

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



PREPARACION Y CARACTERIZACION DE UN
CATALIZADOR SILICE - ALUMINA A PARTIR
DE UN KAOLIN MEXICANO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

LUIS MANZANO GAYOSSO

MEXICO, D. F.

195
1974



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Leopoldo Rodríguez Sánchez
Vocal: Prof. Martín Hernández Iuna
Secretario: Prof. Enrico Martínez Saenz
Primer Suplente: Prof. Jaime Noriega Bernechea
Segundo Suplente: Prof. Juan M. Fritz Corona

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE

LUIS MANZANO GAYOSSO

ASESOR DEL TEMA

DR. ENRICO MARTINEZ SAENZ

A MIS PADRES

CON ADMIRACION Y CARINO

A MIS HERMANOS

A MIS AMIGOS

RECONOCIMIENTO:

Deseo expresar mi gratitud al Dr. Enrico Martínez - Saenz, quien, una vez más, me ha demostrado su amistad al dedicar su tiempo para dirigir atinadamente este trabajo y darme a conocer sus valiosas ideas al respecto. Al Dr. Martín -- Hernández Luna que por su preocupación en los detalles se iguala a su erudita comprensión del tema tratado. Siempre que necesitaba sugerencias pude contar también con un amigo como lo es el M. en C. Gildardo Acosta Ruiz. Finalmente agradezco la colaboración de mi hermana María Elena por su paciencia en la escritura de este trabajo.

Es muy significativo para mi haber podido colaborar en el Depto. de Catálisis, así como en el desarrollo del mismo, y abrigo la esperanza de que se refleje en mi trabajo.

RESUMEN

En este trabajo se ensayaron diversos métodos para activación de caolines mexicanos con miras a su utilización como catalizadores sílice-alúmina para desintegración catalítica de hidrocarburos.

El método seleccionado supone efectuar un tratamiento químico con H_2SO_4 al 30% en peso, así como una calcinación del caolín ácido a $400^\circ C$ durante 6 horas en atmósfera de aire. El catalizador que se obtiene en ésta forma tiene un área superficial de $220\ m^2/gr$ determinada por el método - B.E.T. y su densidad real es de 2.593 gr/c.c.

Se hicieron análisis por difracción de rayos X pudiéndose observar que la estructura del caolín cambia de caolinita a cristobalita como consecuencia del tratamiento mencionado.

Microfotografías por medio del microscopio electrónico de barrido permitieron observar que los cristalitas de las muestras tratados tienen forma esférica con tamaños relativamente uniformes.

Se efectuaron pruebas de actividad del catalizador para la desintegración de cumeno, obteniéndose una conversión a benceno del 98%.

INDICE

	Pág.
INDICE DE FIGURAS	I
INDICE DE TABLAS	II
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	3
CAPITULOS.	
I. ASPECTOS TEORICOS	4
II. MATERIALES Y EQUIPO	7
A. Reactor de lecho fijo	7
B. Determinación de área superficial y Estructura porosa	7
C. Medida de la densidad real del catalizador.	8
D. Sistema de flujo de gases	8
E. Catalizador	11
F. Microscopio electrónico de barrido	13
III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	16
A. Preparación del catalizador	16
B. Operación del reactor batch	17
C. Operación del reactor de lecho fijo	17
D. Operación con el picnómetro	18
E. Análisis con rayos X	19
F. Microfotografías por el Microscopio electrónico de barrido	19
IV. PRESENTACION DE RESULTADOS	20
A. Area Superficial	20
B. Análisis de rayos X	20
C. Densidad real	40

	Pág.
D. Microscopio electrónico de barrido	40
E. Actividad Química	51
V. DISCUSION DE RESULTADOS	53
A. Area Superficial	53
B. Densidad real	55
C. Rayos X	56
D. Actividad Química	56
E. Microscopio electrónico de barrido	57
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	58
A. CONCLUSIONES	58
B. RECOMENDACIONES	60
APENDICES	62
A. Curva de calibración de rotámetro y velocidades de flujo de alimentación para N ₂	62
B. Datos calculados para obtener valores de área Superficial	64
C. Secuencia de cálculo utilizada para obtener valores de densidad real	82
D. Balance de materiales para obtener gasto de alimentación de cumeno	83
NOMENCLATURA	84
BIBLIOGRAFIA	85

INDICE DE FIGURAS

Fig. Núm.		Pág.
1.1	Estructura Cristalina idealizada de la arcilla natural	5
1.2	Estructura Cristalina idealizada de la arcilla tratada	5
2.1	Diagrama de flujo de gases de alimentación	9
2.2	Partes principales del M. E. B.	14
4.1	Area Superficial de muestra I	21
4.2	Area Superficial de muestra II	22
4.3	Area Superficial de muestra 2A	23
4.4	Area Superficial de muestra 3A	24
4.5	Area Superficial de muestra 4A	25
4.6	Area Superficial de muestra 5A ₁	26
4.7	Area Superficial de muestra 5A ₂	27
4.8	Area Superficial de muestra 5A ₃	28
4.9	Area Superficial de muestra 6A ₁	29
4.10	Area Superficial de muestra 6A ₂	30
4.11	Area Superficial de muestra 6A ₃	31
4.12	Area Superficial de muestra 7A ₁	32
4.13	Area Superficial de muestra 7A ₂	33
4.14	Area Superficial de muestra 7A ₃	34
4.15	Area Superficial de muestra 8A ₁	35
4.16	Area Superficial de muestra 8A ₂	36
4.17	Area Superficial de muestra 8A ₃	37
4.19	Estructura Cristalina de muestra I	41
4.20	Estructura Cristalina de muestra II	42
4.21	Estructura Cristalina de muestra 2A	43

Fig. Núm.		Pág.
4.22	Estructura Cristalina de muestra 3A	44
4.23	Estructura Cristalina de muestra 4A	45
4.24	Estructura Cristalina de muestra 6A ₁	46
4.25	Estructura Cristalina de muestra 7A ₁	47
4.26	Estructura Cristalina de muestra 8A ₂	48
4.27	Microfotografías de muestra 4A	49
4.28	Microfotografías de muestra 5A ₁	50
4.29	Relación de Cumeno/Benceno de muestras 4A y 7A ₃	52
5.1	Area Superficial a distintas temperaturas de calcinación	54
1. A	Curva de calibración de rotámetro a lat	63

INDICE DE TABLAS

Tabla Núm.		Pág.
2.1	Análisis químico del caolín	12
4.1	Resultados de área superficial a diferen- tes tratamientos	38
4.2	Resultados de densidad real	39
	Datos calculados para obtener área super- ficial aparecen en las tablas 1. b a 17. b	65

INTRODUCCION

Los catalizadores de sílice-alumina son de gran importancia en la industria petroquímica por su utilización en gran volumen para la obtención de gasolinas a partir de hidrocarburos pesados. Cabe hacer notar que en México las importaciones de dichos catalizadores durante el período comprendido de 1970-73 alcanzaron cifras del orden de los - - - \$ 15,000,000.00 M. N. anuales.

En los últimos años, han cobrado gran auge los catalizadores sílice-alumina sintéticos debido a que en contraste con los preparados de productos naturales, son susceptibles de un control más estricto de sus propiedades físicas y químicas, permitiendo tener catalizadores con características totalmente uniformes de un lote a otro, con las ventajas que esto representa durante la operación de las refinерías.

Sin embargo, en algunos países como Arabia Saudita donde existe gran cantidad de arcillas sílico-aluminatos, se han realizado estudios profundos tendientes a la utilización de las mismas como materia prima para la fabricación de catalizadores sílice-alumina con características similares a las de los sintéticos (3). Es evidente que esto podría representar un gran ahorro en el caso de México, de ser posible explotar los caolines que abundan en algunas zonas de la república.

En base a los estudios arriba mencionados y otros varios, se planteó la posibilidad de utilizar caolines del país como catalizadores para desintegración catalítica enfo-

candose los estudios primordialmente a determinar la concentración de ácido sulfúrico necesaria para el tratamiento químico más adecuado y la temperatura de calcinación para obtener un valor elevado de área específica.

Para poder llevar a cabo la experimentación es necesario partir del análisis químico del caolín, ya que en esa forma se conoce la proporción existente de óxido de silicio (SiO_2), con respecto al óxido de aluminio (Al_2O_3); por lo tanto es posible fijar las condiciones de operación para preparar el catalizador de sílice-alumina.

En este trabajo se probarán varios métodos de preparación de catalizadores sílice-alumina, con el propósito de encontrar la concentración de H_2SO_4 y temperatura de calcinación óptimas para la preparación de los mismos. Una vez tratadas las muestras, se utilizará el B. E. T. estático para determinar valores de área específica. Por otro lado se usará el microscopio electrónico de barrido para obtener forma y tamaño de partículas. Se efectuaran análisis por difracción de rayos X para precisar posibles cambios en la estructura cristalina.

Por último se usarán un reactor tubular de tipo integral con el objeto de obtener resultados de actividad química. Para las pruebas en el reactor se utilizará como reactivo el cumeno, el cual es muy empleado en el laboratorio por su fácil desintegración en benceno y por la formación de pocos subproductos; También se determinará la densidad real del sólido, por medio del método del picnómetro para complementar los datos obtenidos con el B.E.T. con respecto a la porosidad de cada una de las muestras tratadas.

OBJETIVOS

1. Determinar la concentración de ácido sulfúrico necesaria para conferirle al caolín mexicano acidez en la superficie.
2. Abtener la temperatura de calcinación óptima para lograr una mayor área específica.
3. Hacer pruebas de actividad para precisar en esta primera etapa el método de preparación del catalizador sílice-alumina a partir de caolín mexicano.

1. ASPECTOS TEORICOS

La preparación de catalizadores de sílice-alumina a partir de arcillas naturales ha sido estudiada por diversos autores, así por ejemplo, Stover (5) propone para la -- preparación de catalizadores un tratamiento químico con un ácido fuerte seguido de calcinación con el objeto de mejorar las características físico-químicas.

En este caso no se especifica la composición química de la arcilla natural, por lo cual, es necesario considerarla como variable. Por otro lado se habla de una temperatura de calcinación, así como del tiempo que dura el tratamiento térmico. Por lo que, es necesario considerar estas, también como variables.

Para resolver el problema que se plantea, Thomas (8) sugiere diversos tratamientos ácidos para mejorar la -- actividad química de las arcillas, la cual alcanza un máximo conforme aumenta la concentración de ácido. Con el tratamiento térmico se provoca un reacomodo de átomos de la capa central dentro de la red cristalina, junto con pérdida de agua, la cual disminuye el espacio interplanar y aumenta el área superficial y la porosidad.

Una forma idealizada de la red cristalina se muestra en la figura 1,1. En esta estructura hay una capa central que contiene átomos de aluminio en coordinación octaédrica. Cada átomo de aluminio está asociado con cuatro átomos de oxígeno y dos grupos hidroxilo. Arriba y abajo de la capa central de aluminio hay capas que contienen sílice en

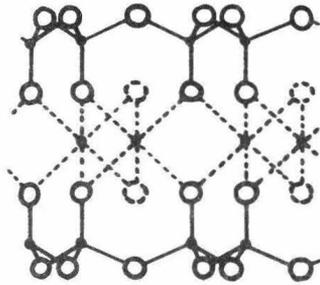


Fig. 1.1 Estructura Cristalina
idealizada de la arcilla
natural

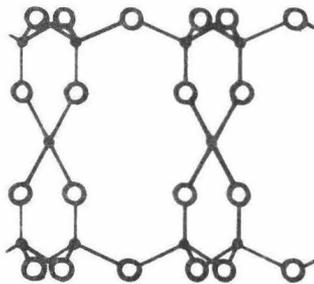


Fig. 1.2 Estructura Cristalina
idealizada de la arcilla
tratada.

coordinación tetrahédrica con oxígeno, todas esas capas están unidas para formar un plano neutral. Hay un espacio interplanar el cual puede contener agua y después se repite la estructura.

Existen variantes en las que en lugar de haber un átomo de silicio, hay un átomo de fierro y como el primero es tetravalente y el segundo trivalente, se origina un exceso de carga negativa, la cual se equilibra con iones alcalinos o alcalinotérreos y estos a su vez pueden ser sustituidos por iones hidrógeno que son los que confieren a la arcilla propiedades ácidas.

Por lo tanto si el tratamiento químico es con ácido a temperatura ambiente lo que se va a remover únicamente son los iones alcalinos o alcalinotérreos. En cambio si el tratamiento químico se hace en caliente y con agitación constante, se remueven además los átomos de aluminio que se encuentran en la capa central. Transformandose así la estructura atómica de su forma octahédrica original a una nueva estructura tetrahédrica (8). Ver figura 1.2.

Una vez que ya se han delineado las variables que deben ser controladas de acuerdo con el método de preparación seguido, es necesario probar si la arcilla ha mejorado en sus propiedades físico-químicas. Para ello es necesario conocer algunos parámetros tales como: actividad química, área superficial, estructura porosa, porosidad, red cristalina, tamaño de partícula, densidad real, análisis químico, dureza y resistencia al envejecimiento.

II. MATERIALES Y EQUIPO

A. Reactor de lecho fijo.

Para medir la actividad de un catalizador se usó un reactor tubular de tipo integral de lecho fijo, de 1.905 cms. de diámetro interno cédula 40 por 30 cms. de largo. El tubo tiene soldado en los extremos superior e inferior una brida de 8.82 cms. de diámetro por 1.1 cms. de espesor. Cada una de las bridas tiene cuatro perforaciones de 2 cms. de diámetro.

De la longitud total del tubo, unicamente se ocuparon 8 cms. para el lecho catalítico, la otra parte sirvió como zona de precalentamiento.

La temperatura dentro del lecho catalítico fue 450 °C, por lo que fue necesario embobinar el reactor con alambre de cantal de 2 ohms. y 2.5 amperes, con el objeto de alcanzar la temperatura arriba mencionada. Para el control de dicha temperatura se usó un termopar de Felconst conectado a un pirómetro controlador marca pyroplastik modelo 45.

Las pérdidas de calor con los alrededores se evitaron al máximo cubriendo el reactor con canal de asbesto, la variación de la temperatura con respecto al punto de control es de $\pm 0.45\%$.

B. Determinación de área Superficial y estructura porosa.

En este estudio se empleó el B.E.T. estático con el objeto de obtener resultados de área superficial y estructura

tura porosa, para su determinación fue necesario obtener datos de presión y volumen adsorbido. En el caso de área superficial se trabajó en un rango de presión de $0.3 P/P_0$ a 0.4 que corresponde a una monocapa de moléculas adsorbidas. Si se trata de determinar estructura porosa es necesario llegar hasta la presión de saturación del gas que se está adsorbiendo o sea una relación de $P/P_0=1$, que corresponde a multicapas de gas adsorbido. El material y equipo de que consta el aparato, así como su operación se describen en detalle por ohms y Terán (10).

C. Medida de la densidad real del catalizador.

Para su determinación fue necesario hacer uso de un picnómetro de 50 Ml de vidrio con junta esmerilada, se emplea un líquido que moje la muestra de catalizador a una temperatura de 20°C , para tales propósitos se ocupó la querosina de densidad conocida y una balanza analítica de precisión (0.0001 gr).

D. Sistema de flujo de gases.

Los gases que se emplearon para llevar a cabo la reacción fueron nitrógeno como gas acarreador y vapor de cumeno como reactivo, el nitrógeno se almacenó en un tanque de alta presión (210 lb/in^2) y se alimentó por medio de un regulador de presión marca Aga de bronce, el cual está provisto de dos manómetros, uno es para medir la presión del gas dentro del tanque y el otro es para medir la presión a la cual se desea alimentar el gas, en este trabajo se usó 1 kg/cm^2 .

El gas acarreador antes de ser mezclado con el cumeno líquido como se muestra en la figura 2.1 pasa por un ro

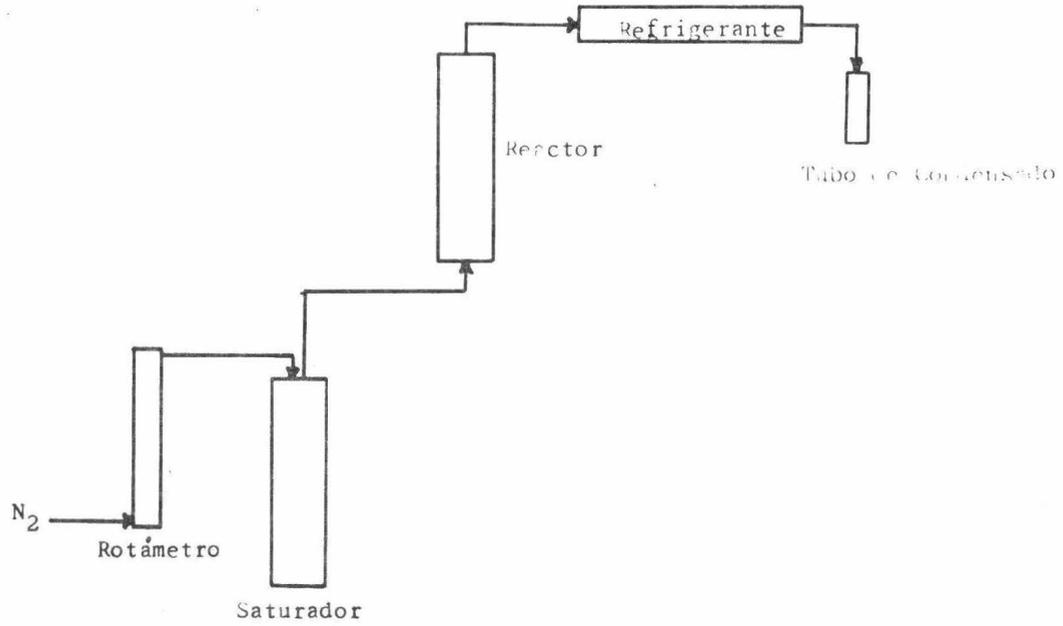


Figura 2.1 Diagrama de Flujo de gases de alimentación

támetro Lab-Crest con flotador de acero inoxidable de 1/16 - de pulgada cuya curva de calibración y tabla de velocidades de flujo en C.C. por minuto se muestran en el apéndice A, -- con el objeto de medir el flujo de gas de salida del tanque. Posteriormente el nitrógeno se alimenta a un saturador de vidrio de 28 cms. de largo por 2.5 cms. de diámetro externo -- con junta esmerilada de 2.74 cms. de diámetro, el cual contiene un cierto volumen de cumeno líquido. Este saturador se encuentra sumergido en un baño de aceite a temperatura constante para controlar la fracción mol de cumeno en la alimentación.

La corriente de salida del saturador (nitrógeno y vapor de cumeno) se alimentan al reactor integral, a través de un tubo de cobre previamente calentado, para evitar que - el vapor de cumeno se condense antes de llegar al reactor, - el tubo de cobre se calienta con una resistencia eléctrica - conectada a un reostato en paralelo con la resistencia del - baño de aceite.

Por último ya que se llevó a cabo la reacción, la corriente de salida del reactor pasa por un refrigerante de 65 cms. de largo, el cual consta de dos tubos concéntricos, - uno de 0.625 cms. de diámetro interno de acero inoxidable, - el otro de fierro galvanizado de 1. 875 cms. de diámetro interno, el refrigerante se encuentra acoplado a un serpentín de tubo de cobre de 0.625 cms. de diámetro externo, el serpentín a su vez está acoplado a un tubo de ensaye donde se colecta el condensado que debe ser una mezcla de Benceno y - Cumeno no convertido. Para obtener una mayor eficiencia de - condensación el serpentín y el tubo de ensaye se sumergen en un frasco dewar, el cual contiene una mezcla de hielo seco - y alcohol industrial en proporciones tales que se alcance una temperatura de -15°C .

El condensado que se colecta como producto de la reacción, se analiza por medio de cromatografía de gases. Lo más adecuado hubiese sido que los gases de salida del reactor se analizaron directamente con el cromatógrafo con el propósito de tener mayor precisión en los datos obtenidos, pero en esta ocasión no fue posible hacerlo por limitaciones de tipo económico.

E. Catalizador.

↓
La arcilla natural utilizada para este estudio, -- proviene de los Azufres Michoacán, su área superficial originalmente es de $18 \text{ M}^2/\text{gr}$ determinada por el método B.E.T., la densidad real es de 2.007 gr/c.c. , los datos de análisis químicos aparecen en la tabla 2.1 .

La preparación del catalizador a partir de la arcilla natural se hizo con dos métodos diferentes a saber:

- a).- El primer método consiste en mezclar una parte de arcilla natural con una parte de carbonato de sodio hidratado, la mezcla se calcina a un rango de temperatura entre $426-760 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de aire por un par de horas, después se mezcla con una parte de ácido sulfúrico concentrado, se lava, se filtra y el precipitado se seca por espacio de 1-2 horas a una temperatura entre $82-99 \text{ }^\circ\text{C}$.
- b).- El segundo método consiste en mezclar dos partes de arcilla natural con una parte de ácido sulfúrico durante 6 horas con agitación constante a una temperatura de $90-95 \text{ }^\circ\text{C}$. Después del tratamiento químico la arcilla se lava varias veces con agua, por último la arcilla se calcina a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas en atmósfera de aire.

TABLA 2.1

Análisis Químico del caolín

SILICE (SiO_2)	45.08 %
TITANIA (TiO_2)	1.10
ALUMINA (Al_2O_3)	33.66
OXIDOS DE FIERRO (Fe_2O_3)	1.28
OXIDO DE MANGANESO (MnO)	0.01
MAGNESIA (MgO)	0.32
CAL (CaO)	0.00
OXIDO DE SODIO (Na_2O)	0.25
OXIDO DE POTASIO (K_2O)	0.35
ANHIDRIDO FOSFORICO (P_2O_5)	0.00
ANHIDRIDO SULFURICO (SO_3)	0.00
ANHIDRIDO CARBONICO (CO_2)	0.00
AGUA DE COMBINACION	12.88
HUMEDAD ADHERENTE	<u>5.20</u>
TOTAL	100.13 %

Las áreas superficiales obtenidas después del tratamiento por el primer método, mostraron valores ligeramente mayores que el área original. sin embargo los resultados no fueron satisfactorios. Por el contrario los resultados de área superficial con el segundo método mostraron un aumento considerable con respecto a la original, por lo que el método de preparación del catalizador de desintegración adecuado aparentemente debe ser el segundo.

F. Microscopio Electrónico de Barrido.

El microscopio electrónico de barrido (H.E.B.) proporciona imágenes de objetos en tres dimensiones y permite observar la forma y el tamaño de las partículas que constituyen el catalizador así como de los poros presentes en el mismo.

Mayores detalles sobre el funcionamiento y construcción del microscopio utilizado pueden encontrarse en la literatura (9).

El aparato consta de cuatro partes principales como se muestra en la figura 2.2 :

- a).- Un sistema óptico para el haz de electrones que se utiliza para el barrido de la muestra.
- b).- Un recipiente de muestra donde interacciona el haz de electrones dirigido y el material produciéndose una señal.
- c).- Un sistema de detección que colecta la información emitida por la muestra y amplifica la señal.
- d).- Un sistema de exposición que permite observar la imagen que se forma en cada caso.

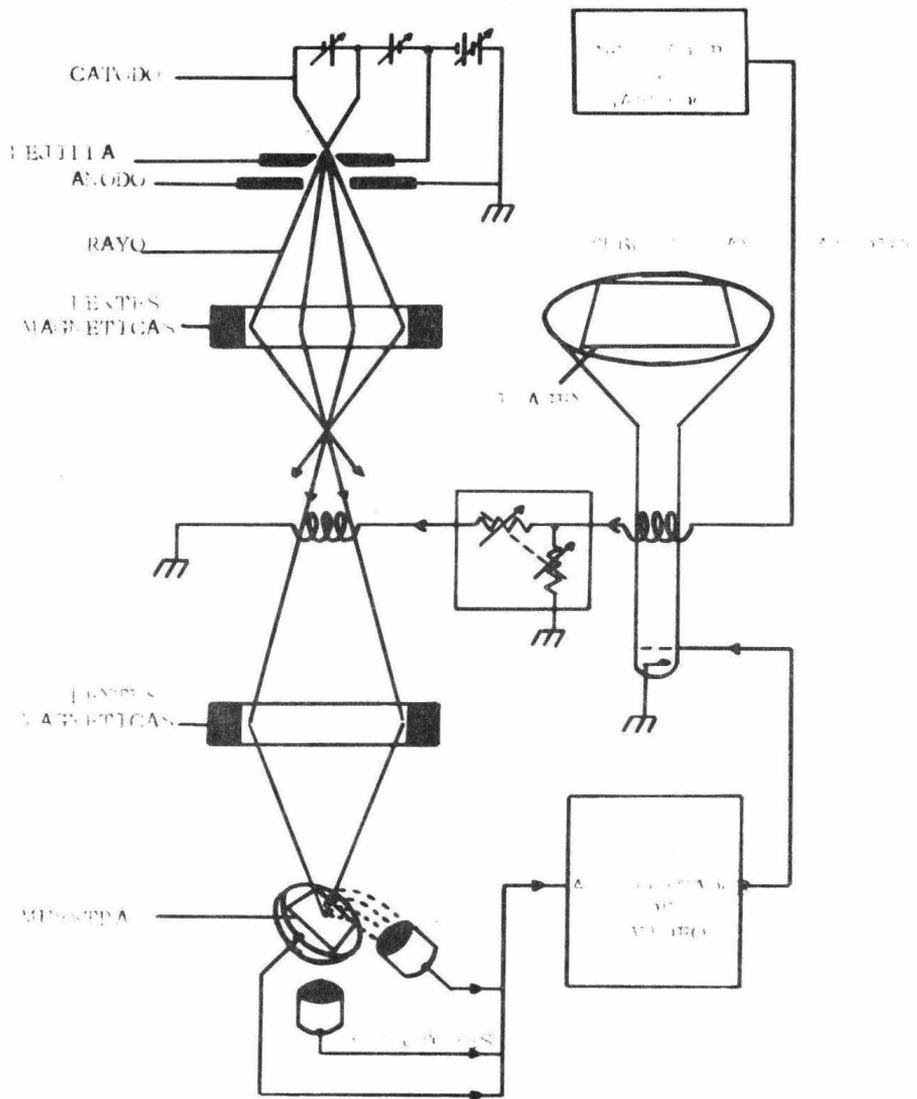


Fig. 2.2 Partes principales del microscopio electronico de barrido

Los electrones detectados no son los electrones --
dirigidos al especimen de la muestra, sino que son electro--
nes secundarios desprendidos de la muestra.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A. Preparación del catalizador.

En el procedimiento experimental se manejaron como variables el porcentaje de ácido sulfúrico, la temperatura de calcinación, el porcentaje de arcilla natural y la temperatura de mezclado; por lo que fue necesario hacer ciertas modificaciones a cada uno de los métodos empleados, con el propósito de seleccionar el método de preparación más adecuado.

El primero de los métodos consiste en mezclar caolín con 30-80% de carbonato de sodio hidratado, moler la pasta y someterla a calcinación durante 1-2 horas a una temperatura de 426-760 °C, después se muele la pasta y se mezcla -- con una solución de ácido preferentemente de 70-100% en peso de ácido, la mezcla se lava con agua, se filtra y el precipitado se lava varias veces con agua destilada, hasta que no exista la presencia de sulfatos (la prueba de sulfatos se hace con las aguas de lavado e hidróxido de bario), por último el precipitado se calienta a una temperatura de 82-99°C durante 1-2 horas quedando la muestra lista para ser sometida a pruebas de caracterización.

El segundo método consiste en lo siguiente:

- a).- Tratar la muestra térmicamente a 550 °C durante 6 horas.
- b).- Secar la muestra a 120 °C y colocarla en un desecador hasta que alcance peso constante.
- c).- La arcilla seca se activa químicamente durante 6 horas

con agitación constante a 90-95 °C (dos partes de arcilla por una parte de ácido sulfúrico), la concentración de la solución ácida es de 35% en peso.

- d).- Lavar la arcilla con agua destilada y después filtrar - la solución, el precipitado formado se lava varias ve-- ces con agua destilada hasta eliminación completa de -- sulfatos.
- e).- Nuevamente la arcilla se trata térmicamente durante 6 - horas a 550 °C.

En el último método los pasos a) y b) fueron supri- midos para algunas muestras, siguiendose el método a partir del paso c). En este paso fue necesario usar un reactor tipo batch a volumen constante y presión de 585 mm de mercurio, - con el propósito de evitar la evaporación del agua presente en la mezcla y lograr la agitación constante. ↓

B. Operación del reactor batch.

El reactor se carga con una cantidad previamente - pesada de arcilla natural y ácido sulfúrico diluido, antes - de llevarse a cabo la corrida experimental se le hace recir- cular una corriente continua de aceite a 92 °C; posteriormen- te se coloca el egitador mecánico que va a accionarse por me- dio de un motor, el cual a su vez está conectado a un reósta- to con el objeto de mantener agitación constante. A continua- ción se hace girar el agitador hasta obtener un mezclado lo más uniforme posible, la agitación dura 6 horas.

C. Operación del reactor de lecho fijo.

Una muestra de catalizador previamente pesada se - carga en el reactor. Antes de iniciar la corrida experimen--

tal se acondiciona el equipo; el lecho catalítico y la zona de precalentamiento deben estar a 450°C , el baño de aceite que contiene al saturador debe estar a 125°C , y la línea de alimentación entre el saturador y el lecho catalítico debe estar a una temperatura constante según la presión de vapor de cumeno que se desee obtener, al refrigerante se le pasa agua por la chaqueta hasta que alcance una temperatura de -10°C , el frasco dewar que contiene el serpentín debe estar a una temperatura de -15°C .

Una vez que ya se ha acondicionado todo el equipo, se hace pasar nitrógeno al saturador con el objeto de arrastrar el cumeno, la mezcla de salida del saturador fluye hasta la cama de catalizador en donde se lleva a cabo la desintegración catalítica en fase gas-sólido entre la arcilla activada y el vapor de cumeno, actuando, en este caso el nitrógeno como un inerte, además de evitar un mayor envenenamiento del catalizador debido a la formación de carbón. El producto que se desorbe junto con la fracción de cumeno no reaccionado en fase vapor, se enfría en el refrigerante y se condensa por medio del serpentín. Cada corrida se efectuó durante 45 minutos a un mismo gasto de alimentación, los resultados de conversión se obtienen por análisis cromatográfico.

D. Operación con el picnómetro.

El picnómetro previamente secado se pesa vacío, -- después se llena con querosina hasta el tope y nuevamente se pesa; por otro lado se pesa como máximo un gramo de muestra de catalizador, a continuación se introduce el catalizador en el picnómetro que contiene querosina y de nuevo se vuelve a pesar; con los datos obtenidos se procede a determinar la densidad real del catalizador por medio del método que se detalla en el apéndice C.

E. Análisis con rayos X.

Las muestras tratadas química y térmicamente fueron analizadas por medio de rayos X en la Facultad de Química., para determinar la estructura cristalina. El propósito era saber si dicha estructura cristalina había sufrido cambios debido a los tratamientos antes mencionados para cada una de las arcillas utilizadas.

Las gráficas de cada una de las muestras se presentan en el siguiente capítulo.

F. Microfotografías por el microscopio electrónico de barrido

Como las muestras a analizar eran óxidos de metales (semiconductores), el operador del M.E.B. impregnó las muestras con un metal conductor (plata metálica) capaz de captar los electrones dirigidos por el cátodo; posteriormente las muestras se introdujeron en una cámara de evacuado, con el propósito de absorber el agua presente en las mismas.

Una vez preparadas las muestras, se colocaron en el microscopio para obtener resultados de forma y tamaño de los poros. En este microscopio pueden obtenerse acercamientos de 1 micra. Las gráficas de algunas muestras son presentadas en el siguiente capítulo.

IV. PRESENTACION DE RESULTADOS

A. Area Superficial.

Se obtubieron mediciones de volumen adsorbidos y - presiones para cada una de las muestras preparadas a distintos tratamientos térmicos y químicos por medio del B.E.T. estático. Para poder calcular los parámetros de la ecuación -- B.E.T. fue necesario usar un programa de computadora, el cual se menciona en el trabajo realizado por López Munguía (11) .

Las muestras I y II se prepararon con el método -- que se menciona en la sección III-A, los datos que se obtu-- bieron para el cálculo del área superficial se muestran en - el apéndice C y aparecen graficados en las figuras 4.1 y 4.2, los resultados de acuerdo con el tratamiento usado, se mues-- tran en la tabla 4.1 .

Las muestras 2A a la 8A₃ se prepararon con el méto-- do que se menciona en la sección III-A, los datos que se ob-- tubieron para el cálculo del área superficial se muestran en el apéndice C. y aparecen graficados en las figuras 4.3 a -- 4.17, los resultados de acuerdo con el tratamiento usado se muestran también en la tabla 4.1 .

B. Análisis de Rayos X.

La arcilla original se sometió a rayos X con propó-- sito de saber de que tipo de estructura cristalina se trata-- ba. Según puede observarse en la figura 4.18 la estructura - cristalina corresponde a la de la caolinita.

