

36



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Ftalocianinas como Catalizadores en Oxidaciones Orgánicas

T E S I S
M A N C O M U N A D A
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A N

ERIC SAMUEL CRUZ GUERRERO
ARTURO GODINEZ GUTIERREZ

Asesores: † Dr. Jacobo Gómez Lara.
M. en C. Pilar Ovalle Marroquín.



México, D.F.



280468

2000

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado asignado:

Presidente: Dra. Norah Yolanda Barba Behrens.
Vocal: Dr. Hugo Torrens Miquel.
Secretario: M. en C. Pilar Raquel Ovalle Marroquín.
1er. Suplente: Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña.
2do. Suplente: M. en C. María Cristina Torres Lomeli.

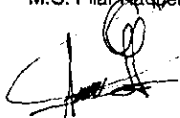
El presente trabajo de tesis profesional se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 3 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

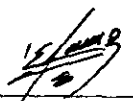
Asesores de tesis:

† Dr. Jacobo Gómez Lara

Sustentantes:


M.C. Pilar Raquel Ovalle Marroquín


Arturo Godínez Gutiérrez.


Eric Samuel Cruz Guerrero.

Eric

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Dr. Jacobo Gómez Lara. †

Por sus enseñanzas, por su tiempo dedicado y por su gran labor científica, donde quiera que este le agradezco con toda sinceridad.

A la Universidad.

Porque en ella aprendí las cosas más importantes de la vida, al Instituto de Química, y a las personas que me han apoyado, Pilar, Elena, Dra. Carmen Márquez, Sr. Juan Ramírez.

A mis padres.

Gracias por su apoyo incondicional, por su esfuerzo, por su cariño y por todo aquello que hicieron para que llegara a donde estoy ahora.

A mis hermanos.

Emma, Juve y Goyo, quiero que este logro lo tomen como suyo, gracias por todo. Monis, por cuidarme y por siempre apoyarme. Rosa, Lucy y Carlos, por su apoyo y sus buenos consejos. Lalo y Beto, gracias.

A mis amigos.

Arturo, Pollo, Paco, Rana, Oscar, Ceci,, Jessica, Paty, Sele, Nan, Jaque, Sam, por su tiempo para escuchar, para compartir lo bueno y lo malo y por su amistad incondicional.

Æ

Gracias por apoyarme, cuidarme, comprenderme y aparecer en mi vida con todo el amor que has demostrado tenerme, comparto toda mi vida contigo.

Arturo

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Con profundo respeto agradezco al Dr Jacobo Gómez, dondequiera que este, por apoyo brindado para la realización de esta tesis, a la Maestra Pilar Ovalle por habernos "adoptado" después del lamentable suceso, ya que gracias a ella este trabajo se logró completar como originalmente se había planteado. Al Instituto de Química de la UNAM por permitirnos utilizar sus instalaciones y brindarnos los recursos para desarrollar este trabajo.

A Dios que siempre ha estado conmigo, a mis padres Arturo y Yolanda que con tanto sacrificio me han dejado la única herencia que nadie me puede quitar, la educación. A mis hermanos Isidro y Nancy que han sacrificado comodidades para que yo pudiera estudiar en la UNAM. A toda mi familia que me apoyo económica y moralmente durante estos cinco años gracias abuelo, Hugo, Imelda, Irma, Juana, Rodolfo, Manuel, Alfredo, Horacio, Javier y tantos otros que me apoyaron.

A todos mis amigos y compañeros que me ayudaron a lo largo de la carrera y con los que pasé grandes alegrías y tristezas, y que son otro gran regalo que me ha dejado la Universidad, gracias Eric, Paco, Eduardo, Luis, Ismael, Saúl, Edgar, Pablo, Carlos, Victor Hugo, Salvador, Pedro, René, Jéssica, Ruth, Patricia, Elena.

INDICE.

INTRODUCCION.

OBJETIVOS.

I. ANTECEDENTES TEORICOS.

1. Ftalocianinas.	
1.1 Aplicación.	1
1.2 Estructura molecular de ftalocianinas.	2
1.3 Actividad catalítica de las ftalocianinas.	2
1.4 Usos de la ftalocianina de cobre.	3
2. Reacciones de oxidación.	
2.1 Oxidación de alcoholes.	4

II. METODO EXPERIMENTAL.

1. Material y equipo.	5
2. Descripción del equipo.	5
3. Diagrama del equipo.	8

III. RESULTADOS Y DISCUSION.

1. Variación de temperatura.	9
2. Variación de cantidad de catalizador.	13
3. Resultados para las distintas ftalocianinas.	17
4. Curvas de calibración.	22

IV. ANALISIS DE RESULTADOS.

1. Análisis de la reacción.	24
2. Selección de temperatura.	25
3. Selección de la cantidad de catalizador.	26
4. Selección de ftalocianina.	27

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	29
------------------------------------	----

VI. BIBLIOGRAFIA.	31
APENDICE I. Resultados de cromatografía	32
APENDICE II. Cinética y Catálisis	43
APENDICE III. Procesos Industriales	54
APENDICE IV. Cromatografía	59

INTRODUCCION

INTRODUCCION

El estudio de las oxidaciones de compuestos orgánicos por acción del oxígeno molecular tiene una vieja historia que comienza con el descubrimiento del oxígeno por Priestley en 1774 y la subsecuente explicación del proceso de combustión dado por Lavoisier, estos descubrimientos marcan el comienzo de la química moderna¹.

Las primeras observaciones de una oxidación catalítica son atribuidas a Davy, quien en 1820 demuestra que el etanol se oxida a ácido acético en presencia de catalizadores de platino⁷.

Diversos procesos oxidativos de hidrocarburos, de importancia en el ámbito industrial, se desarrollan durante los años 1940's y 1950's; inicialmente, la mayoría de estos procesos involucraban oxidaciones en fase vapor sobre catalizadores heterogéneos.

En la actualidad, una buena parte de los procesos de oxidación, emplean compuestos de coordinación de metales de transición como catalizadores, logrando una alta selectividad y una buena eficiencia en la oxidación².

Los sólidos moleculares derivados de compuestos de coordinación, especialmente los macrociclos tetraaza como lo son las ftalocianinas, han sido probados como catalizadores de varias reacciones, especialmente de oxidación². Los resultados ha observado actividad catalítica en las ftalocianinas pero no se han determinado las condiciones de operación para llevar a cabo la catalisis.

Este trabajo contempla el uso de ftalocianinas de diferentes metales de transición (Fe, Cu, Ni, Co), soportadas en carbón activado, como catalizadores en la reacción de oxidación de etanol para producir acetaldehído y ácido acético, llevada a cabo en un sistema continuo (Ver Cap. II y III).

Esta tesis esta basada en un trabajo preliminar, realizado en nuestro laboratorio, en el que se estudió cualitativamente la actividad catalítica de las ftalocianinas (CuFc, NiFc, FeFc y CoFc) a una temperatura de 300° C. El presente trabajo comprende desde el diseño de un sistema de flujo continuo, adecuado para llevar a cabo la reacción en fase gaseosa usando como agente oxidante aire atmosférico; hasta la selección de las condiciones de temperatura, concentración de catalizador y la ftalocianina que reporta mejores resultados, reflejados en la concentración de productos, obtenida mediante cromatografía HPLC (Ver Cap. II y III).

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Observar experimentalmente el comportamiento catalítico de diferentes ftalocianinas metálicas en la oxidación de etanol para obtener acetaldehído y ácido acético, para seleccionar la que presente mayor actividad catalítica.

Determinar experimentalmente las condiciones óptimas (flujo de oxidante, concentración de catalizador y temperatura) para llevar a cabo la reacción de oxidación de etanol, usando ftalocianina de cobre (CuFc) como catalizador; y una vez encontradas estas condiciones probar las ftalocianinas de hierro, níquel y cobalto (FeFc, NiFc y CoFc).

CAPITULO I.

ANTECEDENTES TEORICOS.

1 FTALOCIANINAS.

1.1 APLICACION.

Las ftalocianinas y sus complejos metálicos han sido investigados en gran detalle. Su primera aplicación fue como catalizadores. Debido a sus propiedades especiales, las ftalocianinas y muchos de sus derivados, son de gran interés científico. Son además, usados en óptica, películas de Langmuir-Blodgett (LB), almacenamiento de datos ópticos, dispositivos de rectificación, como cristales líquidos, como sustancias electrocrómicas, metales de baja dimensión o sensores de gas. Los derivados sustituidos de las ftalocianinas encuentran aplicación en varios procesos con luz visible: reacciones fotoredox o fotoelectroquímicas en solución, como sensibilizadores en la terapia fotodinámica de cáncer, en fotoelectroquímica y en celdas fotovoltaicas^{2,3}.

Las ftalocianinas tienen una alta estabilidad térmica, son inertes a ácidos y bases, se queman rápidamente, además tienen una alta capacidad de teñir². La pureza e intensidad de sus colores les han asegurado reputación y gran aplicación en industrias tales como de pinturas, impresión, textiles y papel, así como en procesos de teñido de fibras químicas y plásticas.

Los sulfoderivados de ftalocianina de cobre se emplean directamente para teñir algodón, este color es conocido como turquesa de Siria. Los complejos de cobre más usados en la industria son los complejos de ftalocianina, además se usan las ftalocianinas de Co, Ni, Al, y otros metales. El complejo de Co^{2+} se usa en el proceso de teñido, este color se conoce como "azul indantreno brillante 4G". El introducir varios sustitutos funcionales en el núcleo de benceno de la ftalocianina permite mayor solubilidad, nuevas propiedades cromóforas, y mayor fijación a las fibras teniendo el colorante disuelto, esto permite numerosas y diferentes clases de teñido.

Otra área de aplicación importante es la de catálisis en reacciones de oxido-reducción, estas están incluidas en síntesis industrial, catálisis enzimática y procesos electroquímicos² (como la reducción catalítica de oxígeno en celdas de poder).

En los últimos 15 años se ha trabajado en el área de las reacciones de oxidación de alcanos⁴, tratando de simular las reacciones catalizadas con enzimas, método viable pero a condiciones rigurosas lo que lo hace un método poco atractivo; uno de los mejores modelos que lo ha representado es el de ftalocianina de hierro (FeFc) encapsulada en zeolita, sin embargo estos son modelos hidrofílicos⁴. Las moléculas polares de la mezcla de reacción tienen una afinidad mayor por la zeolita que por los alcanos no polares. Esto explica la baja conversión y eficiencia alcanzada con este tipo de catalizador, sin embargo el carbón activado, es un material que da mejores resultados, siendo conocido por su buena resistencia química y térmica así como por su alta capacidad de adsorción⁵.

1.2 ESTRUCTURA MOLECULAR DE FTALOCIANINAS.

Como modelo, la fórmula estructural de la ftalocianina (Fig. 1) ha tenido un extenso uso en estudios de propiedades y estructura de porfirinas, esta fue propuesta por primera ocasión por Linstead³.

Una de las propiedades más importantes de las moléculas de las porfirinas y ftalocianinas es su capacidad para coordinar iones metálicos, dando como resultado sales estables con la siguiente estructura⁶:

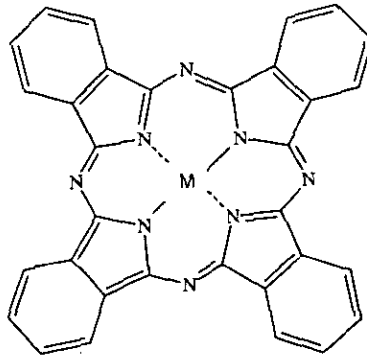


Fig. 1 Esquema representativo de una ftalocianina metálica.

Con los estudios realizados por Phillips y Falk³ se obtuvo la siguiente serie de estabilidad relativa de complejos de porfirinas y ftalocianinas con metales: $\text{Pt}^{2+} > \text{Pd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ag}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

1.3 ACTIVIDAD CATALITICA DE LAS FTALOCIANINAS.

Las ftalocianinas metálicas y las metaloporfirinas son buenos catalizadores en muchas reacciones químicas. La FeFc se conoce por su gran actividad catalítica en las reacciones de oxidación que involucran compuestos carboxílicos³ como benzaldehído, tetralina, difenilmetano, ciclohexano. También se estableció que la NiFc es activa catalíticamente en las reacciones de oxidación de cetonas saturadas, ácidos grasos, y de hidrocarburos alquílicos y aromáticos con oxígeno, bajo condiciones más rigurosas (125°C). Kropf ha pasado varios años en el estudio del mecanismo de oxidación del cumeno con oxígeno catalizada por complejos de ftalocianina.

1.4 USOS DE LA FTALOCIANINA DE COBRE.

De las ftalocianinas estudiadas en este trabajo, la CuFc es la que mas se usa en la industria, por lo que a continuación se mencionan algunos de sus aplicaciones principales.

La ftalocianina de cobre (CuFc) es un microcristal azul brillante. Se produce comercialmente en grados alfa y beta. La CuFc se usa principalmente en recubrimientos y plásticos.

La CuFc-β azul se caracteriza por el tono verde muy puro; se usa para producir el componente utilizado en el proceso de impresión del color. Los cristales de CuFc-β son muy estables por lo que pueden ser usados a altas temperaturas.

Los derivados halogenados de las ftalocianinas pueden conservar tonos azules que son muy apreciados en los procesos de tefido. El más antiguo, y mas usado, es el verde-7 que representa el tinte azul.

La CuFc-α azul se usa principalmente en recubrimientos y plásticos, y también en pinturas, particularmente pinturas base agua, pinturas de disolventes débiles de petróleo, en esmaltes, resinas alcalinas, tintas de impresión, lacas y pinturas en emulsión, en destemplado y en ciertos plásticos como PVC, los cuales requieren condiciones de proceso de templado.

También se usa la CuFc en el proceso de vulcanización del caucho (le proporciona alta estabilidad), en linóleo, piel, papel tapiz, en placas de impresión, materiales de artistas, composición de cera y cementos, en estampado de telas y para pigmentación de masa de viscosa.

La estabilidad extrema y el ligero y resistente ambiente del compuesto, caracteriza su aplicabilidad en todos los tipos de pinturas industriales y automotrices.

La CuFc-β azul tiene las mismas aplicaciones que la CuFc-α, se usa especialmente en el proceso del azul cian y en tintas de máximo brillo. Sin embargo es más débil en el color que la de grado alfa. Se pueden reproducir todos los colores del espectro si se combina la CuFc-β con tintas amarillas o rojas, y estas tintas combinadas se usan en los diversos sistemas de impresión, como impresoras, grabados litográficos, procesos de pantallas flexográficas y en tintas para telas.

En comparación con la CuFc-α, la CuFc-β se usa en cantidades relativamente más pequeñas.. Se usan en el área de recubrimientos y plásticos y en estas aplicaciones, se usa el color mas fuerte del cristal alfa y no se requiere pureza del color, desde que la mayoría de los colores son matizados con otros pigmentos. Los pigmentos verdes se usan en todos los tipos de pinturas y plásticos y en una cantidad menor en tintas para impresora.

2 REACCIONES DE OXIDACIÓN

- AGENTES OXIDANTES.

- Aire.

Es el oxidante más barato, se usa poco sin irradiación y sin catalizador. Ejemplos de oxidaciones por aire ¹ solo son la conversión de aldehídos a ácidos carboxílicos. Generalmente se necesita exposición a luz, irradiación con luz ultravioleta o catalizadores para que lleve a cabo la oxidación con aire. Los alcoholes se convierten a aldehídos o a cetonas con cantidades limitadas de aire.

- Oxígeno.

Hay dos estados en los que se encuentra el oxígeno, en estado estable y en estado excitado, cada forma reacciona diferente con moléculas orgánicas. El oxígeno en estado excitado se forma por irradiación de oxígeno gaseoso con luz ultravioleta en la presencia de sensibilizadores que absorben la luz de una determinada longitud de onda: benzofenona, azul de metileno, rosa bengala, clorofila, y otros; estos reaccionan con compuestos orgánicos de la misma forma que el oxígeno simple generado químicamente por varias reacciones, tales como el tratamiento de peróxido de hidrógeno en medio alcalino con hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, bromo, o peróxidos orgánicos.

2.1 OXIDACION DE ALCOHOLES.

Los alcoholes primarios se oxidan a aldehídos o ácidos y los alcoholes secundarios se oxidan a cetonas. Los alcoholes terciarios resisten la oxidación a menos que sean deshidratados en medio ácido a alquenos, los cuales pueden ser oxidados posteriormente. La conversión de alcoholes a aldehídos se lleva a cabo por deshidrogenación catalítica, o por oxidación catalítica o química. La deshidrogenación catalítica es una ventaja especialmente con alcoholes primarios, porque previene la sobreoxidación a ácidos carboxílicos^{1,7}.

Las deshidrogenaciones catalíticas de alcoholes primarios se lleva a cabo por el paso de vapores del alcohol, a una temperatura que puede estar entre 275° y 350° C, sobre el catalizador, generalmente soportado en asbestos, silica gel, carbón activado, etc. El alcohol etílico se convierte en acetaldehído con un rendimiento entre 88% a 93%, por el paso de este a 275° C sobre la mezcla de óxidos de cobre, cobalto y cromo soportados en asbestos^{1,8}.

Sobre cromato de cobre en zeolita, a una temperatura entre 300° y 350° C, se pasan alcoholes alifáticos de tres a ocho átomos de carbono, se convierten a aldehídos con un rendimiento de 70% al 100%. La deshidrogenación en fase vapor de alcoholes primarios a aldehídos toma lugar de 250° a 300°C sobre óxido cúprico en una corriente de helio. Se obtienen rendimientos entre el 90% al 100% con alcoholes saturados e insaturados. Estas deshidrogenaciones se aplican únicamente a la preparación de aldehídos que resistan tales temperaturas.

