

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE UN
SISTEMA PARA EL ESTUDIO DE REACCIONES DE CATÁLISIS
HETEROGÉNEA**

PROYECTO DE GRADUACIÓN PRESENTADO A CONSIDERACIÓN DE
LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA PARA OPTAR POR EL GRADO
DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA.

JEYSON GABRIEL HODGSON CABEZAS

CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO
SAN JOSÉ, COSTA RICA

2019

Proyecto de graduación presentado ante la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Sustentante:

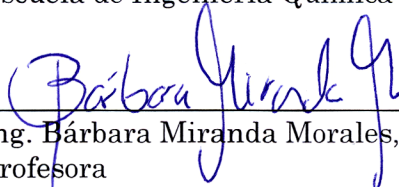
Jeyson Gabriel Hodgson Cabezas

Aprobado por:



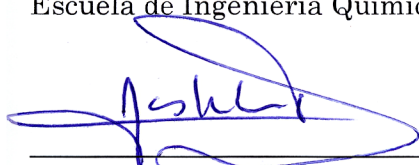
Ing. Adolfo Ulate Brenes, M.Sc.
Escuela de Ingeniería Química UCR

Presidente del Tribunal



Ing. Bárbara Miranda Morales, PhD
Profesora
Escuela de Ingeniería Química UCR

Directora del proyecto



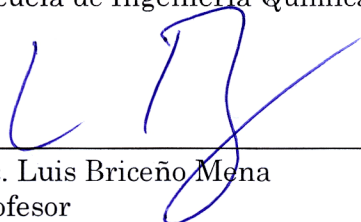
Ing. Esteban Durán Herrera, PhD
Profesor
Escuela de Ingeniería Química UCR

Lector del proyecto



Lic. Esteban Gamboa Gamboa
Profesor
Escuela de Ingeniería Química UCR

Lector del proyecto



Lic. Luis Briceño Mena
Profesor
Escuela de Ingeniería Química UCR

Miembro invitado

DEDICATORIA

Dedico los logros alcanzados con la culminación de este proyecto a mi familia, especialmente a mis padres, Ernesto y Guiselle, que siempre me han apoyado incondicionalmente en las diferentes etapas de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por la oportunidad y por todo el apoyo brindado durante estos años de estudio.

A todo el comité asesor, por el apoyo y acompañamiento en el proceso de elaboración de este proyecto, especialmente a la Dr. Bárbara Miranda Morales, por la confianza depositada en mí para desarrollar el mismo.

A Olman y Emilio, por toda la ayuda brindada en el laboratorio.

A mi novia Johanna, por el apoyo y ayuda brindada.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron al desarrollo de este proyecto o fueron parte de mi formación académica.

A todos los compañeros con los que compartí durante estos años de universidad.

RESUMEN

En el presente informe se describe el diseño, la construcción y la puesta en marcha de un sistema de reacción, a escala de laboratorio, que permita el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas. Este sistema cuenta con la instrumentación necesaria para la medición de temperatura en el interior del reactor, así como de los diferentes flujos de gas que ingresan al sistema, alimentación de reactivos, fuente de calor estable y programable y un sistema de muestreo.

Se presenta el diseño conceptual del sistema de reacción, tomando en cuenta el ingreso de reactivos mediante una bomba de jeringa, la vaporización de reactivos mediante un serpentín de cobre, el ingreso y medición del gas de arrastre, el reactor tubular de lecho fijo, el enfriamiento y condensación de productos y la toma de muestras. Se establece el diseño y funcionamiento de cada etapa por separado para posteriormente presentar su posicionamiento en el sistema completo.

Se detalla el diseño del vaporizador y del reactor tubular de lecho fijo, tomando en cuenta las dimensiones del horno tubular que proporciona la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones, así como los materiales de construcción de cada una de las piezas. El diseño se presenta con una serie de diagramas y finalmente se ilustra el resultado mediante fotografías, así como la descripción de cada trabajo realizado. También se describe la puesta en marcha del sistema mediante el acople de todas las partes y las distintas pruebas realizadas para garantizar su buen funcionamiento.

A partir de los resultados experimentales tras evaluar la reacción de producción de etileno a partir de etanol se determina que el etileno es el compuesto más abundante en los productos gaseosos, según el estudio de selectividad realizado, mostrando una selectividad promedio de 70,07 % para el etileno. En los productos líquidos se observa un alto porcentaje de etanol sin reaccionar.

Se concluye que el sistema de reacción construido permite estudiar el comportamiento de reacciones de catálisis heterogénea y se recomienda utilizar un reactor de cuarzo en lugar del reactor de acero empleado y sustituir las mangueras por tubería adecuada según los posibles gases a utilizar, para minimizar los puntos de fuga y darle más robustez al sistema en general.

ÍNDICE GENERAL

| | <i>Página</i> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO 1 Aspectos básicos de la catálisis | 5 |
| 1.1. Catálisis | 5 |
| 1.2. ¿Qué es un catalizador? | 6 |
| 1.3. Catálisis heterogénea | 7 |
| 1.4. Importancia de la catálisis heterogénea a nivel industrial | 9 |
| 1.5. Principales tipos de reactores químicos | 9 |
| 1.6. Reacciones catalíticas en fase gas | 12 |
| 1.7. Factores importantes a controlar en una reacción catalítica | 13 |
| 1.8. Principales métodos de preparación de catalizadores | 17 |
| 1.9. Técnicas básicas de caracterización de catalizadores | 19 |
| 1.10. Métodos para identificación y análisis de productos en fase gas y fase líquida | 24 |
| CAPÍTULO 2 Transformación de la biomasa a través de la catálisis heterogénea | 37 |
| 2.1. Biomasa: fuente de energía renovable | 37 |
| 2.2. Procesos de transformación de la biomasa a productos de alto valor | 37 |
| 2.3. Caso de estudio: bioetanol a etileno | 39 |
| 2.4. Etileno en Costa Rica | 44 |
| CAPÍTULO 3 Sistemas experimentales empleados para reacciones de catálisis heterogénea en fase gas | 47 |
| CAPÍTULO 4 Diseño del sistema de reacción | 55 |
| 4.1. Ingreso de materia prima | 56 |
| 4.2. Vaporización de la materia prima | 57 |
| 4.3. Ingreso y medición del gas de arrastre | 58 |
| 4.4. Horno tubular | 61 |
| 4.5. Reacción en un reactor tubular | 62 |
| 4.6. Condensación de productos | 63 |
| 4.7. Toma de muestras para análisis | 64 |
| CAPÍTULO 5 Diseño del reactor tubular y el vaporizador | 67 |
| 5.1. Diseño del reactor tubular de lecho fijo descendente | 67 |
| 5.2. Diseño del vaporizador | 73 |
| CAPÍTULO 6 Estimación de costos | 77 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| CAPÍTULO 7 Montaje y puesta en marcha del sistema de reacción | 83 |
| 7.1. Prueba de hermeticidad..... | 83 |
| 7.2. Pruebas de control de temperatura..... | 84 |
| 7.3. Pruebas a los flujómetros..... | 87 |
| 7.4. Prueba de la bomba de jeringa | 89 |
| 7.5. Prueba del condensador..... | 91 |
| CAPÍTULO 8 Evaluación del funcionamiento del sistema de reacción mediante el estudio de la reacción de deshidratación de etanol a etileno | 93 |
| CAPÍTULO 9 Análisis y discusión de resultados..... | 101 |
| CAPÍTULO 10 Conclusiones y recomendaciones | 123 |
| NOMENCLATURA | 125 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 127 |
| APÉNDICES | 131 |
| ANEXOS | 191 |

ÍNDICE DE CUADROS

Página

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Cuadro 3.1 Características del equipo empleado en investigaciones similares | 52 |
| Cuadro 3.2 Condiciones empleadas en investigaciones similares | 53 |
| Cuadro 4.1 Características del horno tubular utilizado para calentar el reactor..... | 61 |
| Cuadro 5.1 Diferencia de temperatura entre el controlador del horno y el termopar | 72 |
| Cuadro 5.2 Especificaciones de diseño del serpentín evaporador | 74 |
| Cuadro 6.1 Costos del proyecto, equipo..... | 78 |
| Cuadro 6.2 Costos del proyecto, materiales del reactor..... | 78 |
| Cuadro 6.3 Costos del proyecto, sección de gases | 79 |
| Cuadro 6.4 Costos del proyecto, materiales del serpentín..... | 79 |
| Cuadro 6.5 Costos del proyecto, otros | 80 |
| Cuadro 6.6 Costos totales del sistema | 80 |
| Cuadro 7.1 Características del flujómetro Cole-Parmer..... | 87 |
| Cuadro 7.2 Pruebas de volumen dispensado por la bomba de jeringa | 91 |
| Cuadro 8.1 Condiciones de reacción empleadas | 94 |
| Cuadro 9.1 Media y desviación estándar para el tiempo de retención de cada compuesto en las tres corridas | 116 |
| Cuadro 9.2 Coeficiente de variación y valor p para el tiempo de retención de cada compuesto en las tres corridas | 116 |
| Cuadro 9.3 Estadísticos para el tiempo de retención, utilizando todos los datos según el compuesto..... | 119 |
| Cuadro 9.4 Comparación y desviación puntual del área obtenida a través del tiempo contra un promedio de las tres corridas. | 120 |
| Cuadro A-1 Área y tiempo de retención del metano en la corrida A..... | 131 |
| Cuadro A-2 Área y tiempo de retención del etileno en la corrida A. | 132 |
| Cuadro A-3 Área y tiempo de retención del tercer pico en la corrida A. | 133 |
| Cuadro A-4 Área y tiempo de retención del metano en la corrida B..... | 134 |
| Cuadro A-5 Área y tiempo de retención del etileno en la corrida B. | 135 |
| Cuadro A-6 Área y tiempo de retención del tercer pico en la corrida B. | 136 |
| Cuadro A-7 Área y tiempo de retención del metano en la corrida C..... | 137 |
| Cuadro A-8 Área y tiempo de retención del etileno en la corrida C. | 138 |
| Cuadro A-9 Área y tiempo de retención del tercer pico en la corrida C. | 139 |
| Cuadro A-10 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida A..... | 140 |
| Cuadro A-11 Área y tiempo de retención del etanol- dietiléter en la corrida A.. | 141 |
| Cuadro A-12 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida A..... | 142 |
| Cuadro A-13 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida B..... | 143 |
| Cuadro A-14 Área y tiempo de retención del etanol- dietiléter en la corrida B.. | 144 |
| Cuadro A-15 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida B..... | 145 |
| Cuadro A-16 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida C..... | 146 |
| Cuadro A-17 Área y tiempo de retención del etanol- dietiléter en la corrida C.. | 147 |
| Cuadro A-18 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida C..... | 148 |
| Cuadro A-19 Datos para la curva de calibración del etileno. | 148 |
| Cuadro A-20 Datos para la curva de calibración del metano. | 149 |
| Cuadro A-21 Datos para la curva de calibración del acetaldehído..... | 150 |
| Cuadro A-22 Datos para la curva de calibración del etanol. | 150 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Cuadro A-23 Datos para la curva de calibración del dietiléter. | 150 |
| Cuadro A-24 Datos para la curva de calibración del ácido acético..... | 151 |
| Cuadro A-25 Curva de calentamiento hasta 350 °C, comparación entre la lectura del controlador del horno y la termocupla. | 154 |
| Cuadro A-26 Curva de calentamiento hasta 450 °C, comparación entre la lectura del controlador del horno y la termocupla. | 155 |
| Cuadro A-27 Curva de calibración para el medidor Dwyer..... | 156 |
| Cuadro A-28 Curva de calibración para el medidor Aalborg..... | 156 |
| | |
| Cuadro B-1 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida A, datos a partir de Origin Lab. | 157 |
| Cuadro B-2 Área y tiempo de retención del etanol en la corrida A, datos a partir de Origin Lab..... | 158 |
| Cuadro B-3 Área y tiempo de retención del dietiléter en la corrida A, datos a partir de Origin Lab. | 159 |
| Cuadro B-4 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida A, datos a partir de Origin Lab. | 160 |
| Cuadro B-5 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida B, datos a partir de Origin Lab. | 161 |
| Cuadro B-6 Área y tiempo de retención del etanol en la corrida B, datos a partir de Origin Lab..... | 162 |
| Cuadro B-7 Área y tiempo de retención del dietiléter en la corrida B, datos a partir de Origin Lab. | 163 |
| Cuadro B-8 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida B, datos a partir de Origin Lab. | 164 |
| Cuadro B-9 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida C, datos a partir de Origin Lab. | 165 |
| Cuadro B-10 Área y tiempo de retención del etanol en la corrida C, datos a partir de Origin Lab..... | 166 |
| Cuadro B-11 Área y tiempo de retención del dietiléter en la corrida C, datos a partir de Origin Lab. | 167 |
| Cuadro B-12 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida C, datos a partir de Origin Lab. | 168 |
| Cuadro B-13 Moles de metano obtenidos a partir de la curva de calibración..... | 169 |
| Cuadro B-14 Moles de etileno obtenidos a partir de la curva de calibración..... | 170 |
| Cuadro B-15 Moles de acetaldehído obtenidos a partir de la curva de calibración | 171 |
| Cuadro B-16 Moles de etanol obtenidos a partir de la curva de calibración..... | 172 |
| Cuadro B-17 Moles de dietiléter obtenidos a partir de la curva de calibración... | 173 |
| Cuadro B-18 Moles de ácido acético obtenidos a partir de la curva de calibración | 174 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 Cambio en la ruta de reacción por efecto del catalizador (Ranade & Joshi, 2016)..... | 6 |
| Figura 1.2 Pasos de reacción involucrados en la catálisis heterogénea (Unnikrishnan & Srinivas, 2016)..... | 8 |
| Figura 1.3 Sistema típico de GC. 1, suministro de gas portador; 2, entrada o inyector; 3, columna; 4, detector; 5, horno; y 6, el sistema de datos (Indrayanto & Yuwono, 2004) | 25 |
| Figura 1.4 Sistema básico de HPLC (Kenkel, 2002) | 29 |
| Figura 2.1 Productos químicos a partir de biomasa (Sengupta & Pike, 2013)..... | 39 |
| Figura 2.2 Monómero etileno y su producto de polimerización, polietileno (Crawford & Quinn, 2017)..... | 42 |
| Figura 2.3 Comparación entre importaciones y exportaciones de polímeros de etileno en formas primarias en Costa Rica (Tomada de Comex, 2019)..... | 45 |
| Figura 3.1 Sistema empleado en el estudio de comparación de cuatro catalizadores (X. Zhang et al., 2008) | 47 |
| Figura 3.2 Sistema empleado en el estudio de catalizadores SAPO modificados (Y. Chen et al., 2010)..... | 49 |
| Figura 3.3 Sistema empleado en el estudio de la cinética de la hidrogenólisis de glicerol a propilenglicol (Zhou et al., 2010) | 51 |
| Figura 4.1 Diagrama de flujo del sistema | 56 |
| Figura 4.2 Bomba de jeringa utilizada en el sistema de reacción. | 57 |
| Figura 4.3 Medidores de flujo adquiridos: a) mezcla hidrógeno/argón, b) nitrógeno, c) múltiples gases y d) múltiples gases | 60 |
| Figura 4.4 Sistema de distribución de gases propuesto..... | 61 |
| Figura 4.5 Horno tubular utilizado en el sistema: a) horno, b) fuente de poder | 62 |
| Figura 4.6 Sistema de enfriamiento y separación de productos: a) condensador con baño agua-hielo, b) te para la separación de productos..... | 63 |
| Figura 4.7 Embudo separador para toma de muestras líquidas y bulbo para toma de muestras gaseosas | 65 |
| Figura 4.8 Sección de toma de muestras..... | 65 |
| Figura 4.9 Diagrama constructivo del sistema de reacción: 1) Bomba, 2) Regulador, 3) Termocupla, 4) Serpentin, 5) Reactor, 6) Horno, 7) Termómetro, 8) Condensador, 9) Embudo separador, 10) Búlbo..... | 66 |
| Figura 5.1 Esquema del reactor tubular ubicado dentro del horno..... | 68 |
| Figura 5.2 Diagrama constructivo del reactor tubular | 69 |
| Figura 5.3 Piezas metálicas utilizadas para construir el reactor: a) bushing, niple y tuerca de cobre, b) roscas, unión sencilla y te de acero inoxidable, c) tubo de acero inoxidable | 70 |
| Figura 5.4 Soporte del catalizador: a) anillos, malla y uniones con soporte, b) malla colocada, c) soporte ensamblado..... | 71 |
| Figura 5.5 Termopar tipo K utilizado en el sistema | 72 |
| Figura 5.6 Reactor de acero utilizado en el sistema de reacción | 73 |
| Figura 5.7 Serpentin de tubo flexible de cobre utilizado en el sistema de reacción | 75 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5.8 Diagrama en 3D del sistema de reacción empleado..... | 75 |
| Figura 7.1 Corrección de fugas: a) teflón en te de cobre y entrada al reactor, b) teflón en salida del reactor, c) soldadura en el medio del reactor | 84 |
| Figura 7.2 Curva de calentamiento del horno hasta 360 °C. | 86 |
| Figura 7.3 Curva de calentamiento del horno hasta 460 °C | 87 |
| Figura 7.4 Curva de calibración del medidor de nitrógeno..... | 88 |
| Figura 7.5 Curva de calibración medidor de hidrógeno/argón..... | 89 |
| Figura 8.1 Arreglo de doble malla: a) sobrepuestas en el lecho del catalizador, b) malla #200 y #80 | 95 |
| Figura 8.2 Procedimiento experimental para toma de muestras | 95 |
| Figura 8.3 Cromatograma obtenido tras inyectar una muestra gaseosa de los productos de la reacción en estudio | 97 |
| Figura 8.4 Cromatograma obtenido tras inyectar una muestra líquida de los productos de la reacción en estudio | 99 |
| Figura 9.1 Moles en función del tiempo, gases de la corrida A..... | 103 |
| Figura 9.2 Selectividad en función del tiempo, gases de la corrida A | 104 |
| Figura 9.3 Moles en función del tiempo, líquidos de la corrida A..... | 105 |
| Figura 9.4 Selectividad en función del tiempo, líquidos de la corrida A | 106 |
| Figura 9.5 Moles en función del tiempo, gases de la corrida B..... | 107 |
| Figura 9.6 Selectividad en función del tiempo, gases de la corrida B | 108 |
| Figura 9.7 Moles en función del tiempo, líquidos de la corrida B..... | 109 |
| Figura 9.8 Selectividad en función del tiempo, líquidos de la corrida B | 110 |
| Figura 9.9 Moles en función del tiempo, gases de la corrida C..... | 111 |
| Figura 9.10 Selectividad en función del tiempo, gases de la corrida C | 112 |
| Figura 9.11 Moles en función del tiempo, líquidos de la corrida C | 113 |
| Figura 9.12 Selectividad en función del tiempo, líquidos de la corrida C. | 114 |
| Figura 9.13 Área en función del tiempo determinada por cromatografía para el etileno, comparación de las 3 corridas | 121 |
| Figura A-1 Curva de calibración para el etileno..... | 149 |
| Figura A-2 Curva de calibración para el metano..... | 150 |
| Figura A-3 Curva de calibración para el acetaldehído. | 151 |
| Figura A-4 Curva de calibración para el etanol | 152 |
| Figura A-5 Curva de calibración para el dietiléter..... | 152 |
| Figura A-6 Curva de calibración para el ácido acético. | 153 |

INTRODUCCIÓN

El término catálisis se reserva para describir los procesos en los que la velocidad de reacción es influenciada por una sustancia que permanece químicamente inalterada al final de la reacción; tal sustancia se denomina catalizador. Para tener una idea de la importancia de la catálisis heterogénea en el momento actual sólo es necesario pensar en el desarrollo logrado por la petroquímica en los últimos años. El desarrollo de diversos productos han visto su nacimiento, o la posibilidad de su explotación, gracias a las técnicas surgidas del conocimiento y estudio del fenómeno catalítico. La magnitud de la industria catalítica ha justificado costosos planes de investigación que han hecho que esta rama de la ciencia sea una de las más dinámicas de la actualidad.

Dado el desarrollo e importancia de la catálisis heterogénea a nivel industrial, en este proyecto se pretende construir un sistema de reacción experimental para estudiar a escala de laboratorio diversas reacciones de catálisis heterogénea. Entre las reacciones a estudiar se encuentran la obtención de productos de valor a partir de un subproducto como el glicerol, y la producción de etileno a partir de una fuente de materia prima más limpia y que no cause un impacto tan negativo al medio ambiente, como lo es el bioetanol, el cual se puede obtener por fermentación de azúcares a partir de materiales como la biomasa.

En cuanto al etileno, su producción mediante craqueo térmico a partir de petróleo representa un proceso altamente contaminante, además el país no cuenta con fuentes propias de este material tan necesario en la industria actual, por lo que debe importarlo, como bien se sabe, el etileno es la materia prima principal en la fabricación de plásticos, y éstos son utilizados por una gran cantidad de industrias, la composición de los plásticos consiste en una molécula básica basada en el carbono, y las materias primas para su producción son los gases de petróleo y del carbón, cuando el proceso para la

fabricación de etileno es llevado a escala industrial genera una gran cantidad de gases de efecto invernadero, es por ello que encontrar un proceso alternativo y limpio para su producción es de suma relevancia.

Debido a la importancia actual de la catálisis, el desarrollo del presente proyecto tiene los siguientes objetivos:

Objetivo General

Diseñar, construir y poner en marcha un sistema para el estudio de reacciones de catálisis heterogénea enfocado en la producción de etileno a partir de bioetanol.

Objetivos específicos:

- Realizar una investigación bibliográfica
- Realizar el diseño conceptual del sistema de reacción
- Establecer el sistema catalítico específico para la reacción en estudio
- Realizar el diagrama de flujo y constructivo del sistema
- Realizar una evaluación de los costos de los componentes necesarios para la construcción del sistema de reacción
- Llevar a cabo la compra de los componentes para la construcción del sistema de reacción
- Construir el sistema de reacción
- Realizar pruebas térmicas, hidráulicas y mecánicas al sistema construido para lograr un funcionamiento adecuado
- Realizar corridas con etanol para verificar el buen funcionamiento del sistema de reacción
- Redactar el informe del proyecto de graduación

El presente proyecto brindará la oportunidad a futuros estudiantes e investigadores de contar con un módulo que les permita estudiar diversas reacciones catalíticas de interés, logrando así brindar una herramienta con la cual se pueda determinar la eficiencia de nuevos catalizadores heterogéneos,

sustancias altamente solicitadas por la industria química actual, debido a sus características y función dentro de la síntesis de diversos productos químicos de interés comercial.

CAPÍTULO 1 Aspectos básicos de la catálisis

En este capítulo se mencionan los aspectos básicos teóricos en los cuales se basa el presente proyecto, el cual se enfoca en el diseño, construcción y puesta en marcha de un sistema para el estudio de reacciones de catálisis heterogénea.

1.1. Catálisis

La catálisis es un fenómeno conocido desde tiempos muy antiguos que hoy en día juega un papel fundamental en la fabricación de la gran mayoría de los productos químicos utilizados por nuestra sociedad (Wisniak, 2010).

La catálisis es de suma importancia en la industria química, debido a su participación directa en la producción de un 80 % de sustancias químicas importantes industrialmente (Ranade & Joshi, 2016).

Todos los procesos ocurren en un periodo de tiempo definido, lo mismo puede decirse de las transformaciones químicas. La cinética es una ciencia que investiga las tasas de los procesos, en consecuencia, la cinética química es el estudio de las tasas de reacción. Cuando la tasa de un determinado proceso es medida, especialmente si es de importancia práctica, habrá interés en saber si es posible acelerar su velocidad (Murzin & Salmi, 2016).

La catálisis se puede definir como la aceleración de una reacción química, que procede lentamente, por medio de una sustancia ajena a la misma llamada catalizador, que después del final de la reacción puede ser separada del medio de reacción. Aquellas sustancias que actúan contrario a un catalizador y por ende desactivan la catálisis son llamadas inhibidores. Un aspecto importante es que la sustancia que acelera el proceso de reacción no es consumida con el pasar del tiempo, por lo cual su masa permanece inalterada, contrario a un reactivo, cuya masa se va viendo disminuida conforme avanza la reacción.

Se puede decir también, que la catálisis es una rama que envuelve conocimientos interdisciplinarios, en su estudio sobre la manera de modificar la velocidad con la que sucede un determinado proceso, para así poder encontrar la vía óptima para llevarlo a cabo, tanto a nivel de laboratorio como a escala industrial, donde las repercusiones principalmente económicas se hacen notorias.

1.2. ¿Qué es un catalizador?

Un catalizador es una sustancia que proporciona una ruta alternativa de reacción donde la energía de activación es menor. Los catalizadores no afectan el equilibrio químico asociado con una reacción, sino que se limitan a cambiar las tasas de reacción. Los catalizadores son clasificados en una variedad de maneras diferentes. La clasificación ampliamente utilizada por los ingenieros de reacción se basa en el número de fases, como: catálisis homogénea (catalizador y sustrato en la misma fase) o catálisis heterogénea (catalizador sólido y sustrato gas o líquido) (Ranade & Joshi, 2016).

En la Figura 1.1 se observa la influencia que tiene el catalizador sobre una reacción química, al mostrar la modificación que sufre la ruta de reacción debido al efecto del mismo.

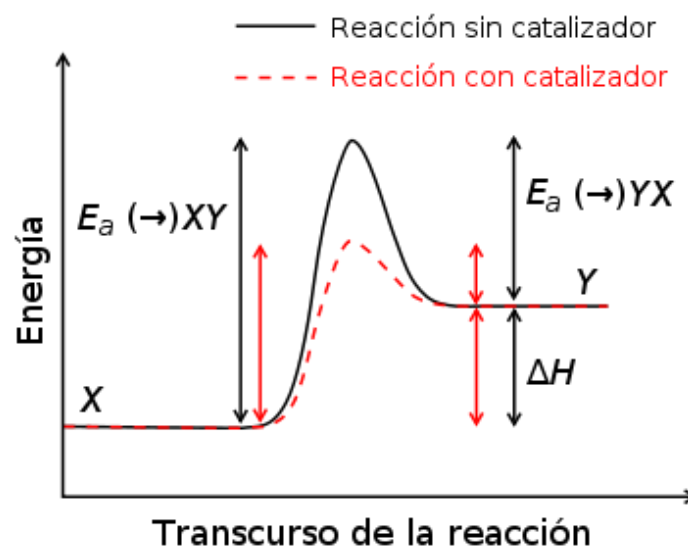


Figura 1.1 Cambio en la ruta de reacción por efecto del catalizador (Ranade & Joshi, 2016)

Un catalizador influye en la cinética de un proceso sin experimentar cambios en sí mismo, no altera la termodinámica de la reacción. En palabras simples, modifica la ruta sin alterar el destino, aquí la ruta es la metáfora de la energía de activación, la cual se conoce como la entrada mínima de energía requerida por un sistema para someterse a una reacción química (Ranade & Joshi, 2016).

Las características de un catalizador pueden ser definidas como actividad, selectividad, estabilidad y accesibilidad. Los cuatro términos se refieren a la favorabilidad de un catalizador para formar un producto. Se ha encontrado que la actividad generalmente aumenta con la temperatura. Las otras tres características dependen de la reacción en específico (Ranade & Joshi, 2016).

El papel de un catalizador se torna aún más importante cuando múltiples reacciones son termodinámicamente factibles. En tales casos, un adecuado catalizador manipula los índices de reacción de tal forma que la selectividad hacia el producto deseado aumenta. Un catalizador homogéneo o heterogéneo que proporcione una ruta alternativa de reacción con menor energía de activación y un mejor control de la selectividad, puede tener un impacto sustancial sobre la viabilidad del proceso y su economía (Ranade & Joshi, 2016).

1.3. Catálisis heterogénea

La catálisis homogénea se refiere a procesos en los cuales el catalizador se encuentra en solución con cuando menos uno de los reactivos. Mientras que un proceso catalítico heterogéneo incluye más de una fase; generalmente el catalizador es un sólido, en tanto que los reactivos y productos son líquidos o gaseosos (Fogler, 2008).

La catálisis heterogénea está asociada con las ventajas en ingeniería en cuanto a la facilidad de separación de catalizadores de los reactivos y

productos, y la regeneración del catalizador sólido. La mayoría de los catalizadores utilizados en procesos catalíticos heterogéneos se encuentran en forma de sólidos (Unnikrishnan & Srinivas, 2016).

La catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie. La superficie del catalizador debe ser grande y accesible para reactivos. Las reacciones de catálisis heterogénea proceden mediante una serie de pasos químicos y físicos. Los pasos elementales implicados en la reacción catalítica heterogénea son los siguientes: (1) la difusión externa de reactivantes desde el seno del fluido hasta la superficie del catalizador, seguida por la difusión interna para acercarse a sitios activos, (2) la adsorción de reactivantes en sitios activos, (3) reacción superficial y (4) la desorción de los productos procedentes de los sitios activos seguidos por su difusión fuera de los catalizadores. Todos estos pasos son importantes en la determinación de la tasa global de la reacción catalítica. Una variación en la tasa de cualquiera de estos pasos conduce a cambios en la tasa global de la reacción (Unnikrishnan & Srinivas, 2016). En la Figura 1.2 se ilustran los pasos elementales en una reacción catalítica heterogénea.

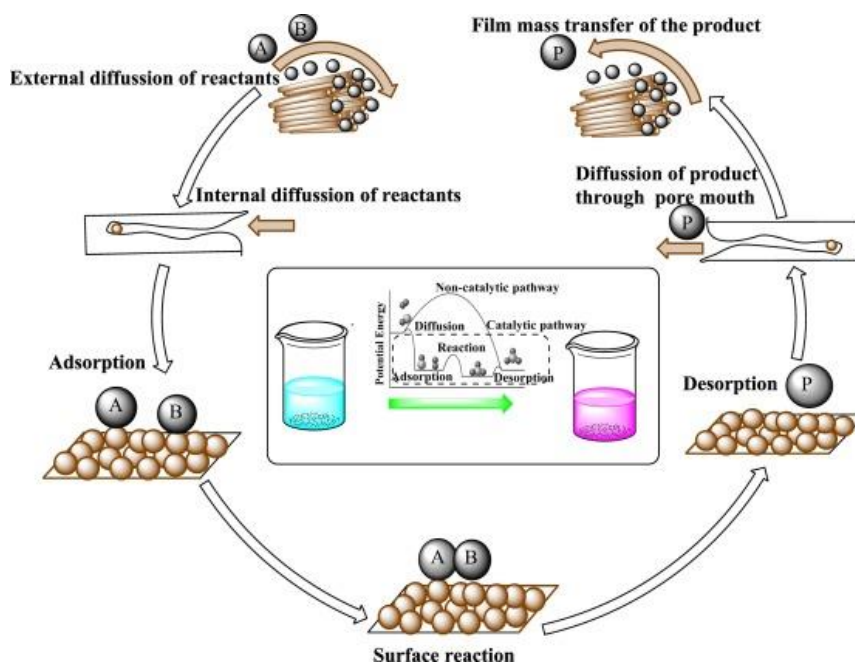


Figura 1.2 Pasos de reacción involucrados en la catálisis heterogénea (Unnikrishnan & Srinivas, 2016)

1.4.Importancia de la catálisis heterogénea a nivel industrial

La industria química y aliadas fabrican productos que son esenciales para la creación y el sostenimiento de las sociedades modernas. Las transformaciones químicas (y biológicas) necesarias para hacer estos productos esenciales a menudo implican el uso de catalizadores. Los catalizadores están involucrados en más de 10 billones de dólares en bienes y servicios del producto interno bruto mundial (PIB). Se estima que la demanda mundial sobre catalizadores es de más de \$30 mil millones y un crecimiento muy sólido se proyecta en el futuro (Ranade & Joshi, 2016).

La investigación sobre catálisis heterogénea se inició a principios del año 1800. A partir de entonces, varios otros procesos catalíticos fueron desarrollados para productos químicos, farmacéuticos, materiales, polímeros, energía, etc. Todas estas reacciones catalíticas desempeñan una parte inevitable de la revolución industrial (Unnikrishnan & Srinivas, 2016).

En la gran mayoría de los procesos implicados en el sector industrial nacional es indispensable el uso de catalizadores, ya que la velocidad de producción y la cantidad de productos deben ir de la mano. Se debe garantizar que los procesos químicos empleados por la industria sean energéticamente eficientes y que proporcionen una alternativa económicamente viable para obtener así procesos industriales competitivos. Los catalizadores son utilizados para este propósito, una vez aplicado algún método químico en el proceso, se utilizan para aumentar la velocidad de las reacciones necesarias y lograr mayores velocidades en el proceso industrial global.

1.5.Principales tipos de reactores químicos

Los reactores químicos son piezas de equipo en los que la materia prima se convierte en el producto deseado. Al seleccionar un reactor para tareas específicas, los costos económicos, el rendimiento, la pureza y la contaminación deben ser tomadas en cuenta. Generalmente, los reactores son

escogidos de manera que satisfagan las exigencias impuestas por los mecanismos de reacción, la expresión de la tasa de reacción y la capacidad de producción requerida. Un factor importante en el funcionamiento de reactores es el grado de conversión de salida, el cual afecta a la economía del proceso en cuanto a la separación de la mezcla de reacción y los gastos de devolución de los reactivos no convertidos. Las condiciones de funcionamiento, tales como temperatura, presión y grado de agitación están relacionadas con la operación más económica. Operación por lotes o en proceso continuo, y combinaciones de tipos de reactor o varios reactores en serie o paralelo, pueden ser utilizados para optimizar la salida. También es importante determinar si el modo de funcionamiento implica condiciones isotérmicas o adiabáticas (Coker, 2015).

A continuación se describen algunos tipos de reactores:

Reactores intermitentes (Batch)

Un reactor intermitente se emplea para operaciones a pequeña escala para probar nuevos procesos que aún no se han desarrollado en su totalidad, para fabricar productos costosos y para procesos difíciles de convertir en operaciones continuas. Tiene la ventaja de permitir una alta conversión, que puede obtenerse dejando el reactivo dentro del reactor por periodos prolongados, pero también cuenta con la desventaja del alto costo de mano de obra por lote, la variabilidad del producto de un lote a otro y la dificultad para producción a gran escala (Fogler, 2008).

Reactores de flujo continuo

- De mezcla perfecta (CSTR)

Se emplea sobre todo para reacciones en fase líquida. Normalmente se opera en estado estable y se asume que produce una mezcla perfecta. No hay dependencia del tiempo o de la posición en la temperatura, la

concentración o de la velocidad de reacción dentro del CSTR. Es decir, todas las variables son iguales en todos los puntos del interior del reactor. Como la temperatura y la concentración son también idénticas en todo el interior del recipiente de reacción, son las mismas en el punto de salida (Fogler, 2008).

- Tubular (PFR)

Consta de un tubo cilíndrico y normalmente opera en estado estable, igual que el CSTR. Los reactores tubulares se emplean con mayor frecuencia para reacciones en fase gas. En el reactor tubular, los materiales que reaccionan se consumen de manera continua a medida que fluyen a lo largo del reactor. Al modelar el reactor tubular se supone que la concentración varía continuamente en la dirección axial a todo lo largo del reactor. Por consiguiente, la velocidad de reacción, que es una función de la concentración para todas las reacciones, excepto las de orden cero, también variará axialmente. Si se consideran sistemas en los cuales el campo de flujo pueda representarse por un modelo correspondiente a un perfil de flujo tapón, no hay variación radial en la velocidad de reacción y el reactor se denomina reactor de flujo tapón (Fogler, 2008).

- De lecho empacado (PBR)

El reactor de lecho empacado con partículas de catalizador es el tipo más utilizado con reactantes en fase gas en la producción a gran escala de productos químicos básicos e intermedios. El análisis de estos reactores se extiende desde la microescala, con el pellet y su estructura porosa donde los fenómenos de reacción y difusión se producen, hasta la macroescala, con su geometría y las características del lecho donde los fenómenos de convección, dispersión y transferencia de calor y masa se producen (Andrigo, Bagatin, & Pagani, 1999).

1.6. Reacciones catalíticas en fase gas

Se dice que una reacción química ha tenido lugar cuando un número detectable de moléculas de una o más especies han asumido una nueva forma por un cambio en el tipo o el número de átomos en el compuesto y/o por un cambio en la estructura o configuración de estos átomos (Liu, 2017a).

La manera más sencilla de visualizar una reacción química entre dos especies es en términos de una colisión entre las dos. La proximidad física es, evidentemente, una condición necesaria para la reacción, porque no puede haber interacción entre dos moléculas que están muy separados la una de la otra. De hecho, aunque las colisiones son bastante difíciles de definir como eventos discretos, ya que la interacción entre dos moléculas se extiende sobre una distancia que depende de cada uno de sus campos de energía potencial, muchos resultados útiles pueden obtenerse utilizando modelos simplificados. Para gases, los dos más útiles son el modelo del gas ideal (punto-partícula) y el modelo de esfera rígida. En el modelo de gas ideal una molécula es representada como un punto (es decir, partículas adimensionales) de masa igual al peso molecular con determinadas coordenadas de posición y velocidad. Para el modelo de esfera rígida la analogía normal es con una bola de billar, una esfera rígida de un diámetro determinado y masa igual al peso molecular (Liu, 2017b).

Por lo general, en una reacción catalítica en fase gas se encuentran los reactantes en dicha fase y el catalizador en estado sólido, dichas reacciones se llevan a cabo mayoritariamente en un reactor de tipo tubular o un reactor empacado de lecho fijo o móvil según el caso específico. Las aplicaciones que tienen este tipo de reacciones son innumerables y ampliamente utilizadas en la industria.

Los reactores catalíticos gas-sólido implican pasar un reactivo en fase gas a través de un lecho de catalizador de partículas. En el tipo más común de

reactor de lecho fijo, las partículas son estacionarias y forman un lecho a través del cual el gas pasa hacia abajo (para evitar levantar las partículas de la placa soporte) o en algunos diseños radialmente (especialmente cuando una baja caída de presión es necesaria) (Ravi, 2017).

Cuando se trabaja con gases, como es el caso de estos sistemas, se debe tener el cuidado de evitar fugas, sobre todo si las sustancias de trabajo representan un riesgo o peligro para la salud humana, otro aspecto de cuidado es la presión y temperatura en el sistema, se debe contar con la instrumentación adecuada para manejar sistemas presurizados y a temperaturas elevadas, de lo contrario, los gases buscarán una vía de escape y lo anterior puede representar un peligro dependiendo de qué tan elevadas sean las condiciones de trabajo, así mismo, en el caso de reactores empacados, se debe procurar no tener una caída de presión excesivamente alta, de manera que los costos de operación se mantengan bajos.

1.7. Factores importantes a controlar en una reacción catalítica

Son diversos los factores que interfieren en el rendimiento de una determinada reacción catalítica, a continuación se presenta una lista de los factores más importantes que deben ser estudiados a la hora de determinar la viabilidad del sistema de reacción en estudio:

- **Temperatura:** una distribución uniforme (axial y radial) de temperatura es deseable para lograr un alto rendimiento catalítico, ya que si la distribución es uniforme, las condiciones de reacción pueden mantenerse óptimas para el catalizador a lo largo del reactor. Por lo tanto, la rápida eliminación y alimentación de calor son necesarias para reacciones exotérmicas y endotérmicas, respectivamente. Para lograr una distribución uniforme de la temperatura, es necesario un alto coeficiente de transferencia de calor en todo el lecho del catalizador. Diversos tipos de reactores están diseñados para este

propósito, y es deseable un soporte para el catalizador con alta conductividad térmica (Misono, 2013).

- **Presión:** para reacciones en fase líquida, la concentración de reactivos se ve afectada de manera insignificante por cambios inclusive bastante grandes en la presión global, en consecuencia, se puede ignorar por completo el efecto de la caída de presión sobre la velocidad de reacción. Sin embargo, para reacciones en fase gaseosa, la concentración de las especies reaccionantes es proporcional a la presión global; en consecuencia, tomar en cuenta de manera correcta los efectos de la caída de presión sobre el sistema de reacción constituye, en muchos casos, un factor clave para el éxito o el fracaso de la operación del reactor (Fogler, 2008).
- **Catalizador:** debido a que la reacción catalítica ocurre en la interfase entre el fluido y el sólido, es esencial que el área interfacial sea grande para lograr una velocidad de reacción significativa. En muchos catalizadores el área está dada por una estructura porosa, es decir, el sólido contiene muchos poros finos, cuya superficie constituye el área necesaria para una velocidad de reacción alta (Fogler, 2008).
- **Fase:** se debe tener en cuenta la transferencia de materia entre fases, así como la dinámica de fluidos y la química del sistema, además de una ecuación que describa la velocidad a la que avanza la reacción química, también se debe proporcionar una relación o algoritmo para dar cuenta de los diversos procesos físicos que se producen. Para ello es conveniente clasificar las reacciones según las fases involucradas en gas-sólido, líquido-gas y gas-líquido-sólido (Ravi, 2017).
- **Flujo:** el flujo en los reactores raramente es ideal, y aunque para algunos reactores, las ecuaciones de diseño basadas en la suposición de que el flujo es ideal dan resultados aceptables, en otros casos las desviaciones del estado de flujo respecto al ideal deben ser tomadas en

cuenta. Es posible distinguir entre varios tipos de patrones de flujo no ideal en reactores, siendo los más importantes la canalización, la recirculación interna, y la presencia de regiones estancadas (Ravi, 2017).

- **Tiempo de reacción:** en un reactor ideal de flujo-tapón, todos los átomos de material que salen del reactor han estado dentro de él exactamente el mismo tiempo, de manera similar, en un reactor intermitente ideal. El tiempo que los átomos pasan en el reactor se conoce como tiempo de residencia. En todos los demás tipos de reactores, los diversos átomos de la alimentación pasan distinto tiempo dentro del reactor, es decir, hay una distribución de tiempos de residencia para el material en el interior del reactor (Fogler, 2008).
- **Desactivación del catalizador:** la mayoría de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos indefinidos, sino que experimentan desactivación, es decir, la actividad catalítica disminuye con el transcurso del tiempo. La desactivación del catalizador en ocasiones se debe al fenómeno de envejecimiento, el cual puede ser un cambio gradual en la estructura de la superficie del cristal; envenenamiento, que consiste en la formación irreversible de depósitos sobre la superficie del sitio activo, o contaminación o coquificación, que es la formación de depósitos de carbono o de otro material sobre la superficie (Fogler, 2008).
- **Cantidad de catalizador:** la reacción no es catalizada en toda la superficie sólida, sino en ciertos sitios o centros activos. Los sitios activos llegan a considerarse como sitios donde los intermediarios de alta reactividad se estabilizan el tiempo suficiente para reaccionar. Un parámetro que se emplea para cuantificar la actividad del catalizador es el número llamado turnover frequency (TOF), el cual representa el número de moléculas que reaccionan por sitio activo por segundo, en

las condiciones experimentales. La cantidad de sitios activos estará directamente relacionada con la cantidad de catalizador empleado (Fogler, 2008).

- Espacio tiempo: El espacio-tiempo, τ , se define como el tiempo necesario para procesar un volumen de reactor de líquido basado en las condiciones de entrada, el tiempo que el líquido tarda en entrar al reactor en su totalidad es el espacio-tiempo, también es conocido como tiempo de retención o tiempo medio de residencia (Fogler, 2008).

El espacio-tiempo se obtiene dividiendo el volumen del reactor entre la velocidad de flujo volumétrico que entra al reactor

$$\tau \equiv \frac{V}{v_0} \quad (1.1)$$

Donde,

τ = espacio tiempo, s

V = volumen del reactor, m^3

v_0 = flujo volumétrico, m^3/s

Más específicamente para el caso de un reactor tubular de lecho fijo, debido a que la reacción tiene lugar únicamente mientras los reactivos atraviesan el catalizador, el espacio tiempo se define en función de la masa de catalizador empleada, en lugar del volumen total del reactor. Así mismo, se emplea un flujo másico en su cálculo en lugar de un flujo volumétrico.

$$\tau \equiv \frac{W}{\dot{m}_0} \quad (1.2)$$

Donde,

τ = espacio tiempo, s

W = masa de catalizador, g

\dot{m}_0 = flujo másico, g/s

Un término relacionado con el espacio tiempo es la velocidad espacial, la cual podría considerarse como el recíproco del espacio tiempo y se define como sigue

$$SV \equiv \frac{v_0}{V} \quad (1.3)$$

Donde,

SV = velocidad espacial, s^{-1}

v_0 = flujo volumétrico, m^3/s

V = volumen del reactor, m^3

Nuevamente tomando las consideraciones del caso en que se utilice un reactor tubular de lecho fijo

$$SV \equiv \frac{\dot{m}_0}{W} \quad (1.4)$$

Donde,

SV = velocidad espacial, s^{-1}

\dot{m}_0 = flujo másico, g/s

W = masa de catalizador, g

Dichos factores afectarán en menor o mayor medida y de manera conjunta a cada reacción catalítica en función de su naturaleza y propiedades específicas.

1.8. Principales métodos de preparación de catalizadores

Los catalizadores sólidos tienen que cumplir un número considerable de demandas, tales como una alta resistencia mecánica, alta resistencia al desgaste, un gran volumen de poro, una alta estabilidad térmica, una elevada superficie activa por unidad de volumen, y una buena accesibilidad del área activa para los reactantes, lo que implica a menudo una gran superficie externa y una alta densidad. Por lo general, no es posible alcanzar un

resultado aceptable solo con el componente catalíticamente activo, por lo tanto, la mayoría de los catalizadores sólidos contienen dos componentes, el componente activo y un soporte (Geus, 2006).

El soporte proporciona la forma y el tamaño de los cuerpos del catalizador y por lo tanto determina la superficie externa, la resistencia mecánica y la estructura porosa. En general, el componente catalíticamente activo tiene que aplicarse finamente dividido en la superficie interna del soporte. La distribución deseada del componente activo dentro del cuerpo del catalizador, sin embargo, depende de las condiciones bajo las cuales el catalizador va a ser empleado (Geus, 2006).

La técnica de elaboración de estos materiales depende fundamentalmente de la forma y tamaño de poros que se deseen lograr. Los catalizadores sólidos pueden prepararse en polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas. A veces se mezclan el portador y el catalizador en estado polvo y después se le da a la mezcla la forma adecuada; en otros casos, se dispone el material activo sobre la superficie del portador, al que previamente se le ha dado la forma conveniente. No obstante, la deposición sobre el soporte puede efectuarse por varios métodos: (Gregorich & Ramos, 2011)

- Impregnación por inmersión del portador en una disolución de una sal del catalizador, seguida del secado y conversión en la forma activa. Este método sencillo tiene el inconveniente de que durante el secado la sal emigra hacia la superficie externa, dejando descubierta parte de la superficie interna.
- Precipitación, realizada también por inmersión del portador, empleando un agente químico para depositar el catalizador por precipitación sobre la superficie.
- Co-precipitación del portador y del catalizador a partir de una disolución, seguida del conformado y secado.

- Mezcla en húmedo de los componentes para formar un lodo, seguido de conformación y secado.
- Pulverización o rociado de la superficie externa cuando el sólido no es poroso.
- Otras técnicas son: electro-deposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del portador por descomposición química.

En general, los procesos de impregnación del material activo sobre la superficie del portador inicialmente implican la selección de un soporte y después, una secuencia de pasos tales como: (Gregorich & Ramos, 2011)

- Evaluación del transportador o soporte.
- Contacto del transportador con la disolución impregnante.
- Eliminación del exceso de disolución y secado.
- Calcinación–activación.

1.9. Técnicas básicas de caracterización de catalizadores

La caracterización es un aspecto central del desarrollo de catalizadores, la explicación de las estructuras, las composiciones y las propiedades químicas tanto de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea como de los adsorbatos e intermediarios presentes en las superficies de los catalizadores durante la reacción es vital para una mejor comprensión de la relación entre las propiedades del catalizador y su rendimiento catalítico. Este conocimiento es esencial para desarrollar un catalizador más activo, selectivo y duradero, y también para optimizar las condiciones de reacción (Zaera & Ma, 2006).

A continuación se presentan algunas de las técnicas de caracterización de catalizadores más utilizadas: (Zaera & Ma, 2006)

- Difracción de rayos X (XRD): es comúnmente utilizado para determinar la estructura y composición a granel de catalizadores heterogéneos con

estructuras cristalinas, este análisis se limita normalmente a la identificación de determinados planos de rejilla que producen picos en sus correspondientes posiciones angulares.

- Espectroscopia de absorción de rayos X (XRF): la absorción de rayos X se puede utilizar para el análisis estructural y de composición de catalizadores sólidos, se registra como una función de la energía del fotón en la región alrededor del valor necesario para la excitación de un electrón del núcleo del elemento de interés. La región cercana al borde de absorción muestra características asociadas con las transiciones electrónicas a las bandas de valencia y conducción del sólido, proporcionando información sobre el entorno químico que rodea al átomo sondeado.
- Microscopía electrónica (EM): es una técnica útil para la determinación de la morfología y tamaño de partícula de catalizadores sólidos, se puede realizar en uno de dos modos, mediante el escaneo de un haz de electrones bien centrado sobre la superficie de la muestra, o en un arreglo de transmisión.

En la microscopía electrónica de barrido (SEM), el rendimiento de los electrones secundarios o los retro-dispersados se registra como una función de la posición del haz del electrón primario, y el contraste de la señal se utiliza para determinar la morfología de la superficie. En la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utiliza un lente electromagnético para enfocar un haz de electrones sobre la muestra.

Hay dos modos disponibles, un modo de campo brillante donde la intensidad del haz transmitido proporciona una imagen bidimensional de la densidad o el espesor de la muestra, y un modo de campo oscuro donde el patrón de difracción de electrones es grabado. Permite obtener una combinación de información topográfica y cristalográfica,

incluyendo las distribuciones de tamaño de partícula, a menudo se utiliza para visualizar catalizadores de tamaño nanométrico como partículas de óxido metálico, metales soportados y catalizadores con nanoporos.

- Desorción a temperatura programada (TPD): se emplea para obtener información sobre sitios específicos en los catalizadores. La temperatura a la que se produce la desorción indica la fuerza de adsorción, mientras que la cantidad de gas que se consume en la absorción o la cantidad de desorción al calentar demuestra la concentración de los sitios en la superficie.

Algunas muestras sólidas pueden descomponerse o reaccionar con las moléculas de rastreo a temperaturas elevadas, causando alteraciones en los perfiles de la técnica. Sin embargo, esta conversión puede utilizarse en algunos casos para entender mejor la reducción, oxidación y reactividad de los catalizadores. De este modo, la técnica se llama a menudo reducción a temperatura programada (TPR), oxidación a temperatura programada (TPO), o, en general, reacción superficial a temperatura programada (TPSR).

Estas técnicas reflejan la cinética de adsorción, y son bastante útiles para determinar las tendencias en toda serie de catalizadores, pero no son adecuadas para la obtención de información cuantitativa sobre la cinética de la superficie.

- Termo gravimetría (TG): los cambios en los catalizadores durante su preparación, que a menudo implican la calcinación térmica, oxidación y reducción, pueden seguirse mediante el registro de las variaciones asociadas con el peso de la muestra, tanto en condiciones normales (TG) como en la termo gravimetría diferencial (DTG), ya sea a la

temperatura de las muestras, como en el análisis térmico diferencial (DTA).

Además de la predicción de la temperatura de calcinación durante la preparación de catalizadores, el análisis térmico también se utiliza para determinar la composición de los catalizadores basados en cambios de peso y comportamiento térmico durante la descomposición térmica y reducción, para caracterizar el envejecimiento y mecanismos de desactivación de catalizadores, y para investigar las propiedades ácido-base de catalizadores sólidos utilizando moléculas de sondeo. Sin embargo, estas técnicas carecen de especificidad química y exigen la corroboración por otros métodos de caracterización.

- Micro-calorimetría: se basa en la medición del calor generado o consumido cuando un gas se absorbe y reacciona en la superficie de un sólido, esta información puede utilizarse para determinar la estabilidad relativa entre las distintas fases del mismo. También es aplicable en la medición de la fuerza y distribución de sitios ácidos o básicos, así como en la caracterización de catalizadores basados en metales.
- Espectroscopia infra-roja (IR): es comúnmente utilizada para caracterizar adsorbatos específicos. Debido a la naturaleza localizada y la especificidad química particular de las vibraciones moleculares, los espectros IR son bastante ricos en información, y pueden ser usados para extraer o deducir aspectos tanto estructurales como de composición sobre el propio adsorbato, así como de su coordinación con la superficie del catalizador.

En algunos casos, la espectroscopia IR también es adecuada para la caracterización de sólidos, especialmente si pueden ser probados en la región del infrarrojo lejano. Los estudios catalíticos mediante IR poseen

algunas limitaciones, en particular, la fuerte absorción de la radiación por parte del sólido limita el rango de energía vibracional disponible para el análisis, además, no siempre es sencillo interpretar espectros IR, especialmente en los casos de moléculas complejas con un gran número de modos vibracionales.

- Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis): ha tenido un uso limitado en la catálisis heterogénea. No obstante, esta espectroscopia puede proporcionar información sobre los cambios en la concentración de los compuestos orgánicos disueltos en una fase líquida en contacto con un catalizador sólido, además, puede ser utilizada para caracterizar adsorbatos sobre superficies catalíticas, proporcionar información sobre los espectros de absorción y brecha energética de foto catalizadores, o asignar la estructura electrónica de cationes de metales de transición en materiales inorgánicos. Su principal inconveniente es que los datos comúnmente muestran bandas de absorción amplias y superpuestas con poca especificidad química. Además, a menudo es muy difícil interpretar correctamente el espectro resultante.
- Resonancia magnética nuclear (NMR): se utiliza más frecuentemente para analizar muestras líquidas, pero en el modo de rotación del ángulo mágico (MAS) se puede emplear para caracterizar catalizadores sólidos, zeolitas en particular. Es una versátil herramienta analítica con amplia aplicabilidad a la catálisis.

No obstante, tiene algunas notables deficiencias, no es una técnica espectroscópica muy sensible y requiere de muestras de catalizador con altas superficies. Esto a menudo no es un gran problema, dado que la mayoría de fases catalíticas son muy dispersas, pero estas también tienen un gran número de tipos de sitios, que se promedian en los espectros de RMN. Además, los diferentes picos de RMN pueden

superponerse en mezclas complejas de reactivos, intermedios y productos, lo que hace difícil el análisis de sistemas catalíticos.

1.10. Métodos para identificación y análisis de productos en fase gas y fase líquida

La cromatografía cubre las técnicas de separación que implican la distribución repetida o la división de los analitos entre dos fases diferentes, una fija y otra móvil. Ningún otro método es tan poderoso y ampliamente aplicable como la cromatografía. Recientemente se ha convertido en el método analítico utilizado más frecuentemente para la separación, identificación y determinación de componentes químicos en varias matrices de muestras. Hay muchos tipos de técnicas cromatográficas que son similares en muchos aspectos, tales como la cromatografía en capa fina (TLC), la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la cromatografía de gases (GC). En la GC la fase móvil es un gas llamado gas portador, mientras que en la TLC y HPLC la fase móvil es un líquido o una mezcla de líquidos. La separación en la GC y HPLC se lleva a cabo en columnas, mientras que en la TLC es realizada en vidrio, metal o láminas de plástico recubiertas con sílice (Indrayanto & Yuwono, 2004).

- Cromatografía de gases (GC)

La fase móvil más comúnmente utilizadas es un gas inerte, como el helio o el nitrógeno, que sirven solo como gas portador. Su única función es transportar los componentes de la muestra desde el puerto de entrada a través de la columna hasta el detector. La elección del gas portador exige considerar el problema de separación a resolver, el detector utilizado, y la pureza de los gases, así como su disponibilidad y costo. En contraste con la mayoría de las otras técnicas cromatográficas, no hay ninguna interacción significativa entre la fase móvil y los analitos. Así, el tiempo de retención de un componente en una muestra sólo depende de su solubilidad en el gas y esto depende directamente de su presión de vapor, que también está relacionada con la

temperatura utilizada y las interacciones intermoleculares entre el componente y la fase estacionaria. Por lo tanto, la muestra a ser analizada debe ser volátil. La separación de compuestos menos volátiles debe llevarse a cabo bajo condiciones en las cuales cada uno de los componentes de la muestra tenga una presión de vapor relativamente alta, por ejemplo, a temperatura elevada, para compuestos no volátiles es necesaria una reacción de derivatización antes de la inyección de muestras. La temperatura de la columna es la variable más importante en GC, ya que afecta directamente a la retención y la selectividad de los componentes de la muestra. Por lo tanto, se debe encontrar la temperatura adecuada de la columna para obtener una buena separación en un plazo razonable de tiempo de análisis. Para separaciones simples, el análisis se realiza generalmente en modo isotérmico, según el cual la temperatura de la columna se mantiene constante a lo largo del análisis (Indrayanto & Yuwono, 2004).

Tal como se muestra en la Figura 1.3, el cromatógrafo de gases básico consiste en el suministro de gas portador, la entrada o el inyector, la columna, el detector y el sistema de datos.

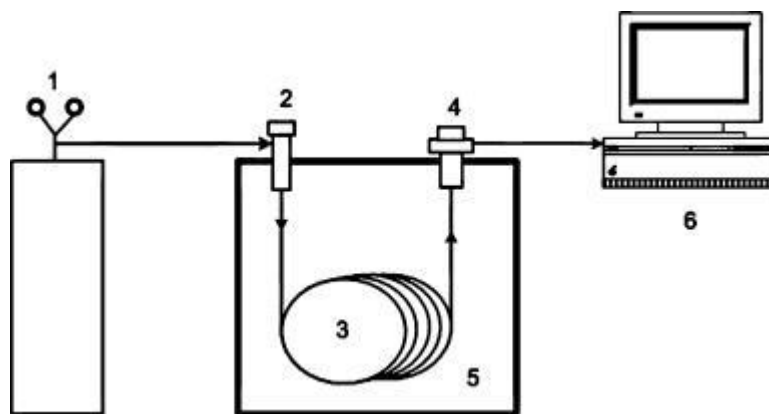


Figura 1.3 Sistema típico de GC. 1, suministro de gas portador; 2, entrada o inyector; 3, columna; 4, detector; 5, horno; y 6, el sistema de datos (Indrayanto & Yuwono, 2004)

El gas portador fluye a través de la entrada precalentada en la cual una cantidad muy pequeña de la muestra es inyectada. La muestra vaporizada es

transportada por el gas portador hasta la columna, donde la separación de los componentes individuales se lleva a cabo. La columna se coloca en un horno controlado por termostato, de manera que los componentes permanecen en forma de vapor. Después de haber sido separados en la columna, los componentes de la muestra se eluyen hasta el detector generando señales eléctricas que se amplifican y son continuamente registradas y mostradas en un monitor como un cromatograma. El cromatograma es un trazado bidimensional con el tiempo de retención (R_t) como eje “x” y la señal del detector como eje “y” (Indrayanto & Yuwono, 2004).

El tiempo de retención (R_t) es el tiempo requerido por un componente para migrar desde el punto de inyección (entrada de la columna) hasta el detector (final de la columna), generalmente representado en minutos. En el cromatograma, se muestra como la distancia que se mide desde el punto de inyección del eje “x” hasta el máximo del pico (Indrayanto & Yuwono, 2004).

Según el detector utilizado, la intensidad de la señal es proporcional a la concentración (g/mL) o al flujo másico (g/s) de los componentes. El cromatograma proporciona la información de los componentes separados de la muestra, los cuales son conocidos como picos. El pico comienza en el momento en que el componente entra en el detector. Como resultado, el detector genera la señal que primero aumenta y finalmente disminuye luego del valor máximo alcanzado. El área del pico es la zona debajo del mismo, la cual es proporcional a la concentración o masa del componente, el ancho de banda, que también se conoce como ancho de pico, es el ancho de la banda cromatográfica durante la elución desde la columna. Generalmente se mide en la línea base dibujando tangentes a los lados de la curva Gaussiana que representa el pico (Indrayanto & Yuwono, 2004).

No se registra un pico cuando ningún componente de la muestra entra en el detector. Esto significa que sólo gas portador puro pasa a través del mismo y, por consiguiente, una línea base recta es grabada. Se supone que el sistema

de GC produce picos con forma simétrica o gaussiana, el pico en el cromatograma proporciona información útil acerca de la separación de los componentes o sobre datos cualitativos y cuantitativos, el número de picos presentes en el cromatograma indica el nivel de complejidad de la muestra, la forma de los picos proporciona información acerca de la separación y los procesos de transporte ocurridos en la columna (Indrayanto & Yuwono, 2004).

El método de inyección varía según el estado físico de la muestra. Las muestras líquidas y gaseosas se inyectan generalmente utilizando una microjeringa a través de una membrana de caucho o silicona. Para las muestras sólidas, es conveniente disolverlas en un disolvente volátil adecuado. Para la inyección periódica o repetitiva de un gran número de la misma o de diferentes muestras, se puede utilizar un auto-muestreador. El tamaño de la muestra depende de las dimensiones de la columna y de la sensibilidad del detector. Para una columna empacada, el tamaño de la muestra varía desde unas pocas décimas de microlitro hasta 20 μL , las columnas capilares necesitan mucho menos muestra, de 0,01-1 μL (Indrayanto & Yuwono, 2004).

El detector en GC detecta las diferencias en la composición de los efluentes gaseosos de la columna y convierte el proceso de separación de la columna en una señal eléctrica que se registra. Hay muchos detectores que pueden utilizarse en GC y cada detector ofrece diferentes tipos de selectividad. Los detectores pueden ser clasificados en base a la selectividad. Un detector universal responde a todos los compuestos en la fase móvil excepto al gas portador, mientras que un detector selectivo responde sólo a un grupo de sustancias relacionadas. Entre los detectores de GC más comunes según la selectividad encontramos el FID, ECD, FPD y FTD, por su parte el detector de GC común que tiene una respuesta verdaderamente universal es el TCD (Indrayanto & Yuwono, 2004).

El FID consta de una llama de aire/hidrógeno y un electrodo colector, el efluente de la columna pasa a través de la llama, que oxida las moléculas

orgánicas y produce iones. El electrodo colector atrae a los iones negativos hacia el electrómetro amplificador produciendo una señal analógica, la cual está conectada al sistema de datos. El FID es sensible a todos los compuestos que contienen enlaces C-C y C-H y considerablemente menos sensible a ciertos grupos funcionales de los compuestos orgánicos, tales como alcohol, aminas, carbonilos y halógenos. Además, el detector también es insensible hacia incombustibles, gases como H₂O, CO₂, SO₂ y NO. Este detector tiene un gran rango dinámico; su única desventaja es que el FID destruye las muestras.

Para el funcionamiento del FID, el flujo de hidrógeno generalmente varía entre 20 y 30 mL/min, y el flujo de aire es de unos 120 a 200 mL/min (para columnas empacadas) o aproximadamente la proporción de aire:hidrógeno debería ser de 10:1, para tener una sensibilidad máxima se recomienda usar sólo hidrógeno puro. La temperatura debe mantenerse lo suficientemente caliente (se recomienda al menos 200 °C), para que la condensación no se produzca en el sistema.

El detector TCD se basa en los cambios de conductividad térmica de la corriente de gas como resultado de la presencia de moléculas de analito. Debido a que el TCD reacciona de manera no específica, puede ser utilizado universalmente para la detección de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas. Cualquier componente incluyendo nitrógeno y oxígeno, excepto si se utiliza como gas de arrastre, puede ser detectado mediante TCD, es un detector no destructivo y capaz de medir 10⁻⁹ g/mL de soluto, pero tiene una aplicación limitada para columnas capilares de calibre pequeño, y sólo se puede operar con un gas portador ligero como el hidrógeno o helio, porque sus conductividades térmicas son entre 10 y 15 veces mayores que la de la mayoría de los compuestos orgánicos. El detector TCD es dependiente del flujo y temperatura, y su sensibilidad es de unas 10-100 veces menor que el FID (Indrayanto & Yuwono, 2004).

- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Presenta una configuración instrumental en la que la fase móvil es un líquido, la fase móvil está hecha para moverse a través de una columna que contiene la fase estacionaria. Una mezcla de compuestos inyectados a la columna se separa a medida que pasan a través de la misma, la mezcla de componentes se detecta electrónicamente uno a la vez, resultando en la grabación del cromatograma mediante el sistema de recopilación de datos. El sistema de HPLC básico se compone de depósitos de disolvente para contener la fase móvil, una bomba de alta presión para el bombeo de la fase móvil a través de la columna, un dispositivo de inyección diseñado especialmente para la introducción de muestra, la columna donde tiene lugar la separación, el detector para la detección electrónica de los componentes de la mezcla de elución, y un sistema de datos para adquirir y visualizar el cromatograma, a continuación se presenta un esquema de dicho sistema en la Figura 1.4 (Kenkel, 2002).

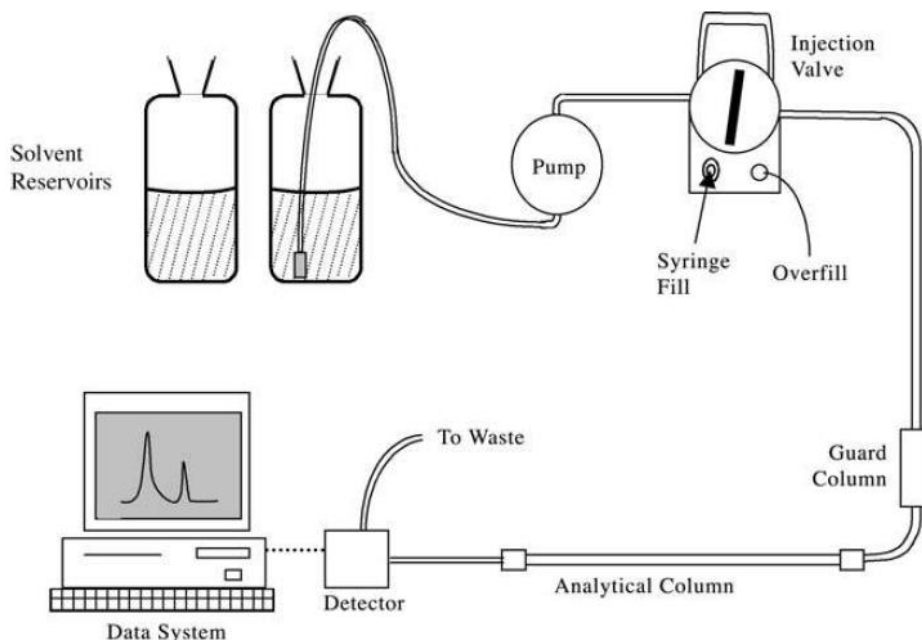


Figura 1.4 Sistema básico de HPLC (Kenkel, 2002)

El depósito de la fase móvil está hecho de un material inerte, generalmente cristal. Usualmente hay un tapón ventilado en el depósito para permitir la entrada de aire conforme el nivel de líquido cae, el objetivo del tapón es evitar que partículas caigan en el depósito, es muy importante evitar que las partículas entren en el flujo, por ello, la punta del tubo sumergido en el depósito está equipada con un filtro de metal, el cual funciona como un filtro de partículas y también sirve para mantener la punta muy por debajo de la superficie del líquido. En el proceso, la bomba impulsa la fase móvil desde el depósito mediante la acción de vacío (Kenkel, 2002).

Cuando un gran número de muestras se van a medir suelen utilizarse inyectores automáticos, la mayoría de los diseños incluyen el uso del bucle inyector acoplado a una aguja robótica que extrae las muestras de los viales dispuestos en una bandeja con un arreglo de tipo auto-muestreador (Kenkel, 2002).

Las fases estacionarias disponibles para HPLC son tan numerosas como las disponibles para GC, sin embargo, adsorción, partición, intercambio iónico y exclusión por tamaño son métodos de cromatografía líquida.

La función del detector es examinar la solución que sale de la columna y emitir una señal eléctrica proporcional a la concentración de cada componente individual presente. El diseño de los detectores de HPLC es más convencional comparado con el diseño para detectores de GC, en el sentido de que los componentes presentes en una solución líquida pueden determinarse con instrumentos convencionales, incluidos los espectrofotómetros, fluorómetros y refractómetros. A continuación se muestran algunos de los detectores más comunes utilizados en HPLC: (Kenkel, 2002)

- Absorción UV: es básicamente un espectrofotómetro UV que mide una corriente en lugar de una solución estática, posee una fuente de luz, un selector de longitud de onda, y un fototubo. Conforme fluye la fase

móvil el cromatograma traza una línea en el cero de absorbancia, pero cuando fluye un componente de la mezcla que absorbe la longitud de onda la absorbancia cambia y se traza un pico en el cromatograma. Este detector es bastante sensible pero no aplicable universalmente, los componentes de la mezcla que se miden deben absorber la luz en la región UV para que aparezca un pico en el grabador, además, la fase móvil no debe absorber una cantidad apreciable en la longitud de onda seleccionada.

- **Matriz de diodos:** es un espectrofotómetro UV que posee una matriz de diodos con una celda de flujo, la luz de la fuente pasa a través de la celda de flujo y luego se dispersa a través de una rejilla, dicha luz dispersada rocía una matriz de fotodiodos, cada uno de los cuales detecta sólo una estrecha banda de longitud de onda. Con la ayuda del sistema de datos, todo el espectro de absorción de rayos UV se puede medir inmediatamente a medida que cada componente individual fluye. El pico mostrado en el cromatograma puede ser el resultado de un cambio rápido de la longitud de onda mediante el ordenador, así, los picos que se muestran pueden representar la máxima sensibilidad posible para cada componente. Este detector puede ser utilizado para limpiar un cromatograma mediante un cambio rápido en la longitud de onda de manera que se pueda mostrar sólo los picos de interés.
- **Fluorescencia:** consta de una fuente de luz y un selector de longitud de onda para crear y aislar la longitud de onda deseada, un compartimento para muestras, y un segundo selector de longitud de onda con un detector de fototubo para aislar y medir la longitud de onda de fluorescencia, al igual que el detector UV, mide una corriente en lugar de una solución estática. El detector mide individualmente la intensidad de fluorescencia de los componentes de la mezcla a medida que salen de la columna, a su vez, la señal electrónica generada en el fototubo es grabada en el cromatograma. Este detector no es universal,

sólo permite analizar especies fluorescentes, lo que lo hace muy selectivo y sensible.

- **Índice de refracción:** es una modificación del instrumento básico, en su diseño más popular, ambos, el efluente de la columna y la fase móvil pura pasan a través de las celdas de flujo adyacentes en el detector, un rayo de luz pasa por ambas celdas y se centra en una superficie fotosensible, la ubicación del rayo cuando ambas celdas contienen fase móvil pura es registrada como punto de referencia. Cuando un componente de la mezcla fluye, el índice de refracción de una celda cambia, el haz de luz se dobla y se centra en un punto diferente de la superficie fotosensible, provocando el trazado de un pico. La principal ventaja de este detector es que es universal, todas las sustancias tienen su propio índice de refracción, por lo tanto, la única vez que un componente de la mezcla no daría un pico es cuando se tiene un índice de refracción igual al de la fase móvil. Las desventajas son que no es muy sensible y sus resultados están sujetos a los efectos de la temperatura y cambios en la composición de la fase móvil.
- **Electroquímica:** se han inventado varios detectores que utilizan la corriente eléctrica o las mediciones de conductividad para detectar los componentes de una mezcla, estos son llamados detectores electroquímicos. A continuación se presentan dos de este tipo de detectores.

Conductividad: este detector es especialmente útil en caso de que el analito se encuentre en forma iónica, un hecho bien conocido es que la presencia de iones en cualquier solución proporciona la habilidad para conducir una corriente eléctrica. Por lo tanto, es posible cuantificar la presencia de un componente en la mezcla mediante la medición de su conductividad eléctrica en disolución, para ello, se utiliza un tubo corto llamado supresor que se inserta justo después de la columna, se

encuentra empacado con una resina de intercambio iónico, selectiva para la fase móvil, de manera que sea posible registrar una señal correspondiente únicamente a los iones de analito presentes, mediante el uso de electrodos aislados eléctricamente, ya que si no se utiliza un supresor y la fase móvil es rica en contenido iónico, sería indetectable la diferencia de conductividad con respecto a la presencia o no del analito.

Amperométrico: se base en las reacciones redox, necesita de tres electrodos: electrodo indicador, electrodo de referencia y electrodo auxiliar, los tres insertados en la corriente que sale de la columna. El electrodo indicador se encuentra polarizado para provocar la oxidación de los componentes de la mezcla, dicha oxidación es medida y constituye la señal mostrada en el cromatograma. Ventajas de este detector incluyen su amplia aplicabilidad a componentes de mezcla iónicos y moleculares, mientras sean capaces de ser oxidados o reducidos mediante un voltaje bastante pequeño, además, la sensibilidad experimentada con este detector es muy buena. Una desventaja es que el electrodo indicador puede ensuciarse debido a que los productos de la reacción electroquímica cubran de revestimiento la superficie del electrodo.

El análisis cualitativo depende únicamente de los datos del tiempo de retención, bajo un determinado conjunto de condiciones, a saber, la composición de la fase móvil y la fase estacionaria, el flujo de la fase móvil, la longitud de la columna, la temperatura y el volumen muerto del instrumento, el tiempo de retención es un valor determinado para cada componente, cambia sólo cuando uno de los anteriores parámetros es modificado. El método más popular para cuantificación es inyectar una serie de soluciones patrón de composición conocida (Kenkel, 2002).

- Espectroscopia de masas (ME)

Es un método analítico-instrumental, que suele utilizarse asociado con otros datos espectrales principalmente para la determinación de estructuras de compuestos orgánicos. La información obtenida del análisis de datos del espectro de masas ofrece un excelente complemento para un análisis IR, por RMN o UV. La interpretación de datos espectrales combinados a menudo es suficiente para establecer la estructura de un compuesto desconocido, el espectro de masas de un compuesto orgánico desconocido también puede ser comparado contra una gran biblioteca de espectros de masa digitalizados para establecer su identidad estructural. En este sentido, el espectro de masas puede ser considerado como la "huella digital" de la molécula (Thompson, 2017).

Se basa en la producción de iones, que posteriormente son separados o filtrados según su relación masa-carga (m/z) para ser detectados. El espectro de masas resultante es un gráfico de la abundancia relativa de los iones generados en función de la relación m/z , presenta una excelente selectividad, que es de suma importancia en términos cuantitativos para el análisis de trazas. El espectrómetro de masas es un instrumento altamente sofisticado y computarizado, básicamente consta de cinco partes: introducción de la muestra, ionización, análisis de masas, detección de iones y tratamiento de datos (Niessen, 2006).

A diferencia de otros métodos instrumentales, las muestras orgánicas sometidas al análisis sufren fragmentación destructiva, sin embargo, un espectro de masas puede ser obtenido con tan solo un nanogramo de muestra, por lo tanto, la técnica tiene una ventaja sobre otros métodos instrumentales en proporcionar información sobre la estructura de muestras pequeñas y valiosas. En su forma más practicada, la técnica implica bombardear las moléculas orgánicas vaporizadas con electrones de alta energía en un vacío, esto produce una variedad de fragmentos de iones con diferentes masas que

son separados, posteriormente sus masas y abundancias son medidas (Thompson, 2017).

Cada pico o fragmento de ion en un espectro de masas puede ser mirado como un "trozo" de la molécula principal y la altura del pico es directamente proporcional a la abundancia de iones del fragmento, naturalmente, los fragmentos más abundantes son resultado de modalidades preferidas de fragmentación. A continuación se presentan algunos de los picos más comunes: (Thompson, 2017)

- Fragmentos de iones: pueden ser producidos por fisión simple, reorganización, y mecanismos de eliminación. La correlación de los fragmentos de iones con las características estructurales de la molécula principal es la base del análisis, sin embargo, algunos fragmentos no pueden correlacionarse con la estructura principal, ya que pueden ser producidos por mecanismos confusos de reordenamiento.
- Pico base: siempre es producido por el modo preferido de fragmentación, representa el fragmento de ion más abundante, por lo tanto, es el pico más intenso del espectro. Normalmente se asigna un valor de 100 unidades a la intensidad del pico base, y todos los demás fragmentos se reportan como un porcentaje del mismo.
- Ion molecular M^+ : es producido por la pérdida de un electrón de la molécula principal y por lo tanto es un ion radical. Si está presente en el espectro es de gran importancia, ya que representa la masa molecular del compuesto, dicho ion aparece en 75-80 % de todos los espectros de masas.
- Ion $(M + 1)^+$: generalmente representa la contribución del isótopo ^{13}C del carbono, el cual tiene una abundancia natural de aproximadamente 1,1 %, esto significa que de todos los carbonos en la muestra, 1,1 %

representará el isótopo mencionado. La intensidad de este pico puede ser utilizada para aproximar el número de carbonos en la estructura principal.

- Fragmentos isotópicos: la relación entre la intensidad del pico correspondiente a un isótopo y la intensidad de su ion molecular, M^+ , puede ser utilizada para determinar la presencia de ambos, así como el número de átomos en la molécula principal. La presencia de estos picos va a depender de la cantidad y abundancia de los isótopos posibles, según los átomos presentes en la molécula.

CAPÍTULO 2 Transformación de la biomasa a través de la catálisis heterogénea

2.1. Biomasa: fuente de energía renovable

Cuando se piensa en "energía sostenible", la fuente de energía que a menudo viene a la mente es, naturalmente, la biomasa. Dada la disponibilidad de biomasa, sus muy bajos niveles de contaminación y la amplia variedad de opciones de conversión para derivar en energía utilizable, su contribución a las futuras necesidades energéticas está determinada a crecer. Si estamos buscando un material para sustituir sosteniblemente el suministro de combustible fósil, es natural considerar algo que se pueda plantar, hacerlo crecer y cosechar repetidamente, esa es la definición esencial de la biomasa: materia orgánica que está disponible sobre una base renovable. La biomasa es energía solar empaquetada, principalmente compuesta de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno que se han convertido en celulosa, lignina y otras moléculas orgánicas mediante la fotosíntesis, y en proteínas, lípidos, ácidos nucleicos y otras biomoléculas por otros procesos bioquímicos (Carpenter, 2014).

2.2. Procesos de transformación de la biomasa a productos de alto valor

Los procesos para la fabricación de productos químicos implican la conversión de las formas tradicionales o convencionales de energía (petróleo y gas natural) en dichos productos mediante la reorganización de los átomos, principalmente carbono, hidrógeno y oxígeno. El cambio a fuentes renovables para la producción de productos químicos ofrece la biomasa como la única elección de materia prima porque sólo la biomasa puede proporcionar los elementos necesarios de carbono, hidrógeno y oxígeno (Sengupta & Pike, 2013).

Existen principalmente dos plataformas diferentes de tecnologías de conversión para transformar la biomasa en productos químicos: la bioquímica y la termoquímica. La plataforma bioquímica se centra en la conversión de los hidratos de carbono (almidón, celulosa y hemicelulosa) en azúcares mediante los biocatalizadores como enzimas, microorganismos y catalizadores químicos, estos azúcares son adecuados para producir una amplia variedad de productos químicos mediante fermentación, como etanol y butanol, los cuales pueden ser material de partida para numerosas sustancias químicas, por ejemplo, el etanol puede ser convertido a etileno y posteriormente éste puede ser introducido a la cadena de productos químicos que tiene dicha molécula como base. Aparte de esto, mediante la catálisis química utilizada en la reacción de transesterificación, se pueden producir ácidos grasos y ésteres metílicos y etílicos de glicerol, además, el glicerol producido como subproducto en el proceso de transesterificación puede utilizarse para producir una larga cadena de productos químicos (Sengupta & Pike, 2013).

La plataforma termoquímica utiliza la tecnología para convertir biomasa en combustibles, productos químicos y alimenticios a través de procesos térmicos y químicos como gasificación y pirolisis. Sus productos intermedios incluyen gas de síntesis (principalmente una mezcla de H_2 y CO) producido a través de gasificación, bio-aceite, y bio-carbón producido a través de pirolisis. El gas de síntesis es convencionalmente fabricado a partir de gas natural, por lo que el procedimiento de gasificación para producir gas de síntesis a partir de biomasa es un posible sustituto de los recursos fósiles (Sengupta & Pike, 2013).

En la Figura 2.1 se muestran las diferentes rutas para la producción de químicos a partir de biomasa, la materia prima base incluye aceites naturales, azúcares y almidones como carbohidratos, celulosa y hemicelulosa. Las principales tecnologías de conversión utilizados son transesterificación, fermentación, digestión anaeróbica, deshidratación, gasificación ácida y

pirolisis. Los principales productos que se incluyen no constituyen una lista exhaustiva, pero si algunos productos químicos representativos (Sengupta & Pike, 2013).

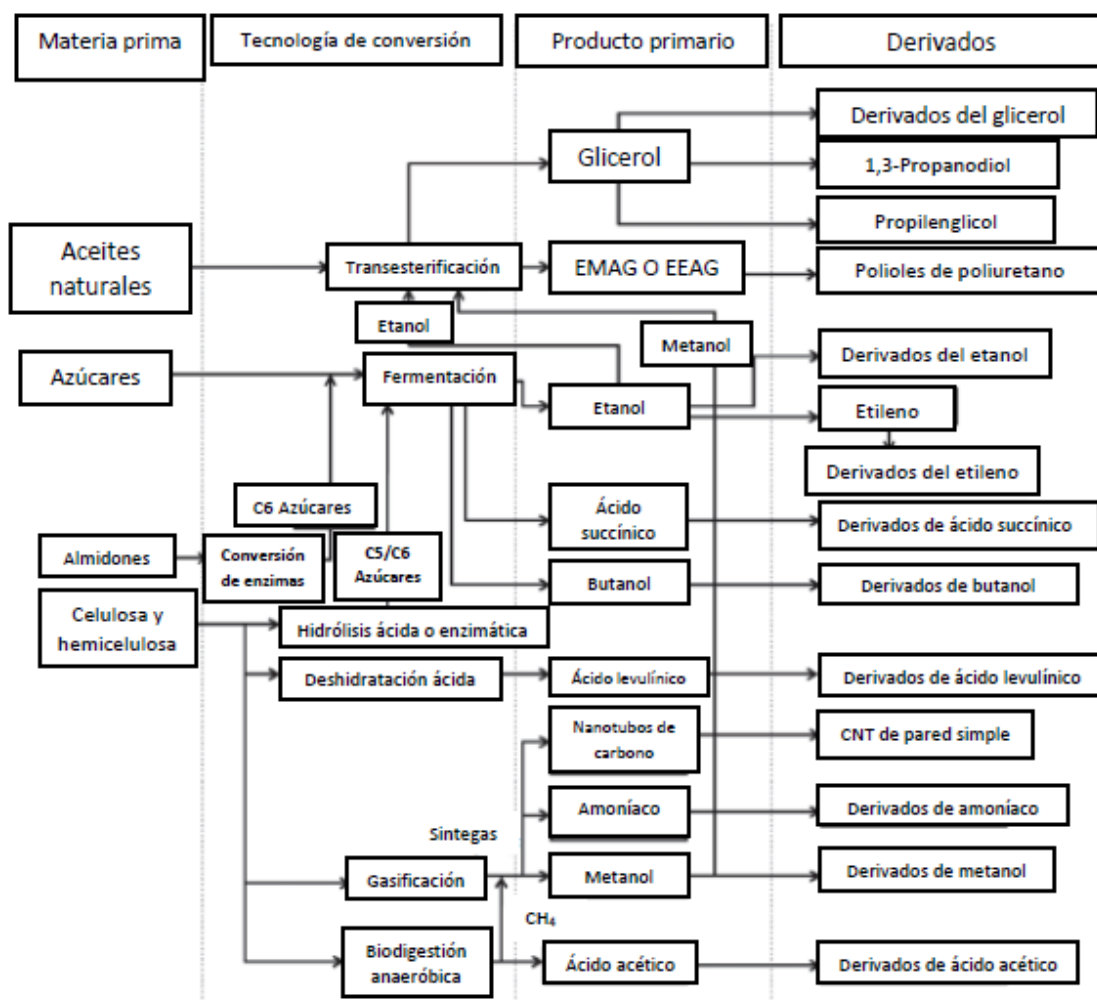


Figura 2.1 Productos químicos a partir de biomasa (Sengupta & Pike, 2013)

2.3. Caso de estudio: bioetanol a etileno

El bioetanol es conocido como el biocarburante más utilizado en el sector del transporte y tiene una larga trayectoria como combustible alternativo, puede utilizarse directamente como etanol puro o mezclado con gasolina para producir "gasohol", también para mejorar la gasolina o como potenciador del octanaje y en mezclas de bioetanol-diesel para reducir la emisión de gases de escape (Mohd Azhar et al., 2017).

Las capacidades de las plantas de etanol basadas en materia prima de biomasa oscilan entre 1,5 y 420 millones de galones al año. Actualmente, el 60 % del etanol mundial a base de biocombustibles se obtiene de la caña de azúcar en Brasil. Además de la producción de etanol a partir de biomasa celulósica, se puede optar por un proceso de fermentación de glicerol o sintegas para producir etanol (Sengupta & Pike, 2013).

Los usos industriales del bioetanol incluyen su implementación como solvente y en la síntesis de productos químicos. Alrededor del 45 % de su demanda total se destina a sus aplicaciones como solvente, también es un intermediario químico para la fabricación de ésteres, éteres de glicol, ácido acético, acetaldehído y cloruro de etilo; esta demanda como intermediario representa el 35 % de su producción. El bioetanol también puede convertirse en etileno, que sirve como materia prima para una amplia gama de productos químicos que actualmente se producen a partir de materias primas derivadas del petróleo, como por ejemplo los plásticos (Sengupta & Pike, 2013).

La aparición de los materiales plásticos en la industria surge como una necesidad de diversificar las prestaciones de los materiales de ingeniería, durante la Segunda Guerra Mundial, tanto los aliados como las llamadas fuerzas del Eje sufrieron reducciones en sus suministros de materias primas, la industria de los plásticos demostró ser una fuente inagotable de sustitutos aceptables. Alemania, por ejemplo, que perdió sus fuentes naturales de látex, inició un gran programa que llevó al desarrollo de un caucho sintético utilizable, la entrada de Japón en el conflicto mundial cortó los suministros de caucho natural, seda y muchos metales asiáticos a Estados Unidos, la respuesta estadounidense fue la intensificación del desarrollo y la producción de plásticos.

El nylon se convirtió en una de las fuentes principales de fibras textiles, los poliésteres se utilizaron en la fabricación de blindajes y otros materiales bélicos, y se produjeron en grandes cantidades varios tipos de caucho

sintético. Durante los años de la postguerra se mantuvo el elevado ritmo de los descubrimientos y desarrollos de la industria de los plásticos. Tuvieron especial interés los avances en plásticos técnicos, como los policarbonatos, los acetatos y las poliamidas. Se utilizaron otros materiales sintéticos en lugar de los metales en componentes para maquinaria, cascos de seguridad, aparatos sometidos a altas temperaturas y muchos otros productos empleados en lugares con condiciones ambientales extremas. En 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló el polietileno, y en 1954 el italiano Giulio Natta desarrolló el polipropileno, que son los dos plásticos más utilizados en la actualidad (Ferro, Toledo, & Basadre, 2008).

Estas sustancias han cambiado fundamentalmente la forma en que vivimos y revolucionaron el mundo moderno, desgraciadamente, estas mismas sustancias que han permitido dar grandes saltos y avances tecnológicos pueden conducir en última instancia a problemas medioambientales significativos en un futuro próximo, dado que prácticamente ningún organismo biológico en el medio ambiente ha evolucionado lo suficiente como para consumirlos fácilmente luego de que se desechan. A menos que seamos capaces de desarrollar nuevas tecnologías, o procesos para hacer frente a la persistencia de los plásticos en el medio ambiente, seguiremos observando acumulaciones cada vez mayores de estas sustancias (Crawford & Quinn, 2017).

El etileno es uno de los productos químicos más importante en el mundo, representa una de las materias primas más utilizadas en la industria petroquímica, en la actualidad alrededor del 75 % de los productos petroquímicos son producidos a partir de etileno, incluyendo acetaldehído, ácido acético, óxido de etileno, etilenglicol, etilbenceno, cloroetanol, cloruro de vinilo, estireno, dicloruro de etileno y acetato de vinilo, entre otros, también se puede utilizar como materia prima en la polimerización para producir una gran variedad de productos químicos orgánicos importantes, tales como el cloruro de polivinilo, polietileno, poliestireno, etc (M. Zhang & Yu, 2013).

En la Figura 2.2 se puede apreciar el monómero de etileno, así como su producto de polimerización, el polietileno, compuesto a partir del cual se crea el plástico.

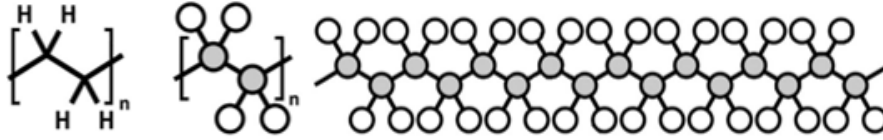


Figura 2.2 Monómero etileno y su producto de polimerización, polietileno
(Crawford & Quinn, 2017)

El principal proceso para la producción de etileno en la actualidad es el craqueo de hidrocarburos, alrededor del 99 % de la producción mundial de etileno es sintetizada mediante este método que utiliza hidrocarburos de petróleo o gas natural como materia prima. Los compuestos de hidrocarburos con un gran número de átomos de carbono pueden ser convertidos en pequeños compuestos hidrocarbonados a altas temperaturas (M. Zhang & Yu, 2013).

En los últimos años, con el aumento de la capacidad de producción industrial, la demanda de combustibles fósiles ha aumentado también, estos combustibles no renovables, inevitablemente se enfrentan al problema de que sus reservas son cada vez menos, y su agotamiento final es inevitable, además de que su uso genera gran contaminación ambiental. Por lo tanto, es urgente buscar fuentes alternativas de energía renovable, se están realizando algunos esfuerzos para investigar y desarrollar nuevos métodos para utilizar recursos no provenientes del petróleo como materias primas para producir etileno, lo anterior, representa una alternativa al proceso tradicional de craqueo de hidrocarburos a etileno, el uso de etanol proveniente de biomasa en la deshidratación catalítica a etileno tiene mucho potencial de desarrollo y amplias posibilidades de aplicación (M. Zhang & Yu, 2013).

La reacción de etanol a etileno ocurre a través de la deshidratación del etanol bajo condiciones de temperatura adecuadas y el efecto del catalizador, la deshidratación catalítica de etanol a etileno es el primer proceso alternativo utilizado en la industria. El proceso normalmente incluye dos partes: la reacción de deshidratación del etanol y la purificación del producto, la materia prima fluye al reactor después de ser precalentada y evaporada para generar etileno crudo, luego dicha corriente atraviesa una serie de torres para extraer los subproductos, tanto livianos como pesados (M. Zhang & Yu, 2013).

Los catalizadores basados en alúmina son utilizados en la mayoría de los reactores industriales de producción de etileno actuales, se utiliza una concentración de etanol al 95 % (m/m) como materia prima, y las condiciones de funcionamiento son una temperatura de 300 °C a 500 °C, una presión de 0,1 MPa a 0,2 MPa y una velocidad espacial de 0,1-1 h^{-1} . El rendimiento de etileno puede alcanzar el 94-99 % (M. Zhang & Yu, 2013).

La reacción es endotérmica, por lo que la temperatura de reacción juega un papel vital en la selectividad del producto de interés, el etileno, el principal subproducto generado es dietiléter cuando la temperatura está por debajo de 573 K, y el producto principal sólo se genera cuando la temperatura está por encima de 573 K. Por lo tanto, en el proceso de deshidratación del etanol a etileno, la selección y el diseño del reactor es un punto crítico, existen principalmente dos tipos de reactores para esta reacción, el reactor de lecho fijo y el reactor de lecho fluidizado, actualmente, el reactor de lecho fijo se utiliza principalmente en producciones industriales (M. Zhang & Yu, 2013).

El reactor de lecho fijo es el reactor general para una reacción catalítica gas-sólido y es ampliamente utilizado en diversos campos de la industria química, en el caso de la reacción de deshidratación catalítica de etanol a etileno los reactores de lecho fijo pueden dividirse en dos tipos: reactor tubular isotérmico y reactor adiabático, el reactor tubular de lecho fijo isotérmico fue el primero en utilizarse y es el más aplicado en los equipos de producción

existentes. El reactor tubular de lecho fijo tiene una capacidad de control de temperatura relativamente pobre, y la regeneración y sustitución del catalizador representan un proceso complejo, además, el reactor es muy sensible a los pequeños cambios del proceso de reacción (M. Zhang & Yu, 2013).

El reactor de lecho fluidizado tiene una historia de desarrollo relativamente corta, puede ser utilizado en una reacción química que involucre múltiples fases, y tiene ventajas tales como una alta velocidad de transferencia de calor y masa, una temperatura del lecho más uniforme y un funcionamiento relativamente estable. Es especialmente adecuado para la producción a gran escala con una dependencia térmica considerable, y se ha aplicado al equipo de producción de muchos productos químicos. Se ha desarrollado un proceso de reacción de deshidratación catalítica de etanol a etileno utilizando un reactor de lecho fluidizado con un catalizador de óxido-Si-Al, la conversión alcanzada es superior al 99,5 %, y el rendimiento es superior al 99 % antes de la destilación, valores que son consistentemente mayores que los alcanzados con un reactor de lecho fijo. El proceso utilizando un reactor de lecho fluidizado tiene una perspectiva de desarrollo prometedora, pero también hay problemas urgentes por resolver, la fricción y colisiones entre partículas de catalizador y entre partículas de catalizador y las paredes del reactor propician el desgaste del catalizador, la resistencia al desgaste por parte del catalizador debe ser mejorada (M. Zhang & Yu, 2013).

2.4. Etileno en Costa Rica

En el país se implementan una gran cantidad de productos que tienen como base los polímeros generados a partir del etileno, además es utilizado en la industria agrícola para elaborar plaguicidas. Sin embargo, la producción local del mismo no se encuentra desarrollada a una escala lo suficientemente grande como para suplir las necesidades de la industria, por ello se ve en la necesidad de comprar el producto a otros países, principalmente a Estados

Unidos, país al cual se le ha pagado un promedio de \$70 millones Fob por importaciones de polímeros de etileno en formas primarias en los últimos 6 años. En la Figura 2.3 se muestra una comparación entre las importaciones, en gris, y exportaciones, en rojo, de polímeros de etileno en formas primarias en los recientes años, la gráfica muestra los millones de dólares Fob involucrados en cada operación por año, desde el 2013 hasta el 2018. Como se puede observar la cantidad de dinero involucrado en las importaciones es considerablemente mayor al obtenido a partir de las exportaciones y aunque se observe una tendencia decreciente en las importaciones a partir del año 2014, la diferencia monetaria es abismal.

Invertir en el desarrollo de plantas productoras de etileno para consumo local beneficiaría la economía del país y el medio ambiente, reduciendo la cantidad de dinero invertido en importar dicho material y la contaminación ligada a su producción. El presente proyecto aporta en ese sentido al estudiar la conversión de un producto que se puede obtener a partir de la biomasa como lo es el etanol, en un producto con valor agregado y tan utilizado en la industria actual como el etileno.

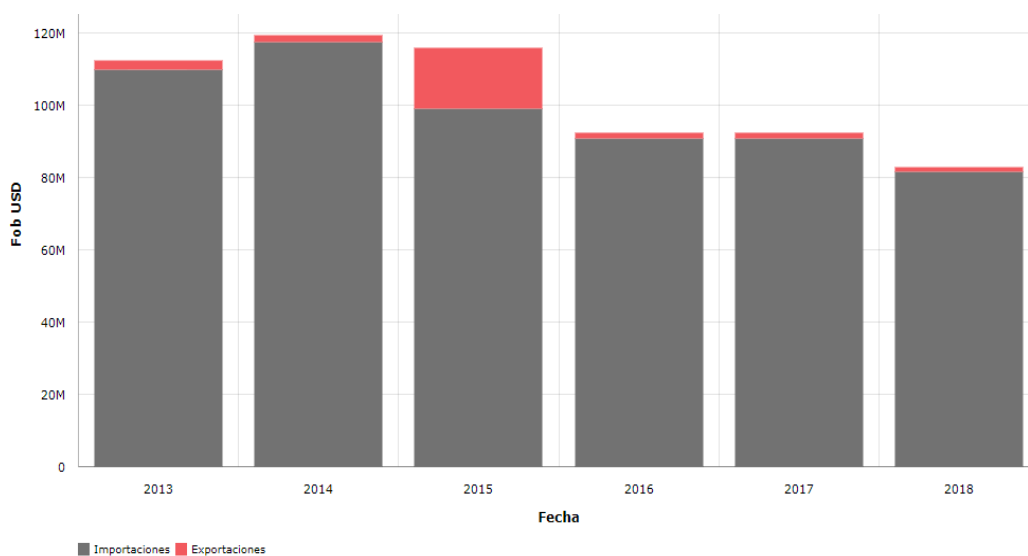


Figura 2.3 Comparación entre importaciones y exportaciones de polímeros de etileno en formas primarias en Costa Rica (Tomada de Comex, 2019)

CAPÍTULO 3 Sistemas experimentales empleados para reacciones de catálisis heterogénea en fase gas

En este capítulo se mencionan algunas investigaciones realizadas en el área de catálisis heterogénea, con reacciones en fase gas, esto con el fin de determinar el equipo experimental utilizado y que sirva como soporte para el diseño a realizar en la presente investigación.

Comparación de cuatro catalizadores en la deshidratación catalítica de etanol a etileno: el objetivo del estudio era comparar la actividad y estabilidad de γ - Al_2O_3 , HZSM-5 (Si/Al=25), silicoaluminofosfato (SAPO-34) y SAPO-34 (NiAPSO-34) sustituido con níquel, como catalizadores en la deshidratación de etanol a etileno. El montaje experimental utilizado para este estudio se presenta en la Figura 3.1. Los estudios de las reacciones catalíticas se realizaron en un reactor de lecho fijo con sistema de calentamiento eléctrico ($d_i=10$ mm, $L=420$ mm), el etanol se cargó a través de una microbomba. Los productos se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent 6820) con FID utilizando la columna capilar DB-WAX programando la temperatura del horno entre 60 °C y 150 °C a 15 °C/min (X. Zhang, Wang, Yang, & Zhang, 2008).

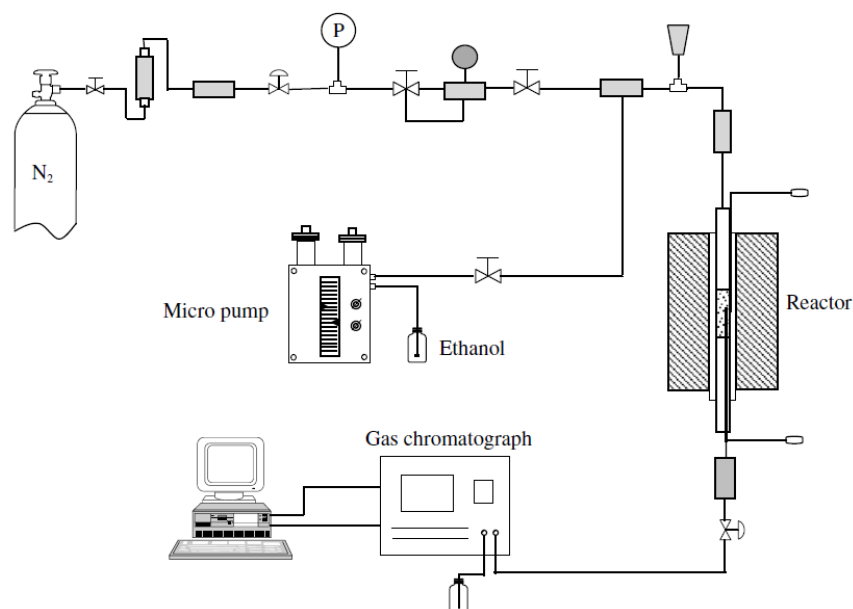


Figura 3.1 Sistema empleado en el estudio de comparación de cuatro catalizadores (X. Zhang et al., 2008)

Catalizador $\gamma - Al_2O_3$ mesoporoso de alta superficie con adaptación de la textura mediante una plantilla de glucosa para la deshidratación de etanol a etileno: en esta investigación se determinó el efecto de la estructura de los poros y los sitios ácidos de los catalizadores $\gamma - Al_2O_3$ en la reacción catalítica de la deshidratación del etanol, con mayor área de superficie se causó una mayor conversión del etanol y selectividad al etileno a la misma temperatura de reacción (Feng, Hu, Yan, Yan, & Rood, 2017).

La deshidratación del etanol se realizó en un reactor de lecho fijo con un diámetro interno de 8 mm a presión atmosférica. Se colocó un reactor tubular de acero inoxidable en un horno tubular con temperatura programada, se colocaron 0,3 g de catalizador (tamizado con malla 60-70) en el centro del reactor y se pretrató antes de la reacción a 500 °C durante 1 h con gas argón. La mezcla de etanol y agua (20% de etanol en peso) se inyectó en el reactor, se utilizó argón como gas portador con un caudal de 50 mL/min. La velocidad espacial por hora en peso (WHSV) del etanol fue de 3,04 h⁻¹. La temperatura en el experimento fue variada gradualmente de 360 a 440 °C. Después de alcanzar condiciones estables, los productos de reacción fueron analizados usando un cromatógrafo de gases (GC 2014C, Shimadzu GC), argón como gas portador, un detector FID a una temperatura de horno de 50-180 °C y una rampa de calentamiento de 10 °C/min (Feng et al., 2017).

Reacción de deshidratación de bioetanol a etileno sobre catalizadores SAPO modificados: en esta investigación se llevó a cabo la deshidratación de etanol a etileno sobre diferentes catalizadores a base de silicoaluminofosfatos. Los efectos de parámetros de operación, tales como los métodos de modificación, el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, la velocidad espacial y la concentración de etanol también fueron investigados experimentalmente (Y. Chen et al., 2010).

El montaje experimental utilizado para este estudio se presenta en la Figura 3.2, los estudios de reacción catalítica se realizaron en un microreactor de

lecho fijo ($d_i=8$ mm y $L=300$ mm), el etanol ingresó a través de una microbomba, normalmente en la reacción se cargaron 2 g de catalizador. Los productos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC 2010) con FID utilizando la columna Porapak-Q a 160 °C (Y. Chen et al., 2010).

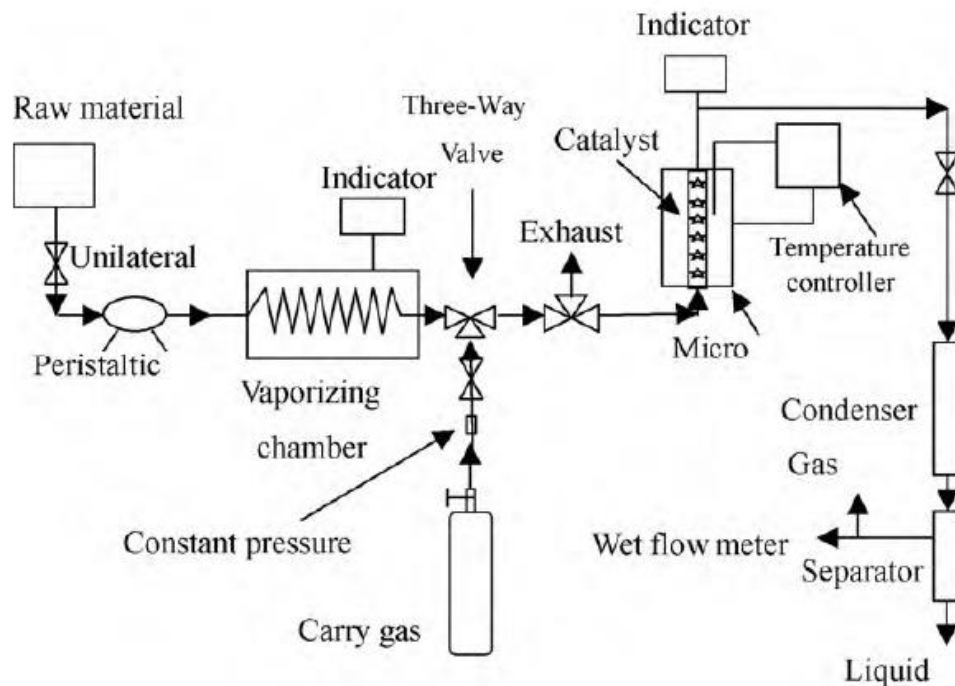


Figura 3.2 Sistema empleado en el estudio de catalizadores SAPO modificados (Y. Chen et al., 2010)

Hidrogenólisis de glicerol a propilenglicol en un sistema continuo sin adición de hidrógeno sobre catalizadores de Cu-Ni: en esta investigación se preparó una serie de catalizadores de Cu, Ni y Cu-Ni con un 20 % en peso de cada metal, apoyados en Al_2O_3 y ZSM-5, por el método de impregnación húmeda, y fueron probados en la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propanodiol (propilenglicol) utilizando una velocidad espacial de 2 h^{-1} a 250 °C, y una presión de 40 bar durante 6 horas. La hidrogenólisis de glicerol se realizó en un reactor de lecho fijo de Inconel 625, ($d_i=0,5$ cm). Los catalizadores en forma de gránulos se redujeron in situ a la temperatura determinada por el análisis TPR (550 °C, para los catalizadores que contienen Cu, o 850 °C), por 1 h. La solución acuosa de glicerol (10 % V/V) fue inyectada al reactor mediante una

bomba HPLC (Eldex 1SAM), y la tasa de flujo (0,041 mL/min) se ajustó para obtener una velocidad espacial (WHSV) de 2 h^{-1} , utilizando 1,25 g de catalizador. Las condiciones estándar de reacción eran: $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 h de reacción y 40 bar de N_2 o H_2 . El flujo de N_2 o H_2 de 30 mL/min fue añadido a través del tiempo para mantener una presión estable, controlada por un regulador de presión tipo diafragma (Freitas et al., 2018).

La corriente de productos del reactor pasó a través de un intercambiador de calor que opera a $10 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando en la separación de las fases líquida y gaseosa. Los productos líquidos se analizaron en un HPLC Shimadzu Prominence con la columna Bio-Rad Aminex HPX-87H ($300 \text{ mm} \times 7,8 \text{ mm}$) a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ como eluyente a $0,6 \text{ mL/min}$, y detectores de índice de refracción (RID) y ultravioleta (UV). La fase gaseosa fue analizada por un cromatógrafo de gases (GC) Shimadzu GC-2014, equipado con dos columnas (RtQ-PLOT y Carboxen 1010) y dos detectores: conductividad térmica (TCD), para el análisis de H_2 , CO y CO_2 , además de ionización de llama (FID), para el análisis de CH_4 , utilizando He como gas portador. El horno de la columna se mantuvo a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, por 20 min y luego se calentó a $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ hasta $120 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 10 min, resultando en un tiempo total de análisis de aproximadamente 38 min (Freitas et al., 2018).

Cinética de la hidrogenólisis de glicerol a propilenglicol sobre catalizadores de Cu-ZnO-Al₂O₃: en esta investigación se prepararon catalizadores de Cu-ZnO-Al₂O₃ con varias composiciones de metal Cu/Zn/Al, y fueron examinados en la hidrogenólisis de glicerol a propilenglicol (Zhou et al., 2010).

La actividad catalítica de los catalizadores para la hidrogenólisis de glicerol se probó en un reactor tubular de lecho fijo ($d_i=10 \text{ mm}$ y $L=450 \text{ mm}$). En la Figura 3.3 se muestra un diagrama esquemático del montaje experimental. Antes de cada ensayo, una cierta cantidad de catalizadores ($D_p=0,34 \text{ mm}$, o malla 40-60) se redujo in situ en un flujo de una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (50:50, en volumen) desde la temperatura ambiente hasta $300 \text{ }^\circ\text{C}$

(rampa de 5 °C/min) y se mantuvo a 300 °C durante 4 horas. Después de la reducción, se detuvo la alimentación de nitrógeno, se ajustaron la temperatura y la presión a los valores deseados y se estabilizaron durante 2 h. Finalmente, la solución acuosa de glicerol se introdujo en el reactor. La concentración inicial en masa de la materia prima de glicerol se mantuvo en el 80 %. Después de cada corrida, el producto líquido fue recogido de la tubería de muestreo y analizado por un cromatógrafo de gases. Mientras tanto, también se analizó el gas efluente (Zhou et al., 2010).

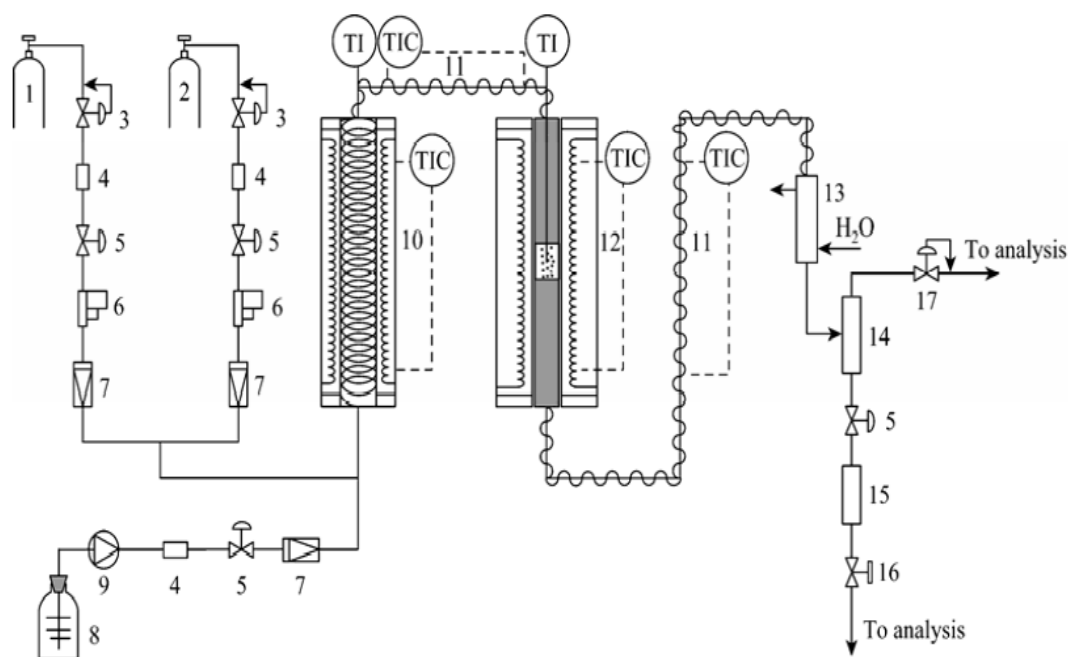


Figura 3.3 Sistema empleado en el estudio de la cinética de la hidrogenólisis de glicerol a propilenglicol (Zhou et al., 2010)

Los productos líquidos fueron analizados por un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard (HP) 6890 equipado con una columna capilar Supelcowax 10 (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm) y un detector de ionización de llama (FID). El gas efluente fue analizado por dos cromatógrafos de gas Agilent 4890, uno con una columna capilar HP-PLOT Al₂O₃ (30 m × 0,53 mm × 15 μm) y un FID utilizado para el análisis de los hidrocarburos C₁ – C₂, y el otro con una columna empacada de acero inoxidable Porapak Q (malla 80-100) (3 m × 2 mm) y un detector de conductividad térmica (TCD) para analizar H₂, CO, CO₂ y CH₄ (Zhou et al., 2010).

Con el fin de establecer el diseño del sistema de reacción y en adición a los casos presentados anteriormente, a continuación se presenta el Cuadro 3.1, el cual contiene un resumen con las características del equipo empleado en otras investigaciones de carácter similar, a cada investigación se le asignó un número que se corresponde con la lista al pie del cuadro respectivo.

Cuadro 3.1 Características del equipo empleado en investigaciones similares

| # | Reactor | Bomba | Medición de productos |
|---|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | tubular de cuarzo de lecho fijo, flujo descendente, $d_i=10$ mm | Milton Roy de jeringa | Gaseosos: cromatografía de gases (Hewlett Packard-6890) mediante detectores TCD y FID Líquidos: columna capilar de PONA |
| 2 | tubular de lecho fijo, $d_i=10$ mm L=400 mm | Micro bomba | Gaseosos: cromatógrafo de gases TCD (PE Clarus 500) con una columna Porapak Q Líquidos: cromatógrafo de gases FID (Shandong Lunan SP-2000B GC) con una columna SE-54 |
| 3 | tubular de lecho fijo de acero inoxidable $d_e=9,525$ mm (0,375") L=410 mm | bomba HPLC (Lab Alliance Series 1) | Cromatógrafo Shimadzu GC-2011 con un detector TCD y uno FID, columnas Rtx®-1, Rt®-Q-BOND y RT®-MSIEVE-5A |
| 4 | tubular de lecho fijo de cuarzo, $d_i=8$ mm | Bomba de infusión | Cromatógrafo de gases Agilent 6890, equipado con un detector TCD utilizando una columna capilar Pora-Q y detector FID utilizando una columna capilar FFAP |

* #1 (Arenamart & Trakarnpruk, 2006), #2 (B. Chen, Lu, Wu, & Chao, 2016), #3 (Soh, Chong, Hossain, & Cheng, 2017), #4 (Zhan et al., 2010)

Así mismo, es importante establecer un ámbito con las condiciones de operación del sistema, para ello, en el Cuadro 3.2 se presenta un resumen con las condiciones de operación utilizadas en las investigaciones similares del cuadro anterior.

Cuadro 3.2 Condiciones empleadas en investigaciones similares

| # | Temperatura (°C) | Presión | Flujo (h^{-1}) | Catalizador | % Etanol |
|---|------------------|-------------|--------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|
| 1 | 350 a 550 | atmosférica | WHSV=1 | Mordenita combinada con metales | 10,0 % V/V y 99,9 % V/V |
| 2 | 200 a 320 | | LHSV=0,84 | HZSM-5 modificado con hierro | 60 % m/V |
| 3 | 400, 450 y 500 | | WHSV=46000 | Zeolita H-Y (80) modificada con ácido fosfórico | 99 % V/V |
| 4 | 400 y 500 | atmosférica | WHSV=2 | HZSM-5 modificados con lantano y fósforo | 50 % m/V |

* #1 (Arenamart & Trakarnpruk, 2006), #2 (B. Chen, Lu, Wu, & Chao, 2016), #3 (Soh, Chong, Hossain, & Cheng, 2017), #4 (Zhan et al., 2010)

A partir de los sistemas experimentales consultados se determinan las siguientes secciones necesarias para el adecuado funcionamiento del sistema de reacción:

- Ingreso de materia prima mediante una bomba adecuada
- Sección de vaporización de la materia prima
- Ingreso y medición del gas de arrastre mediante un regulador
- Horno que proporcione la energía necesaria para llevar a cabo la reacción
- Reactor tubular de lecho fijo
- Sección de condensación y separación de productos
- Sección de muestreo y análisis mediante cromatografía

CAPÍTULO 4 Diseño del sistema de reacción

Primeramente, se estableció un concepto general para el diseño del sistema de reacción en estudio, el mismo está constituido por un conjunto de etapas u operaciones unitarias necesarias para poder realizar una reacción de catálisis heterogénea, como por ejemplo, la deshidratación de etanol a etileno. Para establecer dicho concepto general se utilizó como base la literatura consultada y la experiencia del comité asesor. Se busca establecer un sistema que permita la manipulación sencilla de las variables a controlar durante el estudio de las reacciones, y la obtención de datos confiables y reproducibles. Así se proponen las siguientes etapas:

- a) Ingreso de materia prima.
- b) Vaporización de la materia prima.
- c) Ingreso y medición del gas de arrastre.
- d) Reacción en un reactor tubular.
- e) Condensación de productos.
- f) Toma de muestras para análisis.

Cada etapa mencionada anteriormente debe ser diseñada de forma aislada para posteriormente ser acoplada al sistema general. Se utilizarán mangueras y accesorios de diversos diámetros para el transporte de los fluidos entre las diferentes etapas. En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de flujo del sistema.

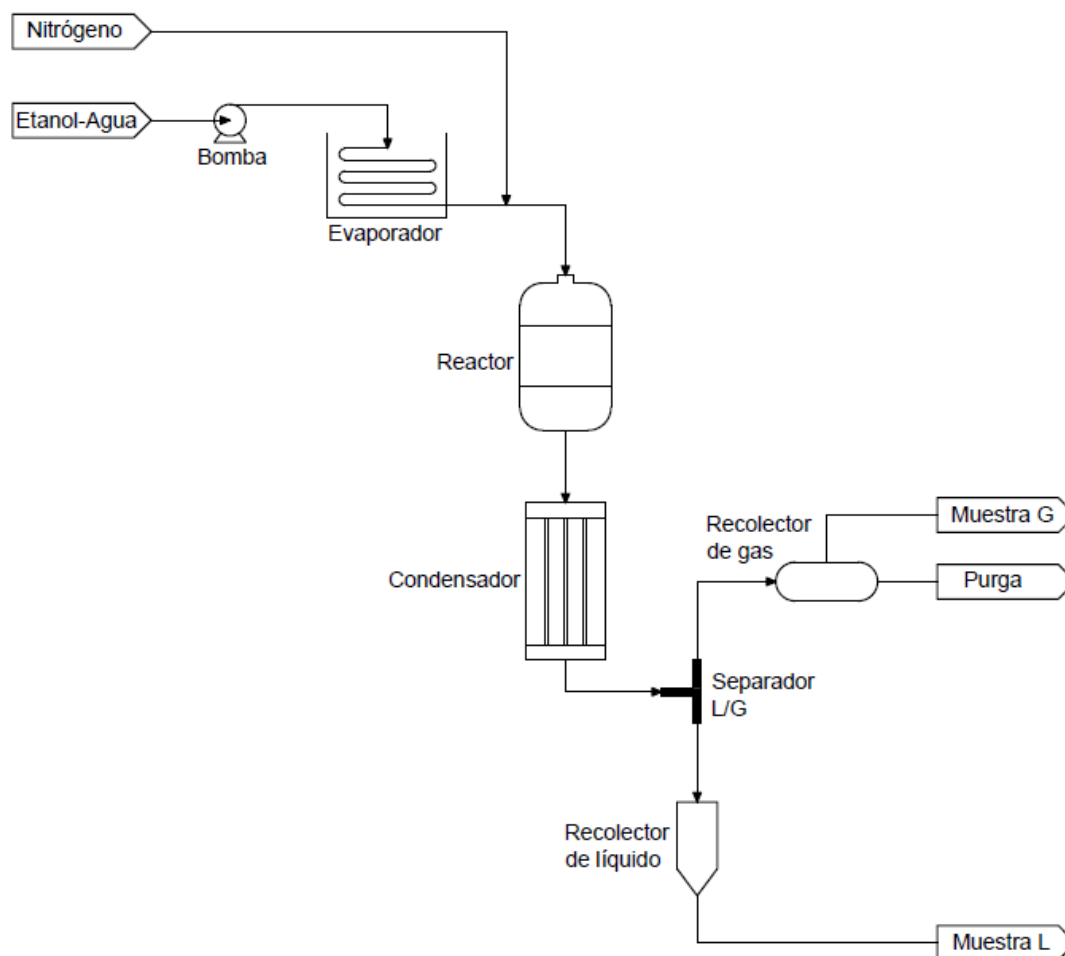


Figura 4.1 Diagrama de flujo del sistema

4.1. Ingreso de materia prima

En la mayoría de las reacciones de catálisis heterogénea es común encontrar que se utilice una disolución líquida como mezcla reactante, la composición de dicha disolución representa una variable pre-establecida del diseño y se puede preparar en un balón aforado con la ayuda de otros instrumentos volumétricos disponibles en el laboratorio. Dado que se pretende estudiar reacciones en fase gas, se requiere que la materia prima ingrese al sistema de reacción a flujos bajos y bien controlados. Según la investigación realizada, esto se logra de forma adecuada mediante el uso de bombas de jeringa, por lo que se procedió a buscar el modelo adecuado y se solicitó la cotización a diferentes proveedores.

Se decidió adquirir una bomba de jeringa marca ProSense B.V., modelo NE-300, la cual puede manejar un ámbito de flujos desde $0,73 \mu\text{L/h}$ hasta 1257 mL/h . Tiene un sistema que va empujando el pistón de la jeringa y permite el ingreso de la disolución a la velocidad programada. El modelo de bomba adquirido se muestra en la Figura 4.2. La jeringa se adquirió por aparte, se puede comprar en las farmacias, es una jeringa de plástico con una capacidad de 60 mL .

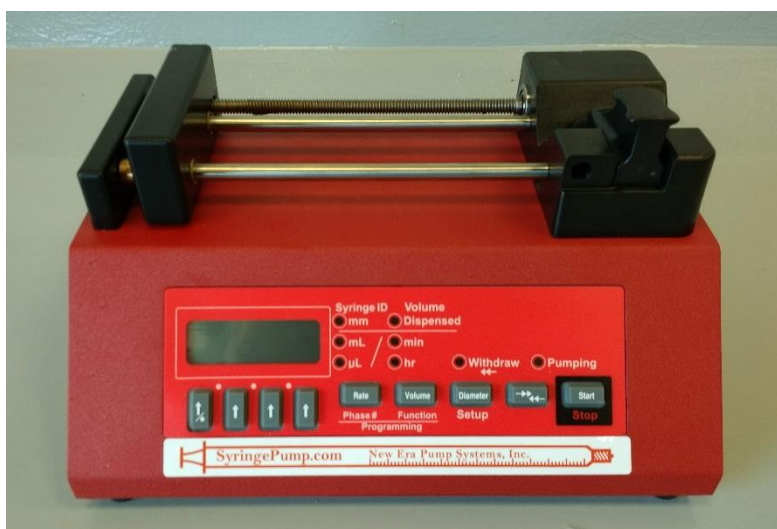


Figura 4.2 Bomba de jeringa utilizada en el sistema de reacción.

4.2. Vaporización de la materia prima

Múltiples reacciones poseen una naturaleza endotérmica y se llevan a cabo en fase gaseosa, por esta razón el sistema debe contar con un vaporizador que eleve la temperatura y vaporice la mezcla reactante, de tal forma que se tenga vapor ingresando al reactor, dicho ingreso se facilita mediante el uso de un gas de arrastre, el cual puede ser un gas que será empleado durante la reacción o el mismo gas a utilizar en el cromatógrafo como gas de arrastre.

En primera instancia, como medio de vaporización se probó una plantilla de calentamiento en contacto directo con un erlenmeyer que contenía una mezcla reactante de prueba, dicho método no fue eficiente debido a que por el equilibrio liquido-vapor en el sistema y por la forma cónica del instrumento

volumétrico se daba una condensación en las paredes del mismo que dificultaba el ingreso constante de reactivos al sistema de reacción e imposibilitaba el estudio del rendimiento de la reacción en función de la composición de entrada.

Para lograr una vaporización eficaz se probó como segunda opción un serpentín, el cual fue elaborado con tubo de cobre flexible con un área superficial adecuada para la transferencia de calor a la mezcla de reactivos. Como fuente de calor se aprovechó el mismo horno tubular utilizado para otorgar la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción en el reactor, las especificaciones de dicho horno se darán más adelante. Utilizando este serpentín se logra obtener un flujo continuo y estable de vapor con una composición igual a la disolución preparada, así los resultados obtenidos se podrán asociar con dichas condiciones. En el capítulo 5 se muestran los detalles de la construcción del serpentín.

4.3. Ingreso y medición del gas de arrastre

El uso de gases en las reacciones de catálisis heterogénea es muy común. Estos gases pueden tener un papel importante para lograr obtener el producto de interés durante la reacción, o pueden funcionar simplemente como medio facilitador del transporte de la mezcla reactiva vaporizada y el tránsito de productos de reacción a través del sistema, en tal caso se le llama “gas de arrastre”, y suele emplearse un gas inerte, tal como el nitrógeno.

Además del gas de reacción y el gas de arrastre, en el mismo sistema se suele realizar la activación del catalizador antes de la reacción. El proceso de activación puede estar compuesto por la etapa de reducción o la etapa de calcinación del catalizador, o ambas, una luego de la otra. Para la etapa de reducción se suele emplear gas hidrógeno, o una mezcla de hidrógeno con algún gas inerte cuya función es diluir la concentración de hidrógeno,

comercialmente existe la mezcla 5 % H₂/Ar. Para la etapa de calcinación se suele emplear aire u oxígeno.

El sistema diseñado solo cuenta con la entrada para ingreso de un gas a la vez, el cual puede ser cualquiera de los antes mencionados según la etapa de proceso en la cual se encuentre el estudio. Los gases son comprados en cilindros con una presión de carga de 2000 psi, y se debió adquirir el regulador específico para cada gas empleado.

Además, se adquirieron medidores de flujo para la cuantificación de los flujos de gas hacia el sistema de reacción. Dado que se suelen emplear flujos bajos, en el ámbito de 0 a 100 mL/min según la investigación bibliográfica realizada, los medidores de flujo adecuados son medidores de flujo másico digitales con ámbitos de medición que van desde 0 a 500 mL/min. Los gases ingresan al sistema mediante mangueras que cuentan con acoples rápidos para facilitar el intercambio entre cada uno de ellos.

A continuación se mencionan los medidores de flujo adquiridos y sus características:

1. Medidor para una mezcla hidrógeno/argón, marca Aalborg, modelo GFC17, el cual presenta un ámbito de trabajo de 0-500 mL/min.
2. Medidor para nitrógeno, marca Dwyer, modelo GFM-1106, el cual presenta un ámbito de trabajo de 0-500 mL/min.
3. Medidor para múltiples gases, marca Cole-Parmer, modelo YV-32908-63, el cual presenta un ámbito de trabajo de 0-500 mL/min.
4. Medidor para múltiples gases, marca Cole-Parmer, modelo YV-32908-63, el cual presenta un ámbito de trabajo de 0-500 mL/min.

En la Figura 4.3 se muestran las imágenes de los cuatro medidores adquiridos.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.3 Medidores de flujo adquiridos: a) mezcla hidrógeno/argón, b) nitrógeno, c) múltiples gases y d) múltiples gases

Como se mencionó anteriormente en esta sección, el sistema actual solo cuenta con entrada para un gas a la vez, esta conexión está compuesta entonces por el regulador y medidor de flujo respectivo según el gas a emplear. Sin embargo, en total se cuenta con cuatro medidores de flujo, cuatro reguladores en línea, y cuatro reguladores para los cilindros de la mezcla H_2/Ar , nitrógeno, aire y argón. En el futuro se pretende desarrollar un sistema de distribución de gases hacia el sistema de reacción, de manera que solo sea necesario abrir o cerrar válvulas según el gas requerido en el momento. En la Figura 4.4 se muestra el esquema del sistema de distribución de gases propuesto.

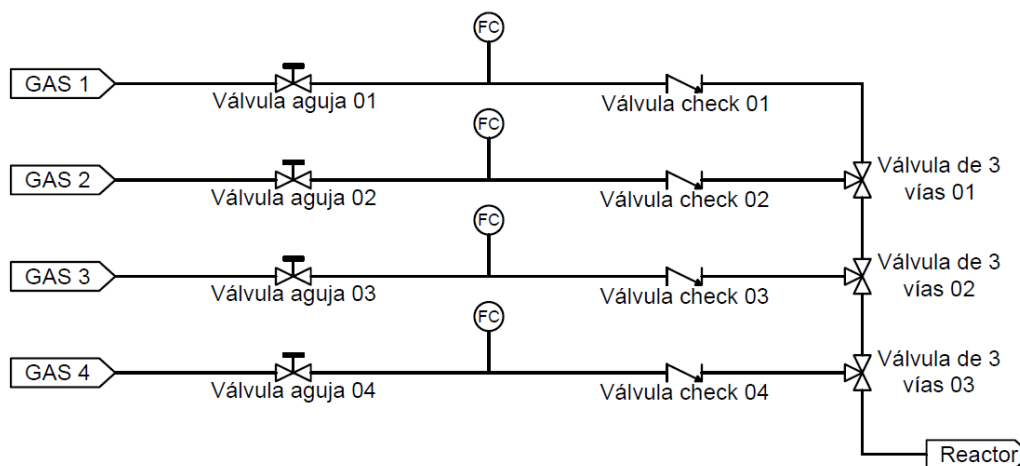


Figura 4.4 Sistema de distribución de gases propuesto

4.4. Horno tubular

Luego de la investigación bibliográfica realizada, se consideró que el horno adecuado es uno de tipo tubular dado que el reactor debe ser ubicado en la parte interna del horno, y tanto la entrada como la salida del reactor deben quedar fuera del mismo.

Luego de investigar sobre los hornos tubulares disponibles a nivel comercial, se decidió adquirir el horno marca Carbolite Gero, modelo VST 12/400 con una única zona de calentamiento y potencia máxima de 2000 W, a continuación se presentan las características de dicho horno en el Cuadro 4.1.

Cuadro 4.1 Características del horno tubular utilizado para calentar el reactor

| Temperatura máxima (°C) | Longitud de calentamiento (mm) | Diámetro máximo de accesorio (mm) | Longitud del cuerpo del horno (mm) | Dimensiones externas del horno h x l x a (mm) |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1200 | 400 | 110 | 550 | 840 x 500 x 495 |

En la Figura 4.5 se muestra el horno tubular adquirido, el cual cuenta con controlador digital de temperatura.



(a)



(b)

Figura 4.5 Horno tubular utilizado en el sistema: a) horno, b) fuente de poder

4.5. Reacción en un reactor tubular

Según la investigación bibliográfica realizada y la información suministrada en los capítulos 2 y 3 de este documento, el reactor tubular de lecho fijo descendente es el más adecuado para llevar a cabo el estudio de reacciones de catálisis heterogénea en fase gas, por lo que el diseño fue enfocado hacia este tipo de reactor.

El reactor se encuentra ubicado dentro del horno tubular, el cual le confiere la energía necesaria para elevar su temperatura y así llevar a cabo tanto los procesos de activación de los catalizadores como las reacciones que se quieran estudiar. Además, al reactor se encuentran acoplados el vaporizador y la entrada de gases. El reactor, a grandes rasgos, está constituido por un tubo que contiene una cama o lecho para soportar el catalizador en su centro, a su vez cuenta con una termocupla que ingresa por la parte superior del mismo y

permite conocer la temperatura en su interior, en caso de ser necesario y contar con otro método para conocer o estimar la temperatura dentro del reactor, la termocupla puede ser retirada y esa entrada al reactor se puede cerrar o disponer para otro fin. Los detalles correspondientes al reactor y la termocupla se muestran en el capítulo 5.

4.6. Condensación de productos

Los productos de la reacción pueden alcanzar temperaturas elevadas, por lo tanto, para facilitar su muestreo y lograr una separación de componentes mediante el punto de ebullición de cada uno, es necesario agregar un sistema de enfriamiento y condensación que permita la separación de los productos condensables, obteniendo así una muestra gaseosa y una líquida por separado.

Para tal fin se utiliza un baño frío constituido por una botella con hielo y agua fría por la cual pasa la manguera que transporta los productos desde la salida del reactor hasta un arreglo en forma de “T” donde se produce la separación de las fases, en la Figura 4.6 se muestra la sección de condensación y separación de productos.



(a)



(b)

Figura 4.6 Sistema de enfriamiento y separación de productos: a) condensador con baño agua-hielo, b) te para la separación de productos

4.7. Toma de muestras para análisis

El sistema de muestreo representa una parte muy importante del sistema ya que a partir de las muestras se puede cuantificar el rendimiento de la reacción y por ende la funcionalidad del sistema. La variable medida será la concentración de productos, sobre todo la concentración del producto de interés. Para la toma de muestras se cuenta con una bifurcación en forma de “T” ubicada después del condensador, por la salida inferior van los productos líquidos, los cuales llegan a un embudo separador (250 ml de capacidad) y por la salida superior van los productos gaseosos hasta un bulbo recolector (250 ml de capacidad).

Las muestras líquidas se toman del embudo cada cierto tiempo y se almacenan en viales adecuados para análisis en HPLC. El muestreo de los gases se realiza mediante una jeringa, tomando la inyección directamente de un septum ubicado en el bulbo, posterior al muestreo se libera la presión y se procede a cerrar de nuevo el bulbo para acumular la siguiente muestra, las muestras líquidas se toman en paralelo con las gaseosas. Ambos productos se analizan mediante cromatografía según el estado de agregación de estos. Se debe dejar claro que lo ideal sería tener un cromatógrafo de gases conectado en línea directamente con el sistema de muestreo, sin embargo por ahora no se cuenta con presupuesto para ello.

En la Figura 4.7 se muestran el embudo separador y el bulbo de muestreo empleados. La salida del bulbo recolector se encuentra conectada con una manguera que llega a un recipiente con agua para mantener la salida gaseosa burbujeando mientras no se toma muestra o para liberar presión en el sistema mientras se lleva a cabo la reacción.

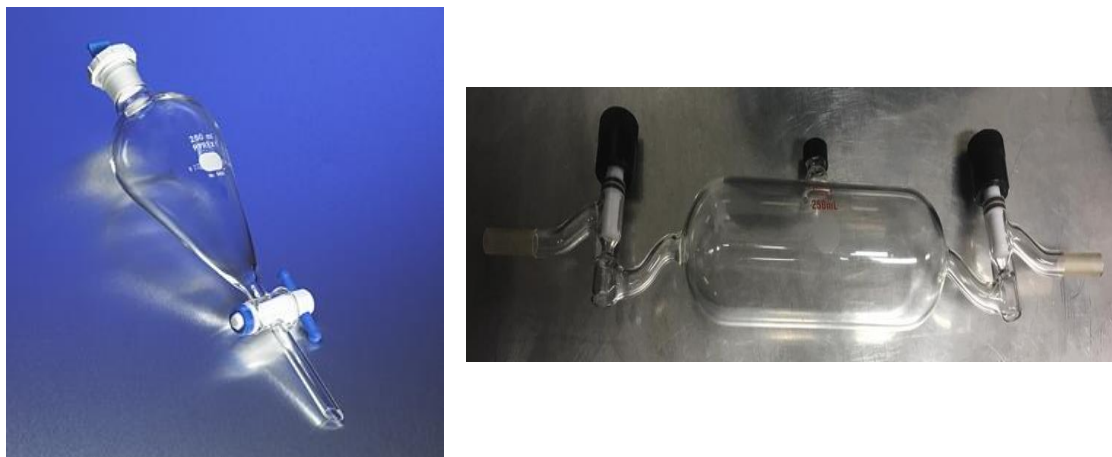


Figura 4.7 Embudo separador para toma de muestras líquidas y bulbo para toma de muestras gaseosas

En la Figura 4.8 se muestra la sección de toma de muestras con sus componentes acoplados.



Figura 4.8 Sección de toma de muestras

En la Figura 4.9 se muestra un esquema simple de las partes que componen el sistema de reacción, el cual sirve como diagrama constructivo para su elaboración.

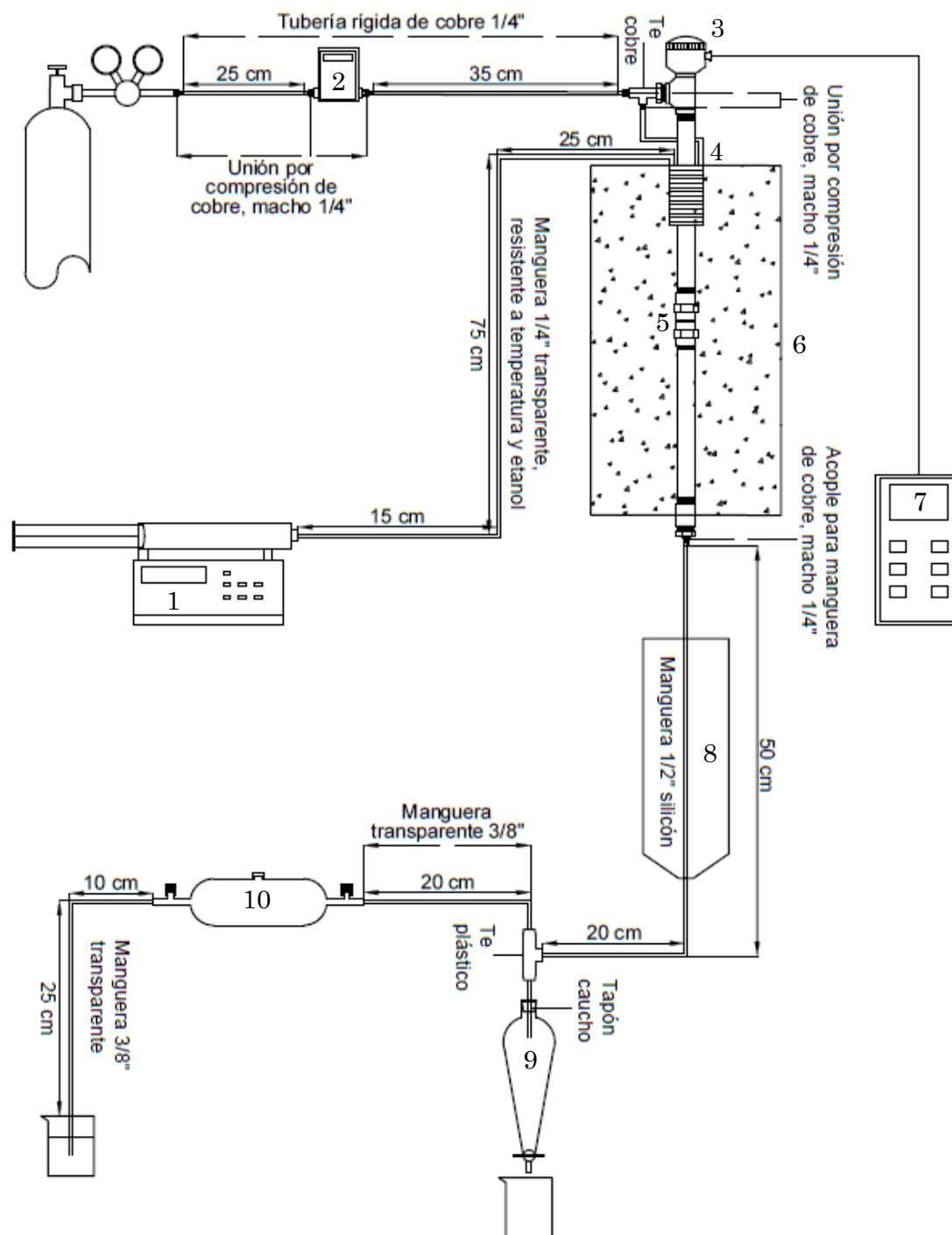


Figura 4.9 Diagrama constructivo del sistema de reacción: 1) Bomba, 2) Regulador, 3) Termocupla, 4) Serpentín, 5) Reactor, 6) Horno, 7) Termómetro, 8) Condensador, 9) Embudo separador, 10) Búlbo

CAPÍTULO 5 Diseño del reactor tubular y el vaporizador

A continuación, se presenta el diseño del reactor tubular de lecho fijo descendente y el vaporizador, ambas secciones merecen un tratamiento individual debido a que cuentan con características de diseño y construcción complejas. El diseño de ambos sistemas depende de las dimensiones del horno adquirido para ser usado como fuente de energía para elevar la temperatura del sistema de reacción.

5.1. Diseño del reactor tubular de lecho fijo descendente

El diseño del reactor se realiza a partir de las dimensiones del horno tubular utilizado para calentar el reactor. Se debe además tener en cuenta la función a desempeñar, el caso específico de estudio contempla una reacción catalítica heterogénea en fase gaseosa, por lo que el tipo de reactor más recomendado según la literatura es uno de tipo tubular con lecho fijo, además, dicho reactor permite estudiar otras reacciones, utilizando el mismo sistema de reacción y variando condiciones específicas según el caso de estudio.

Según la bibliografía consultada, dicho reactor presenta la ventaja de un fácil acceso al catalizador, ya sea para recargarlo o retirarlo del sistema, debido a que no se da la mezcla entre reactantes y partículas de catalizador en todo el volumen del reactor, sino que, en un espacio determinado donde la reacción tiene lugar. Dependiendo de la longitud del reactor, el mismo se puede utilizar para cambiar la fase de los reactivos que ingresan al sistema, aprovechando el espacio que deben recorrer antes de alcanzar el área que contiene el catalizador.

Para un sistema experimental a escala de laboratorio, lo común es emplear un reactor fabricado en cuarzo, el cual soporta altas temperaturas. Sin embargo, no fue posible encontrar a nivel nacional un fabricante, por lo que se tomó la decisión de construir el reactor en acero inoxidable.

Para la construcción del reactor se contó con la colaboración del señor Víctor Morales del Taller de precisión de la Escuela de Física de la Universidad de Costa Rica.

En la Figura 5.1 se muestra un esquema de cómo quedaría ubicado el reactor dentro del horno y en la Figura 5.2 se muestra el diagrama constructivo del reactor con sus dimensiones.

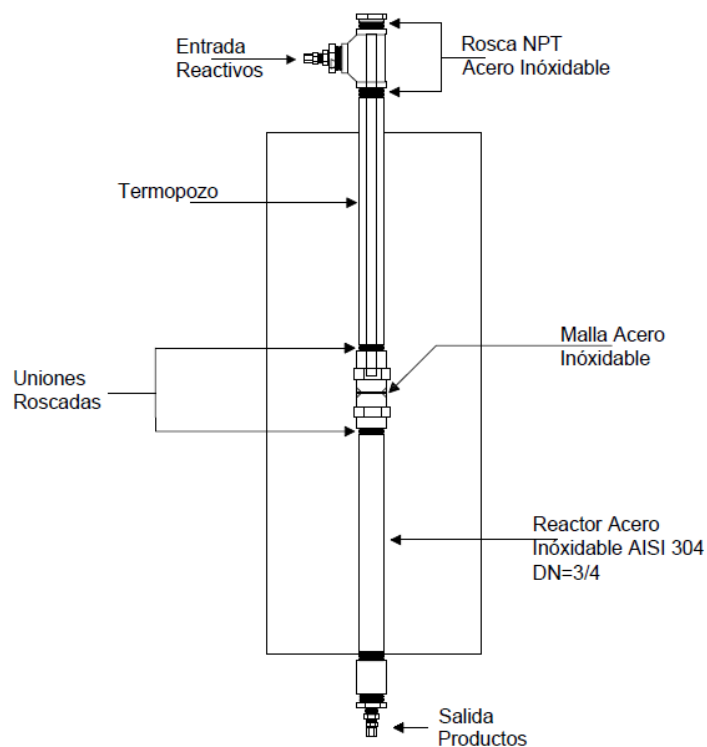


Figura 5.1 Esquema del reactor tubular ubicado dentro del horno

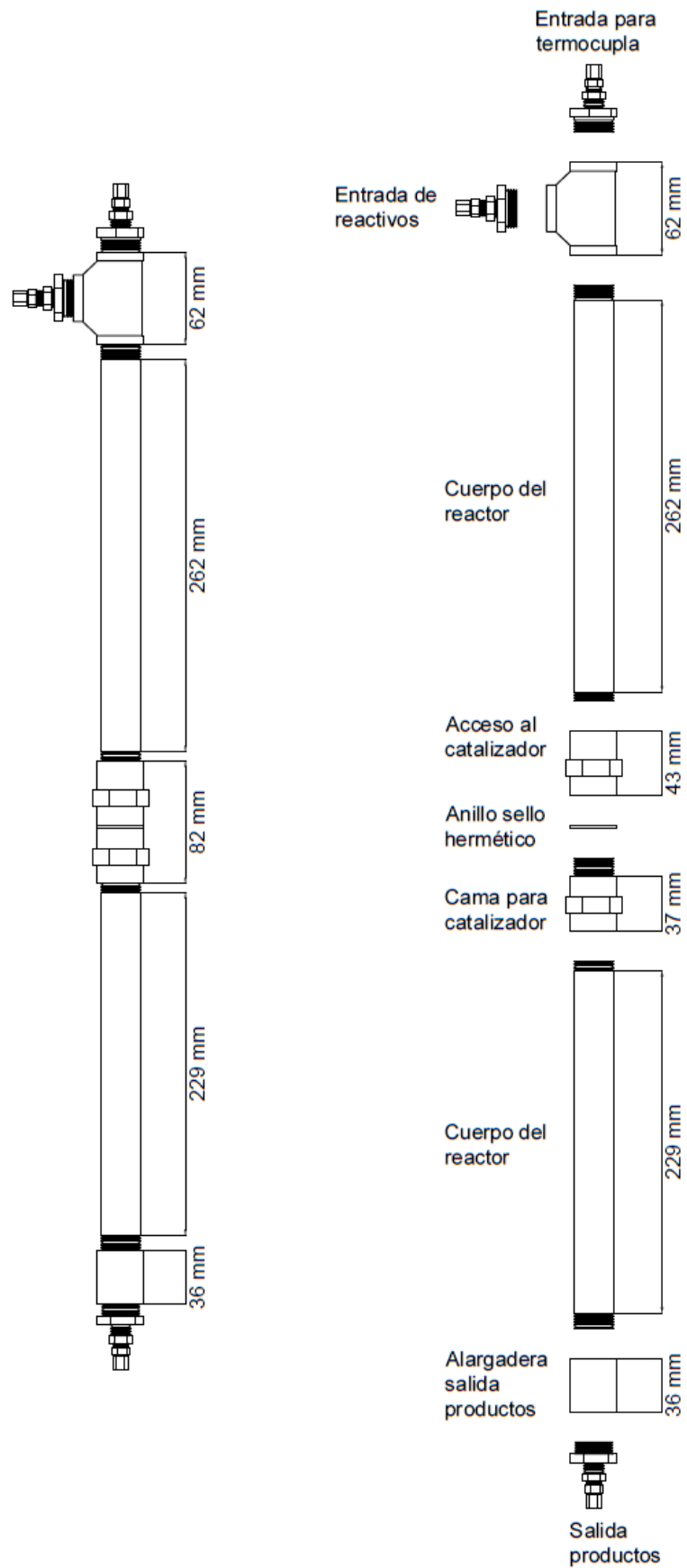
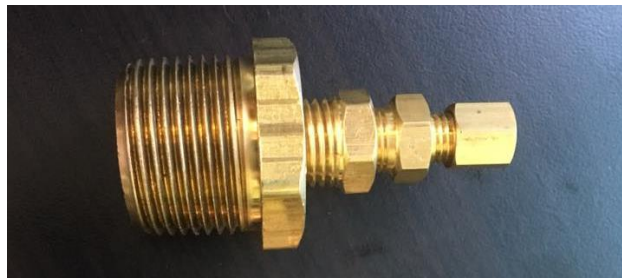


Figura 5.2 Diagrama constructivo del reactor tubular

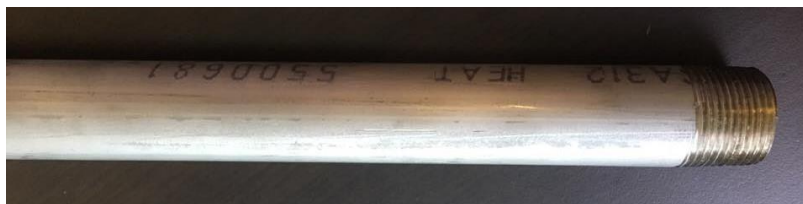
Tal como se observa en las Figuras 5.1 y 5.2, el reactor se construyó con tubo de acero inoxidable AISI 304 con un diámetro nominal de $\frac{3}{4}$ in, y cuenta con una sección de ingreso de la mezcla reactante y del gas de reacción, la cual se ubica en la parte superior del reactor, el mismo queda ubicado en posición vertical dentro del horno tubular. Esta sección de ingreso se construyó por medio de una T de acero inoxidable con conexión NPT de rosca. La parte inferior para la salida de los productos también se construyó con un niple con conexión NPT de rosca. En la Figura 5.3 se muestran por separado parte de las piezas usadas para la construcción del reactor de acero.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3 Piezas metálicas utilizadas para construir el reactor: a) bushing, niple y tuerca de cobre, b) roscas, unión sencilla y te de acero inoxidable, c) tubo de acero inoxidable

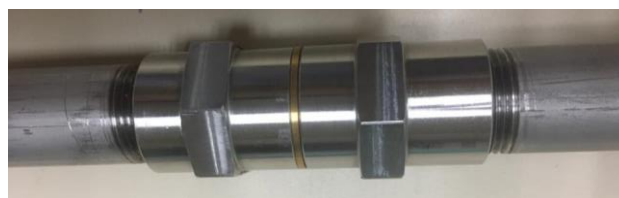
En la parte media del reactor se diseñó el lecho para el catalizador, la finalidad del lecho o cama para el catalizador es permitir el paso de reactivos y productos sin perder partículas de catalizador por el efecto de arrastre. El lecho se encuentra ubicado en el medio del reactor entre dos piezas roscadas que permiten una manipulación más sencilla, además, posee un anillo metálico interno cuya función es sostener la malla con el catalizador y un anillo metálico externo cuya función es lograr un sello hermético evitando fugas. Para elaborar el lecho del catalizador se utiliza una malla de acero inoxidable que se puede cambiar una vez finalizada cada corrida, primeramente se probó con una malla #80 la cual posee una abertura de 0,177 mm, pero se evidenció pérdida de catalizador por arrastre, por lo que se optó por utilizar una malla #200 la cual posee una abertura de 0,074 mm sobrepuesta sobre la malla #80, con el arreglo anterior se logró soportar debidamente el catalizador permitiendo el flujo de reactivos y productos sin arrastre del catalizador. En la Figura 5.4 se muestran las piezas empleadas para la construcción del lecho para el catalizador.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.4 Soporte del catalizador: a) anillos, malla y uniones con soporte, b) malla colocada, c) soporte ensamblado

Parte del diseño del reactor conlleva la medición de la temperatura en su interior, ya que es un factor determinante a la hora de estudiar la reacción, el diseño del termopar se realiza tomando en cuenta las posibles temperaturas de trabajo y el punto donde se desea realizar la medición, por ello, se establece una longitud de 28 cm, que permite obtener una medición de temperatura en un punto cercano al lecho del catalizador. Para tal fin se envió a fabricar un termopar tipo K (cromel/alumel) el cual presenta un rango de temperatura que va desde los $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $1372\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una sensibilidad aproximada de $41\text{ }\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$, dicho termopar se encuentra conectado a un termómetro digital que permite la lectura de la temperatura en cualquier momento del tiempo. En la Figura 5.5 se muestra el termopar fabricado.



Figura 5.5 Termopar tipo K utilizado en el sistema

Además de la lectura realizada con el termómetro digital, se cuenta con la proporcionada por el controlador del horno, en el Cuadro 5.1 se muestra la diferencia entre dichas lecturas.

Cuadro 5.1 Diferencia de temperatura entre el controlador del horno y el termopar

| Temperatura del controlador del horno ($^{\circ}\text{C}$) | Temperatura en el termopar ($^{\circ}\text{C}$) | Porcentaje de diferencia (%) |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------|
| 360 | 354,0 | 1,67 |
| 410 | 405,7 | 1,05 |
| 460 | 457,2 | 0,61 |

En la Figura 5.6 se muestra una imagen del reactor construido e instalado en el horno:



Figura 5.6 Reactor de acero utilizado en el sistema de reacción

5.2. Diseño del vaporizador

Se realiza también a partir de las dimensiones del horno tubular, ya que se va a utilizar como fuente de energía, como se puede ver en el Cuadro 4.1, se dispone de un diámetro máximo de 110 mm, por lo que el diámetro externo del serpentín debe ser menor a este valor. Se propone utilizar un serpentín tubular hecho con tubo de cobre flexible, que cuente con un área de calentamiento adecuada para garantizar la vaporización continua de la disolución bombeada a través de él, en el apéndice C se muestra el cálculo del área de transferencia de calor por vuelta, además, se estudia un caso específico para determinar el número mínimo de vueltas que debe tener el

serpentín. Así mismo, este debe contar con una unión por compresión roscada para gases, que permita conectar el serpentín a una unión en forma de “T” en la cual se ponen en contacto la corriente de alimentación con el gas de arrastre para luego ingresar en conjunto al reactor, por su parte, el serpentín se conecta con la bomba de jeringa mediante una manguera que soporte la temperatura de trabajo.

Para elaborar el serpentín se necesita un material con alta flexibilidad y que además tenga buena resistencia a altas temperaturas, por ello se elige el tubo de cobre flexible, ya que es un material ampliamente utilizado para la conducción de gases, funde a 1085 °C y su flexibilidad permite darle forma mediante deformación o enrollado, sin necesidad de aplicarle calor. Debido a que los flujos que se manejan en el estudio de reacciones en fase gas generalmente son pequeños, es posible utilizar un tubo con diámetro pequeño, lo que facilita la elaboración del serpentín debido a que es más sencillo darle la curvatura necesaria, se utilizó un tubo de cobre con un diámetro nominal de ¼ in. Para la construcción del serpentín se contó con la colaboración del personal del Taller de refrigeración de la Universidad de Costa Rica. En el Cuadro 5.2 se muestran las dimensiones del serpentín, y en la Figura 5.7 se muestra el serpentín y su colocación en el sistema de reacción.

Cuadro 5.2 Especificaciones de diseño del serpentín evaporador

| Diámetro externo serpentín (cm) | Longitud del tubo (cm) | Diámetro externo del tubo (mm) | Espesor del tubo (mm) | Área de transferencia (m^2) |
|---------------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 8,5 | 350 | 6,35 | 0,76 | 0,053 |



Figura 5.7 Serpentín de tubo flexible de cobre utilizado en el sistema de reacción

En la Figura 5.8 se muestra un diagrama en 3D del sistema de reacción empleado:

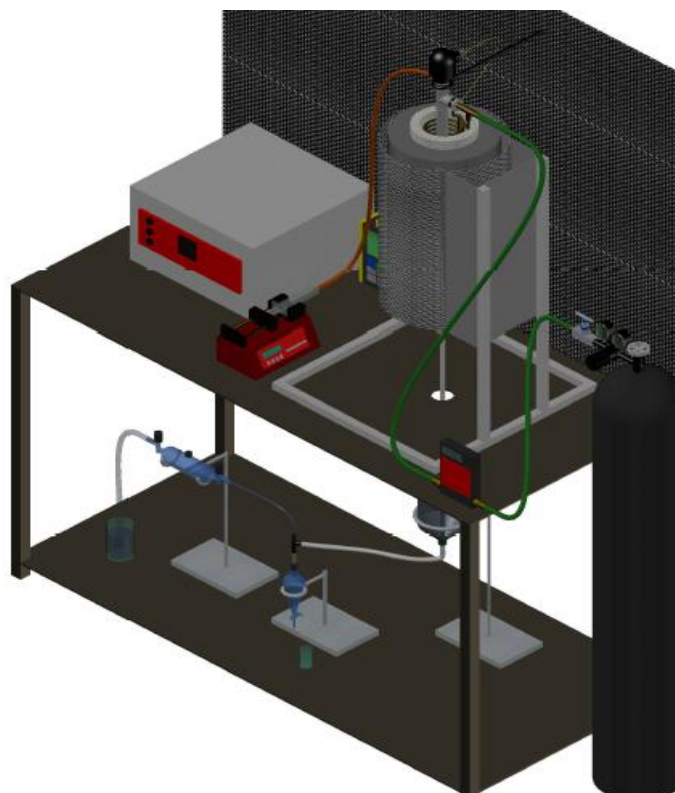


Figura 5.8 Diagrama en 3D del sistema de reacción empleado

CAPÍTULO 6 Estimación de costos

Para el montaje del sistema de reacción fue necesario comprar algunos de los componentes del sistema, así como los materiales para elaborar otros con medidas y características específicas, tal es el caso del reactor y el vaporizador. Para ello, fue necesario solicitar las distintas cotizaciones, antes de efectuar la compra final, la cual significó varias consideraciones. La primera fue que se tomaron en cuenta las necesidades específicas del proyecto, el espacio donde se iban a colocar y los métodos a utilizar en el análisis. Segundo, al tener los precios y características de cada equipo, se tomó en consideración la relación calidad/precio, evaluando la marca y referencias de cada uno para así establecer los equipos que se podían adquirir de acuerdo al presupuesto disponible, con la intención de invertir el dinero de la forma que se aprovechara mejor y eficientemente.

Además de esto, se debe valorar el tiempo que tomó que los equipos llegaran al país, por la naturaleza del proyecto, no se determinaron los costos monetarios de espera, pero si fue significativo para el adecuado desarrollo de las etapas del mismo. A continuación se presentan los costos de los materiales y artículos adquiridos para la realización del proyecto en los Cuadros 6.1 al 6.5. A su vez, el Cuadro 6.6 presenta los costos totales del sistema divididos por sección y el costo total del proyecto. Como factor de conversión entre monedas, CRC y US\$, se utilizó el tipo de cambio del mes de octubre del 2017, tomado del Banco Central de Costa Rica.

Cuadro 6.1 Costos del proyecto, equipo

| Artículo | Proveedor | Precio (colones) |
|---------------------------------------|-------------------------------|------------------|
| Horno Tubular | TAISA | 4 628 806.31 |
| Bulbo recolector de gases | TAISA | 140 620.61 |
| Termocupla tipo K | Electro Maz | 101 700.00 |
| Flujómetro para gases múltiples x2 | Juan José Puertas y Asociados | 1 831 360.00 |
| Flujómetro para gases hidrógeno/argón | Préstamo Escuela IQ | 383 554.78 |
| Flujómetro para gases nitrógeno | Préstamo Escuela IQ | 286 150.13 |
| Bomba de jeringa | Juan José Puertas y Asociados | 228 750.00 |
| Total | | 7 395 066.83 |

Cuadro 6.2 Costos del proyecto, materiales del reactor

| Artículo | Proveedor | Precio (colones) |
|--------------------------------------------|---------------|------------------|
| Barras de acero inoxidable 1.1/4" y 1.3/4" | Aceros Roag | 7 000.00 |
| Malla acero inoxidable #80 | Aceros Carazo | 11 845.00 |
| Malla acero inoxidable #200 | Aceros Carazo | 12 890.20 |
| Tubo acero inoxidable CED 40 de 1.1/2" | Aceros Roag | 1 070.00 |
| Tubo acero inoxidable CED 40 de 3/4" | Aceros Roag | 3 280.00 |
| Rosca acero inoxidable 3/4" x2 | FACENIL | 5 593.50 |
| Te acero inoxidable | TECNOVAL | 1 126.00 |
| Bushing acero inoxidable x2 | TECNOVAL | 1 240.00 |
| Unión sencilla acero inoxidable | TECNOVAL | 887.00 |
| Acople macho NPT KFPS 0402 x2 | Mafisa | 1 258.00 |
| Niple hexagonal NPT 122"x1/4" | Mafisa | 728.00 |
| Conector macho 68"x1/4"x1/4" | Mafisa | 899.00 |
| Adap. MyH 120"x3/8"x1/4" | Mafisa | 1 239.00 |
| Platina de acero 1/4"x2" | Aceros Roag | 1 860.00 |
| Total | | 49 676.70 |

Cuadro 6.3 Costos del proyecto, sección de gases

| Artículo | Proveedor | Precio (colones) |
|-----------------------------|-----------|------------------|
| Regulador para hidrógeno | Trigas | 218 815.00 |
| Regulador para aire x2 | Praxair | 315 268.38 |
| Regulador en línea x4 | Praxair | 448 000.00 |
| Cilindro 5% hidrógeno/argón | Trigas | 224 075.00 |
| Cilindro nitrógeno UAP | Trigas | 147 199.85 |
| Cilindro aire grado cero | Trigas | 141 673.73 |
| Cilindro argón industrial | Trigas | 92 892.66 |
| Total | | 1 587 924.62 |

Cuadro 6.4 Costos del proyecto, materiales del serpentín

| Artículo | Proveedor | Precio (colones) |
|------------------------------|-------------|------------------|
| Codos de cobre soldable 1/4" | Total Parts | 916.00 |
| Tuerca de ajuste 1/4" cobre | Mafisa | 874.00 |
| Total | | 1 790.00 |

Cuadro 6.5 Costos del proyecto, otros

| Artículo | Proveedor | Precio (colones) |
|-------------------------------------------|-----------|------------------|
| Manguera Silicón | TAISA | 92 736.00 |
| Abrazaderas metálicas gates MM4 x15 | Mafisa | 2 671.05 |
| Niple 113 NPT 1/4" x3 | Mafisa | 1 842.00 |
| Acop.rap.macho NPTF (punta) 1/4"NPT | Mafisa | 1 226.00 |
| Acop.rap.hemb.NPTF (cuerpo) HS200 1/8" x2 | Mafisa | 12 292.00 |
| Conector macho 268-OFS-10mmx3/8" | Mafisa | 3 000.00 |
| Codo macho 269-OFS-10mmx1/4" | Mafisa | 7 669.00 |
| Acople hembra JIC 37 KFNJ 0404 x4 | Mafisa | 7 215.00 |
| Acople hembra NPT KFRH 0404 x3 | Mafisa | 3 199.00 |
| Acople macho NPT KFPS 0404 x7 | Mafisa | 4 568.00 |
| 10 Gaza inox. p/manguera | Mafisa | 2 800.00 |
| 200 m Manguera trenzada 1/4"x300 Psi | Mafisa | 2 640.00 |
| Manguera latex 4x7x1.5mm | Diprolab | 2 830.00 |
| Manguera poliuretano transp. 8 mm | Mafisa | 3 072.00 |
| Teflón | Tecnoval | 2 808.00 |
| Total | | 150 568.05 |

Cuadro 6.6 Costos totales del sistema

| Sección | Costo total |
|--------------------------|--------------|
| Equipo | 7 395 066.83 |
| Materiales del reactor | 49 676.70 |
| Gases | 1 587 924.62 |
| Materiales del serpentín | 1 790.00 |
| Otros | 150 568.05 |
| Total del proyecto | 9 185 026.20 |

Estos equipos y materiales fueron adquiridos gracias al presupuesto otorgado por la Vicerrectoría de Investigación para el proyecto de investigación denominado: Conversión de bioetanol a etileno sobre catalizadores bi-

funcionales, con código: 325-B6-273. Este proyecto está inscrito en la Escuela de Ingeniería Química como unidad base.

Como puede verse en el Cuadro 6.1, la mayor inversión fue el horno tubular con un costo de 4 628 806.31 colones. Al sumar los precios de todas las piezas requeridas para la construcción del reactor, a partir del Cuadro 6.2, se obtiene un total de 49 676.70 colones. Dado que se contó con la colaboración del Taller de precisión de la Escuela de Física, el montaje del reactor no tuvo un costo extra, aparte de la compra de todos los materiales. Así mismo, se contó con la colaboración del personal del Taller de refrigeración de la Universidad de Costa Rica para la construcción del serpentín, tampoco se tuvo ningún gasto asociado a su construcción, más que la compra de los codos de cobre y la tuerca de ajuste.

CAPÍTULO 7 Montaje y puesta en marcha del sistema de reacción

En este capítulo se muestran las diferentes pruebas que se le realizaron al sistema para verificar el funcionamiento adecuado del mismo.

7.1. Prueba de hermeticidad

Para llevar a cabo el estudio de una reacción es necesario cuantificar con certeza y exactitud los distintos productos de la misma, por ello, es necesario controlar la hermeticidad del sistema para así asegurar que no se presentan fugas significativas que vayan a afectar los resultados mismos del estudio.

Se realizó una prueba de hermeticidad para asegurar que el sistema no presenta fugas a lo largo de tuberías, acoples y accesorios, se cerraron las posibles salidas del sistema, salida del bulbo recolector, salida del embudo separador y entrada del serpentín y se ingresó nitrógeno a una presión de 276 kPa (40 psi en manómetro), presión de trabajo utilizada. Mientras el sistema está presurizado, se aplicó una disolución jabonosa en todos los posibles puntos de fuga; por ejemplo, acoples, accesorios, válvulas, conexiones, entrada y salida de los diferentes componentes del sistema, etc.

Las fugas encontradas se corrigieron y se volvió a aplicar la prueba hasta que el resultado fuera negativo a lo largo de todo el sistema. Para eliminar todas las fugas fue necesario pulir partes del reactor, ajustar y aplicar teflón en todas las conexiones del sistema, ajustar algunas de las gazas que sujetan las mangueras y soldar las conexiones centrales del reactor ya que presentaban fugas considerables que no fue posible corregir mediante ajuste y teflón. En la Figura 7.1 se muestra parte del trabajo realizado para lograr una mayor hermeticidad en el sistema de reacción.

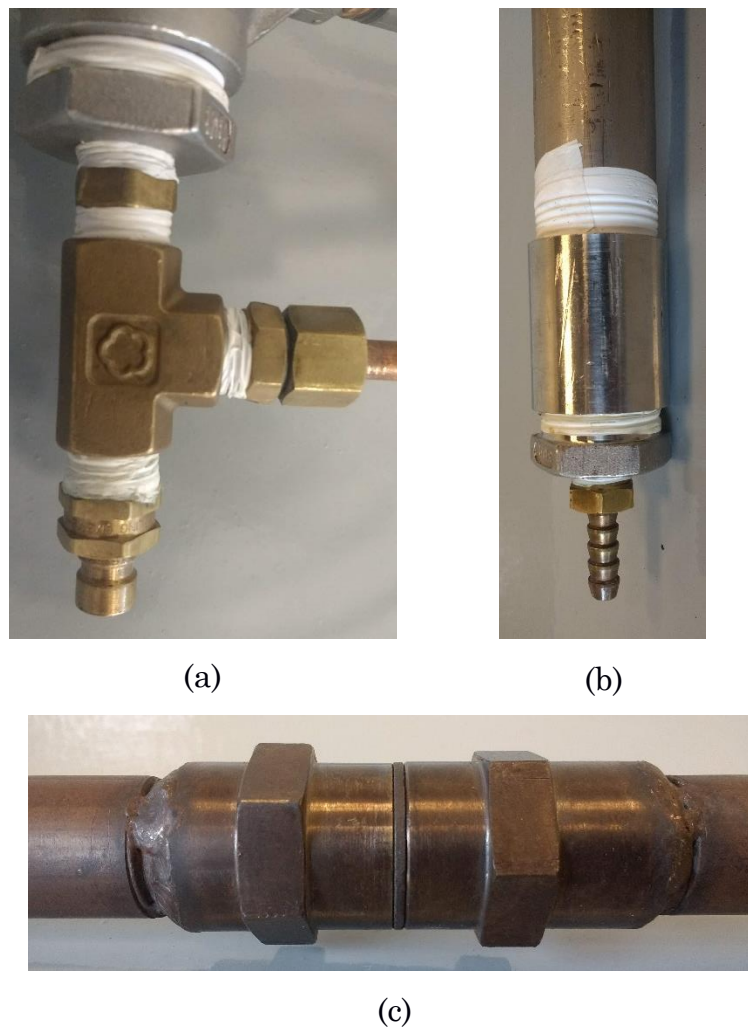


Figura 7.1 Corrección de fugas: a) teflón en te de cobre y entrada al reactor, b) teflón en salida del reactor, c) soldadura en el medio del reactor

7.2. Pruebas de control de temperatura

La temperatura es un factor determinante en la gran mayoría de reacciones químicas, por ello es necesario conocer la temperatura dentro del reactor a lo largo del tiempo que transcurra la reacción, para ello se cuenta con una termocupla tipo K que se encuentra ubicada de manera concéntrica en el interior del reactor y llega hasta el lecho del catalizador.

Con el fin de conocer la diferencia de temperatura entre la lectura que otorga el controlador, la cual corresponde a la temperatura registrada por una termocupla tipo N ubicada en el interior del horno, y la temperatura otorgada

por la termocupla tipo K registrada mediante el termómetro digital, la cual corresponde a la temperatura en el interior del reactor, se realizaron dos curvas de calentamiento, una hasta 360 °C y otra hasta 460 °C, utilizando una rampa de 5 °C/min.

Dicho ensayo también permite conocer el tiempo que tarda el interior del reactor en alcanzar una temperatura determinada y el cambio de temperatura tras un periodo de tiempo establecido, dato necesario para conocer la temperatura que se debe programar en el controlador del horno para alcanzar la temperatura deseada.

En la Figura 7.2 se observa como tras un tiempo de 80 min, la diferencia de temperatura es de solamente 1,6 °C con respecto a la temperatura deseada de 350 °C, la diferencia final de temperatura entre los indicadores es de 6 °C, conociendo esto, se puede decir que la temperatura del horno se debe establecer cercana a los 356 °C para lograr alcanzar una temperatura en el interior del reactor de 350 °C tras un tiempo de 1 h y 40 min, tiempo a partir del cual la temperatura en el interior del reactor permanece constante.

El horno alcanza la temperatura programada en 67 min, valor muy cercano al encontrado si se calcula el tiempo necesario para pasar de 20 °C a 360 °C con una rampa de 5 °C/min, lo cual indica que el controlador del horno funciona adecuadamente.

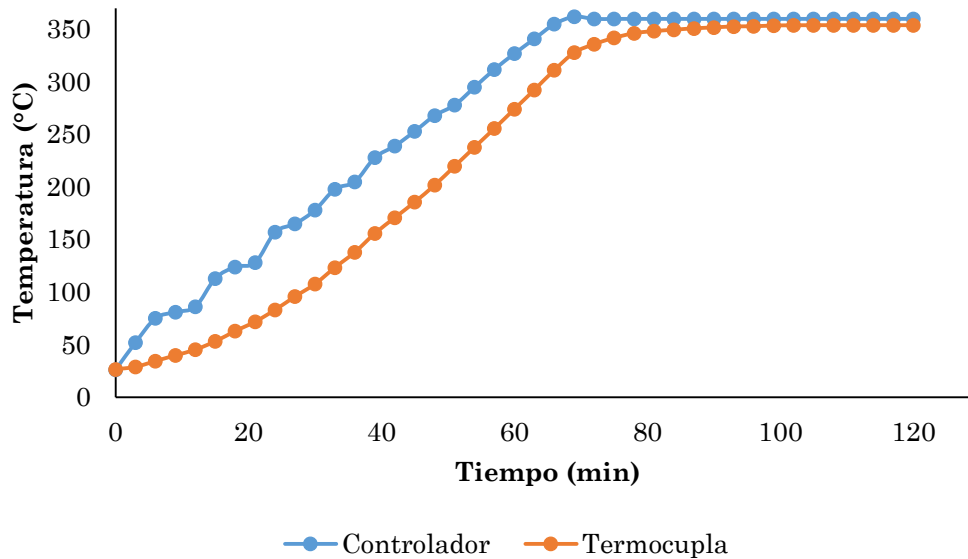


Figura 7.2 Curva de calentamiento del horno hasta 360 °C.

En cuanto a la curva de calentamiento realizada hasta 460 °C, a partir de la Figura 7.3 se observa como tras un tiempo de 95 min la diferencia de temperatura es de solamente 0,3 °C con respecto a la temperatura deseada de 450 °C, la diferencia final de temperatura entre los indicadores es de 2,8 °C, conociendo esto, se puede decir que la temperatura del horno se debe establecer cercana a los 453 °C para lograr alcanzar una temperatura en el interior del reactor de 450 °C tras un tiempo de 1 h y 50 min, tiempo a partir del cual la temperatura en el interior del reactor permanece constante.

El horno alcanza la temperatura programada en 90 min, valor muy cercano al encontrado si se calcula el tiempo necesario para pasar de 20 °C a 460 °C con una rampa de 5 °C/min, lo cual indica nuevamente que el controlador del horno funciona adecuadamente. Es de esperar que conforme se aumente la temperatura el tiempo necesario para que el interior del reactor alcance una temperatura constante también aumente, ya que el gradiente de temperatura, y por ende la fuerza motriz de la transferencia de calor, es mayor, lo anterior también explica que la diferencia entre los distintos indicadores de temperatura sea menor conforme se aumenta la temperatura.

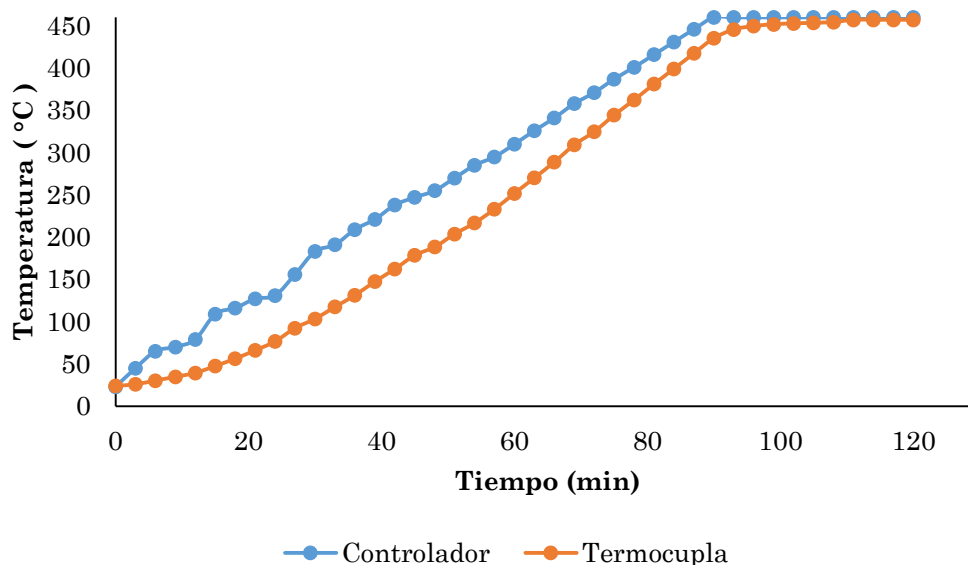


Figura 7.3 Curva de calentamiento del horno hasta 460 °C

7.3. Pruebas a los flujómetros

Para garantizar el buen funcionamiento del sistema de reacción es necesario tener certeza de los flujos de ingreso al reactor, ya que a partir de estos es que surgirán los balances de materia posteriores y el análisis de rendimiento de la reacción en estudio. Por ello, es importante comprobar el buen funcionamiento de los flujómetros, para cumplir con lo anterior se utilizó un flujómetro marca Cole-Parmer, cuyo certificado de calibración se encuentra en los anexos, este flujómetro mide una gran variedad de gases, incluidos los involucrados en la reacción de estudio y posee las características presentadas en el Cuadro 7.1.

Cuadro 7.1 Características del flujómetro Cole-Parmer

| Característica | Especificación |
|------------------------------|----------------|
| Rango de trabajo | 0 a 500 mL/min |
| Precisión en la medición | 0,8 % |
| Precisión en escala completa | 0,2 % |
| Repetibilidad | 0,2 % |
| Tiempo de respuesta | 10 ms |
| Temperatura de trabajo | -10 °C a 50 °C |
| Presión máxima | 145 psig |
| Caída de presión | 0,8 a 3,2 psig |

Utilizando el flujómetro Cole-Parmer es posible realizar la calibración de los otros dos flujómetros del sistema, es importante destacar que se cuenta con un certificado de calibración para el flujómetro tomado como patrón o referencia.

En la Figura 7.4 se observa como existe una ligera desviación entre el medidor marca Dwyer y el medidor tomado como referencia, lo anterior se evidencia con la ecuación que representa la gráfica, dicha ecuación muestra un comportamiento lineal y un coeficiente de determinación cercano a la unidad, lo que indica la calidad del ajuste.

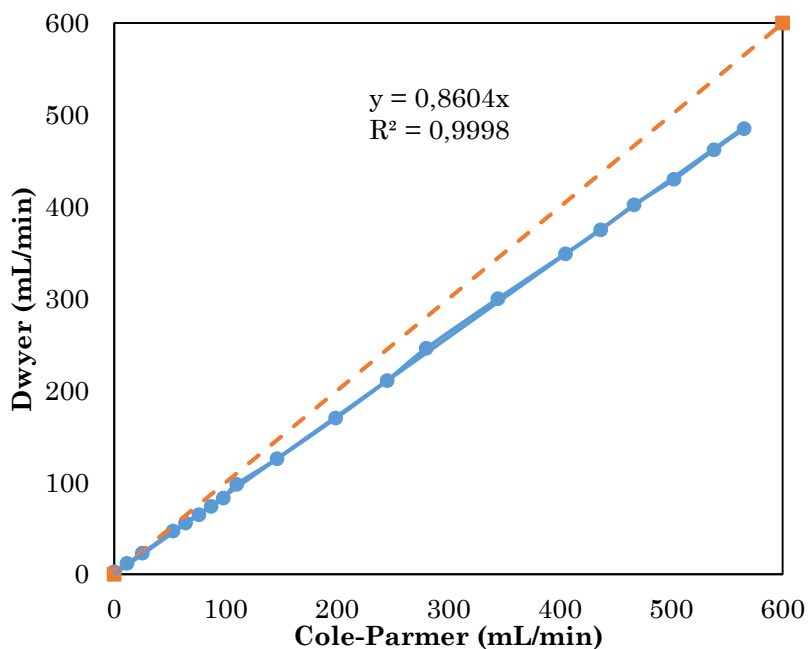


Figura 7.4 Curva de calibración del medidor de nitrógeno

A partir de la Figura 7.5 se observa una desviación más marcada entre el medidor marca Aalborg y el medidor tomado como referencia, lo anterior se evidencia con la ecuación que representa la gráfica, dicha ecuación también presenta un comportamiento lineal y un coeficiente de determinación cercano a la unidad, lo que indica la calidad del ajuste.

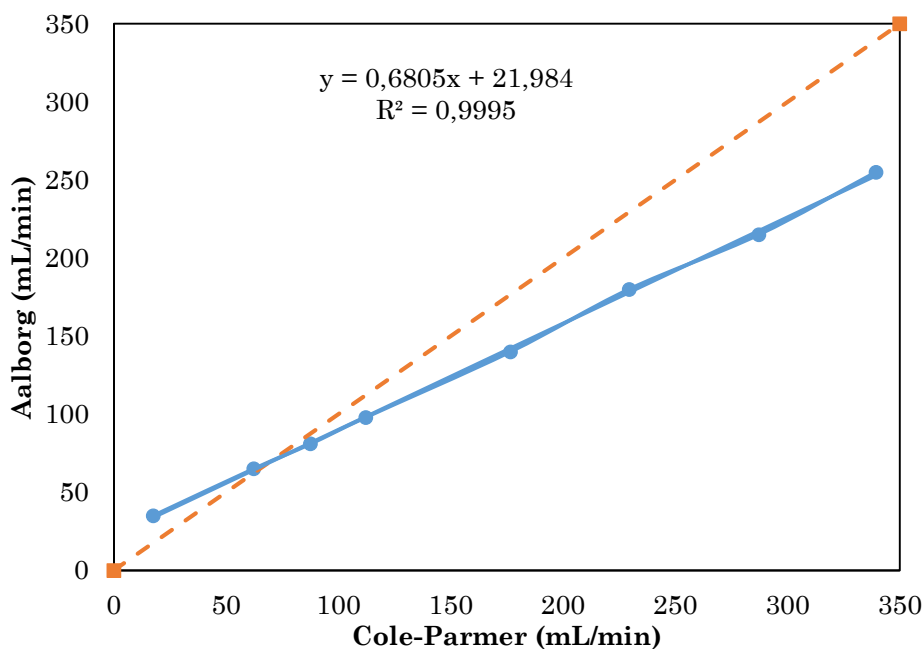


Figura 7.5 Curva de calibración medidor de hidrógeno/argón

Los primeros medidores adquiridos y utilizados en el sistema, marca Dwyer y marca Aalborg no cuentan con su respectivo certificado de calibración, por lo que pueden influir directamente en la certeza de los resultados que se obtengan de cualquier estudio donde estos intervengan, en caso de que estén descalibrados y los valores que proporcionen en pantalla no se correspondan con los reales. Para corregir lo anterior se compró un medidor de mayor calidad que permitiera realizar el ajuste debido a cada uno de los medidores de flujo empleados en el sistema, a partir de las curvas de calibración anteriormente presentadas es posible determinar el valor del flujo volumétrico utilizado para cada uno de los gases presentes en el sistema, con la certeza que otorga el certificado de calibración del medidor de flujo Cole-Parmer tomado como patrón o referencia, de esta forma es posible realizar estudios de reacciones con mayor exactitud y confiabilidad.

7.4. Prueba de la bomba de jeringa

Para estudiar de forma adecuada una reacción catalítica es importante verificar que las condiciones de las distintas variables se cumplan, una de

ellas es el flujo de reactivos que ingresa al sistema, es por ello que se realizaron pruebas para verificar el funcionamiento adecuado de la bomba de jeringa, la misma cuenta con un controlador que permite establecer el flujo deseado y proporciona información sobre el volumen total dispensado, así como la velocidad utilizada, por medio de dichas características es sencillo verificar mediante equipo volumétrico, como una probeta, que la cantidad dispensada concuerda con la reportada por el equipo, lo anterior permite también saber la cantidad de líquido que se queda en la manguera que conecta la bomba con la entrada del vaporizador. Dadas las características del equipo así como su calidad, se realizaron pruebas puntuales, comprobando así en poco tiempo su buen funcionamiento, en el Cuadro 7.2 se presentan los resultados de dichas pruebas donde se estudió el comportamiento para cuatro flujos diferentes, la información presentada muestra una pequeña diferencia entre el valor reportado por el controlador y el obtenido al medir el volumen dispensado por medio de una probeta de 10 mL, también se observa como la diferencia se hace mayor conforme el flujo crece, para flujos bajos, como el utilizado de 0,1 mL/min, la diferencia no es perceptible. Es importante mencionar que no se considera necesaria una curva de calibración, ya que es posible conocer el flujo dispensado en todo momento directamente del equipo, mediante la pantalla del controlador y las diferencias encontradas no se consideran significativas en el ámbito de trabajo.

Cuadro 7.2 Pruebas de volumen dispensado por la bomba de jeringa

| Flujo (mL/min) | Volumen dispensado, controlador (mL) | Volumen medido, probeta (mL) | Diferencia (mL) |
|-------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 10 | 6,068 | 5,90 | 0,168 |
| | 6,051 | 5,90 | 0,151 |
| | 6,051 | 5,90 | 0,151 |
| 5 | 3,017 | 2,90 | 0,117 |
| | 3,025 | 2,90 | 0,125 |
| | 3,025 | 3,00 | 0,025 |
| 2,5 | 2,012 | 1,90 | 0,112 |
| | 2,012 | 1,90 | 0,112 |
| | 2,012 | 2,00 | 0,012 |
| 0,1 | 0,600 | 0,60 | 0,000 |
| | 0,600 | 0,60 | 0,000 |
| | 0,600 | 0,60 | 0,000 |

7.5. Prueba del condensador

Para lograr una buena separación de los productos de la reacción es indispensable contar con un enfriamiento adecuado, como lo establecen las leyes de la termodinámica, una mezcla agua/hielo mantendrá una temperatura de 0 °C hasta que todo el hielo se funda, según lo anterior, basta con determinar el tiempo necesario para fundir todo el hielo en el condensador para encontrar el momento en que debe ser reemplazada parte del agua por hielo fresco. Para cumplir con lo anterior, se armó el baño agua/hielo en el condensador e inmediatamente se comenzó a medir la temperatura del mismo, pasados 3 min de armado el baño la temperatura alcanza los 0 °C y permanece así por aproximadamente 2 h y 45 min.

Es importante mencionar que la cantidad de veces que deba renovarse el baño agua/hielo va a depender directamente del tiempo de la reacción en estudio, así como de la temperatura requerida del baño agua/hielo, lo anterior según el punto de ebullición de las diferentes especies presentes en la corriente de salida del reactor. Además, las condiciones atmosféricas presentes a la hora de realizar el experimento tendrán un efecto sobre el equilibrio termodinámico del sistema, afectando así el tiempo que pueda mantener su temperatura sin necesidad de reemplazar su contenido.

CAPÍTULO 8 Evaluación del funcionamiento del sistema de reacción mediante el estudio de la reacción de deshidratación de etanol a etileno

En el presente capítulo se detalla cómo se llevó a cabo la reacción de deshidratación de etanol a etileno, cuáles condiciones de operación se usaron y los resultados obtenidos. Dicha reacción se llevó a cabo con el objetivo de probar el funcionamiento del sistema experimental desarrollado, el cual permita obtener datos que representen el rendimiento de la reacción en estudio según la producción de la especie de interés, en este caso particular, el etileno y su selectividad con respecto a otros subproductos de la reacción y que a su vez demuestren que el sistema de reacción construido funciona de manera correcta y permite llevar a cabo la reacción objetivo y la toma de datos, tal y como se propuso en el diseño conceptual.

Para facilitar y realizar de manera sistemática cada corrida en el sistema construido se estableció un procedimiento donde se indica con detalle cada paso a seguir para completar una corrida en un orden lógico y coherente. Dicho procedimiento se encuentra en el apéndice D. Además, en esta sección se redacta en prosa la metodología seguida para llevar a cabo la reacción.

La deshidratación del etanol puede tener lugar por dos vías competitivas, una es la deshidratación intramolecular de etanol a etileno y la otra es la deshidratación intermolecular del etanol en dietiléter. A menor temperatura, el dietiléter se produce en cantidades significativas, mientras que, a mayor temperatura, el etileno es el producto dominante. La deshidrogenación del etanol para producir acetaldehído también puede ocurrir como una reacción lateral a una temperatura más alta (X. Zhang et al., 2008).

Algunos catalizadores como la gama-alúmina ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$), zeolitas y catalizadores heteropoliácidos, han sido probados para la deshidratación del etanol en etileno. Hasta ahora, la $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, un material ácido de Lewis estable térmicamente (hasta 700 °C) y de gran superficie (50 a 300 m^2g^{-1}), es el único

catalizador usado con éxito para la producción industrial de etileno a partir de la deshidratación del etanol. La $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ha sido investigada en diversos estudios publicados (Feng et al., 2017), por lo que se decidió emplearlo como catalizador en este proyecto. Este catalizador fue preparado por precipitación.

Para elegir las condiciones de reacción se hizo uso de la bibliografía consultada, en la cual se encuentran diferentes estudios sobre la deshidratación de etanol a etileno empleando diferentes catalizadores y sistemas similares al construido en el presente trabajo. En el Cuadro 8.1 se muestran las condiciones de operación usadas en este caso:

Cuadro 8.1 Condiciones de reacción empleadas

| Catalizador | Temperatura de reacción (°C) | Presión (atm) | Flujo etanol (mL/min) | Flujo gas arrastre (L/min) | Concentración etanol (%V/V) |
|----------------------------------|------------------------------|---------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 450 | 1 | 0,1 | 0,064 | 20 |

Para llevar a cabo la reacción de deshidratación de etanol a etileno se siguió el procedimiento descrito en el apéndice D, haciendo las consideraciones específicas necesarias según el caso de estudio. Como se mencionó anteriormente se utilizó el catalizador $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, con dicho catalizador no fue necesario realizar el proceso de reducción por lo que esa parte del procedimiento se omitió. Se utilizó una mezcla reactante etanol-agua al 20 % V/V preparada con balón aforado de 100 mL, mediante la bomba de jeringa se mantuvo un flujo de 0,1 ml/min de dicha mezcla, para tal fin se utilizó una jeringa de 60 mL llena en su totalidad.

Se utilizó nitrógeno UAP como gas de arrastre, con un flujo de 64 mL/min, se utilizaron 0,16 g de catalizador pesados en balanza analítica y colocados sobre un arreglo de doble malla, una #200 sobre una #80 para evitar que el catalizador fuera arrastrado por los reactivos, como se muestra en la Figura 8.1, la reacción se mantuvo por 5 horas a una temperatura de 450 °C, la rampa programada en el controlador del horno fue de 5 °C/min y el período a

temperatura constante se estableció en 6 horas. Se usó un WHSV de $35,84 \text{ h}^{-1}$.

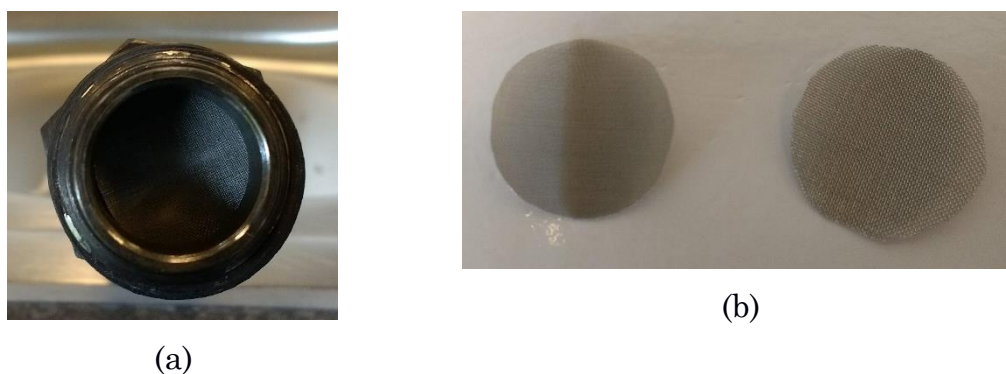


Figura 8.1 Arreglo de doble malla: a) sobrepuestas en el lecho del catalizador, b) malla #200 y #80

En la Figura 8.2 se muestra el procedimiento a seguir para la toma de muestras de la reacción mediante un diagrama de bloques. Se tomaron muestras cada 25 min. La reacción se llevó a cabo por triplicado.

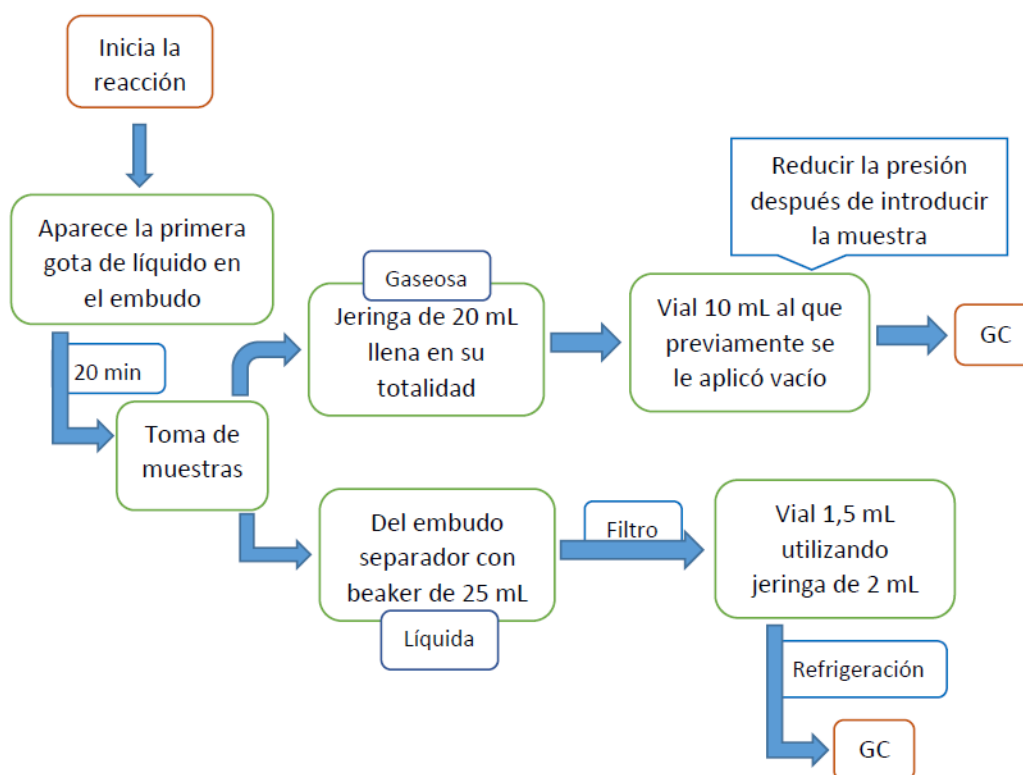


Figura 8.2 Procedimiento experimental para toma de muestras

Las muestras gaseosas se analizaron conforme fueron obtenidas, para ello se utilizó el equipo de cromatografía de gases GC Shimadzu 2014. Las muestras líquidas no pudieron ser analizadas mediante HPLC ya que no se contaba con la columna adecuada para hacerlo, debido a eso se tuvieron que almacenar en refrigeración para ser analizadas después con el mismo equipo GC Shimadzu 2014.

En caso de ser necesario reducir el catalizador, es importante mencionar que tanto el nitrógeno como la mezcla hidrógeno/argón ingresan al sistema en el mismo punto y cuentan con un acople rápido para facilitar el intercambio entre cada uno de ellos, al trabajar con la mezcla 5% hidrógeno-argón lo que se pretende es reducir el catalizador, por lo tanto no hay ingreso de reactivos al sistema, por ello se debe cerrar la entrada al serpentín para evitar que el gas escape por ahí, para tal fin se utiliza una prensa metálica que logra obstruir la manguera conectada al mismo; al trabajar con nitrógeno se da una mezcla de este con la disolución reactante vaporizada en un punto posterior a la salida del serpentín y previo a la entrada del reactor, el objetivo de poner en contacto ambas corrientes en dicho punto es que el nitrógeno arrastre los reactivos a través del sistema de reacción.

Condiciones de análisis

Los productos obtenidos de la reacción se analizaron por cromatografía de gases, en esta sección se describen las condiciones utilizadas en el cromatógrafo para la determinación de la concentración de los diferentes gases producidos en el sistema de reacción. Se cuenta con un equipo GC Shimadzu 2014 con puerto de inyección manual, acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de flama (FID). Para el análisis de las muestras gaseosas se utilizó la columna capilar Carboxen-1010 PLOT con el detector FID, el método se estableció con el horno, y por ende la columna, a una temperatura de 230 °C, una temperatura de inyección de 105 °C y una temperatura del detector de 230 °C, se configuró el método

para obtener reportes de cada análisis en un tiempo de 8 min, en dicho intervalo de tiempo se confirmó que todos los gases contenidos en la muestra abandonan la columna. El gas portador elegido para los análisis fue helio, pues permite una buena sensibilidad en la detección FID para el etileno.

La Figura 8.3 ilustra un cromatograma obtenido al inyectar muestras de productos gaseosos de la reacción en estudio, bajo las condiciones descritas en el párrafo anterior. Para la identificación de los diferentes picos observados se introdujo una muestra patrón de cada uno, y se relacionaron los tiempos de retención con los picos obtenidos tras inyectar la muestra del sistema de reacción.

Se puede observar la presencia de tres picos claramente detectados, el primero corresponde al metano, el cual presenta un tiempo de retención de 3,602 min, posteriormente se tiene el producto de interés, etileno, con un tiempo de retención de 6,011 min y por último se detecta un pequeño pico el cual no se sabe a ciencia cierta de que sustancia se trata, y además no se cuenta con patrones para su correcta identificación, el mismo presenta un tiempo de retención de 7,121 min.

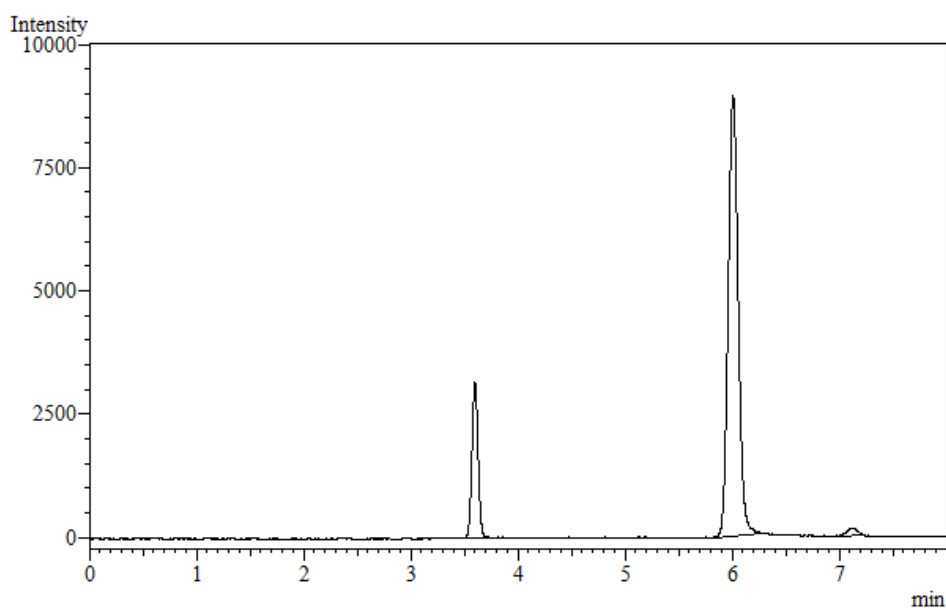


Figura 8.3 Cromatograma obtenido tras inyectar una muestra gaseosa de los productos de la reacción en estudio

Para el análisis de las muestras líquidas se utilizó la columna SH-RTx-5 con el detector FID en el GC Shimadzu 2014, el método se estableció con el horno, y por ende la columna, a una temperatura de 35 °C, una temperatura de inyección de 180 °C y una temperatura del detector de 200 °C, se configuró el método para obtener reportes de cada análisis en un tiempo de 8,5 min, en dicho intervalo de tiempo se confirmó que todos los productos contenidos en la muestra abandonan la columna. El gas portador elegido para los análisis fue helio.

La Figura 8.4 ilustra un cromatograma obtenido al inyectar muestras de productos líquidos de la reacción en estudio, bajo las condiciones descritas en el párrafo anterior. Al igual que para los productos en fase gas, para la identificación de los diferentes picos observados correspondientes a los productos en fase líquida, se introdujo una muestra patrón de cada uno, y se relacionaron los tiempos de retención con los picos obtenidos tras inyectar la muestra del sistema de reacción.

Se puede observar la presencia de 4 picos, el primero corresponde al acetaldehído, el cual presenta un tiempo de retención de 2,415 min, posteriormente se tiene el etanol con un tiempo de retención de 2,753 min, pegado a este último se observa la presencia del dietiléter con un tiempo de retención de 2,910 min y por último se detecta un pequeño pico de ácido acético, el cual presenta un tiempo de retención de 7,591 min.

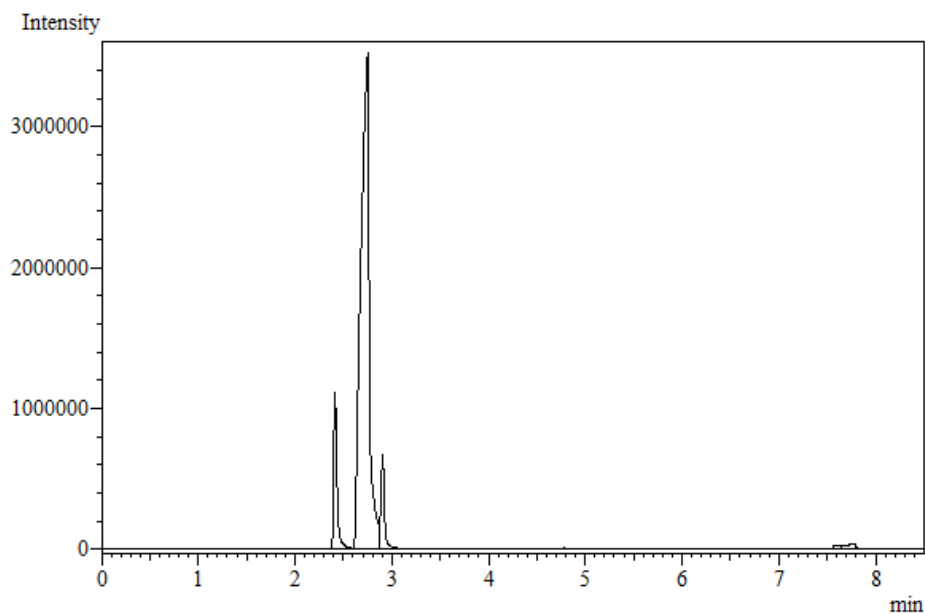


Figura 8.4 Cromatograma obtenido tras inyectar una muestra líquida de los productos de la reacción en estudio

Para la determinación de la composición de la muestra gaseosa, se toma en cuenta únicamente el metano y el etileno, pues son los picos más representativos en dicho análisis y de los cuales se cuenta con un patrón para su cálculo. Por su parte, para la determinación de la composición de la muestra líquida, se toman en cuenta los cuatro compuestos mencionados anteriormente, ya que se cuenta con un patrón para cada uno de ellos. Para obtener el valor de concentración de cada uno a partir del área obtenida en los cromatogramas es necesario realizar las curvas de calibración respectivas. Por lo que se inyectó por duplicado varias muestras de 100 μL a partir del patrón con composiciones conocidas, para cada compuesto. Tanto los datos como las curvas de calibración para cada producto se encuentran en el apéndice A.

CAPÍTULO 9 Análisis y discusión de resultados

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir del diseño experimental planteado. Como se mencionó, las corridas se realizaron bajo condiciones controladas que se especificaron como variables fijas, se realizaron muestreos cada 25 min durante las tres corridas, cuya duración fue de cinco horas cada una. El objetivo de realizar la misma reacción por triplicado es evaluar el funcionamiento del sistema, en cada uno de sus componentes, verificando que cumpla con su propósito de permitir llevar a cabo el estudio de reacciones de catálisis heterogénea.

Es sabido que la deshidratación de etanol a etileno ocurre sobre los sitios ácidos de los catalizadores, en este caso, la $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. La reacción principal va acompañada de múltiples reacciones secundarias y las condiciones de reacción fueron establecidas para favorecer la selectividad al etileno, entre los diferentes productos que se pueden obtener se encuentran: etileno (producto principal por deshidratación intramolecular del etanol), dietiléter (por deshidratación intermolecular del etanol), acetaldehído (por deshidrogenación del etanol), hidrocarburos (metano, etano, propileno, butileno), ácido acético (por oxidación del acetaldehído o el etileno), compuestos ligeros (óxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, etc) y etanol sin reaccionar.

A continuación se analizan dos tipos de gráficas, una corresponde a la cantidad de moles de cada componente en función del tiempo, la cual refleja el comportamiento de la reacción y por ende del sistema empleado, así mismo muestra el compuesto predominante en cada fase analizada. La otra corresponde a una selectividad en función del tiempo, la cual muestra la relación entre las especies analizadas en cada fase, complementando así la primera gráfica, el cálculo de la selectividad se muestra en el apéndice C.

Es importante mencionar que dado el tratamiento que se le realizó a los datos obtenidos en el análisis de los líquidos para lograr separar el área de los picos de dos compuestos que se encontraban traslapados (etanol y dietiléter), se tuvo que realizar un ajuste de áreas a las curvas de calibración de los compuestos líquidos para poder utilizarlas, debido a que el GC Shimadzu 2014 utiliza un método de integración diferente al utilizado por el software Origin Lab para obtener el área de los picos de las muestras y los valores de las áreas presentes en las curvas de calibración no se corresponden con las áreas obtenidas a partir de Origin Lab. Dicho ajuste se realizó mediante la integración de las muestras tomadas para realizar las curvas de calibración utilizando el programa Origin Lab, tal y como se hizo con las muestras líquidas, tanto los datos como las curvas de calibración se encuentran en el apéndice A. Así mismo, debido a que no se pudo contar con un patrón adecuado para la identificación del último compuesto en aparecer en el análisis de las muestras gaseosas y dado que la presencia del pico es casi nula, se tomó la decisión de no mostrarlo en las gráficas ni tomarlo en consideración para el análisis.

Análisis y discusión de la corrida A

A partir de la Figura 9.1 se puede observar como la presencia del producto de interés, etileno, aumenta conforme avanza el tiempo de reacción, por su parte, el metano presenta un comportamiento más lineal y estable durante toda la corrida. Es importante destacar que el crecimiento reportado para el etileno se comenzó a dar desde los primeros minutos de la corrida y mantuvo dicho patrón hasta el final, si bien el comportamiento mostrado presenta desviaciones y en ocasiones la concentración de etileno disminuye cuando lo esperado era lo contrario, las fluctuaciones no son tan marcadas para esta corrida y el comportamiento creciente con respecto al tiempo de reacción es claro y evidente, tal y como lo muestra la línea de tendencia del etileno.

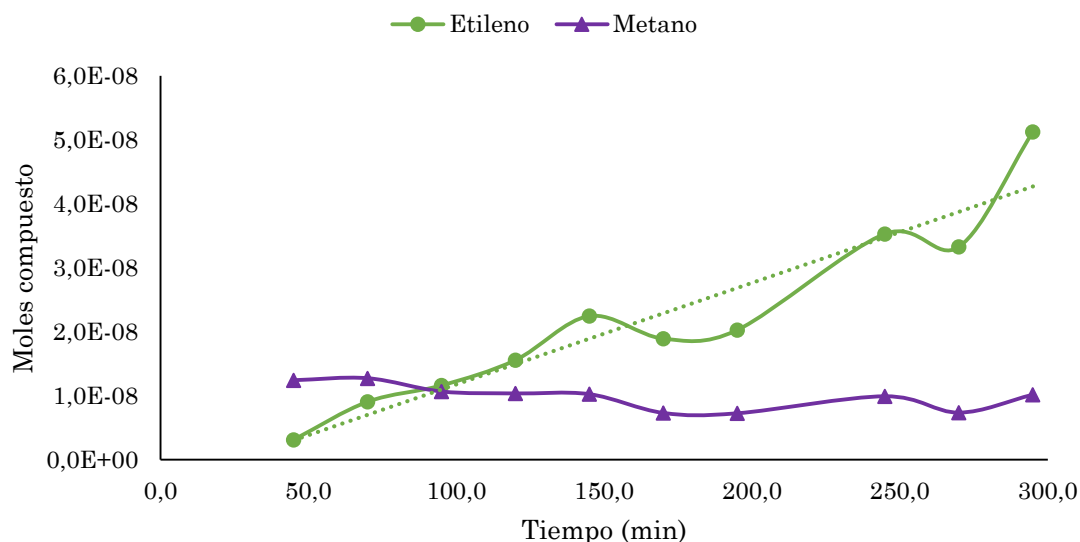


Figura 9.1 Moles en función del tiempo, gases de la corrida A

Para analizar la relación entre los compuestos detectados y debidamente identificados se determina la selectividad de cada componente y se muestra en función del tiempo de reacción, el resultado se presenta en la Figura 9.2. A partir de dicha figura se puede observar más claramente el comportamiento de la reacción, el cual es aumentar la cantidad de etileno mientras disminuye la cantidad de metano, es importante mencionar que para esta corrida al inicio la presencia de etileno fue menor a la de metano, iniciando con un valor 20,15 % de selectividad para el etileno, contra un correspondiente 79,85 % de selectividad para el metano. Con el avance de la reacción ocurrió un aumento en la presencia del etileno mientras consecuentemente disminuía la cantidad de metano presente, la selectividad del etileno alcanza el valor de 83,43 % para el final del tiempo de reacción.

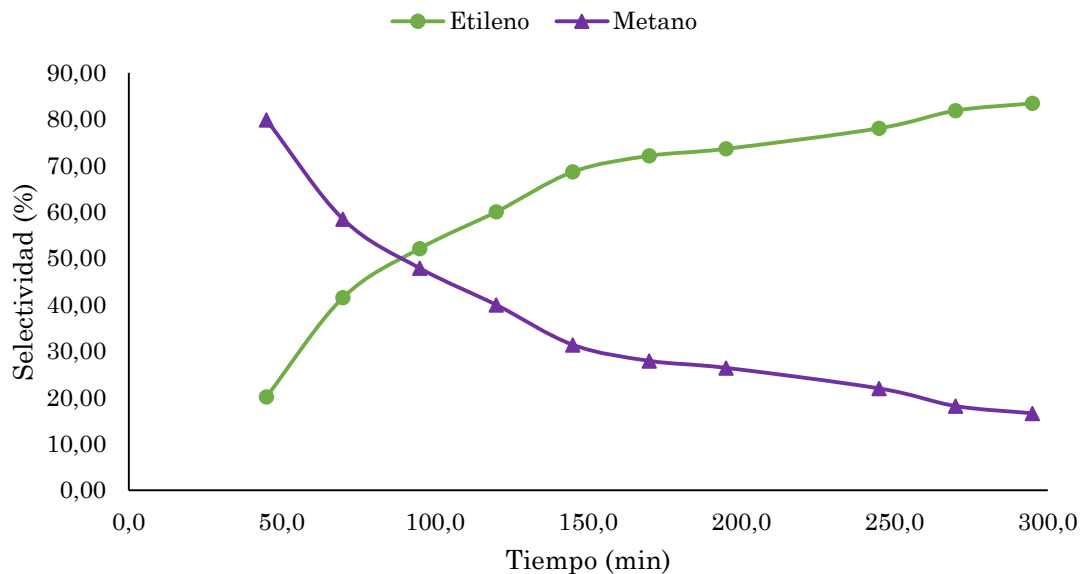


Figura 9.2 Selectividad en función del tiempo, gases de la corrida A

Mediante la condensación fue posible obtener ciertos productos en fase líquida, el análisis de estos indica que se tienen cuatro compuestos diferentes en la muestra, el más representativo de ellos es el que corresponde a reactivo sin reaccionar, etanol que atraviesa la reacción sin sufrir ninguna alteración, como se puede ver en la Figura 9.3, donde dicho compuesto muestra un comportamiento creciente pero no tan marcado, lo anterior se puede evidenciar al observar la pendiente de dicha curva. De los compuestos restantes, el que más se forma es acetaldehído, seguido por el dietiléter, principal competidor del etileno, y el ácido acético, compuestos que se forman en cantidades similares, como se puede ver en la Figura 9.3 con líneas muy cercanas y en ocasiones sobrepuestas para estos componentes.

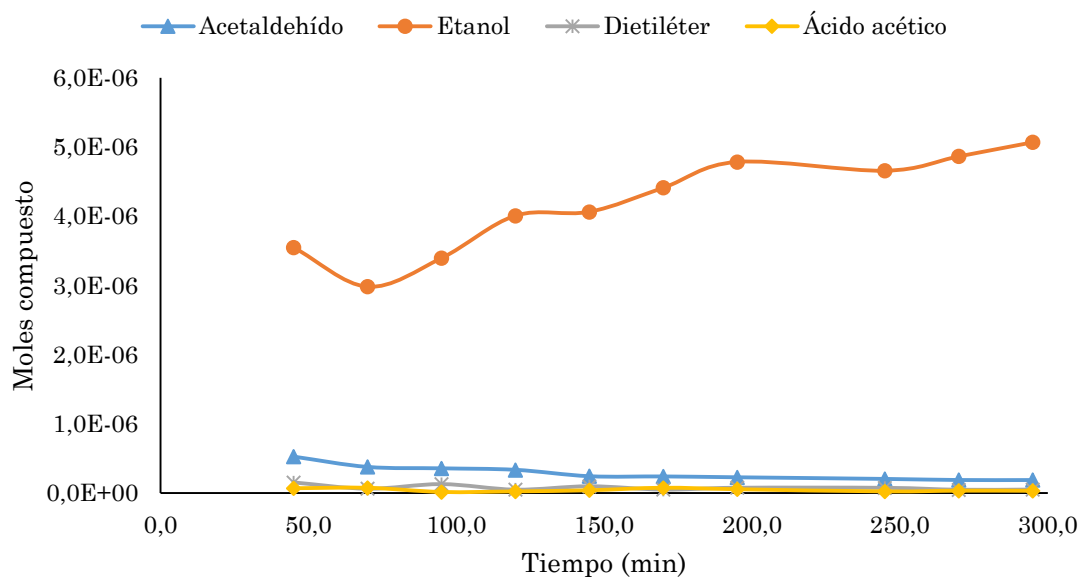


Figura 9.3 Moles en función del tiempo, líquidos de la corrida A

Sumado a lo anterior, se observa a partir de la Figura 9.4 como la selectividad para los productos líquidos se mantiene entre valores de un intervalo pequeño para cada compuesto, resultando en líneas que no presentan mucha variación respecto a su valor medio. El etanol presenta valores de selectividad entre 82,62 % y 94,97 %, el porcentaje restante se divide entre acetaldehído, con un promedio de 6,59 %, el dietiléter con un promedio de 1,77 % y por último el ácido acético con un promedio de 0,99 %. Se puede observar un ligero comportamiento que muestra un aumento en la cantidad de etanol presente contra, como resultado de lo anterior, una disminución en la presencia de acetaldehído, sobre todo para la primera mitad del tiempo de reacción.

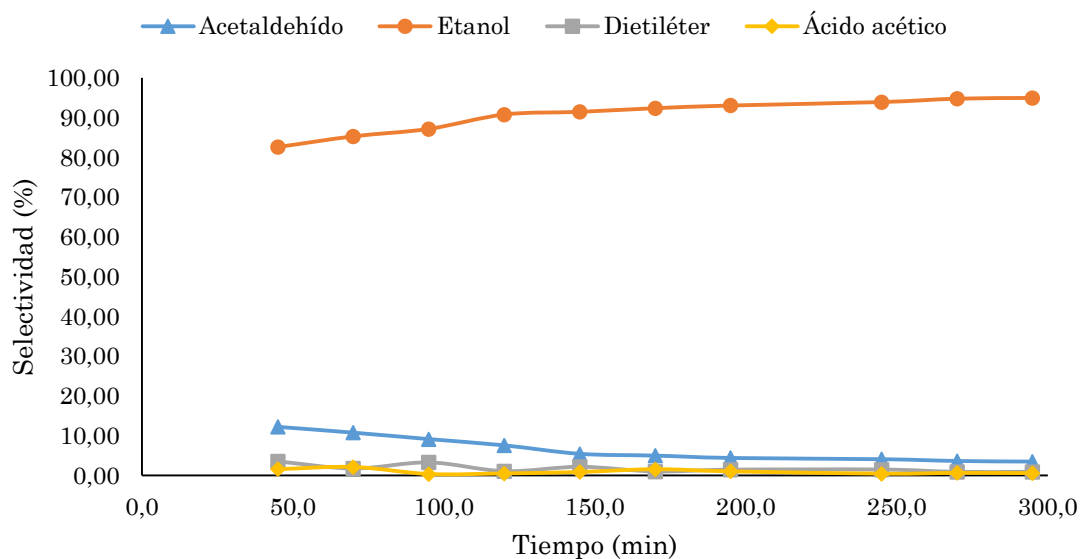


Figura 9.4 Selectividad en función del tiempo, líquidos de la corrida A

Análisis y discusión de la corrida B

A partir de la Figura 9.5 se puede observar como nuevamente la presencia del producto de interés, etileno, aumenta conforme avanza el tiempo de reacción, por su parte, el metano presenta un comportamiento más lineal y estable durante toda la corrida, similar al presentado en la corrida A. Lo mismo no ocurre con el crecimiento reportado para el etileno, ya que en esta corrida se dio de manera más tardía y con una pendiente menor para la primera mitad del tiempo de reacción, sin embargo, la tendencia creciente se vuelve a observar, incluso superando el tamaño de los picos obtenidos con respecto a la corrida A, lo anterior permite comenzar a observar una tendencia marcada en el comportamiento de la reacción. Cercano a las 4 h y 50 min la concentración de etileno comenzó a decaer, lo anterior pudo ser resultado de pérdida del efecto del catalizador, alguna perturbación en el ingreso de reactivos al sistema o un error vinculado a la toma de muestras o determinación del área de cada compuesto.

Es importante destacar que una mejor manera de dar seguimiento al comportamiento de la reacción sería utilizando un cromatógrafo de gases colocado en línea a partir de la salida del reactor, de manera que la toma de muestras se haga de forma directa y más constante, de esta manera se minimizan las fuentes de error asociadas a la toma de muestras de forma manual.

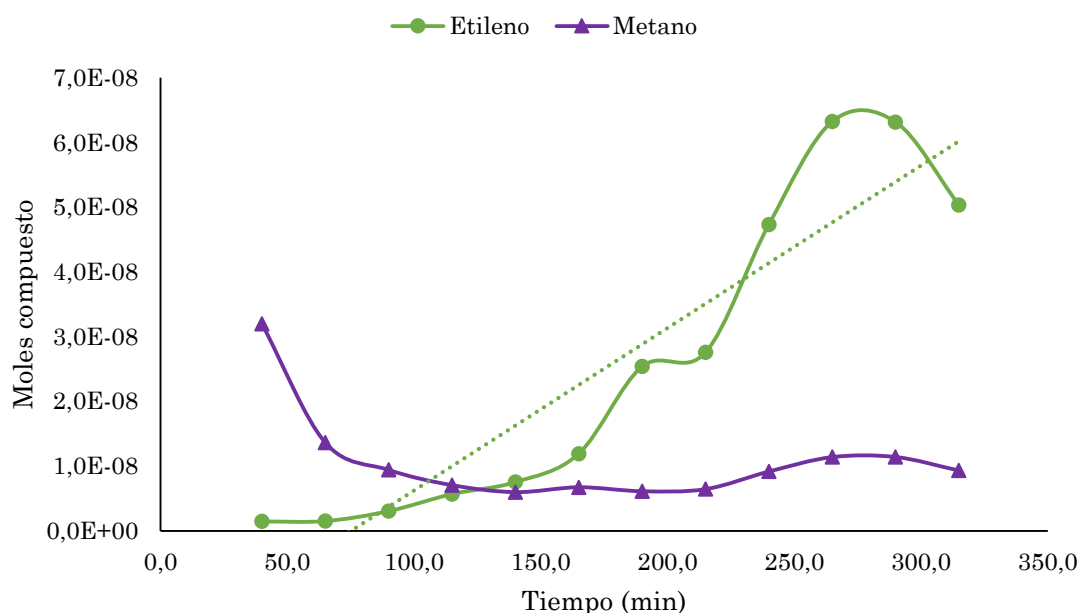


Figura 9.5 Moles en función del tiempo, gases de la corrida B

Similar a la primera corrida, se determina la selectividad para cada componente debidamente identificado en fase gaseosa y se muestra en función del tiempo de reacción, el resultado se presenta en la Figura 9.6. A partir de dicha figura se puede observar más claramente el comportamiento de la reacción al aumentar la composición de etileno mientras disminuye la composición de metano, es importante destacar que para esta corrida al inicio la presencia de etileno fue considerablemente menor a la de metano, iniciando con un valor de 4,32 % de selectividad para el etileno contra un correspondiente 95,68 % de selectividad para el metano, con el avance de la reacción la selectividad del etileno aumentó y en consecuencia la del metano disminuyó, al final de la reacción se obtuvo un 84,38 % de selectividad para

el etileno contra un 15,62 % de selectividad para el metano, valores muy cercanos a los obtenidos en la corrida A.

También es posible observar que a partir de los 190 min de reacción los compuestos muestran un comportamiento estable con pocas variaciones en sus cantidades producidas, resultando en líneas con tendencias paralelas y horizontales para la segunda mitad del tiempo de reacción. Lo anterior indica que la reacción inicialmente transcurre hasta encontrarse en un estado estable, como el observado a partir de los 190 min, hasta que alguna de sus variables sufra una perturbación, para el caso de estudio, un cambio en el flujo de reactivos, en la temperatura de reacción o la desactivación del catalizador podrían modificar el comportamiento de la reacción, y la alteración se vería reflejada en la selectividad de sus componentes.

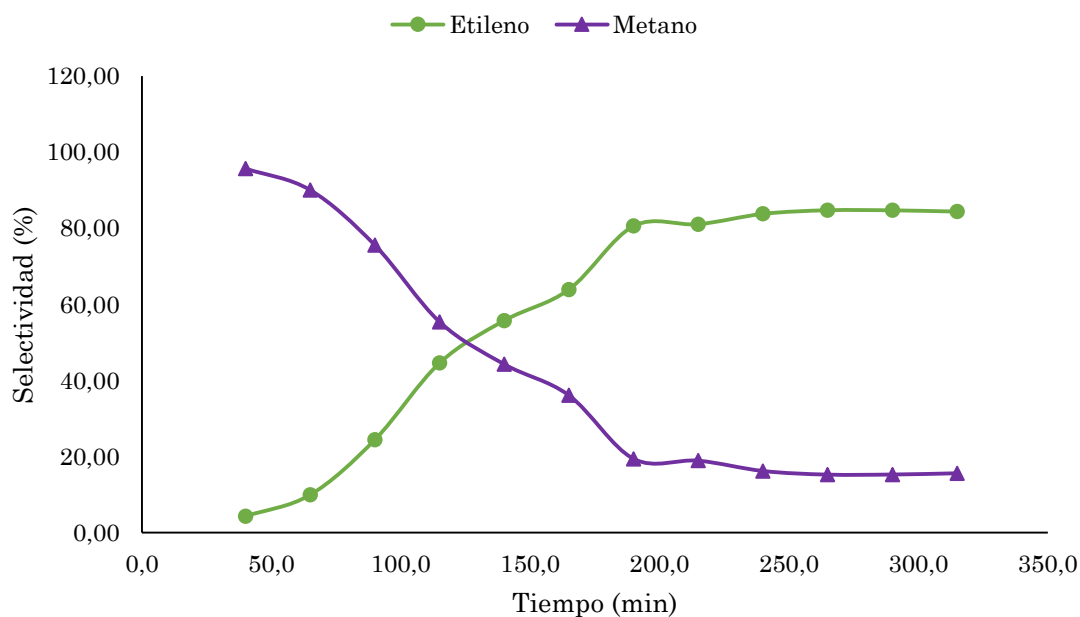


Figura 9.6 Selectividad en función del tiempo, gases de la corrida B

Con respecto a la fase líquida, el análisis nuevamente indica que se tienen cuatro compuestos diferentes en la muestra, similar a la primera corrida, el más representativo de ellos es el que corresponde a etanol sin reaccionar, como se puede ver en la Figura 9.7, en esta ocasión todos los compuestos

inician con una cantidad de moles similar, sin embargo, la concentración de etanol comienza a crecer con una pendiente considerable hasta ser el compuesto predominante en la muestra, el comportamiento anterior puede ser resultado de un flujo alto de etanol con respecto a la capacidad catalítica del catalizador y el tiempo de residencia en el reactor, lo cual provoca que una parte del reactivo abandone la reacción sin sufrir cambio alguno. Sumado a lo anterior se encuentran las dificultades presentadas en el método de análisis para separar debidamente los picos de etanol y dietiléter, lo cual incrementa las fuentes de error e influyen significativamente en los resultados obtenidos.

De los compuestos restantes, nuevamente el que más se forma es acetaldehído, seguido por el dietiléter y ácido acético, compuestos que se forman en bajas cantidades, comportamiento similar al observado en la primera corrida.

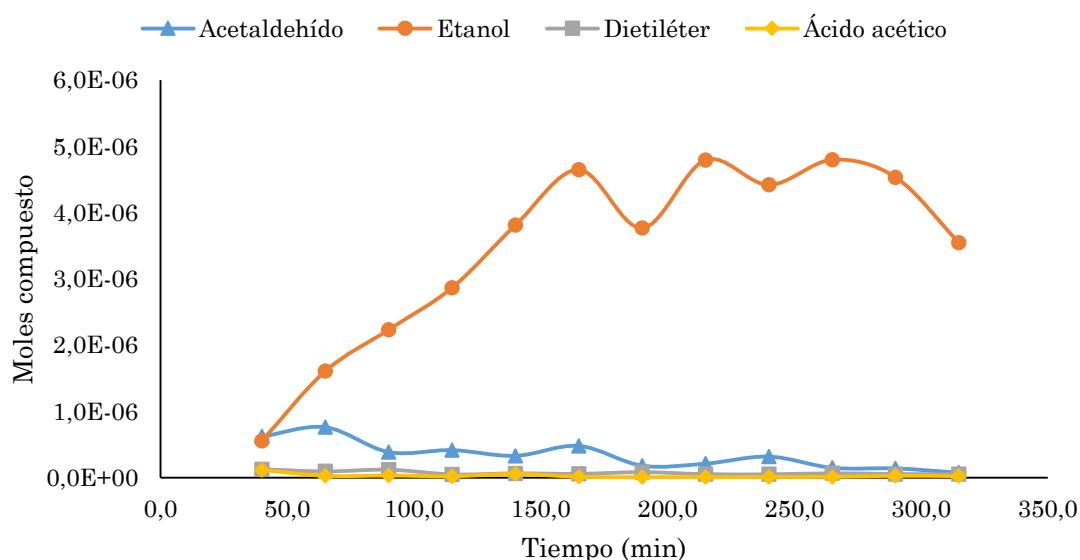


Figura 9.7 Moles en función del tiempo, líquidos de la corrida B

A partir de la Figura 9.8 se puede observar como la selectividad crece para el etanol mientras disminuye para los compuestos restantes, sobre todo en los primeros minutos de la corrida. Conforme avanza la reacción, la selectividad de cada compuesto tiende a valores constantes resultando en líneas que no presenta mucha variación respecto a su valor medio. Al inicio, a diferencia de

la corrida A, la selectividad del etanol y del acetaldehído fueron similares, con un 39,05 % de selectividad para el etanol, contra un 43,60 % de selectividad para el acetaldehído, conforme avanza la reacción la selectividad del etanol llega hasta un 95,83 % como valor máximo, mientras la selectividad del acetaldehído disminuye hasta un 2,05 %. En promedio la selectividad del etanol fue de 84,53 %, el porcentaje restante se divide entre acetaldehído, con un promedio de 11,74 %, el dietiléter con un promedio de 2,47 % y por último el ácido acético con un promedio de 1,26 %.

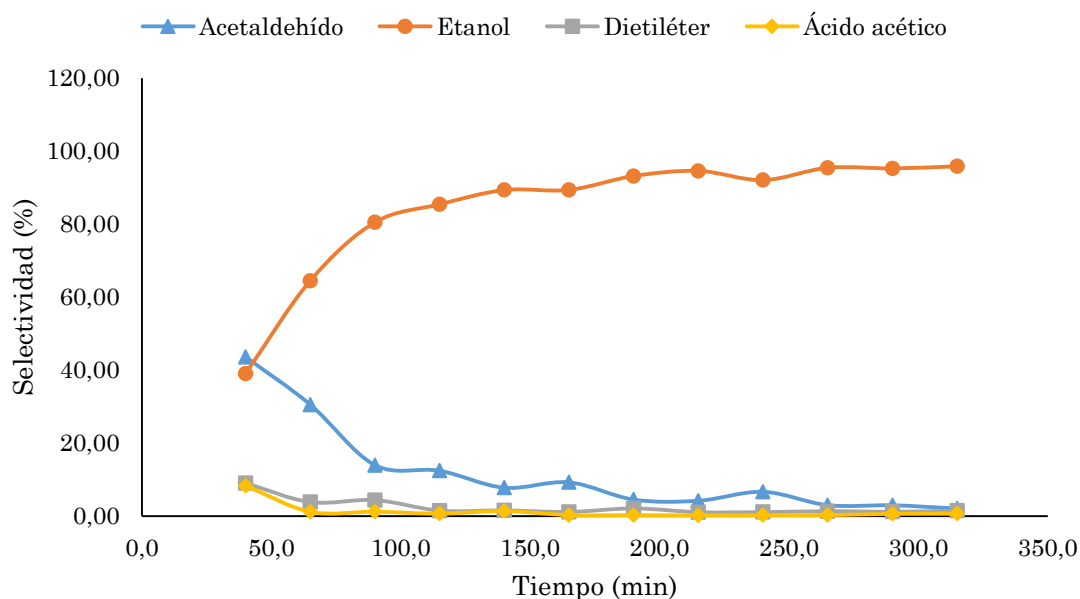


Figura 9.8 Selectividad en función del tiempo, líquidos de la corrida B

Análisis y discusión de la corrida C

A partir de la Figura 9.9 se puede observar como nuevamente la presencia del producto de interés, etileno, aumenta conforme avanza el tiempo de reacción, por su parte, el metano presenta un comportamiento más lineal y estable durante toda la corrida, similar al presentado en las corridas anteriores. A su vez se presenta un crecimiento más acelerado en la concentración de etileno, resultando en una pendiente pronunciada durante las primeras 2 h y 20 min de reacción, posterior a ese tiempo la concentración disminuye durante 1 h y 15 min para finalmente volver a mostrar un comportamiento creciente

durante el tiempo que resta de reacción, lo anterior puede ser producto de una perturbación en el sistema, ya que en esta corrida la manguera por la que ingresa la mezcla etanol-agua se rompió, perturbando así el comportamiento de la reacción y afectando la forma de la gráfica obtenida, sin embargo, el comportamiento general de la reacción, observado a partir de una línea de tendencia, es creciente para el etileno, similar al presentado en las primeras dos corridas.

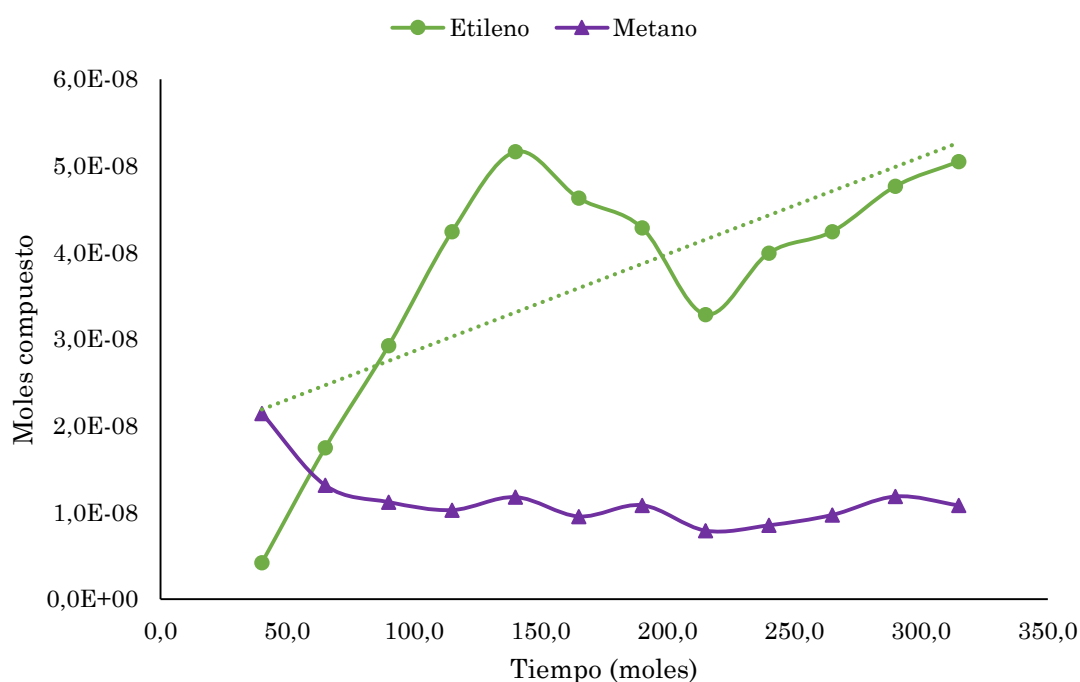


Figura 9.9 Moles en función del tiempo, gases de la corrida C

Similar a las corridas anteriores se determina la selectividad para cada componente debidamente identificado en fase gas y se muestra en función del tiempo de reacción, el resultado se presenta en la Figura 9.10. A partir de dicha figura se puede observar nuevamente que el comportamiento de la reacción es aumentar la cantidad de etileno mientras en consecuencia disminuye la cantidad de metano. Al inicio de la reacción la presencia de etileno fue menor a la de metano, iniciando con un valor de 16,46 % de selectividad para el etileno contra un correspondiente 83,54 % de selectividad para el metano, con el avance de la reacción la selectividad del etileno

aumentó hasta alcanzar un 82,35 % mientras que la del metano disminuyó hasta un valor de 17,65 %, valores cercanos a los obtenidos en las corridas anteriores. Nuevamente y similar a la corrida B, a partir de los valores de selectividad se observa un comportamiento estable de la reacción, en esta ocasión a partir de los 115 min.

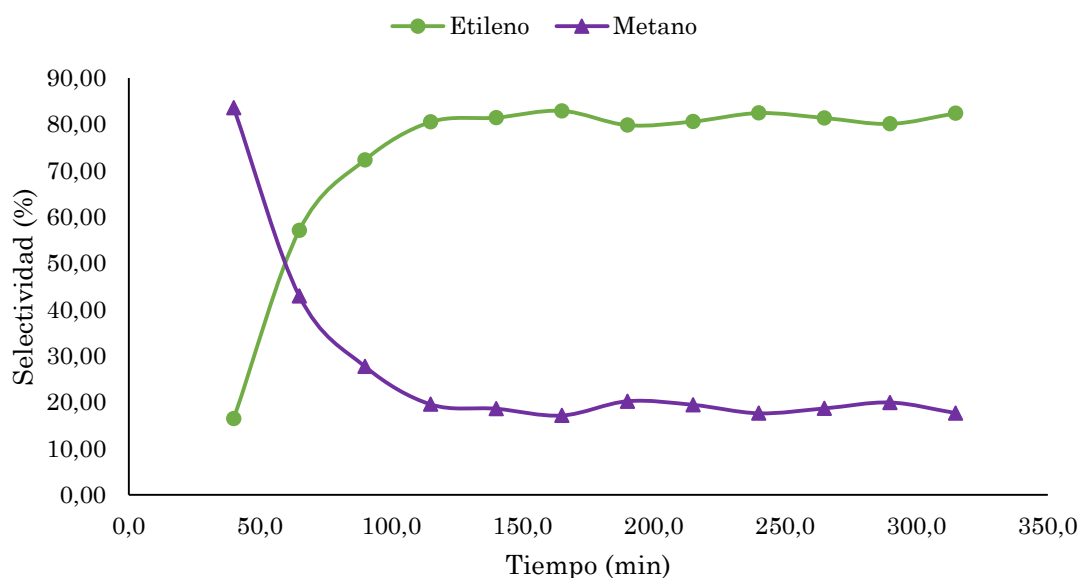


Figura 9.10 Selectividad en función del tiempo, gases de la corrida C

Con respecto a la fase líquida, el análisis nuevamente indica que se tienen cuatro compuestos diferentes en la muestra, similar a las corridas anteriores, el más representativo de ellos es el que corresponde a etanol sin reaccionar, como se puede ver en la Figura 9.11, en esta ocasión desde la primera muestra la concentración de etanol es mayor a la presentada por los otros compuestos y crece un poco a medida que avanza la reacción, un comportamiento similar al observado en la corrida A. De los compuestos restantes, nuevamente el que más se forma es acetaldehído, seguido por el dietiléter y ácido acético, compuestos que se comportan de manera similar y se forman en pocas cantidades, patrón ya observado en las corridas anteriores.

A partir de la curva generada para el etanol se observa también el efecto que tuvo la ruptura de la manguera por donde ingresan los reactivos, ya que para esta corrida se muestra un comportamiento diferente, sobre todo en el periodo

que va desde los 190 min hasta los 290 min, donde la cantidad de etanol disminuye y se sale de la tendencia que llevaba la reacción, para posteriormente volver a mostrar el comportamiento esperado.

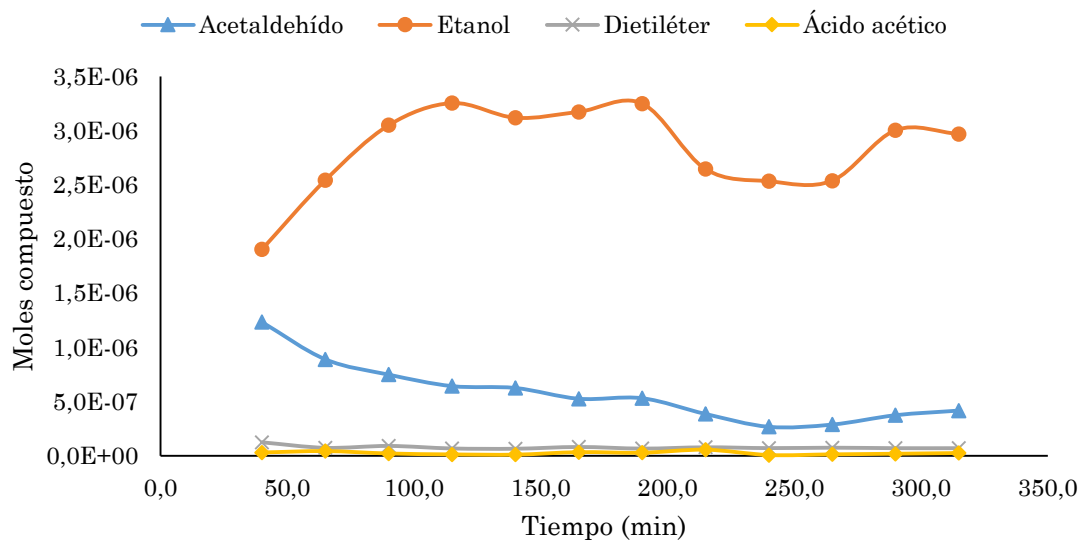


Figura 9.11 Moles en función del tiempo, líquidos de la corrida C

A partir de la Figura 9.12 se puede observar como la selectividad crece para el etanol mientras disminuye para los compuestos restantes, sobre todo en los primeros minutos de la corrida, conforme avanza la reacción la selectividad de cada compuesto tiende a valores constantes resultando en líneas que no presentan mucha variación respecto a su valor medio. Al inicio, similar a la corrida A, la selectividad del etanol fue mayor a la del acetaldehído, con un 57,79 % de selectividad para el etanol, contra un 37,45 % de selectividad para el acetaldehído, conforme avanza la reacción la selectividad del etanol llega hasta un 87,92 % como valor máximo, mientras la selectividad del acetaldehído disminuye hasta un 9,31 %. En promedio la selectividad del etanol fue de 80,65 %, el porcentaje restante se divide entre acetaldehído, con un promedio de 16,33 %, el dietiléter con un promedio de 2,27 % y por último el ácido acético con un promedio de 0,75 %.

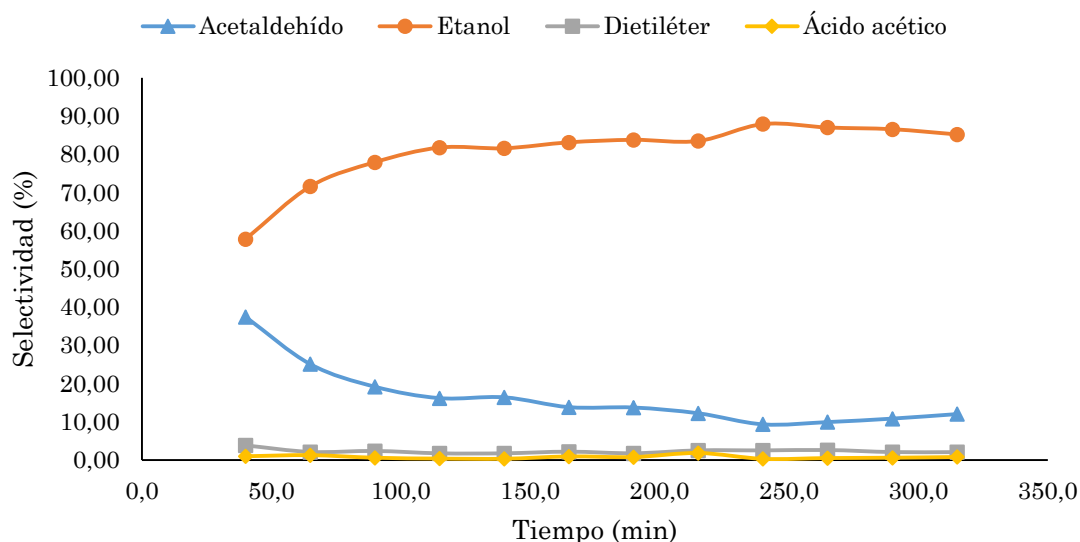


Figura 9.12 Selectividad en función del tiempo, líquidos de la corrida C.

Análisis estadístico

Sumado al análisis anterior y con el objetivo de estudiar el comportamiento de los datos se realizó un estudio estadístico descriptivo para el tiempo de retención de cada compuesto. En dicho análisis se determinaron valores tales como la media, la cual representa un estadístico utilizado para describir la muestra con un solo valor que representa el centro de los datos, la desviación estándar (DESVEST), medida de dispersión más común que se utiliza para indicar qué tan dispersos están los datos con respecto a la media, y el coeficiente de variación (COV), el cual igualmente representa una medida de dispersión que describe la variación en los datos en relación con la media, con la diferencia de que el coeficiente de variación se ajusta de manera que los valores estén en una escala sin unidades, y gracias a este ajuste, es posible utilizarlo en lugar de la desviación estándar para comparar la variación de los datos entre muestras que tienen unidades o medias diferentes.

En los Cuadros 9.1 y 9.2 se puede observar como para el caso del tiempo de retención se obtienen valores de desviación estándar y coeficiente de variación pequeños, lo anterior responde al hecho de que teóricamente el tiempo de

retención de cada compuesto en un análisis por cromatografía es puntual y específico, por lo que no debe fluctuar en gran medida, es decir, se debe encontrar entre un intervalo muy estrecho. Una alta variabilidad en los datos se vería reflejada en valores altos de los estadísticos anteriormente mencionados y serían indicativo de algún error en el análisis, ya sea por calibración del equipo o error humano a la hora de inyectar cada muestra, cuanto menor sea la variabilidad de los datos, más exacto y preciso es el análisis y mayor repetibilidad tiene el método empleado.

Se puede observar también a partir del coeficiente de variación como las muestras gaseosas presentan una menor dispersión de los datos con respecto a la media en comparación con las muestras líquidas, lo anterior puede responder a que las muestras líquidas se tuvieron almacenadas en refrigeración, es importante mencionar que no se controló el tiempo ni las condiciones de refrigeración, y posteriormente se analizaron, mientras que las muestras gaseosas fueron analizadas inmediatamente después de ser tomadas. Además, se utilizó cromatografía de gases para analizar muestras líquidas y no se logró establecer un método que permitiera separar de manera satisfactoria dos de los compuestos presentes, lo anterior representa una posible causa de la mayor dispersión en los datos de tiempo de retención para las muestras líquidas.

Al observar las medias del tiempo de retención de cada compuesto se determina que el dietiléter presenta la mayor discrepancia entre corridas, con una diferencia de 0,0722 entre la media de la corrida A y la media de la corrida C, lo cual es bastante para un valor puntual y específico como debería de ser el tiempo de retención. Lo anterior responde al hecho de la integración mediante el método de deconvolución que se tuvo que aplicar para separar el etanol del dietiléter, este último compuesto al ser pequeño y aparecer traslapado con el pico más representativo de la muestra, etanol, presentó dificultades a la hora de establecer su centro o valor medio, lo que conduce a una mayor diferencia entre sus tiempos de retención. El análisis anterior se

ve también apoyado en los valores de coeficiente de variación obtenidos para el dietiléter, siendo estos en promedio los más altos reportados.

Cuadro 9.1 Media y desviación estándar para el tiempo de retención de cada compuesto en las tres corridas

| Compuesto | Media | | | Desviación estándar | | |
|---------------|--------|--------|--------|---------------------|---------|---------|
| | A | B | C | A | B | C |
| Metano | 3,5522 | 3,5356 | 3,5492 | 0,00812 | 0,00809 | 0,00176 |
| Etileno | 5,9607 | 5,9372 | 5,9601 | 0,00819 | 0,00889 | 0,00770 |
| Acetaldehído | 2,3817 | 2,3865 | 2,3811 | 0,01390 | 0,01920 | 0,00878 |
| Etanol | 2,6880 | 2,6703 | 2,6675 | 0,01500 | 0,02210 | 0,00608 |
| Dietiléter | 2,8300 | 2,7989 | 2,7578 | 0,02200 | 0,03080 | 0,00942 |
| Ácido acético | 7,5435 | 7,5571 | 7,5488 | 0,03640 | 0,01870 | 0,02140 |

Cuadro 9.2 Coeficiente de variación y valor p para el tiempo de retención de cada compuesto en las tres corridas

| Compuesto | Coeficiente de variación | | | Valor p Normalidad 95 % | | |
|---------------|--------------------------|------|------|-------------------------|-------|--------|
| | A | B | C | A | B | C |
| Metano | 0,23 | 0,23 | 0,17 | 0,175 | 0,105 | 0,284 |
| Etileno | 0,14 | 0,15 | 0,13 | 0,083 | 0,155 | 0,359 |
| Acetaldehído | 0,59 | 0,80 | 0,37 | 0,010 | 0,071 | <0,005 |
| Etanol | 0,56 | 0,83 | 0,23 | 0,954 | 0,944 | 0,905 |
| Dietiléter | 0,78 | 1,10 | 0,34 | 0,072 | 0,168 | 0,250 |
| Ácido acético | 0,48 | 0,25 | 0,28 | 0,849 | 0,335 | 0,048 |

En un análisis estadístico también es importante conocer la forma o distribución de los datos, por ello se realizó una prueba de normalidad para conocer si los datos correspondientes al tiempo de retención siguen o no este comportamiento, se seleccionó la prueba de Anderson-Darling debido a que generalmente es más efectiva que las otras pruebas en la detección de no normalidad en las colas de la distribución. Se estableció un nivel de significancia del 0,05 que indica un riesgo del 5 % de concluir que los datos no

siguen una distribución normal, cuando realmente sí la presentan, de esta manera si el valor p es mayor que α , en este caso 0,05, se determina que no se cuenta con la suficiente evidencia para concluir que los datos no siguen una distribución normal. Caso contrario, valor p menor o igual que α , se concluye que los datos no siguen una distribución normal.

A partir del Cuadro 9.2 se observa como la mayoría de datos presentan un valor p tal que no es posible concluir que no siguen una distribución normal, lo cual concuerda con lo esperado, sin embargo, se presentan algunos casos donde el comportamiento es diferente, tal es el caso de los valores de tiempo de retención reportados para el acetaldehído que en la corrida A y la corrida C presenta un valor p menor a 0,05 indicando que sus datos no se corresponden con una distribución normal, lo mismo ocurre para el ácido acético en la corrida C. Lo anterior según el valor p obtenido al realizar el análisis de normalidad para un 95 % de confianza.

El comportamiento de los compuestos que presentan un valor p menor a 0,05 evidencia el error asociado al método de determinación de las áreas, es importante tener presente que se debe ser muy exacto en el momento de inyectar la muestra y comenzar el análisis por cromatografía, debido a que pequeñas diferencias entre cada muestra pueden resultar en datos que no siguen una distribución normal, a su vez, el tener que realizar una nueva integración mediante el programa Origin Lab, introduce una nueva fuente de error, ya que cada tiempo de retención fue establecido manualmente para todos los compuestos en función de obtener un buen ajuste general de la gráfica, lo anterior puede afectar de forma más significativa a algunos compuestos, como es el caso del acetaldehído.

Adicionalmente, se aplica la misma estadística descriptiva antes mencionada pero ahora tomando en cuenta el total de datos obtenidos de tiempo de retención para cada compuesto, de ésta manera se analiza un total de 68 datos para cada componente de las muestras gaseosas y 70 datos para cada

componente de las muestras líquidas. Al incluir una mayor cantidad de datos se obtienen conclusiones diferentes, lo anterior puede ser indicativo de la influencia que tienen las distintas condiciones no controladas que cambian según el día de análisis, y muestran la sensibilidad del método de muestreo empleado.

A partir del Cuadro 9.3 se observa como el dietiléter es el compuesto que presenta mayor desviación de sus datos con respecto a la media, la cual tiene un valor de 2,7946, lo anterior se evidencia con el valor de su coeficiente de variación, el cual es de 1,59, mayor al de los demás compuestos, además, presenta una desviación estándar de 0,0444, superando igualmente los valores obtenidos para este mismo estadístico en los demás productos.

Al evaluar la desviación de las muestras según su estado se observa que las muestras líquidas presentan una mayor desviación de sus datos con respecto a la media en comparación con las muestras gaseosas, lo anterior, como se mencionó en el análisis estadístico por corrida, puede ser resultado del tratamiento de deconvolución aplicado a las muestras líquidas para lograr separar debidamente dos de sus compuestos, método que influye significativamente en los resultados al agregar una fuente de error adicional.

Al realizar el análisis de normalidad se concluye que los datos obtenidos para el metano, el etileno y el acetaldehído no presentan una distribución normal, lo anterior demuestra que se debe tener más cuidado al aplicar el método de muestreo para lograr obtener datos más certeros y cercanos entre ellos, lo anterior se puede lograr con más práctica, para aumentar la precisión a la hora de inyectar cada muestra, procurando así iniciar el análisis siempre en el mismo momento, es importante destacar que el tiempo de retención al ser un valor puntual y exacto para cada compuesto, se ve altamente afectado por pequeñas variaciones a la hora de iniciar el tiempo de análisis y algunos compuestos son más sensibles a dichas variaciones.

Cuadro 9.3 Estadísticos para el tiempo de retención, utilizando todos los datos según el compuesto

| Compuesto | Media | Desviación estándar | Coefficiente de variación | Valor p normalidad |
|------------------|--------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| Metano | 3,5453 | 0,0290 | 0,82 | <0,005 |
| Etileno | 5,9522 | 0,0303 | 0,51 | 0,005 |
| Acetaldehído | 2,3831 | 0,0311 | 1,31 | <0,005 |
| Etanol | 2,6749 | 0,0307 | 1,15 | 0,075 |
| Dietiléter | 2,7946 | 0,0444 | 1,59 | 0,051 |
| Ácido acético | 7,5500 | 0,0399 | 0,53 | 0,944 |

Para el caso del área de cada compuesto se debe tener presente que los valores que se obtienen no se ordenan alrededor de la media de una forma tan cercana como en el caso de los tiempos de retención, lo anterior debido a que a medida que avanza la reacción se espera que cada compuesto muestre su comportamiento específico, ya sea con un aumento, disminución o manteniendo constante su selectividad con respecto al tiempo. Por lo tanto se realizó una comparación de los valores de área a través del tiempo entre las tres corridas para el compuesto de interés, mediante el cálculo de la desviación de cada corrida con respecto al promedio, dicho cálculo se encuentra en el apéndice C.

A partir del Cuadro 9.4 se observa que la corrida C presenta la mayor desviación con respecto al promedio de las tres corridas, mostrando un valor de 0,3409 como desviación promedio. Lo mismo puede concluirse al observar la Figura 9.13, la cual muestra el área a través del tiempo para el etileno en cada corrida realizada y además una línea que corresponde al comportamiento promedio de las tres corridas. Es importante recordar que al realizar la corrida C se dio la ruptura de la manguera por donde ingresan los reactivos, lo cual tuvo una influencia significativa en el comportamiento de la reacción, lo anterior se ve reflejado en la pronunciada pendiente que muestra la corrida en la primera mitad del tiempo de reacción y, por consecuencia, la diferencia marcada en su comportamiento.

Por su parte, la corrida A presenta la menor desviación con respecto al promedio de las tres corridas, mostrando un valor de 0,1858 como desviación promedio, lo anterior se ve reflejado en la mayor cercanía entre las curvas correspondientes a la corrida A y el promedio de corridas presentado en la Figura 9.13. Se debe aclarar que en esta corrida no fue posible obtener el dato correspondiente al punto ocho debido a que se presentaron problemas a la hora de realizar la toma de muestras, además, por cuestiones de tiempo no se pudo prolongar la reacción para obtener el último dato, por lo que dichos valores no aparecen en el Cuadro 9.4.

Cuadro 9.4 Comparación y desviación puntual del área obtenida a través del tiempo contra un promedio de las tres corridas.

| Punto | Tiempo de muestreo (min) | Área promedio | Desviación según corrida | | |
|---------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|--------|--------|
| | | | A | B | C |
| 1 | 40 | 16 105,0 | 0,4780 | 0,3052 | 0,1728 |
| 2 | 65 | 34 532,9 | 0,0640 | 0,6616 | 0,5977 |
| 3 | 90 | 48 943,8 | 0,1351 | 0,5179 | 0,6531 |
| 4 | 115 | 63 316,4 | 0,1949 | 0,5364 | 0,7314 |
| 5 | 140 | 76 384,9 | 0,1358 | 0,5628 | 0,6986 |
| 6 | 165 | 73 113,2 | 0,2025 | 0,4121 | 0,6146 |
| 7 | 190 | 81 386,9 | 0,2475 | 0,1107 | 0,3582 |
| 8 | 215 | 82 944,5 | - | 0,0698 | 0,0698 |
| 9 | 240 | 106 212,4 | 0,1141 | 0,1327 | 0,0186 |
| 10 | 265 | 118112,9 | 0,2407 | 0,3125 | 0,0718 |
| 11 | 290 | 134946,2 | 0,0449 | 0,1476 | 0,1027 |
| 12 | 315 | 127072,9 | - | 0,0018 | 0,0018 |
| Promedio de la desviación | | | 0,1858 | 0,3143 | 0,3409 |

A partir de la Figura 9.13 es posible observar más claramente la tendencia o comportamiento de la reacción mediante la curva en amarillo, correspondiente al promedio de corridas, la cual muestra un comportamiento creciente y con pocas fluctuaciones para el etileno conforme la reacción avanza, a diferencia de las curvas correspondientes a las corridas realizadas que presentan mayores desviaciones y alteraciones significativas en sus comportamientos. Así mismo, permite comparar gráficamente las tres corridas, observando similitudes como el área inicial o punto de partida correspondiente a los 40 min de reacción y el área final reportada a los 315 min de reacción. También se observa un punto intermedio alrededor de los 215 min de reacción, donde las tres corridas presentaron un valor de área similar.

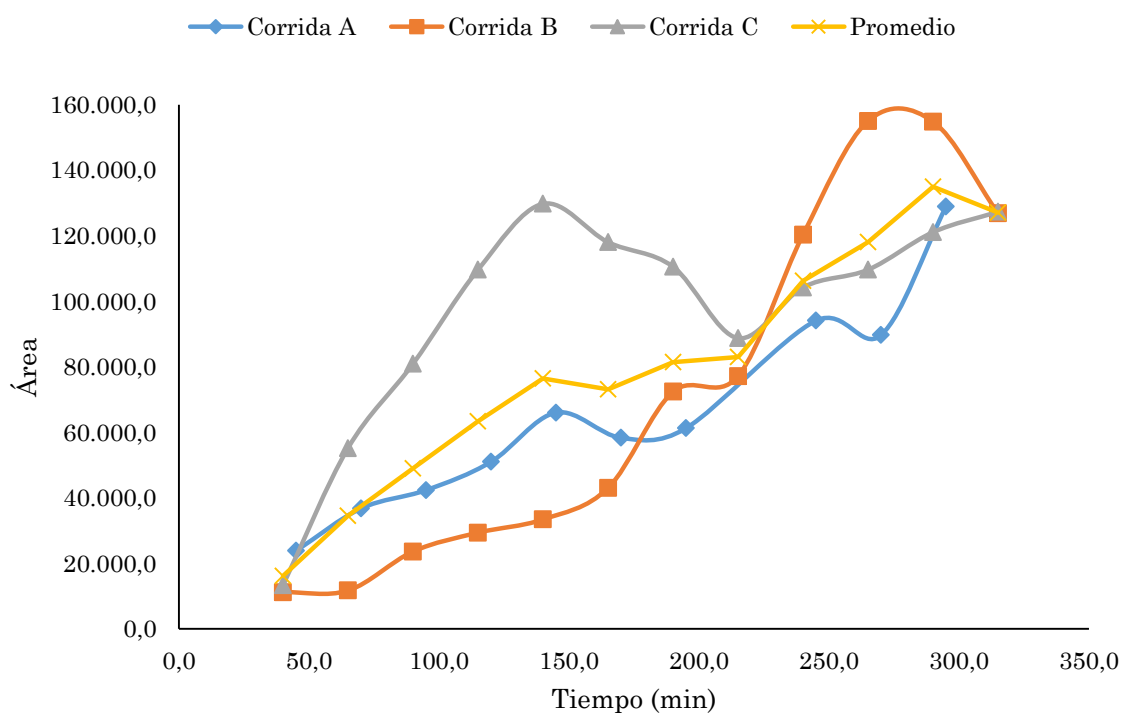


Figura 9.13 Área en función del tiempo determinada por cromatografía para el etileno, comparación de las 3 corridas

CAPÍTULO 10 Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

- El sistema de reacción construido permite estudiar el comportamiento de reacciones de catálisis heterogénea
- Los componentes del sistema encargados del ingreso de reactivos y el suministro de temperatura no presentan fluctuaciones significativas a lo largo del tiempo de reacción
- A partir de los datos experimentales se determina que la reacción presenta una selectividad alta para el etileno en los productos gaseosos
- A pesar de las fuentes de variabilidad, se considera que los datos adquiridos tienen una repetibilidad aceptable, según el tiempo de retención de cada compuesto
- A partir de la experiencia con el sistema se verifica que tanto el embudo separador como el búlbo recolector permiten realizar la toma de muestras con facilidad
- El condensador utilizado cumple bien con su función, logrando mantener la temperatura necesaria durante el tiempo de reacción con un único cambio de hielo, por lo que de momento no se requiere invertir en un condensador de vidrio
- El reactor utilizado no es el más adecuado debido a que a pesar de que ofrece alta resistencia mecánica, sufre cambios como resultado del calentamiento y en consecuencia presenta fugas considerables

Recomendaciones

- Utilizar un reactor de cuarzo de una sola pieza en lugar del reactor de acero empleado para evitar fugas
- Sustituir las mangueras por tubería adecuada según los posibles gases a utilizar, para así minimizar los posibles puntos de fuga y darle más robustez al sistema en general

- Sustituir el serpentín de cobre con un horno acoplado de menor capacidad para vaporizar los reactivos líquidos antes de que ingresen al reactor
- Colocar un cromatógrafo de gases en línea con la salida del reactor para realizar la toma de muestras de forma directa, disminuyendo así las fuentes de error asociadas
- Establecer un método de análisis que logre separar adecuadamente los picos de las muestras líquidas etanol y dietiléter
- Construir un sistema de distribución de gases utilizando los reguladores adquiridos, según el diseño propuesto en el presente trabajo

NOMENCLATURA

| Símbolo | Significado | Unidades |
|----------------------|---------------------------------|-----------------|
| <i>A</i> | Área | m^2 |
| <i>C_p</i> | Calor específico | J/g°C |
| <i>D</i> | Diámetro | m |
| <i>Desv</i> | Desviación | Adim |
| <i>L</i> | Longitud | m |
| <i>M</i> | Moles | mol |
| <i>N</i> | Número de vueltas del serpentín | Adim |
| <i>Q</i> | Calor | W |
| <i>R²</i> | r-cuadrado | |
| <i>S</i> | Selectividad | % |
| <i>T</i> | Temperatura | °C |
| <i>U</i> | Energía interna | $W/m^2°C$ |
| <i>V</i> | Volumen | m^3 |
| <i>W</i> | Masa del catalizador | g |
| <i>WHSV</i> | Velocidad espacial | h^{-1} |
| <i>a</i> | Ancho | m |
| <i>d</i> | Diámetro | m |
| <i>h</i> | Coefficiente de película | $W/m^2°C$ |
| <i>m</i> | Masa | g |
| <i>w</i> | Ancho del pico | |
| <i>xc</i> | Centro del pico | |
| <i>y</i> | Línea base | |
| \dot{q} | Flujo volumétrico | mL/min |
| \dot{m} | Flujo másico | g/s |
| ρ | Densidad | Kg/m^3 |
| τ | Espacio tiempo | h |
| Δ | Delta | Adim |
| λ | Entalpía de vaporización | J/g |

Subíndices

| | |
|-------------|--------------------------------------------|
| <i>o</i> | Hace referencia al inicio o entrada |
| <i>a</i> | Hace referencia a un valor ajustado |
| <i>c</i> | Hace referencia a un componente |
| <i>e</i> | Hace referencia al exterior |
| <i>i</i> | Hace referencia al interior |
| <i>s</i> | Hace referencia a la superficie |
| <i>vs</i> | Hace referencia a una vuelta del serpentín |
| <i>serp</i> | Hace referencia al serpentín |
| <i>prom</i> | Hace referencia a un promedio |
| <i>LM</i> | Hace referencia a la logarítmica media |
| <i>H</i> | Hace referencia al diámetro de vuelta |
| <i>T</i> | Hace referencia a un total |

BIBLIOGRAFÍA

- Andrigo, P., Bagatin, R., & Pagani, G. (1999). Fixed bed reactors. *Catalysis Today*, 52(2), 197-221. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00076-0)
- Arenamart, S., & Trakarnpruk, W. (2006). Ethanol Conversion to Ethylene Using Metal-Mordenite Catalysts. *International Journal of Applied Science and Engineering*, 4(1), 21-32.
- Carpenter, N. (2014). Biomass. En *Chemistry of Sustainable Energy* (pp. 287-354). Chapman and Hall/CRC. <https://doi.org/10.1201/b16687-9>
- Chen, B., Lu, J., Wu, L., & Chao, Z. (2016). Dehydration of bio-ethanol to ethylene over iron exchanged HZSM-5. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(11), 1941-1948. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62524-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62524-X)
- Chen, Y., Wu, Y., Tao, L., Dai, B., Yang, M., Chen, Z., & Zhu, X. (2010). Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 717-722. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.07.013>
- Coker, A. K. (2015). Chapter 21 - Industrial and Laboratory Reactors – Chemical Reaction Hazards and Process Integration of Reactors. En *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants (Fourth Edition)* (pp. 1095-1208). Boston: Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-094242-1.00021-8>
- Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). The emergence of plastics. En *Microplastic Pollutants* (pp. 1-17). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00001-3>
- Feng, R., Hu, X., Yan, X., Yan, Z., & Rood, M. J. (2017). A high surface area mesoporous γ -Al₂O₃ with tailoring texture by glucose template for ethanol dehydration to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.035>
- Ferro, N. A., Toledo, A. A., & Basadre, J. C. C. (2008). *El envase de polietilentereftalato: su impacto medioambiental y los métodos para su reciclado*. La Habana, CUBA: Editorial Universitaria. Recuperado de <http://ebookcentral.proquest.com/lib/sibdilibrosp/detail.action?docID=3176554>
- Fogler, (Scott). (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta Edición). México: Pearson Educación.
- Freitas, I. C., Manfro, R. L., & Souza, M. M. V. M. (2018). Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 31-41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.030>

- Geus, J. (2006). Production of Supported Catalysts by Impregnation and (Viscous) Drying. En J. Regalbuto (Ed.), *Catalyst Preparation* (pp. 341-372). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420006506.ch15>
- Gregorich, A., & Ramos, L. (2011). CATÁLISIS HETEROGÉNEA: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS (PARTE I). *Tecnología Química*, vol 31(2), 226-232.
- Indrayanto, G., & Yuwono, M. (2004). Gas Chromatography. En J. Cazes (Ed.), *Analytical Instrumentation Handbook, Second Edition* (pp. 727-758). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780849390395.ch23>
- