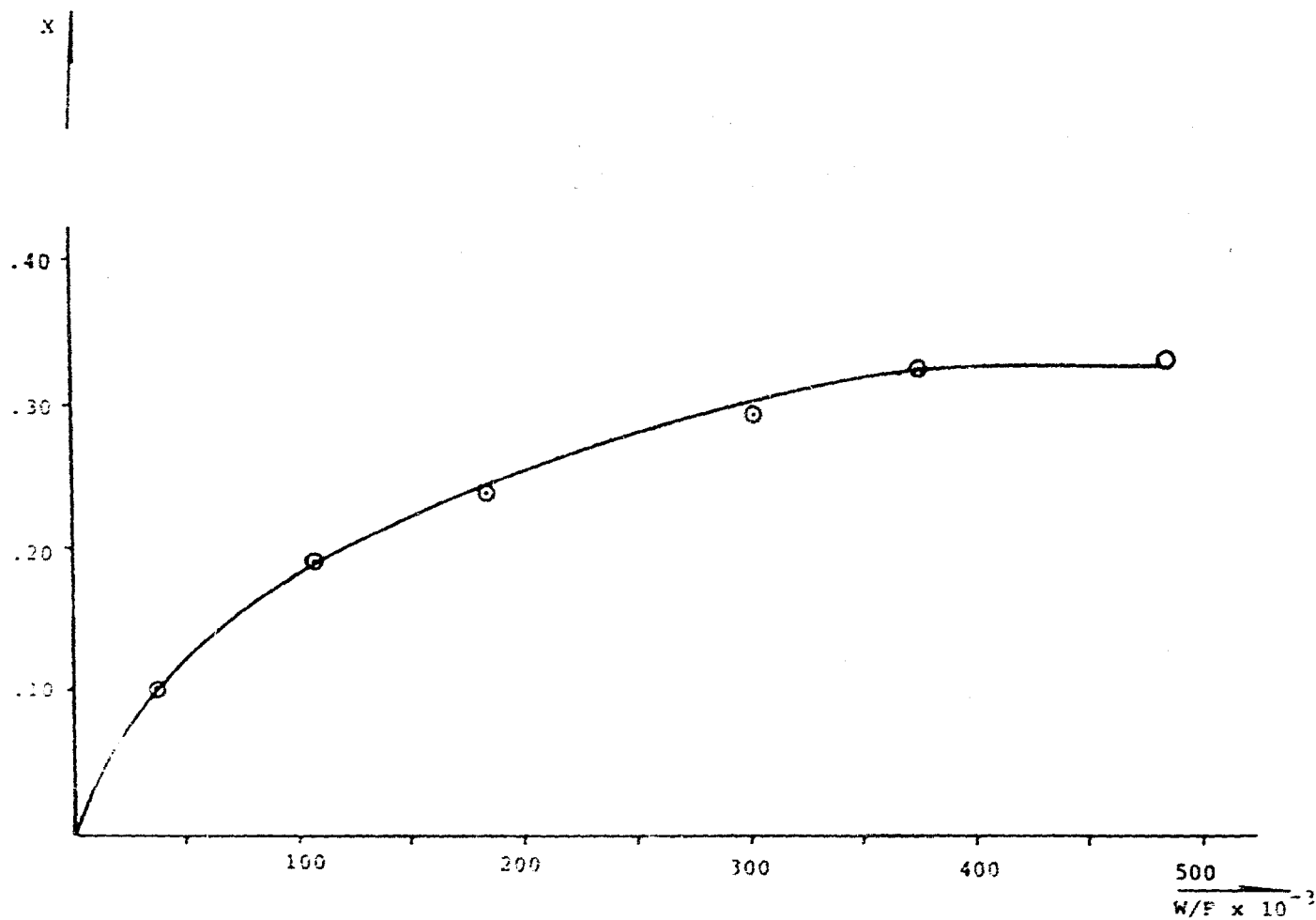


Figura III.6

Gráfica de la conversión contra tiempo de contacto para el catalizador AA-500 probado a una temperatura de reacción de 325°C.

III.3.1) Curva 6. AA-500 a 350°C.

Representa los resultados de las pruebas efectuadas sobre el óxido de magnesio preparado a 500°C cuando la reacción se ha llevado a cabo a una temperatura de $350 \pm 1^\circ\text{C}$.

Conversión x $\frac{n_{\text{OH}}^c - n_{\text{OH}}^b}{n_{\text{OH}}^c}$	de contacto $W/F \times 10^{-3}$ g cat. seg. cmol _{OH}
0,278	39,70
0,452	86,00
0,500	104,12
0,550	123,17
0,615	158,21
0,661	192,3
0,680	216,11
0,690	230,19
0,705	266,03

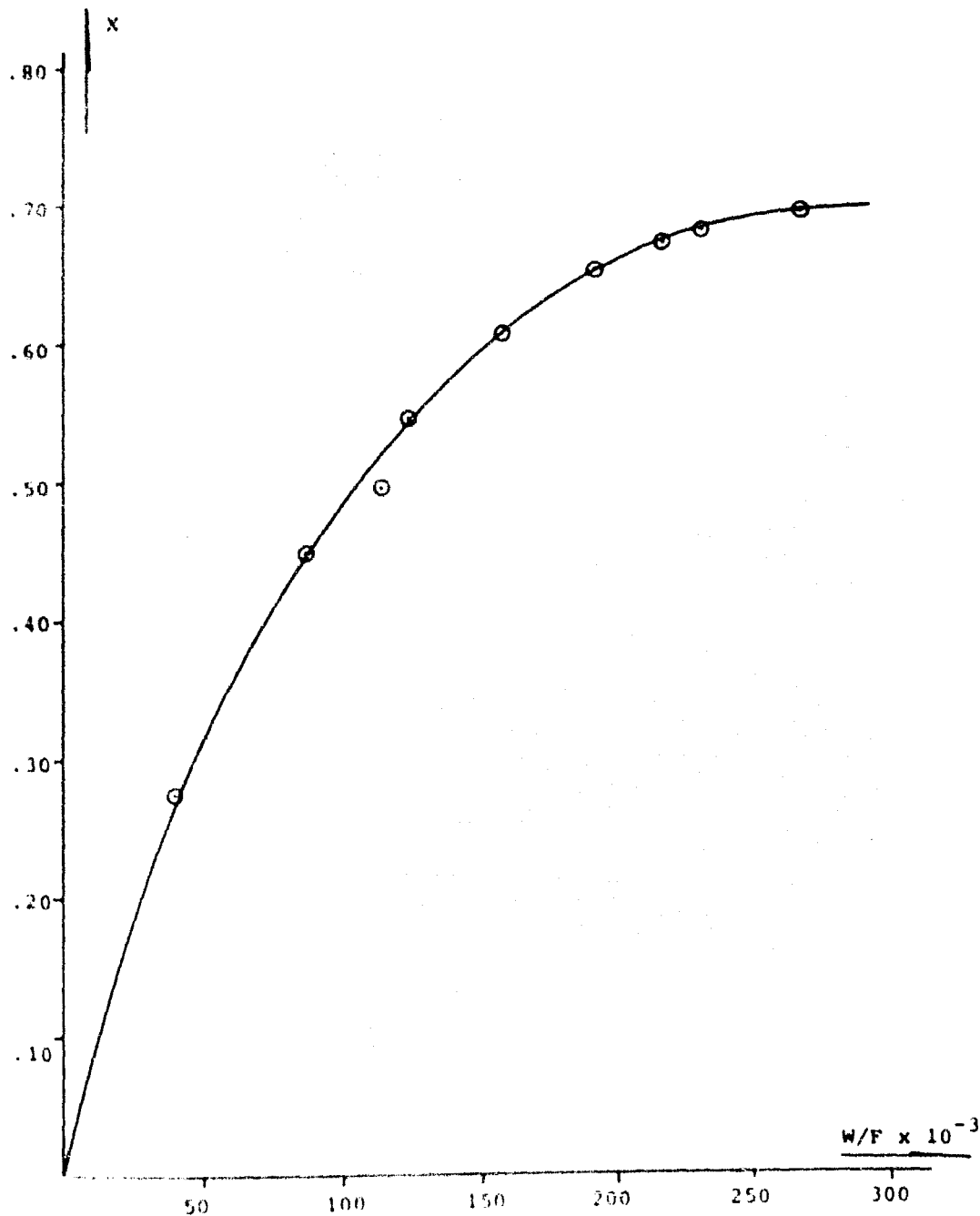


Figura III.7

Gráfica de la conversión contra tiempo de contacto, para el catalizador AA-500 probado a una temperatura de reacción de 350°C.

CAPITULO IV

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IV

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.1 Evaluación de la presión parcial de isopropanol a la salida del reactor.

Sabemos que la conversión está dada por:

$$X = (n_{OH}^e - n_{OH}^s) / n_{OH}^e \quad 1$$

A su vez, la fracción mol de iso-pr-OH a la entrada:

$$x = n_{OH}^e / (n_{OH}^e + n_{N_2}) \quad 2$$

donde:

n_{OH}^e = número de moles de iso-pr-OH a la entrada

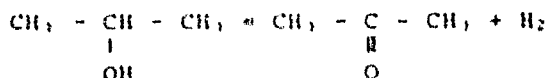
n_{OH}^s = número de moles de iso-pr-OH a la salida

n_{N_2} = número de moles de nitrógeno (gas vector)

de la ecuación 1. El número de moles de I-P-OH a la salida del reactor:

$$n_{OH}^n = n_{OH}^e (1 - X) \quad 3$$

como en la reacción se producen una mol de acetona y una de hidrógeno por cada una de isopropanol



Entonces, el número total de moles:

$$N = n_{N_2} + n_{OH}^e + n_{OH}^e X \quad 4$$

Sabemos que:

$$p = xPt \quad 4-1$$

donde:

x = fracción mol

Pt = presión total de operación

Así, la presión parcial de iso-pr-OH a la entrada:

$$P_{OH}^* = P_t n_{OH}^g / (n_{OH}^g + n_{N_2}) \quad 5$$

Análogamente, la presión parcial de iso-pr-OH a la salida - del reactor:

$$P_{OH} = P_t n_{OH}^g / (n_{OH}^g + n_{N_2} + n_{OH}^g X) \quad 6$$

Substituyendo 5 en 6:

$$P_{OH} = P_t n_{OH}^g (1-X) / (n_{OH}^g + n_{N_2} + n_{OH}^g X) \quad 7$$

Substituyendo 5 en 7:

$$P_{OH} = P_t n_{OH}^g (1-X) / ((P_t n_{OH}^g) / P_{OH}^* + n_{OH}^g X) \quad 8$$

que puede escribirse:

$$P_{OH} = \frac{P_t (1-X)}{\frac{P_t}{P_{OH}^*} + X} \quad 9$$

ecuación que nos permite calcular la presión parcial del - isopropanol que no ha reaccionado, cuando conocemos la conversión.

Análogamente, podemos calcular la p parcial de acetona - producida:

Sabemos que:

$$n_{OH}^g = n_{OH}^e (1-X) \quad 3$$

a su vez:

$$n_{ac} = n_{OH}^e X \quad 10$$

$$y: n_{H_2} = n_{OH}^e X \quad 11$$

∴ la fracción mol de acetona:

$$x_{ac} = n_{ac} / (n_{OH}^g + n_{ac} + n_{N_2} + n_{H_2}) \quad 12$$

substituyendo 3, 10 y 11 en 12:

$$x_{ac} = n_{OH}^e / (n_{OH}^e (1-X) + 2X(n_{OH}^e) + n_{N_2}) \quad 13$$

que puede escribirse:

$$x_{ac} = X / ((1-X) + 2X + (n_{N_2} / n_{OH}^e)) \quad 14$$

substituyendo 4-1 en 14:

$$p_{ac} = P_t X / ((1-X) + (n_{N_2} / n_{OH}^e)) \quad 15$$

o sea:

$$p_{ac} = p_t x / ((1-x) + (p_t/p_{OH}^s) - 1) \quad 16$$

Por lo tanto:

$$p_{ac} = \frac{p_t x}{\frac{p_t}{p_{OH}^s} + x} \quad 17$$

Que nos permite calcular la presión parcial de acetona a - partir de la conversión.

Haciendo 17 entre 9, tenemos:

$$p_{ac} = (x/(1-x)) p_{OH} \quad 18$$

IV.2 La velocidad de la reacción.

Definamos la velocidad de reacción como:

$$r = \frac{dx}{d(\frac{W}{F})} \quad (=) \quad n_{ac}/g \text{ cat. seg.}$$

Donde:

r = velocidad de reacción

dx = cambio en la conversión

$d(W/F)$ = cambio en el tiempo de contacto.

Esta velocidad de reacción, en cualquier punto de la curva X VS (W/F) será igual a la pendiente de la tangente a la - curva en ese punto.

Esta puede obtenerse gráficamente trazando una perpendicular a la recta que es normal a un punto de la curva. Aplicando este método y las ecuaciones IV.9 y IV.17 a las seis - curvas de X contra W/F obtenemos las siguientes tablas, con sus gráficas correspondientes.

MM-800 a 300°C

x	P _{OH} mm Hg	P _{ac} mm Hg	r × 10 ⁸	r _e × 10 ⁹
0,061	129,58	8,42	125,63	39,076
0,112	121,09	15,27	98,30	30,575
0,186	109,13	24,93	55,21	17,172
0,221	103,61	29,39	-	-
0,231	102,05	30,65	31,03	9,6516
0,232	101,89	30,78	25,41	7,9035

La velocidad específica $r_e = r/\text{área específica}$, cuyas unidades son: $n_{\text{acetona}}/\text{seg. m}^2$ de catalizador, se encuentra - listada en la última columna.

MM-800 a 325°C

x	P _{OH} mm Hg	P _{ac} mm Hg	r × 10 ⁸	r _e × 10 ⁹
0,073	127,56	10,04	166,0	51,633
0,144	115,87	19,49	121,10	37,667
0,192	108,18	25,70	86,49	26,902
0,320	102,20	30,53	67,12	20,877
0,232	98,79	33,28	43,73	13,602

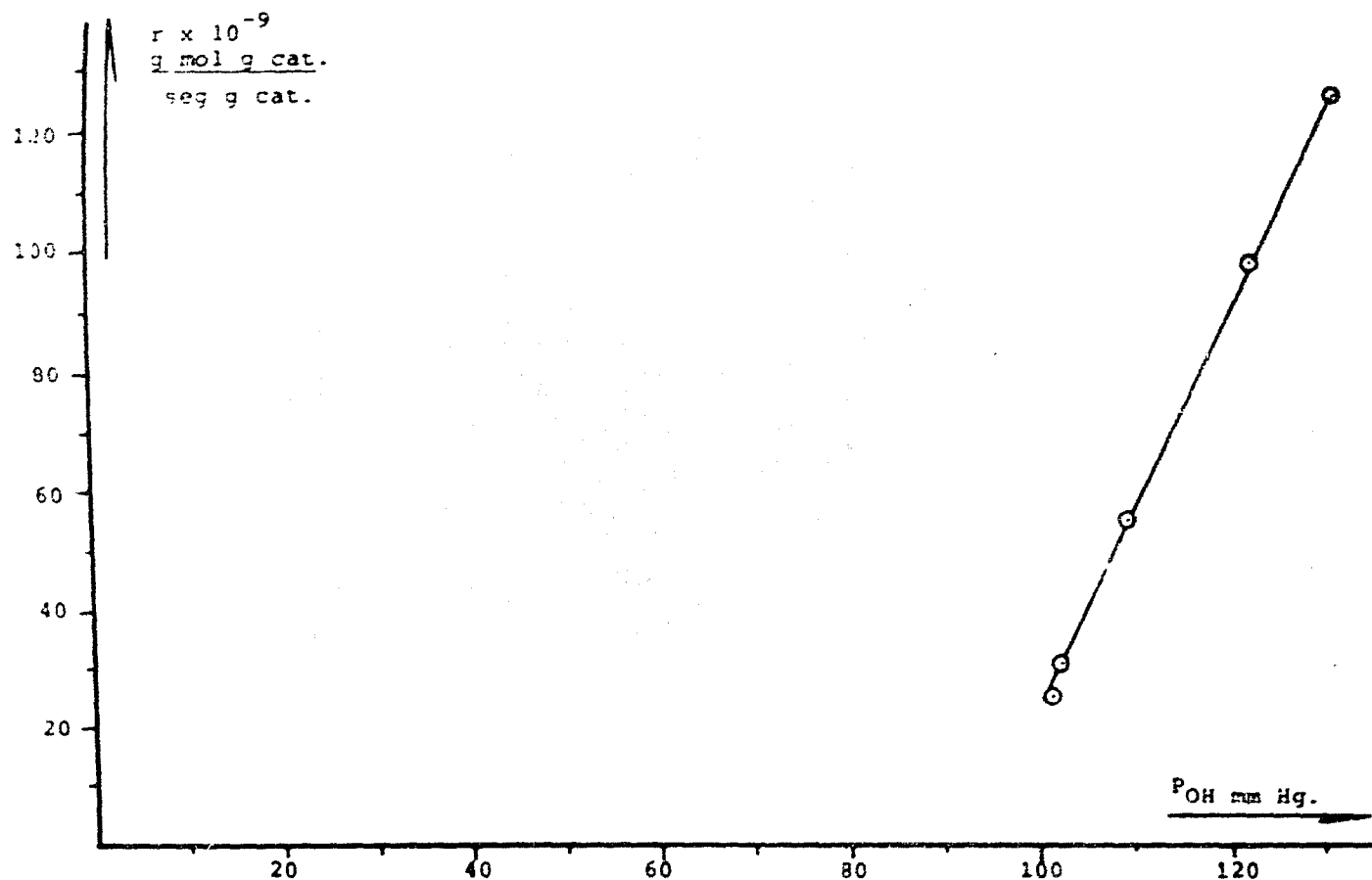


Figura IV.1

Velocidad de reacción contra presión parcial de isopropanol a la salida del reactor, para el catalizador MM-800 cuando la temperatura de reacción es de 300°C.

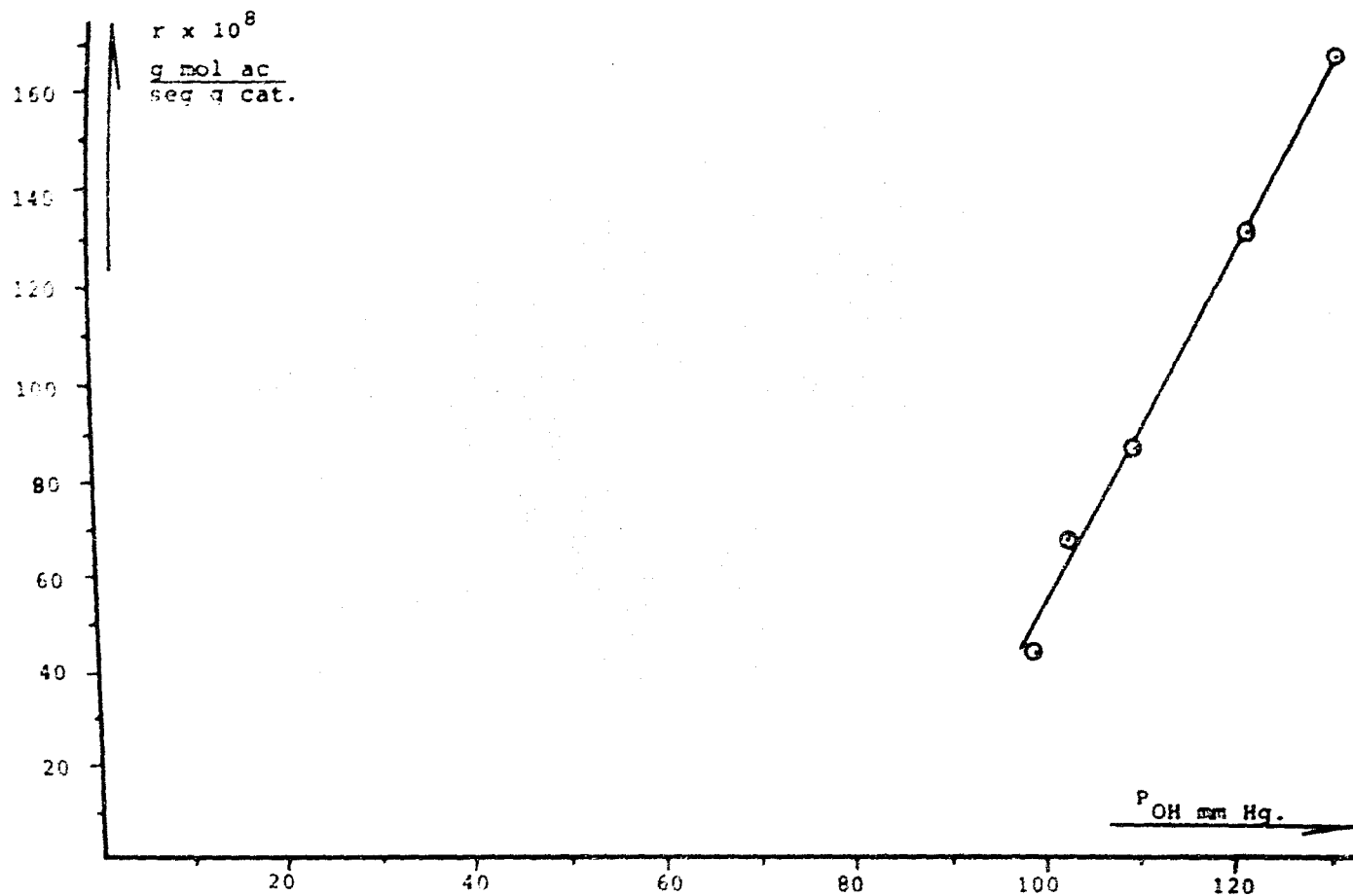


Figura IV.2

Velocidad de reacción contra presión parcial de Isopropanol a la salida del reactor, para el catalizador MM-800 cuando la temperatura de reacción es de 325°C.

MM-800 & 150°C

X	P _{OH} mm Hg	P _{ac} mm Hg	r × 10 ⁸	r _e × 10 ⁹
0.163	112,80	21,97	178,12	55,403
0,262	97,25	34,53	120,92	37,611
0,341	85,33	44,16	66,05	20,544
0,418	74,11	53,22	4,46	1,3872
0,433				

AA-500 & 100°C

X	P _{OH} mm Hg	P _{ac} mm Hg	r × 10 ⁸	r _e × 10 ⁹
0,081	126,22	11,12	127,2	11,669
0,200	106,91	26,73	58,74	5,389
0,213	104,86	28,38	50,00	4,587
0,250	99,10	33,03	30,77	2,823
0,260	97,56	34,28	25,00	2,293
0,264	96,95	34,77	12,41	1,138

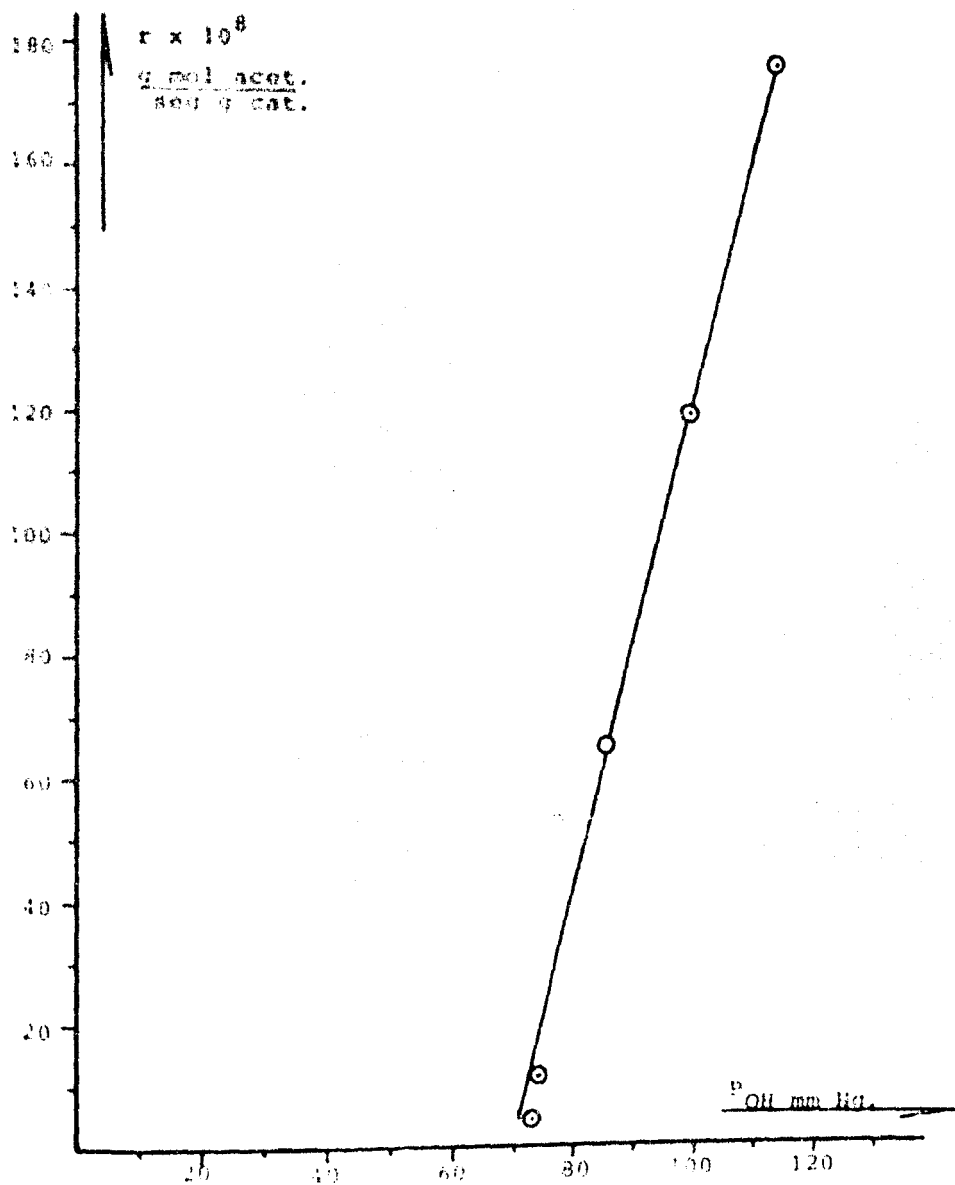


Figura IV.3

Velocidad de reacción contra presión parcial de isopropanol a la salida del reactor, para el catalizador MN 800 a una temperatura de reacción de 350°C.

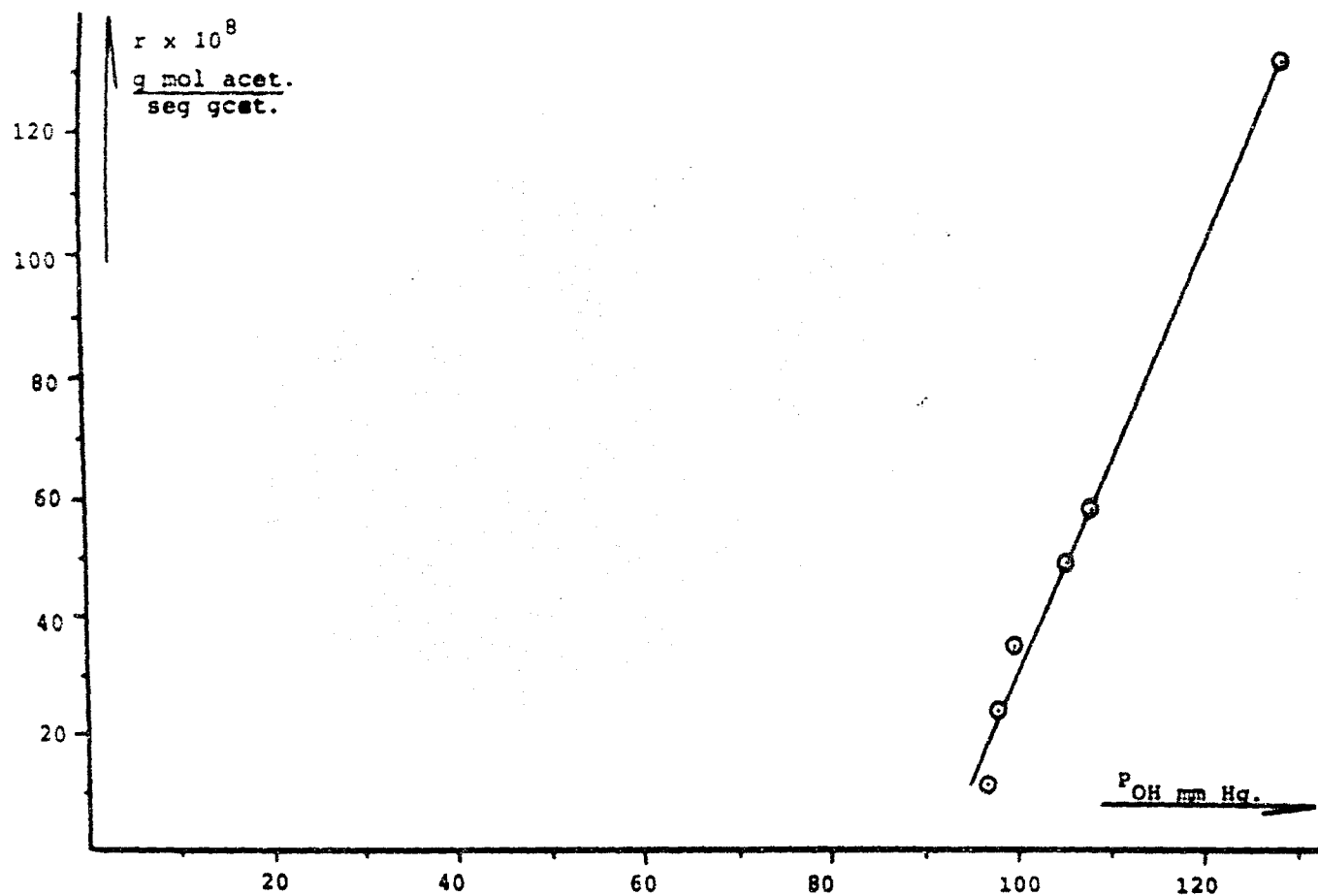


Figura IV.4

Velocidad de reacción contra presión parcial de Isopropanol a la salida del reactor, para el catalizador AA-500 a una temperatura de reacción de 100°C.

