



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

REUSO DE UNA BENTONITA EN LA PREPARACION  
DE  $\Sigma$ -CAPROLACTAMA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**HUGO GERARDO CANTON CAZARES**

ASESOR: DR. JOSE GUILLERMO PENIERES CARRILLO

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO,

2005

m. 340488



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de  
Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
P R E S E N T E

ATTN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 25 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Reuso de una Bentonita en la preparación de

g - Caprolactam.

que presenta el pasante: Hugo Gerardo Cantón Cázares

con número de cuenta: 3037294-7 para obtener el TÍTULO de:  
Ingeniero Químico.

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 16 de Marzo de 2001.

PRESIDENTE M. en C. René Miranda Ruvalcaba

VOCAL Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

SECRETARIO Dr. Guillermo Penieres Carrillo

PRIMER SUPLENTE Q. Celestino Silva Escalona

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Yolanda Marina Varra

## AGRADECIMIENTO

**A Dios:** por haberme dado la oportunidad en esta vida, rezo una humilde oración de fé y de infinitas bendiciones por los dones recibidos:

“ Señor eres mi luz y mi camino”.

“ Oh Jesús bondadosísimo ! Cuando nos sentimos sin ánimo y desfallecidos para cumplir fielmente con nuestras obligaciones como seguidores de tu doctrina santa, te suplicamos nos levantes y reanimes con tu gracia para seguir con nuestra cruz ”

“ Amorosísimo Redentor : Gracias por tu reino, tu gloria y tu poder, por el firmamento, la luz, la tierra, los frutos, la hierba verde, por el sol, la luna y las estrellas. Gracias por existir ”

**A la memoria de mi madre: Graciela,** por que entregaste tu vida entera por impulsarnos, alentarnos, y cuidarnos. Te agradezco muchísimo toda tu entrega, tu amor interminable por tus cuatro hijos, recuerdo tus palabras :

“ mi corazón esta formado por cuatro partes iguales, si alguna ves me faltara alguna, me moriré ” . Eres mi todo, nunca te olvidare “ mama ”.

Sufriendo se madura con la “Fe” que es la seguridad que Dios nos ofrece para continuar en los momentos de soledad, tristeza, dolor o desesperación ; La Fe es el alimento del Padre, la eterna esperanza de que todo se cumplirá en su momento.

**A mi padre,** por ser a pesar de su carácter un hombre ejemplar, digno de admiración y respeto, gracias por darnos la vida y todo tu amor.

**A mis hermanos:** Verónica, por tu gran disponibilidad para ayudarme en la redacción de este trabajo; a Lorena y Fernando, gracias a los tres por ser estar conmigo en las buenas y en las malas, gracias por la confianza y el amor que siempre me han tenido.

**Al Dr. José Guillermo Penieres Carrillo,** por creer en mi, por sus conocimientos transmitidos, por la paciencia para soportar mis fallas y por guiarme de una excelente manera hacia la culminación de este trabajo, gracias de corazón profesor.

**A todos mis sinodales,** por sus comentarios y conocimientos transmitidos en el desarrollo de esta tesis.

**A la Dra. Olivia García Mellado**, no solo por su manera de transmitir sus conocimientos sino también por su valiosa ayuda en el desarrollo experimental de este trabajo.

**Al Prof. José G. García Estrada**, por su amistad y sus conocimientos de catálisis.

**Al Lic. Carlos Vanegas y a la lic. Martha Beristáin de Vanegas**, por ser más que un jefe, por la gran confianza depositada en mi, y por ser una grán familia en todos los sentidos.

**A mis amigos:** Karla Alcántara Duarte, por el cariño, amor y ternura que siento por ti, Por que eres una bella mujer y tener una gran familia, ala cual respeto mucho. Gracias por tu trato y amistad.

Karla Vargas, José Augusto, Ana Teresa Escalante, José Luis Zamora, Augusto Bouregad, Alma Romero; Rubén y Rufina, así como a sus hijos, por su amistad y ayuda recibida en Toluca.

**A mis sobrinos:** Rodrigo, Paris, Apolo y a la pequeña Daniela.

**A Miguel Cantón Suárez**, por ser el mejor de mis tíos, que Díos te tenga en su reino.

**A mí queridísima Abuelita “Mary”:** Por ser la madre más santa que he tenido, que Dios Te bendiga enormemente por tenerte aún entre nosotros.

**A Guadalupe López Franco**, por los maravillosos detalles del pasado, por lo que fue el renacer de un tierno cariño, por la memoria de tu padre y por el gran amor y respeto que hay en tu corazón por Dios.

## ÍNDICE

## PÁGINA

1.- Introducción	1
2.-Objetivos	3
3.-Generalidades	4
3.1.-Catálisis homogénea	
3.2.-Catálisis heterogénea	
3.2.1.-Clasificación de catalizadores heterogéneos	6
3.3.-Método de aislamiento de Ostwald	
3.4.-Factores que afectan la rapidez de reacción	7
3.5.-Influencia de la temperatura en la rapidez de reacción	
3.6.-Componentes de los catalizadores	10
3.6.1.-Transportador	
3.6.2.-Soportes	
3.6.2.1.-Zeolitas	
3.7.-Preparación del catalizador	12
3.7.1.-Impregnación	
3.7.2.-Precipitación	
3.7.3.-Coprecipitación	
3.7.4.-Mezcla mecánica	
3.7.5.-Adsorción de vapor	
3.7.6.-Rociado	
3.8.-Arcilla bentonítica	13
3.8.1.-Antecedentes	
3.8.2.-Origen natural de las arcillas	
3.8.3.-Bentonita y motmorillonita	14
3.8.4.-Estructura química	
3.8.5.-Composición química y datos fisicoquímicos	16
3.8.6.-Caracterización de la arcilla empleada	17

3.9.-Eficiencia	19
3.10.-Regeneración	20
3.11.-Antecedentes de investigaciones con bentonita nacional	
3.12.-ε-Caprolactama	22
3.12.1.- Usos	
3.12.2.- Propiedades físicas	
3.13.-Resumen cronológico	24
4.-Parte experimental	26
4.1.-Metodología general	
4.2.- Procedimiento	27
5.-Resultados y Discusión	28
5.1.-Método "9TA"	
5.2.-Método "3TA"	
5.3.-Método "9T150"	
5.4.-Método "3T150"	
6.-Conclusiones	33
7.-Referencias	34

## **1.- INTRODUCCIÓN:**

El campo de la Catálisis Industrial es muy importante por sus progresos significativos esperados dentro del siglo XXI, algunas innovaciones ocurrirán de manera evolutiva, además de otros que resulten de la moderna tecnología o movimientos a la nueva curva del aprendizaje.

Durante los últimos 20 ó 30 años, la catálisis se ha convertido en una ciencia interdisciplinaria bien desarrollada, preparándose para cambios substanciales en la década de los 90 y más allá. La base de este cambio es el diseño molecular del catalizador para usarse en procesos avanzados de catálisis industrial.

La importancia de la catálisis puede ser vista en el mercado de los catalizadores, en donde en 1998 en el mundo entero este mercado era proyectado a más de \$ 6 billones de dólares (el mercado total en Estados Unidos de Norteamérica estimado era de \$ 2.1 billones de dólares o el 35 % del mercado mundial. <sup>[ 1 ]</sup> En el año de 1999 el mercado de los catalizadores en Estados Unidos de Norteamérica fue superior a \$ 3.7 billones de dólares y la producción mundial en el año fue superior a \$ 10.6 billones. El uso de los catalizadores para fuentes emisoras en el sector automotriz, el crecimiento anual fue de 13% en los últimos 5 años. El sector petrolero y químico crecieron 3.5% y 3.8%, respectivamente.

Según informes del Consejo de Investigación Nacional de los Estados Unidos de América, se discutió el significado que la ciencia catalítica aporta a la sociedad y recomendaron que la prioridad de la Nación fuera el estudio de:

La reactividad química, la catálisis química, la vida de los procesos químicos, la química del medio ambiente y el comportamiento de la química bajo condiciones extremas. Claramente, la disciplina de la Catálisis subraya las primeras cuatro de estas 5 recomendaciones. El informe Amundson <sup>[ 2 ]</sup> publica a la ciencia de superficies e interfacial, así como a la ingeniería entre las 8 áreas de investigación prioritarias con un fuerte énfasis en catálisis heterogénea.

Por otro lado, la industria química es fuertemente criticada por los problemas ecológicos que ésta crea, lo cual es ciertamente justificada, pero no deberíamos olvidar que en ausencia de esta industria, la situación ecológica en nuestro planeta, comparada con los niveles presentes de contaminación, serían peores.<sup>[3]</sup>



Con los avances futuros de la ciencia de la catálisis y la tecnología de la ingeniería química, se espera que los procesos se conviertan en más seguros, ecológicamente puros, se consuma menos energía y menos materia prima.

El uso de las técnicas catalíticas para purificación de gases contaminados y agua de todas las industrias (químicas y del transporte), puede mejorar la situación ecológica en nuestro país y en el ámbito mundial.<sup>[4]</sup>

Dentro de otros sistemas catalíticos empleados recientemente, se encuentran las zeolitas, las arcillas naturales y las artificiales.