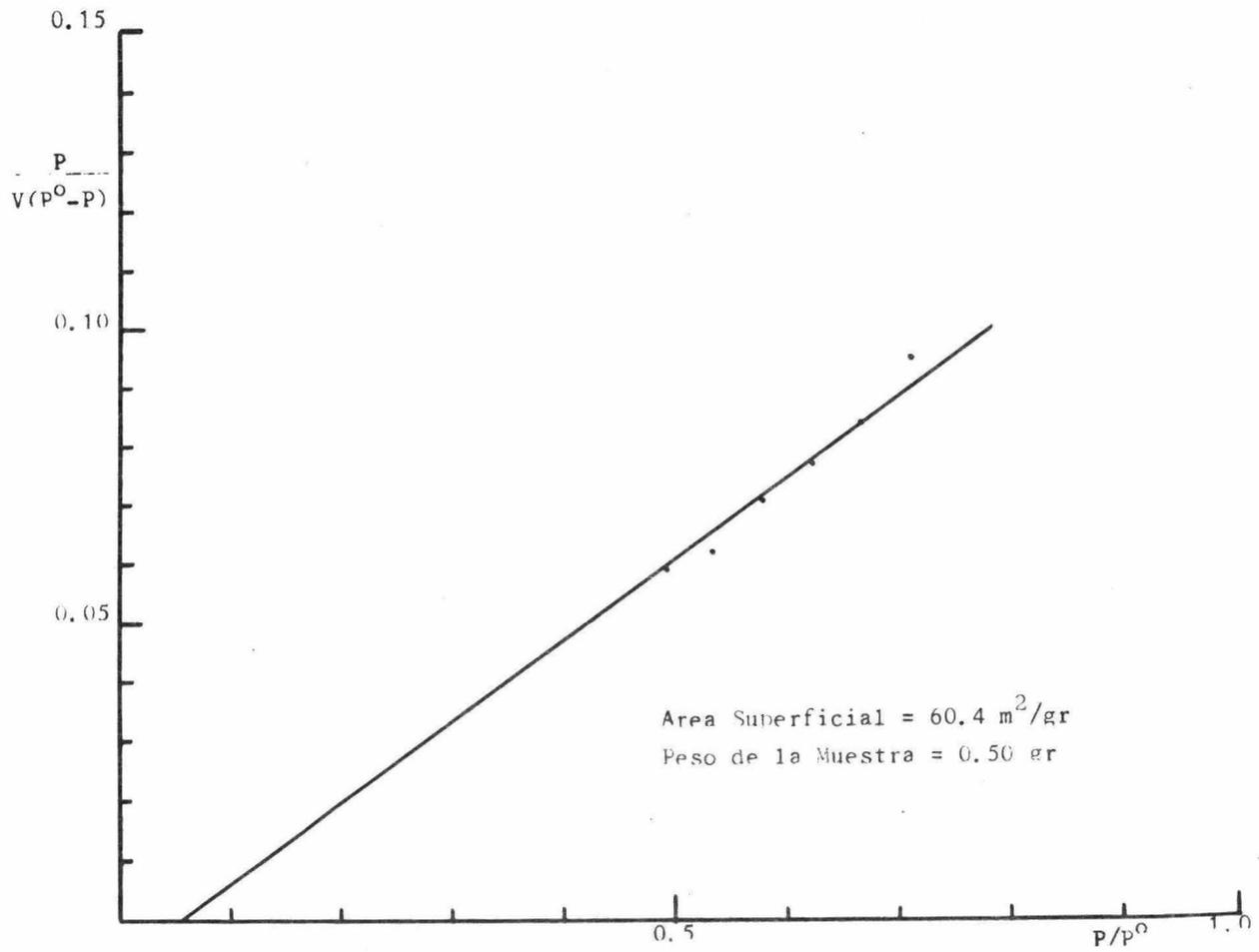


Figura 4.1 Area Superficial de Muestra I

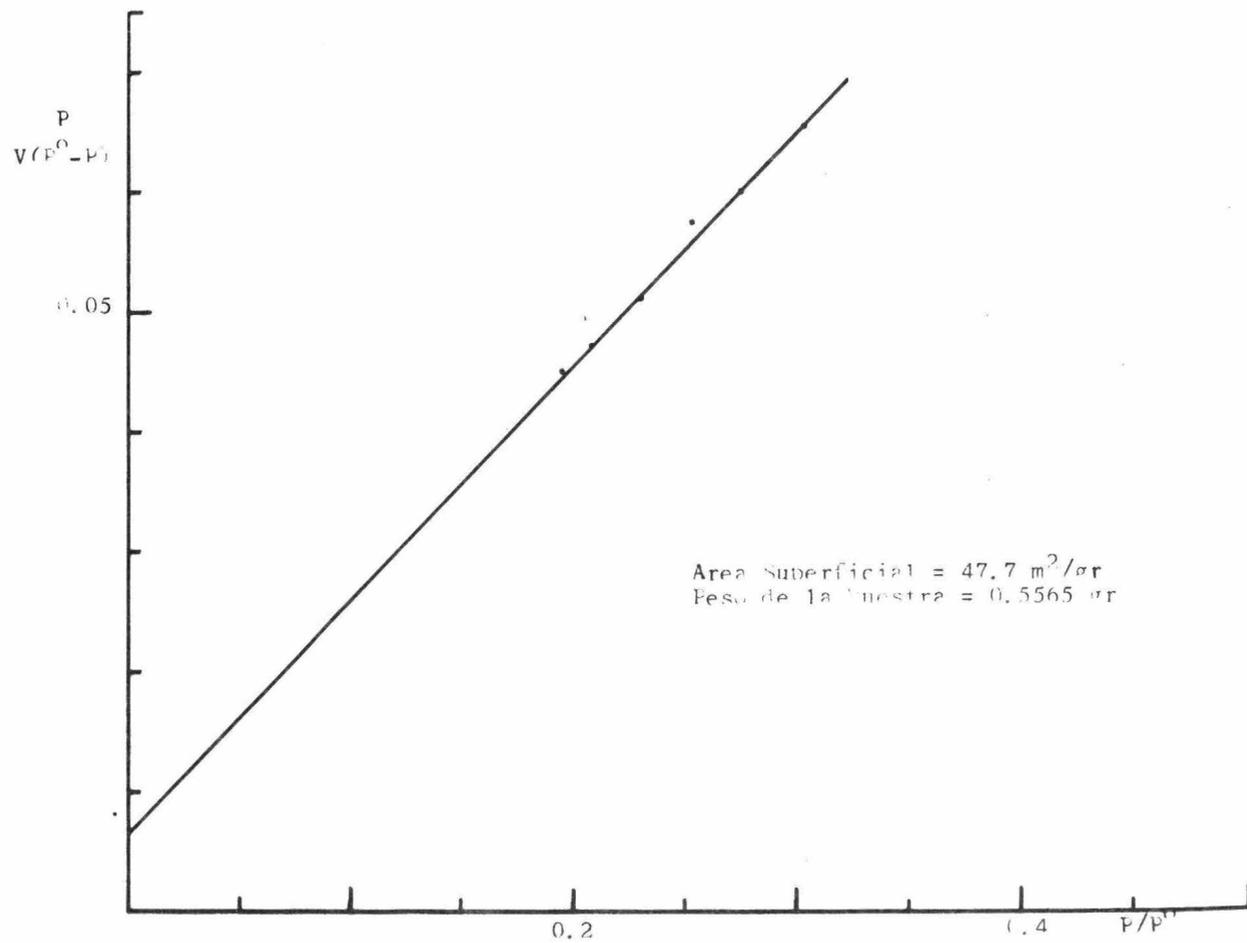


Figura 4.2 Area Superficial de muestra 11

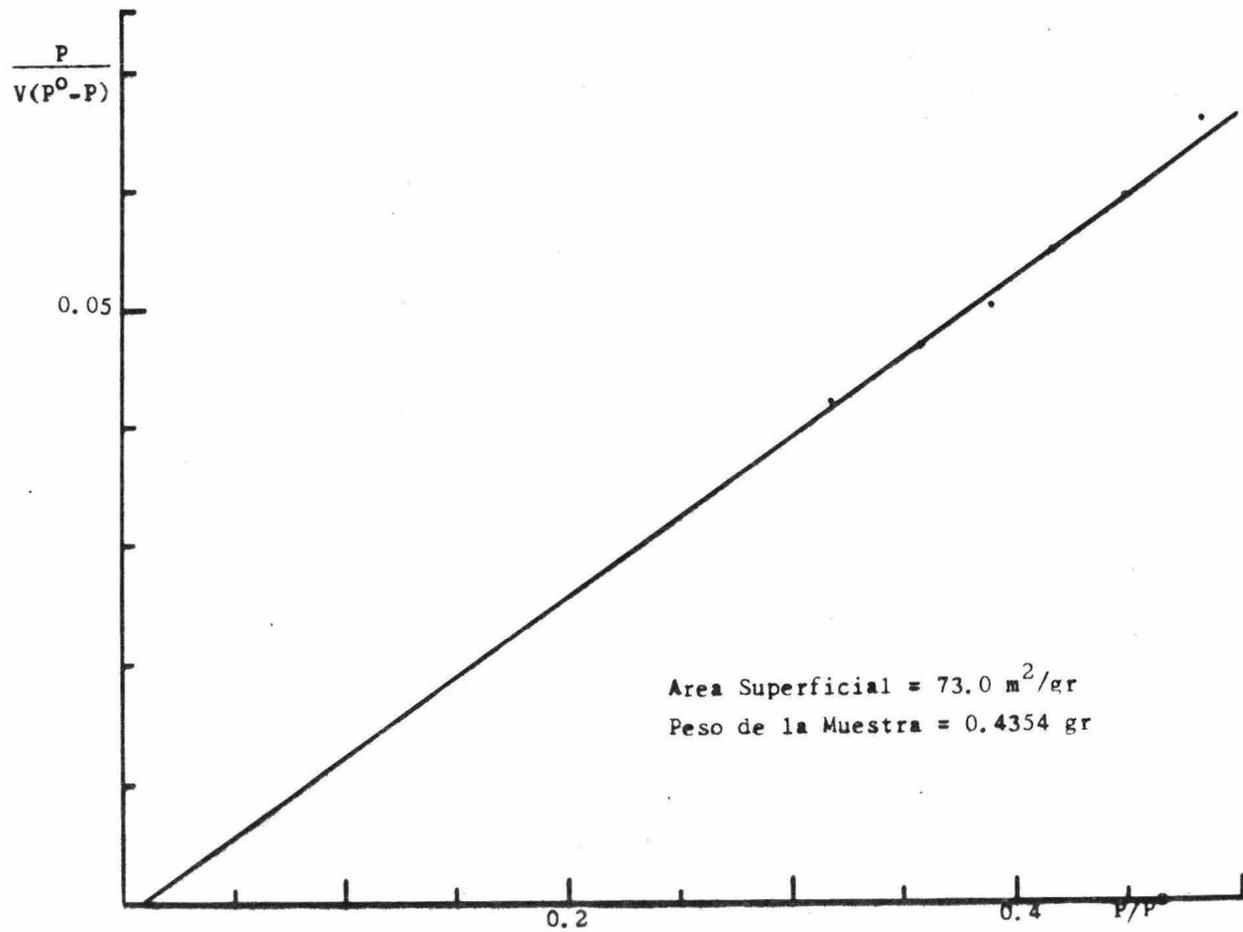


Figura 4.3 Area Superficial de Muestra 2A

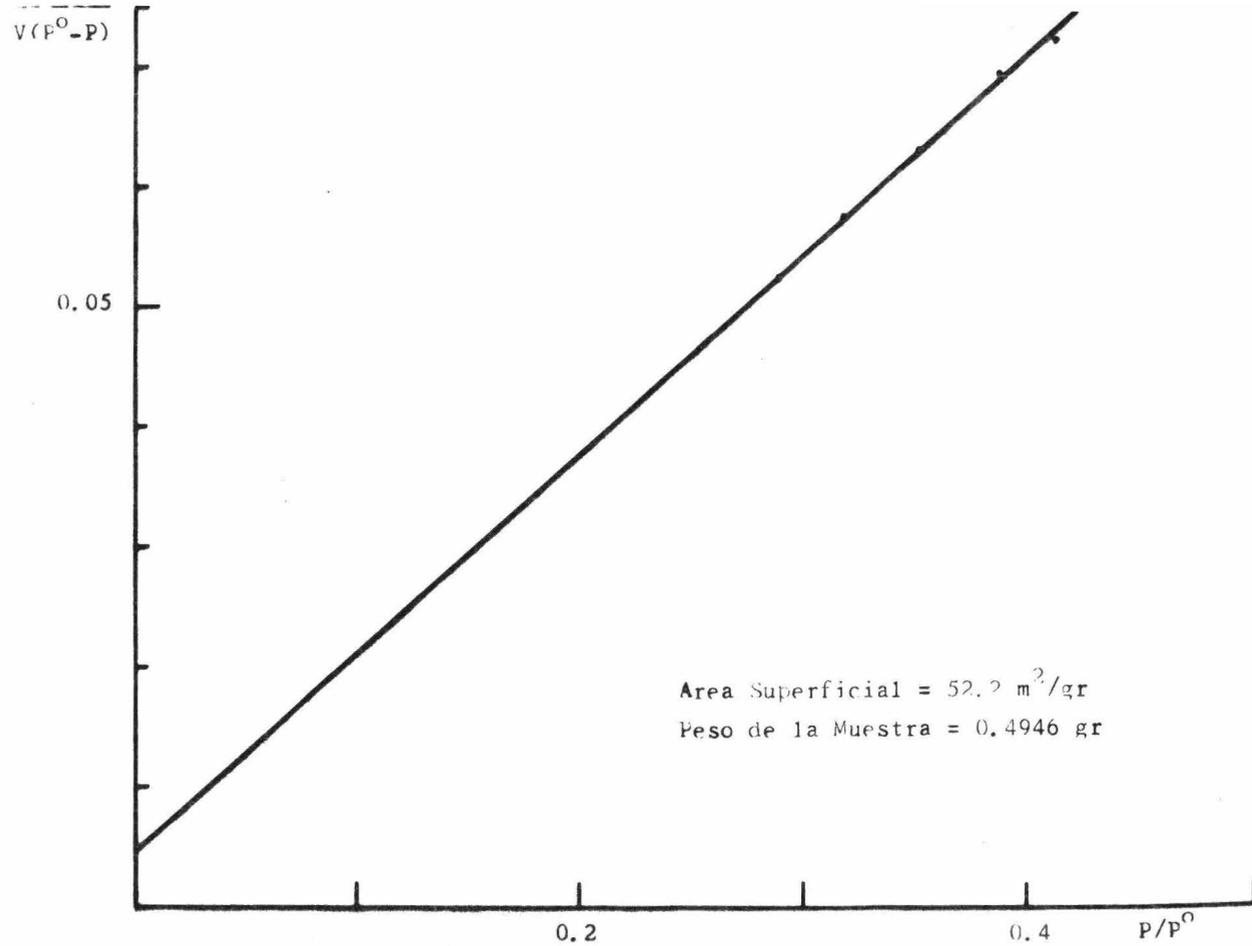


Figura 4.4 Area Superficial de Muestra 3A

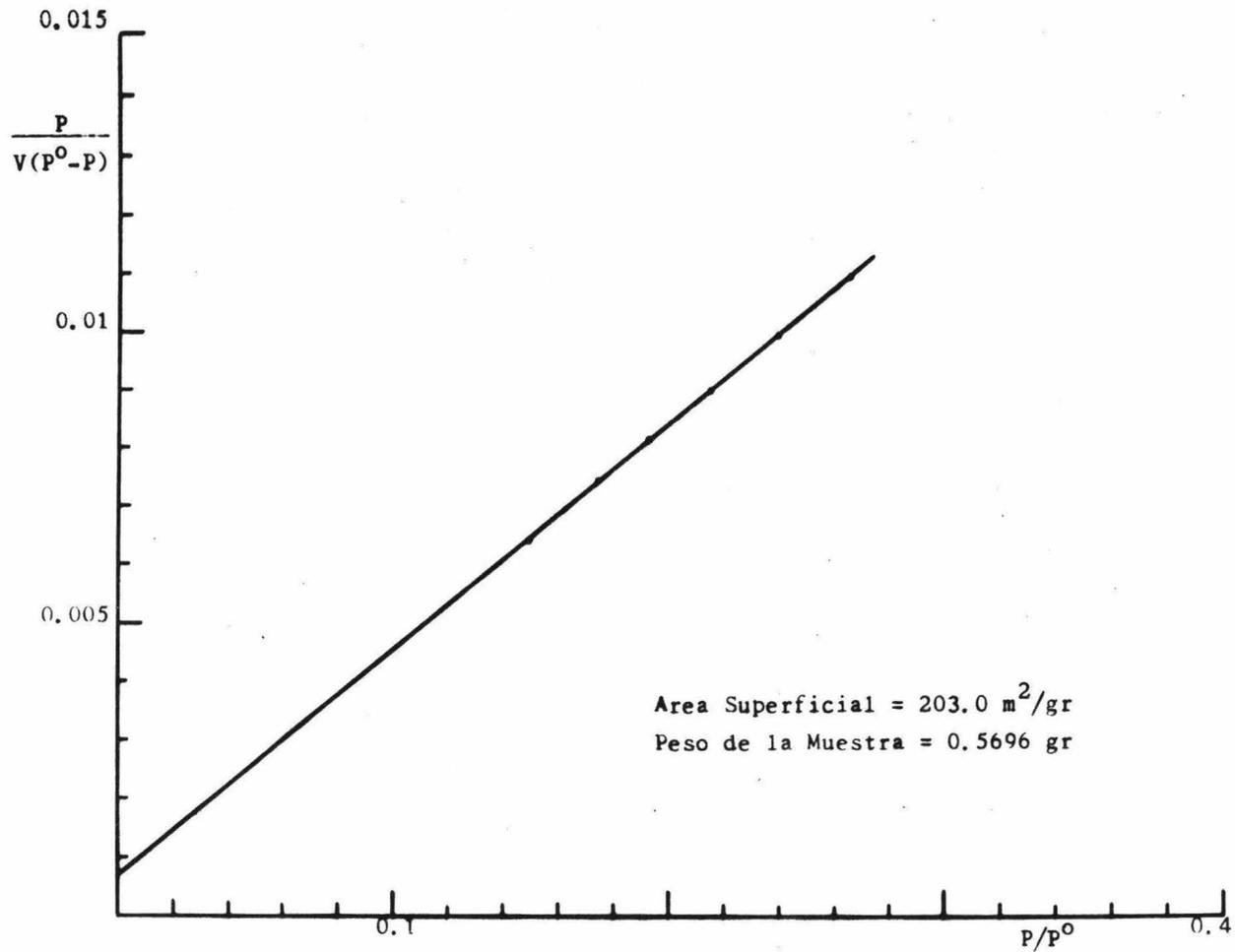


Figura 4.5 Area Superficial de la Muestra 4A

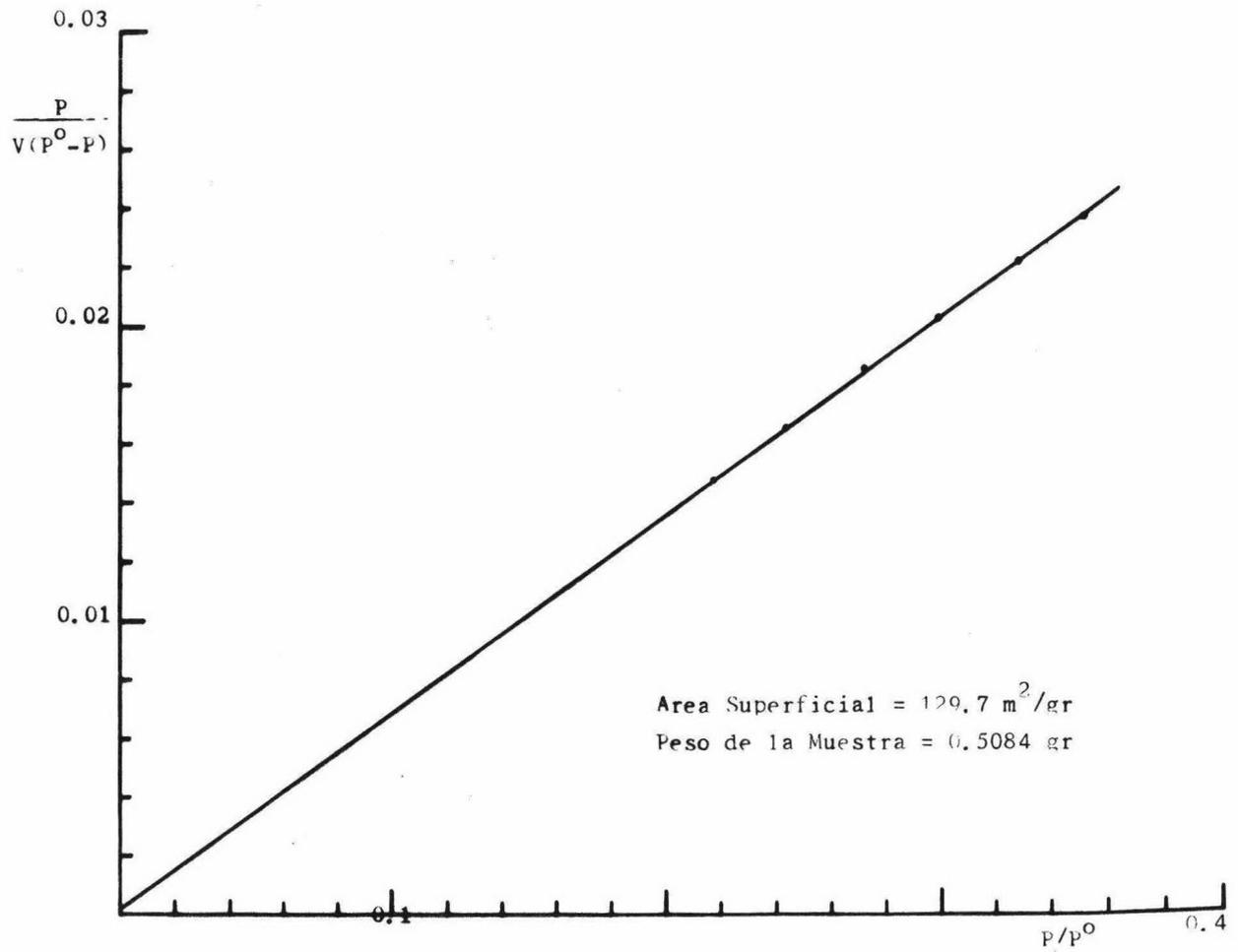


Figura 4.6 Area Superficial de la Muestra 5A₁

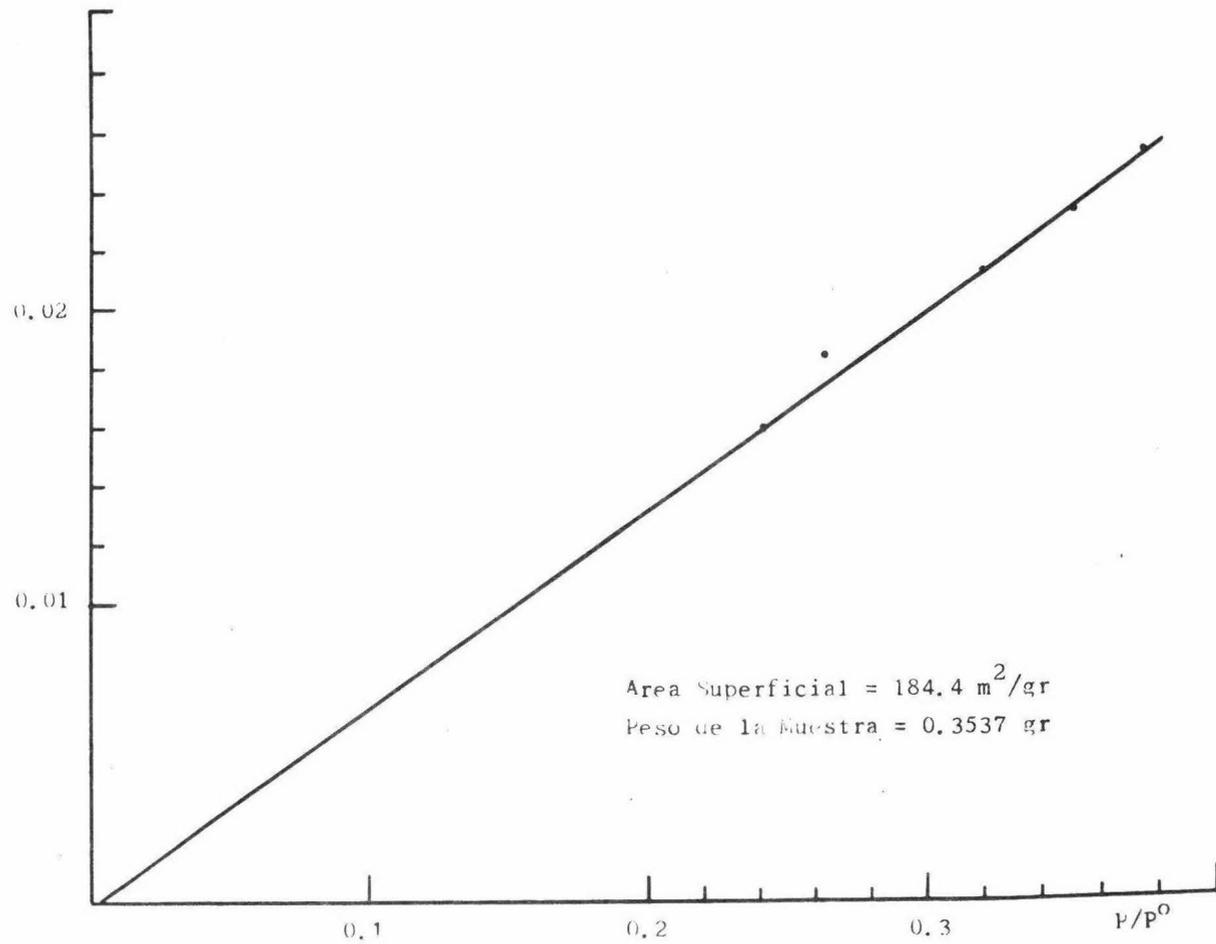


Figure 4.17 Area Superficial de la Muestra 8A₃

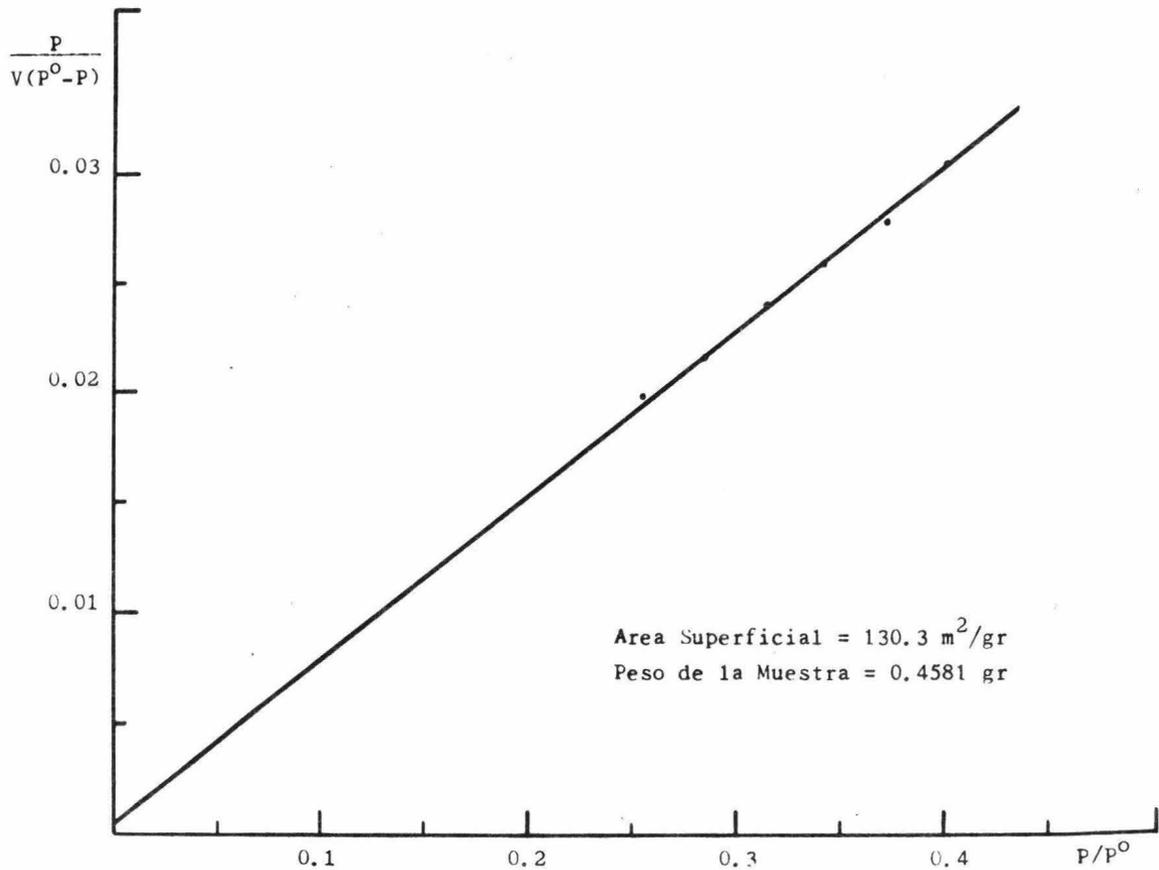


Figura 4.8 Area Superficial de la Muestra 5A₃

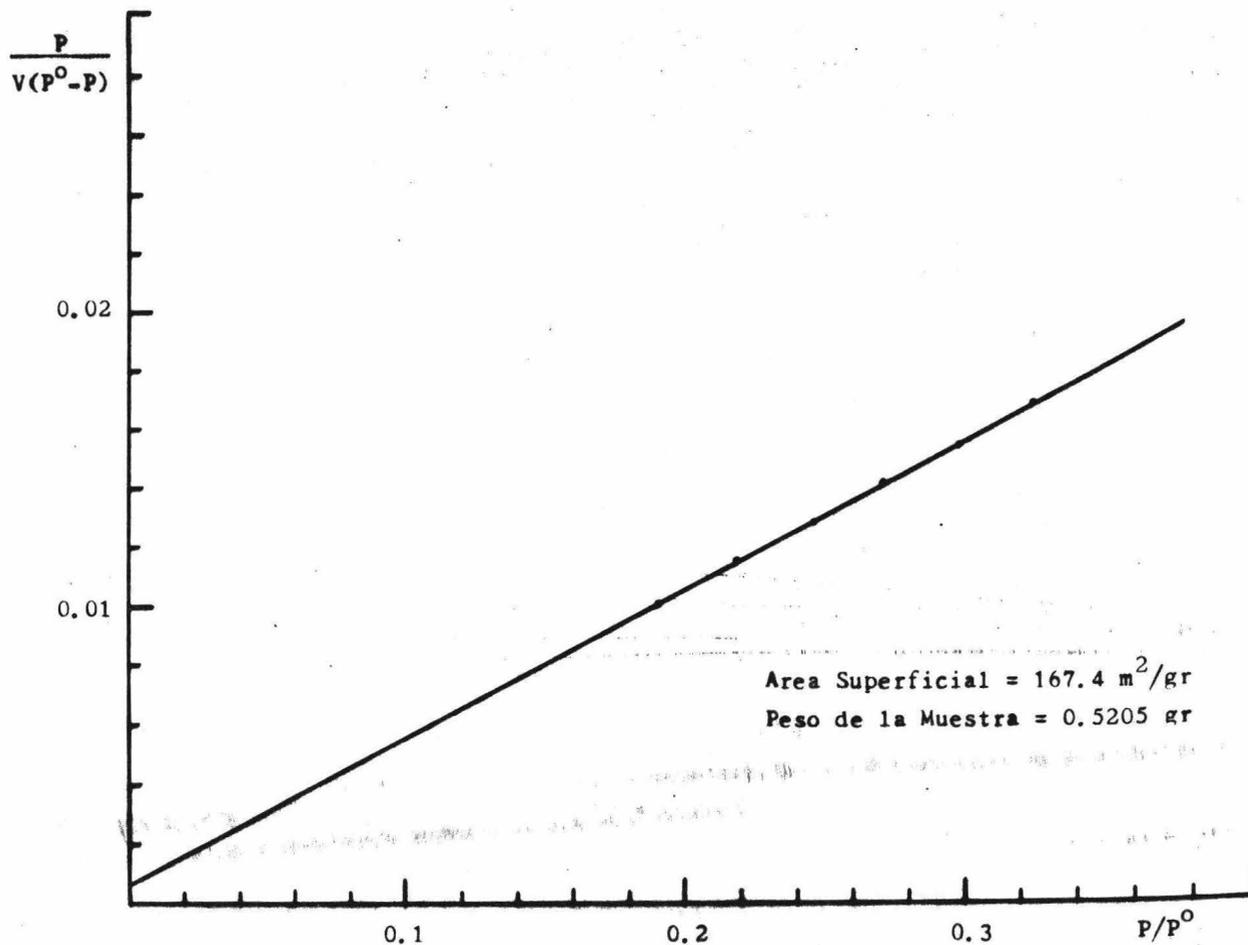


Figura 4.9 Area Superficial de la Muestra 6A₁

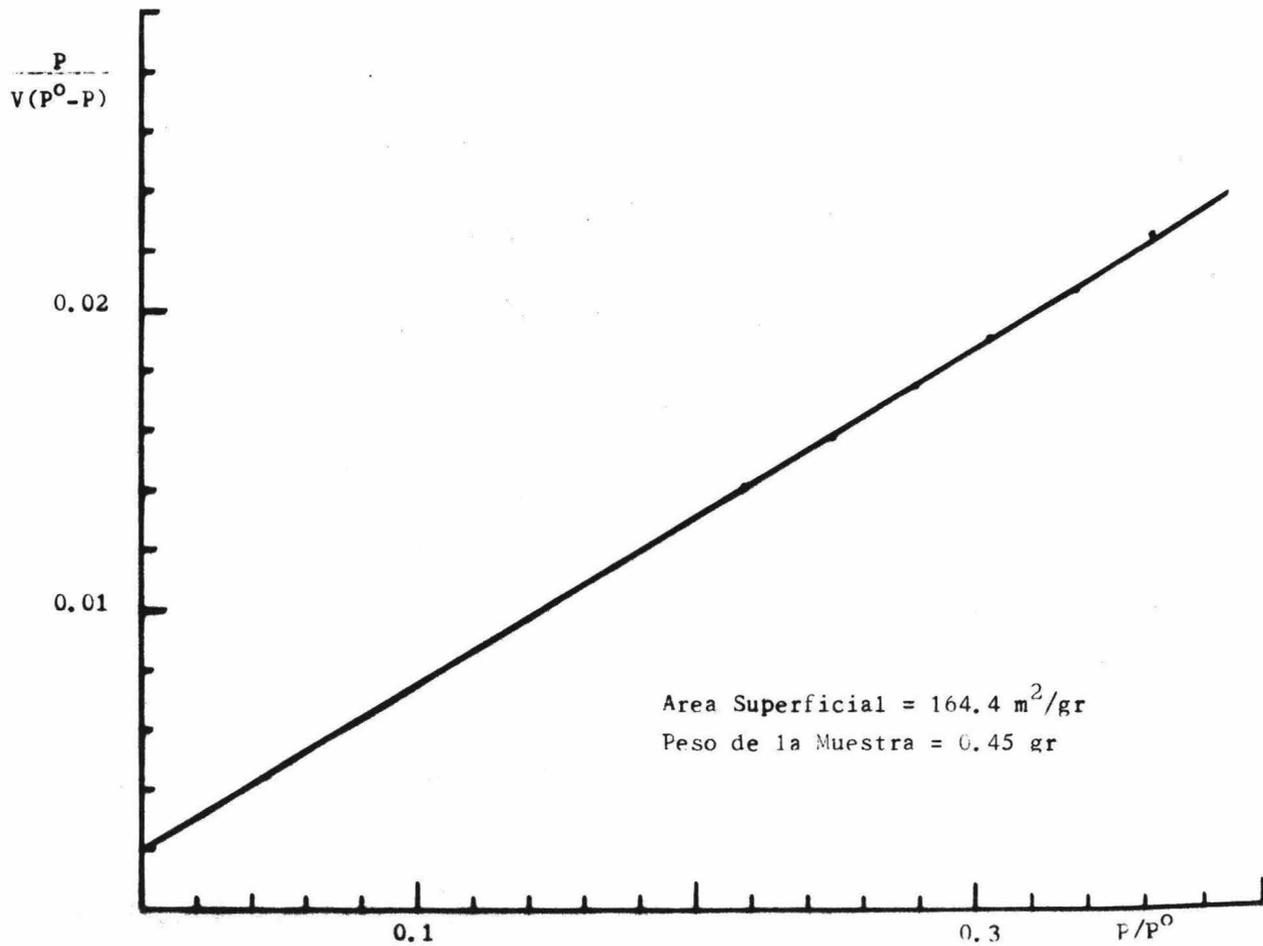


Figura 4.10 Area Superficial de la Muestra 6A₂

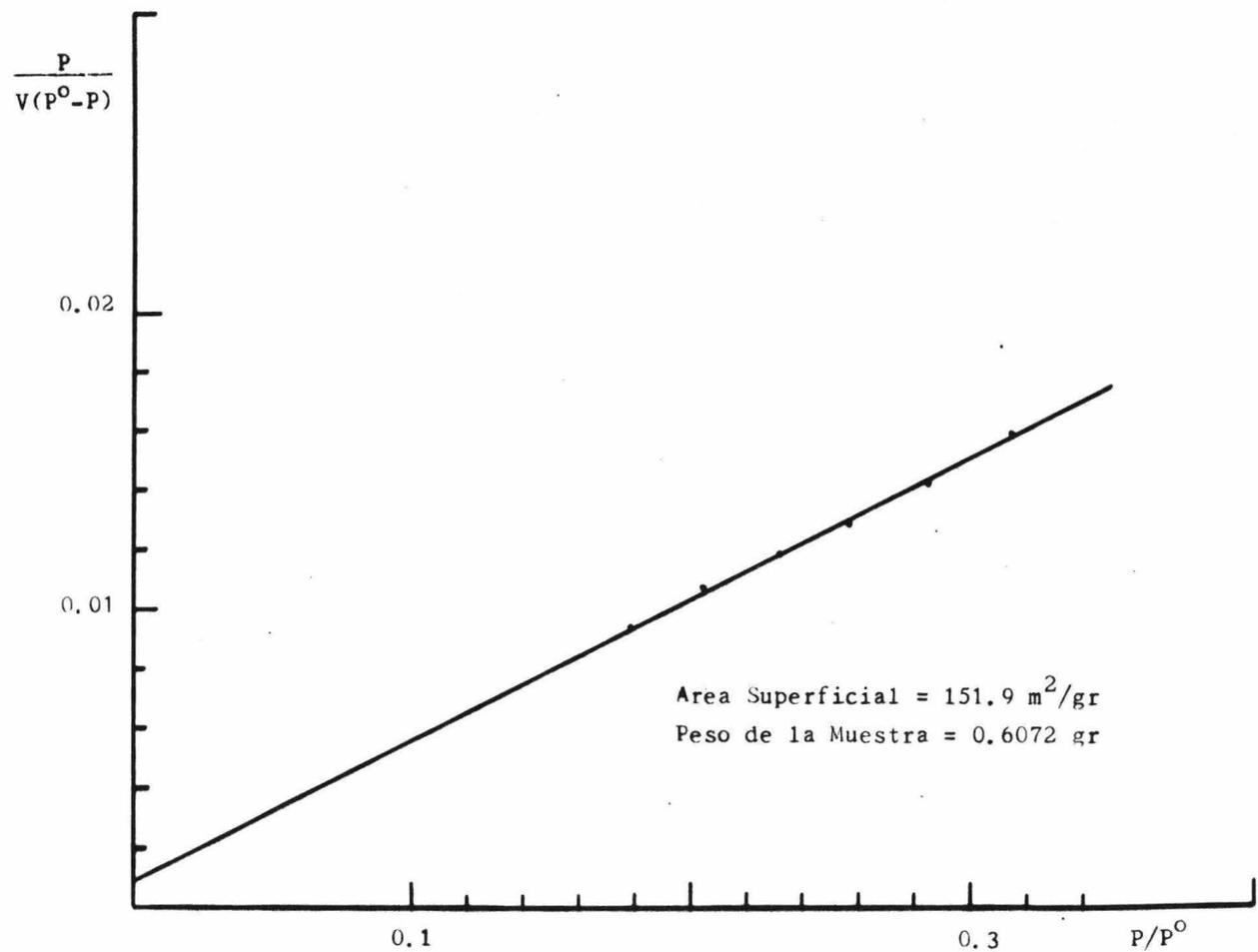


Figura 4.11 Area Superficial de la Muestra 6A₃

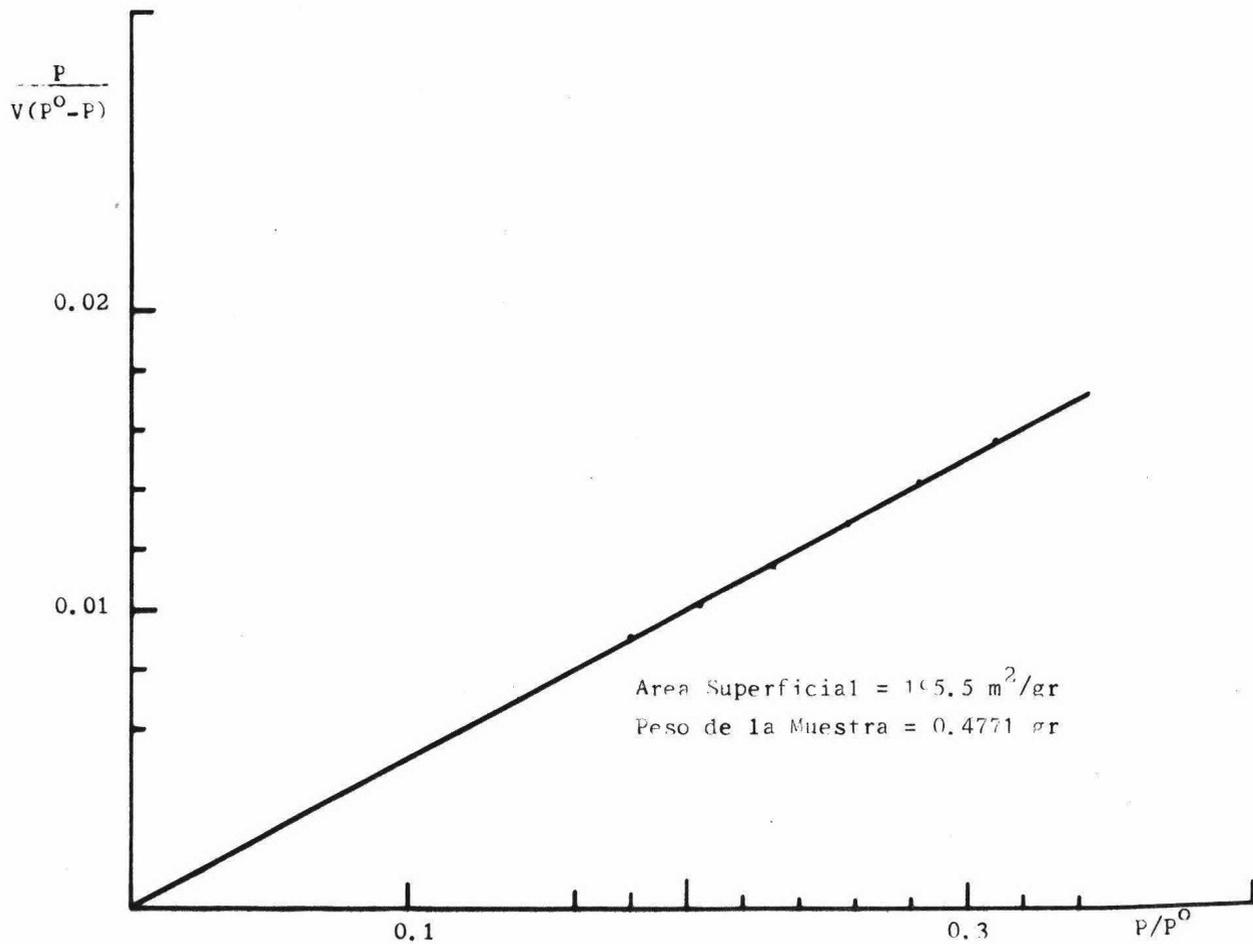


Figura 4.12 Area Superficial de la Muestra 7A₁

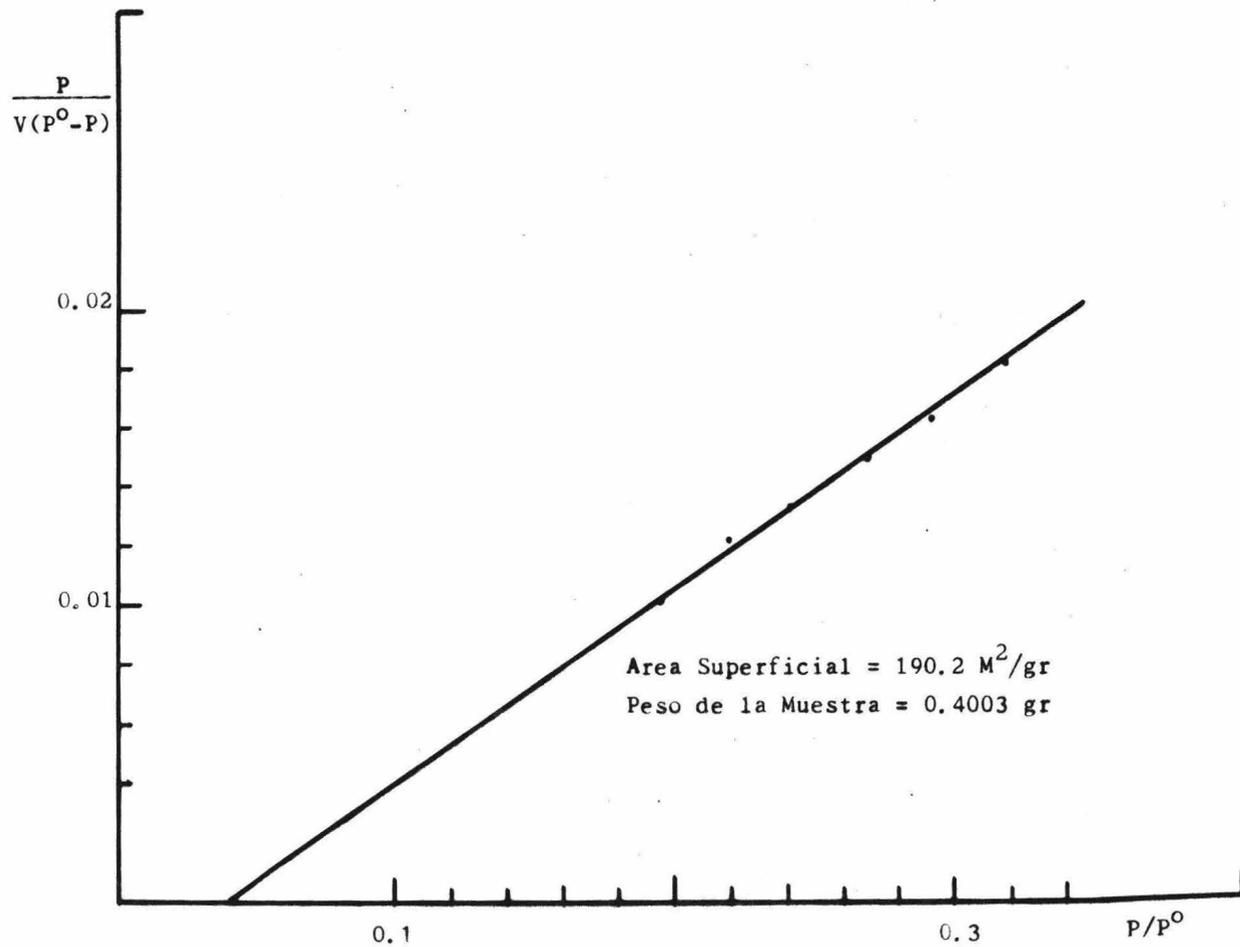


Figura 4.13 Area Superficial de la Muestra 7A₂

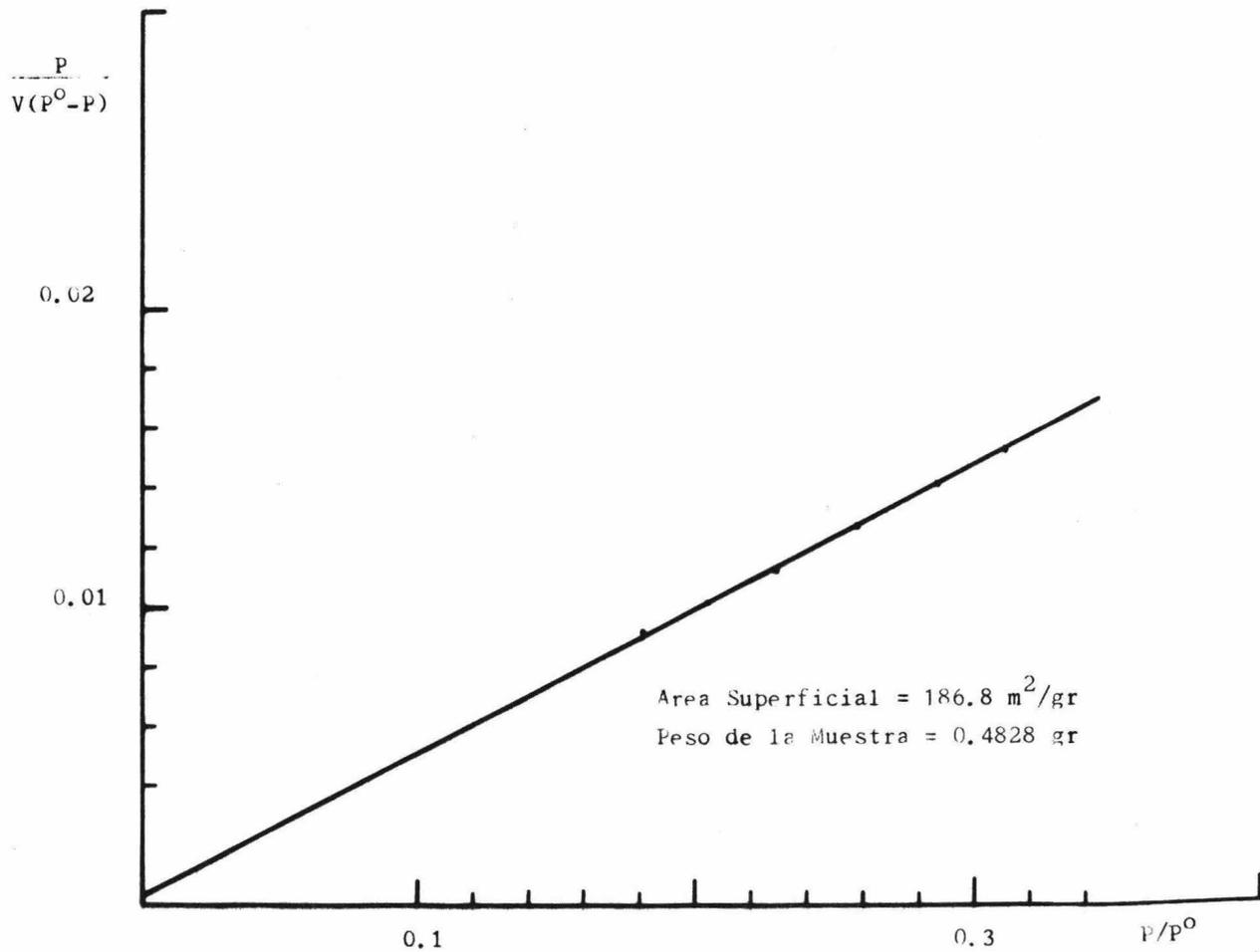


Figura 4.14 Area Superficial de la Muestra 7A₃

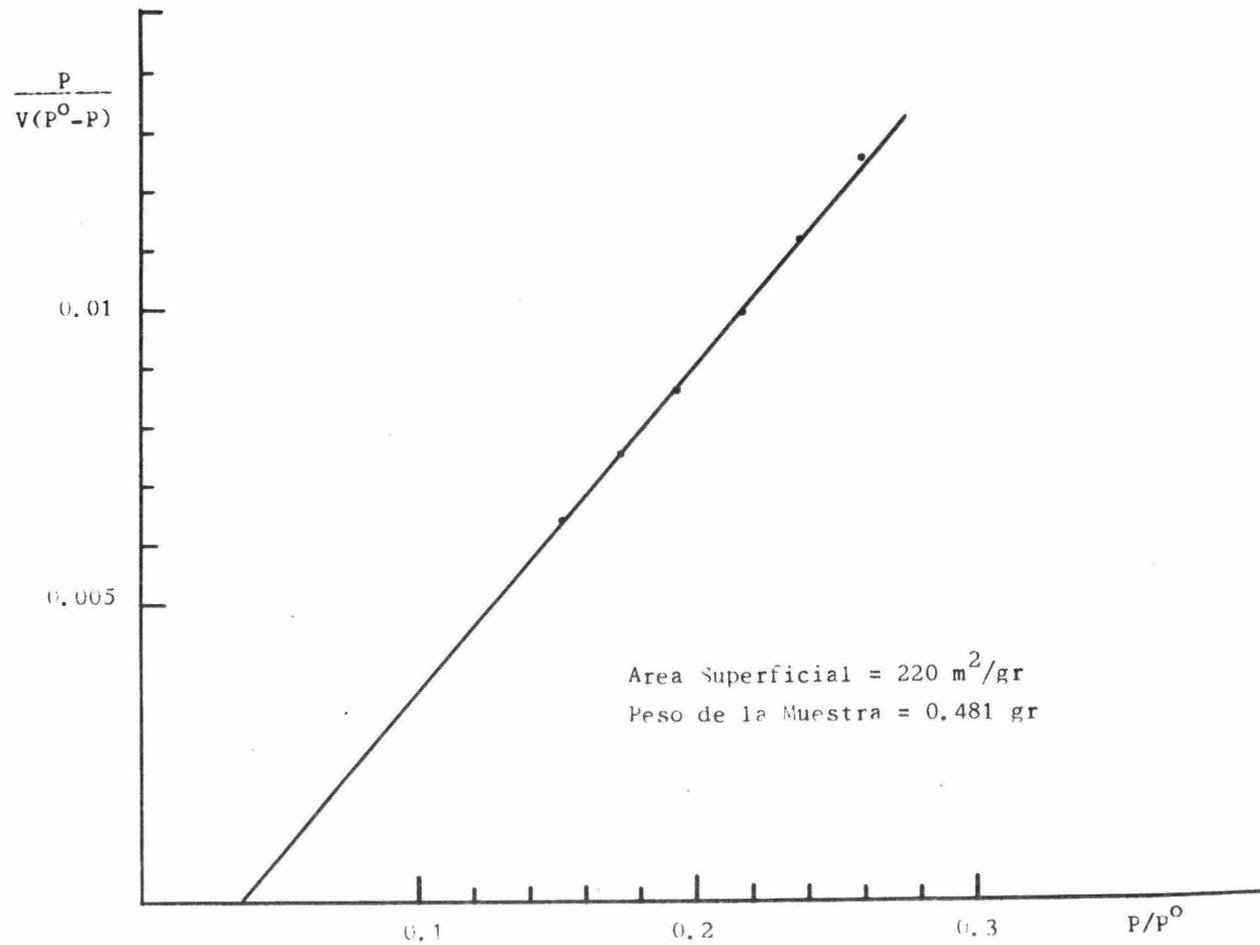


Figura 4.15 Area Superficial de la Muestra 8A₁

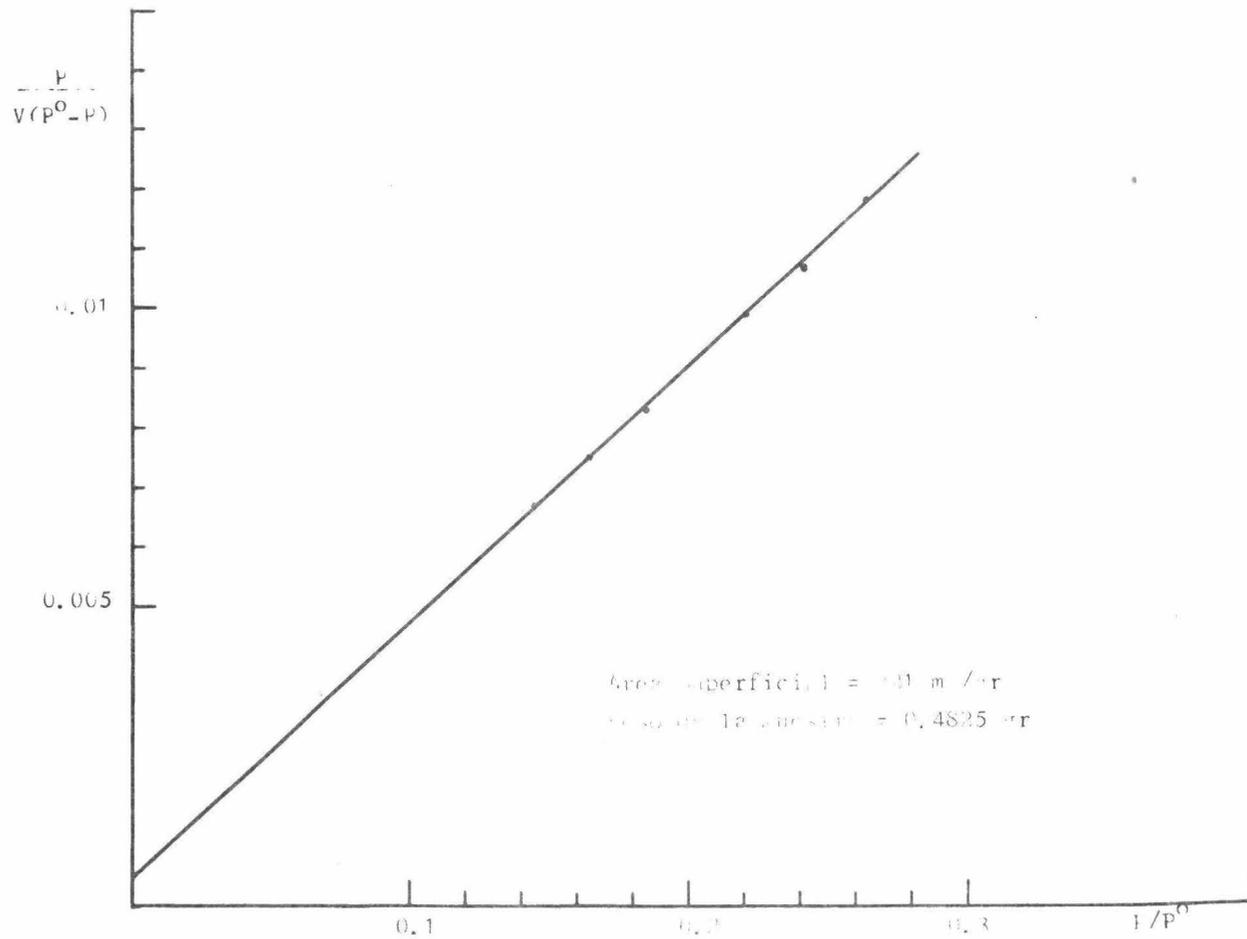