En la transformación de alcoholes a ácidos carboxílicos que se realiza de manera comercial, frecuentemente se presentan problemas de polimerización y esterificación, pues se llevan a cabo a temperaturas altas⁸ (270 a 350°C). En el presente trabajo se logró evitar la formación de ésteres y polímeros utilizando una temperatura de reacción más baja (200°C) y un tiempo de reacción relativamente menor.

CAPITULO II

METODO EXPERIMENTAL

CAPITULO II.

METODO EXPERIMENTAL.

Los elementos utilizados en los experimentos efectuados se enlistan a continuación:

Reactivos.

- 1.2 g de ftalocianina
- 60 g de carbón activado
- 200 ml de diclorometano
- 400 ml de etanol
- Alimentación de aire presurizado

Material y Equipo

- 1 trampa de vapor
- 1 matraz de tres bocas
- 1 termómetro de -10 a 100°C
- 1 mantilla de calentamiento
- 1 cinta de calentamiento de 1.5 m de longitud
- 1 refrigerante
- 1 dedo frío
- 2 matraces Erlenmeyer
- frascos viales
- 1 rotámetro
- 2 reóstatos
- 1 parrilla de agitación
- 1 recirculador
- 1 termopar con lector de temperatura

El equipo esta formado por las siguientes partes:

CÁMARA DE REACCIÓN

Como puede verse en el esquema 2 la cámara de reacción contiene un vidrio poroso de 5 cm de diámetro, a una distancia de 5 cm con respecto a la salida, este sirve para sostener la cama catalítica, el espacio para colocar el catalizador tiene una distancia total de 20 cm, cuenta con dos termopozos: el primero esta en el centro del espacio de la cama catalítica y a una profundidad de 2.5 cm, con esto se logra medir la temperatura del centro del catalizador, ya que este es el lugar que se calienta al final (por ser un calentamiento en dirección radial, de la circunferencia hacia el centro); el segundo esta a la salida del vidrio poroso y sirve para medir la temperatura a la salida del lecho catalítico, este tiene una profundidad menor, aproximadamente 2 cm. Las conexiones de entrada y salida están avellanadas y son para manguera de hule de 1 cm de diámetro, esta cámara de reacción se calienta con una cinta de calentamiento de asbesto conectada a un reóstato para regular la temperatura.

Las dimensiones de la cámara de reacción se eligieron, con base en el siguiente criterio: si se aumenta el tamaño del radio, el largo de la cama catalítica disminuye y por lo tanto el tiempo de residencia de los reactivos es menor, también el tiempo de calentamiento del catalizador es mayor por ser mayor el radio; ahora si por el contrario la dimensión del radio se disminuye, el largo de la cama catalítica aumenta y el tiempo de residencia aumentaría también, pero traería como consecuencia un aumento en la presión a la entrada de la cámara de reacción y por lo tanto un incremento de presión en los elementos anteriores a la cámara, esto presentaría un problema ya que estos elementos no están diseñados para soportar presiones altas, o también se podría presentar una pérdida de presión muy alta, lo cual es una desventaja, ya que solo se utilizó la presión de vapor del etanol para llevar la mezcla gaseosa al final del equipo instalado.

Considerando estos factores de operación y que se propuso una cámara de reacción de forma tubular, se llevó a cabo a régimen permanente, con las dimensiones que se muestran en el esquema a continuación:

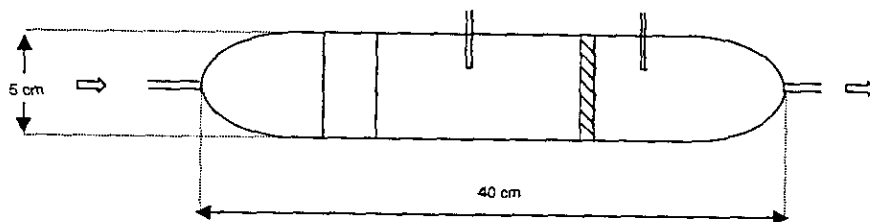


Fig.2 Esquema representativo de la cámara de reacción.

FILTRO DE AIRE

Se utilizó aire atmosférico de compresor por lo que se colocó un filtro, consistente en una trampa de vapor rellena de algodón con la finalidad de atrapar impurezas sólidas, como polvo.

MATRAZ DE MEZCLA Y PRECALENTAMIENTO.

Para esto se utilizó un matraz de tres bocas, en la primera, el aire a temperatura ambiente se burbujea para mezclarlo y precalentarlo con el etanol en fase líquida, con agitación constante y cubierto en su parte inferior con una mantilla de calentamiento, regulando la velocidad de calentamiento con un reóstato. En la segunda se coloca un termómetro de bulbo para lectura de la temperatura de salida de la mezcla y la tercera conduce la mezcla precalentada hacia la cámara de reacción.

La temperatura alcanzada en este punto fue la correspondiente a la temperatura de ebullición del etanol a presión atmosférica (72°C).

ROTÁMETRO.

Dispositivo que se usó para controlar el flujo de aire en un intervalo de 0 a 60 ml/min. La alimentación del aire proviene del filtro y es enviado hacia el matraz para mezclarlo con el etanol y precalentarlo.

REFRIGERANTE.

Usado para realizar la primer condensación de los vapores provenientes de la cámara de reacción, con agua a 5°C proveniente de un recirculador.

DEDO FRÍO.

Usando hielo seco como refrigerante, aquí se realiza la condensación total de los vapores, el condensado se recibe en la parte inferior para ser analizado.

PREPARACION DEL CATALIZADOR.

La preparación del catalizador se realiza mediante el método de impregnación, usando 0.2 g de ftalocianina (catalizador), previamente disuelta en 200ml de diclorometano, a esta solución se adicionan 10g de carbón activado y así, en un rotavapor se retira el disolvente a una temperatura aproximada de 35°C, para dejar el carbón activado impregnado de ftalocianina¹⁰.

De tal forma que se impregna un gramo de carbón activado con 2 mg de ftalocianina con lo que se tiene una concentración del 2% de catalizador soportado en carbón.

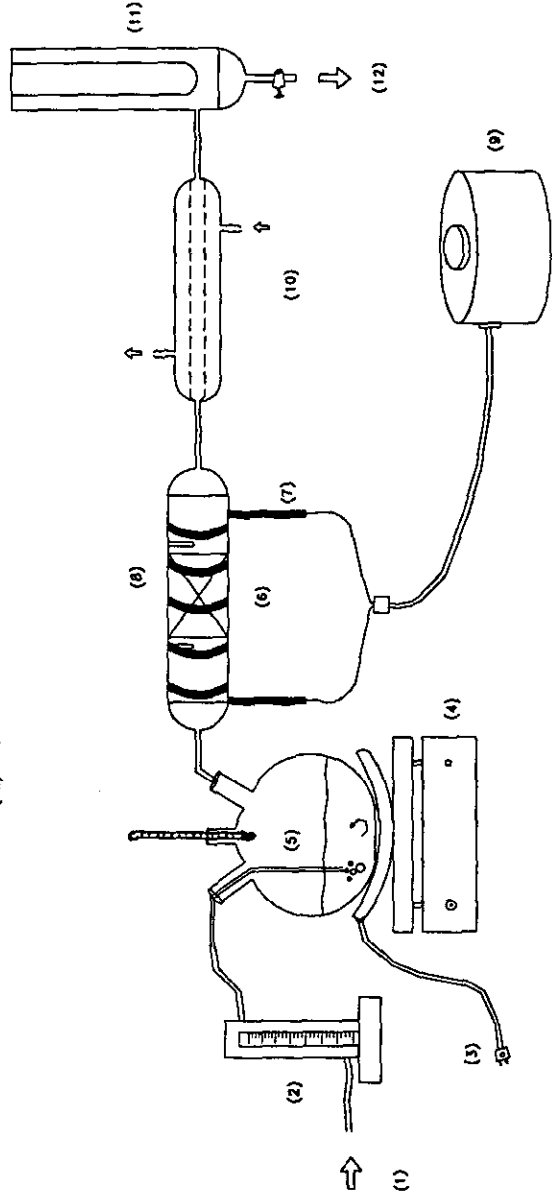
SECUENCIA.

Cada experimento se realizó siguiendo la siguiente secuencia:

- La cinta de calentamiento de la cámara de reacción, es la primera que se pone en funcionamiento, con el reóstato se logra alcanzar la temperatura a la cual se desea realizar la reacción; este elemento es el primero en ponerse en funcionamiento, ya que la cama catalítica es la que tarda más tiempo en alcanzar una temperatura constante.
- Una vez que la cámara de reacción se encuentra a una temperatura cercana a la de reacción, se conecta la fuente de alimentación para la mantilla de calentamiento del matraz de precalentamiento, se abre la alimentación de aire, que está regulada por el rotámetro y se activa la agitación.
- Cuando se alcanza la temperatura de ebullición del etanol, este en fase vapor mezclado con el aire, por diferencia de presión fluye hacia la cámara de reacción, a una temperatura constante e igual a 72 °C.
- De la cámara de reacción sale la mezcla de productos y reactivos hacia el refrigerante de agua fría y finalmente llega al dedo frío cargado con hielo seco, con lo que se logra el condensado total para recibirlo en el fondo del dedo frío, donde cada determinado tiempo se toman muestras en los frascos viales previamente enfriados, para evitar la evaporación del acetaldehído.
- El flujo de aire es medido por el rotámetro y el de etanol por diferencia de volumen.
- Las muestras obtenidas de este proceso son mantenidas a baja temperatura (4 °C) para evitar la evaporación de los productos, posteriormente son analizadas mediante la técnica de cromatografía HPLC.

EQUIPO EXPERIMENTAL
DESCRIPCION:

- (1) ALIMENTACION DE AIRE
- (2) FLUJIMETRO
- (3) C.A. PARA MANTILLA DE CALENTAMIENTO
- (4) PARRILLA DE AGITACION
- (5) MEZCLA Y PRECALENTAMIENTO DE REACTIVOS
- (6) CAMA DE CATALIZADOR
- (7) RESISTENCIA PARA CALENTAMIENTO DE CATALIZADOR
- (8) POZO PARA LECTURA DE TEMPERATURA EN CATALIZADOR
- (9) REGISTRO
- (10) REFRIGERANTE DE AGUA
- (11) DEDO FRIO
- (12) PRODUCTO DE REACCION CONDENSADO



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION.

Como se mencionó con anterioridad, este trabajo esta basado en un trabajo previo realizado en el laboratorio, en el cual se encontró de forma cualitativa que la ftalocianina que presenta mayor actividad catalítica era la ftalocianina de cobre. Con este trabajo se encontraron las condiciones de operación optimas (temperatura, flujo de aire y cantidad de catalizador soportado) utilizando la CuFc, que se probaron posteriormente con otras ftalocianinas, para comparar resultados.

- RESULTADOS DE VARIACION DE TEMPERATURA.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada condición de temperatura a la que se realizó la reacción, para encontrar la que proporciona los mejores resultados, usando como catalizador ftalocianina de cobre. Cabe mencionar que estos resultados se están describiendo como porcentaje molar para cada uno de los componentes, lo cual se consideró era lo más adecuado. Al final de los resultados experimentales se encuentra el algoritmo de cálculo, así como en el apéndice los resultados obtenidos de la cromatografía.

T = 100 °C

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc
5	5.5729	0	5.5729	94.4271
10	6.4742	0	6.4742	93.5258
15	8.1670	0	8.1670	91.8330
20	8.5090	0	8.5090	91.4910
25	8.6780	0	8.6780	91.3220
30	8.7148	0	8.7148	91.2852
40	9.1836	0	9.1836	90.8164
50	9.3904	0	9.3904	90.6096
60	9.1836	0	9.1836	90.8164

Tabla No. 1

Nota: Las abreviaturas usadas en las tablas son las siguientes:

%mol Ald = porcentaje molar de aldehído.

%mol Ac = porcentaje molar de ácido acético.

%mol Alc = porcentaje molar de alcohol

%mol Ald + Ac = suma del porcentaje molar de aldehído y ácido acético.

T = 150 °C

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc
5	8.2090	19.2338	27.4428	72.5572
10	8.2696	20.6132	28.8828	71.1172
15	7.7299	21.8343	29.5643	70.4357
20	7.4615	21.4308	28.8923	71.1077
25	7.6221	21.9975	29.6196	70.3804
30	7.5300	23.7013	31.2313	68.7687
40	7.0826	23.1374	30.2200	69.7800
50	7.0545	24.0297	31.0841	68.9159
60	7.0549	23.7215	30.7764	69.2236

Tabla No. 2

T = 200 °C

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc
5	21.5462	34.7846	56.3308	43.6692
10	19.6616	38.8880	58.5497	41.4503
15	18.3721	40.1905	58.5626	41.4374
20	18.2246	41.8291	60.0537	39.9463
25	17.8636	43.7268	61.5904	38.4096
30	17.6142	44.1155	61.7296	38.2704
40	16.3640	46.9563	63.3203	36.6797
50	16.3103	47.1174	63.4278	36.5722
60	16.2750	47.0780	63.3530	36.6470

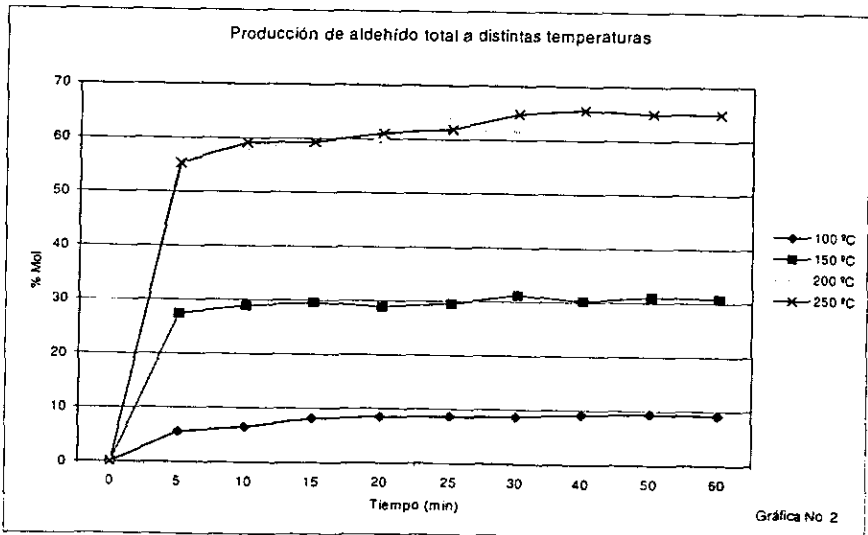
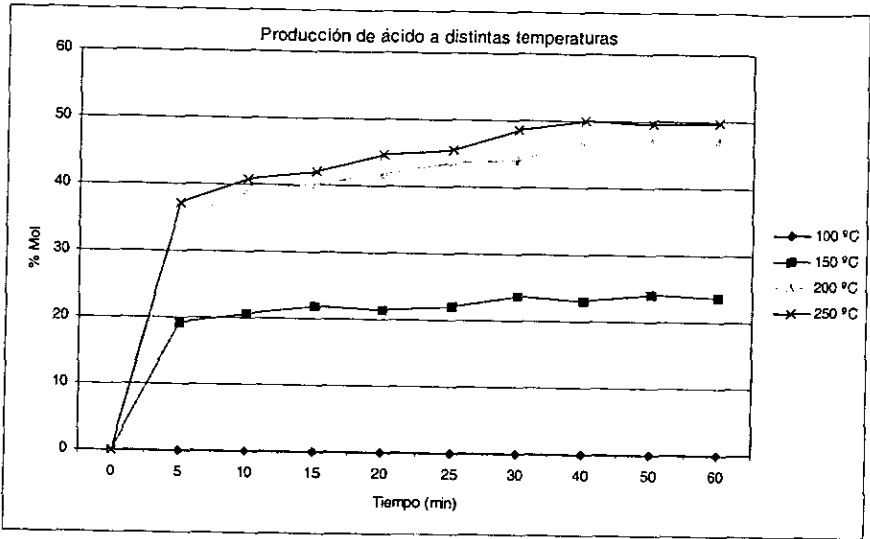
Tabla No. 3

T = 250 °C

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc
5	18.2323	37.0611	55.2934	44.7066
10	18.2189	40.9148	59.1337	40.8663
15	17.1864	42.1337	59.3201	40.6799
20	16.4777	44.6307	61.1085	38.8915
25	16.4040	45.5136	61.9176	38.0824
30	16.1904	48.6408	64.8312	35.1688
40	15.5211	50.0934	65.6145	34.3855
50	15.4607	49.5343	64.9950	35.0050
60	15.2295	49.7786	65.0080	34.9920

Tabla No. 4

Y a continuación se presentan las gráficas comparativas de estos resultados.



De los resultados anteriores, se observa que después de aproximadamente 40 min, las concentraciones de cada componente en la reacción, permanece prácticamente constante, por lo que se decidió tomar un tiempo de reacción de una hora. Los puntos previos por tanto representan el tiempo en el que el sistema alcanza el equilibrio entre las etapas de la catálisis heterogénea. Esto puede ser también referido a la velocidad de saturación de los centros activos del catalizador. Con esto se establece que los tres últimos puntos de cada experimento nos indican que el sistema ha llegado al equilibrio.

- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA VARIACION DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR.