El uso de las arcillas naturales para catalizar reacciones orgánicas, ha sido estudiado con mucho interés en los últimos años, por las ventajas que proporciona en diversas reacciones orgánicas.

Así, la arcilla bentonítica posee buenas características catalíticas, permitiendo la obtención de productos esperados en muchas reacciones químicas.

En el presente trabajo se informa del reuso del Tonsil Actisil FF (TAFF), en la preparación de la  $\epsilon$ -caprolactama, empleando como medio energía de luz infrarroja.

El método general consiste en hacer reaccionar durante 30 minutos (tiempo que proporciona la mayor cantidad de producto), ciclohexanona con clorhidrato de hidroxilamina en cantidades estequiométricas en presencia de una misma muestra de la bentonita como catalizador, bajo condiciones de reflujo.

En cada reacción se determinará el porcentaje de conversión logrado de la  $\epsilon$ -caprolactama, ya sea activando al catalizador o sin activarlo; asimismo, se lleva a cabo un análisis de cada evento efectuado para determinar las mejores condiciones de reacción realizadas.

## 2.-OBJETIVOS:

- a) Apreciar el poder catalítico de una muestra de bentonita al ser reutilizada repetidamente en la reacción de obtención de la  $\epsilon$ - caprolactama, a partir de clorhidrato de hidroxilamina y ciclohexanona, utilizando como fuente de energía irradiación infrarroja.
  
- b) Determinar las condiciones óptimas de reuso de una arcilla bentonítica para la generación de  $\epsilon$ -caprolactama, bajo la metodología empleada.
  
- c) Resaltar la importancia de reutilizar un catalizador de origen natural en reacciones de química orgánica, así como también notar la importancia económica que representa el usar la bentonita Mexicana.
  
- d) Estudiar y analizar las propiedades catalíticas de la arcilla al reusarse repetidas veces.

### 3 GENERALIDADES:

Como es sabido, un catalizador dentro de un proceso químico es el componente que incrementa la rapidez de reacción sin aparecer en los coeficientes estequiométricos de la misma. El catalizador suministra un mecanismo alternativo más rápido que el que tendría lugar en ausencia del mismo.

En general, hay dos clases de catalizadores: el catalizador homogéneo (está en la misma fase que la mezcla de reacción) y el catalizador heterogéneo (está en una fase distinta a la mezcla de reacción).

#### 3.1 CATÁLISIS HOMOGÉNEA:

Una reacción homogénea es aquella en que todas las sustancias que intervienen, incluyendo el catalizador, están en la misma fase. Casi todas estas transformaciones tienen lugar en fase gaseosa o fase líquida, siendo estas últimas las más numerosas y de mayor importancia industrial, hasta la fecha.

Dos tipos importantes de catálisis homogénea son la catálisis ácida y la catálisis básica. Muchas reacciones orgánicas implican una u otra (y a veces las dos). La catálisis ácida es la transferencia de un ion hidrógeno al sustrato. La catálisis básica implica la transferencia de un ion hidrógeno del sustrato a la base.<sup>[5]</sup>

La ecuación cinética para una reacción catalítica adopta con frecuencia la forma:

$$r = k_0 [A] \dots [L]^k + K_{CAT} [A]^{\alpha'} \dots [L]^k [Cat] \dots \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:  $k_0$  = la constante de rapidez en ausencia de catalizador  $[cat]=0$ ,  
 $K_{CAT}$  = Es la constante de rapidez para el mecanismo catalítico

El orden de una reacción con respecto a un componente es la potencia a la cual se eleva la concentración de dicho componente en la ecuación de rapidez. En general el orden con respecto al catalizador es 1, muchas reacciones en disolución están catalizadas por ácidos o bases o por ambas. Una reacción catalizada por  $H_3O^+$ , pero no por los ácidos de Brønsted, se denomina catalizada específicamente por el ion hidrógeno. Una reacción catalizada por cualquier ácido de Brønsted esta sometida a una catálisis ácida general.

Se establecen definiciones análogas para catálisis básica, puesto que el agua puede actuar como ácido o base de Brønsted, y cataliza reacciones tanto ácidas como básicas. La hidrólisis de ésteres es catalizada por  $H_3O^+$  y  $OH^-$  pero no por otros ácidos o bases.

### 3.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA:

La catálisis heterogénea depende normalmente de que se adsorba al menos un reactivo ( normalmente quimiadsorbido ) y se modifique de tal forma que reaccione más fácilmente. En las reacciones catalizadas por sólidos por lo general se considera un mecanismo de cinco etapas, como se muestra en la figura No.1, y son: a) difusión de los reactivos hasta la superficie del sólido. b) una posterior quimisorción, c) la reacción de las moléculas adsorbidas en la superficie, d) una desorción de los productos de la superficie. e) y su difusión hacia la fase fluida.<sup>[6]</sup>

En dicha figura, se presenta un esquema explicativo de una reacción catalítica típica empleando superficies sólidas.<sup>[7]</sup>

#### Esquema de una reacción catalítica :

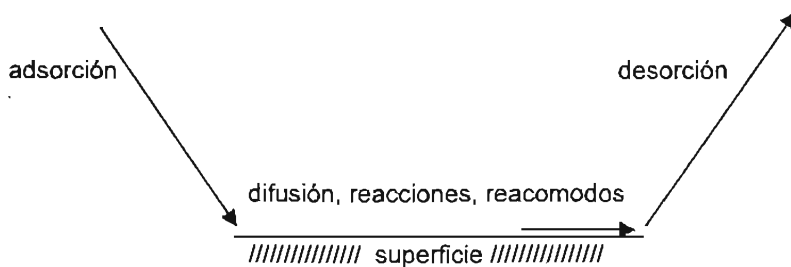


FIGURA No. 1

La mayoría de las reacciones químicas industriales tienen lugar en presencia de catalizadores sólidos. La mayor parte de los catalizadores heterogéneos son metales, óxidos metálicos ó ácidos.

Los catalizadores metálicos más usuales contienen Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag y Cu, entre otros.<sup>[8]</sup>

Para aumentar la superficie del catalizador, éste se distribuye a menudo en un soporte poroso o propagador. Dependiendo de la reacción, el soporte puede ser inerte o puede contribuir a la actividad catalítica.

La catálisis requiere constantes reacomodos que involucran reacciones repetidas sobre el mismo sitio superficial, diferente a la reacción estequiométrica, la cual puede ser contemplada en tener solo un reacomodo, mientras que una reacción catalítica puede tener al menos  $10^2$  a  $10^4$  de ellos.

En catálisis heterogénea se pueden distinguir a los catalizadores másicos, que presentan una actividad química intrínseca ( por ejemplo, las arcillas, el catalizador de Adams, la cromita de zinc, etc.) y los soportes, que se caracterizan por ser la base de la fase activa ( por ejemplo, platino /alúmina, paladio/carbón activado etc.)

Así, recientemente se han empleado gran variedad de materiales inorgánicos no contaminantes como soportes o catalizadores en reacciones químicas, tal como es el del Tonsil Actisil FF (TAFF) con sitios ácidos de Lewis y Brønsted-Löwry debido a los aluminosilicatos que componen su estructura.

Raramente un catalizador comercial consta de un solo componente, de aquí que los principales catalizadores constan de varios componentes y pueden ser agregados durante su manufactura (como es el transportador, el promotor y los inhibidores) o pueden ser introducidos al catalizador durante su uso (venenos y aceleradores).

### 3.2.1 CLASIFICACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS:

<u>TIPO DE FASE ACTIVA</u>	<u>PROCESO</u>	<u>EJEMPLOS</u>
Metales	Hidrogenación ,deshidrogenación, metanación, oxidación, combustión	Ni, Pd, Pt, Ag.
Óxidos metálicos semiconductores	Oxidación , deshidrogenación, deshidrociclación, polimerización	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
Sales metálicas	Hidrodeshidrosulfuración, oxicloração	SCO, NiS.
Óxidos Metálicos aislantes ácido-base	Isomerización, deshidratación, alquilación, Hidratación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bifuncionales	Reformación	Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 3.3 MÉTODO DE AISLAMIENTO DE OSTWALD:

Las expresiones de rapidez que se vuelven muy complicadas con frecuencia pueden simplificarse mediante el método de aislamiento, según el cual cuando un reactivo está en gran exceso su concentración no cambia casi nada en el transcurso de una reacción. Si la ley de rapidez es

$$r = k [A]^2 [B]$$

Si A está en exceso, [A] es virtualmente constante,  $[A]^2 \approx [A]_0^2$  y puede incorporarse a la constante de rapidez para dar un coeficiente  $k' = k [A]_0^2$ . La ley de rapidez se simplifica entonces a

$$r \approx k' [B]$$

Y se dice que la reacción tiene una ley de rapidez de pseudoprimer orden. Lo mismo sucede si uno de los reactivos se regenera (es decir, funciona como catalizador) de modo que su concentración es esencialmente constante<sup>[9]</sup>.

### 3.4 FACTORES QUE AFECTAN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN:

La rapidez de una reacción química depende de múltiples factores, entre los que destacan principalmente la temperatura, la presión, el disolvente, la concentración salina y la presencia de catalizadores o inhibidores.

El aumento en la temperatura eleva casi invariablemente la rapidez de una reacción química; sin embargo, existen casos en que el aumento de la temperatura ocasiona sólo un ligero aumento en la constante de rapidez de la reacción o, incluso, un descenso en la misma.

Por otro lado, la presión del sistema es muy importante en la rapidez de reacción; a mayores presiones, generalmente se obtendrá un aumento en la rapidez de reacción. Otros factores son el disolvente, debido a que este puede catalizar la reacción. La mayoría de las reacciones en disolución implican iones o moléculas polares, en donde las fuerzas electrostáticas entre los reactivos dependen de la constante dieléctrica del disolvente.

### 3.5 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN:

Las constantes de velocidad de reacción dependen sustancialmente de la temperatura. Una regla aproximada válida para muchas reacciones en disolución es que, cerca de la temperatura ambiente, la constante de velocidad de una reacción se duplica ó triplica por cada aumento de temperatura de 10°C

Arrhenius demostró que los datos de la constante de rapidez ( $k$ ) para algunas reacciones podían ajustarse a la expresión.

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

Donde  $A$  y  $Ea$  son constantes características de la reacción. Tomando logaritmo natural de dicha expresión, se tiene

$$\ln k = \ln A - Ea/RT$$

Si la ecuación de Arrhenius se cumple, una representación de  $\ln k$  en función de  $1/T$  ha de dar una línea recta de pendiente  $-Ea/R$  y ordenada al origen  $\ln A$

En la ecuación de Arrhenius,  $Ea$  es la llamada energía de activación de Arrhenius, cuyas unidades están dadas generalmente en kcal/mol o kJ/mol. Nótese que una energía de activación pequeña significa que la reacción es rápida y que una energía de activación alta significa reacción lenta. La energía de activación depende de la temperatura, pero los cambios son generalmente demasiado pequeños para ser detectadas a partir de los datos cinéticos disponibles experimentalmente, a menos que se haya estudiado un amplio rango de temperatura.

La definición general de energía de activación para cualquier proceso cinético, tanto si es o no es función de la temperatura, se presenta como

$$Ea = RT^2 d(\ln k) / dt$$

Si  $Ea$  es independiente de la temperatura, la integración nos da la ecuación de Arrhenius. Las energías de activación empíricas caen en el rango de 0 a 80 kcal/mol para la mayoría de las reacciones químicas elementales y tienden a ser más bajas para las reacciones bimoleculares que para las unimoleculares. Un límite superior sobre los valores de  $Ea$  viene establecido por el hecho de que reacciones con energías de activación muy grandes son demasiado lentas para ser observadas [7].

En la figura 3.5 se muestra esquemáticamente como un catalizador, por lo general, nos da una trayectoria de reacción alterna que tiene una energía de activación ( $E_a$ ) menor que la reacción no catalizada. La trayectoria de la nueva reacción disminuye su energía de activación, en la cantidad  $\Delta E_a$ .

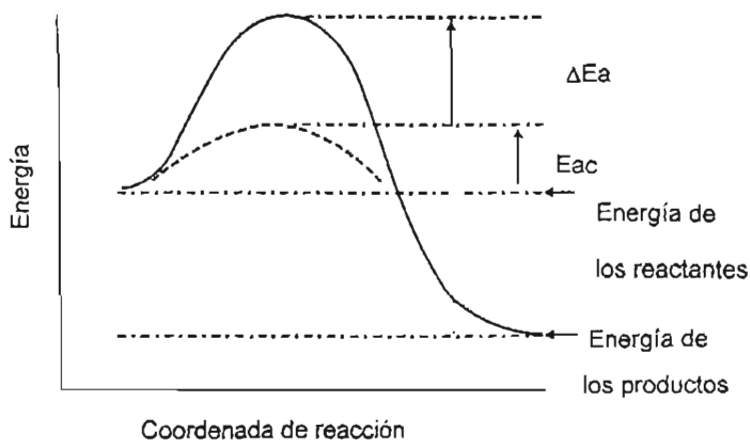


Figura 3.5.-Esquema en el que se muestra que un catalizador puede dar una nueva trayectoria de reacción en la cual las energías de activación disminuye en la misma cantidad ( $\Delta E_a$ ) y en ambos sentidos.

$E_a$  = Energía de activación de la reacción normal

$E_{ac}$  = Energía de activación catalizada



### 3.6.- COMPONENTES DE LOS CATALIZADORES :

La complejidad de los catalizadores se debe a que pueden estar formados por diversas sustancias, cada una de las cuales aporta especiales características al conjunto. En general, en la formulación de los catalizadores, pueden intervenir los diferentes componentes que se relacionan a continuación. [7]

**3.6.1.-TRANSPORTADOR:** Es el mayor componente del catalizador el cual sirve como base soporte o ligando para la actividad del componente. Este puede servir para reducir las pérdidas y proporcionar rigidez, además del incremento de las funciones mecánicas. Otros posibles efectos deseables de un transportador incluyen:

a) Dar una mayor superficie expuesta del agente activo y así aumentar la actividad catalítica en caso de que este agente por si mismo tenga poca área superficial, obteniendo una área superficial igual y activada con mucho menos material activo. Lo anterior es muy importante con agentes muy caros como el platino. Un ejemplo de este caso es molibdeno sobre alúmina. [10]

b) Incrementar la estabilidad del catalizador, manteniendo cristales finos del componente activo alejados para que ocurra la sinterización.

c) Favorable modificación de la actividad catalítica, evitando el envenenamiento, resistencia, incrementando la actividad del componente. En algunos casos la superficie del compuesto o complejo formado puede tener lugar entre el transportador y el material soportado dando un complejo, el cual tiene mejores propiedades catalíticas por unidad de área que el anterior. Ejemplos: el óxido de magnesio en alúmina, óxido de hierro en titanio.

d) Mejorar la actividad por el incremento de la actividad superficial. Esto es importante en muchos procesos catalíticos industriales en los cuales el catalizador es usado en granulados o en anillos.

El incremento de la actividad superficial, resultado del uso de un transportador, puede resultar en un decremento de la sensibilidad para envenenarse.

e) Catalizar uno de los pasos donde existe una acción dual mecánica.

f) Ayudar a disipar el calor y prevenir el sobrecalentamiento local, lo cual podría causar sinterizado, con resultados menores en la actividad superficial.

### 3.6.2 SOPORTES :

Los soportes son sustancias que sirven principalmente de armazón sobre el que se deposita el agente catalítico. Los soportes de los catalizadores fueron empleados originalmente para dispersar el material químicamente activo. Se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban simplemente a portar el catalizador. La mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización (sinterización) del catalizador y, por lo tanto, alargan su vida útil. Otra ventaja de los soportes es que su superficie sirve para depositar pequeños cúmulos del catalizador, ahorrando grandes cantidades del catalizador.

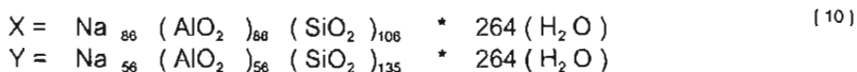
Suelen ser sustancias de resistencia mecánica adecuada, pero que en sí mismas no poseen ningún efecto catalítico, pero aportan al conjunto otras cualidades como:

- Alta porosidad, aumentando así la superficie efectiva al extenderse el agente activo en una capa delgada.
- Alta estabilidad, manteniendo las partículas catalíticas suficientemente separadas como para impedir su unión por cohesión y fusión por efecto de la presión y la temperatura ("sinterización").
- Reducción de la sensibilidad a los inhibidores por aumento de la superficie activa.
- Mejora de las propiedades del agente catalítico por interacción química.

Se suelen emplear como soporte de catalizadores a la alúmina, zeolitas, carbón entre otros.

#### 3.6.2.1.-ZEOLITAS:

Las zeolitas son los soportes más usados, su estructura principal puede ser X ó Y:



Cada tetraedro de  $\text{AlO}_4$  en virtud de su carga negativa requiere la presencia de un catión para establecer su neutralidad eléctrica. Mediante intercambio iónico es posible reemplazar parcialmente los iones de la zeolita por otros tipos de cationes con diferente radio iónico y carga. Por ejemplo, los iones de zeolita NaY pueden intercambiarse con  $\text{NH}_4^+$  de una solución acuosa de una sal de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

Dentro del acercamiento molecular, la formación de las estructuras de las zeolitas es considerado para ser el resultado de la interacción de algunas moléculas de ácidos y bases tales como silicatos, alúminas, hidróxido de sodio y agua. las cuales producen estructuras moleculares más complejas, que forman el esqueleto de las zeolitas. [8]

La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) también suele ser empleada como soporte, entre otros.

