

50521  
29



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**

EVALUACION CATALITICA DE ARCILLAS BENTONITICAS  
EMPLEANDO UNA MICROPLANTA PILOTO DE  
FLUJO CONTINUO.

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A ,  
MARTIN RAMON } HERNANDEZ TOVAR

DIRECTOR DR. MANUEL SALMON SALAZAR.  
ASESOR: DR. ELOY VAZQUEZ LABASTIDA.



MEXICO, D. F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

AGOSTO 2003



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/061/03**

**ASUNTO:** Asignación de Jurado

**ALUMNO: HERNÁNDEZ TOVAR MARTÍN RAMÓN**  
**P r e s e n t e.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>Presidente:</b>	<b>I.Q. Eduardo Loyo Arnaud</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Manuel Salmón Salazar</b>
<b>Secretario:</b>	<b>I.Q. Eduardo Vázquez Zamora</b>
<b>Suplente:</b>	<b>Dr. Roberto Mendoza Serna</b>
<b>Suplente:</b>	<b>Fis. Carlos Javier Martínez Gómez</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**  
**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”**  
México, D. F., 13 de Junio de 2003

**EL JEFE DE LA CARRERA**



**M. en C. ANDRÉS AQUINO CANCHOLA**  
SECRETARÍA TÉCNICA

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

B

## DEDICATORIAS.

*A mi mamá y mamá Pachita. Por ayudarme a salir adelante en todo momento sobre todo por el amor y confianza que he recibido y por todo el sacrificio que han hecho para que esto sea una realidad y sea la persona que ahora soy. LAS AMO.*

*A mi hermano. Por el respeto, cariño y admiración entre ambos.*

*A mi padrino Artemio Jayme y Rebe. Por todo el cariño y apoyo que me han brindado durante toda mi vida y ser mis segundos padres. LOS AMO.*

*A Gonzalo y Rebe. Por ser mis hermanos y compartir sus vidas conmigo. Los quiero mucho.*

*A Elsa (Q.P.D). Por todos esos momentos que pasamos juntos y se que desde donde estas disfrutas de esto. Siempre te llevo en mi corazón.*

*A mi tía Martha, mi tío Gonzalo, Chata, David, Adriana y Davicho, por el cariño, confianza, y apoyo que he recibido de ustedes todo el tiempo. Muchas gracias.*

*A Refugio. Por ser mi amiga, compañera, confidente, por compartir conmigo tu corazón, ayudarme a salir en los momentos mas difíciles y caminar juntos de la mano por la vida, por amarme y soportarme todo este tiempo, y por ser una de las personas mas importantes en mi vida. Te amo.*

*A la Universidad por abrirme sus puertas.*

*A mis maestros por compartirme sus conocimientos y en algunos casos su amistad.*

*Al Dr. Manuel Salmón. Por la oportunidad y apoyo.*

*Al Dr. Eloy Vázquez. Por su amistad, enseñanza, tiempo y atenciones que ha tenido para mí.*

*Al Dr. Carlos Damián. Por toda la ayuda y atenciones que he recibido de su parte.*

*A mis compañeras y amigos del laboratorio. Lorena, Rosario, Miguel. Por su amistad y ayuda en todo momento.*

*A mis amigos de la prepa. Ivonne, Nelly, Manuel, Omar, Víctor (Chucho). A la honorable comisión, Iván (cody), José Luis (buki), José (amarillo). A mis amigos de toda la vida. Julio, Cesar, Alfredo, Elias, Aldo, Gabo, Enrique. A mis amigos y compañeros de la facultad. Fidel, Omar, Humberto, Víctor, etc. A mis amigos del juego. Ariel, Sergio, Rocha, Omar, Búez, etc. Por todos los momentos que hemos pasado y por su amistad sincera.*

*Y las personas que han sido parte de esto y me faltaron.*

C

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
PARTE TEORICA	5
Definición de catalizador	5
Catálisis Homogénea	6
Catálisis Heterogénea	6
Soportes	6
Métodos de preparación de soportes	7
Alcoholes	8
Propiedades físicas	8
Deshidratación	8
Cromatografía	9
Cromatografía de gases	9
Sistemas de inyección de muestras	10
Columnas capilares	10
Hornos	10
Detectores para cromatografía de gases	11
De conductividad térmica (TCD)	11
De ionización de flama (FID)	11
De emisión termiónica (TED)	12
Arcillas	12
Estructura laminar	13
Grupo mineral esmectita	15
Propiedades de las arcillas	16
Intercambio iónico	16
Absorción	16
intercambio de cationes	17
Acidez	17
Arcillas pilarcadas	17
Aplicación de las arcillas bentonitas	18
Arenas de moldeo	18
Lodos de perforación	18
Peletización	19
Absorbentes	19
Material de sellado	19
Ing. Civil	20

0

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Alimentación animal	20
Catálisis	20
Industria farmacéutica	21
Otros usos	21
Superácidos y acidez de Hammett	21
Planta piloto	22
Definición de planta piloto	22
Clasificación por tamaño	23
Por propósito	23
<b>CALCULOS TEÓRICOS</b>	
Fundamentos teóricos	24
<b>DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA Y EQUIPO</b>	
Caja de control	29
Cromatógrafo de gases	30
Saturador condensador	31
Reactor	32
Válvula de inyección	33
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	
Preparación del catalizador	34
Condiciones de operación	36
<b>RESULTADOS</b>	38
<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	51
<b>CONCLUSIONES</b>	60
<b>ANEXO</b>	
Protocolo de operación	62
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	65

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

## RESUMEN.

En este trabajo se describen la preparación, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de arcillas bentónicas como catalizadores ó soportes.

Para la impregnación de las arcillas se utilizaron las siguientes sales  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y para aumentar la acidez de la arcilla se utilizó ácido perclórico, el reactivo utilizado para evaluar la actividad de las arcillas modificadas es el 2- butanol.

La evaluación se llevo a cabo en una microplanta catalítica a flujo continuo, diseñada en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química de la UNAM. La importancia de estas plantas es que pueden trabajar con catalizadores sólidos de cualquier naturaleza, en lecho fijo. La experimentación en este tipo de plantas permiten obtener datos cinéticos, tiempos de contacto, tiempos de reacción, espacio velocidad, relaciones de gases, flujos, envenenamiento del catalizador, vida media del catalizador, regeneración.

Las plantas de flujo continuo dan acceso en forma rápida a determinar las propiedades catalíticas apropiadas para los fines que se han preparado. En el presente estudio se han empleado las arcillas soportadas para conocer su actividad como promotores de deshidratación y/ u oxidación.

Sin embargo la deshidratación de alcoholes se ve favorecida en forma predominante sobre la oxidación o formación de éteres propiedad que consideramos muy lógica por los materiales que se soportan en las arcillas, el hecho es que en las pruebas realizadas en continuo, la conversión del 2- buteno es arriba del 90% en todos los casos, la 2- butanona solo se presenta con el catalizador tratado con  $\text{CuCl}$  y su conversión es menor del 25 %, no se induce en este caso la formación de éteres.

Por otro lado la acidez de la arcilla se va perdiendo en el intervalo de las temperaturas de trabajo en el reactor empleado que van desde temperaturas de 50 a 200 °C.

El progreso de la reacción se observo y se cuantifico al detectar los compuestos formados por cromatografía de gases, en todos los experimentos, empleando diferentes condiciones de reacción, hasta lograr obtener las mejores condiciones que ofrezcan los mayores rendimientos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Posteriormente para la identificación de los productos formados se realizó empleando cromatografía de gases espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear (RMN) e infrarrojo (IR).

Las arcillas estudiadas fueron sometidas a un análisis de rayos X de dispersión de polvos, para su identificación, se demuestra que la estructura de la arcilla se deslaminada parcialmente y en la superficie de la arcilla quedan ancladas las sales correspondientes y no en forma de óxido salvo en el caso de la arcilla tratada con CuCl debido a que queda el óxido anclado a la estructura de la arcilla.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## INTRODUCCIÓN.

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico, depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

La propiedad que la arcilla posee como catalizador, proporciona una trayectoria alternativa con menor energía de activación y por lo tanto un aumento en la rapidez de reacción. La arcilla presenta en su estructura cristalina sitios ácidos de Lewis y Brønsted-Lowry. Al remover el agua contenida por deshidratación en los espacios intercapa con tratamiento térmico, se generan sitios activos de Lewis, los cuales son determinantes en procesos químicos que requieren de condiciones ácidas, estos sitios de la arcilla también son responsables de la reactividad en las reacciones de Friedel-Crafts.

Los catalizadores se emplean en general para acelerar las reacciones lentas o que no podrían efectuarse de otro modo; pero también se utilizan para modificar el nivel de temperaturas de operación, o para influir en la distribución de producto, o bien, aunque más raramente, para retardar la reacción.

Los procesos catalíticos se pueden dividir en dos grupos importantes: Homogéneos y Heterogéneos. Los procesos catalíticos heterogéneos de mayor importancia industrial son los que emplean principalmente catalizadores sólidos.

Aparte del comportamiento catalítico específico, los sólidos tienen la ventaja de su mayor estabilidad térmica y su facilidad de separación de los fluidos reactantes. Son muy numerosos los ejemplos de reacciones de importancia industrial catalizadas por sólidos.

El amplio uso de sólidos ácidos para varias transformaciones orgánicas como reacciones de Friedel-Crafts y reacciones de esterificación y condensación han tomado una gran importancia en la actualidad debido al aspecto ambiental, ya que las normas ambientales exigen la disminución o eliminación total de sustancias contaminantes o corrosivas, y mediante el uso de este tipo de catalizadores se pueden cumplir con estas normas ambientales.

Ventajas de utilizar arcillas como reactivos de soporte.

- a) Facilidad notable de uso
- b) Reduce productos de contaminación teniendo el reactivo sólido
- c) Relativamente seguro, debido a la quimisorción completa de los productos químicos tóxicos
- d) Reduce problemas ambientales
- e) Buena estabilidad térmica y mecánica

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## PARTE TEÓRICA

Definición de catalizador<sup>7</sup>.

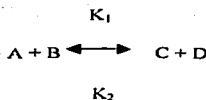
Un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, sin llegar a ser o transformarse en producto.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de la energía potencial que los reactantes deben pasar para formar los productos. En la práctica industrial, un catalizador se utiliza para aumentar la velocidad de una reacción química o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado. La velocidad de una reacción química puede considerarse como el producto de una constante  $k$ , por una función de las concentraciones de reactantes y productos. Esta constante varía exponencialmente con la temperatura de reacción siguiendo la ecuación de Arrhenius ( $k=A \exp(-E/kT)$ ). Donde  $A$  es una constante y  $E$  es la energía de activación del proceso.

El catalizador en un medio de reacción, se limita a aumentar la rapidez de transformación, pero no modifica las variables termodinámicas.

Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente no viables.

El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico. Considerando el sistema reversible elemental.



En el equilibrio se tendrá:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Dado que la constante  $K$  no se altera por la presencia de un catalizador, este debe aumentar la constante de rapidez  $K_1$  y de forma proporcional la correspondiente a la reacción inversa en  $K_2$ . La reacción catalizada presentará evidentemente, mayores valores de conversión respecto al sistema no catalizado para tiempos inferiores al necesario, con el objeto de alcanzar el equilibrio termodinámico.

**Catalísis homogénea.** Los reactivos y el catalizador constituyen una misma fase, la velocidad es generalmente elevada.

**Catalísis heterogénea.** El catalizador es insoluble en los sistemas químicos reaccionantes. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en la superficie de contacto.

#### **Soportes.**

Originalmente la intención de soportar la fase activa fue solo para propiciar un aumento en el área expuesta por dichas especies. En efecto, la dispersión de la fase activa se ve notablemente modificada cuando ésta se deposita sobre soportes de diferente naturaleza.

Posteriormente se ha comprobado que en determinadas circunstancias el soporte puede actuar en una reacción, ejerciendo una acción paralela y / o cooperativa con la fase activa (catalizadores bifuncionales). Así mismo se ha demostrado la posible influencia, tanto química (reacción entre la fase activa y la superficie del soporte), como física (cambios en la estructura de la fase activa) que ciertos soportes ejercen sobre los compuestos activos depositados en su superficie.

Los soportes pueden ser muy variados particularmente cuando se usan para preparaciones a nivel laboratorio: gel de sílice, alúmina, piedra pómez, carbón, arcillas (silicatos de aluminio), etc. Por el contrario, en la preparación de catalizadores industriales, deben darse cumplimiento a un conjunto de propiedades que posibiliten el empleo del catalizador en el reactor industrial. Consecuentemente, para la preparación de catalizadores con esta finalidad, el soporte debe someterse a un riguroso control de calidad que garantice propiedades idénticas y definidas en lotes de diferentes preparaciones.

Los materiales más empleados como soportes de fases activas en la producción industrial de catalizadores son:  $Al_2O_3$ , carbón activado, zeolitas, arcillas.

### Métodos de preparación.

Los métodos de preparación de catalizadores se basan fundamentalmente en dos sistemas:

- a) Precipitación o formación de geles.
- b) Impregnación de soportes.

La precipitación suele utilizarse para la preparación de sales con actividad catalítica, como sulfuros, carbonatos y fosfatos. El procedimiento a seguir es el convencional para la obtención del precipitado deseado, si bien la utilización como catalizador o soporte del producto exige un cuidadoso control de las posibles impurezas.

El método de impregnación es el procedimiento general para preparar los catalizadores soportados. Cabe distinguir las siguientes etapas:

- a) Evacuación del soporte poroso. Generalmente el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades físico-químicas.
- b) El soporte tratado se pone en contacto con una solución (generalmente acuosa) de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, se le denomina "impregnación incipiente". En el caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, o bien se elimina el disolvente por evaporación o bien se separa la solución sobrante.

Estos tres tipos de impregnación dan lugar a diferentes perfiles radiales de concentración de la fase activa en el soporte, fenómeno de gran influencia en el comportamiento catalítico del sólido obtenido.

- c) Secado. Se utilizan sistemas convencionales
- d) Descomposición. En la mayoría de los casos, la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo al material a un tratamiento térmico adecuado.
- e) Activación y estabilización<sup>7</sup>. Se incluyen en esta etapa todos los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Alcoholes<sup>1</sup>.**

Los alcoholes son compuestos de fórmula general ROH, donde R es cualquier grupo alquilo, o cíclico saturado como Ciclohexanol. El grupo puede ser de cadena abierta o cíclico, puede contener un doble enlace, un halógeno, un anillo aromático o grupos hidroxilo adicionales.

Se clasifican como primarios, secundarios o terciarios, de acuerdo con el tipo de carbono que tiene unido el grupo -OH.

Al ser el grupo funcional de los alcoholes, el grupo hidroxilo (-OH) determina las propiedades características de la familia. Las variaciones en la estructura del grupo R puede afectar la rapidez de ciertas reacciones de alcohol.

**Propiedades físicas.**

Las propiedades físicas de un alcohol se comprenden mejor, si consideramos que un alcohol es derivado de un alcano y del agua. Contiene un grupo lipofílico, del tipo de un alcano, y un grupo hidroxilo que es hidrófilo, similar al agua. De estas dos partes estructurales, el grupo -OH da a los alcoholes sus propiedades físicas características, y el alquilo es el que modifica, lo que depende del tamaño y forma de este.

El grupo -OH es muy polar y lo importante de esto es que, es capaz de establecer puentes de hidrógeno, consigo mismo y similares, con otras moléculas neutras y con aniones.

El comportamiento de los alcoholes en cuanto a su solubilidad también refleja la tendencia a formar puentes de hidrógeno, los alcoholes inferiores son miscibles en agua, debido a que las moléculas se mantienen unidas por el mismo tipo de fuerzas intermoleculares que las del agua.

**Deshidratación de alcoholes**

La deshidratación de alcoholes requiere la presencia de un ácido o calor. En general, se procede por cualquiera de los dos métodos:

- a) Calentando el alcohol con ácido sulfúrico o fosfórico.
- b) Haciendo pasar el alcohol en forma de vapor sobre un catalizador, generalmente alúmina ( $Al_2O_3$ ), que a temperaturas elevadas, funciona como un ácido de Lewis o por medio de grupos -OH en su superficie, como uno de Lowry-Brønsted.

Los diferentes tipos de alcoholes difieren ampliamente en su tendencia a deshidratarse. El orden de reactividad es:

Facilidad de deshidratación de alcoholes.  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ .

La deshidratación es catalizada por ácidos: es decir, se necesita un ácido para convertir el alcohol en la especie protonada que puede sufrir la heterólisis para perder la molécula de agua débilmente básica. En ausencia de ácido, la heterólisis requeriría la pérdida del ion hidroxilo fuertemente básico. El ácido transforma al grupo saliente,  $-OH$ , en un buen grupo saliente; al ser protonado, originando una especie  $R-OH_2^+$  que al perderse en forma de agua, genera un ion carbonio que se podrá estabilizar por transposición para formar un ion carbonio más estable y producir el alqueno más sustituido, según la regla de Saytzeff.

#### **Cromatografía<sup>9</sup>.**

La cromatografía es una técnica que permite separar e identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos. La muestra es distribuida entre dos fases, una estacionaria y otra móvil, de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria. La separación se lleva a cabo en una columna tubular rellena de un sólido poroso finamente dividido, el cual puede actuar como fase estacionaria propiamente dicha o como soporte de una fase estacionaria líquida. También se puede separar utilizando como fase estacionaria papel filtro o un sólido finamente dividido colocado en forma de capa fina sobre una placa de vidrio. Estos tres tipos de cromatografía se basan en los mismos principios fundamentales y se conocen respectivamente como cromatografía en columna, en papel y de capa fina.

La fase estacionaria es la columna con el empaque apropiado, y la fase móvil cluye; desplaza a la muestra a través de la fase estacionaria.

#### **Cromatografía de gases:**

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados:

- 1) Tanques: Proporcionan un gasto o flujo constante del gas transportador (Fase móvil)
- 2) Inyector: Permite la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye
- 3) Columna: Contienen la longitud apropiada de fase estacionaria
- 4) Horno: Mantiene la columna a la temperatura apropiada (o la secuencia del programa de temperatura)

- 5) Detector: Detecta los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna.
- 6) Registrador: Provee una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente.

#### **Sistema de inyección de muestra:**

La muestra es inyectada con una jeringa a través de un septum de goma autosellante, a un alimentador de vidrio contenido en un bloque metálico, en el cual es vaporizada y es introducida por arrastre con un gas inerte hacia la columna. El bloque se calienta a una temperatura fija, que deberá lograr vaporizar en forma casi instantánea la muestra.

#### **Columnas capilares.**

Estas tienen un diámetro interno de 1 mm o menor, usualmente se construyen con sílice fundida.

Las columnas se pueden lavar con disolventes puros para eliminar contaminantes, compuestos no volátiles y productos de pirolisis. La mayor ventaja de este tipo de columnas es que tienen dimensiones útiles, además de la separación, ofrece rapidez y exactitud de análisis.

#### **Hornos.**

Las columnas cromatográficas se enrollan y se sujetan a una canasta que se monta en el interior del horno. El horno debe tener la capacidad de ser calentado y enfriado muy rápidamente. Esto requiere un flujo de aire adecuado y bien diseñado.

En la mayoría de los diseños, el flujo de aire pasa a través de las resistencias de calentamiento, después por medio de deflectores que conforman la parte interior del horno, pasan por la columna y de vuelta al ventilador para recalentarse y recircular.

Las temperaturas se deben mantener lo más precisas que se puedan y la fluctuación podrá ser hasta de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .



**Detectores para cromatografía de gases.**

Un detector, localizado en la salida de la columna de separación, reacciona en presencia de los componentes individuales conforme abandonan la columna. El volumen del detector debe ser pequeño para prevenir el remezclado de los componentes separados de la columna.

La salida eléctrica analógica del detector se amplifica y después se envía directamente a un registrador de tira continua, o se convierte en una señal digital y se envía a un sistema de microcomputadora, con un sistema que pueda procesar los datos, almacenarlos y presentar el cromatograma con los resultados en una pantalla de video, o en un registro impreso.

Los detectores más comúnmente utilizados son:

**Detectores de conductividad térmica (TCD).**

El detector de conductividad térmica TCD, utiliza un filamento caliente colocado en el flujo de gas emergente. La cantidad de calor por conducción que pierde el filamento hacia las paredes del detector depende de la conductividad térmica de la fase gaseosa. El filamento puede ser construido de tungsteno metálico, una aleación de tungsteno-renio, o tungsteno recubierto con oro; se calienta hasta una temperatura constante, pero menor al rojo opaco, con una fuente regulada de corriente directa.

La pérdida de calor del filamento hacia el bloque metálico es constante cuando a través del detector solamente fluye el gas portador, las conductividades térmicas del hidrógeno y helio son unas seis a diez veces mayores que la mayoría de los compuestos orgánicos. Por lo tanto, la presencia de cantidades pequeñas de materiales orgánicos, producen la disminución relativa de la conductividad térmica del eluyente de la columna. El filamento retiene más calor, su temperatura aumenta y su resistencia eléctrica sube y es registrada.

**Detector de ionización de flama (FID).**

El Detector de ionización de flama (FID), añade hidrógeno al eluyente de la columna, la mezcla pasa a través del conducto de un mechero donde se mezcla con aire externo, posteriormente se quema. Dos placas paralelas se montan arriba de la punta de la flama, provista de un electrodo cada una, entre los electrodos se aplica una tensión eléctrica de unos 400 V, lo que reduce la resistencia entre los electrodos y produce una corriente de  $10^{-12}$  A. Tal corriente proviene de los iones y electrones libres generados en la flama de hidrógeno-aire.

Cuando entra en la flama material ionizable del eluyente de la columna, se quema y la corriente aumenta notablemente, la corriente fluye a través de una resistencia externa, se produce una caída de tensión (voltaje), se amplifica y finalmente se envía a un deposito de salida, un registrador o una microcomputadora.

El FID esta contenido dentro de un ducto, para que las corrientes de aire no lo afecten, y se pueda calentar lo suficiente, de esta forma evita la condensación de gotas de agua en el proceso de combustión. Un serpentín de encendido y un sensor de flama se colocan por encima del mechero para reencenderlo ayudando si se extingue la flama.

El FID responde en forma proporcional al número de grupos  $-CH_2-$  que entran en la flama. El FID tiene la ventaja y desventaja de no detectar algunos compuestos entre los que destacan el agua, CO y el  $CS_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2O$ , NO,  $SIF_4$ ,  $SiCl_4$ .

#### **Detector de emisión termiónica (TED).**

El Detector de emisión termiónica (TED), utiliza plasma de hidrógeno pobre en combustible, una flama de baja temperatura que suprime la respuesta normal de ionización es la misma con compuestos que no contienen hidrógeno o fósforo. Una bola o esfera de silicato de rubidio no volátil se centra a 1.25 cm sobre la flama. En todos los demás aspectos el arreglo fisico se asemeja al FID.

La esfera se calienta eléctricamente y puede ajustarse entre 600 y 800°C. Esta opción permite el ajuste de la temperatura de la esfera en forma independiente de la flama como fuente de energía térmica.

#### **ARCILLAS<sup>10-14</sup>**

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados:

- Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales que forman la arcilla, como los filosilicatos, cuyas propiedades fisico-químicas dependen de su estructura y del tamaño de grano, generalmente muy fino (inferior a 2  $\mu m$ ).

- Desde el punto de vista industrial la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. Para un sedimentólogo, arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano inferior a 2  $\mu\text{m}$ .
- Para un ceramista una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica. Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

Las arcillas minerales se encuentran abundantemente en la naturaleza y su gran área específica, sus propiedades adsorptivas y de intercambio iónico han sido utilizadas para aplicaciones catalíticas durante décadas.

Las arcillas como catalizadores tienen una amplia gama de funciones incluyendo:

- a) Uso como agentes catalíticos activos (usualmente como sólidos ácidos).
- b) Como soportes bifuncionales o inertes.
- c) Como relleno para dar a los sólidos catalíticos propiedades físicas que requieran. (por ejemplo densidad, capacidad de calor específico, etc.).

#### **Estructura laminar.**

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ )<sup>2-</sup>, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ .

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban

sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos (OH)<sup>-</sup> de la capa brucítica o gibsitica, de forma que, en este plano, quede un (OH)<sup>-</sup> en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los (OH)<sup>-</sup> son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 1).

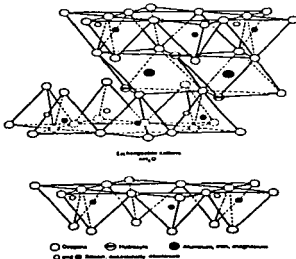


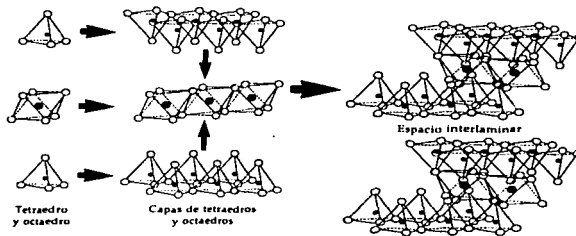
Figura 1.- Estructura Laminar

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan **bilaminares**, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose **trilaminares**, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se denomina **lámina**.

Estas diferentes clases de arcillas minerales llamadas: 1:1, 2:1, etc., tienen diversas formas tetraédricas y octaédricas. La unidad estructural de las arcillas por lo tanto consiste de ambas.

- a) Alternando laminas octaédricas y tetraédricas (OT o estructura 1:1) grupo kaolinita.
- b) Como sándwich de una lamina octaédrica entre dos laminas tetraédricas (TOT o estructura 2:1) arcilla mineral esmectita, el miembro más común es la montmorillonita.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### Grupo mineral esmectita.

Este grupo de arcillas minerales tienen una estructura laminar 2:1, con sustitución isomorfa esto conduce a una carga negativa de la capa de menos de 1.2 por unidad de fórmula. El espacio interlaminar varía entre 10 y 15 Å y dependen generalmente de la naturaleza del catión intercambiable y de la humedad relativa.

El grupo esmectita se dividen en cuatro subclases dependiendo de:

- El tipo de lámina octaédrica (dioctaédrico o trioctaédrico)
- La localización predominante de los sitios de carga en la capa octaédrica o tetraédrica.

Los grupos montmorillonita y beidelita mostraron que son esmectitas dioctaédricas con cargas en la capa predominantemente en sitios octaédricos y tetraédricos respectivamente.

Las arcillas minerales que tienen características predominantes gobernadas por las esmectitas se llaman bentonitas. La montmorillonita es el mayor componente de las bentonitas (típicamente del 80 al 90% en peso) el resto es una mezcla de impurezas minerales incluyendo cuarzo, cristobalita, feldespato y otros varios materiales arcillosos, dependiendo del origen geológico.

Las bentonitas que contienen un alto nivel de montmorillonitas son las formas más abundantes y comercialmente más explotables de esmectitas.

La montmorillonita es la esmectita más importante usada en aplicaciones catalíticas. Su gran capacidad de intercambio de cationes (CEC), y sus buenas propiedades de absorción permiten una amplia variedad de formas catalíticamente activas.

Las montmorillonitas son frecuentemente usadas como catalizador ácido debido a sus características ácidas de tipo Brönsted, donde los cationes intercambiables son cualquier protón o cationes polarizados ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , o  $\text{Fe}^{3+}$ ). La fuerza de los sitios ácidos depende del tipo de cationes de la capa intermediaria presente ( $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{3+} > \text{Na}^+$ ). Una fuerza ácida más alta conduce generalmente a mayor actividad catalítica pero a una selectividad más pobre del producto.

Una bentonita es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, independientemente de cualquier connotación genética.

#### **PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS.**

- Intercambio iónico
- Hinchamiento
- Intercalación y catión intercambiable
- Acidez
- Plasticidad

#### **Intercambio iónico.**

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes.

Con base en el tipo de metales que se intercambian, se puede incrementar los sitios ácidos presentes en el catalizador, por otro lado, la capacidad de intercambio iónico se emplea como un proceso de purificación de las arcillas naturales.

#### **Absorción.**

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención

por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

Muchas arcillas minerales absorben agua entre sus capas, las cuales se separan y las arcillas se expanden. Para una expansión eficiente la energía de los cationes de las capas debe ser suficiente para superar las fuerzas atractivas entre las capas adyacentes. En arreglo 1:1 (OT) la arcilla mineral con agua forma fuertes enlaces de hidrógeno con grupos hidroxilo.

#### **Intercalación e intercambio de cationes.**

En las arcillas minerales como la esmectitas la expansión de los cationes de la capa intermediaria pueden experimentar intercambio con los cationes de soluciones externas. La concentración de los cationes intercambiables es llamada CEC usualmente medida en miliequivalentes por 100 g de arcilla seca.

#### **Acidez**

Walling (1950) definió la acidez de una superficie sólida como "La habilidad que tiene la superficie para convertir y absorber una base neutral a un ácido conjugado".

Los cationes interlaminares contribuyen a la acidez de la arcilla. Algunos de estos cationes pueden ser protones o cationes polarizados ( $Al^{3+}$ ) los cuales dan lugar a un fuerte ácido de Brønsted.

Además las arcillas minerales tienen defectos en la superficie y en el borde de las capas, los cuales resultan en una disminución de la acidez de Brønsted y Lewis. La acidez es usualmente expresada en la escala de Hammett. En esta escala la acidez de las arcillas minerales son comparables a las del ácido sulfúrico concentrado.

#### **Arcillas pilareadas.**

Se denomina arcillas pilareadas a aquellas a las cuales se les ha modificado su composición química original, mediante la inclusión, de especies metálicas en los espacios interlaminares. Con esto se adquiere un tamiz molecular por intercambio de cargas y la compensación en las laminas se realiza con polioxicaciones.

La pilarización consiste en introducir, en el espacio interlaminar de una esmectita, un polícatión muy voluminoso que, tras calcinación, da lugar a un óxido estable que determina una porosidad fija y permanente de tamaño controlado (tamices moleculares).

Se conocen tres modelos de asociación o reacomodo de las laminas que conforman la estructura final de la arcilla y son:

- a) Cara-cara (F-F).
- b) Borde cara (E-F).
- c) Borde-borde (E-E).

Las esmectitas pilareadas son utilizadas como catalizadores ya que son atractivos para reacciones que se llevan a cabo en fase gas y la superficie de área de retención es importante ya que conservan su capacidad de microporosidad a temperaturas elevadas.

#### **Aplicaciones de arcillas bentonitas.**

Son muy numerosos los usos industriales de las bentonitas. Los más importantes son:

#### **Arenas de moldeo.**

A pesar de que la industria ha evolucionado considerablemente en las últimas décadas y ha ido sustituyendo a las bentonitas por otros productos en la fabricación de moldes para fundición, éste sigue siendo su uso principal.

#### **Lodos de perforación.**

Las funciones que debe cumplir el lodo son: Extracción del ripido y limpieza del fondo del pozo.

- Enfriamiento de la herramienta de perforación.
- Control de presiones de formación y estabilización de las paredes.
- Mantenimiento en suspensión del ripio.
- Transmisión de potencia hidráulica al tricono.
- Soportar parte del peso de la sarta de perforación.
- Permitir la adición de agentes densificantes.



**Peletización.**

La bentonita se ha venido usando desde los años 50 como agente aglutinante en la producción de pelets del material previamente pulverizado durante las tareas de separación y concentración. La proporción de bentonita añadida es del 0.5%, en la mayor parte de los casos.

Aunque no existen especificaciones estandarizadas para este uso, se emplean bentonitas sódicas, naturales o activadas, puesto que son las únicas que forman buenos pelets con las resistencias en verde y en seco requeridas, así como una resistencia mecánica elevada tras la calcinación.

**Absorbentes.**

La elevada superficie específica de la bentonita, le confiere una gran capacidad tanto de absorción como de adsorción. Debido a esto se emplea en decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc. Tienen gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos.

Se utiliza además como soporte de productos químicos, como por ejemplo herbicidas, pesticidas e insecticidas, posibilitando una distribución homogénea del producto tóxico.

**Material de Sellado.**

La creciente importancia que está tomado en los últimos años, por parte de los gobiernos de toda Europa, la legislación en lo referente a medio ambiente, ha favorecido la apertura y desarrollo de todo un mercado orientado hacia el uso de bentonitas como material de sellado en depósitos de residuos tanto tóxicos y peligrosos, como radiactivos de baja y media actividad. Esta utilidad de las bentonitas como material de sellado se basa fundamentalmente en algunas de sus propiedades características, como son: su elevada superficie específica, gran capacidad de hinchamiento, buena plasticidad, alta impermeabilidad, baja compresibilidad. Las bentonitas más utilizadas para este fin son las sódicas, por tener mayor capacidad de hinchamiento.

## Ingeniería Civil.

Los usos en este campo se pueden resumir en:

- Creación de membranas impermeables en torno a barreras en el suelo, o como soportes de excavaciones.
- Prevención de hundimientos. En obras, se puede evitar el desplome de paredes lubricándolas con lechadas de bentonitas.
- Protección de tuberías: como lubricantes y relleno de grietas.
- En cementos: aumenta la capacidad de ser trabajados y su plasticidad.
- En túneles: ayuda a la estabilización y soporte en la construcción de túneles. También es posible el transporte de los materiales excavados en el seno de fluidos bentoníticos por arrastre.
- En tomas de tierra: proporciona seguridad en el caso de ruptura de cables enterrados.
- Transporte de sólidos en suspensión.

### Alimentación animal.

Una aplicación de las bentonitas que está cobrando importancia en los últimos tiempos es su utilización como ligante en la fabricación de alimentos peletizados para animales. Se emplea en la alimentación de pollos, cerdos, pavos, cabras, corderos, y ganado vacuno, fundamentalmente. Actúa como ligante y sirve de soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y de otros aditivos.

### Catálisis.

El uso de aluminosilicatos en diferentes campos de la catálisis es tan antiguo como el propio concepto de catálisis. Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de Petróleo, etc.

Las propiedades catalíticas de las bentonitas son resultado directo de su elevada superficie específica y tipo de centros activos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Industria farmacéutica.**

Su principal uso es la preparación de suspensiones tópicas, geles y soluciones. Cuando se usa como parte de una preparación oral, su naturaleza adsorbente puede enmascarar el sabor de otros ingredientes, o puede retardar la liberación de ciertos fármacos catiónicos (la hectorita y la saponita se utilizan como fármacos o drogas retardantes).

**Otros usos.**

- En la industria de detergentes, como emulsionante y por su poder ablandador del agua, debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico.
- Para la fabricación de pinturas, grasas, lubricantes, plásticos, cosméticos, se utilizan arcillas organofílicas, capaces de hinchar y dispersarse en disolventes orgánicos y utilizarse, por lo tanto, como agentes gelificantes, tixotrópicos o emulsionantes.
- Para desarrollar en color en leucolorantes, en papeles autocopiativos, se utilizan bentonitas activadas con ácido.
- En agricultura, para mejorar las propiedades de los suelos arenosos o ácidos. Así mismo se utilizan esmectitas sódicas para recubrir ciertos tipos de semillas, de forma que su tamaño aumente y resulte más fácil su distribución mecánica, a la vez que se mejora la germinación.
- En la obtención de membranas de ósmosis inversa, para la desaliniación de aguas.

**SUPERÁCIDOS Y ACIDEZ DE HAMMETT<sup>15</sup>.**

Gillespie definió un superácido como "el sistema que es más ácido que el ácido sulfúrico al 100 % y que presente un  $H_0 \leq -12$ .

Generalmente para conocer el carácter ácido de un sistema, se emplea la escala de pH, aplicable para disoluciones acuosas, sin embargo, ésta resulta inaplicable para los superácidos; en 1932 Hammett y Deyrup determinaron el grado de protonación de sustancias químicas, en términos del equilibrio termodinámico para las sustancias ácidas y su reacción de equilibrio.



Con la constante de equilibrio se determina el valor de la actividad  $H_0$  mediante la expresión:

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Determinando una nueva escala de acidez, en términos de la función  $H_0$ , que registra los intervalos de acidez de superácidos; la función  $H_0$  es un equilibrio ácido-base, donde se emplean indicadores para validar la función, de tal forma que se propone una ecuación general aplicable tanto para sistemas concentrados, como para sistemas acuosos diluidos, donde A y B son el ácido conjugado y la base para el indicador respectivo, sin embargo, la validación de estas funciones de acidez es subjetiva.

$$H_k = pK_A - \log \left[ \frac{A}{B} \right]$$

Los intervalos de acidez en superácidos sólidos son una aproximación al valor real y en varios casos, se emplean datos cinéticos de reacciones catalizadas y se comparan con los indicadores de  $pK_{(H)}^* = -16$  que son muy ionizables, sin embargo, no se generaliza el estado de equilibrio en sistemas sólidos heterogéneos.

Los superácidos sólidos se clasifican en dos grupos dependiendo del origen de los sitios activos presentes en la estructura química, cuya acidez, puede modificarse al formar complejos con ácidos de Lewis:

- Los sólidos superácidos pueden generarse con óxidos metálicos, mezclas de óxidos, zeolitas
- Resinas de intercambio catiónico sulfonada (formación de complejos con ácidos de Lewis).

#### DEFINICIÓN DE PLANTA PILOTO<sup>16</sup>.

Una planta piloto se considera una unidad de proceso relativamente pequeña que contiene todas las etapas principales de un proceso en el cual se realizará una investigación experimental.

Una planta piloto es una herramienta prevista para permitir la investigación de un proceso o un problema del proceso en una escala manejable de una manera realista y de manera oportuna.  
Función de las plantas piloto.

- Determinación de la economía de proceso.
- Ejecución del desarrollo de proceso.
- Demostrar viabilidad técnica.
- Abastecimiento de servicio técnico.
- Desarrollo de mercado de soporte.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**CLASIFICACIÓN POR TAMAÑO:**

Con base al tamaño, la clasificación generalmente aceptada de la planta piloto es:

- Escala de laboratorio, plantas pilotos de banca o microunidades. Éstas son las plantas piloto que caben generalmente en una banca o en el interior de una sala de laboratorio pequeña (por lo tanto el nombre). Sus dimensiones se encuentran entre los 0.5 a 1.0 m<sup>2</sup> y usan 1/16 a 1/4 de pulgada de diámetro. Tradicionalmente son totalmente manuales y continuamente muchas nuevas versiones se automatizan y se diseñan para funcionar en continuo.
- Plantas pilotos integradas o plantas experimentales de la escala de la investigación. Éste sigue siendo la principal herramienta de la industria y puede variar de tamaño a una unidad que ocupa un edificio pequeño. En general son del rango de 2 a 14 m<sup>2</sup> y usan 1/4 a 1 pulgada de diámetro y/o 1/4 a 2 pulgadas de diámetro. Son automatizadas usualmente y frecuentemente se diseñan para una operación sin necesidad de estar al pendiente de la operación.
- Unidades de demostración, unidades de semi-trabajo o unidades prototipo. Estas son unidades diseñadas para operar por debajo del nivel industrial. Estas son comúnmente del orden de 900 m<sup>2</sup> o mas, y utilizan tubería comercial alrededor de 8 pulgadas de diámetro. Normalmente se asemejan muy de cerca en la automatización y operación de la planta.

**CLASIFICACIÓN POR PROPÓSITO O ESTRATEGIA.**

Generalmente se clasifican en tres categorías generales:

- Procesos de simulación
- Solución de problemas
- Investigación básica.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**CALCULOS.****Fundamentos teóricos<sup>9</sup>.**

El método utilizado para medir la presión de vapor fue el método de transpiración, ya que permite además de medir la presión de vapor y obtener pesos moleculares de sustancias y disoluciones en sistemas cerrados también podemos conocer la composición molar de las mezclas gaseosas a la salida del saturador.

**Procedimiento.**

Se hace burbujear aire seco o un gas inerte lentamente en un burbujeador, a una temperatura constante, el gas A se satura con el vapor del líquido L. La presión parcial de este último en la mezcla resultante es igual a su presión de vapor.

Aplicando la ley de Dalton relativa a presiones parciales obtenemos:

$$p^o = \frac{N_L}{N_A + N_L} P \quad (1)$$

$P^o$  = Presión parcial de vapor

$P$  = Presión total del aire y del vapor = presión atmosférica externa.

$N_L$  = Número de moles del vapor

$N_A$  = Número de moles de aire en el gas saliendo del saturador.

Si suponemos que el gas cumple con la ley de los gases ideales.

$$N_A = \frac{PV_A}{RT} \quad (2)$$

Donde:

$P$  = Presión atmosférica.

$V_A$  = Volumen de los  $N_A$  moles de aire seco, antes de entrar en el saturador

$T$  = Temperatura

$R$  = Constante de los gases.

Haciendo

$$N_i = \frac{W_i}{M_i} \quad (3)$$

Donde:

$W_i$  = Peso del vapor incorporado por el volumen  $V_A$  de aire.

$M_i$  = Peso molecular del vapor.

Sustituyendo en (3) los valores de  $N_A$  y  $N_i$ , se tiene:

$$P = \frac{W_i PRT}{W_i RT + M_i P V_A} \quad (4)$$

El valor  $W_i$  se obtiene determinando la pérdida de peso o aumento de peso de una sustancia absorbente adecuada, cuando se hace pasar un volumen  $V_A$  de aire medido a la temperatura  $T$  y a presión  $P$ , de esta forma disponemos de los datos necesarios para calcular la presión de vapor.

Funcionamiento del sistema "condensador-saturador."

El gas portador "inerte" (G) entra al saturador pasando por el burbujeador, teniendo a la salida  $G + V_E$ , esta corriente entra al condensador el cual modifica la composición de la mezcla gaseosa y al ser su temperatura inferior, provoca una condensación, causando que la temperatura del gas disminuya con lo que la presión parcial se ve también afectada. A una nueva  $P_L$  y  $T_2$ , las cuales son controladas rigurosamente.

Finalmente se obtiene a la salida del sistema la mezcla gaseosa ( $G+V_C$ ), en donde la presión parcial del vapor de (A) es igual a la presión de vapor de  $P_2$ .

Conociendo la presión  $P_2$  y el flujo del gas portador se puede calcular la composición molar de la mezcla a la salida del saturador.

Al mover la temperatura del condensador, se puede modificar la composición de la mezcla gaseosa saliente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La presión parcial de vapor  $P_1$ , esta relacionada con el número de moles de vapor transportado y con el número de gas portador.

$$P^0 = P \cdot \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (5)$$

donde:

$P^0$  = Presión parcial del vapor

$P$  = Presión total del gas y del vapor (presión atmosférica externa).

$N_1$  = Número de moles de vapor que salen del saturador.

$N_2$  = Número de moles de gas que salen del saturador.

$$\text{Si } P = P^0_1 + P^0_2 \quad (6)$$

Se puede calcular la presión parcial del gas  $P^0_2$

$$P^0_2 = P - P^0_1 \quad (7)$$

#### **Cálculo de $N_1$ .**

El número de moles del líquido transportado / unidad de tiempo, se calcula midiendo la pérdida de peso del líquido dentro del saturador o la masa del líquido retenida en una trampa a la salida del saturador.

Aplicando la expresión que define la rapidez específica de reacción para sistemas gaseosos se tiene:

$$-r_A = \frac{1}{m} F_{A0} X_A \quad (8)$$

En un sistema de microreacción en continuo a presión constante y próxima a la presión atmosférica el flujo molar del reactivo por unidad de masa del catalizador (masa / velocidad) se calcula a partir de la ley de los gases ideales de la siguiente manera:

$$F_{A0} = \frac{P_0 V_0}{RT_0} Y_{A0} \quad (9)$$



donde:

$Y_{A0} = V_0 >$  flujo volumétrico del reactivo limitante (l/s)

$P_S =$  Presión interna del sistema (mmHg).

$T_a =$  Temperatura ambiente ( $^{\circ}$ K).

$R =$  Constante de los gases ideales (mmHg L / g mol  $^{\circ}$ K).

En los sistemas que manejan un gas de arrastre saturado a cierta temperatura con el reactivo, se procede a hacer un balance a la entrada y a la salida tanto del saturador como del reactor para obtener la corrección del flujo volumétrico debido a la saturación del gas.

El flujo molar de  $N_2$  a la entrada del saturador ( $F^{0}_{N_2}$ ) será:

$$F^{0}_{N_2} = \frac{P_S V_0}{R T_a} \quad (10)$$

donde:

$P_S =$  Presión del sistema

$V_0 =$  Flujo volumétrico de  $N_2$

$R =$  Constante de los gases ideales

$T_a =$  Temperatura ambiente

Cuando pasa el flujo volumétrico de  $N_2$  ( $V_0$ ) por el saturador se tiene:

$$P_S = P^{0}_{N_2} + P^{0}_{alcohol} \quad (11)$$

Donde:

$P^{0}_{N_2} =$  presión parcial de  $N_2$  a la salida del reactor

$P^{0}_{alcohol} =$  Presión parcial del alcohol a la salida del reactor.

Como en el saturador no existe ninguna reacción química, el flujo molar de  $N_2$  permanece constante y la relación, molar (RM) alcohol /  $N_2$ .

Por lo tanto:

$$RM = \frac{n_{alcohol}}{n_{N_2}} = \frac{P^{0}_{alcohol}}{P^{0}_{N_2}} = \frac{P^{0}_{alcohol}}{P_S - P^{0}_{alcohol}} \quad (12)$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Entonces el flujo molar del alcohol (  $F_{A0}$  ) a la entrada del saturador será:

$$F_{A0} = \eta^{\circ}_{N_2} * \frac{\eta_{alcohol}}{\eta^{\circ}_{N_2}} = \left[ \frac{P_S V_0}{RT_a} \right] \left[ \frac{P_{alcohol}}{P_S - P^{\circ}_{alcohol}} \right] \quad (13)$$

La expresión de la rapidez específica de reacción, de acuerdo a los conceptos de operación de un reactor tipo tanque perfectamente agitado se escribe :

$$-v_A = \left( \frac{1}{m} \right) F_{A0}^0 X_A \quad (14)$$

sustituyendo (13) en (14),

$$-v_A = \left( \frac{1}{m} \right) \left( \frac{P_S V_0}{RT_a} \right) \left( \frac{P_{alcohol}}{P_S - P^{\circ}_{alcohol}} \right) * X_A \quad (15)$$

De esta forma obtenemos la  $v_A$

Para calcular la presión parcial de cualquier líquido en estudio se utiliza la ecuación de Antoine.

$$\text{Log } P^* = A - \frac{B}{T + C}$$

Para calcular el espacio velocidad se utilizará la siguiente ecuación:

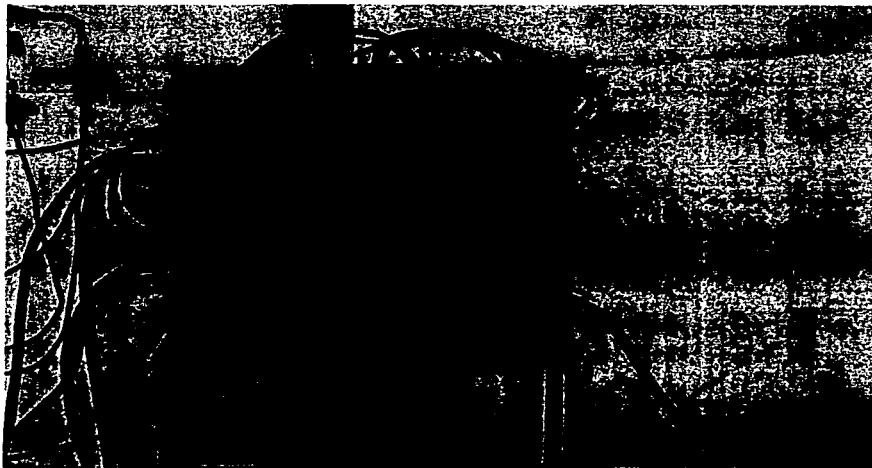
$$\text{WHSV} = \frac{PM_{N_2} \left( \frac{P_{sistema} V_{DN_2}}{RT_a} \right) + PM_{alcohol} \left( \frac{P_{sistema} V_{DN_2}}{RT_a} \right) \left( \frac{P^{\circ}_{alcohol}}{P_{sistema} - P^{\circ}_{alcohol}} \right)}{M_{catalizador}} \quad (16)$$

**DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA<sup>9</sup> Y EQUIPO.**

**CAJA DE CONTROL.**

De la caja de control salen 9 conexiones, 4 termopares, 4 salidas de corriente (accionados por controladores), y una corriente de alimentación.

Los controladores sirven para calentar y controlar la temperatura del proceso, las líneas de alimentación, la temperatura del reactor, y la válvula de inyección al cromatógrafo de gases; los termopares registran la temperatura en cada una de las partes anteriormente mencionadas, envían las señales al controlador integrador, éste, determina la velocidad de calentamiento de acuerdo a respuestas entre la pérdida de calor y la ganancia ocasionada por la resistencia utilizada para suministrarle calor, la acción que lleva a cabo, es abrir o cerrar el paso de corriente en cada una de las líneas eléctricas de alimentación a las resistencias de calentamiento.

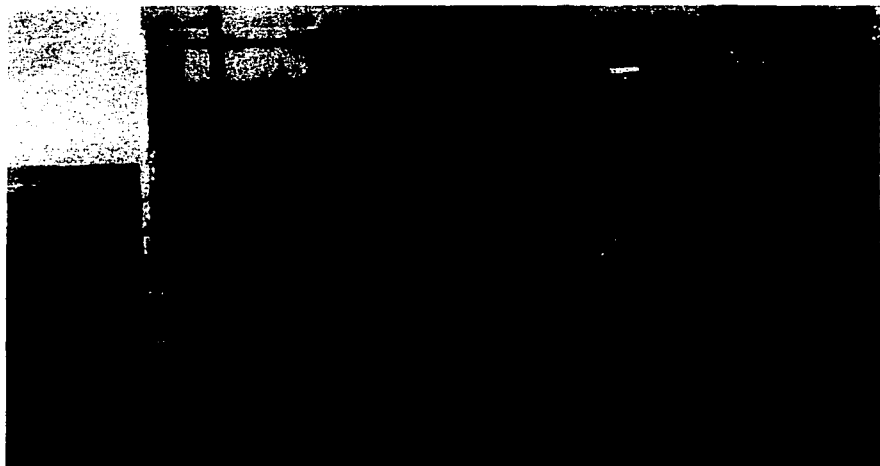


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**CROMATÓGRAFO DE GASES.**

El cromatógrafo de gases utilizado es un Varian 3800, que cuenta con un inyector, un detector de ionización de flama (FID), y una columna capilar marca Zebron "ZB-WAX 7HM-G007-11" de polietilén glicol, con una longitud de 30 M\* 0.32 mmID\* 0.25um FT.

El gas de arrastre es N<sub>2</sub>, emplea H<sub>2</sub> y aire sintético para la ignición.



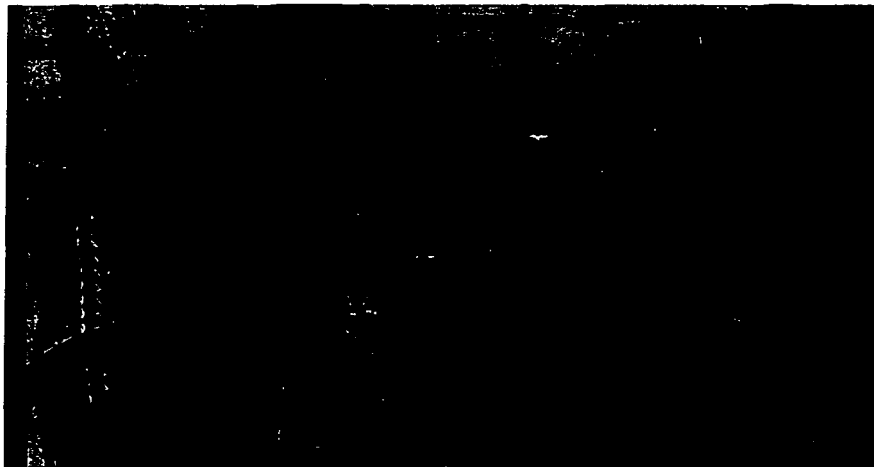
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**SATURADOR-CONDENSADOR.**

Este es de vidrio y esta compuesto por tres partes:

- 1.- Saturador (cámara de arrastre).
- 2.- Condensador parcial. El cual utiliza un baño de agua a temperatura constante.
- 3.- Cámara de recarga.

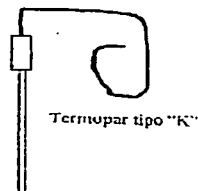
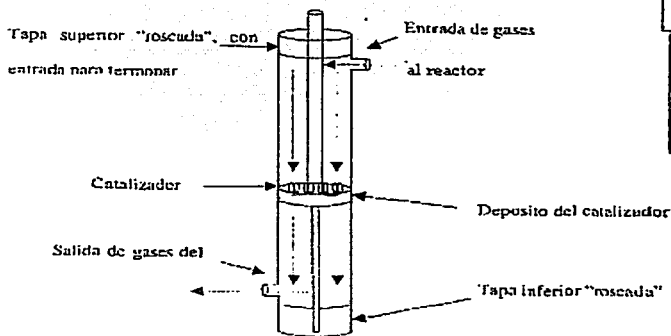
La cámara de arrastre esta calentada por una resistencia conectada a un reóstato, el cual aumenta o disminuye el voltaje manteniéndolo fijo, la cámara esta aislada para mantener una temperatura constante en el seno y las paredes del saturador, su función es dejar pasar el gas por medio de un tubo que en el extremo inferior tiene un vidrio poroso (burbujeador), que esta sumergido en el sustrato y al pasar el gas, burbujea: ocasionando que la atmósfera se sature con el sustrato.



**REACTOR.**

Este está compuesto por un tubo de acero inoxidable de 7 cm de diámetro por 21 cm de largo, en la parte superior tiene cuerda roscada la cual en el centro de la tapa tiene un tubo de 10 cm, que se introduce al centro del reactor, sellado por la parte inferior todo esto está herméticamente sellado, y este pequeño tubo permite introducir un termopar y conocer así la temperatura en el centro del reactor y en la superficie del catalizador.

La parte inferior también es roscada, es la entrada del soporte del catalizador la cual se sella herméticamente, a dos centímetros está la salida de los gases hacia el cromatógrafo.

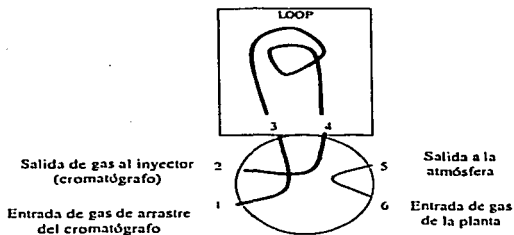
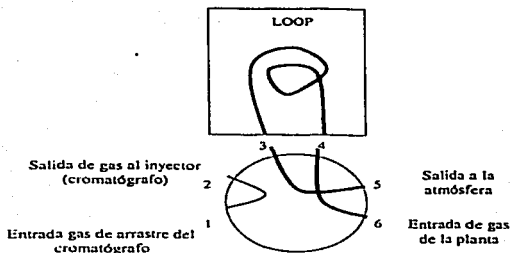
*Esquema del reactor*

**VÁLVULA DE INYECCIÓN.**

La válvula inyectora cuenta con 6 orificios "también llamados pasos" solamente tiene dos posiciones.

El gas que sale del reactor fluye por el loop llenándolo, el exceso es liberado a la atmósfera, por el otro lado deja que el gas de arrastre al cromatógrafo ( $N_2$ ) sin causar ninguna alteración .

El gas de arrastre que entra al cromatógrafo es desviado hacia el loop, haciendo que la muestra que salga de este, sea introducida al inyector y posteriormente a la columna para su separación e identificación.



PARTE EXPERIMENTAL.

Se prepararon una serie de catalizadores, cuya composición química se describe en la tabla 1 :

REACTIVO	CANTIDAD ( g )	% IMPREGNACIÓN DE LA ARCILLA	HClO <sub>4</sub> (conc) (ml)
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	0.5	5	3.18
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	0.5	5	3.18
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O	0.5	5	3.18
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O	0.5	5	3.18
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	0.2741	3.72	3.18
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	0.2741	3.72	3.18
CuCl	0.773	5	3.18
CuCl	0.773	5	3.18
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.785	5	3.18
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.785	5	3.18

Tabla 1.- Composición química de los catalizadores empleados.

El método de preparación que se utilizo fue el de mojado incipiente de soportes, las sales utilizadas fueron: Nitrato hexahidratado de Cobalto(II), y Nitrato hidratado de Manganeso(II), Dicromato de Sodio dihidratado, Cloruro Cuproso, Sulfato de Hierro.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Procedimiento.** La arcilla (10 g) lavada y desmineralizada se mantiene en una estufa aproximadamente 12 hrs. entre 80 y 90 ° C, antes de la impregnación.

En 10 ml de agua deionizada se disuelven ( Cobalto, Manganese, Cromo, Cobre y Hierro ) respectivamente cada uno y se mezclan con los 10 g de la arcilla que sale de la estufa, se agitan vigorosamente hasta lograr una mezcla homogénea

El tratamiento ácido de la arcilla se realiza adicionándole 3.18 ml. de ácido perclórico después de la impregnación con las sales de los metales utilizados, se agita vigorosamente hasta lograr una mezcla homogénea en aproximadamente dos minutos.

Para el secado. Se utiliza una estufa en la que calentándola a 100° C durante 24 horas, se logra la eliminación del agua de la arcilla.

Calcinación. En la mayoría de los casos, la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente. Este proceso se realiza sometiendo el material a 450° C por 4 hrs. en una mulla.

Activación y estabilización. La activación y estabilización del catalizador se llevo a cabo en el reactor de la microplanta calentándolo a 150°C durante una hora haciendo pasar aire a través del reactor.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

CONDICIONES DE OPERACIÓN.

Las condiciones de operación que se seleccionaron para realizar la evaluación son las siguientes:

Condiciones de operación<sup>17</sup>:

Flujo de aire = 60 mL/min = 0.0011 l/s.

Presión del sistema = 600 mmHg = 0.789 atm.

Temperatura del saturador = 42°C = 315.15 °K

Temperatura de línea de alimentación = 100°C

Temperatura de línea de salida = 100°C

Temperatura de válvula de inyección = 100°C

Temperatura del condensador = 25°C.

Masa del catalizador = 1 g.

$$P^0 = e^{A - \frac{B}{T + C}}$$

Donde A, B, C son las constantes de Antoine, y T la temperatura a la cual esta operando el saturador.

A = 17.2102.

B = 3026.03

C = -86.65

T = 315.15°K.

$$P^0 = e^{A - \frac{B}{T + C}} = e^{17.2102 - \frac{3026.03}{315.15 + (-86.65)}}$$

$P^0 = 6.952E-2$  atm.

$$RM = \frac{P^0_{2-hu \text{ tan al}}}{P_1 - P^0_{2-hu \text{ tan al}}} = \frac{6.952E-2 \text{ atm}}{0.789 \text{ atm} - 6.952E-2 \text{ atm}} = 9.663E-3$$

RM = 9.663E-3

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$F_{\text{in}}^0 = \frac{P_s V_0}{RT_{\text{amb}}} \left[ \frac{P^0_{2-\text{butanol}}}{P_s P^0_{2-\text{butanol}}} \right] = \frac{0.789 \text{ atm} \left( 0.001 \frac{\text{L}}{\text{sg}} \right)}{0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{gmolK}}} \left[ \frac{6.952 \text{ E} - 2 \text{ atm}}{0.789 \text{ atm} - 6.952 \text{ E} - 2 \text{ atm}} \right] = 3.118 \text{ E} - 6 \frac{\text{mol}}{\text{sg}}$$

$$F_{\text{A0}} = 3.118 \text{ E} - 6 \text{ mol / s}$$

$$F_{\text{in}}^0 = \frac{P_s V_0}{RT_{\text{amb}}} = \frac{0.789 \text{ atm} \left( 0.001 \frac{\text{L}}{\text{sg}} \right)}{0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{gmolK}} (298.15 \text{ K})} = 3.22 \text{ E} - 5 \frac{\text{mol}}{\text{sg}}$$

$$F_{\text{in}}^0 = 3.22 \text{ E} - 5 \text{ mol / s}$$

$$\text{WHSV} = \frac{PM_{\text{aire}} \left( \frac{P_{\text{systema}} V_0}{RT_0} \right) + PM_{\text{alcohol}} \left( \frac{P_{\text{systema}} V_0}{RT_0} \right) \left( \frac{P^0_{\text{alcohol}}}{P_{\text{systema}} - P^0_{\text{alcohol}}} \right)}{M_{\text{catalizador}}}$$

$$\text{WHSV} =$$

$$29 \text{ gmol} \left( \frac{0.789 \text{ atm} * 0.001 \frac{\text{L}}{\text{sg}}}{0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{gmolK}} * 298.15} \right) + 74.125 \text{ gmol} \left( \frac{0.789 \text{ atm} * 0.001 \frac{\text{L}}{\text{sg}}}{0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{gmolK}} * 298.15 \text{ K}} \right) \left( \frac{6.952 \text{ E} - 2 \text{ atm}}{0.789 \text{ atm} - 6.952 \text{ E} - 2 \text{ atm}} \right)$$

1g

$$\text{WHSV} = 3.452 \text{ h}^{-1}$$

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**RESULTADOS.**

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de la arcillas tratadas con diferentes metales como son:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , el método utilizado fue impregnación de soportes por mojado incipiente ( el cual fue descrito en la parte experimental ).

Así mismo la evaluación de la arcillas bajo el mismo tratamiento pero aciduladas con  $\text{HClO}_4$ .

La evaluación es realizada en una microplanta a flujo continuo.

Los datos fueron obtenidos por medio de la inyección al cromatógrafo de gases ( varian 3800 ) con las siguientes condiciones:

Temperatura de columna:  $120^\circ\text{C}$ .

Temperatura del inyector:  $120^\circ\text{C}$ .

Presión de la columna: 6 Psi.

Flujo de la columna: 1 ml /min.

Tiempo de corrida: 5 min.

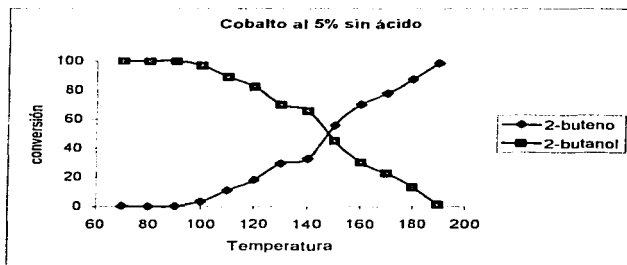
Los productos fueron identificados por medio de estándares, excepto el 2-buteno que al ser gas a temperatura ambiente se identifico mediante cromatografía de gases espectrometría de masas.

Al emplear arcillas impregnadas con metales, presentaron conversiones de 2-butanol a 2-buteno mayores al 90% mientras que la arcilla tratada con manganeso o cobre, promueven la oxidación del alcohol a la 2-butanona con rendimiento cercano al 25%.

A las arcillas que se les incremento la acidez con  $\text{HClO}_4$  presentan conversiones del alcohol a 2-buteno mayores del 90% en este caso la arcilla con cobre y acidulada genero como subproducto la 2-butanona con rendimiento de 25.91%.

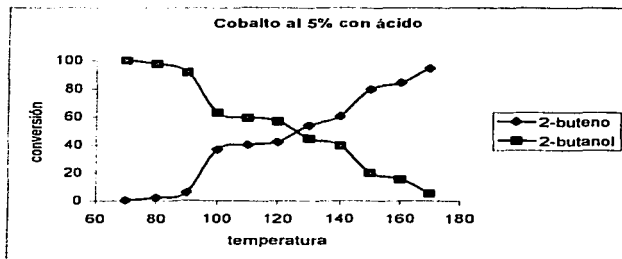
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La gráfica 1 muestra el comportamiento que presenta la reacción de deshidratación del 2-butanol, con arcilla tratada con  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  esta inicia a formar 2-buteno con una conversión de 3.26% a los 100°C y alcanza la máxima conversión de 98.69% a 190°C.



Gráfica 1.-Arcilla tratada con 0.5 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

En la gráfica 2 se presentan resultados de la arcilla tratada con  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  acidulada con 3.18ml de  $\text{HClO}_4$  conc, en este caso el 2-buteno se empieza a formar a los 80° C con una conversión del 2.24%, alcanzando su punto máximo de conversión del 94% a los 170° C.

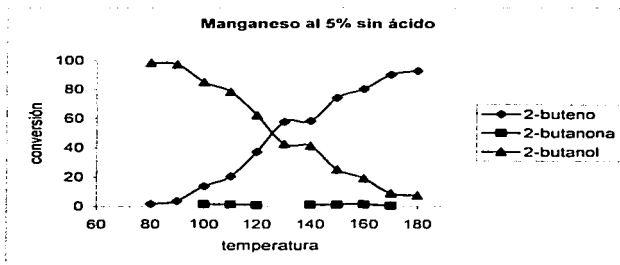


Gráfica 2.- Arcilla tratada con 0.5 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  acidulada con 3.18ml de  $\text{HClO}_4$  conc

Comparando ambas gráficas se infiere que la adición de  $\text{HClO}_4$  disminuye la temperatura de formación del 2-buteno, pero también disminuye la conversión, por lo que en este caso puede resultar mas viable la arcilla tratada únicamente con cobalto.

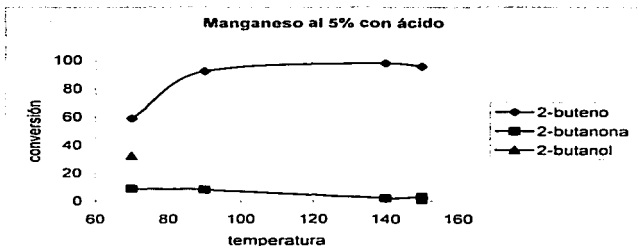
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la gráfica 3 se muestra la acción que presenta la arcilla tratada con  $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$  en la formación de 2-butanona, la cual se presenta a 100° C con una conversión máxima de 1.5 % a medida que aumenta la temperatura disminuye la conversión, a 130° C desaparece y vuelve a detectarse a 140° C. La formación de 2-buteno se detecta a los 80° C alcanzando su máxima conversión (95.76%) a 180° C.



Gráfica 3.- Arcilla tratada con 0.5 g de  $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ .

En la gráfica 4 se muestra el comportamiento que presenta la arcilla tratada con  $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$  que se acidula con 3.18ml de  $HClO_4$  conc, en este caso se forma 2-butanona dando 8.88% de conversión máxima a los 70° C, a temperatura de 150° C disminuye hasta 2.42 %. Se forma 2-buteno a 70° C obteniéndose 58.78% de conversión y a los 140° C conversión de 95.89%.

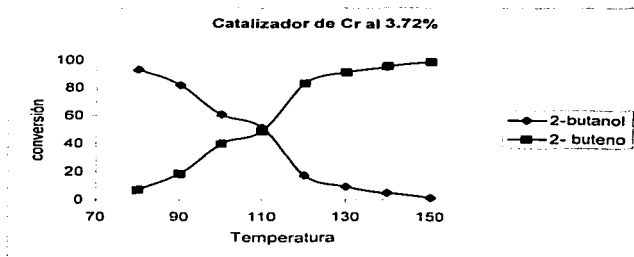


Gráfica 4.- Arcilla tratada con 0.5 g de  $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$  acidulada con 3.18ml de  $HClO_4$  conc.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

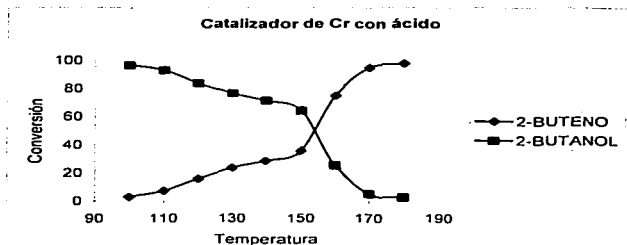
La adición de  $\text{HClO}_4$  beneficia la deshidratación del 2-butanol, obteniéndose una mayor conversión a menor temperatura, la formación de subproducto aumenta en comparación con la arcilla tratada con  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

En la gráfica 5 se muestra el comportamiento que presenta la arcilla tratada con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a los  $80^\circ\text{C}$  se empieza a formar 2-buteno con una conversión de 6.88%, a los  $110^\circ\text{C}$  la conversión se dispara lográndose a  $150^\circ\text{C}$  la máxima conversión, 98.67%.



Gráfica 5.- Arcilla tratada con 0.2741 g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

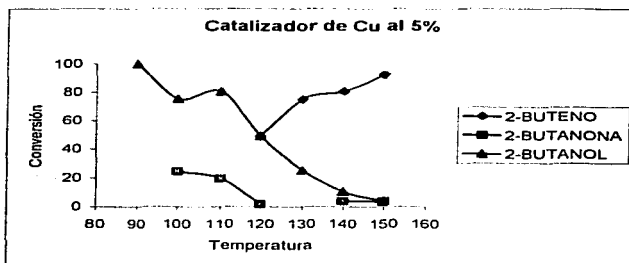
En la gráfica 6 se observa formación de 2-buteno cuando se utiliza la arcilla tratada con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$  conc, la conversión empieza a  $100^\circ\text{C}$  con 3.15%, en este caso se retarda el proceso lográndose la máxima conversión 97.68% a  $180^\circ\text{C}$ .



Gráfica 6.- Arcilla tratada con 0.2741 g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$  conc

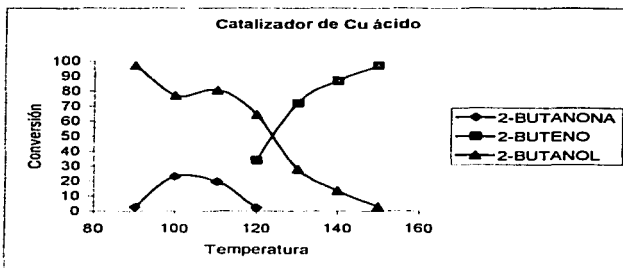
La arcilla tratada solo con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  resulta ser mas eficiente que la tratada con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  acidulada con  $\text{HClO}_4$ , ya que ofrece mayores conversiones a temperaturas mas bajas.

En la gráfica 7 se muestra el inicio de la generación de 2-butanona como subproducto al utilizar  $\text{CuCl}$  para impregnar la arcilla, la mayor conversión se hace evidente a  $100^\circ\text{C}$  22.87%. En el caso de la formación del 2-buteno se inicia a  $120^\circ\text{C}$  obteniéndose 48.81%, a  $150^\circ\text{C}$  se logra la máxima conversión de 92.34%.



Gráfica 7.- Arcilla tratada con 0.773 g de  $\text{CuCl}$

En la gráfica 8 se muestra el comportamiento que se presenta al utilizar la arcilla tratada con  $\text{CuCl}$  y acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$ . Se induce la formación de 2-butanona a  $100^\circ\text{C}$  con una conversión máxima de 25.91%. La formación de 2-buteno se inicia a  $120^\circ\text{C}$  lográndose un 33.76%, alcanzando su máxima conversión a los  $150^\circ\text{C}$  generando 97.06%.

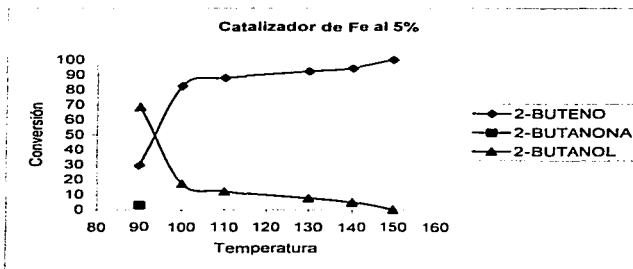


Gráfica 8.- Arcilla tratada con 0.773 g  $\text{CuCl}$  acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$ .



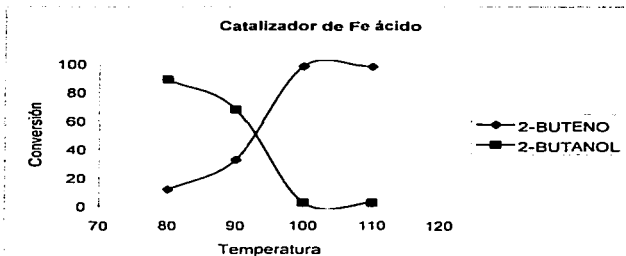
Ambas arcillas presentan un comportamiento muy parecido, en el caso de la arcilla con  $\text{HClO}_4$  favorece las reacciones de formación tanto de oxidación como deshidratación, esta ofrece los mejores resultados de oxidación hasta el momento.

En la gráfica 9 se observa el comportamiento de la arcilla tratada con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , que presenta trazas de 2-butanona a  $90^\circ \text{C}$ . sin embargo la formación de 2- buteno se inicia a esta temperatura lográndose 29.19% de conversión y a  $150^\circ \text{C}$  genera 98.50%.



Gráfica 9.- Arcilla tratada con 1.785 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

En la gráfica 10 se muestra el comportamiento de la arcilla tratada con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$  conc., en donde el 2-buteno se empieza a formar a  $80^\circ \text{C}$ , generando una conversión de 11.44%, a  $100^\circ \text{C}$  se obtiene una conversión de 97.86%.



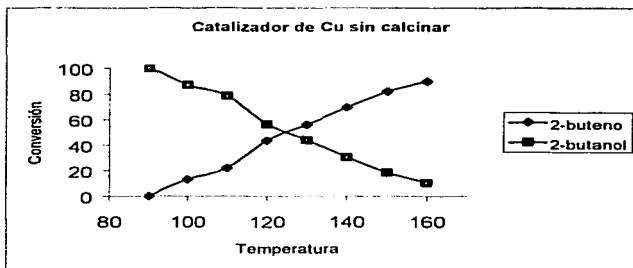
Gráfica 10.- Arcilla tratada con 1.785 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$

Se observa que la adición de  $\text{HClO}_4$  optimiza la reacción, debido a que en un intervalo pequeño de temperaturas se logra una mejor conversión.

**Comportamiento de las arcillas tratadas con diferentes sales sin calcinar.**

Con la intención de variar el método de impregnación de soportes, se prepararon 3 lotes con sales de metales que funcionan como oxidantes ( Cu, Fe, Cr ) estas arcillas no fueron sometidos al proceso de calcinación en la mufla a  $450^\circ\text{C}$ . Con la misma variación del método de impregnación de soportes se preparan y evalúan las arcillas con la adición de  $\text{HClO}_4$ .

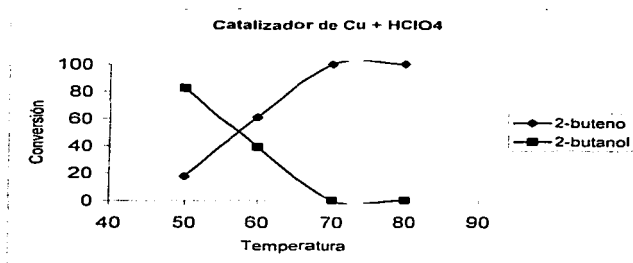
En la gráfica 11 se muestra el comportamiento de la arcilla tratada con  $\text{CuCl}$  sin calcinar, la formación del 2-buteno empieza a  $100^\circ\text{C}$  con una conversión de 13.12% la conversión final, es de 89.54% a  $160^\circ\text{C}$



Gráfica 11.- Arcilla tratada con 0.773 g de  $\text{CuCl}$  sin calcinar.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la gráfica 12 se muestra el comportamiento de la arcilla tratada con  $\text{CuCl}$  acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$  conc. forma 2-buteno con una conversión inicial de 17.52% a  $50^\circ\text{C}$ , y una máxima conversión a  $70^\circ\text{C}$  muy cercana al 100%.

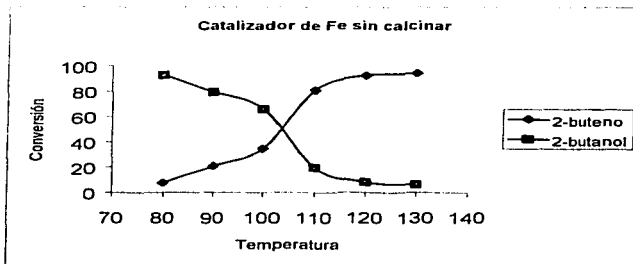


Gráfica 12.- Arcilla tratada con 0.773 g de  $\text{CuCl}$  acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$ , sin calcinar.

Comparando las gráficas 11 y 12 encontramos que en el caso de la arcilla acidulada se favorece la reacción a temperaturas menores y con mejores resultados de conversión.

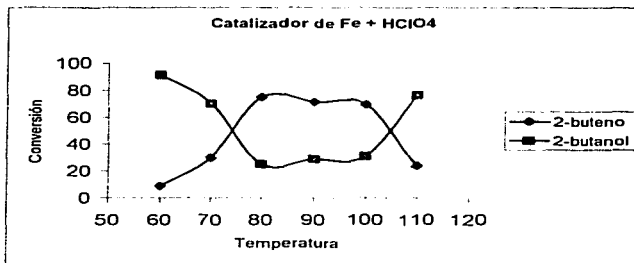
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la gráfica 13 se muestra el comportamiento que presenta la arcilla tratada con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  que sin calcinación, ofrece a  $80^\circ\text{C}$  la formación de 2-buteno con 7.44% de conversión, alcanzando a  $130^\circ\text{C}$  un rendimiento de 93.89%.



Gráfica 13.- Arcilla tratada con 1.785 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  sin calcinar

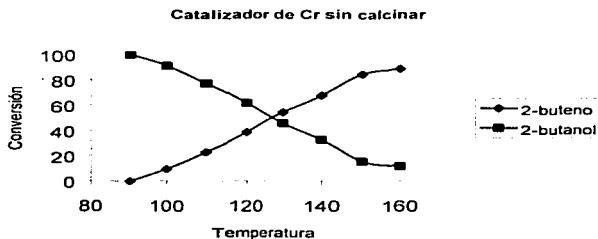
Los resultados obtenidos con la arcilla tratada con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$  conc. mostrados en la grafica 14, indican que la reacción de formación del 2-buteno empieza a  $60^\circ\text{C}$  con conversión de 8.77%, y de 74.94% a  $80^\circ\text{C}$ . Este catalizador no es el mas adecuado si se compara con el que no se acidula con  $\text{HClO}_4$  conc.



Gráfica 14.- Arcilla tratada con 1.785 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$  conc sin calcinar

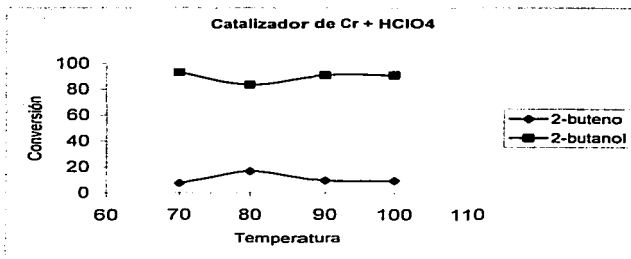
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la gráfica 15 se observa el comportamiento que se presenta durante la evaluación de la arcilla tratada con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sin calcinar, se observa que el 2-buteno empieza a formarse a  $100^\circ\text{C}$  con una conversión de 9.25%, alcanzando 88.51% a  $160^\circ\text{C}$ .



Gráfica 15.- Arcilla tratada con 0.274l de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sin calcinar.

La gráfica 16 muestra el comportamiento de la arcilla tratada con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y acidulada con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$  con sin calcinar. La máxima formación del 2-buteno es 16% a  $80^\circ\text{C}$ .



Gráfica 16.- Arcilla tratada con 0.274l de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$  sin calcinar

Las arcillas tratadas con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solo y posteriormente acidulado no son la opción mas adecuada para la deshidratación de alcoholes, presenta las menores conversiones comparadas con todas las arcillas previamente evaluadas.

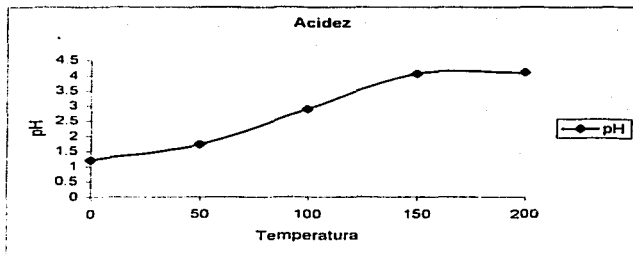
Un estudio para conocer la actividad catalítica de la arcilla lavada y desmineralizada, además de conocer el comportamiento que presenta con  $\text{HClO}_4$  fue realizado de la siguiente manera.

Para el estudio de la acidez se toma 0.5 g de la arcilla lavada y desmineralizada, y molida en un mortero, hasta lograr un polvo fino. A este se le adiciona 5 ml de agua deionizada, se mezcla manualmente durante un minuto para homogenizar, posteriormente se adiciona 3.18 ml de  $\text{HClO}_4$  conc. y se agitan manualmente hasta homogenizar. Posteriormente con potenciómetro Jenway 3310 se toma la lectura del pH.

La evaluación catalítica de la arcilla se lleva dentro del reactor variando la temperatura en un intervalo de 50 – 200°C durante 2 horas por cada una de las temperaturas.

El tratamiento es el mismo en todos los casos.

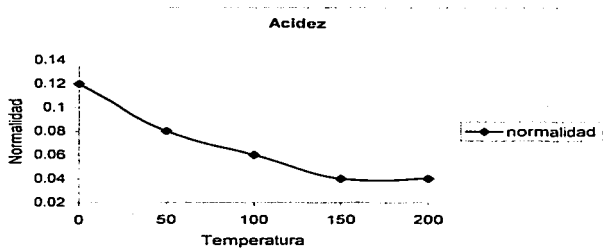
Los resultados obtenidos se muestran en la grafica 17, en la cual observamos que conforme aumenta la temperatura la acidez se va perdiendo, iniciando con un  $\text{pH}=1.2$  hasta terminar con  $\text{pH}=4.09$



Gráfica 17.- Variación de la acidez de la arcilla lavada y desmineralizada.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Así mismo se realizaron titulaciones con una solución de NaOH 1 N, usando como indicador fenolftaleína, las alícuotas tomadas de la arcilla disueltas en agua deionizada son de 5 ml, los resultados son observados en la gráfica 18, se corrobora que la arcilla pierde acidez, se inicia con una normalidad de 0.12 N a temperatura ambiente, se eleva la temperatura hasta 200 ° C observando una disminución de la normalidad hasta 0.04 N.



Gráfica 18.- Variación de la Normalidad de la arcilla lavada y desmineralizada.

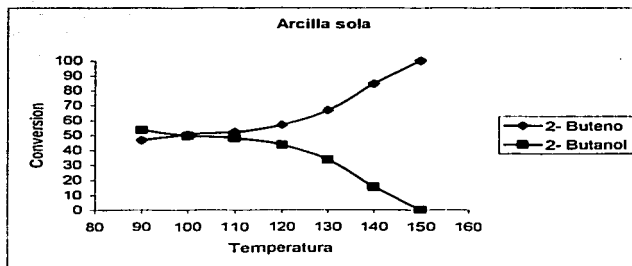
Los valores de acidez de nuestros catalizadores se encuentran en la tabla 2:

ARCILLA TRATADA	PH ANTES DE EVALUAR	PH DESPUES DE EVALUAR
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2.43	2.63
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{HClO}_4$	1.89	2.57
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.73	7.48
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	3.0	5.79
$\text{CuCl}$	5.75	5.88
$\text{CuCl} + \text{HClO}_4$	3.36	4.87

Tabla 2.- Evaluación de acidez de las arcillas tratadas.