Con base en los resultados experimentales obtenidos anteriormente, se decidió encontrar la condición de cantidad de catalizador igualmente con la ftalocianina de cobre, pues es la que mostró los mejores resultados, como se podrá ver en el análisis de datos.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la variación de CuFc usada como catalizador.

10g de catalizador soportado.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc.
5	4.7986	12.9219	17.7205	82.2795
10	3.9505	13.0725	17.0230	82.9770
15	3.3999	13.1524	16.5523	83.4477
20	2.9914	13.2918	16.2832	83.7168
25	3.2037	13.3922	16.5960	83.4040
30	2.8950	13.4756	16.3706	83.6294
40	2.8599	13.5947	16.4546	83.5454
50	2.8344	13.5117	16.3461	83.6539
60	2.8577	13.5790	16.4367	83.5633

Tabla No. 5

15g de catalizador soportado.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc.
5	6.9342	17.6311	24.5652	75.4348
10	6.1856	17.9980	24.1836	75.8164
15	6.3443	18.4234	24.7677	75.2323
20	6.2881	19.0225	25.3106	74.6894
25	5.9472	19.5028	25.4500	74.5500
30	5.6342	19.4393	25.0735	74.9265
40	5.4957	20.1065	25.6022	74.3978
50	5.5127	19.9468	25.4596	74.5404
60	5.4714	20.0056	25.4770	74.5230

Tabla No. 6

20g de catalizador soportado.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc.
5	8.2734	19.3251	27.5986	72.4014
10	7.5765	19.9221	27.4986	72.5014
15	7.0287	20.8281	27.8568	72.1432
20	6.9335	20.4247	27.3583	72.6417
25	7.3541	22.0100	29.3641	70.6359
30	7.3727	22.1185	29.4911	70.5089
40	7.1347	22.8131	29.9479	70.0521
50	7.1757	22.5688	29.7445	70.2555
60	6.9803	22.8722	29.8525	70.1475

Tabla No. 7

30g de catalizador soportado.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc.
5	11.1000	23.5090	34.6089	65.3911
10	10.2573	23.8855	34.1428	65.8572
15	10.0308	24.9107	34.9416	65.0584
20	9.5104	25.8316	35.3420	64.6580
25	9.3570	26.6939	36.0509	63.9491
30	9.1028	26.6239	35.7267	64.2733
40	8.8390	27.9089	36.7479	63.2521
50	8.8287	28.0221	36.8508	63.1492
60	8.8069	28.1551	36.9620	63.0380

Tabla No. 8

40g de catalizador soportado.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc.
5	15.4229	27.9753	43.3982	56.6018
10	14.1503	30.8748	45.0251	54.9749
15	14.4931	31.1520	45.6452	54.3548
20	12.9528	34.4120	47.3648	52.6352
25	12.4123	34.1230	46.5353	53.4647
30	12.0112	34.0792	46.0903	53.9097
40	12.2533	36.0754	48.3287	51.6713
50	12.2010	35.3573	47.5583	52.4417
60	12.2606	35.3703	47.6309	52.3691

Tabla No. 9

50g de catalizador soportado.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc.
5	17.2103	30.1105	47.3208	52.6792
10	16.5358	31.4663	48.0021	51.9979
15	15.4366	33.8164	49.2530	50.7470
20	14.9122	35.7016	50.6137	49.3863
25	14.0603	36.9972	51.0575	48.9425
30	13.6579	38.8182	52.4761	47.5239
40	13.3151	39.2105	52.5256	47.4744
50	13.4465	39.0568	52.5033	47.4967
60	13.4054	39.3874	52.7928	47.2072

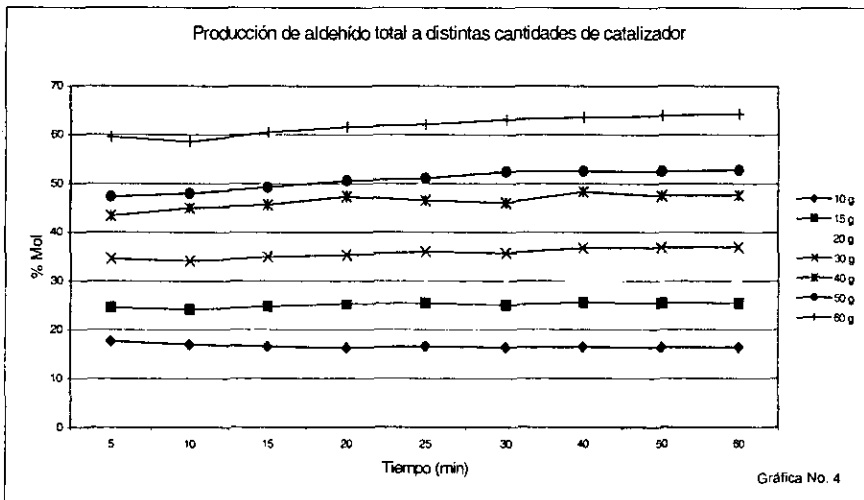
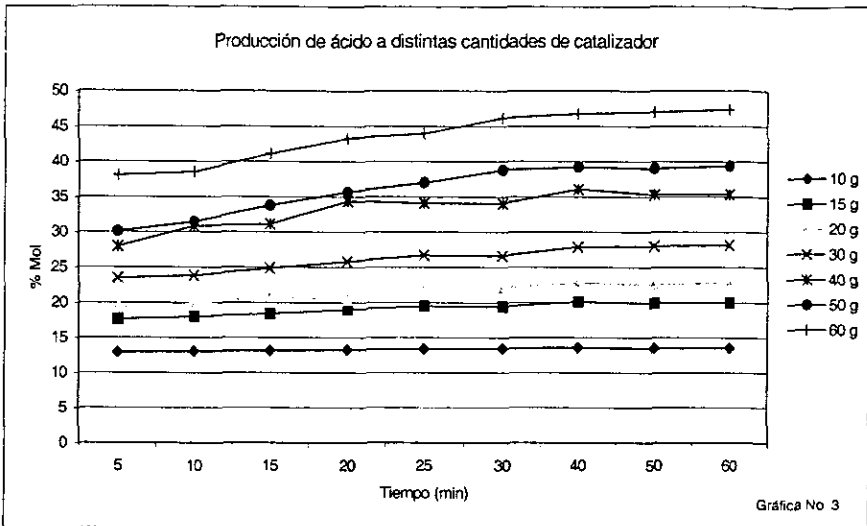
Tabla No. 10

60g de catalizador soportado.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	%mol Ald + Ac	%mol Alc.
5	21.5367	38.0638	59.6005	40.3995
10	20.0266	38.5524	58.5789	41.4211
15	19.4297	41.0850	60.5147	39.4853
20	18.2961	43.3315	61.6276	38.3724
25	18.1925	43.9631	62.1555	37.8445
30	16.9910	46.1666	63.1576	36.8424
40	16.8089	46.7675	63.5764	36.4236
50	16.9049	47.0415	63.9464	36.0536
60	16.9120	47.3888	64.3008	35.6992

Tabla No. 11

A continuación se presentan las gráficas comparativas para estos resultados, donde se observa claramente la tendencia de la producción de aldehído y ácido con respecto a la variación en la cantidad de catalizador.



RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA CADA FTALOCIANINA.

Finalmente se presentan los resultados y gráficas obtenidas para cada una de las ftalocianinas soportadas, usando las condiciones encontradas de temperatura y concentración de catalizador.

Ftalocianina de Cobre.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	% Ald total	%mol Alc.
5	21.5462	34.7846	56.3308	43.6692
10	19.6616	38.8880	58.5497	41.4503
15	18.3721	40.1905	58.5626	41.4374
20	18.2246	41.8291	60.0537	39.9463
25	17.8636	43.7268	61.5904	38.4096
30	17.6142	44.1155	61.7296	38.2704
40	16.3640	46.9563	63.3203	36.6797
50	16.3103	47.1174	63.4278	36.5722
60	16.2750	47.0780	63.3530	36.6470

Tabla No. 12

Ftalocianina de Níquel.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	% Ald+Ac	%mol Alc.
5	13.3547	26.2792	39.6338	60.3662
10	12.6294	27.3368	39.9662	60.0338
15	12.6768	29.8805	42.5573	57.4427
20	12.3631	30.5297	42.8928	57.1072
25	12.5372	32.3029	44.8401	55.1599
30	11.7168	32.2883	44.0051	55.9949
40	11.6701	33.2408	44.9108	55.0892
50	11.5517	34.3308	45.8826	54.1174
60	11.4893	34.3558	45.8451	54.1549

Tabla No. 13

Ftalocianina de Hierro.

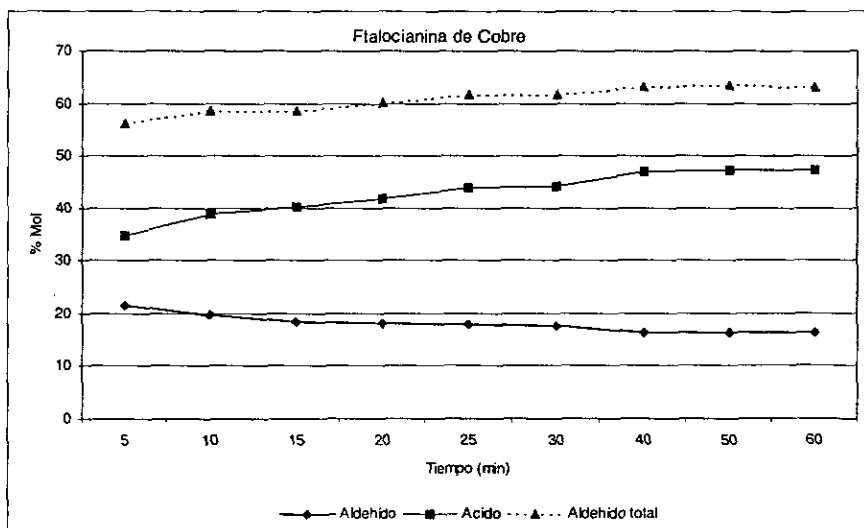
Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	% Ald+Ac	%mol Alc.
5	12.1871	25.6434	37.8305	62.1695
10	12.2803	27.8090	40.0892	59.9108
15	11.9021	29.2428	41.1450	58.8550
20	11.6789	29.2614	40.9403	59.0597
25	11.4711	30.4185	41.8896	58.1104
30	11.0228	31.3440	42.3668	57.6332
40	10.6553	32.0586	42.7139	57.2861
50	10.3868	32.4088	42.7956	57.2044
60	10.3598	32.4979	42.8577	57.1423

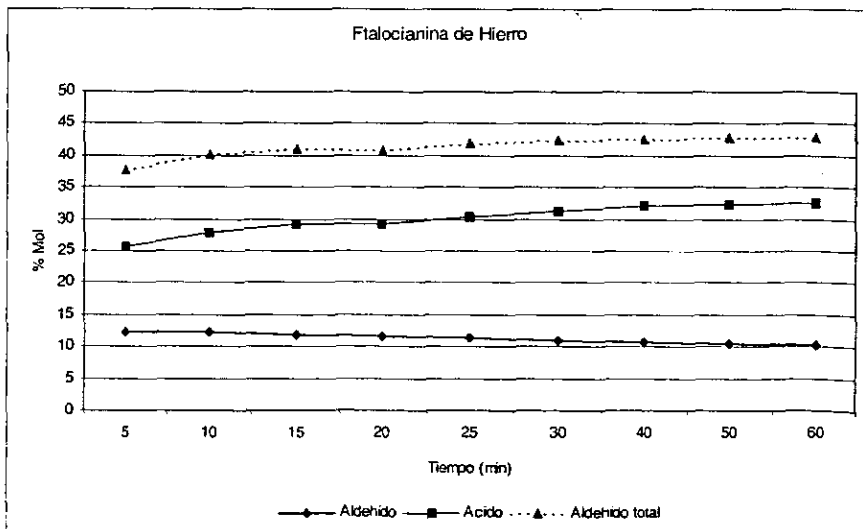
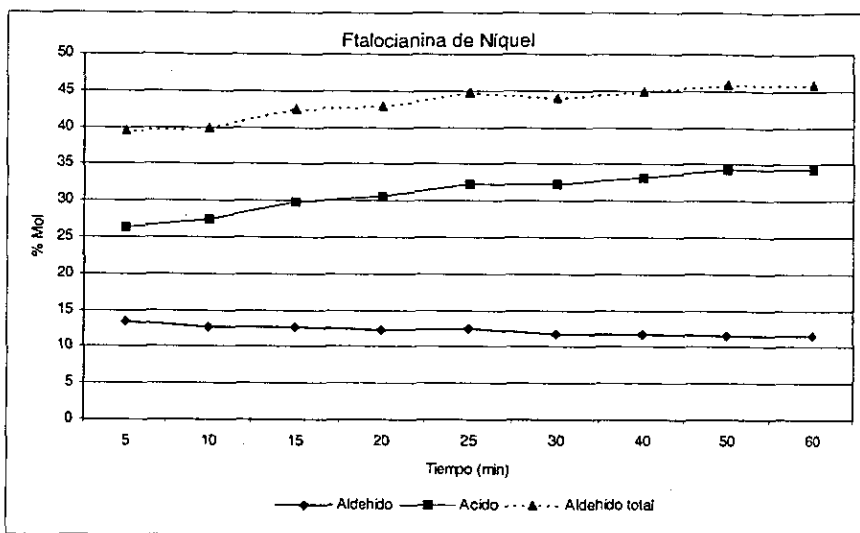
Tabla No. 14

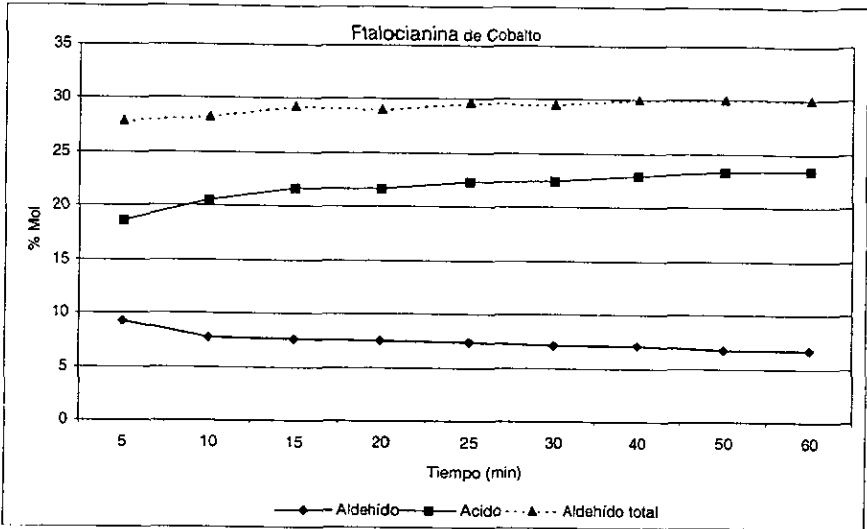
Ftalocianina de Cobalto.

Tiempo	%mol Ald.	%mol Ac.	% Ald+Ac	%mol Alc.
5	9.2407	18.6584	27.8991	72.1009
10	7.6869	20.5769	28.2639	71.7361
15	7.6226	21.6405	29.2631	70.7369
20	7.4254	21.6501	29.0755	70.9245
25	7.3707	22.2915	29.6622	70.3378
30	7.1374	22.4070	29.5443	70.4557
40	7.1187	22.9100	30.0288	69.9712
50	6.7057	23.3190	30.0247	69.9753
60	6.6876	23.4246	30.1123	69.8877

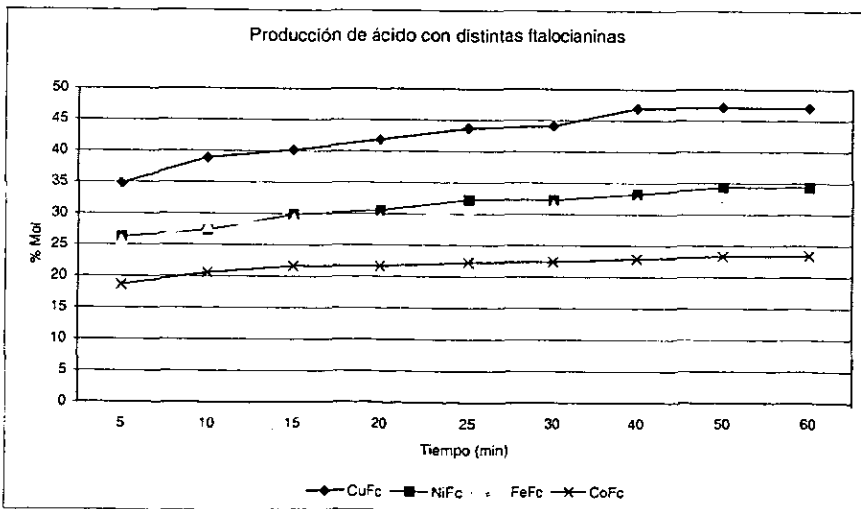
Tabla No. 16

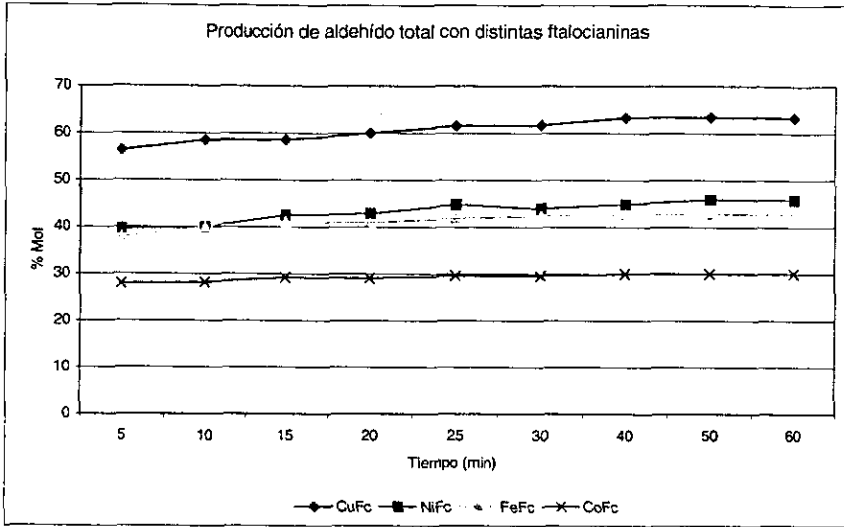






A continuación se presentan estos resultados en una gráfica comparativa para observar el comportamiento en cada ftalocianina.