Figura 4.16 Area superficial de la muestra, δA_0

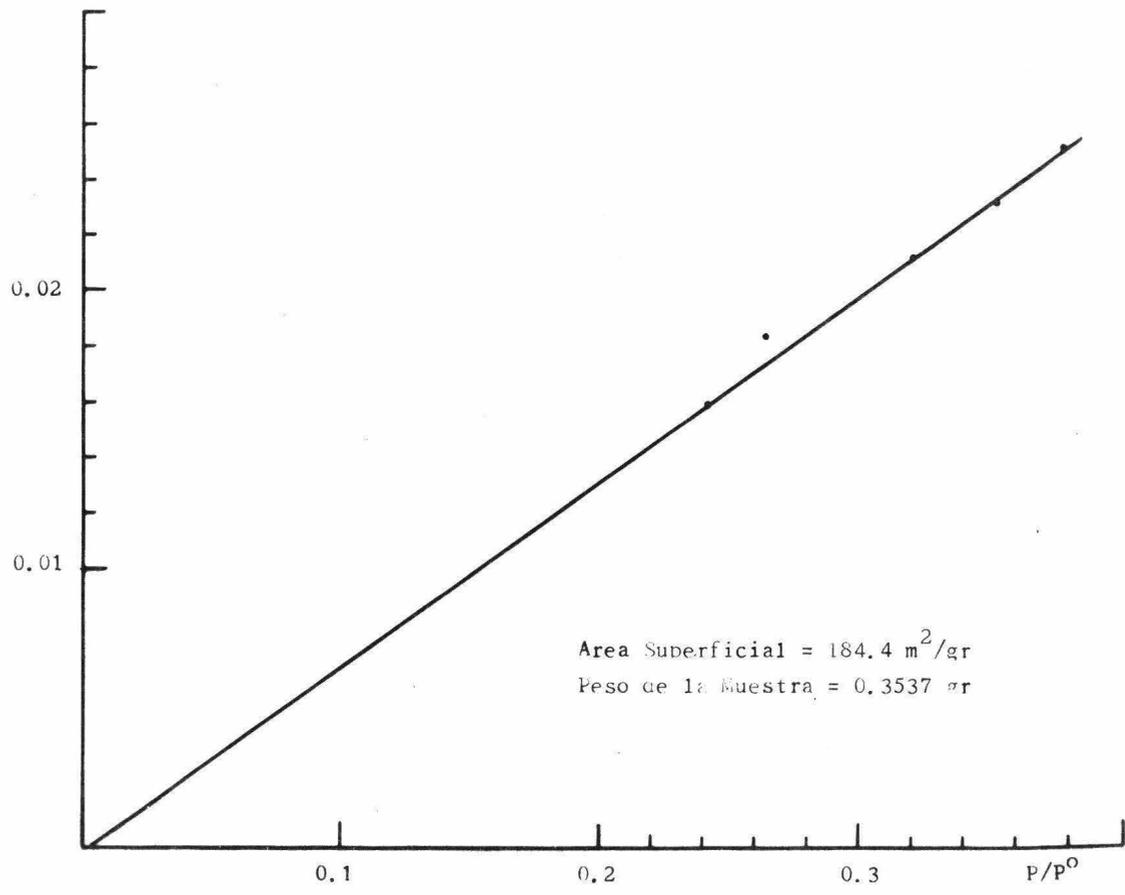


Figura 4.17 Area Superficial de la Muestra 8A₃

TABLA 4.1

RESULTADOS DE AREA SUPERFICIAL A DIFERENTES TRATAMIENTOS

MUESTRA	AREA SUP. (m ² /gr)	TRATAMIENTO TERMICO		TRATAMIENTO QUIMICO		
		TEMP. (°C)	TIEMPO(Hrs)	%PESO(H ₂ SO ₄)	TEMP. MEZCLA(°C)	TIEMPO(Hrs)
I	60.4	426-760	2	68	20	—
II	47.7	426-760	2	86	20	—
2A	73.0	550	6	38	92	1
3A	52.2	550	6	38	67	4
4A	103.0	550	6	20	75	6
5A ₁	129.7	500-550	6	20	65	6
5A ₂	120.5	600	6	20	65	6
5A ₃	130.3	550	6	20	65	6
6A ₁	167.4	550	6	25	70	6
6A ₂	164.4	600	6	25	70	6
6A ₃	151.9	700	6	25	70	6
7A ₁	195.5	400	6	20	86	6
7A ₂	190.2	450	6	20	86	6
7A ₃	186.8	550	6	20	86	6
8A ₁	220.0	400	6	30	70	6
8A ₂	215.0	450	6	30	70	6
8A ₃	184.4	550	6	30	70	6

TABLA 4.2

RESULTADOS DE DENSIDAD REAL A 20 °C Y atm.

ETIQUETA	MAZA DE CATALAN (gr)	VOLUMEN DE CATALAN (C.C.)	DENSIDAD REAL (gr/C.C.)
1	0.5858	0.2902	2.019
11	0.8438	0.4524	1.865
2A	0.8550	0.3912	2.188
3A	0.5883	0.2591	2.270
4A	0.8555	0.5570	1.535
5A ₁	0.6508	0.3201	2.061
5A ₂	0.6904	0.3362	2.053
5A ₃	0.5185	0.3032	1.710
6A ₁	0.5423	0.1590	3.410
6A ₂	0.9360	0.4070	2.300
6A ₃	1.2177	0.5890	2.067
7A ₁	0.1860	0.1474	1.262
7A ₂	0.4477	0.2332	1.920
7A ₃	0.7999	0.3226	2.480
8A ₁	0.7132	0.2750	2.593
8A ₂	0.2948	0.1593	1.849
8A ₃	0.6814	0.2931	2.325

Después de cada tratamiento fue necesario saber -- que cambios sufrió en su estructura cristalina cada una de las muestras. Así por ejemplo de la tabla 4.1 se analizaron las 4 primeras muestras, en todas ellas la estructura cristalina corresponde a la cristobalita, como se muestra en las figuras 4.19 a 4.22 .

Posteriormente solo se analizaron muestras representativas con mayor área superficial como son: 4A, 6A₁, 7A₁, y 8A₂. Los resultados son semejantes a las cuatro muestras anteriores y se muestran en las figuras 4.23 a 4.26 .

C. Densidad real.

Otra de las características a determinar en este trabajo es la densidad real, la cual proporciona información de algún posible aumento en la porosidad de las muestras, -- después de cada tratamiento tanto térmico como químico. Los resultados se muestran en la tabla 4.2 . En este caso la masa de catalizador no fue constante.

D. Microscopio electrónico de barrido.

De las muestras preparadas unicamente fue posible analizar en el M.E.B. dos de ellas a saber: 4A y 5A, con el propósito de saber el posible tamaño y forma de los micro y macroporos.

La porción de la superficie que se logró fotografiar, como se muestra en las figuras 4.27 y 4.28 varía desde 2 u hasta 40u, habría sido posible fotografiar porciones --- más pequeñas, pero las muestras no estaban bien evacuadas, -- por lo que la humedad interfirió de tal manera que no fue -- posible obtener mayor información.