Los valores mostrados en la tabla 2 indican que la arcillas tratadas con  $\text{HClO}_4$  pierden significativamente con un \*90% acidez, mientras que las no aciduladas pierden acidez en menor proporción.

En la grafica 19 se muestra el comportamiento que tiene la arcilla lavada y desmineralizada durante la evaluación catalitica, esta empieza a reaccionar a 90° C obteniendo 2-buteno con una conversión de 50.44% y teniendo una conversión final cercana al 100% a 150° C.



Gráfica 19. Arcilla lavada y desmineralizada.



## ANÁLISIS DE RESULTADOS:

Los resultados obtenidos se resumen en las tabla 3

Arcilla impregnada	Temperatura máxima de conversión (° C )	Conversión máxima de 2-buteno ( % )	Conversión máxima de 2-butanona ( % )
Lavada y desmineralizada	150	100	----
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	190	98.69	----
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	170	94	----
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	170	95.76	----
	100	----	1.5
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	150	95.89	----
	70	----	8.88
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150	98.67	----
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	180	97.68	----
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sin calcinar	160	88.51	----
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$ sin calcinar	80	16	----
$\text{CuCl}$	150	92.37	----
	100	----	22.87
$\text{CuCl} + \text{HClO}_4$	150	97.06	----
	100	----	25.91
$\text{CuCl}$ sin calcinar	160	89.54	----
$\text{CuCl} + \text{HClO}_4$ sin calcinar	70	100	----
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	150	98.50	----
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{HClO}_4$	100	97.86	----
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sin calcinar	130	93.89	----
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{HClO}_4$ sin calcinar	80	74.94	----

Tabla 3. Resumen de los resultados obtenidos con las arcillas tratadas.

Como se puede apreciar, el mejor catalizador para la deshidratación de alcoholes es la arcilla lavada y desmineralizada, obteniendo con esta los mejores resultados y siendo la más viable para su utilización a nivel industrial ya que la arcilla solo es lavada y desmineralizada. La arcilla trabaja como un ácido de Brønsted – Lowry.

Para el caso de la oxidación el material que presenta un mejor comportamiento es la arcilla tratada con  $\text{CuCl}$  acidulado con  $\text{HClO}_4$  conc., se logran rendimientos del 25.91% de conversión a 2-butanona y 97.06% de conversión a 2-buteno.

La arcilla que presenta los peores resultados es la tratada con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  acidulado con  $\text{HClO}_4$  sin calcinar al presentar solo el 16% de conversión a 2-buteno.

En algunos casos la adición de  $\text{HClO}_4$  resulta benéfica para la formación de 2-buteno al disminuir la temperatura máxima de conversión, pero aun se pierde acidez al aumentar la temperatura de proceso haciéndose poco factible utilizarlo.

Para analizar mejor los resultados, los catalizadores fueron sometidos a una difracción de rayos X de polvos ( Bruker-axs D8-Advance, con el software Diffplus B\_S y la base de datos ICDD), que nos arroja los siguientes resultados:

Gráfica 20: Aquí se muestra al mineral original compuesto principalmente por montmorillonita y cristobalita.

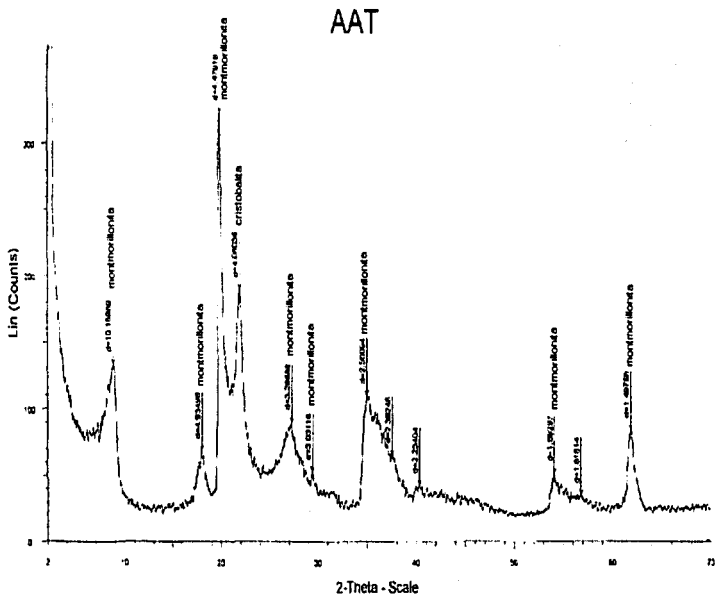
Gráfica 21: Muestra una deslaminación parcial y el ácido adicionado se transforma en perclorato de magnesio, así como también la aparición de feldespatos, Tridimita, Gismondina.

Gráfica 22: Se observa un comparativo de la arcilla tratada con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , se puede apreciar que de nueva cuenta al adicionarle  $\text{HClO}_4$  se forma perclorato de magnesio, así como también  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  inicial, lo que hace que este no pueda funcionar como un catalizador activo de oxidación y que la acción deshidratante se debe a las propiedades de la arcilla.

Gráfica 23: De igual manera se muestra un comparativo de la arcilla tratada con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la cual es muy parecida a la arcilla natural, sin embargo se forma cromita, la cual da como resultado que este catalizador no trabaje como un catalizador activo oxidante.

Gráfica 24: Este es el estudio comparativo de la arcilla tratada con  $\text{CuCl}$ , como se ha venido observando al adicionarle  $\text{HClO}_4$  se forma perclorato de magnesio, además de óxido de cobre, siendo el responsable que la arcilla tratada con  $\text{CuCl}$  pueda trabajar como un catalizador activo de oxidación.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

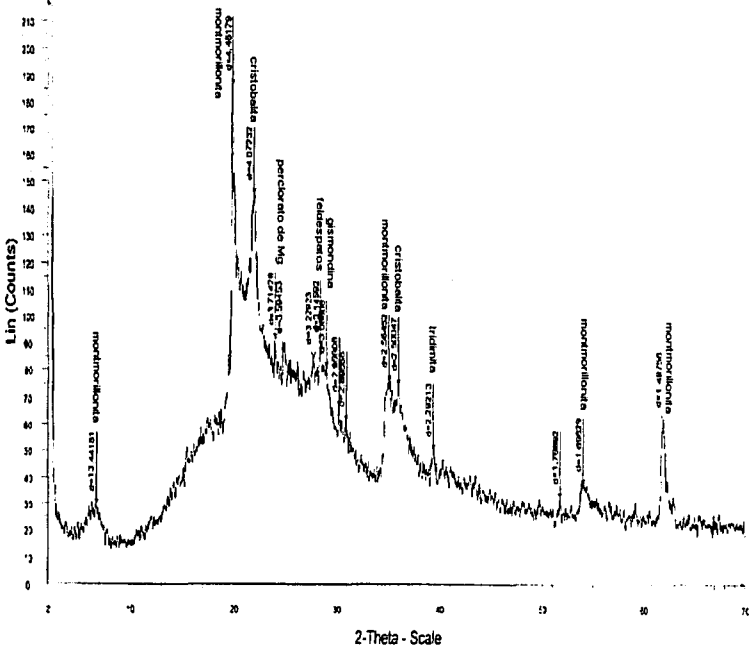


DATA: File: Analisis - Type: ZYTH: 0000 - Start: 2200 - End: 7500 - Step: 200 - Operation: 055 - Temp: 35°C - Reay: Tem - Part: 1 - 2 - Time: 2:00 - Time: 1:00 - Dr: 0.2 - Ax1: Omega: Omega: 150 - 180

Grafica 20. Difracción de rayos X de la arcilla Bentonitica

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

RA-01

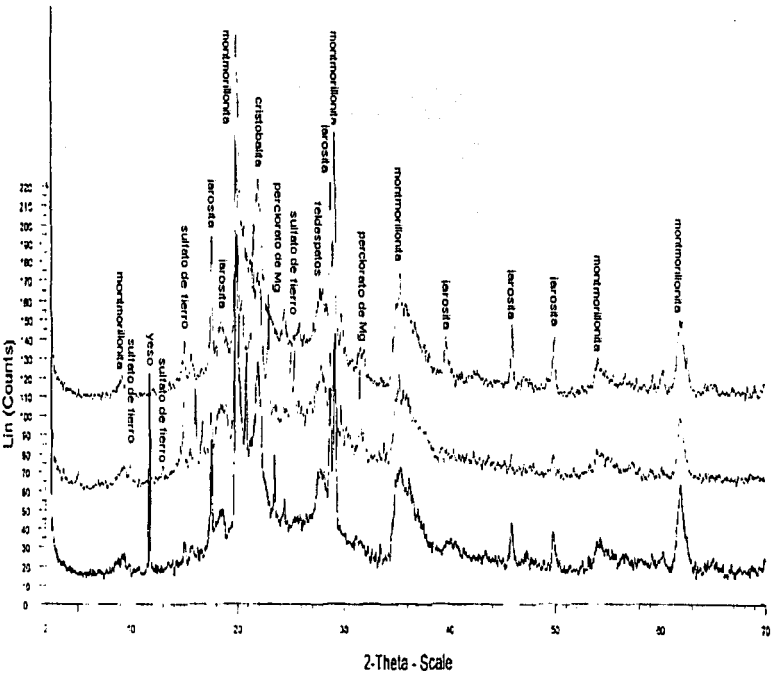


RA-01 - File Win-2016 - Type 2Th/Counts - Date 2/20/16 - End 13.00 - Step 0.10 - Scale 0.01 - Temp 25.00 (Room) - Two Theta 2.00 - Theta 1.00 - Phi 0.00 -

Copyright © 1999 Bruker

Gráfica 21. Difracción de rayos X de la redilla bentonítica acidulada con HClO<sub>4</sub>.

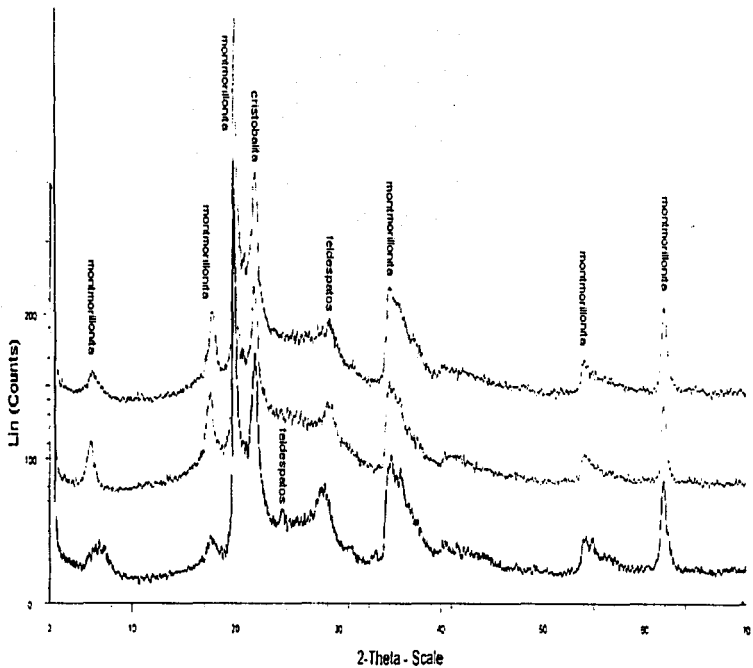
TESIS CON  
FALTA DE DATOS



Gráfica 22. Difracción de rayos X de la arcilla tratada con  $Fe_2(SO_4)_3$ .

$\bullet$  PE-20 - File Wk 26 - Type 2Th Th locked - Start 2.000° - End 70.000° - Step 0.010° - Step time 0.6 s - Temp. 25 °C (Room) - Time Started 0 s - 2Th 2.000° - Theta 1.000° - Phi 0.000° -  
 Operator Smooth 0.100 Impact  
 $\bullet$  200 mm - FEH AT - File Wk 46 - Type 2Th Th locked - Start 2.000° - End 70.000° - Step 0.010° - Step time 0.6 s - Temp. 25 °C (Room) - Time Started 3 s - 2Th 2.000° - Theta 1.000° -  
 Operator Smooth 0.100 Impact  
 $\bullet$  400 mm - FEH D1 - File Wk 47 - Type 2Th Th locked - Start 2.000° - End 70.000° - Step 0.010° - Step time 0.6 s - Temp. 25 °C (Room) - Time Started 1 s - 2Th 2.000° - Theta 1.000° -  
 Operator Smooth 0.100 Impact

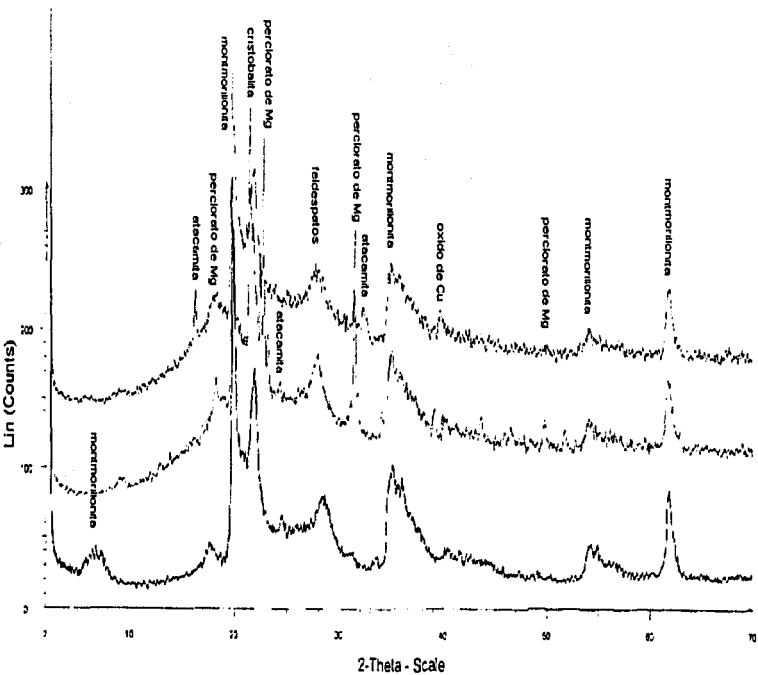
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