RESULTADOS DE CROMATOGRAFIA PARA LAS CURVAS DE CALIBRACION.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las curvas de calibración del acetaldehído y del ácido acético.

CURVA DE CALIBRACION DE ACETALDEHIDO.

% Vol	A Ald.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Alc.
5	571598	16847804	17807334	3.2099	96.7901
10	1699739	18177339	20259352	8.3899	91.6101
15	3406890	15746179	18864703	18.0596	81.9404
20	2960202	11896632	14974412	19.7684	80.2316
25	4456288	12752422	17301741	25.7563	74.2437
30	6940715	13978810	20657444	33.5991	66.4009
35	6001584	10050251	16082665	37.3171	62.6829

Con estos datos, se obtiene la siguiente ecuación:

$$y = 1.1461x - 2.0486$$

$$\text{con } r = 0.9925$$

CURVA DE CALIBRACION DE ACIDO ACETICO.

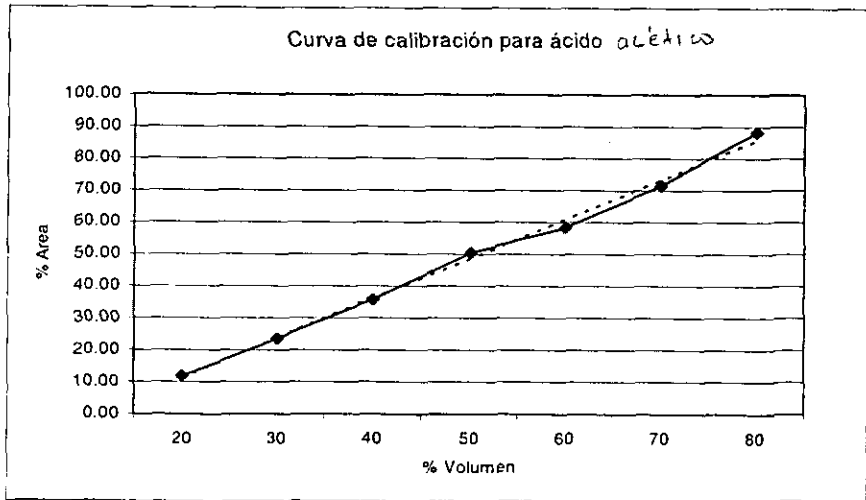
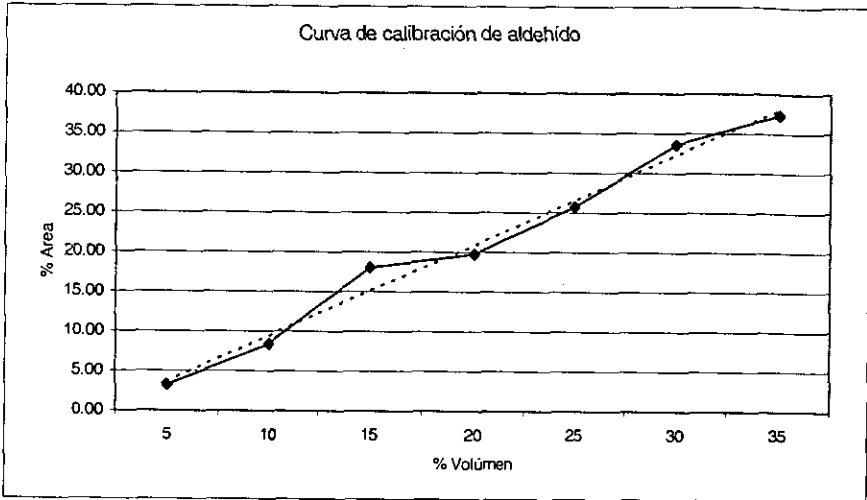
% Vol	A Ald.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Alc.
20	326294	2436566	2762860	11.8100	88.1900
30	841161	2723080	3564241	23.6000	76.4000
40	1735511	3125865	4861376	35.7000	64.3000
50	626810	6166860	1243670	50.4000	49.6000
60	3413680	2875708	6289388	58.4000	41.6000
70	4419789	1763846	6183635	71.4756	28.5244
80	7232817	957961	8190778	88.3044	11.6956

Y para estos datos, se obtiene la siguiente ecuación:

$$y = 1.2426x - 13.6032$$

$$\text{con } r = 0.9976$$

A continuación se presentan las gráficas correspondientes:



CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CAPITULO IV.

ANALISIS DE RESULTADOS.

El objetivo principal de este trabajo ha sido determinar las mejores condiciones de operación para la reacción de oxidación de etanol (flujo del agente oxidante, tipo de ftalocianina, cantidad de catalizador y temperatura), por lo que los resultados presentados se analizaron para llegar a la mejor condición de operación del sistema.

Se eligió un sistema de flujo de continuo en vez de un sistema por lotes, debido a distintos factores como son la temperatura para llevar la reacción en fase homogénea la cual requirió ser mayor a 100 °C, que en el caso por lotes estaría limitado a la temperatura de ebullición del etanol; así mismo por no contar en el laboratorio con equipo diseñado para soportar altas presiones.

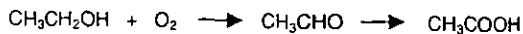
Para el diseño y montaje del equipo se usó como referencia el equipo usado por Church¹¹, agregando elementos hasta encontrar un diseño con el cual se tuvieran las herramientas necesarias para realizar la reacción y tener control sobre los parámetros que en ella influyen.

En lo referente al flujo de oxidante el flujo final usado para todas las pruebas realizadas fue de 60 ml/min correspondiente al máximo medible por el rotámetro.

Se realizaron experimentos a distintas temperaturas en el intervalo de 100 a 250 °C, con base en esto se decidió que a 200 °C se tiene la mejor condición de temperatura de operación es decir se tiene la máxima oxidación sin que se presenten problemas como la polimerización del aldehído que se observaba a 300°C y que aún se observaba a 250°C, lo cual conlleva envenenamiento del catalizador.

Dentro de los objetivos de este trabajo esta el comparar la eficiencia de distintos tipos de soporte, todos los resultados aquí presentados son utilizando carbón activado como soporte. Se realizaron pruebas utilizando sílica gel como soporte, sin embargo los resultados obtenidos fueron muy pobres, esto es debido a que la sílica gel tiene un área superficial menor que el carbón activado y para poder hacer pruebas comparativas, es decir la misma cantidad de catalizador, se tendría que tener dimensiones mayores en la cámara de reacción resultando impráctico por lo que estos resultados no se muestran en este trabajo.

ANÁLISIS DE LA REACCIÓN



De acuerdo a la reacción se considera, para su análisis, que la oxidación se lleva a cabo en dos etapas, la primera de ellas es la producción de aldehído y a partir de este la siguiente etapa de oxidación produce el ácido acético.

Es decir, se puede considerar como una producción de aldehído total la suma de la cantidad de ácido y el aldehído remanente presentes en cada una de las muestras. Basándose en lo antes expuesto se establecen dos equilibrios presentados por las siguientes constantes:

$$k_1 = \frac{[CH_3 - CHO] + [CH_3 - COOH]}{[CH_3 - CH_2 - OH]}$$

$$k_2 = \frac{[CH_3 - COOH]}{[CH_3 - CHO]}$$

$$K_{total} = k_1 * k_2$$

Se utilizó este criterio ya que los métodos descritos en la literatura se aplican a sistemas de catálisis por lotes, y no hay alguno que se aplique directamente al sistema de flujo continuo que nosotros proponemos⁴.

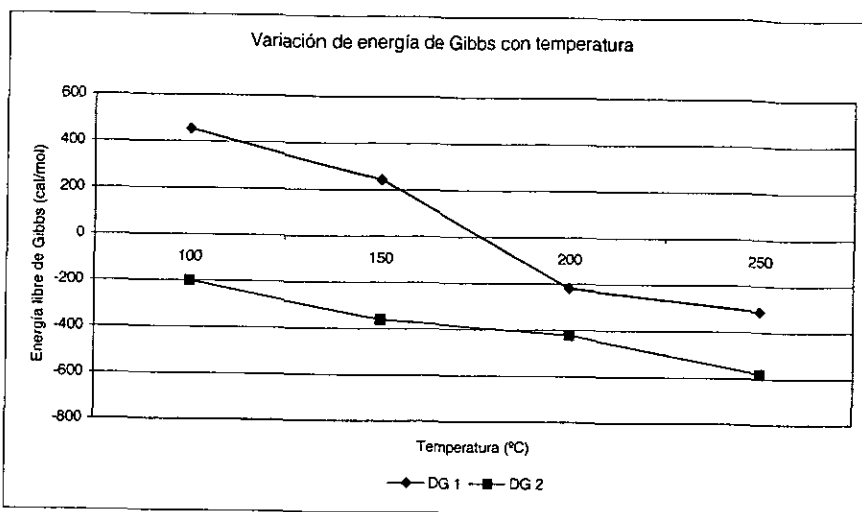
SELECCION DE TEMPERATURA.

La concentración de los productos de la oxidación aumenta con el incremento de la temperatura, pero como ya se explicó con anterioridad la temperatura de operación estuvo limitada a 200 °C debido a la polimerización observada en la cámara de reacción al sobrepasar esta temperatura. Físicamente se observaron incrustaciones y envenenamiento del catalizador, en forma de una película blanca al final. Para el análisis del efecto de la temperatura se utilizó el cálculo de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = -RT * \ln K$$

A continuación se presentan los resultados de ΔG con lo cual se analiza el efecto y selección de la mejor temperatura para la operación del sistema.

Temp. (°C)	k_1	k_2	ΔG_1	ΔG_2
100	0.1020	0	453.5889	-198.7000
150	0.4429	3.3451	242.7353	-359.8944
200	1.7298	2.8836	-217.7775	-420.8623
250	1.8740	3.2331	-311.9963	-582.9070



De acuerdo a la gráfica, el efecto de la temperatura es la disminución de la energía libre de Gibbs con el aumento de ésta. Es decir a mayor temperatura la energía de activación es abatida.

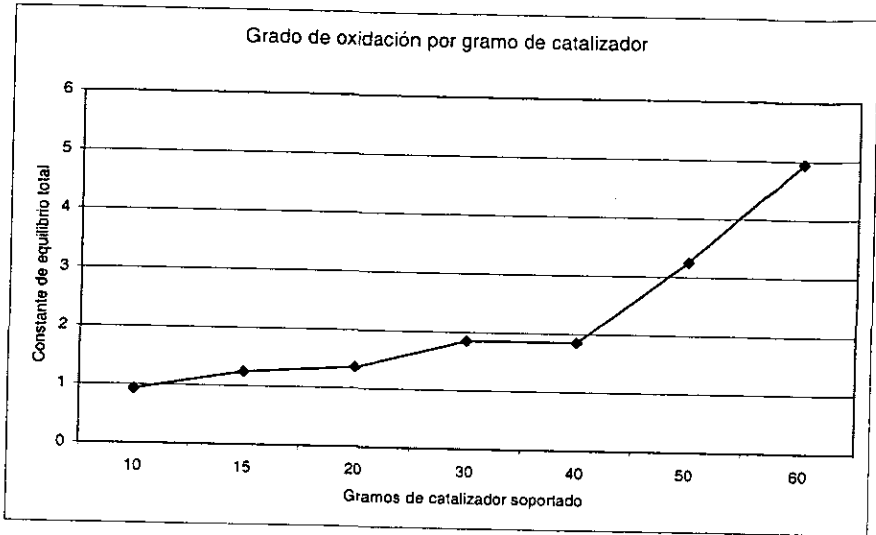
SELECCION DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR.

Se hizo la variación de la cantidad de catalizador en un intervalo de 0.2 a 1.2g, es decir de 10 a 60g de carbón impregnado, esta variación de catalizador fue hecha de acuerdo a la capacidad física de la cámara de reacción, sin embargo estos resultados nos dieron lo necesario para tomar la decisión de la cantidad de catalizador a utilizar. Como se puede ver en la gráficas comparativas 3 y 4, la tendencia de la producción total de aldehído y de ácido es proporcional al aumento de la cantidad de catalizador, obteniéndose el máximo en 60g, considerando como ya se ha mencionado antes que se analizan sólo los tres últimos puntos de cada prueba, donde se observa el equilibrio del sistema.

Para un mejor análisis por la decisión de la cantidad de catalizador, también se calcularon las constantes de equilibrio, que a continuación se presentan.

g de catalizador	k_1	k_2	K
10	0.1964	4.7575	0.9341
15	0.3425	3.6444	1.2483
20	0.4255	3.2058	1.3640
30	0.5836	3.1761	1.8536
40	0.5836	3.1761	1.8536
50	1.1100	2.9291	3.2514
60	1.7732	2.7890	4.9457

Y a su vez son representadas en la siguiente gráfica.



De acuerdo a esta gráfica, lo que se analiza es que hasta los 40 g de catalizador soportado 40g, la producción se ve limitada, es decir, existe una saturación de los centros activos del catalizador soportado por lo que no hay una producción mayor; sin embargo a partir de esta cantidad la producción va en aumento con una tendencia lineal lo que indica que la cantidad presente de catalizador soportado ya no limita la producción al contrario se ve favorecida y va en aumento. Asimismo antes de 40g el fenómeno de oxidación se ve controlado por las etapas de la catálisis heterogénea y la saturación de centros activos.

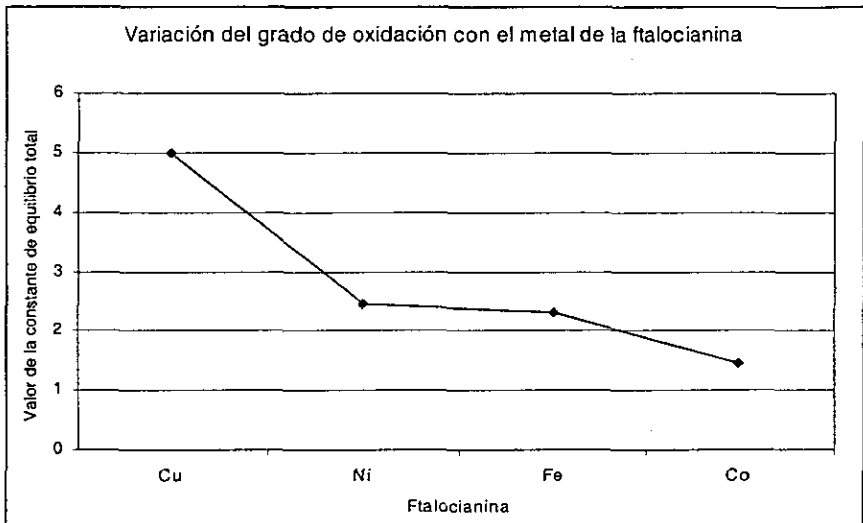
SELECCION DE FTALOCIANINA

Para todas las condiciones, las gráficas presentan la misma tendencia. Para el aldehído se observa que su concentración tiene un máximo en el punto inicial y disminuye a medida que el proceso continua. Esto es debido a que al inicio del experimento, el proceso de oxidación está favorecido hacia la producción de aldehído, sin embargo una vez que se alcanza el equilibrio entre las etapas de la catálisis, la producción de ácido comienza y por tanto el aldehído es convertido a ácido y esto es por lo que la concentración del aldehído se ve disminuida y la del ácido va en aumento.

Como ya se ha mencionado anteriormente se consideró que los últimos tres puntos de la gráfica representan el equilibrio del sistema, por lo tanto son los que se utilizan para hacer el análisis, tomando el promedio aritmético de el valor de estos. Para la decisión de selección del tipo de ftalocianina, se calculan las constantes de equilibrio, las cuales representan la capacidad catalítica para cada ftalocianina, y son las siguientes:

Ftalocianina	k_1	k_2	K
Cu	1.7298	2.8836	4.9880
Ni	0.8364	2.9364	2.4561
Fe	0.7479	3.0879	2.3095
Co	0.4297	3.3957	1.4592

Y con estos resultados se obtiene la siguiente gráfica:



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Durante esta investigación se encontraron las condiciones para las que el proceso de oxidación del etanol catalizado con ftalocianinas soportadas en carbón activado y llevadas a cabo en el equipo diseñado, reportan la mayor producción de productos (acetaldehído y ácido acético), tales condiciones son:

- Catalizador: Ftalocianina de cobre soportada en carbón activado
- Cantidad de catalizador. 60 g de carbón impregnado al 2% de ftalocianina.
- Flujo de oxidante: 60 ml/min de aire.
- Temperatura de operación: 200 °C

Y se llega a la conclusión de que la actividad catalítica de las ftalocianinas usadas, varía de la siguiente manera:

VARIACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

CuFc > NiFc > FeFc > CoFc

Se comprobó que la reacción de oxidación del etanol a acetaldehído y ácido acético se realiza en dos etapas. En la primera etapa, al obtener acetaldehído a partir de etanol se lleva a cabo una deshidrogenación, esto se comprobó al hacer una corrida de la reacción bajo atmósfera de nitrógeno, donde se observó que había producción de acetaldehído casi en la misma proporción que cuando se usaba aire como oxidante, sin embargo no había producción de ácido acético. En la segunda etapa se realiza la oxidación del acetaldehído para obtener finalmente ácido acético esto con ayuda del oxígeno presente.