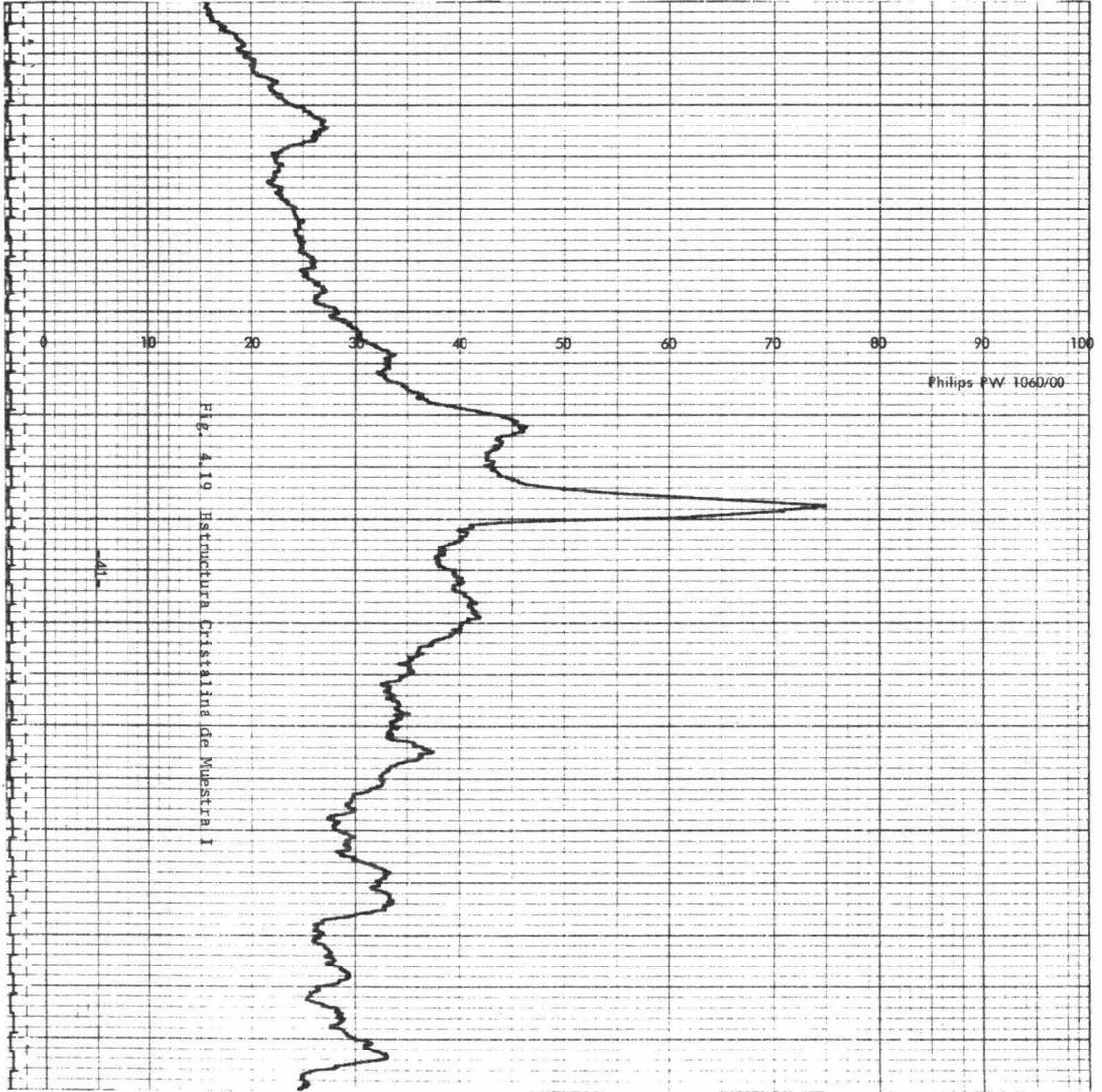
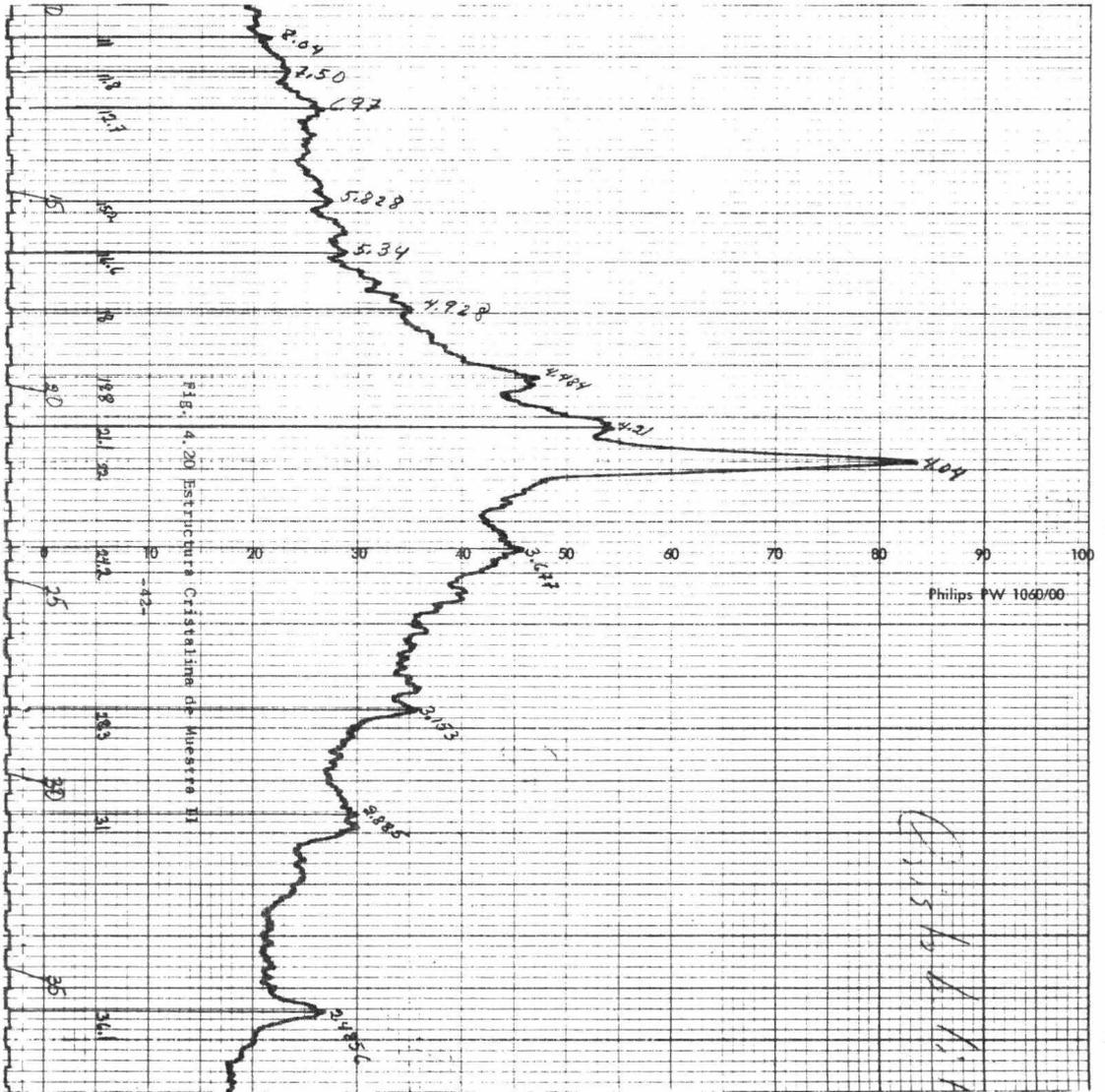
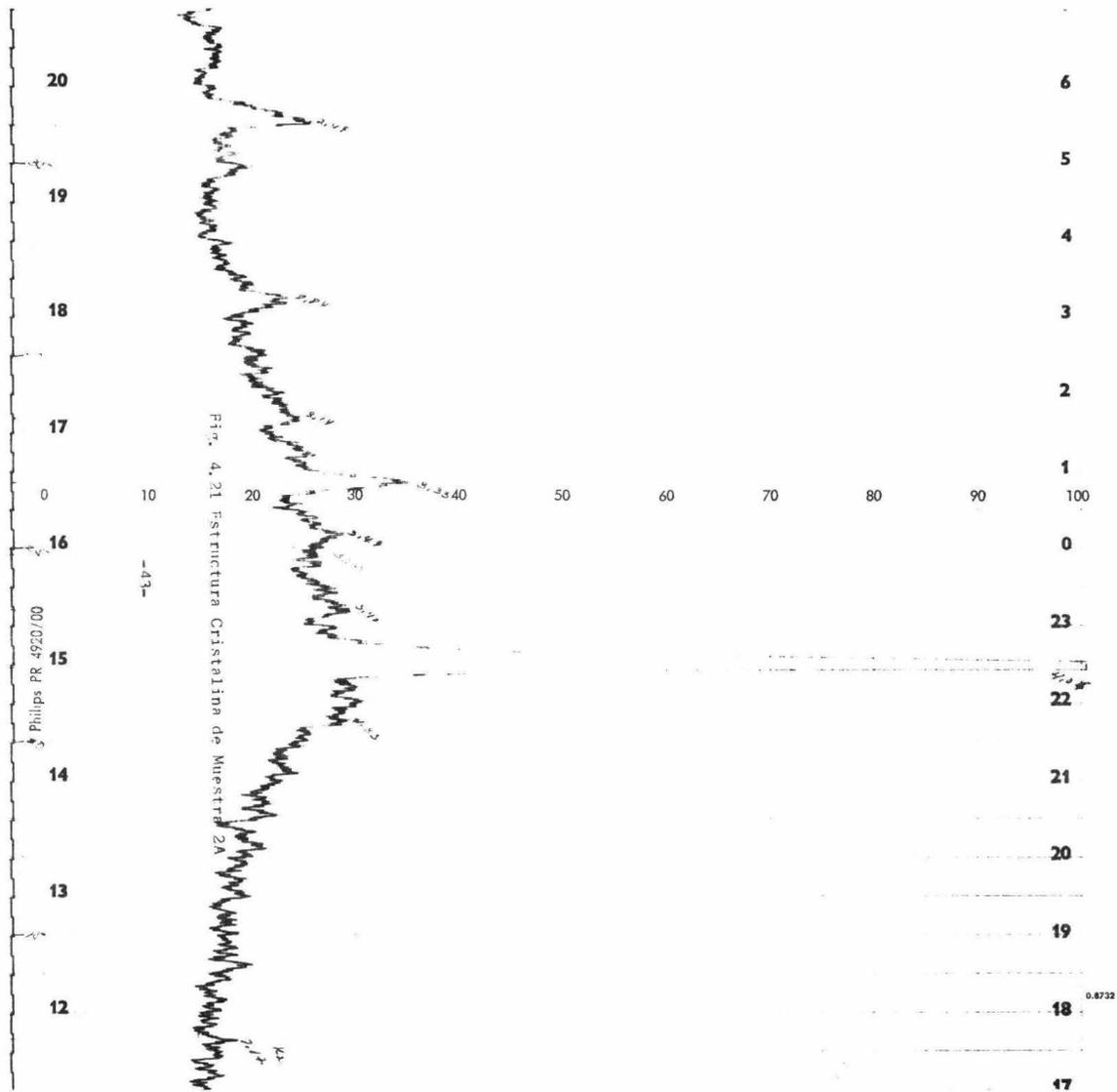
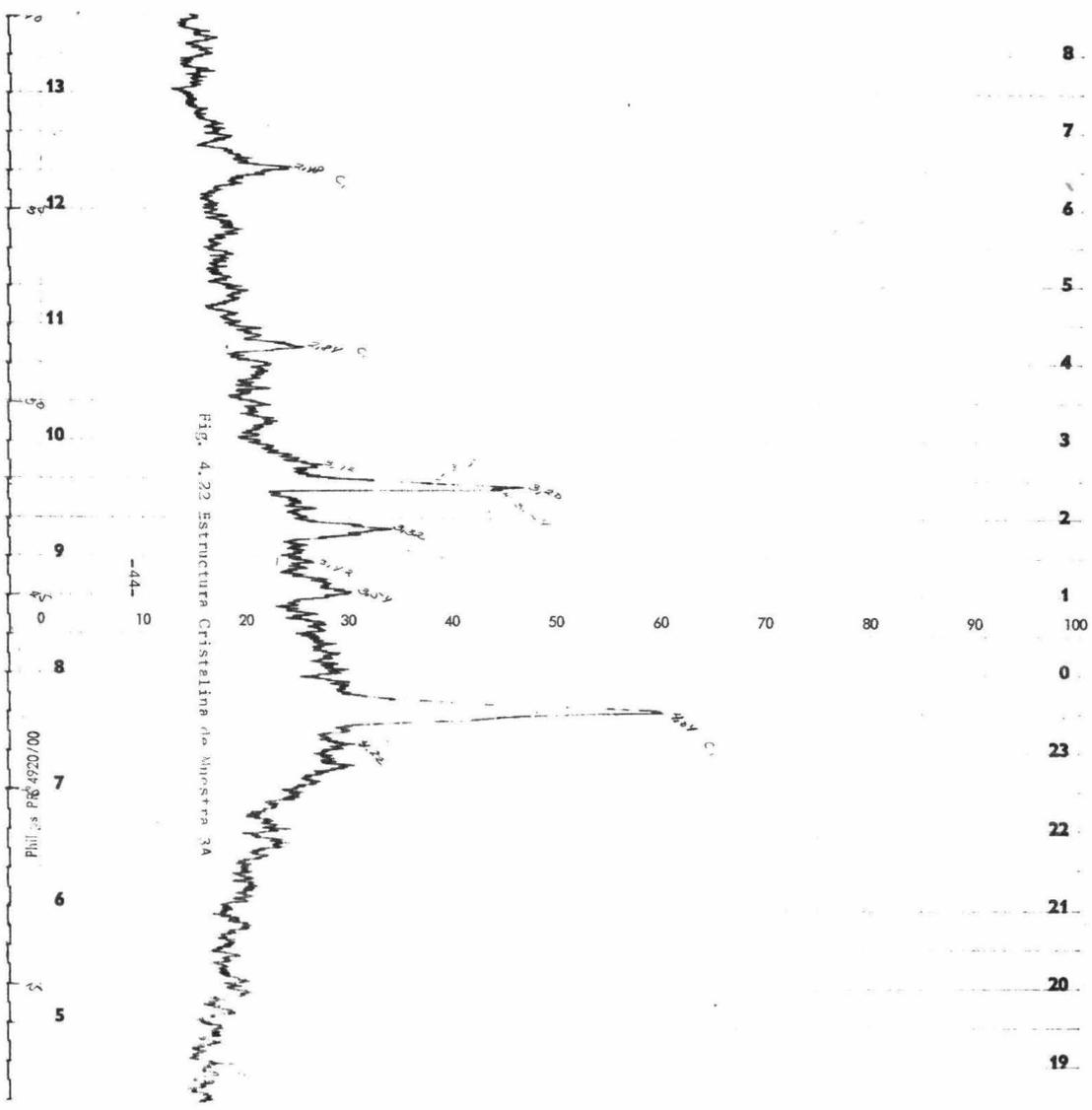


Fig. 4.19 Estructura Cristalina de Muestra I

Philips PW 1060/00

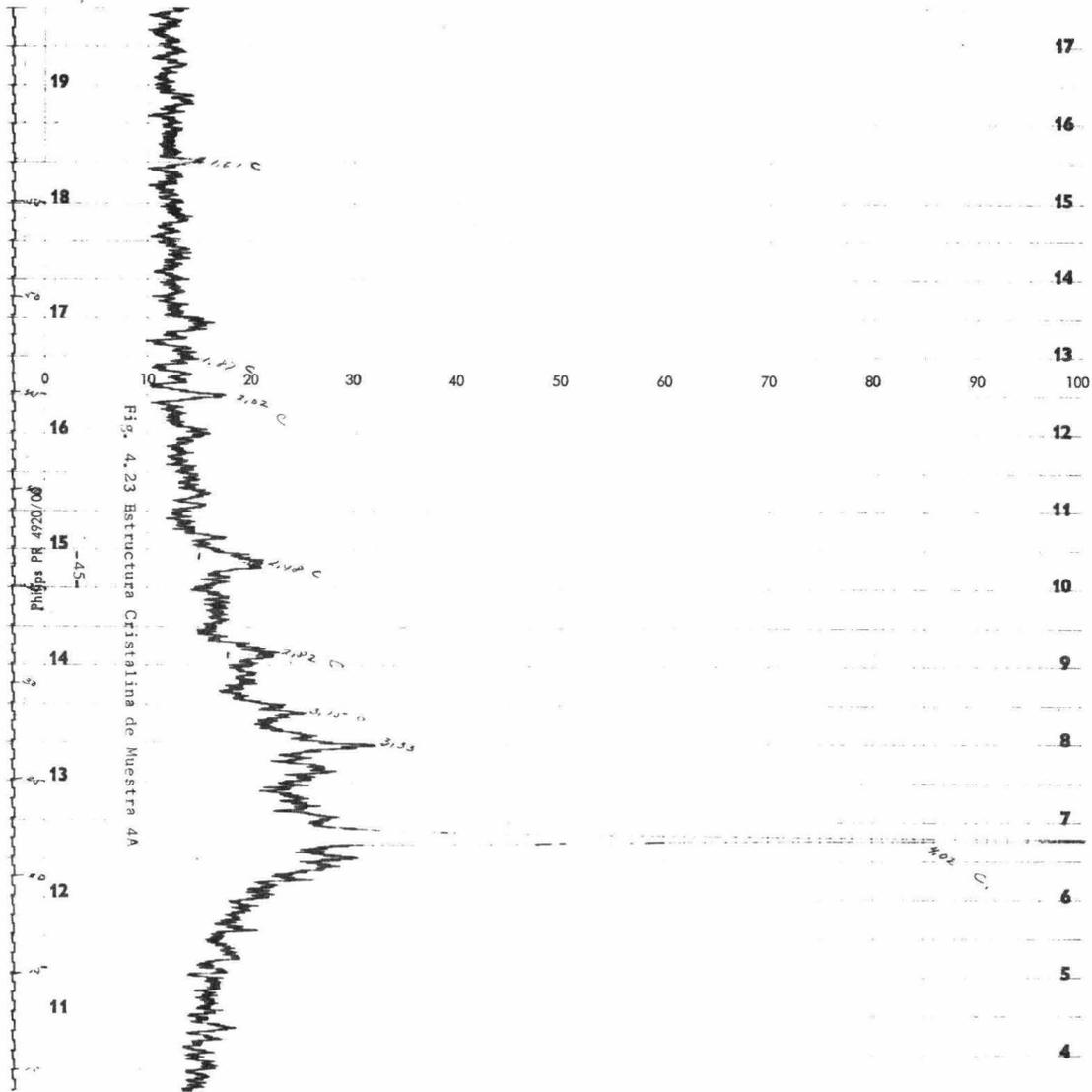






-44-

PHI 4920/00



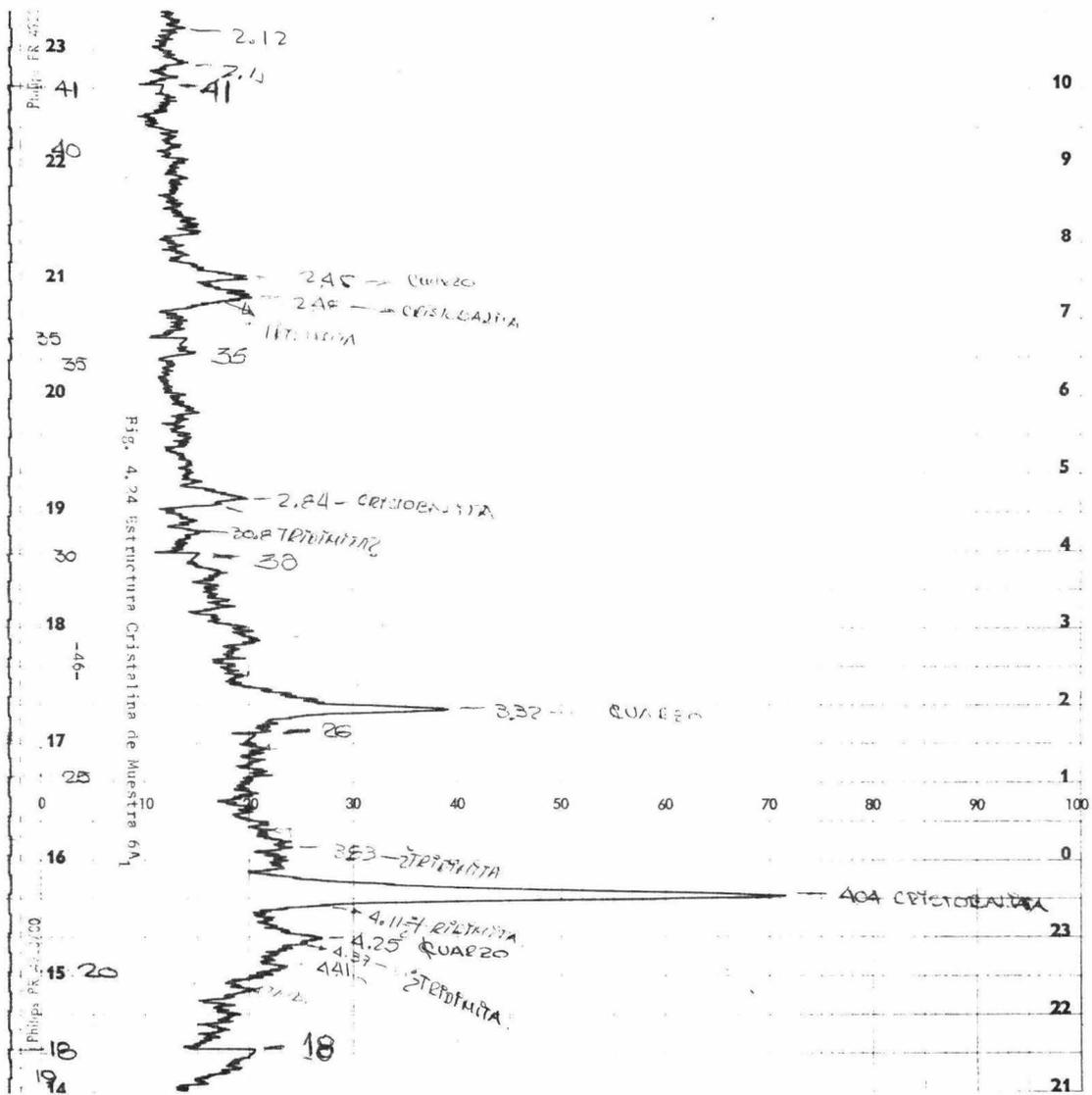
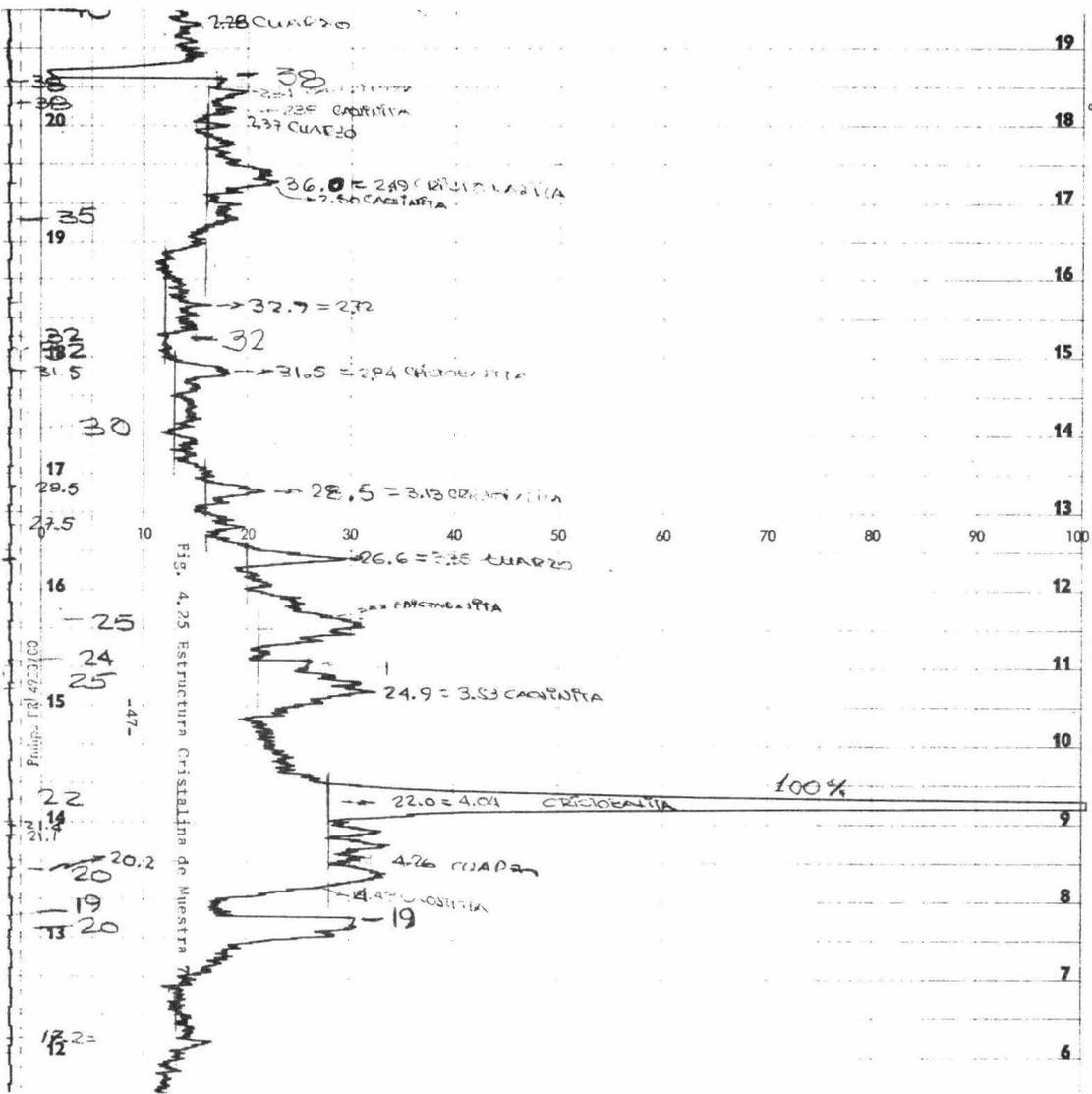