01-20 File: Vico 23 raw - Type 2Th Thicked - Start: 2.000° - End: 72.000° - Step: 0.010° - Sample: C66 - Temp.: 25 °C (ferr) - Time: 361 - 2-Theta: 2.000° - Teta: 1.000° - Phi: 0.00° - A  
 Crystal: SPM-01001 input  
 01-20 File: Vico 23 raw - Type 2Th Thicked - Start: 2.000° - End: 72.000° - Step: 0.010° - Sample: C66 - Temp.: 25 °C (ferr) - Time: 361 - 2-Theta: 2.000° - Teta: 1.000°  
 Operator: Smeem-3100 input  
 01-20 File: Vico 23 raw - Type 2Th Thicked - Start: 2.000° - End: 72.000° - Step: 0.010° - Sample: C66 - Temp.: 25 °C (ferr) - Time: 361 - 2-Theta: 2.000° - Teta: 1.000°  
 Operator: Smeem-3100 input

Grafica 23. Difracción de rayos X de la arcilla tratada con  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

TESIS COM  
FALLA DE CARGEN



Cu 2θ File: Wd1000a Type: 2θ (°) Scan: Start 2.000° End 70.000° Step 2.010° Slit: 0.6° Temp: 25 °C Rate: Time Scaled On 2-Theta 2.000° Theta 1.000° Phi 0.000° A  
 Cu2θ+20.0mm-CuKα1-File: Wd1000a Type: 2θ (°) Scan: Start 2.000° End 70.000° Step 2.010° Slit: 0.6° Temp: 25 °C Rate: Time Scaled On 2-Theta 2.000° Theta 1.00  
 Cu2θ+40.0mm-CuKα1-File: Wd1000a Type: 2θ (°) Scan: Start 2.000° End 70.000° Step 2.010° Slit: 0.6° Temp: 25 °C Rate: Time Scaled On 2-Theta 2.000° Theta 1.00  
 Operators: Brook@1001/mst

Gráfica 24. Difracción de rayos X de la arcilla tratada con CuCl.



Con todos los datos obtenidos, se puede decir que el  $\text{HClO}_4$  es transformado a perclorato de magnesio y va perdiendo acidez, las arcillas al ser impregnadas con las sales de los metales utilizados se forman las correspondientes sales (excepto la tratada con cobre).

Se continuarán buscando otros procesos o caminos que nos permitan llegar a encontrar rutas adecuadas en las que si puedan trabajar este tipo de catalizadores como materiales oxidativos y no propiamente como deshidratantes, como aquí se pudo apreciar. Posiblemente el método de preparación de los catalizadores no fue el adecuado. Sin embargo se han encontrado buenos indicios con los materiales que motivan para continuar buscando mejores materiales. En el caso de la deshidratación la arcilla fue positiva.

Por otro lado en un intento de mejorar la acidez con la adición de ácido perclórico no mostró ningún efecto importante y mas aun se terminó de perder la actividad total, en la experimentación donde no se calcinan a los catalizadores.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CONCLUSIONES.

Con todos los resultados podemos concluir:

- La arcilla lavada y desmineralizada es la responsable de la deshidratación de alcoholes ya que funciona como un ácido de Brønsted – Lowry.
- El efecto ácido se desprende del soporte entre la temperatura ambiente y los 200°C, intervalo de las temperaturas de trabajo.
- La reacción de deshidratación de alcoholes se ve favorecida con el aumento de temperatura.
- La estructura de la arcilla lavada y desmineralizada, no se ve afectada por el incremento de la temperatura.
- La adición de  $\text{HClO}_4$  concentrado a la arcilla provoca una deslaminación parcial en su estructura, además de formar perclorato de magnesio.
- Los espectros de difracción de rayos X en polvo muestran que los metales que son impregnados no quedan anclados a la estructura de la arcilla y por la acción del ácido forman las sales correspondientes, excepto en la arcilla tratada con cobre, en la cual se forma óxido de cobre lo que provoca la oxidación de alcoholes.
- La corrosión disminuye casi en su totalidad.
- La acidez de la arcilla disminuye después de ser utilizada.
- Las arcillas que no fueron sometidas a calcinación a 450° C, no muestran ningún efecto importante y mas aun se pierde actividad como en el caso de cromo.
- Una alternativa para preparar catalizadores de oxidación pueden ser los utilizados por Varma<sup>12</sup> llamados clayfen y claycop.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **CONCLUSIONES**

- Este tipo de catalizadores pueden llegar a ser sustitutos de reactivos peligrosos por reactivos ecológicos, evitando contaminación de agua y suelo. Así como también abriría una nueva vertiente para la aplicación de los materiales en flujo continuo.

**PROTOCOLO DE OPERACIÓN.**

La metodología utilizada para la evaluación de los catalizadores es la siguiente:

1. Preparación de válvulas
2. Carga del reactor.

Un gramo de catalizador se deposita en el recipiente del reactor. El diámetro de la partícula debe ser lo suficientemente grande, para que no atraviese, la rejilla metálica, soporte del catalizador, que se coloca dentro del reactor y se cierra hasta quedar hermético. Se purga con la válvula de desfogue para eliminar el aire.

3. Encendido de los controles de temperatura de entrada, reactor, salida, válvula de inyección, calentamiento del saturador, baño de recirculación, esperar que todos estos elementos se estabilicen.
4. Purga de líneas y del reactor.
5. Verificar que el catalizador no reaccione con el gas de arrastre pasándolo por el reactor
6. Activación del catalizador.

Para lograr que se tenga una mayor eficiencia y repetibilidad, se deja por un período de una hora que el reactor alcance la temperatura a la cual se va a trabajar y que los gases fluyan por el. De esta forma se elimina y / o arrastra el agua que suele retardar los procesos de absorción y desorción.

7. Pasar la materia prima por el reactor.
8. Inyección del producto al cromatógrafo de gases.
9. Obtención de los resultados obtenidos por el cromatógrafo de gases.
10. Inicio del procedimiento de paro.

Se estableció un mecanismo de paro, con el fin de interrumpir las reacciones, sin peligro de dañar el equipo o pueda llegar a una concentración explosiva. El orden es el siguiente:

Suspender la entrada de materia prima el reactor con el gas de arrastre ocasionando que el sustrato detenido en el catalizador se evacue.

11. Purga del reactor.

Después de un intervalo de tiempo en el cual no se observan reacciones, o no se detecta materia prima o productos en la salida del proceso, se purga completamente el reactor.

12. Purga de líneas.

Se hace de manera similar al punto anterior.

13. Apagado de la planta.

a) Línea del reactor (calentamiento), entrada y salida.

Cuando se observa que ya no hay materia prima o productos en las líneas, se apaga el control de temperatura de la válvula inyectora. (Esto es importante para evitar que quede sucia).

b) Apagado del cromatógrafo de gases.

Se apaga el cromatógrafo de gases con el orden determinado en el manual del equipo, se enfría el horno a una temperatura menor a 50° C, se apaga el detector e inyector y finalmente se cierran los tanques de Nitrógeno, aire sintético e Hidrógeno.

Se describe como ON las válvulas que deben estar abiertas y en OFF las válvulas que deben de estar cerradas durante las operaciones correspondientes.

Monitoreo de gases sin pasar por el reactor.

ON 2, 5, 7, 10, 11.

OFF 1, 3, 4, 6, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 16.

Verificación de que el catalizador no reaccione con el gas de arrastre pasándolo por el reactor.

ON 2, 5, 7, 9.

OFF 1, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16.

Activación del catalizador.

ON 2, 5, 7, 9.

OFF 1, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16.

Esta operación se lleva a cabo durante una hora a una temperatura de 150°C, y haciéndole pasar solamente aire.

Inicio de la reacción.

ON 2, 4, 6, 7, 9.

OFF 1, 3, 5, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16.

Inicio de paro de la reacción.

Se estableció un mecanismo de paro, con el fin de interrumpir la reacción, sin peligro de dañar el equipo. El orden mas adecuado es el siguiente:

Suspensión de entrada de materia prima al reactor.

ON 2, 5, 7, 10, 11.

OFF 1, 3, 4, 6, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 16.

Después de un intervalo de tiempo en el cual no se detecte materia prima o productos en el proceso se purga el reactor.

Purga del reactor.

ON 2, 5, 7, 8.

OFF 1, 3, 4, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16.

Apagado de los controles de temperatura.

Una vez que se observa que no existe ningún residuo de materia prima o de productos en las líneas se apagan los controladores de temperatura, esto es muy importante para evitar que en la válvula de inyección al cromatógrafo quede sucia y por lo tanto se puedan obstruir los orificios de conducción.

Apagado del cromatógrafo de gases.

Se apaga el cromatógrafo de gases de acuerdo con el orden determinado en el manual de equipo, se enfría el horno y la columna a una temperatura menor de 50°C, una vez que este a esta temperatura se apaga el detector e inyector y por último el equipo. Finalmente se cierran los tanques de aire, Nitrógeno e Hidrógeno.

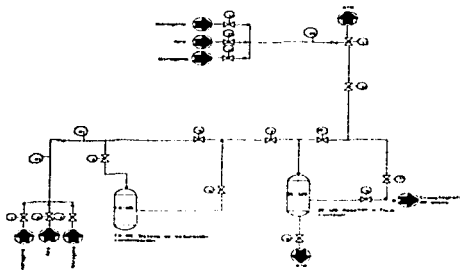


Figura 2.- Diagrama de flujo de proceso de la microplanta piloto.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Morrison and Boyd " *Química Orgánica*." Fondo Educativo Interamericano. México 1986.
- 2.- E. Vázquez y Colabs. " *Curso experimental de Química IV* " IPN. México 1996.
- 3.- E. Vázquez, M. Salmón, M. Pérez y R. Álvarez " *Proceso para la preparación de arcillas sulfónicas para la síntesis de éteres simples y multifuncionales*." Patente mexicana número de registro 004411. México, 2000.
- 4.- E. Vázquez, M. Salmón, M. Pérez y R. Álvarez " *Super Acid Sulfonic Clay (SASC) Catalytic system in the conversion of propylene oxide*." Memories 4<sup>o</sup> International Symposium of the School of Chemical Engineering Millennium. Pág. 158-169. México 2000.
- 5.- M. Salmón, M. Vargas, E. Vázquez, M. Moran, " *Preparación y caracterización de arcillas ácidas y súper ácidas*." Memorias del XXIV Congreso Latinoamericano de Química, Lima Perú, Octubre 2000.
- 6.- E. Vázquez, C. Damián, R. Juárez. " *Deshidratación Vs Eterificación*." Memorias IV congreso internacional Futuro de las Universidades Públicas. México D.F. 2-4 oct. 2002.
- 7.- R. Linarte y J. Blanco. " *Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales*." Ed. Trillas, México 1976.
- 8.- " *Oxidación de alcoholes* "   
Pagina de Internet: <http://132.248.56.130/organica/qa2/alcohol2/alcohol6.htm>
- 9.- M. Marcone " *Evaluación de una microplanta piloto para medir el comportamiento de sólidos catalíticos*." U.N.A.M. Facultad de Química. México, D. F. 2000.
- 10.- " *Las arcillas: Propiedades y usos*."   
Pagina de Internet: <http://www.uclm.es/user/higeras/vymm/ARCILLAS.htm>
- 11.- " *Las arcillas como minerales industriales: Caolines, Bentonitas y Arcillas especiales* " 19 octubre 2000.   
<http://www.UNIZAR.es/aez/AcademicosNumerarios/Discursos/Gonzales.pdf>
- 12.- " *Clay and clay-supported reagents in organic synthesis* " Tetrahedron report number 598.   
Pagina de Internet: <http://www.elsevier.nl>
- 13.- Mineralogical Society Monograph # 6 " *Chemistry of Clays Minerals*." Ed. John Wiley & Sons. 1987.
- 14.- Vázquez E, Damián C, " *Catalizadores sólidos ácidos y su futuro* ", Memorias del V Congreso Internacional de E.S.I.Q.I.E, México (2002)
- 15.- L. Bautista. " *Transformaciones de alquil aril cetonas promovidas por una bentonita sulfónica (S.A.S.C)* " Universidad Autónoma Benito Juárez de Oaxaca. Escuela de Ciencias Químicas. Oaxaca de Juárez, Oax. 1999.

- 16.- Palluzi, Richard P. "*Pilot Plant Design, Construction and Operation.*" Ed. McGraw-Hill. 1992.
- 17.- Reid, Robert, Sherwood, Thomas. "*The Properties of Gases and liquids.*" 3era edition. McGraw-Hill. New York.
- 18.- Zlokarnik, Marko. "*Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering.*" Ed. Springer-Verlag. 1991.
- 19.- Peters, Max. S. "*Plant Design and Economics for Chemical Engineering.*" Ed. McGraw-Hill. 2ª Edition.
- 20.- Chacón Díaz Graciela "*Diseño de un Saturador-Condensador de Laboratorio.*" Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, IV, 4 (84), 1972.
- 21.- Bazúa Rueda Enrique. "*Notas del curso Equilibrio Físico.*" Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Febrero 1997.
- 22.- Romero Domínguez Eduardo. "*Estudio de un Sistema de Alimentación para Microreactores Empleados en Catálisis Heterogénea.*" Instituto Politécnico Nacional. México, D.F. 1972.
- 23.- "*Oxidative dehydrogenation of ethane over alkalimetal doped sulfated zirconia catalysts*" (applied catalysis A: General, Volumen 161).
- 24.- "*Phenol/acetone cogeneration via solid acid catalysis.*" (applied catalysis A: General, Volumen 161 issue: 1-2, November 4, 1997, pp 199-211).