AA 500 à 325°C

X	P _{CH} mm Hg	P _{ac} mm Hg	r × 10 ⁸	r _e × 10 ⁹
0.103	122,57	14,07	159,1	14,596
0.197	107,38	26,34	96,62	8,864
0.239	100,80	31,66		
0.256	92,07	38,71	35,2	3,229
0.325	87,72	42,23	13,2	1,211
0.333	86,52	43,2	3,27	0,300

AA-500 à 350°C

X	P _{CH} mm Hg	P _{ac} mm Hg	r × 10 ⁸	r _e × 10 ⁹
0.278	94,80	36,50	481,50	44,174
0.452	73,11	57,13	297,80	27,321
0.500	62,56	62,56		
0.550	55,71	68,08	142,00	13,027
0.615	47,02	75,11	66,00	6,055
0.661	42,01		10,10	0,926
0.680	30,50			
0.690	37,28	82,98		
0.705	35,36	84,52		

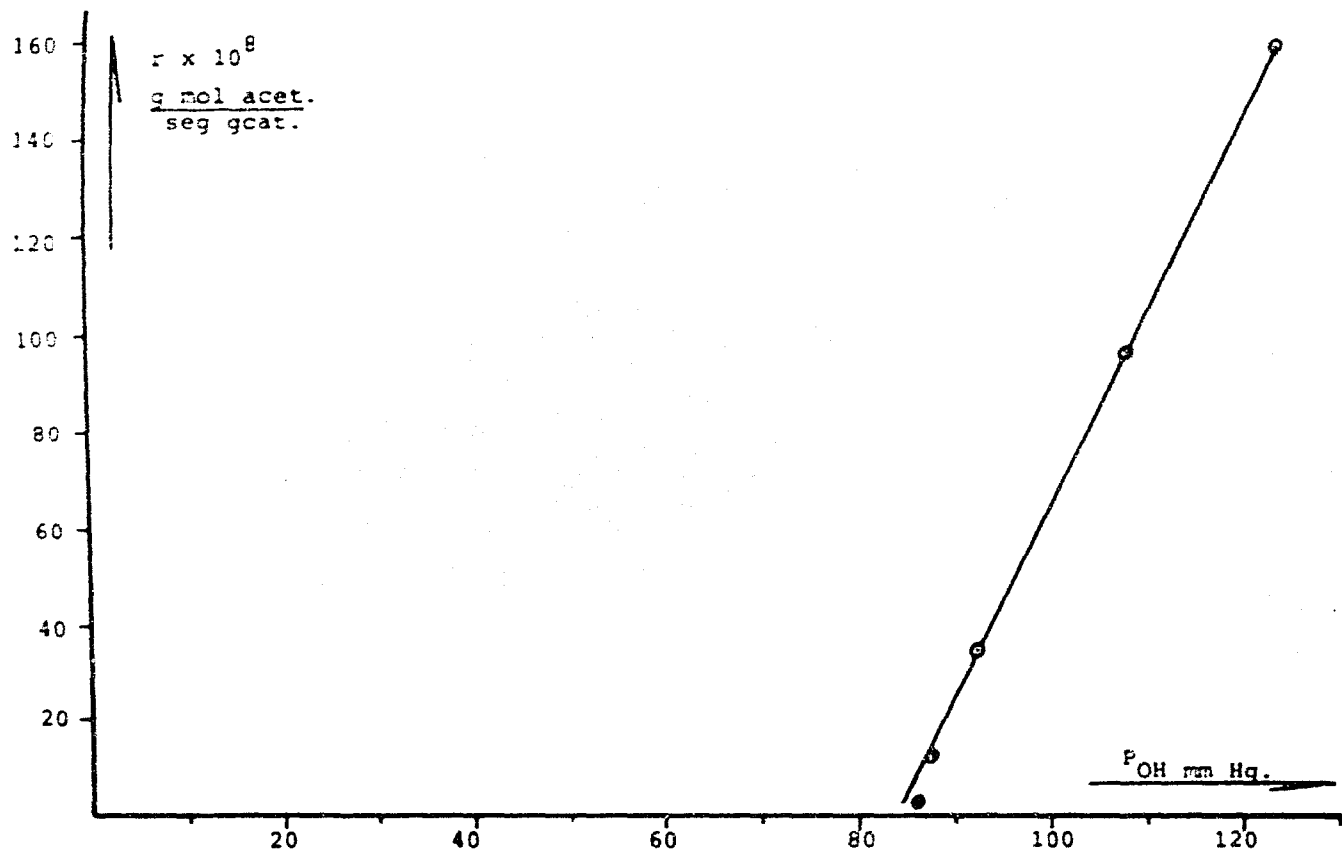


Figura IV.5

Velocidad de reacción contra presión parcial de Isopropanol a la salida del reactor, para el catalizador AA-500 cuando la temperatura de reacción es de 325°C.