### 3.7.- PREPARACION DEL CATALIZADOR.- [11]

**3.7.1 IMPREGNACIÓN.-** Es el método más usado, comúnmente involucra mezclar una solución soluble del componente activo con el transportador, calentando la mezcla resultante para descomponer la sal y depositar el catalizador en la forma deseada en el exterior, en los poros del transportador y en las superficies internas. La solución puede ser una sal (como un nitrato) o una dispersión coloidal.

La cantidad de componente activo que puede ser introducida en la superficie interna de un transportador por una simple impregnación, puede ser calculada desde el volumen del poro y la concentración de la solución del catalizador si la adsorción selectiva es insignificante.

La principal desventaja de la impregnación es que normalmente la distribución del catalizador no es uniforme.

**3.7.2 PRECIPITACIÓN.-** Es una forma general y satisfactoria de adicionar actividad al componente a transportar, la cual elimina la migración del componente catalítico en el secado, involucra los siguientes pasos:

- 1.- Introducción del catalizador a transportar como una solución o una dispersión coloidal.
- 2.- Precipitación *in situ* por la adición de un agente que disminuye la solubilidad del agente activado.
- 3.- Quitar componentes indeseables, si es necesario
- 4.- Secado.

Por ejemplo, para la preparación de un catalizador sílica-alúmina, lo común es hacer una mezcla de sílica-gel primero, adicionar una sal soluble de aluminio, quitar las sales indeseables y secar.

**3.7.3 COPRECIPITACIÓN.-** Este proceso involucra precipitaciones simultáneas tanto del catalizador como del componente catalítico. Esto conlleva a varias reacciones entre ambos. Ocasionalmente, el transportador fuerte modifica las propiedades catalíticas del componente catalítico y es difícil saber si se formó una nueva especie química. Un ejemplo es el catalizador de sílica-alúmina como el formado para el proceso Houdry y el catalizador molibdeno-alúmina para hidroformilación.

**3.7.4 MEZCLA MECÁNICA.** Son mezclas en forma insoluble del componente catalítico y el transportador y usualmente en la presencia de agua. Uno o ambos pueden estar en un estado de hidratación, aunque con este procedimiento no se espera un alto grado de dispersión del componente catalítico al menos que ocurra una reacción. Ejemplo de esto son los cementos hidráulicos que son usados como material de transporte.

**3.7.5 ADSORCIÓN FASE VAPOR.-** Proceso raramente usado, involucra el calor de la mezcla del componente catalítico con el transportador en un recipiente cerrado a una temperatura a la cual el formado tiene una gran presión de vapor para ser absorbido sobre el transportador.

Rusell <sup>(19)</sup> usó este procedimiento para depositar molibdeno sobre alúmina.

**3.7.6 ROCIADO.-** En el caso de transportadores no porosos, es común aplicar el catalizador por rociado o espolvoreado sobre la solución del catalizador, mientras se gira una cama de material transportador.

### **3.8 ARCILLA BENTONITICA**

#### **3.8.1- ANTECEDENTES :**

La bentonita conocida comercialmente como Tonsil se clasifica como:

Un mineral, de la familia de los silicatos, de la subclase de los filosilicatos, del grupo de smectita o montmorillonita, de la especie de las montmorillonita y beidelita.

Son varias las definiciones que se dan al término de arcilla; sin embargo, desde el punto de vista técnico se define como cualquier sedimento natural terroso y de grano fino o depósito mineral que es plástico cuando se humedece, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras, y que se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados, entendiéndose por sedimento a aquellos minerales naturales que se han depositado en los lechos de lagos y mares por la acción de arrastre de los ríos. Por lo tanto, se puede interpretar como un material natural que tiene la composición de un aluminosilicato mezclado, por lo general, con una cantidad definida de arena y otros minerales.<sup>12)</sup>

### **3.8.2 ORIGEN NATURAL DE LAS ARCILLAS**

Desde el punto de vista geológico, la estructura interna de nuestro planeta está formada por capas que tienen más o menos una composición definida. La capa SIAL, situada entre los 40 y 100 kilómetros de profundidad, es rica en sílice y aluminio y es de tipo ácido. Más hacia el interior se halla la capa denominada SIMA, rica en hierro y magnesio y con algunas partes de sílice, aluminio y otros elementos de carácter básico; esta capa es más caliente y fluida que la SIAL. La capa SIMA es considerada como la parte directa de todas las formaciones minerales que afloraron a la superficie por medio de las erupciones de los volcanes de nuestro planeta en su etapa primigenia, mediante el enfriamiento y posterior cristalización de las corrientes de magma, como es el caso de los basaltos, que son rocas con carácter básico. En cambio, la afloración de material fundido proveniente de la capa SIAL, a través de las hendiduras y fallas, originó la formación de rocas ígneas de carácter ácido, como los granitos.

La acción de los vapores y de los gases calientes sobre las primeras rocas condujo a su alteración y a la consecuente formación de mezclas finas de minerales, las cuales permanecieron en forma de residuos o bien fueron transportadas y depositadas en los lechos de los ríos y en los fondos marinos. Por esto, es fácil entender que el 95% de la corteza terrestre está formada por silicatos.

Muchos miembros de la familia de las arcillas muestran fuertes propiedades catalíticas, especialmente después de ser sujetas a algunos cambios en su composición o estructura. Los centros catalíticos se encuentran, y están uniformemente distribuidos, en los espacios intercapa de estos aluminosilicatos bidimensionales.

### **3.8.3 BENTONITA Y MONTMORILLONITA**

La arcilla conocida con el nombre de bentonita se define actualmente como un aluminosilicato que contiene cuando menos el 50% de montmorillonita en su composición, encontrándose otros materiales arcillosos en menor proporción. Muchos son los informes que se han realizado acerca de la naturaleza, localización y características de la bentonita y la montmorillonita. A continuación se presenta un resumen acerca de la estructura de la montmorillonita, componente principal de la bentonita. Como se verá después, esta información es importante ya que las propuestas de mecanismo de reacción de los experimentos realizados en este trabajo, involucran directamente a la estructura de este mineral.

### 3.8.4 ESTRUCTURA QUÍMICA. [13]

La montmorillonita es un filossilicato constituido por capas laminares. Cada capa laminar está formada por la unión de dos unidades tetraédricas externas y una octaédrica interna (filossilicato de tipo 2:1, o también tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, "tot"), existiendo un espacio entre cada capa, el cual se denomina espacio intercapa (figura 1).

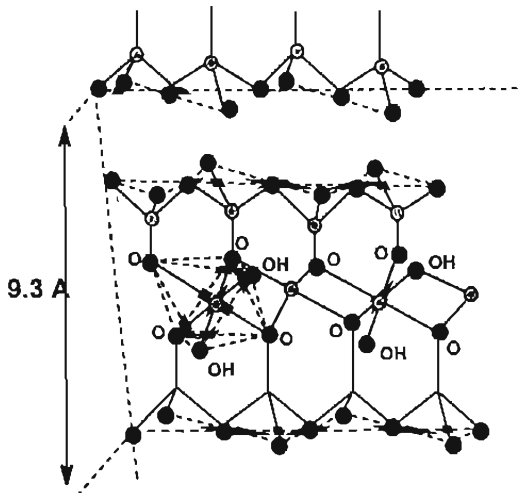


Figura 3.8.4 Estructura parcial de una montmorillonita

Cada unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , unidos por tres vértices a manera de formar anillos hexagonales.

La unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional pero en este caso de octaedros de  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$ . Ambas unidades presentan un átomo central. Las primeras tienen silicio y las segundas aluminio (figura 3.8.4). Es así como 9 capas de esta naturaleza forman un cristal de la arcilla.

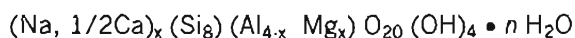
Así, en una unidad estructural, formada por 20 átomos de oxígeno y 4 grupos hidroxilo, existen 8 sitios tetraédricos y 6 octaédricos.

Para el caso de la bentonita, se ha probado que el silicio de las estructuras externas puede ser reemplazado por aluminio y raramente por hierro, y que también el aluminio de la unidad interna puede ser reemplazado por otros átomos, como hierro, magnesio o litio. A este proceso de cambio de los átomos originales

por otros de menor valencia se le conoce como Sustitución Isomórfica, lo que origina la formación de una carga negativa neta, la cual es compensada por iones calcio, sodio, potasio e hidronio, generalmente, y que se ubican preferentemente en los espacios intercapa. De esta manera, es entendible que estos iones puedan ser intercambiados si el mineral es expuesto a soluciones con otro tipo de cationes.

Este cambio de iones metálicos de la red cristalina por cationes de menor estado de oxidación se ha probado que es del orden de 8-100 miliequivalentes por 100 g de montmorillonita y que el lugar principal de sustitución isomórfica es la estructura octaédrica.

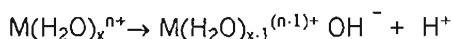
Por lo anterior, se considera que la fórmula estructural ideal de la arcilla corresponde a la siguiente:



### 3.8.5 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y DATOS FISICOQUÍMICOS.

La composición química de estos minerales se suele expresar en términos del contenido de los óxidos básicos: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub>, entre otros, además de H<sub>2</sub>O; sin embargo, una descripción más significativa es la fórmula estructural en la que se precisa el grado de sustitución catiónica de las capas.

Por otro lado, el estudio sistematizado sobre transformaciones químicas mediante el empleo de reactivos soportados o intercalados en sistemas inorgánicos insolubles ha permitido que la química preparativa contemple nuevas alternativas de síntesis. Esta modalidad de reacción se basa en cambios en fase heterogénea. Un factor importante en la catálisis con sólidos inorgánicos es la presencia de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en su superficie o interior poroso. Para el caso particular de las arcillas se ha explicado su actividad como catalizadores en reacciones en base a la acidez de Brønsted, otorgada por los iones H<sup>+</sup> ubicados en la zona de intercapas, o más comúnmente por la disociación del agua relacionada con los cationes metálicos intercambiables, según el equilibrio que se muestra en la siguiente ecuación:



en donde este equilibrio depende de la naturaleza del ion metálico. Se establece que a mayor radio de carga del ion, éste estará más hidratado y, por lo tanto, se tendrá un ácido más fuerte. Así, una arcilla con Al<sup>+3</sup> como ion intercambiable es más fuerte como ácido de Brønsted que una arcilla con Na<sup>+</sup>.

Por otro lado, se pueden encontrar sitios ácidos de Lewis en los cationes metálicos estructurales expuestos y capaces de aceptar electrones de un ligante,

aunque también los cationes metálicos intercambiables pueden funcionar como ácidos de Lewis. En este caso, las moléculas de agua son un factor que afecta la acidez de Lewis, ya que solvatan o están coordinadas con aceptores potenciales de electrones, de tal manera que si una arcilla puede actuar como ácido de Lewis para una molécula de agua, ésta puede ser removida para dejar esos sitios disponibles.

Una característica estructural de los aluminosilicatos es la existencia de grupos silanol ( $\text{SiO}_4$ ), algunos de los cuales son terminales. Con la deshidratación de una arcilla a temperaturas entre 200-400 °C, se llega a la formación de grupos siloxano ( $\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3$ ) y también de radicales sililoxi ( $\text{O}_3\text{Si-O}\cdot$ ) y de dímeros ( $\text{O}_3\text{Si-O-O-SiO}_3$ ). En ambos casos, el enlace silicio-oxígeno es excepcionalmente fuerte y los radicales sililoxi son especies oxidantes altamente reactivas. [9]

Las conversiones de sustratos involucra la participación de los átomos de la arcilla uniformemente distribuidos en los espacios interlaminares de ella, ya que se conoce que solamente cuando una misma muestra de arcilla ha sido usada en repetidas ocasiones y por un tiempo prolongado, entonces ésta se colapsa y sólo la superficie exterior es catalíticamente activa.

Así, con esta visión de la adsorción de sustratos y reactivos se propone que se induce una reducción en la dimensionalidad del espacio de la reacción, manifestándose la siguiente secuencia: adsorción de los reactivos→activación y reacción de los mismos→desorción de los productos.

### 3.8.6 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA EMPLEADA : [13]

La composición química de la arcilla bentonítica mexicana empleada en el presente trabajo (ActisilFF, nombre comercial) se determinó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, empleando un espectrómetro marca SIEMENS modelo SRS3000 con fuente de excitación de rodio, usando la técnica de prensado de la muestra y analizando la misma por comparación con 25 estándares internacionales de referencia. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 1.

El área superficial específica de esta arcilla es de 161.074  $\text{m}^2/\text{g}$ , presenta un volumen promedio de poro de 0.3235  $\text{cm}^3/\text{g}$  y un diámetro promedio de poro de 77.0873 Å, determinados mediante una isoterma de BET con nitrógeno; además, tiene una acidez total calculada por termodesorción de amoníaco de 12.107 micromoles/mg, así como un tamaño de partícula de 325 mallas.



Tabla 1. Composición química del TAFF obtenida mediante fluorescencia de R-X

Componente	%
SiO <sub>2</sub>	63.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.70
MgO	3.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.93
CaO	1.53
K <sub>2</sub> O	3.16
TiO <sub>2</sub>	0.59
MnO	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13
H <sub>2</sub> O	9.48

Además, mediante la misma técnica se logró detectar trazas de los metales que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Contenido en metales de la arcilla

Metal	ppm	Metal	ppm
V	282	Sr	447
Cr	74	Y	22
Co	11	Zr	159
Ni	25	Ba	422
Cu	20	Nb	9
Zn	79	As	3
Rb	130	Pb	8

### 3.9.- EFICIENCIA [14]

Los catalizadores pueden variar su eficiencia con el tiempo y con el uso. En general, la actividad disminuye a medida que se va utilizando el catalizador. Unas veces esta disminución es muy rápida, del orden de segundos, y otras es tan lenta que la regeneración o sustitución del catalizador sólo es necesaria después de emplearlo durante varios años.

La eficiencia es expresada por un factor representativo, útil para definir los efectos de la difusión por los poros del catalizador, y es la relación entre la rapidez verdadera de la reacción por unidad de masa del catalizador y la rapidez que se obtendría si la superficie interna total del mismo estuviera disponible para la reacción. [27]

$$-r_A = k\eta S_v F(C_{10}) \quad \dots \text{Ec. 2}$$

En donde:

$-r_A$  = Es la ecuación general de rapidez de reacción.

$F(C_{10})$  = Es la concentración del reactivo en la superficie externa del catalizador.

$S_v$  = Es el área del catalizador por unidad de volumen del Reactor (  $S_v = 214$  para la Montmorillonita ).

$K = 2k/r$  donde  $r$  es el radio promedio del poro.

$\eta$  = Es el factor de eficiencia para reacciones de orden simple.

$\eta$  Se basa en la resolución de un sistema de ecuaciones diferenciales que describen una reacción de fase fluida y catalizada con sólidos y con ayuda del modulo m.

$$\text{Donde :} \quad m = 1 [ k/d ( c_{10} )^{n-1} ]^{1/2} \quad \text{Ec.3}$$

$l$  = Es la longitud característica del poro

$n-1$  = Es el orden de la reacción.

$S$  = Es el área del catalizador

$V$  = Es el volumen del poro.

### 3.10.- REGENERACIÓN

Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariables frente al tiempo de utilización. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados venenos frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que han de transformarse.

En general, el fenómeno de envenenamiento es un problema de selectividad de adsorción, es decir, los llamados venenos se adsorben sobre el catalizador fuertemente y en forma preferencial impidiendo así que las moléculas de los reactivos tengan oportunidad de transformarse sobre los centros activos.

En otras ocasiones los venenos no solamente originan la eliminación de los centros catalíticamente activos, sino que actúan como nuevos centros, catalizando la reacción a productos indeseables

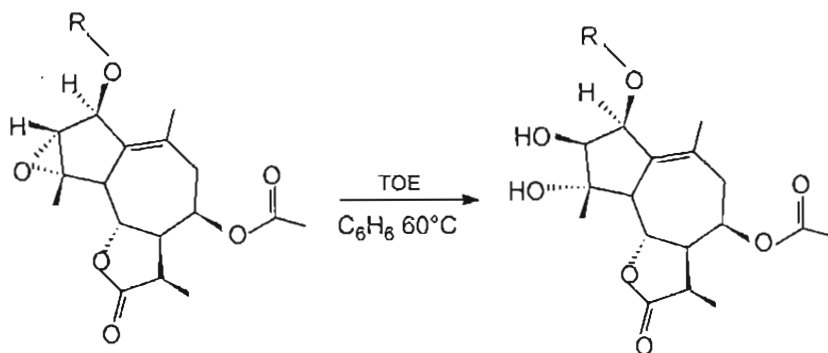
Cualquier sustancia que disminuye apreciablemente la rapidez de la reacción catalizada se clasifica como veneno. Los efectos del veneno se producen sobre todo por absorción en la superficie del catalizador.

Un factor importante es la desactivación de los catalizadores, que es la pérdida de la actividad de un catalizador con respecto al tiempo. Este proceso que puede ser rápido o muy lento, puede ser selectivo o no, reversible o irreversible. Cuando es reversible el catalizador puede reactivarse mediante una regeneración, en el caso contrario debe remplazarse.

En ciertas reacciones los productos, e incluso una de las sustancias reaccionantes pueden retardar el proceso al ser adsorbidos preferentemente y retenidos fuertemente en la superficie. <sup>[15][16]</sup>

### 3.11 - ANTECEDENTES DE INVESTIGACIONES CON BENTONITA NACIONAL

El primer trabajo realizado en nuestro país con una arcilla bentonítica Tonsil Optium Extra.(TOE) se refiere a la acción de la misma en epóxidos naturales, en donde se da la apertura del anillo para formar un diol, sin afectar químicamente otras partes de la estructura, con una estereoquímica y selectividad definidas del producto, como se muestra en el Esquema 1.