Asimismo se concluye que las ftalocianinas si actúan como catalizadores eficientes en este tipo de procesos, ya que presentan facilidad de impregnación en el soporte, además presentan una gran estabilidad permaneciendo sin alteración alguna aun con su uso continuo.

Utilizando ftalocianina de cobre como catalizador en la reacción de oxidación de etanol a acetaldehído y ácido acético, se logró abatir la temperatura de operación que en los procesos industriales esta en el intervalo de 270 a 350°C, al menos 70°C con lo que se elimina la posibilidad de polimerización, se evita la esterificación y se reducen costos energéticos.

Cuando se tiene una cantidad mayor a 40g de ftalocianina soportada en carbón, en el sistema propuesto se presenta un aumento en la constante de equilibrio, ya que la producción ya no esta limitada por la cantidad de catalizador.

Se observó que la primer etapa de la oxidación requiere de mayor energía para llevarse a cabo, sin embargo una vez que esta se logra, la segunda etapa tiene energía suficiente para completar el proceso de oxidación. Por tanto la producción de aldehído es el paso más importante, o paso determinante de la reacción.

Si se quiere escalar el proceso aquí presentado, se propone considerar las siguientes recomendaciones.

Para el estudio de la cinética de esta reacción, se sugiere que el proceso sea llevado a cabo por lotes, sin embargo para este fin, se requeriría de equipo diseñado para poder presurizar el sistema y poderlo operar a una mayor temperatura de ebullición del etanol. En el caso de querer determinar la cinética en un sistema de flujo continuo se tendría que hacer la toma de la muestra a lo largo de la cama catalítica para determinar la variación de concentraciones, lo cual en nuestro caso no fue posible.

Para poder comparar el efecto del soporte, sería necesario aumentar el tamaño de la cámara de reacción para que esta pueda contener la misma cantidad de catalizador soportado, ~~pues en el caso de la sílica-gel y alúmina, que poseen menor área superficial, se requieren en mayor cantidad para soportar la misma cantidad de catalizador.~~ JND

De acuerdo a los resultados obtenidos con la concentración de catalizador soportado, se propone un aumento en el tamaño de la cámara de reacción no sólo para la comparación del efecto del soporte sino también para observar el comportamiento del catalizador en una mayor concentración, pues como se observa, la producción sigue aumentando proporcionalmente con la cantidad de catalizador soportado.

Para el efecto del flujo de oxidante, se sugiere el empleo de un rotámetro con mayor capacidad, pues en nuestro caso debido a la pequeña capacidad de este no se observó una diferencia marcada en la producción de la reacción.

Una vez determinada la cinética de la reacción, se propone proseguir con el diseño del reactor para lo cual se tomaría en cuenta factores como el tiempo de residencia íntimamente relacionado con la cantidad de catalizador y el flujo de oxidante presente en la reacción.

Otra modificación que se le puede hacer a la cámara de reacción es la inserción de un dispositivo con el cual se pueda hacer el calentamiento radial del catalizador soportado pero desde el centro de la cama, posiblemente una resistencia sería lo adecuado. Esto se propone ya que la forma de calentamiento usada, requería de tiempo para poder estabilizar la temperatura.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Hudlicky M., *Oxidation in Organic Chemistry*, ACS Monograph 186,
2. Berezein B. D., *Coordination Compounds of Porphyrins*, John Wiley & Sons, U.S.A. 1981, 286 pág.
3. Smith M. K., *Porphyrins & Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1975, 910 pág.
4. Castellan G.W., *Fisicoquímica*, 2ª Edición, Addison- Wesley Iberoamericana, 1987, 1057 págs.
5. Droguett S. E. et al, *Elementos de Catálisis Heterogénea*, Ed. Reverté, 116 pág.
6. Atwood et al, *Comprehensive Supramolecular Chemistry Vol. 9*, Pergamon U.S.A. 1996, 664 pág.
7. Berkman S., Morrel J.C. & Eglott G., *Catalysis Inorganic and Organic*, Reinhold Publishing Corporation, 1130 pág.
8. Faith, Keyes and Clark, *Industrial Chemicals*, Wiley Interscience, 1957, 444 pag.
9. Parton R.F. et al, *Iron-Phthalocyanine Immobilized on Activated Carbon Black: A Selective Catalyst for Alkane Oxidation*, J. of Catalysis, 164, 341-346 (1996).
10. Barloy L. et al, *Manganese Porphyrins on Montmorillonite as Hydrocarbon*, J. Chem. Soc., 1365-1367, (1990).
11. James M. Church et al, *Acetaldehyde by Dehydrogenation of Ethyl Alcohol*, industrial and Engineering Chemistry Vol. 43 No. 8, 1804-1811, (1951).
12. Russel E. Malz Jr., *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker Inc., N.Y. 1996, 496 pág.
13. Sheldon R. A., *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Marcel Dekker Inc., U.S.A. 1994, 390 pág.
14. Anderson R. B. & Dawson P. T., *Experimental Methods in Catalytic Research Vol. II*, Academic Press, U.S.A. 1976, 283 pág.
15. Coulson E. H. et al, *Química Avanzada Nuffield*, Ed. Reverté, España 1973, 139 pág.
16. Behrens L. H., *Cinética Química Elemental*, 2ª. Edición, O.E.A., U.S.A. 1965, 32 pág.
17. Caneda R.V. et al, *Cinética Química*, O.E.A., U.S.A. 1978, 114 pág.

17.

APÉNDICES

APÉNDICE I

A) RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA.

A continuación se presentan los resultados obtenidos directamente para la cromatografía, es decir los % de Área de cada componente, para cada tiempo en el que se tomaban muestras.

RESULTADOS DE CuFc A DISTINTAS TEMPERATURAS.

T = 100 °C.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	742322	0	17275642	18017964	4.1199	0.0000	95.8801
10	914376	0	16937559	17851935	5.1220	0.0000	94.8780
15	1065891	0	14156122	15222013	7.0023	0.0000	92.9977
20	1215557	0	15250720	16466277	7.3821	0.0000	92.6179
25	1187478	0	14490662	15678140	7.5741	0.0000	92.4259
30	887409	0	10768624	11656033	7.6133	0.0000	92.3867
40	956846	0	10810164	11767010	8.1316	0.0000	91.8684
50	1225778	0	13432436	14658214	8.3624	0.0000	91.6376
60	1168973	0	13206704	14375677	8.1310	0.0000	91.8690

T = 150 °C.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	858593	1213219	10055888	12127700	7.0796	10.0037	82.9167
10	806650	1320171	9157364	11284185	7.1485	11.6993	81.1522
15	766042	1542510	9379434	11687986	6.5541	13.1974	80.2485
20	710696	1443404	9209764	11363864	6.2540	12.7017	81.0443
25	741397	1545540	9247462	11534399	6.4277	13.3994	80.1729
30	743019	1818433	9173632	11735084	6.3916	15.4957	78.1727
40	634029	1610184	8633862	10878075	5.8285	14.8021	79.3694
50	646278	1770977	8723349	11140604	5.8011	15.8966	78.3023
60	652990	1745811	8852662	11251463	5.8036	15.5163	78.6801

NOTA:

A Ald = área de aldehído

A Ac = área de ácido acético

A Alc = área de alcohol

A total = Área total

%A Ald = porcentaje en área de aldehído

%A Ac = porcentaje en área de ácido acético

%A Alc = porcentaje en área de alcohol

T = 200 °C.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	3602425	4795284	7901970	16299679	22.1012	29.4195	48.4793
10	3668257	6329740	8348332	18346329	19.9945	34.5014	45.5041
15	2672285	5203157	6538253	14413695	18.5399	36.0987	45.3614
20	3035526	6299090	7180222	16514838	18.3806	38.1420	43.4774
25	2595432	5845756	5992955	14434143	17.9812	40.4995	41.5193
30	2483080	5748310	5796199	14027589	17.7014	40.9786	41.3200
40	2891863	7895145	6954811	17741819	16.2997	44.5002	39.2001
50	2242333	6171520	5392339	13806192	16.2415	44.7011	39.0574
60	2955376	8144771	7139424	18239571	16.2031	44.6544	39.1425

T = 250 °C.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	3227120	5656590	8819927	17566286	18.3711	32.2014	49.4275
10	2594582	5226453	6325147	14124939	18.3688	37.0016	44.6296
15	2801164	6267036	7201165	16276282	17.2101	38.5041	44.2858
20	2024009	5128239	5252126	12326786	16.4196	41.6024	41.9780
25	3031732	7923526	7497672	18554506	16.3396	42.7026	40.9578
30	2423371	7011882	6056242	15045731	16.1067	46.6038	37.2895
40	1887172	5947395	4560172	12287396	15.3586	48.4024	36.2390
50	2196866	6854667	5312470	14370340	15.2875	47.7001	37.0124
60	2050962	6551293	5088912	13648243	15.0273	48.0010	36.9717

- RESULTADOS DE CuFc PARA DISTINTAS CANTIDADES DE CARBON IMPREGNADO.

10 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	588777	398380	16993523	17980680	3.2745	2.2156	94.5099
10	419819	431158	17147674	17998650	2.3325	2.3955	95.2720
15	310411	449115	17275064	18034591	1.7212	2.4903	95.7885
20	228055	478289	17281883	17988227	1.2678	2.6589	96.0733
25	271709	502957	17295866	18070532	1.5036	2.7833	95.7131
30	208781	518571	17255476	17982827	1.1610	2.8837	95.9553
40	201716	544621	17230324	17976661	1.1221	3.0296	95.8483
50	197441	528525	17326596	18052562	1.0937	2.9277	95.9786
60	202335	544041	17325664	18072039	1.1196	3.0104	95.8700

15 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A. Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	1043958	1479561	15932700	18456219	5.6564	8.0166	86.3270
10	839953	1473662	15101237	17414852	4.8232	8.4621	86.7147
15	899316	1616215	15468994	17984525	5.0005	8.9867	86.0128
20	895068	1762243	15466237	18123548	4.9387	9.7235	85.3376
25	797273	1803022	14884916	17485212	4.5597	10.3117	85.1286
30	791260	1922371	16076223	18789854	4.2111	10.2309	85.5580
40	708402	1929272	14820540	17458214	4.0577	11.0508	84.8915
50	773128	2058588	16133761	18965478	4.0765	10.8544	85.0691
60	703655	1907558	14847042	17458256	4.0305	10.9264	85.0431

20 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A. Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	1334190	1886577	15434018	18654785	7.1520	10.1131	82.7349
10	1114425	1895124	14469438	17478987	6.3758	10.8423	82.7819
15	981666	2034882	14007050	17023597	5.7665	11.9533	82.2802
20	1020205	2064926	14940337	18025468	5.6598	11.4556	82.8846
25	1064964	2329786	13975121	17369871	6.1311	13.4128	80.4561
30	1097838	2417438	14329939	17845214	6.1520	13.5467	80.3013
40	1027489	2513130	13910825	17451444	5.8877	14.4007	79.7116
50	1042358	2477186	14049277	17568821	5.9330	14.0999	79.9671
60	1074508	2720654	15004402	18799564	5.7156	14.4719	79.8125

30 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A. Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	1855946	2752180	13379507	17987633	10.3179	15.3004	74.3817
10	1687973	2836523	13477860	18002356	9.3764	15.7564	74.8672
15	1591888	2969086	12883613	17444587	9.1254	17.0201	73.8545
20	1604808	3408810	13765946	18779564	8.5455	18.1517	73.3028
25	1481947	3399802	12811453	17693202	8.3758	19.2153	72.4089
30	1456116	3441807	13097700	17995622	8.0915	19.1258	72.7827
40	1478971	3927405	13556978	18963354	7.7991	20.7105	71.4904
50	1373756	3677962	12588132	17639850	7.7878	20.8503	71.3619
60	1441666	3902250	13225405	18569321	7.7637	21.0145	71.2218

40 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A. Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	2770157	3810524	11672977	18253658	15.1759	20.8754	63.9487
10	2343016	4164853	10524693	17032562	13.7561	24.4523	61.7916
15	2408793	4224343	10399888	17033025	14.1419	24.8009	61.0572
20	2208414	5124119	10445718	17778251	12.4220	28.8224	58.7556
25	2126925	5122645	10752795	18002365	11.8147	28.4554	59.7299
30	2082251	5202586	11037419	18322256	11.3646	28.3949	60.2405
40	2052675	5444223	10135643	17632541	11.6414	30.8760	57.4826
50	2024589	5241791	10215756	17482136	11.5809	29.9837	58.4354
60	2045002	5267235	10244745	17556982	11.6478	30.0008	58.3514

50 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A. Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	2979902	4081196	10271470	17332568	17.1925	23.5464	59.2611
10	3008704	4615852	10678010	18302566	16.4387	25.2197	58.3416
15	2738260	5062467	10201587	18002314	15.2106	28.1212	56.6682
20	2553740	5317075	9588148	17458963	14.6271	30.4547	54.9182
25	2380592	5580110	9449557	17410258	13.6735	32.0507	54.2758
30	2292502	5946368	9093690	17332560	13.2266	34.3075	52.4659
40	2311680	6262138	9426417	18000235	12.8425	34.7892	52.3683
50	2247261	5985983	9067086	17300330	12.9897	34.6004	52.4099
60	2202005	5955775	8853472	17011252	12.9444	35.0108	52.0448

60 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A. Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	4116642	6239894	8267011	18623546	22.1045	33.5054	44.3901
10	3474451	5805586	7751085	17031123	20.4006	34.0881	45.5113
15	3400757	6415544	7413714	17230015	19.7374	37.2347	43.0279
20	3324423	7203715	7474218	18002356	18.4666	40.0154	41.5180
25	3223405	7166452	7174373	17564230	18.3521	40.8014	40.8465
30	2933905	7510069	6809724	17253698	17.0045	43.5273	39.4682
40	2858518	7532628	6622629	17013775	16.8012	44.2737	38.9251
50	3043929	8031325	6924977	18000231	16.9105	44.6179	38.4716
60	2919734	7774281	6562301	17256317	16.9198	45.0518	38.0284

RESULTADOS DE CADA FTALOCIANINA.

FTALOCIANINA DE COBRE.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	3602425	4795284	7901970	16299679	22.1012	29.4195	48.4793
10	3668257	6329740	8348332	18346329	19.9945	34.5014	45.5041
15	2672285	5203157	6538253	14413695	18.5399	36.0987	45.3614
20	3035526	6299090	7180222	16514838	18.3806	38.1420	43.4774
25	2595432	5845756	5992955	14434143	17.9812	40.4995	41.5193
30	2483080	5748310	5796199	14027589	17.7014	40.9786	41.3200
40	2891863	7895145	6954811	17741819	16.2997	44.5002	39.2001
50	2242333	6171520	5392339	13806192	16.2415	44.7011	39.0574
60	2955376	8144771	7139424	18239571	16.2031	44.6544	39.1425

FTALOCIANINA DE NIQUEL.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	2302976	3359266	12254035	17916277	12.8541	18.7498	68.3961
10	2002989	3334477	11295750	16633216	12.0421	20.0471	67.9108
15	2102127	4031017	12240957	17374101	12.0992	23.2013	64.6995
20	1887839	3854490	10318917	16061246	11.7540	23.9987	64.2473
25	2046990	4486798	10590677	17124465	11.9536	26.2011	61.8453
30	1685709	4000319	9597474	15283502	11.0296	26.1741	62.7963
40	1446035	3601966	8120401	13168402	10.9811	27.3531	61.6658
50	2128350	5628980	11852834	19610164	10.8512	28.7004	60.4484
60	2162174	5762322	12129804	20054300	10.7816	28.7326	60.4858

FTALOCIANINA DE HIERRO.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	1613689	2510278	9859231	13983198	11.5402	17.9521	70.5077
10	1664437	2947165	9673942	14285544	11.6512	20.6304	67.7184
15	1614429	3220290	9540804	14375523	11.2304	22.4012	66.3684
20	1675791	3421486	10162157	15259434	10.9820	22.4221	66.5959
25	1871504	4151798	11383928	17407230	10.7513	23.8510	65.3977
30	1623320	3956395	10252768	15832483	10.2531	24.9891	64.7578
40	1495914	3932799	9773506	15202219	9.8401	25.8699	64.2900
50	1645489	4535221	11063804	17244514	9.5421	26.2995	64.1584
60	1840875	5110914	12402820	19354609	9.5113	26.4067	64.0820

FTALOCIANINA DE COBALTO.