Fig. 4.24 Estructura Cristalina de Muestra 6A1



0.8732

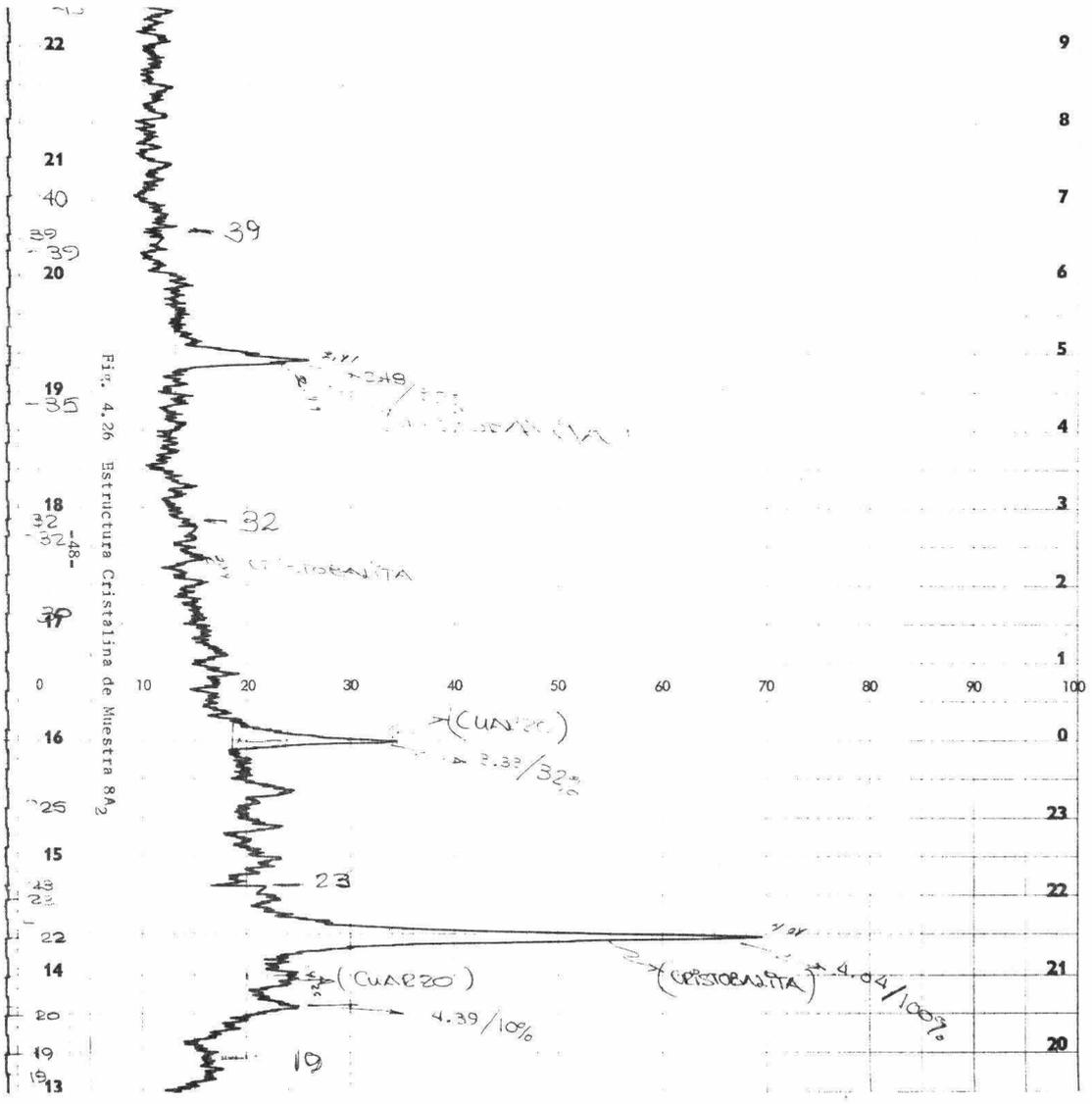


Fig. 4.26 Estructura Cristalina de Muestra 8A2

39

32

EPISISTENITA

(CUARZO)

4.33/32%

23

(CUARZO)

4.39/100%

(EPISISTENITA)

4.04/100%

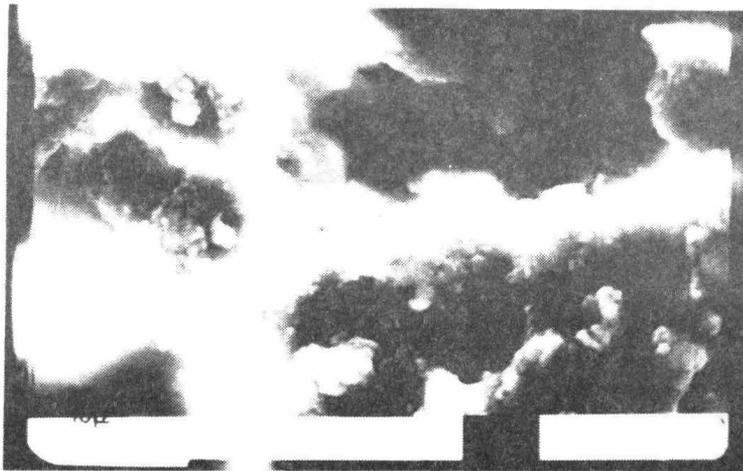
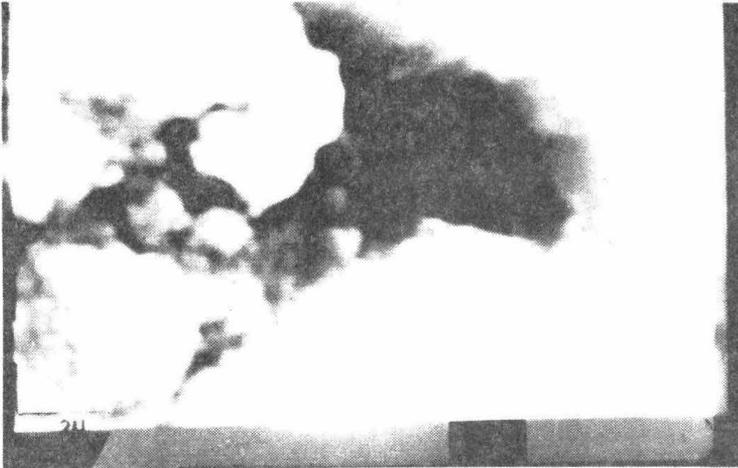


Fig. 1. 17. - con fotografias de Nuestra 4^a

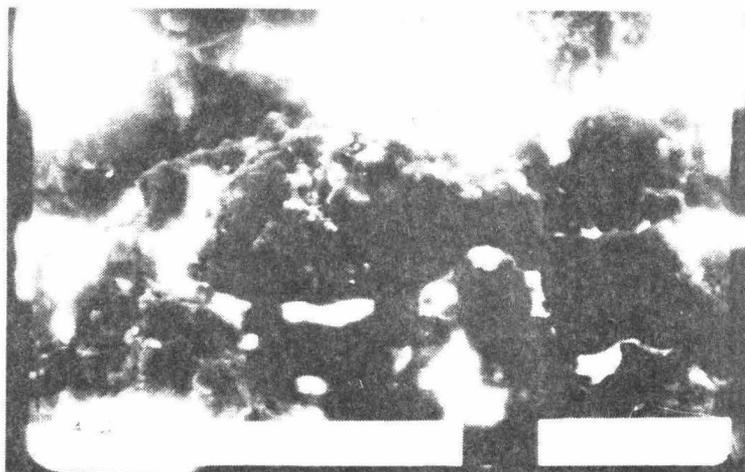


Fig. 1. 2a - larvoterrifas de muestra 5A₁

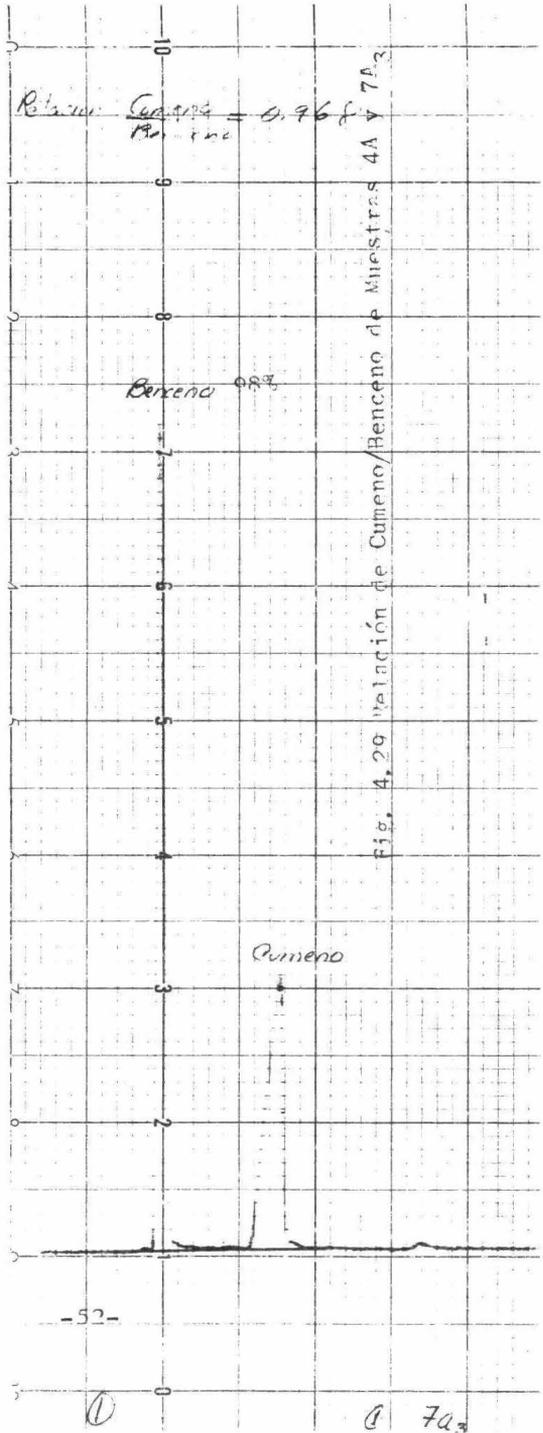
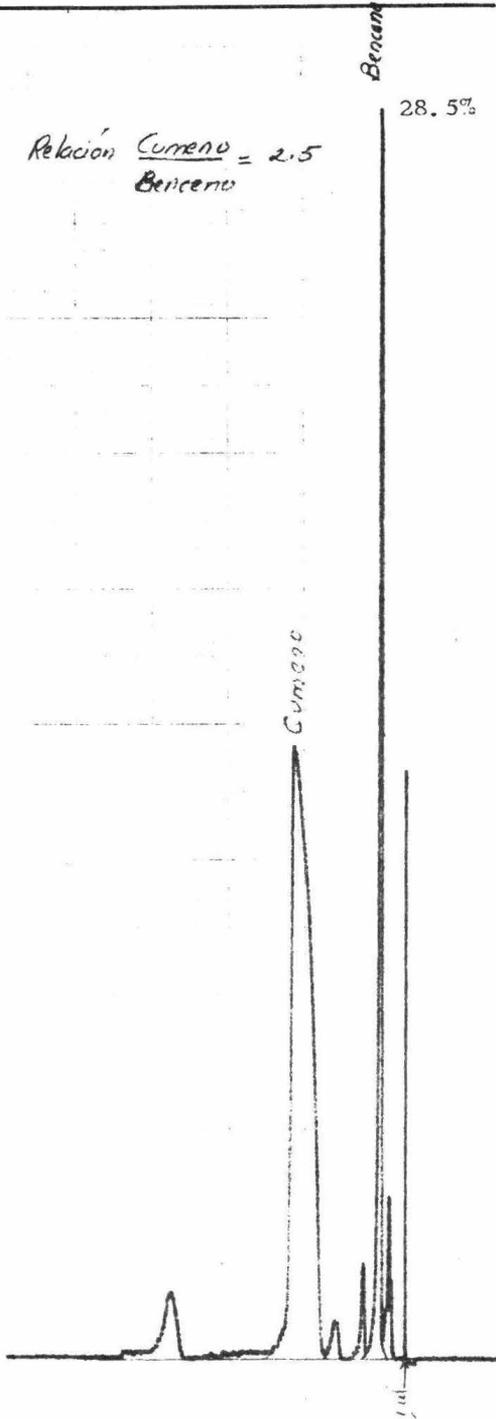
E. Actividad Química.

Las medidas experimentales se llevaron a cabo a -- presión de 585 mm de Hg, el flujo de alimentación del gas a-carreador (N_2) fue constante en todas las corridas, su valor de acuerdo con el rotámetro empleado cuya curva de calibración se muestra en el apéndice D.

Se utilizaron dos diferentes fracciones mol de cumeno en la alimentación, su valor fue calculado por un simple balance de materiales como se muestra en el apéndice D, la masa de catalizador y la temperatura de la cama catalítica permanecieron constantes y fueron respectivamente 5 gr y 450 °C. Las resistencias de transporte tanto externas como internas se consideraron despreciables.

El condensado fue analizado en un cromatógrafo de gases y los valores fueron reportados como relación en peso de benceno obtenido a cumeno no convertido. Los resultados para cada una de las corridas se muestran en las figuras 4.29

En este trabajo únicamente se hicieron corridas para dos muestras de catalizador, ya que no fue posible pastillar las demás muestras, por lo que quedan pendientes resultados de actividad para las demás muestras preparadas.



V. DISCUSION DE RESULTADOS

A. Area Superficial.

De acuerdo con los resultados que se muestran en la tabla 4.1 para las muestras I y II, aparentemente el área superficial disminuye a medida que se aumenta la concentración de ácido en el tratamiento químico, a una misma temperatura de tratamiento térmico.

Estos resultados corresponden al primer método el cual no menciona nada acerca de la temperatura de mezclado, y como el rango de temperatura de tratamiento térmico es muy grande, se pensó en otro método que tomara en cuenta estas dos variables para ver si era posible aumentar el área superficial.

En consecuencia, con el segundo método, las muestras 2A y 3A se trataron con menor concentración de ácido, a la misma temperatura de tratamiento térmico y variando la temperatura de mezclado, observandose una disminución en el área superficial al disminuir dicha temperatura. A continuación se redujo aún más la concentración de ácido, manteniendo las otras variables constantes, con lo cual se logró aumentar considerablemente el área superficial como sucedió con la muestra 4A.

Por lo tanto para las muestras $5A_1$, $5A_2$ y $5A_3$ se mantuvo la concentración constante y se varió la temperatura de tratamiento térmico para determinar el valor óptimo de dicha temperatura. En este caso, el área superficial disminuyó a medida que se aumentó la temperatura de calcinación, según se muestra en la figura 5.1 .

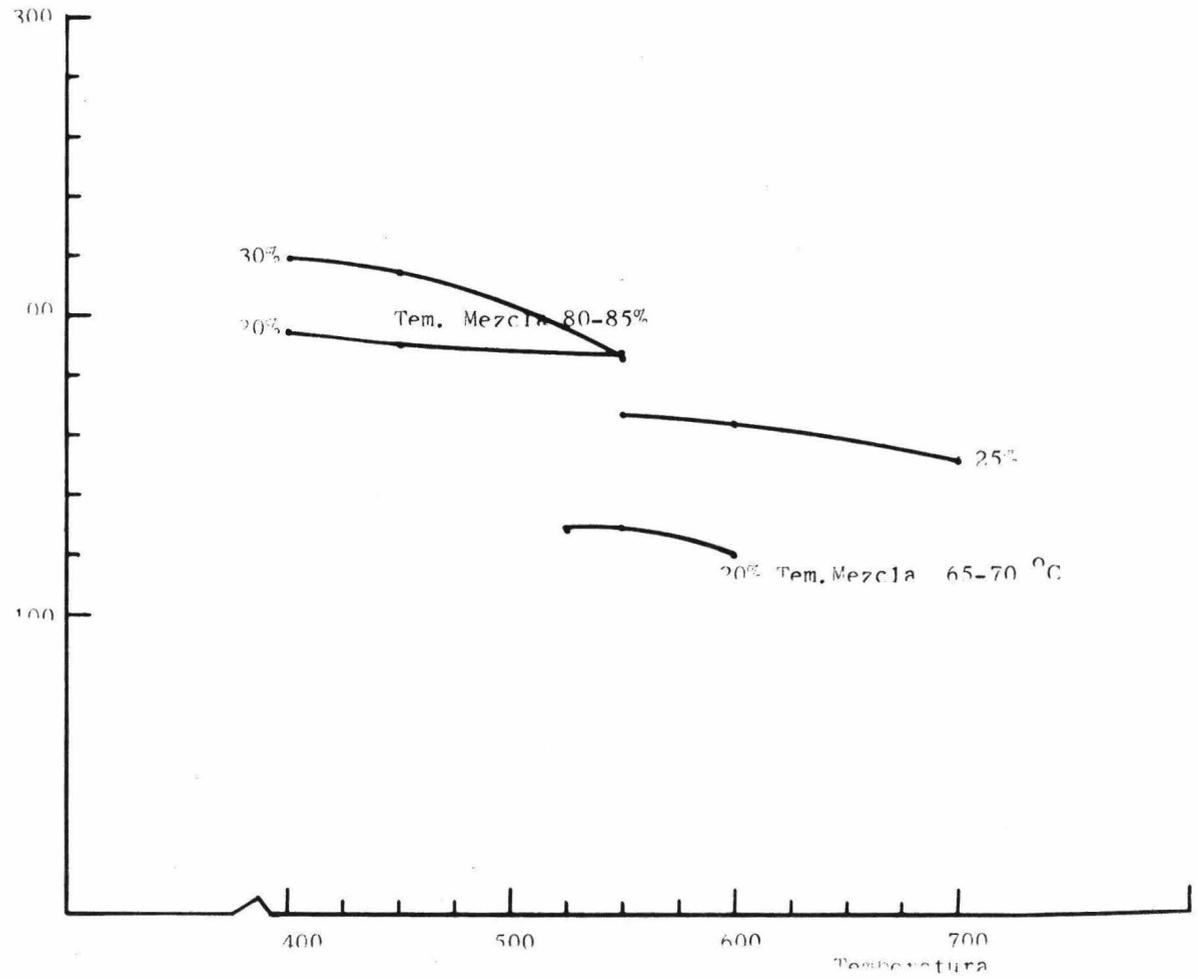


Figura 5.1 Area Superficial a distintas temperaturas de calcinación

Los resultados obtenidos hasta la muestra $5A_3$ daban lugar a pensar en incertidumbres, ya que usando las mismas condiciones de operación, no se obtuvo la misma área superficial como en la muestra 4A.

Por lo tanto, se pensó en varias posibilidades para optimizar las características del catalizador; aumentar la concentración de ácido o la temperatura de tratamiento térmico o bien ambas. Habiendo decidido este último, el resultado fue que conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico a una misma concentración de ácido, el área superficial disminuye para las muestras $6A_1$, $6A_2$, y $6A_3$, según puede observarse en la figura 5.1.

A continuación se pensó en disminuir ambas variables (Temperatura de calcinación y concentración de ácido), el resultado fue **que conforme** disminuye la temperatura de calcinación a una misma concentración de ácido, el área superficial aumenta este hecho puede constatarse en la figura 5.2 para las muestras $7A_1$, $7A_2$ y $7A_3$.

Aparentemente se podía suponer que las variables ya se habían controlado. Pero había que comprobar dicha suposición, para ello se mantuvieron las temperaturas de calcinación del caso anterior y se aumentó la concentración de ácido, resultando un aumento en el área superficial, conforme aumenta la concentración de ácido y disminuye la temperatura de calcinación, como sucedió en las muestras $8A_1$, $8A_2$ y $8A_3$, según puede observarse en la figura 5.2.

B. Densidad Real.

Para hacer un análisis de los resultados experimentales de densidad real, se tomaron en cuenta muestras repre-

sentativas em donde se utilizó una masa de catalizador aproximadamente semejante, con el objeto de averiguar si el volumen de los poros aumenta o disminuye al aumentar el área superficial.

En este caso se usaron los datos de las muestras - $5A_2$, $7A_3$, $8A_1$ y $8A_3$, que aparecen en la tabla 4.2 y se observa que conforme el área superficial aumenta, la densidad real del catalizador también aumenta, por lo tanto el volumen de los poros disminuye.

C. Rayos X .

Considerando las figuras mostradas en el capítulo anterior para rayos X, se puede decir que la estructura cristalina que se obtuvo para todas las muestras fue cristobalita.

En cada una de las figuras lo único que varía son los picos correspondientes a una distinta distancia interplanar, esto depende de la cantidad de agua que se elimina a -- la arcilla durante la calcinación, logrando con ello mejor distribución de los átomos dentro de la red cristalina.

D. Actividad Química.

En este trabajo únicamente se lograron probar dos muestras con respecto a su actividad para la desintegración de cumeno, $4A$ y $7A$, de las cuales, la segunda dió una mayor conversión, posiblemente debido a que el tratamiento térmico usado en este caso dió lugar a una mayor distribución de los centros activos, así como el hecho de que para la muestra $7A_1$ se trabajó en condiciones tales que no hubo evaporación de -- agua durante el tratamiento con H_2SO_4 , lo cual sí sucedió --

con la muestra 4A, hecho que posiblemente haya influido en las características de acidez de la superficie.

E. Microscopio electrónico de barrido.

Tomando en consideración las microfotografías mostradas en las figs. 4.27 y 4.28, se puede observar que la forma de las partículas es esférica y su tamaño promedio es aproximadamente de 5.48 μ . Así, como también se observa que los poros que es posible definir, en su mayoría son macroporos, la forma de los mismos no es posible precisarlas por este método.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A. Conclusiones.

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo anterior, fue necesario recurrir a un segundo método de preparación, con el cual si fue posible aumentar considerablemente el área superficial, por lo que se consideró, por el momento, el método adecuado para tratar arcillas naturales de composición química semejante. Además se pudo comprobar la suposición teórica hecha en el primer capítulo, de que a medida que se aumenta la concentración de ácido hasta un máximo de 30% en peso, es posible aumentar el área superficial, pero para lograr tal propósito, también es necesario fijar una temperatura de tratamiento térmico, por lo que también se puede concluir que a medida que se disminuye la temperatura de tratamiento térmico desde 700 hasta un mínimo de 400 °C, se obtiene un área superficial mayor.

El método consiste en mezclar partes proporcionales de arcilla natural y ácido sulfúrico al 30% en peso, en un reactor batch a 80 °C con agitación constante durante 6 horas, posteriormente se trata la mezcla térmicamente a 400-°C durante 6 horas.

Otra de las suposiciones hechas en el primer capítulo fue que mediante el tratamiento químico es posible remover átomos de aluminio de la red cristalina que se encuentran formando enlaces octaédricos, tal propósito se logró con la arcilla natural que en un principio tenía una estructura correspondiente a la caolinita y finalmente se obtuvo -

la cristobalita según revelan los análisis por rayos X. Además esto trae como consecuencia una disminución en el tamaño de poros, lo cual se pudo comprobar al hacer pruebas de densidad real, en las cuales a medida que aumenta el área superficial, el volumen de los poros disminuye.

Como no siempre resulta que las muestras de mejor área superficial son las que tienen mayor actividad química, fue necesario hacer pruebas de dicha característica para determinar la conversión de Cumeno a Benceno bajo ciertas condiciones de operación sin tomar en cuenta fenómenos de transferencia de masa y calor externos e internos a nivel reactor y a nivel partícula catalítica.

En este caso la conversión fue mayor para la muestra que tenía relativamente menor área superficial, pero cuyo tratamiento químico hacía suponer que tuviera mejores características de acidez superficial, dado que dicho tratamiento se llevó a cabo bajo condiciones perfectamente controladas y con una concentración constante de H_2SO_4 .

En resumen, a partir de los resultados obtenidos - podemos concluir lo siguiente :

1. Se logró un método de preparación de catalizadores sílice alúmina a partir de caolines mexicanos, que requiere utilizar ácido sulfúrico al 30% en agua para el tratamiento químico y una temperatura de calcinación de 400 °C.
2. El área superficial de la arcilla natural una vez preparada por el método arriba mencionado, sufrió un aumento considerable con respecto a la arcilla original. El valor -- del área superficial alcanzado fue de 220 m²/gr.

3. Por medio de rayos X se logró verificar el cambio sufrido por la arcilla natural en lo que respecta a la red cristalina de caolinita a cristobalita.
4. De acuerdo con las microfotografías tomadas en el M.E.B. se obtuvo un valor promedio de tamaño de partícula de - - 5.48 μ . Así como, la forma de la partícula que fue esférica.
5. Con los resultados de densidad real fue posible comprobar que a medida que aumenta el área superficial, disminuye el volumen de los poros, como consecuencia de un aumento en la porosidad.
6. Como resultado de las pruebas de actividad para desintegración de cumeno, se logró obtener conversiones hasta de un 98% a benceno.

B. Recomendaciones.

1. Para poder corroborar los resultados de actividad es necesario probar todas las muestras que se prepararon, y con ello verificar cual de ellas es la mejor para la reacción de desintegración.
2. Cabe mencionar que en este trabajo, no fue posible obtener isotermas de adsorción, con las cuales se logran resultados de forma, tamaño, y distribución de los poros; - tales resultados se podrían comparar con los obtenidos en

el M.E.B. por lo tanto es necesario efectuar tal determinación.

3. Es de suma importancia determinar la distribución de los centros ácidos en la superficie, por lo cual, es necesario hacer dichas determinaciones por alguno de los métodos conocidos.

APENDICE A.

Curva de calibración de rotámetro y velocidades de flujo de alimentación para N_2 .

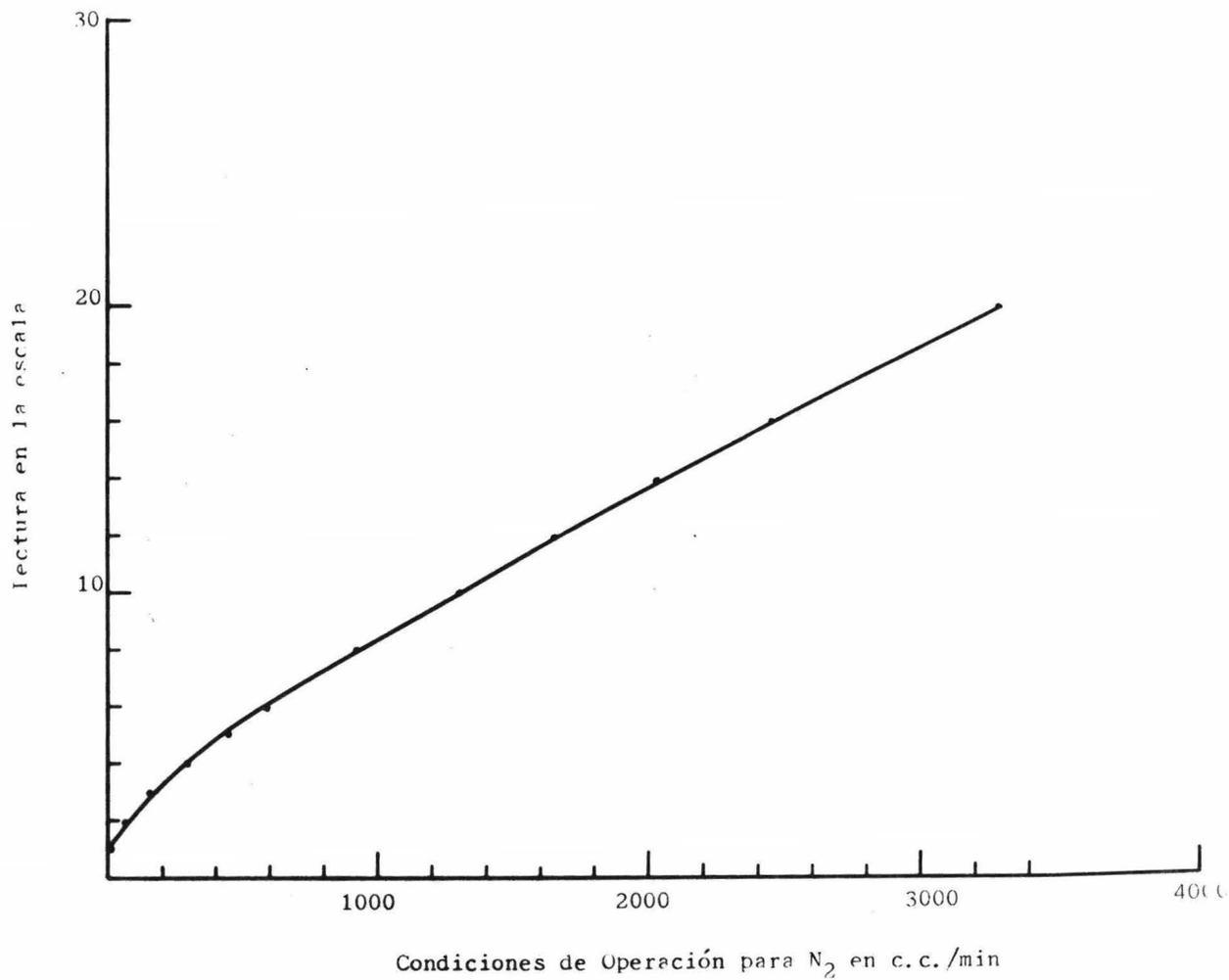


FIG. 1. A CURVA DE CALIBRACION DE ROTAMETRO A 1 AT Y 20 °C

APENDICE B.

Datos Calculados para obtener valores de área superficial.

TABLA 1.b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V* (P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra I</u>			
35.6450000000			
28.3800000000	16.0576081173	0.0596686871	0.4893103448
30.8750000000	18.1149158981	0.0628348955	0.5323275862
33.4300000001	19.1244239816	0.0711447499	0.5763793103
36.0400000000	21.2414592298	0.0772623829	0.6213793103
38.4300000001	23.3127098592	0.0842338789	0.6625862069
41.3799999999	25.9616873506	0.0959017542	0.7134482759

TABLA 2. b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V*(P₀-P)</u>	<u>P/P₀</u>
<u>Muestra II</u>			
15.0750000000			
11.0449999999	5.2085528373	0.0451613381	0.104310345
12.0250000000	5.5303249585	0.0472947241	0.2073275862
13.3300000000	5.8013981598	0.0514376980	0.2298275862
14.6749999999	5.8748855619	0.0576554183	0.2530172414
16.0400000000	6.3043145157	0.0606360654	0.2765517241
17.6100000000	6.6261932160	0.0657993203	0.3036206897

TABLA 3. b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V* (P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 2 A</u>			
24.2949999999			
18.4449999999	11.1176392640	0.0419435024	0.3180172414
20.7300000000	11.8952776381	0.0467590120	0.3574137931
22.6400000000	12.3946095316	0.0516572540	0.3903448276
24.2100000000	13.0352213557	0.0549652474	0.4174137931
26.0850000000	13.7458637691	0.0594598702	0.447413793
28.1150000000	14.3060621262	0.0657604416	0.4847413793

TABLA 4. b

PRESIONES	VOL. ADSORBIDO	P/V* (P0-P)	P/P0
<u>Muestra 3 A</u>			
21. 8450000000			
16. 7600000000	7. 7410070361	0. 0524998298	0. 2889655172
18. 4449999999	8. 0869156839	0. 0576626179	0. 3180172414
20. 4750000000	8. 6544973846	0. 0630465547	0. 3530172414
22. 5300000000	9. 1195868618	0. 0696505963	0. 3884482759
24. 0449999999	9. 7550640854	0. 0725923607	0. 4145689655
25. 9349999999	10. 3279511344	0. 0783142573	0. 4471551724

TABLA 5. b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V* (P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 4 A</u>			
20. 6500000000			
8. 6550000000	27. 2318844378	0. 0064408951	0. 1492241379
10. 0900000000	28. 2057718383	0. 0074666708	0. 1739655172
11. 1949999999	29. 4382335575	0. 0081249389	0. 1930172414
12. 5100000000	30. 5622839481	0. 0089981984	0. 2156896552
13. 9150000000	31. 9150331878	0. 0098900176	0. 2399137931
15. 3650000000	33. 0612827684	0. 0109005045	0. 2649137931

TABLA 6. b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V*(P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 5 A₁</u>			
20.9399999999			
12.5649999999	18.7369468595	0.0147595506	0.2166379310
14.0900000000	19.3525496271	0.0165809483	0.2429310345
15.7749999999	20.1666697632	0.0185253117	0.2719827586
17.3650000000	21.1115951542	0.0202420025	0.2993965517
19.0750000000	22.0184662140	0.0222560897	0.3288793103
20.4500000000	22.9574483708	0.0237224617	0.3525862069

TABLA 7. b

PRESIONES	VOL. ADSORBIDO	P/V*(P0-P)	P/P0
<u>Muestra 5 A₂</u>			
21.9399999999			
14.7650000000	14.2841517109	0.0239080158	0.2545689655
16.4500000000	14.9556293036	0.0264722090	0.2836206897
18.0050000000	15.7102585156	0.0286552428	0.3104310345
19.9349999999	16.4484246315	0.0318394896	0.3437068966
21.4299999999	17.4211910067	0.0336371637	0.3694827586
23.3199999999	18.1470410557	0.0370547285	0.4020689655

TABLA 8. b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V* (P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 5 A₃</u>			
22.8400000000			
14.7849999999	17.3163839706	0.0197573914	0.2549137931
16.5750000000	18.5016101893	0.0216262637	0.2857758621
18.3149999999	19.3119154840	0.0238976494	0.3157758621
19.9049999999	20.2032069613	0.0258627017	0.3431896552
21.7100000000	21.1986523060	0.0282204935	0.3743103448
23.3700000000	22.2447115708	0.0303374757	0.4029310345

TABLA 9. b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V* (P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 6 A₁</u>			
21.4650000000			
11.0600000001	23.1596362137	0.0101737324	0.1906896552
12.7450000000	24.4138364826	0.0115355217	0.2197413793
14.2900000000	25.5017698947	0.0128197956	0.2463793103
15.7400000000	26.3959879376	0.0141103347	0.2713793103
17.3400000000	27.6400552612	0.0154291788	0.2989655172
18.8400000000	28.5628051859	0.0168436946	0.3248275862

TABLA 10.b

PRESIONES	VOL. ADSORBIDO	P/V*(P0-P)	P/P0
<u>Muestra 6 A₂</u>			
21.9900000000			
12.6350000000	19.7059746775	0.0141337176	0.2178448276
14.4350000001	20.9813897513	0.0157922794	0.2488793103
16.1650000000	22.0946266486	0.0174883674	0.2787068966
17.7400000000	23.0231112534	0.0191388497	0.3058620690
19.4900000000	24.3503345414	0.0207842036	0.3360344828
21.0950000000	25.3228827521	0.0225725787	0.3637068966

TABLA 11.b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V* (P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 6 A₃</u>			
20.6750000000			
10.3350000001	22.9757827548	0.0094371437	0.1781896552
11.8350000001	23.9484217138	0.0107047992	0.2040517241
13.4500000001	25.2574267258	0.0119532355	0.2318965517
14.8700000000	26.6801550166	0.0129223995	0.2563793103
16.5700000001	28.0396887731	0.0142637719	0.2856896552
18.3250000001	29.0453318299	0.0159019618	0.3159482759

TABLA 12. b

PRESIONES	VOL. ADSORBIDO	P/V*(P0-P)	P/P0
<u>Muestra 7 A₁</u>			
23. 8050000001			
10. 4250000000	24. 0713468709	0. 0091032585	0. 1797413793
11. 8550000001	25. 0025158339	0. 0102752689	0. 2043965517
13. 3550000001	25. 8548740136	0. 0115698743	0. 2302586207
14. 9250000000	26. 8808965198	0. 0128897741	0. 2573275862
16. 4600000001	27. 7619490859	0. 0142729382	0. 2837931035
17. 9900000000	28. 7881022103	0. 0156188688	0. 3101724138

TABLA 13.b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V*(P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 7 A₂</u>			
22.6300000000			
11.3400000001	22.0523944781	0.0110207860	0.1955172414
12.7300000001	22.9476589594	0.0122540465	0.2194827586
14.0100000000	23.7699272510	0.0133985043	0.2415517241
15.5400000000	24.5007789067	0.0149379545	0.2679310345
16.9350000001	25.2315647781.	0.0163444078	0.2919827586
18.4800000001	25.6772490784	0.0182111150	0.3186206897

TABLA 14.b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V*(P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 7 A₃</u>			
21.015000000			
10.505000000	24.0700201221	0.0091890732	0.1811206897
11.885000000	25.2261781394	0.0102165794	0.2049137931
13.305000001	26.2423183055	0.0113436740	0.2293965517
14.970000001	27.1961972609	0.0127921125	0.2581034483
16.630000000	28.2191072209	0.0142450330	0.2867241379
18.035000000	29.3502162184	0.0153753505	0.3109482759

TABLA 15. b

PRESIONES	VOL. ADSORBIDO	P/V* (P0-P)	P/P0
<u>Muestra 8 A₁</u>			
21.8850000000			
8.8050000001	27.9942093404	0.0063935224	0.1518103448
10.0600000001	27.8875942982	0.0075246950	0.1734482759
11.2800000000	28.0654868366	0.0086026784	0.1944827586
12.6050000000	28.0208349181	0.0099095460	0.2173275862
13.8250000001	27.9965372670	0.0111785188	0.2383620690
15.0900000001	28.0649179170	0.0125304581	0.2601724138

-79-



QUÍMICA

TABLA 16. b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V* (p0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 8 A₂</u>			
21. 3650000000			
8. 4399999999	25. 2367189681	0. 0067480495	0. 1455172414
9. 6050000000	26. 3347758251	0. 0075364574	0. 1656034483
10. 7250000000	27. 2298121210	0. 0083314601	0. 1849137931
12. 8300000000	28. 7013034369	0. 0098963477	0. 2212068966
14. 0300000000	29. 7883035787	0. 0107116268	0. 2418965517
15. 4150000000	30. 4559132736	0. 0118854396	0. 2657758621

TABLA 17. b

<u>PRESIONES</u>	<u>VOL. ADSORBIDO</u>	<u>P/V* (P0-P)</u>	<u>P/P0</u>
<u>Muestra 8 A₃</u>			
24.7550000000			
14.0600000001	56.8429088760	0.0159152665	0.2424137931
15.3400000000	58.7005787304	0.0173191696	0.2644827586
17.2200000000	53.4109366474	0.0223522204	0.2968965517
18.6800000001	63.5250633496	0.0211438075	0.3220689655
20.4600000000	66.4648462848	0.0231837826	0.3527586207
21.9900000000	68.8001465416	0.0250944502	0.3791379310

APENDICE C.

Secuencia de Cálculo utilizada para obtener valores de densidad real.

$$(1) m_q = (m_p + m_d) - m_p$$

$$(2) V_q = m_q/d_q$$

$$(3) d_q = S \text{ grav. } (20^\circ\text{C}) \times \text{gr/c.c.}$$

$$(4) m_{q_1} = m_t - (m_c + m_p)$$

$$(5) V_{q_1} = m_{q_1}/d_q$$

$$(6) V_c = V_q - V_{q_1}$$

$$(7) d_c = m_c/V_c$$

APENDICE D.

Balance de materiales para obtener gase de alim---
mentación de cumeno.

1. Cálculo de gase de cumeno

$$(1) q_t^* = q_{n_2} + q_c$$

$$(2) q_{n_2} Y_{n_2} = q_t^* Y_{n_2}^*$$

$$(3) q_c = q_t^* Y_c$$

$$(4) Y_{n_2}^* + Y_c^* = 1$$

$$(5) Y_{n_2}^* = 1 - Y_c^* \quad (5) \text{ en } (2)$$

$$(6) q_{n_2} Y_{n_2} = q_t^* (1 - Y_c^*)$$

$$(7) q_t^* = \frac{q_{n_2} Y_{n_2}}{(1 - Y_c^*)} \quad (7) \text{ en } (1)$$

$$(8) \frac{q_{n_2} Y_{n_2}}{(1 - Y_c^*)} = q_{n_2} + q_c \quad \text{Si } Y_{n_2} = 1$$

$$(9) q_c = q_{n_2} \left(\frac{1}{1 - Y_c^*} - 1 \right)$$

2. Cálculo de fracción mol de cumeno.

$$(10) Y_c^* = \frac{P_c^0}{P_c}$$

como $P_c = P_t$

$$(11) Y_c^* = \frac{P_c^0}{P_t}$$

NOMENCLATURA

mp.	masa de picnómetro vacío (gr)
mp + mq.	masa de picnómetro con querosina (gr)
mq.	masa de querosina (gr)
Vq.	Volumen de querosina (c.c.)
dq.	densidad de querosina (gr/c.c.)
mt.	masa de picnómetro con querosina y catalizador (gr)
mc.	masa de catalizador (gr)
Vq ₁ .	Volumen desplazado de querosina (c.c.)
mq ₁ .	masa desplazada de querosina (gr)
de.	densidad real (gr)
q _t *	gasto de cumeno y nitrógeno (c.c./min)
qn ₂ .	gasto de nitrógeno a la entrada del saturador (c.c./min)
q _c .	gasto de cumeno (c.c./min)
Yn ₂ .	fracción mol de nitrógeno a la entrada
Yn ₂ *	fracción mol de nitrógeno a la salida del saturador
Yc*	fracción mol de cumeno a la salida del saturador
Pc	Presión parcial de cumeno (mm Hg)
Pr	Presión total (mm Hg)
P _C ^o	Presión de vapor de cumeno (mm Hg)

ABREVIATURAS.

- B.E.T. Brunauer, Emmett & Teller
M.E.B. Microscopio electrónico de barrido.
C.C. Centímetros cúbicos

BIBLIOGRAFIA

1. Emmett Paul H. Measurement of the surface area of solid -- catalysts. Chapter 2. Catalysis.
2. Fikry H. Khalil. Preparation of cracking catalyst from local clys. Seventh Arab. Petroleum Congress, March 1970.
3. Nicholson D.E. Catalyst activity in Cracking of pure hydrocarbons. I.E.Ch. June 1955, Vol. 47, No. 6.
4. Rodney V. Silankland. Advances in Catalysis Vol. V, 1954. Academic Press. New York.
5. William A. Stover and Warren. S. Briggs. Clay Craking catalyst. Patent U. S. 3, 123, 575, March 3, 1964, Appl, aug. 29, 1961; 4 p.p. (1964, Vol. 60, p15661 a).
6. Ordoñez González Carlos R. Estudio monográfico de la viabilidad del empleo del Caolín como catalizador tipo Sílice-alumina. Tesis I. Q. 1974. U.N.A.M.
7. Smith J. M. Chemical Engineering Kinetics 2nd. Edition. Mc. Graw Hill Book Company.
8. Charles I. Thomas, John Hickey, and Glen Stecker. Chemistry of Clay Cracking catalysts, I.E.CH. may 1950, vol. 42, 165.
9. Thomas E. Everhart and Thomas I. Hayes. the Scanning electron microscops.
10. Terán Flores Ramiro y Olmos García Felipe. Determinación de la estructura Porosa de Catalizadores a base de V_2O_5 . Tesis I.Q. 1973. U.N.A.M.
11. Lopez Munguía Agustín. Tesis I.Q. 1974. U.N.A.M.