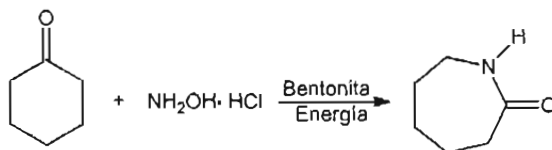
Esquema 1

Donde:  $R = \text{CH}_3\text{COCH}_3$  o  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

La arcilla bentonítica se ha empleado en múltiples reacciones entre las que se encuentran las siguientes: formación de compuestos carbonílicos con bentonita, oxidación de anilinas con carbonato de plata soportado en bentonita, reacción en marmita para la producción de difenilmetanos, sustitución electrofílica aromática asistida por bentonita, desoximación oxidativa con carbonato de plata soportado en la arcilla bentonítica, condensación de Knoevenagel usando bentonita y radiación infrarroja, reacción de sustitución electrofílica aromática de bencilderivados, entre otras.

Para fines del presente trabajo, dentro de estas investigaciones destaca, síntesis de la  $\epsilon$ -caprolactama usando diferentes fuentes de energía y bentonita como catalizador. [12]

El resultado del estudio comparativo para la síntesis  $\epsilon$ -Caprolactama a partir de la reacción entre Ciclohexanona y clorhidrato de hidroxilamina, (Esquema 2) usando infrarrojo, ultrasonido, microondas y energía térmica como fuentes de energía en presencia de la arcilla como catalizador, se observa que con bicarbonato de sodio el rendimiento de la  $\epsilon$ -caprolactama se ve favorecido en el caso del infrarrojo, mientras que para las otras fuentes de energía sus rendimientos son más bajos (Tabla 3).



Esquema 2

Tabla 3. Producción de  $\epsilon$ -caprolactama

Método	Base	(%)		
		Ciclohexanona	Oxima	$\epsilon$ -Caprolactama
Infrarrojo	Ninguna	24	0	76
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62	0	38
	NaHCO <sub>3</sub>	8	0	92
Microondas	Ninguna	94	1	5
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55	0	45
	NaHCO <sub>3</sub>	89	1	10
Térmica	Ninguna	59	0	41
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48	2	50
	NaHCO <sub>3</sub>	49	0	51
Ultrasonido	Ninguna	96	3	0
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55	42	3
	NaHCO <sub>3</sub>	43	53	3

### 3.12 $\epsilon$ - CAPROLACTAMA :

#### 3.12.1 USOS : [17]

La  $\epsilon$ - Caprolactama no tiene un uso directo, se transforma teniendo un proceso diferente para cada uso. Las principales aplicaciones del polímero de la  $\epsilon$ -Caprolactama son en la Industria Textil para la producción de fibras sintéticas (Nylon 6) sustituyendo al Nylon-66, El Nylon 6 posee ventajas como son: mejor recuperación elástica, afinidad tintorea, estabilidad térmica, además de tener un punto de flama menor al del Nylon 6-6 ( 69.3 °C), lo cual implica tener una menor cantidad de energía para la obtención de la polimerización .

Actualmente, se usa en la industria metal mecánica, en la industria hulera (hilado de llantas), en la industria del papel, así como en la industria refresquera para producir botellas de plástico, y en la industria siderúrgica.

En Estados Unidos de Norteamérica es elaborado por ALLIED-SIGNAL en 45%, INC. en 30 %, BASF 25 % y otras como DSM. En 1989 la producción era de casi 1.5 millones de toneladas anuales. [18]

Una gran parte de los procesos comerciales industriales para producir la  $\epsilon$ -Caprolactama se hace a partir de tolueno o benceno, cada uno de los cuales se obtienen en refinerías benceno-tolueno-xileno (BTX) . A niveles industriales existen tres métodos principales para la producción de la  $\epsilon$  - caprolactama: proceso DSM ( único método utilizado en México ) , proceso SNIA –VISCOSA, y el proceso Toray.

### 3.12.2 PROPIEDADES FÍSICAS: [17] [19]

La  $\epsilon$ -caprolactama tiene un peso molecular es de 113.16, es higroscópico, sólido blanco y cristalino a temperatura ambiente, con un olor característico. Es muy soluble en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos. Su punto de fusión es 69.3°C, su densidad es de 1.02 g/cm<sup>3</sup> , su punto de ebullición es 226°C, y 180°C a 1atm.,su presión de vapor a 270°C es de 100.6 Kpa., su viscosidad es de 12.3 Cp( kg/m.s)a 70°C , su punto de inflamación es 140°C y su punto de flash es de 125°C.

#### Índice de refracción :

a 40°C	1.4935
a 31°C	1.4965

#### Calor específico: (cal/g°C)

sólido

a 25°C	0.329
a 28.5°C	0.320
a 35°C	0.339

líquido

a 70°C	0.505
a 80°C	0.542
a 110°C	0.576

### 3.13 RESUMEN CRONOLÓGICO DE LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA

A continuación se presenta un breve resumen acerca de algunos de los principales acontecimientos sobre la catálisis heterogénea y algunos sucesos relacionados.

- 1796 **Von Marum** estudió la deshidrogenación del alcohol étílico usando metales
- 1817 **H.Davy** estudió la oxidación del metano en polvo de platino.
- 1824 **W . Henry** estudió las oxidaciones catalizadas por la absorción del platino.
- 1825 **Michael Faraday** estudió la ignición del hidrógeno en aire sobre la superficie del platino.
- 1831 **Philips** obtuvo una patente de la oxidación del SO<sub>2</sub> catalizado sobre platino.
- 1836 **Berzelius** formuló la definición de catálisis.
- 1869 **Von Hoffmann** desarrolló la plata (Ag) como un catalizador para la oxidación del metanol ( CH<sub>3</sub> OH ).
- 1875 **Squire and Messel** desarrollaron la oxidación industrial del óxido de azufre (SO<sub>2</sub>) catalizada con plata.
- 1901 **Ostwald** descubrió que la reacción de formación del Oxido de Nitrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno se puede catalizar con Plata.
- 1902  $2\text{H}_3 + 5/2 \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + 3 \text{H}_2 \text{O}$ .
- 1902 Hidrogenación de alcanos catalizados con níquel estudiada por **Sabatier, Sanderens**.
- 1909 **Mittach** desarrolló la catálisis industrial del amoniaco.
- 1912 **Paul Sabatier** recibió el Premio Nobel en química por el Desarrollo de la hidrogenación de compuestos orgánicos catalizados con pequeñas partículas .
- 1915 **Langmuir** formuló una teoría de la adsorción, basada en la idea de que la unión del gas a la superficie es causada por la fuerza de valencia insaturadas en la superficie.

- 1953 **Julio Natta** continuó el estudio iniciado por **Karl Ziegler** sobre catalizadores metal-orgánicos para polimerizar alcanos.
- 1982 **Kelly y Goodman** miden el grado de una reacción catalizada por un cristal . [20]



## 4.- PARTE EXPERIMENTAL

### MATERIAL Y REACTIVOS :

- Clorhidrato de hidroxilamina
- Ciclohexanona
- Arcilla bentonítica
- Lámpara de infrarrojo
- Matraz de bola de 100 ml
- Refrigerante
- Reostato

### EQUIPO :

Para las reacciones realizadas se utilizó una estufa de temperatura constante marca MAPSA modelo HDP-334.

Los porcentajes de conversión se determinaron mediante un cromatógrafo de gases marca: Hewlett Packard 5890, con una columna capilar de metilfenilsilicón al 5% de 25 m de longitud, empaque de 1.05 micras y 0.32 mm de ancho, acoplado a un integrador Hewlett Packard 3392 A y detector de ionización flama. Temperatura del detector = 280° C , temperatura del inyector = 280° C , temperatura inicial 180° C , temperatura final = 280° C .

### 4.1 METODOLOGÍA GENERAL:

Para obtener la  $\epsilon$ -caprolactama se pone a reaccionar la hidroxilamina con ciclohexanona y con la bentonita como catalizador, en un medio de energía pero se debió encontrar la cantidad que se requiere para producir la  $\epsilon$ -caprolactama. para esto fue necesario realizar una serie de pruebas variando la cantidad de bentonita.

Cada prueba se corrió desde los 15 min hasta los 35 minutos de reacción, obteniendo que el tiempo óptimo que produce el mayor rendimiento (30 minutos). por lo cual se corrieron todas las reacciones químicas en este tiempo.

TIEMPO ( min ) :	15	18	20	25	30	35
CONVERSIÓN %	75	80	65	72	95	72

## 4.2 PROCEDIMIENTO:

### MÉTODO 9TA:

En un matraz de bola de 100 ml se colocaron 0.2 mmol. de ciclohexanona con 0.1 mmol. clorhidrato de hidroxilamina más 9 g de bentonita y se pusieron a reaccionar en un sistema de reflujo de agua y como fuente de energía luz infrarroja

Se extrajo la  $\epsilon$ - caprolactama y se concentró con un rotavapor , y se guardó el concentrado en un frasco vial para ser finalmente leído en un aparato de cromatografía. La arcilla fue recuperada por medio de un sistema de filtración normal. Finalmente, la arcilla se seca a temperatura ambiente. Esta reacción se repitió 10 veces usando la misma muestra de la arcilla obteniendo con cada una de las reacciones una muestra del monómero (  $\epsilon$ -caprolactama ) para determinar su porcentaje de conversión.

### MÉTODO 3TA:

En el matraz de bola de 100 ml. se colocan 0.2 mmol de ciclohexanona con 0.1mmol clorhidrato de hidroxilamina más 3 g de bentonita y se hicieron reaccionar en el sistema de recirculación teniendo como fuente de energía luz infrarroja. El procedimiento de extracción y purificación es igual al del método 9TA, en donde también la arcilla fue secada a temperatura ambiente.

### MÉTODO 9T150:

En un matraz de bola de 100 ml se colocaron 0.2 mmol. de ciclohexanona con 0.1 mmol clorhidrato de hidroxilamina más 9 g de bentonita y se hicieron reaccionar en el sistema de recirculación de agua teniendo como fuente de energía la luz infrarroja.

De la misma forma en que se realizó el método "9TA" , pero ahora se procedió a activar la arcilla bentonítica , secándola en una estufa a 150 °C , durante 8 horas .

### MÉTODO 3T150:

En un matraz de bola de 100 ml. se colocaron 0.2 mmol de ciclohexanona con 0.1 mmol clorhidrato de hidroxilamina más 3 g de bentonita y se hicieron reaccionar en el sistema de recirculación teniendo como fuente de energía luz infrarroja.

El procedimiento de extracción y purificación es igual al del método "3TA", pero la bentonita fue secada en una estufa a 150°C, durante 8 horas.

<sup>1</sup> Se nombró el método 9TA indicando el uso de 9g de la arcilla y secado a temperatura ambiente después de su uso.

De manera análoga, los otros métodos indican la cantidad de arcilla usada en él y la forma de secado de la arcilla.

## 5-RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados obtenidos fueron:

### 5.1 MÉTODO “ 9TA ”

Usando 9 g de bentonita, secada a temperatura ambiente:

Número de reacción	% de Conversión
1	95.64
2	77.95
3	73.95
4	82.45
5	84.37
6	96.11
7	78.26
8	71.18
9	68.12
10	66.48

### 5.2 MÉTODO “ 3TA ”

Usando 3 g de bentonita, secada a temperatura ambiente:

Número de reacción	% de Conversión
1	100
2	99.5
3	85.4
4	81.4
5	95.5
6	84.02
7	85.20
8	73.57
9	63.23
10	61.90

### 5.3 MÉTODO “ 9T150 ”

Usando 9 g de bentonita, activada a 150°C:

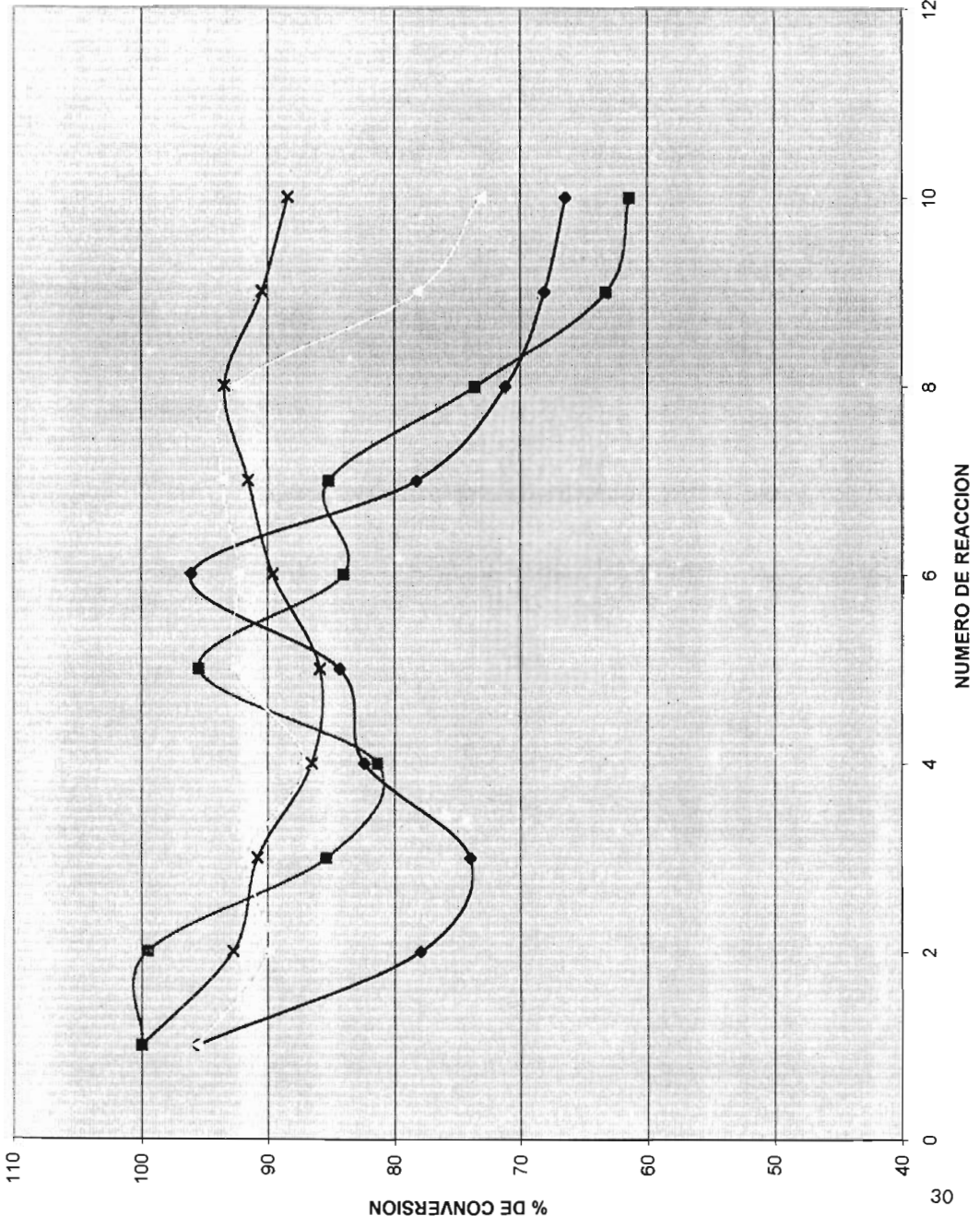
Número de reacción	% de Conversión
1	95.64
2	89.94
3	91.62
4	87.10
5	92.64
6	92.34
7	93.69
8	92.61
9	78.17
10	73.13

### 5.4 MÉTODO “ 3 T 150 ”

Usando 3 g de bentonita, activada a 150°C:

Número de reacción	% de Conversión
1	100
2	92.79
3	90.85
4	86.55
5	85.92
6	89.62
7	91.61
8	93.50
9	90.47
10	88.43

PORCENTAJE DE CONVERSION



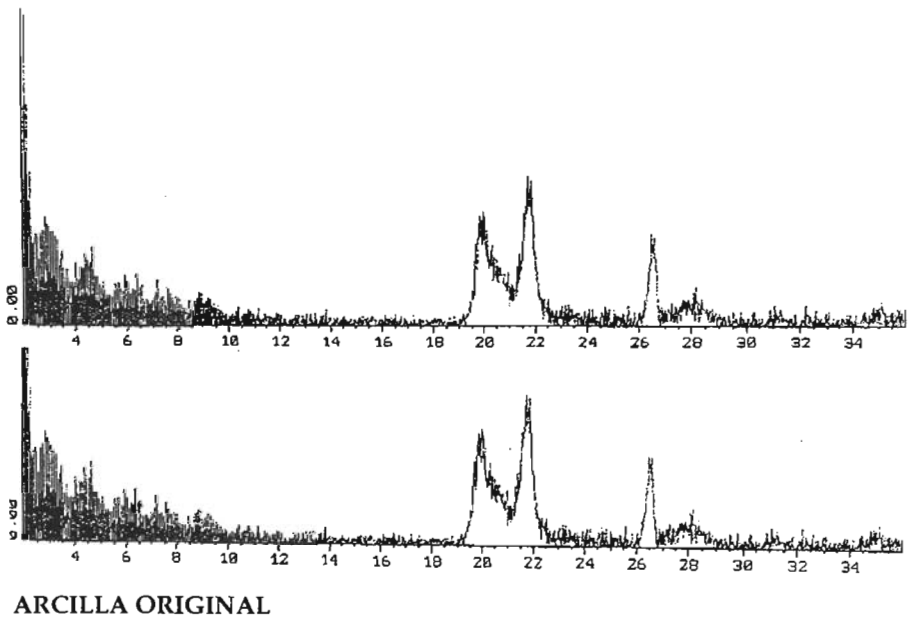
- ◆— METODO "9TA"
- METODO "3TA"
- METODO "9T150"
- ×— METODO "3T150"

% DE CONVERSION

NUMERO DE REACCION

## DIFRACTOGRAMA DE ARCILLA : RAYOS X EN POLVO

DÉCIMA REACCION DEL MÉTODO "3TA "



20

Figura 2. Difractograma de rayos X en polvo.  
(Intensidad vs. Angulo de incidencia)

En la parte superior de esta figura, se observa el difractograma de la arcilla de la décima reacción del método "3TA", mientras que en la parte inferior se muestra el difractograma de la arcilla original.