Tiempo	A Ald.	A Ac.	A Alc.	A total	%A Ald.	%A Ac.	%A Alc.
5	1683531	1901461	16868305	20453297	8.2311	9.2966	82.4723
10	1334843	2390942	16803317	20529102	6.5022	11.6466	81.8512
15	1393377	2806719	17455019	21655115	6.4344	12.9610	80.6046
20	1143988	2387396	14879650	18411034	6.2136	12.9672	80.8192
25	1302841	2914646	16967610	21185097	6.1498	13.7580	80.0922
30	1181289	2788778	16093953	20064020	5.8876	13.8994	80.2130
40	1221239	3018699	16556305	20796243	5.8724	14.5156	79.6120
50	1042501	2894047	15328717	19265265	5.4113	15.0221	79.5666
60	1155046	3248174	17040128	21443348	5.3865	15.1477	79.4658

B) RESULTADOS DE CROMATOGRÁFIA Y SU CONVERSIÓN A MOL.

- RESULTADOS DE CuFc A DISTINTAS TEMPERATURAS.

T = 100 °C

Tiempo	%V Ac.	mol Ac.	%V Ald.	mol Ald.	%V Alc.	mol Alc.
5	0.00	0.00	5.38	0.0958	94.62	1.6229
10	0.00	0.00	6.25	0.1113	93.75	1.6079
15	0.00	0.00	7.90	0.1405	92.10	1.5798
20	0.00	0.00	8.23	0.1464	91.77	1.5741
25	0.00	0.00	8.39	0.1493	91.61	1.5713
30	0.00	0.00	8.43	0.1500	91.57	1.5707
40	0.00	0.00	8.88	0.1580	91.12	1.5629
50	0.00	0.00	9.08	0.1616	90.92	1.5594
60	0.00	0.00	8.88	0.1580	91.12	1.5629

NOTA:
 %V Ac = porcentaje en volumen de ácido acético.
 %V Ald = porcentaje en volumen de aldehído.
 %V Alc = porcentaje en volumen de alcohol.
 mol Ac = moles de ácido acético.
 mol Ald = moles de aldehído.
 mol Alc = moles de alcohol.

T = 150 °C

Tiempo	%V Ac.	mol Ac.	%V Ald.	mol Ald.	%V Alc.	mol Alc.
5	19.00	0.3321	7.96	0.1417	73.04	1.2528
10	20.36	0.3560	8.03	0.1428	71.61	1.2283
15	21.57	0.3771	7.50	0.1335	70.93	1.2166
20	21.17	0.3701	7.24	0.1289	71.59	1.2279
25	21.73	0.3799	7.40	0.1316	70.87	1.2156
30	23.42	0.4095	7.31	0.1301	69.27	1.1881
40	22.86	0.3996	6.87	0.1223	70.27	1.2052
50	23.74	0.4151	6.85	0.1219	69.41	1.1905
60	23.44	0.4098	6.85	0.1219	69.71	1.1958

T = 200 °C

Tiempo	%V Ac.	mol Ac.	%V Ald.	mol Ald.	%V Alc.	mol Alc.
5	34.62	0.6053	21.07	0.3750	44.31	0.7598
10	38.71	0.6768	19.23	0.3422	42.06	0.7214
15	40.00	0.6993	17.96	0.3197	42.04	0.7210
20	41.64	0.7280	17.82	0.3172	40.53	0.6953
25	43.54	0.7612	17.48	0.3110	38.98	0.6687
30	43.93	0.7680	17.23	0.3066	38.84	0.6662
40	46.76	0.8175	16.01	0.2849	37.23	0.6386
50	46.92	0.8203	15.96	0.2840	37.12	0.6367
60	46.88	0.8196	15.92	0.2833	37.20	0.6380

T = 250 °C

Tiempo	%V Ac.	mol Ac.	%V Ald.	mol Ald.	%V Alc.	mol Alc.
5	36.86	0.6444	17.82	0.3170	45.32	0.7774
10	40.72	0.7120	17.82	0.3170	41.46	0.7111
15	41.93	0.7331	16.80	0.2990	41.27	0.7078
20	44.43	0.7767	16.11	0.2868	39.46	0.6768
25	45.31	0.7922	16.04	0.2855	38.64	0.6628
30	48.45	0.8471	15.84	0.2819	35.71	0.6124
40	49.90	0.8724	15.19	0.2703	34.91	0.5988
50	49.33	0.8625	15.13	0.2692	35.54	0.6095
60	49.58	0.8668	14.90	0.2652	35.52	0.6093

- RESULTADOS DE CuFc PARA DISTINTAS CANTIDADES DE CARBON IMPREGNADO.

10 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	%V Ald.	mol Ald.	%V Ac.	mol Ac.	% V Alc.I	mol Alc.
5	4.64	0.0827	12.73	0.2226	82.63	1.4172
10	3.82	0.0680	12.88	0.2251	83.30	1.4288
15	3.29	0.0585	12.95	0.2264	83.76	1.4367
20	2.89	0.0515	13.09	0.2288	84.02	1.4411
25	3.10	0.0552	13.19	0.2306	83.71	1.4359
30	2.80	0.0498	13.27	0.2320	83.93	1.4396
40	2.77	0.0492	13.39	0.2340	83.85	1.4382
50	2.74	0.0488	13.30	0.2326	83.95	1.4400
60	2.76	0.0492	13.37	0.2338	83.87	1.4385

15 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	%V Ald.	mol Ald.	%V Ac.	mol Ac.	% V Alc.	mol Alc.
5	6.72	0.1196	17.40	0.3042	75.88	1.3015
10	6.00	0.1067	17.76	0.3105	76.25	1.3078
15	6.15	0.1095	18.18	0.3178	75.67	1.2979
20	6.10	0.1085	18.77	0.3282	75.13	1.2887
25	5.77	0.1026	19.25	0.3365	74.99	1.2862
30	5.46	0.0972	19.18	0.3353	75.36	1.2925
40	5.33	0.0948	19.84	0.3469	74.83	1.2835
50	5.34	0.0951	19.68	0.3441	74.97	1.2860
60	5.30	0.0944	19.74	0.3451	74.96	1.2856

20 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	%V Ald.	mol Ald.	%V Ac.	mol Ac.	% V Alc.	mol Alc.
5	8.03	0.1429	19.09	0.3337	72.89	1.2502
10	7.35	0.1308	19.67	0.3439	72.98	1.2517
15	6.82	0.1213	20.57	0.3596	72.61	1.2455
20	6.73	0.1197	20.17	0.3526	73.11	1.2540
25	7.14	0.1270	21.74	0.3801	71.12	1.2199
30	7.16	0.1273	21.85	0.3820	71.00	1.2177
40	6.92	0.1232	22.54	0.3940	70.54	1.2099
50	6.96	0.1239	22.29	0.3898	70.74	1.2134
60	6.77	0.1206	22.59	0.3950	70.63	1.2115

30 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	%V Ald.	mol Ald.	%V Ac.	mol Ac.	% V Alc.	mol Alc.
5	10.79	0.1920	23.26	0.4067	65.95	1.1312
10	9.97	0.1774	23.63	0.4131	66.40	1.1390
15	9.75	0.1735	24.64	0.4309	65.61	1.1253
20	9.24	0.1645	25.56	0.4468	65.20	1.1183
25	9.10	0.1619	26.41	0.4618	64.49	1.1062
30	8.85	0.1574	26.34	0.4605	64.81	1.1117
40	8.59	0.1529	27.61	0.4828	63.79	1.0942
50	8.58	0.1527	27.73	0.4848	63.69	1.0924
60	8.56	0.1524	27.86	0.4871	63.58	1.0905

40 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	%V Ald.	mol Ald.	%V Ac.	mol Ac.	% V Alc.	mol Alc.
5	15.03	0.2674	27.75	0.4851	57.22	0.9815
10	13.79	0.2454	30.63	0.5354	55.58	0.9534
15	14.13	0.2514	30.91	0.5403	54.97	0.9428
20	12.63	0.2247	34.14	0.5969	53.23	0.9130
25	12.10	0.2153	33.85	0.5918	54.06	0.9272
30	11.70	0.2083	33.80	0.5909	54.50	0.9348
40	11.94	0.2126	35.80	0.6258	52.26	0.8964
50	11.89	0.2116	35.08	0.6133	53.03	0.9096
60	11.95	0.2127	35.09	0.6135	52.96	0.9084

50 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	%V Ald.	mol Ald.	%V Ac.	mol Ac.	% V Alc.	mol Alc.
5	16.79	0.2988	29.90	0.5227	53.32	0.9145
10	16.13	0.2871	31.24	0.5462	52.63	0.9027
15	15.06	0.2660	33.58	0.5871	51.36	0.8810
20	14.55	0.2589	35.46	0.6199	49.99	0.8575
25	13.72	0.2441	36.74	0.6423	49.54	0.8497
30	13.33	0.2372	38.56	0.6741	48.12	0.8253
40	12.99	0.2312	38.94	0.6809	48.06	0.8244
50	13.12	0.2335	38.79	0.6782	48.09	0.8248
60	13.08	0.2328	39.12	0.6840	47.80	0.8198

60 g DE CARBON IMPREGNADO.

Tiempo	%V Ald.	mol Ald.	%V Ac.	mol Ac.	% V Alc.	mol Alc.
5	21.07	0.3750	37.91	0.6628	41.01	0.7035
10	19.59	0.3486	38.38	0.6710	42.03	0.7209
15	19.01	0.3383	40.91	0.7153	40.08	0.6874
20	17.90	0.3185	43.15	0.7544	38.95	0.6681
25	17.80	0.3168	43.78	0.7655	38.42	0.6589
30	16.62	0.2958	45.98	0.8038	37.40	0.6415
40	16.45	0.2927	46.58	0.8143	36.98	0.6342
50	16.54	0.2944	46.85	0.8192	36.60	0.6278
60	16.55	0.2945	47.20	0.8253	36.25	0.6217

RESULTADOS DE CADA FTALOCIANINA.

FTALOCIANINA DE COBRE.

Tiempo	% V Ac.	mol Ac.	%V Ald.	mol Ald.	% V Alc.	mol Alc.
5	34.62	0.6053	21.07	0.3750	44.31	0.7599
10	38.71	0.6768	19.23	0.3422	42.06	0.7214
15	40.00	0.6993	17.96	0.3197	42.04	0.7210
20	41.64	0.7280	17.82	0.3172	40.53	0.6953
25	43.54	0.7612	17.48	0.3110	38.98	0.6687
30	43.93	0.7680	17.23	0.3066	38.84	0.6662
40	46.76	0.8175	16.01	0.2849	37.23	0.6386
50	46.92	0.8203	15.96	0.2840	37.12	0.6367
60	46.88	0.8196	15.92	0.2833	37.20	0.6380

FTALOCIANINA DE NIQUEL.

Tiempo	% V Ac.	mol Ac.	%V Ald.	mol Ald.	% V Alc.	mol Alc.
5	26.04	0.4552	13.00	0.2313	60.96	1.0457
10	27.08	0.4735	12.29	0.2188	60.62	1.0398
15	29.62	0.5178	12.34	0.2197	58.04	0.9955
20	30.26	0.5291	12.04	0.2143	57.70	0.9897
25	32.03	0.5600	12.21	0.2174	55.75	0.9563
30	32.01	0.5596	11.41	0.2031	56.58	0.9705
40	32.96	0.5762	11.37	0.2023	55.67	0.9549
50	34.04	0.5952	11.25	0.2003	54.70	0.9383
60	34.07	0.5956	11.19	0.1992	54.74	0.9389

FTALOCIANINA DE HIERRO.

Tiempo	% V Ac.	Mol Ac.	%V Ald.	mol Ald.	% V Alc.	mol Alc.
5	25.39	0.4440	11.86	0.2110	62.75	1.0763
10	27.55	0.4817	11.95	0.2127	60.50	1.0377
15	28.97	0.5066	11.59	0.2062	59.44	1.0195
20	28.99	0.5068	11.37	0.2023	59.64	1.0230
25	30.14	0.5270	11.17	0.1987	58.69	1.0067
30	31.06	0.5430	10.73	0.1910	58.21	0.9984
40	31.77	0.5554	10.37	0.1846	57.86	0.9924
50	32.11	0.5614	10.11	0.1799	57.78	0.9910
60	32.20	0.5630	10.09	0.1795	57.71	0.9899

FTALOCIANINA DE COBALTO

Tiempo	% V Ac.	Mol Ac.	%V Ald.	mol Ald.	% V Alc.	mol Alc.
5	18.43	0.3222	8.97	0.1596	72.60	1.2452
10	20.32	0.3553	7.46	0.1327	72.22	1.2387
15	21.38	0.3737	7.40	0.1316	71.23	1.2217
20	21.39	0.3739	7.21	0.1282	71.41	1.2248
25	22.02	0.3850	7.15	0.1273	70.83	1.2148
30	22.13	0.3870	6.93	0.1233	70.94	1.2168
40	22.63	0.3957	6.91	0.1230	70.46	1.2085
50	23.03	0.4027	6.51	0.1158	70.46	1.2085
60	23.14	0.4046	6.49	0.1155	70.37	1.2070

APÉNDICE II

CINÉTICA Y CATÁLISIS.

TEORÍAS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

En cinética química, la velocidad de una transformación química es el parámetro básico, la velocidad significa en este caso la medición de una cantidad de masa en función del tiempo, esto se puede representar por la siguiente ecuación:

$$\frac{M_2 - M_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta M}{\Delta t}$$

Si se tiene una reacción del tipo M (reactivo) \longrightarrow productos, se puede calcular la velocidad instantánea a la que se producirá esa transformación.

Si consideramos que las moléculas se encuentran sumamente separadas entre sí, o sea que no hay interacción entre ellas, pero que se están moviendo a gran velocidad de un modo que este movimiento se puede predecir por la teoría cinética molecular, las moléculas reaccionaran cuando choquen, las reacciones se modifican por la temperatura, y basado en esto se han encontrado relaciones de variación como la de Van't Hoff:

$$\text{Log } k = A' - B/T$$

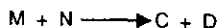
$$k = A 10^{-B/T}$$

donde k es la velocidad específica de reacción, ligada con v por la ecuación $v = k n_1$, en la que n_1 = número de moléculas en la unidad de volumen, y en el caso ideal de $n_1 = 1$, tendríamos que $k = v$, A y B son constantes.

Con las deducciones de Van't Hoff, Hood y Arrhenius se llega a lo siguiente:

$$\frac{d \ln k_e}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Y de la suposición de que el equilibrio es dinámico en una ecuación del tipo:



Donde

$$K_e = \frac{[C][D]}{[M][N]}$$

En la ecuación matemática que se ajusta al proceso $\ln k = A - E/RT$ aparece la constante E que tiene características de una energía y que se llama energía de activación, esta se define como la energía que requieren las moléculas para poderse transformar en productos.

Si la energía final del conjunto de átomos denotado por $C + D$, que son los productos, es menor que la de los átomos originales $M + N$, que son los reactivos, se dice que la reacción es exotérmica, y si sucede lo contrario, se dice que la reacción es endotérmica. Pero en ambos casos se necesita una energía de activación para que se produzca la reacción, pero ambos procesos difieren entre sí en el importante aspecto de la energía del sistema final respecto de la energía del sistema inicial. Esto se puede observar claramente en los diagramas:

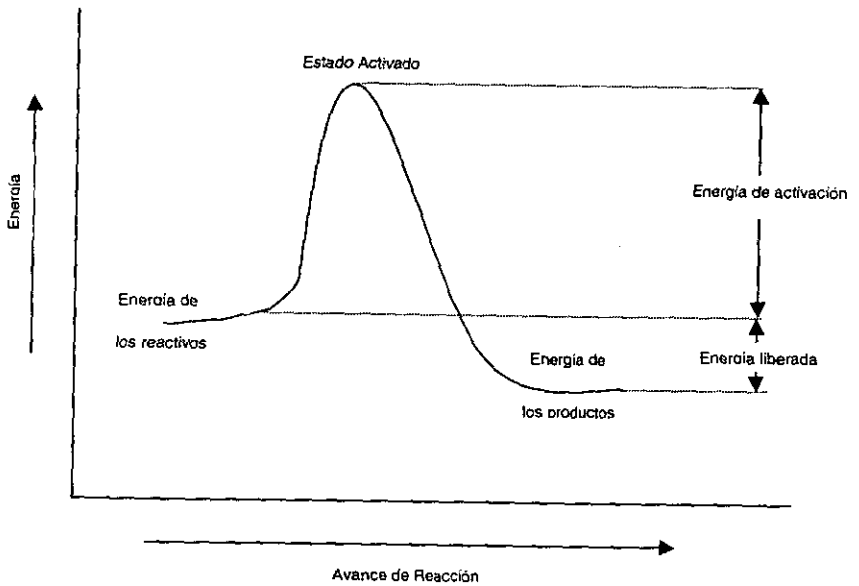


Fig. 3. Esquema de energía de activación para una reacción exotérmica.

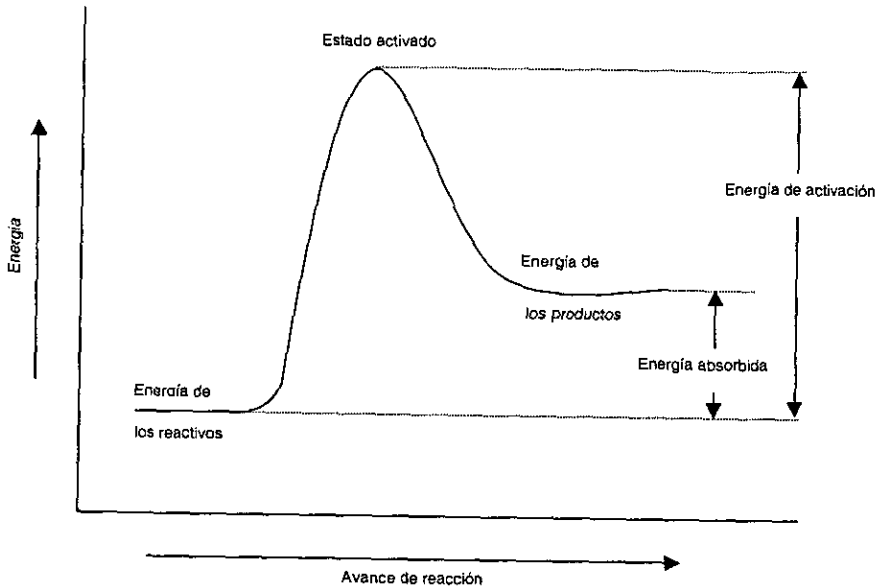


Fig. 4. Esquema de energía de activación para una reacción endotérmica.