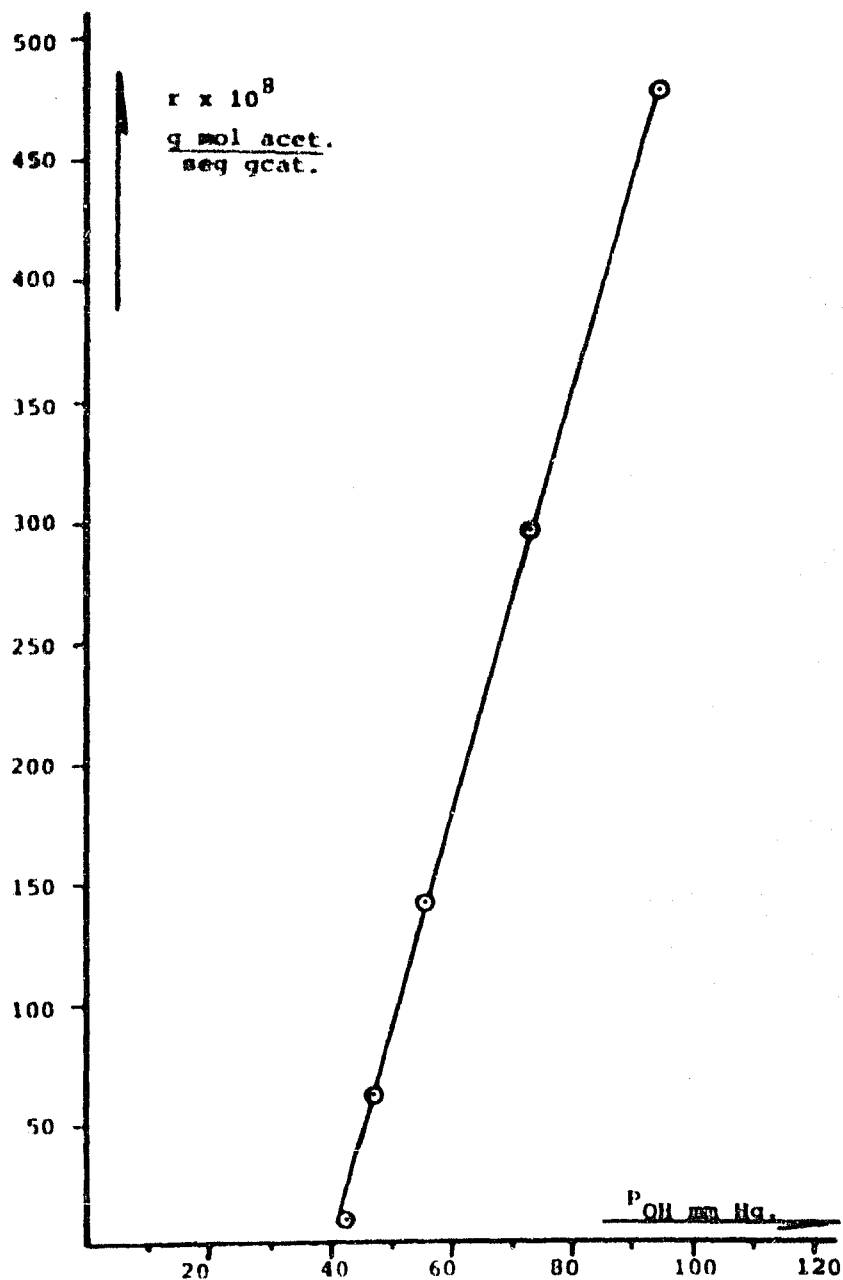
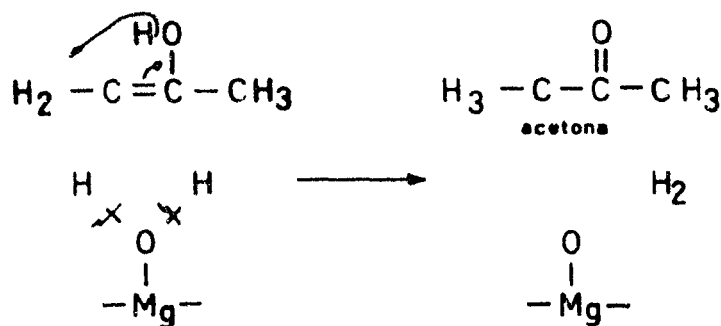
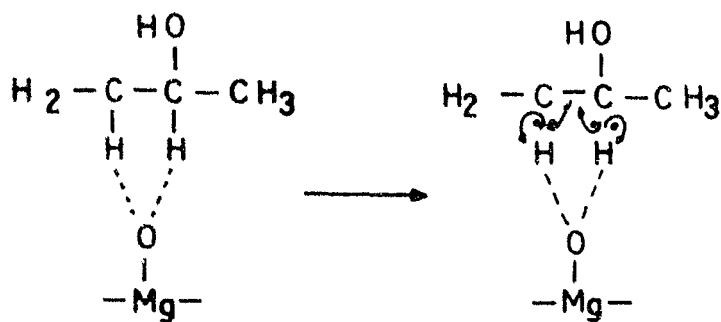


Figura IV.6

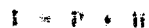
Velocidad de reacción contra presión parcial de Isopropanol a la salida del reactor, para el catalizador AA-500 a una temperatura de reacción de 350°C.

Proposición de un mecanismo de reacción.

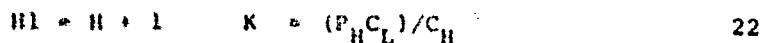
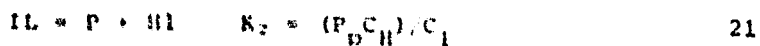
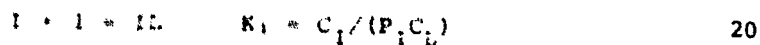


IV.3 Estimación de la energía de activación.

Si nuestra reacción es de la forma:



según el mecanismo propuesto, siendo I un centro activo -
podemos encontrar los siguientes pasos



donde:

K_1 , K_2 y K_3 representan las constantes de equilibrio
para cada uno de los pasos:

C_I = concentración de isopropanol adsorbido.

P_I = presión parcial de isopropanol en fase vapor.

C_L = concentración de centros activos libres.

P_P = presión parcial de acetona en fase vapor.

C_H = concentración de hidrógeno adsorbido.

P_H = presión parcial de hidrógeno en fase gas.

Considerando que el número total de centros activos L es igual a L (ocupados ó libres), e independiente de la conversión¹.

$$\therefore L = C_L + C_I + C_H \quad 23$$

luego, de 21 y 22:

$$L = C_L + (P_P P_H C_I) / (K_2 K_3) + P_H C_I / K_3 \quad 24$$

$$y \quad C_L = L / (1 + P_P P_H / K_2 K_3 + P_H / K_3) \quad 25$$

con este valor de C_I la velocidad de reacción para el primer paso (adsorción del isopropanol):

$$r = k_1 L (P_I - P_P P_H / K) / (1 + P_P P_H / K_2 K_3 + P_H / K_3) \quad 26$$

que puede escribirse:

$$r = k (P_I - P_P P_H / K) / (1 + K_{PH} P_P P_H + K_H P_H) \quad 27$$

donde:

$$\begin{aligned} k &= k_1 L \\ K_{PH} &= 1 / (K_2 K_3) \\ K_H &= 1 / K_3 \end{aligned}$$

entonces, la velocidad inicial.

$$r_i = k \cdot P_I \quad 28$$

no obstante, en términos generales

$$r_i = k (P_I)^n \quad 29$$

donde n es el orden de la reacción.

Ahora bien, de nuestras curvas conversión VS θ de contacto; la velocidad inicial es:

$$r_i = \left(\frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)} \right)_0 \quad 30$$

y es igual a la pendiente al origen.

De Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad 31$$

y a una temperatura T de reacción:

$$r_i = A_0 \exp(-E/RT) (P_I)^n \quad 32$$

y a una temperatura T'

$$r'_+ = A_+ \exp(-E/RT') (P_I)^n \quad 33$$

dividiendo 32 y 33:

$$r_+/r'_+ = m_+/m'_+ = \exp(-E/RT(1/T - 1/T')) \quad 34$$

donde:

m_+ = pendiente al origen de la curva X VS W/F
a una temperatura T .

m'_+ = pendiente al origen de la curva X VS W/F
a una temperatura T' .

luego:

$$\ln(m_+/m'_+) = -E/R(1/T - 1/T') \quad 35$$

por lo tanto

$$E_{act} = -R(\ln(m_+/m'_+))/(1/T - 1/T') \quad 36$$

Las pendientes al origen de las curvas, y sus logaritmos correspondientes:

Catalizador AA-500	m.	ln m.
T = 573 °K	$172,4 \times 10^{-8}$	- 13,2708
T' = 623 °K	$800,0 \times 10^{-8}$	- 11,7360

Catalizador MM-800	m.	ln m.
T = 573 °K	249×10^{-8}	- 12,9032
T' = 623 °K	390×10^{-8}	- 12,4545

substituyendo estos valores en la ecuación 36 y efectuando operaciones:

$$E_{act} = 21.770 \text{ Kcal/mol}$$

AA-500

$$E_{act} = 6.364 \text{ Kcal/mol}$$

MM-800

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

- 1) Se estudió la cinética de descomposición del isopropanol en un aparato diseñado especialmente para el estudio cinético de reacciones catalíticas en fase heterogénea.
- 2) Se preparó MgO por descomposición térmica del hidróxido; el MgO empleado en este estudio se caracterizó en forma bastante completa (densidad, volumen específico, volumen de poros, superficie específica (B.E.T.), propiedades termogravimétricas, etc.)
- 3) De las dos reacciones que se pueden presentar en la descomposición del isopropanol (deshidratación y deshidrogenación), se observó que únicamente la reacción de deshidrogenación es posible sobre nuestros catalizadores, no observándose nada de la primera posible reacción, ésto se debe muy probablemente a las características muy especiales de los sólidos preparados y estudiados en esta tesis, pues es un indicio de la ausencia de centros ácidos, que son los responsables de la deshidratación.
- 4) Se estudió la actividad catalítica de este MgO bien caracterizado en la reacción de descomposición del isopropanol, obteniéndose por primera vez en trabajos de esta naturaleza, los parámetros cinéticos apropiados -

(tratamiento de Arrhenius, energía de activación, velocidad de reacción), (la energía de activación para la deshidrogenación fue de 21 Kcal/mol), que son de fundamental importancia para el diseño apropiado de reactores químicos a nivel industrial, lo cual es una parte importante de la Ingeniería Química.

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.

Capítulo I

- 1.- De Vleeschauwer W.F.N.M.,
Thesis, Delft University of Technology,
The Netherlands (1967).
- 2.- Anderson J.P., et al.
Trans. Far. Soc., 58, 1993 (1962).
- 3.- Bagno and Bonnet-Becard.
- 4.- Bazeuk R.I. and Mikhail R.S.,
Journal Phys. Chem., 1050-3 (1953).
- 5.- Valverde B. and Sáenz J.P.,
Facultad de Quím. Montevideo Uruguay,
Nature 192, 653-4 (1961).
- 6.- Gregg S.J. et al.,
J. Chem. Soc., 46, (1955).
- 7.- Goodman J.F.,
Proc. Roy. Soc., A 247, 346 (1958).
- 8.- Kiselev A.V. and Lygin V.I.,
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk,
412-16, (1959).
- 9.- De Boer et al.,
J. Catalysis, 2, 1 (1963).

Capítulo II

- 1.- Germain J.F.,
Bull. Soc. Chim. (France), (8-9), p 1504 (1961).
- 2.- De Morgues F.L. et al.
J. Catalysis 7, 117-125 (1967).

- 1.- De Boer J.H., et al.,
J. Catalysis 7, 1963 (1967).

Capítulo III

- 1.- Germain J.E. et al.,
Bull. Soc. Chim. (France), (8-9), p 1504 (1961).
- 2.- E. Romero,
Tesis, I.P.N.-E.S.I.Q.I.E. México, D.F. (1972).
- 3.- Perry J.H.,
"Chemical Engineers' Handbook"
McGraw Hill Book Co. Inc., New York, (1963).
- 4.- Mc Nair H.M. and Bonelli E.J.,
"Basic Gas Chromatography",
Varian Aerograph, Walnut Creek, Cal. (1969).
- 5.- Mayaguita V.V.,
Thèse, Université Paul Sabatier,
Toulouse, France (1971).

Capítulo IV

- 1.- Hougen O.A., Watson K.M.,
"Chemical process principles",
John Wiley and Sons, Inc.
New York (1947).

ESTE TRABAJO SE IMPRIMO EN LOS TALLERES
DE GUADARRAMA IMPRESORES S. A. AVENIDA
CUAUHTEMOC 1201, COL. VENTIS NARVARTE
MEXICO D. F. TEL. 575-25-41 y 575-41-31