<sup>2</sup> El Difractograma de rayos X, fue obtenido en un difractometro de rayos X, marca: SIEMENS, modelo : KRISTALOFLEX 5000 , con radiación proveniente de Cu-K<sub>α</sub>

## 5.5 DISCUSIÓN :

Después del análisis de cada uno de los cuatro métodos anteriores, se puede observar un alto grado de conversión en todos los casos, siendo estos mayores al 80% en general.

A continuación se hará un breve análisis de cada uno de los métodos usados:

En el primero ( método 9TA ), Se puede apreciar una alta conversión casi del 100% en las primeras 3 reacciones, notándose una muy lenta disminución en las 5 siguientes reacciones, lo que en términos generales nos indica que el catalizador favorece esta reacción bajo estas condiciones ( 9 g de arcilla y secado a temperatura ambiente).

En el segundo ( método 3TA ), Se notó una disminución de la conversión inicial comparado con el método A , pero a diferencia de que la disminución de la conversión es casi constante, para las reacciones posteriores. La disminución de la conversión es decreciente y de manera desproporcionada.

En el tercer caso ( método 9T150 ), notamos una conversión inicial superior al 94% durante las primeras tres reacciones, las siguientes reacciones son muy buenas considerando que su disminución es constante e inferior a 1.5% entre cada una de ellas. Tomando la arcilla bentonítica de la 10ª reacción de este método, se observa que dicha arcilla está en óptimas condiciones para seguirse trabajando en la obtención de producto de reacción, por lo cual este método es hasta el momento el mejor.

En el cuarto caso ( método 3T150), se determinó el más alto grado de conversión posible (99.8%), sin embargo existe una inconsistencia que nos hace pensar que la arcilla pierde su poder catalítico parcialmente o surge la formación de un veneno. En las siguientes reacciones vuelve a aumentar el porcentaje de conversión, con lo cual podemos concluir que el veneno fue eliminado por las condiciones de reacción.

En general podemos apreciar que el porcentaje de conversión obtenido, varía de manera diferente en cada método debido a varios factores, entre los que se proponen sean la formación de veneno, la producción de sustancias ajenas a la reacción esperada, o las condiciones de reacción.

Estas variaciones se pueden considerar como normales ya que al ser reusado el catalizador sus propiedades van disminuyendo poco a poco según las condiciones de reacción . Apreciamos que los porcentajes de conversión no dependen de la cantidad de catalizador empleada sino de los factores antes mencionados.

Comparando los cuatro métodos observamos el siguiente comportamiento: Podemos apreciar que los métodos "3TA" y "9TA" (métodos no activado) tienen un comportamiento similar y llegan a su máximo porcentaje de conversión después de 5 ó 6 reacciones y después decrece en forma irregular. Mientras que los métodos "3T150" y "9T150" tienen en promedio los más altos porcentajes de conversión, de donde afirmamos que la activación de la bentonita entre uso y uso, es un factor que favorece el porcentaje de conversión.

Por lo tanto podemos comprobar que el mejor método es el "9T150", esto es usando 9 g de arcilla bentonítica y activándola entre reacción y reacción, debido a los altos y constantes porcentajes de conversión que se obtienen por este método, por lo cual se podría recomendar ampliamente en la formación de la  $\epsilon$ -caprolactama a nivel industrial.



## 6.-CONCLUSIONES:

- Se determinó la eficiencia de la arcilla bentonítica de origen nacional como catalizador en la reacción de obtención de la  $\epsilon$ -caprolactama, aun después de su reuso.
- La eficiencia de la bentonita es superior al 80%, para todos los métodos.
- Se propone activar la arcilla bentonítica para mejorar la eficiencia del catalizador durante reacciones orgánicas en donde la arcilla se reuse.
- Es importante mencionar que la arcilla bentonítica no sufre cambio alguno en su composición química, según se muestra en el difractograma de rayos X en polvo en el cuál se observa que la composición química de la 10<sup>a</sup> reacción del método "3TA" (reacción de menor porcentaje de conversión).
- Se propone que la disminución en el rendimiento en algunas reacciones, es debido principalmente a la formación de venenos, producidos por las mismas condiciones de reacción.

## 7.- REFERENCIAS:

- 1.-P.William, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", Dover Publication, New York, **1997**.
- 2.- A.Nelson, "Petroleum Refinery" . Ed Mc. Graw Hill. Chicago,**1985**, pág.32.
- 3.-<http://www.alltheweb.com/schoolscience.co.uk/content/4chemistryfossils/pagel>
- 4.-M.Thomas, K.Zamaraev, Editors,"Pepctives in Catalysis", A Chemistry for the 21 st. Century monograph. IUPAC.,Blackwell Scientific Publication, **1992**.
- 5.- I.Levine, "Fisicoquímica", Ed. Mc. Graw Hill Latinoamericana, Bogotá, **1982**, pág. 376-378.
- 6.-J.Blanco y R Linarte . " Catálisis".Ed. 2ª Ed.Trillas, México D.F., **1996**, pág. 18-32.
- 7.- R.Tarkus," Estudio cinético de la oxidación enzimatica de los polifenoles del fruto del aguacate", Tesis de licenciatura de química, FES-C, UNAM, **1996**.
- 8.-P.Emmett, "Catalyst" , Fundamental Principles , Reinhold Publishing Corporation. New York , **1954**,part. 1.
- 9.- Stoltze, P. [http:// www.alltheweb.com/](http://www.alltheweb.com/) Introduction to Heterogeneous catalysis.
- 10.- E.Ortiz ," Síntesis caracterización y determinación de la actividad catalítica de los catalizadores de Ag soportados en  $TiO_2-SiO_2$ ", Tesis de licenciatura , Química ,FES-C, UNAM,**1997**.
- 11.-K.Nozawa, A.Pyongknow, J.Chem Soc. Chem.Commun, **1993**, 1393.
- 12.-A. Trevilla y G. Mendoza, "Transposición de Beckmann catalizada por Bentonita, empleando diferentes fuentes de energía", FES – C, UNAM,**1995**.
- 13.-J.Penieres,"Síntesis de compuestos heterocíclicos asistida por una arcilla bentonítica en ausencia de disolventes" Tesis doctoral, Facultad de Química, UNAM,**1999**.
- 14.- R.Perry, " Manual del Ingeniero Químico ", 2ª Ed.,Ed.McGraw Hill, México D.F.,**1983**, pág. 4-35 a 4-37.

- 15 -O.Levenspiel, "Ingeniería de la cinética química", 2ª Ed., Ed. Reverte, S.A., Barcelona, **1974**, pág. 24-28.
- 16.-J.Thomas y C.Theocharis., "Catalysis with clays and theirs pillared variants" Davy Faraday Reserch Laboratory, Royal Institution of Gran Britain,London,**1997**, pag.445
- 17.-Encyclopedia of chemical technology, "Caprolactam" , 4ª Ed.,Ed. Mary-Howe-Grant, New York, **1995**, page 827-836.
- 18.-[http://www.altavista.com/cinética química/cgi-bin/193.145.98.203/ bin/193.145.98.203/cqa/cqa.htm](http://www.altavista.com/cinética%20química/cgi-bin/193.145.98.203/bin/193.145.98.203/cqa/cqa.htm)
- 19.-A.Russell, y J. Stokes, "Facile Synthesis of  $\epsilon$ -Caprolactam by cyclo dehydration of 6-Amino Caproic acid on adsorbents". Ind. Eng. Chem., 1946, 1071
- 20.-[http:// www.alltheweb.com/Introduction to Heterogeneouscatalysis/stoltze/catal/book/ intro/history. Htm](http://www.alltheweb.com/Introduction%20to%20Heterogeneous%20catalysis/stoltze/catal/book/intro/history.Htm)
- 21.-<http://schoolscience.co.uk/content/4/chemistry/fossil/page12.htm>
- 22.-<http://193.145.98.203/cqa/cqa.htm>
- 23.- O.Pastor, " Síntesis de un catalizador para oxidación selectiva". Tesis de licenciatura en Química, FES-C, UNAM, **1999**.
- 24.- Meuring, T. "Solid Acid Catalysts", Scientific American, April, **1992**. 112
- 25.-A. Gellman, "Transition States for Surface Catalyzed Chemistry", Department of Chemical Engineering,Carnegie Mellon University. Pittsburgh, **1998**, pág. 1521
- 26.-A. Corna, , "From Microporous to Molecular Sieve Materials and their use in Catalysis". Chem. Received, Valencia, Spain, **1997**.
- 27.- A.Kirby, "Catalysis in Chemistry and Biochemistry theory and Experiment, Efficiency and Mechanism intramolecular catalysis", University Chemical Laboratory Cambrige, **1979**.