ASPECTOS EXPERIMENTALES

El problema fundamental de la parte experimental es medir la variación de la masa en función del tiempo:

$$-\frac{\Delta M}{\Delta t} = v \text{ en una reacción } M + N \longrightarrow C + D$$

CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Para ese caso, la teoría que ofrece mejores resultados para intentar explicar los fenómenos, es la Teoría del Estado de Transición, no quiere decir que sea la única, pero sí la más exitosa. Antes de la transformación las moléculas deben llegar a la superficie sólida y es así que se pueden distinguir 7 etapas en una reacción química en la superficie:

- 1.- Difusión de las moléculas de reactivos desde la masa gaseosa hasta las proximidades superficiales externas del sólido.
- 2.- Difusión o penetración de los reactivos a través de los poros del sólido hasta los sitios de reacción.
- 3.- Adsorción de los reactivos en la superficie del sólido.

- 4.- Reacción química en la superficie
- 5.- Desorción de los productos desde la superficie hacia la fase gas.
- 6.- Difusión o salida de las moléculas producto desde el interior de los poros hacia el exterior.
- 7.- Difusión de los productos hacia la masa gaseosa.

Cualquiera de estas etapas puede controlar la velocidad de reacción, si es la más lenta de todas ellas. Es fácil imaginar este control si se piensa que las moléculas no pueden reaccionar sin haber llegado antes a la superficie por un proceso de difusión y que de haber llegado no van a transformarse en productos antes de su reacción, finalmente si estos productos no salen de la superficie luego de haberse producido, no se les puede observar.

En la catálisis heterogénea de reacciones gaseosas, los reactivos deben adsorberse en la superficie, reaccionar sobre el sólido que actúa como catalizador y el producto debe desorberse, si se supone un solo reactivo A y un solo producto M, esta sucesión de pasos se representan en la siguiente figura:

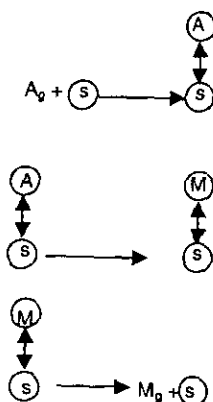


Fig. 5 Pasos en la catálisis heterogénea.

Donde se representa el sitio de adsorción y A_g y M_g el reactivo y producto en estado gaseoso, respectivamente. Sin embargo el proceso total es más complejo que la simple consideración de los fenómenos de superficie, hay que considerar además la difusión de reactivos y productos a través de la película gaseosa externa y los poros del sólido.

Si se considera el catalizador como una partícula o pastilla, ubicada en el centro de un flujo gaseoso, los reactivos deben primero difundirse desde la masa gaseosa hasta las proximidades del sólido a través de una película gaseosa formada en el contorno de la pastilla sólida. La película opone resistencia al paso del gas hacia el interior, si la pastilla es porosa, una pequeña proporción de los reactivos reacciona en la superficie externa y el resto penetra en los poros hacia el interior hasta encontrar sitios desocupados donde pueda adsorberse y reaccionar; a su vez los productos se desorben y difunden hacia el exterior por los poros, atraviesan la película externa y se incorporan al flujo gaseoso.

De lo anterior se puede entender la complejidad que puede tener la cinética global, afortunadamente en muchas reacciones, una de las etapas es bastante más lenta que las otras y ella determina la velocidad total de la reacción. En estos casos, basta conocer la cinética de la etapa más lenta o la "etapa determinante" como se llama también para conocer la expresión analítica de la velocidad global.

Para iniciar con el análisis de las siete etapas indicadas en dos partes, primero consideraremos los llamados fenómenos de superficie que comprenden las etapas 3, 4 y 5, es decir adsorción, reacción y desorción, y en seguida examinaremos las etapas restantes difusionales.

EL FENÓMENO DE ADSORCIÓN.

En las reacciones heterogéneas, los reactivos gaseosos deben adsorberse en la superficie, reaccionar sobre el sólido que actúa como catalizador y el producto debe desorberse.

Cuando una partícula gaseosa choca contra una superficie sólida como la pared del depósito en que se encuentra, puede ocurrir que simplemente rebote en la misma forma que una bola de billar rebota en los bordes elásticos de la mesa, o que quede retenida temporalmente en la superficie y se desprenda después de un tiempo en una dirección distinta e independiente de la incidente. La observación experimental demuestra que generalmente ocurre esta última situación: las partículas gaseosas quedan un tiempo adheridas al sólido y posteriormente se desprenden, volviendo a la fase gaseosa. En consecuencia, existe una mayor concentración de partículas gaseosas en la superficie del sólido que en el centro del volumen gaseoso. Este fenómeno recibe el nombre de "adsorción". Si la partícula retenida ingresa al volumen del sólido el fenómeno se llama "absorción".

La retención de las partículas puede atribuirse, en una primera aproximación, a fuerzas de atracción existentes en la superficie del sólido, originadas por la falta de compensación de atracciones o enlaces en los átomos superficiales. Si se considera un átomo o ion en el centro de un sólido cristalino, es razonable suponer que está sometido a fuerzas de atracción simétricas alrededor de su campo. En cambio, si el átomo se encuentra en la superficie está expuesto sólo a las fuerzas de atracción de los átomos adyacentes ubicados en el centro del sólido. Esta falta de compensación de las fuerzas superficiales genera una atracción sobre aquellas partículas ubicadas más allá de los límites del sólido.

La adsorción se produce con desprendimiento de energía. El calor liberado por mol de gas adsorbido, Q , recibe el nombre de calor de gas adsorción y depende de varios factores como la naturaleza del sólido y de la partícula gaseosa, la temperatura a que se efectúa la adsorción y el lugar en la superficie donde llega la partícula.

Se distinguen dos tipos de interacciones: la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción.

La fisisorción corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido. Se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. Recibe también el nombre de "adsorción de Van der Waals" y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor.

La quimisorción, en cambio, corresponde a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian en forma o grado de ocupación, de modo semejante a una reacción química. Pero no siempre la alteración electrónica es completa en el sentido de los enlaces químicos

corrientes, covalente o iónico; puede ser sólo una modificación o deformación parcial de los orbitales. La intensidad del enlace en la quimisorción puede alcanzar distintos niveles según sea el grado de intercambio electrónico entre el adsorbato y el adsorbente.

Otros criterios de cierto valor son: la velocidad de adsorción y la temperatura de adsorción. La adsorción física por ser no activada es muy rápida, instantánea; en cambio, la química por ser activada es lenta y puede demorar días o semanas en alcanzar el equilibrio de adsorción en lo referente a la temperatura se utiliza como criterio la relación P/P^* , (donde P es la presión de equilibrio de adsorción y P^* la presión de equilibrio entre el vapor y su líquido), para la fisisorción esta relación es aproximadamente igual a la unidad, en cambio la adsorción química es bastante menor a la unidad.

CATALIZADOR.

En los procesos catalíticos heterogéneos el catalizador es el corazón del sistema reaccionante, se acostumbra definir el catalizador como una sustancia que modifica la velocidad de una reacción y permanece sin alterarse químicamente.

Originalmente, se pensaba que el catalizador no intervenía en la reacción. Pero en realidad se ha comprobado que participa activamente en la transformación química e incluso que en algunas oxidaciones desempeña una acción de intermediario entre reactivos y productos.

TIPOS Y CLASIFICACIÓN DE CATALIZADORES.

En términos estrictos, cualquier sólido puede alterar la velocidad de una reacción química gaseosa. Si lo hace en forma positiva recibe el nombre de catalizador y si la alteración es negativa se denomina inhibidor o veneno. En el campo industrial los sólidos de interés catalítico son metales (Pt, Ni, Ag, etc.), óxidos (V_2O_5 , NiO, Al_2O_3) y ácidos (H_3PO_4 , entre otros), ya sea en forma pura, mezclados o soportados.

Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas, basada en la conductividad eléctrica, como la que se muestra en la siguiente tabla:

TIPO	CONDUCTIVIDAD	EJEMPLOS	FUNCIÓN PRINCIPAL
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenaciones Deshidrogenaciones
Oxido y sulfuros Metálicos	Semiconductores	NiO, ZnO, V_2O_5 , CuO, Cr_2O_3	Oxidaciones Reducciones Desulfuraciones
Oxidos metálicos	No conductores	Al_2O_3 , SiO_2	Deshidratación Isomerización
Ácidos	No conductores	$SiO_2-Al_2O_3$, H_3PO_4	Cracking Isomerización Alquilación Polimerización

Tabla No. 1
Catalizadores sólidos.

CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR.

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: *actividad, selectividad y estabilidad.*

La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de *temperatura, presión, concentración, etc.* En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una *cantidad comercialmente importante de productos por unidad de sólido catalizador.*

Naturalmente, la conversión de los reactivos está limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definidas por la *constante de equilibrio de la reacción.* El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio.

La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que *permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica.* Un catalizador de alta selectividad da un *buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.*

Por último, la estabilidad es la propiedad del catalizador de *mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente.* En general, el catalizador *pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción.* La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años, según el tipo de reacción).

En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

- a) **Envejecimiento.** Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua ("sinterizado"). Esto ocurre *principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento*
- b) **Ensuciamiento ("fouling").** Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de "cracking" (*craqueo*) y "reforming" (*pirólisis*). El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, como sería una oxidación en el caso del carbón
- c) **Envenenamiento.** Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios del sólido. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre (H_2S), de nitrógeno (aminas) y otros, como monóxido de carbono, agua, etc. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse.

COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR.

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

- Agente Activo.

Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. Los ejemplos citados en la Tabla 1 son casos típicos.

- Soporte.

Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo.

La mayoría de los catalizadores tienen poca superficie por unidad de masa y como la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa es necesario aumentar esta propiedad. Esto puede lograrse, por ejemplo, reduciendo el material al tamaño de un grano muy pequeño, del orden de algunos micrómetros, pero este procedimiento, además de ser costoso dificulta el manejo del catalizador en el reactor. Las pérdidas de carga en presión y el arrastre del material en el fluido son considerables.

La solución más apropiada ha consistido en cubrir una sustancia de gran área específica llamada soporte con una capa del agente activo. En términos estrictos, el agente activo no forma una lámina continua sobre el soporte, sino que se distribuye en pequeños gránulos o cristales, exponiendo una superficie aún mayor.

Muchas sustancias se utilizan como soporte. En la Tabla 2 se indican algunas de las más usadas comercialmente, junto con el rango aproximado de su superficie específica.

SUSTANCIA SOPORTE	SUPERFICIE ESPECÍFICA m ² /g
Carbón activo	500 – 1500
Gel de sílice	200 – 800
Alúminas activadas	100 – 500
Sílice alúminas	200 – 500
Arcillas naturales	- 1
Kieselguhr	< 1

Tabla No. 2.
Soportes de uso más frecuente y superficies específicas respectivas.

Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las cuales cabe destacar las siguientes:

- Mejora la estabilidad del catalizador, evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura.
- Facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.

- Mejora las características mecánicas. Los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar gran peso y roce entre ellas. Un soporte apropiado aumenta la resistencia mecánica, evitando la disgregación de las partículas y asegurando así una mayor vida útil.

Respecto a la acción catalítica del soporte, en la mayoría de los catalizadores, ella es mínima o inexistente, su participación se reduce a servir de base o esqueleto a la fase activa. Sin embargo algunos soportes como la gamma-alúmina o la sílico-alúmina usados en catalizadores de reformado desarrollan una acción importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional.

SOPORTE DEL CATALIZADOR.

1. Forma física.

Los soportes granulares o esféricos, así como los de forma esférica o cilíndrica, son comunes en muchos reactores empacados con reacciones en fase vapor. El aspecto y dimensiones de las esferas determinan el empaquetado, flujo y las características de la transferencia de calor. Los soportes monolíticos así como los panales cerámicos, tienen una baja resistencia al flujo de gas. Los catalizadores en polvo y pastas, tales como los catalizadores metal-carbón, pueden ser convenientes para procesos por lotes en fase líquida pero requieren de una buena agitación para proveer las tres fases de contacto con gas, líquido y el catalizador en polvo. El tamaño del grano del soporte en polvo depende de la fineza extrema con una posible mejora en el desempeño del catalizador así como un polvo granular que puede ser más fácilmente separado del producto de reacción mediante filtración.

2. Área superficial.

Es usual hacer una distinción entre soportes con poca y una gran área superficial mientras que los soportes con poca área son catalíticamente inertes, los soportes con una gran área superficial pueden llegar a ser involucrados en el proceso de catálisis. Dentro de los soportes con poca área están el carburo de silicio, alúminas y sílices fundidas y materiales naturales como piedra pómez. Los materiales con poca superficie pueden ser virtualmente no porosos, consisten de pequeñas partículas, o pueden tener una estructura granular porosa.

3. Porosidad.

Actualmente algunos materiales están disponibles en un amplio rango de características de su estructura porosa como la alúmina o sílica. Un requerimiento común en los catalizadores de moderada o una gran área es la existencia de una red continua de poros transicionales y macroporos ajustados en cantidades relativas de acuerdo a las condiciones de reacción. En algunos casos el aumento del volumen de los macroporos aumentará la eficiencia de la difusividad y por lo tanto la capacidad del reactor.

4. Propiedades de adsorción.

Se debe hacer una distinción entre área superficial y la capacidad de una unidad de área para adsorber el catalizador, los productos, etc. Las propiedades de adsorción son muchas veces fundamentales en la determinación del grado en el cual el catalizador es dispersado y la

uniformidad o su distribución sobre el soporte. Asimismo el soporte puede también adsorber reactivos o productos lo cual es una desventaja, por ejemplo el uso de un carbón con alta capacidad de adsorción puede causar pérdida de producto pero usualmente se puede seleccionar un grado conveniente de adsorción.

5. Resistencia térmica.

Esta característica es importante debido a el colapso que existe de la estructura del poro cuando el catalizador es calentado, lo que significa el encapsulamiento del catalizador, lo cual es obviamente indeseable. Para esto se puede realizar la adición de estabilizadores, es decir pequeñas cantidades de materiales resistentes distribuidos entre las partículas del soporte para minimizar el contacto.

6. Estabilidad química.

La posibilidad de una reacción química entre el soporte y su ambiente durante su uso requiere de consideración. Obviamente en una oxidación a alta temperatura requiere el uso por ejemplo de un soporte que no será consumido y un soporte óxido no deberá ser reducido. La estabilidad química del soporte puede ser probada severamente si se hacen pruebas de regeneración del catalizador mediante tratamiento con vapor, oxidación o extracción con solvente, etc.

7. Promotores

Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo. La acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.

La preparación de los catalizadores soportados se efectúa comúnmente por alguno de los tres métodos siguientes:

- a) **IMPREGNACIÓN.** Consiste en adherir el soporte con la solución de algún compuesto de la especie catalítica. Se prepara primero una solución del compuesto de una concentración apropiada para lograr granos o cristales del tamaño deseado en la superficie. También se disuelve en la solución la proporción adecuada del promotor. Tanto el compuesto que genera la especie activa como el del promotor deben ser fáciles de descomponer a temperatura no muy elevadas.

Enseguida, se agrega el soporte formando una suspensión que se agita y evapora suavemente hasta lograr la deposición de los solutos sobre el soporte. El resto del líquido se separa por filtración y el sólido se seca.

- b) **COPRECIPITACIÓN.** Consiste en producir la precipitación simultánea del agente activo o del compuesto que lo genere, del promotor y del soporte. Para ello se prepara una solución de dichas especies y por modificación de alguna propiedad, como el pH, se provoca la precipitación conjunta de los distintos componentes en la proporción que interese.

- c) **DEPOSICIÓN O PRECIPITACIÓN.** Consiste en depositar o precipitar el agente activo sobre el soporte a partir de una solución. Primero se separa una solución del componente activo y el promotor (si lo hay) y a ella se le agrega el soporte sólido para formar una suspensión. En seguida, se adiciona una tercera sustancia para provocar la precipitación del agente activo sobre el soporte.

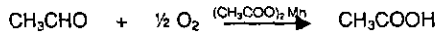
APENDICE III

PROCESOS INDUSTRIALES.

- PRODUCCION INDUSTRIAL DE ACIDO ACETICO.

- A Partir de Acetaldehído.

A escala industrial existen dos formas de obtener el ácido acético, una de ellas, a partir de la oxidación de Acetaldehído (Fig. 6). Mediante la siguiente reacción:



Una solución altamente concentrada de acetaldehído (99 a 99.8%) se introduce en un Kettle de acero inoxidable en el cual se alimenta aire de 70 a 75 psi burbujeándolo a través del líquido (55 a 65 °C) que contiene 0.1 a 0.5% de acetato de manganeso usado para descomponer el explosivo intermediario (ácido peracético). En un proceso por lotes se pueden oxidar completamente 9000 lb en 12 hr. Los gases que dejan el reactor son lavados con agua, liberando nitrógeno a la atmósfera. La solución diluida de acetaldehído deja la torre de lavado por el fondo y se envía a la torre de recuperación.

Actualmente, la oxidación es llevada a cabo en proceso continuo, donde el catalizador es Acetato de Cobalto disuelto en ácido acético. El reactor es operado a 15 psi y de 70 a 80 °C. Aproximadamente 4 moles de aire entran al convertidor por cada mol de acetaldehído.

Se obtienen conversiones del 20 a 30% por paso y productos teóricamente de 95 o 96% de pureza. Si en lugar de aire se usa oxígeno, la presión del sistema puede ser reducida a 30 psi, y obteniéndose una buena recuperación.

Una alternativa del proceso de oxidación en fase vapor es el uso de una mezcla de alcohol y acetaldehído, el cual con oxidación con aire produce como productos acetaldehído y ácido acético. Mediante recirculación de acetaldehído, adicionando al sistema solo el alcohol de reposición, y removiendo solo el ácido acético, el proceso llega a ser esencialmente una oxidación catalítica de alcohol a ácido acético.

En fase líquida, la reacción es llevada a cabo en una solución de ácido acético, usando una mezcla de cobalto y acetatos de cromo como catalizadores. La alimentación al reactor es en una relación de 11 moles de alcohol etílico a 89 moles de acetaldehído. La producción de ácido acético es del 95%.

Y aun, en otra versión, se usa un proceso de dos etapas, consistiendo de una unidad de deshidrogenación de alcohol, seguida por unidades intermediarias de fraccionación, de las cuales el acetaldehído es alimentado continuamente a una unidad de oxidación donde el ácido acético es formado. El alcohol sin reaccionar y el producto secundario acetato de etilo de la unidad de deshidrogenación son separados y el alcohol es recirculado.

- PROPIEDADES.

Acido acético glacial, es un líquido incoloro con un olor picoso característico y un sabor ácido.

Peso molecular 60.05 g/gmol
 Gravedad específica 1.051 g/cm³ 20°C/4º
 Punto de fusión 16.6 °C
 Punto de ebullición 118.1 °C

Soluble en todas proporciones en agua, alcohol, glicerina y éter a temperatura ambiente. Insoluble en disulfuro de carbono.

Riesgo de fuego al contacto con ácido crómico, peróxido de sodio o ácido nítrico.

- ASPECTOS ECONOMICOS.

Cerca de la mitad de la producción de ácido acético es usada en la producción de anhídrido acético de tal forma que esto depende mas bien de la demanda de acetato de celulosa. Asimismo se usan grandes cantidades en la producción de acetato de vinilo y disolventes de acetato. La acelerada producción de acetato de vinilo sumado a la producción en disolventes han sido los principales responsables de el aumento la demanda de ácido acético.

- PRINCIPALES PRODUCTORES.

Celanese Corporation of America,
 Commercial Solvents Corp.,
 Hercules Powder Co.,
 Publicker Industries, Inc.,
 Tennessee Eastman Co.,
 Union Carbide Corp.

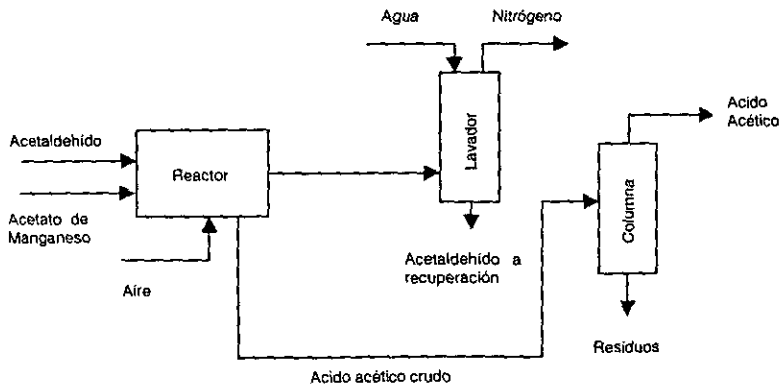
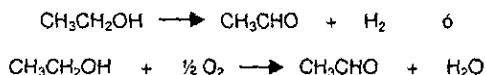


Fig. 6. Diagrama de bloques para producción de ácido acético a partir de acetaldehído.

- PRODUCCION INDUSTRIAL DE ACETALDEHIDO.

- A Partir de Alcohol Mediante Oxidación en Fase Vapor o Deshidrogenación.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



85 – 95% de producto

En el proceso (Fig. 7), el alcohol en fase vapor (50 a 95%) y aire precalentado son mezclados en tal proporción que el calor exotérmico de la oxidación excederá solo el calor absorbido de la deshidrogenación, caso en el cual la reacción procederá sin una aplicación de calor externa. Los vapores pasan a través de un reactor conteniendo un catalizador de plata. La temperatura del reactor depende de la relación aire-etanol-vapor y la velocidad de los gases sobre el catalizador y puede variar de 375 a 550 °C. Los gases a la salida del convertidor, contienen alcohol y acetaldehído, se envían a una columna de lavado donde alcohol frío diluido enfría los gases y disuelve a ambos, el alcohol y acetaldehído. Los gases separados salen por la parte superior de la columna de lavado y se lavan nuevamente con agua y son enviados a la atmósfera. La solución diluida alcohol-acetaldehído que deja el fondo de la columna, se envía a una columna de separación para producir 99 por ciento de acetaldehído como cabeza. La solución de alcohol diluida que sale por el fondo de la columna, es concentrada de una forma convencional. La conversión por paso generalmente está dentro de un rango de 25 a 35%.

Cuando se lleva a cabo un proceso de deshidrogenación, se puede usar como catalizador cobre cromo activado. La temperatura de la reacción es mantenida mediante calor externo entre 260 a 290 °C. El resto del proceso es esencialmente el mismo que se describió previamente excepto que los gases de la columna de lavado es principalmente hidrógeno, el cual puede ser recuperado para su uso. Usualmente se usa un condensador justo enseguida del lavador. La conversión de alcohol por paso esta dentro del 30 al 50%.

- PROPIEDADES.

Incoloro, gaseoso, líquido inflamable con un olor picoso a fruta.

Peso molecular 44.05 g/gmol
Gravedad específica 0.7791 g/cm³ 20°C/20°
Punto de fusión -123.5 °C
Punto de ebullición 20.9 °C

Soluble en todas las proporciones en agua, alcohol, éter y benceno a temperatura ambiente.

- ASPECTOS ECONOMICOS

La importancia del acetaldehído reside como un intermediario en la producción de otras sustancias orgánicas, por ejemplo ácido acético, anhídrido acético y butanol. Mas del 95% del acetaldehído producido, es usado en la misma planta donde ha sido producido.

Durante mucho tiempo, el acetaldehído producido se ha hecho mediante oxidación del alcohol etílico. Otro proceso desarrollado es a partir de la oxidación directa de etileno.

PRINCIPALES PRODUCTORES.

Celanese Corporation of America,
 Commercial Solvents Corp.,
 E.I. du Pont de Nemours & Co.,
 B.F. Goodrich Chemical Co.,
 Hercules Powder Co.,
 Monsanto Co.,
 Publicker Industries, Inc.,
 Tennessee Eastman Co.,
 Texas Eastman Co.,
 Union Carbide Corp. (Chemicals Div.).

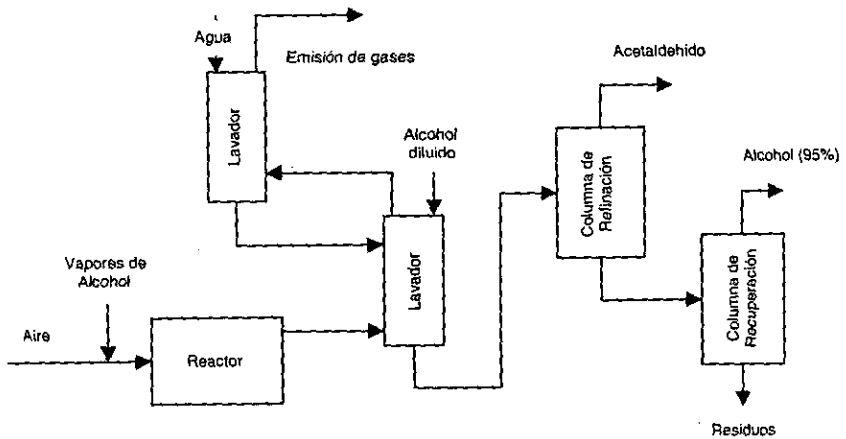


Fig. 7 Diagrama de bloques para obtención de acetaldehído mediante oxidación en fase vapor de alcohol

- **PROCESO DE FABRICACION DE CuFc.**

La CuFc es generalmente producida en procesos por lotes. Se produce usando urea y anhídrido ftálico como materia prima básica. Las operaciones por lotes pueden realizarse en un proceso con solvente o en un proceso seco.

- **Proceso por Solvente.**

El proceso urea-anhídrido ftálico se lleva a cabo comercialmente con solventes como triclorobenceno o nitrobenzono en presencia de cloruro cuproso o molibdato de amonio como catalizador.

La reacción se lleva a cabo entre 190 a 200 °C, seguidas de una destilación a vacío. El producto obtenido después de la recuperación del solvente contiene una considerable cantidad de impurezas orgánicas e inorgánicas además requiere tratamiento con base y ácido para convertir las formas insolubles a solubles, para ser removidas con agua.

El material crudo, es filtrado, lavado en pH neutral y después secado. Después el crudo es sujeto a un proceso de acidificación con ácido sulfúrico concentrado, seguido de precipitación en agua en presencia de agentes activos de superficie para producir la ftalocianina grado alfa.

La ftalocianina de grado alfa puede ser modificada a la forma más estable beta mediante tratamiento posterior de trituración de la sal en presencia de solventes orgánicos. Ambas formas requieren además reducción de su tamaño en pulverizadores o trituradoras antes de su envasado.

- **Proceso Seco.**

En el proceso de secado, el anhídrido ftálico, la urea, la sal de cobre y el catalizador son calentados a 200 °C. Otras operaciones son ampliamente similares a el proceso con solvente. La conversión de la ftalocianina azul cruda a la forma verde puede ser lograda mediante cloración del crudo con Cloruro de aluminio, Cloruro de sodio fundidos o en un medio clorosulfónico ácido.

- **Tratamiento del Efluente.**

La corriente principal del efluente en la producción de la ftalocianina de cobre azul son las corrientes ácidas y alcalinas provenientes del lavado del filtrado y el lavado del material ácido al final del proceso.

Estos efluentes son neutralizados en un tanque seguido de la separación de los productos de esta etapa del proceso, como el sulfato de calcio, el cual ha encontrado un uso conveniente.

El uso del sedimento tendría un uso importante en la fabricación de la ftalocianina de cobre azul, el problema es dificultad en ver el color del efluente descargado del proceso.

APENDICE IV

CROMATOGRAFÍA

La cromatografía es una técnica desarrollada a principios del siglo, que permite la separación de sustancias que se encuentran en una mezcla. El nombre de cromatografía se debe a que las primeras separaciones se llevaron a cabo con pigmentos de plantas, los cuales se observan como bandas coloridas. En general, la cromatografía es un proceso de migración diferencial en el cual los componentes de una mezcla son transportados por una fase móvil, gas o líquidos retenidos selectivamente por una fase estacionaria que puede ser un líquido o un sólido.

- CROMATOGRAFIA DE GASES.

En la cromatografía de gases, la fase móvil es un gas y la estacionaria es un sólido o un líquido. En la primera, el proceso de separación se lleva a cabo por adsorción entre el gas que transporta el soluto y el soporte, que puede ser alúmina, sílica gel, carbón, etc. y en la segunda, la partición se lleva a cabo entre una fase líquida que cubre a un sólido inerte, como sílica, vidrio, etc. y el gas que transporta el soluto.

Quando se introduce una sustancia en la corriente del gas, esta se volatiliza por la elevado temperatura de esta manera es transportada por el gas transportador a lo largo de la columna donde se distribuye entre las fases sólida y líquida. Este proceso de partición o reparto entre ambas fases está definido como el "factor de capacidad" k' .

$$k' = \frac{\text{tiempo de la fase estacionaria}}{\text{tiempo en la fase gaseosa}}$$

$$k' = \frac{\text{cantidad de la sustancia en la fase estacionaria}}{\text{cantidad de la sustancia en la fase gaseosa}}$$

Mientras mayor tiempo pase el soluto en la fase estacionaria, mayor será el valor de k' y por lo tanto, mayor el tiempo de retención, por lo tanto el valor de k' dependerá del soluto, la cantidad y la composición de la fase líquida, la temperatura y la velocidad del flujo del gas.

- EQUIPO.

El aparato básico para la cromatografía de gases es relativamente simple. El gas transportador, generalmente esta disponible en cilindros que tienen válvula para regular la presión del gas, el cual es conducido hacia un medidor, que permite el control adecuado de la velocidad de flujo del gas requerida para el análisis de una mezcla en particular.

Los gases más utilizados como transportadores son el helio, nitrógeno y algunos otros gases inertes, dependiendo su elección de las características del detector con que cuenta el aparato. Ya

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

que los solutos que van a ser sometidos a la cromatografía deben de estar en fase de vapor, la puerta de inyección se calienta a una temperatura suficientemente alta para conseguir una vaporización rápida de la mezcla sin causar degradación térmica.

Es preferible inyectar directamente la muestra en el empaque de la columna, sin embargo, en algunos casos, la muestra en forma de vapor se mezcla con el gas transportador antes de entrar a la columna, en donde los diferentes componentes de la muestra vaporizada son separados debido a las interacciones con la fase estacionaria. La columna generalmente es de vidrio o metal y está localizada en un horno que se mantiene a una temperatura seleccionada, la cual determina el tiempo de retención y en cierta manera la resolución y la eficiencia de la columna. Cuando los componentes salen individualmente de la columna, pasan a través del detector, el cual indica la cantidad de cada uno de ellos, la temperatura de este debe controlarse, para evitar la condensación.

Las señales del detector pasan a través de un amplificador o electrómetro que está conectado a un aparato automático que grafica la señal, esta gráfica resultante es el cromatograma, e cual se emplea para determinar la identidad y la concentración de cada uno de los componentes. El detector generalmente emite una señal proporcional a la concentración del soluto en el gas transportador cuando éste sale de la columna de manera que el cromatograma para cada producto aparece como un pico en forma de campana a un determinado tiempo.

Los detectores más comúnmente utilizados en cromatografía de gases son los de conductividad térmica, ionización de flama, ionización de flama alcalina y captura de electrones.

Debido a la alta conductividad térmica del helio, se usa como transportador cuando se utiliza un detector de conductividad térmica.

A menos que se especifique otra cosa en la monografía individual, el uso de un detector de ionización de flama ya sea con helio o nitrógeno como gas transportador, es lo más recomendado, ya que dicho detector es sensible a todos los compuestos de carbono y tiene un rango amplio y dinámico.

El detector de ionización de flama alcalina contiene un sal de metal alcalino o un elemento de vidrio conteniendo rubidio y otro metal que proporciona una disminución de la respuesta del detector a átomos de carbón, pero aumenta la respuesta relativa a átomos de nitrógeno, azufre y fósforo varias veces, lo que lo convierte en un detector específico para análisis de pesticidas, compuestos organofosforados y halógenos.

El detector de captura de electrones es también selectivo mostrando respuesta pequeña a los hidrocarburos y respuestas extremadamente altas a algunos compuestos como aquellos que contienen halógenos o cetonas.

Dependiendo del tipo de análisis y cuando la detección es por captura de electrones, puede utilizarse como gas transportador de nitrógeno o argón que contengan pequeñas cantidades de metano.

La velocidad de flujo del gas transportador especificado en las monografías es la velocidad del flujo del gas que está saliendo de la columna y es usualmente expresada en ml/min a la presión atmosférica y a temperatura ambiente. Se mide comúnmente con la columna operando a su temperatura adecuada mediante un medidor de flujo conectado a la salida de ésta.

Debido a que la cromatografía de gases es principalmente un método de separación, no puede usarse para identificar compuestos sin comparar con una sustancia de referencia. Para el análisis cualitativo, debe determinarse el tiempo de retención o el volumen (velocidad de flujo x tiempo de retención del pico) del pico de una sustancia conocida.

Cuando un pico aparece al mismo tiempo o con el mismo volumen bajo las mismas condiciones experimentales, la posibilidad de una identificación correcta es muy alta.

Se pueden obtener datos cuantitativos a partir de las áreas bajo los picos calculando éstas gráficamente o por medio de un integrador electrónico automático o un planímetro, hay que tomar en cuenta que las áreas de los picos son menos precisas para los picos pequeños y para aquellos que tengan tiempos de retención muy cortos.

Al hacer las curvas de calibración, una cantidad de soluto puede ser adsorbida o absorbida en el sistema y esto se reflejara en que la recta no pasará a través del cero sino que lo hará en algún punto en la abcisa. Este efecto puede contribuir al error, particularmente en la medida de las cantidades pequeñas de la sustancia y cuando se usa un simple punto de referencia.

A concentraciones altas de la sustancia, el soluto puede saturar la fase líquida dando una pérdida relativa a la altura o a la simetría del pico.

Para evitar estos problemas, antes de que cualquier columna sea aceptada para el análisis, es recomendable construir una curva de calibración. Cuando sea necesario concentrar por evaporación la muestra por analizar, es conveniente utilizar solventes de grado especial, con objeto de evitar que también se concentren las impurezas de los solventes.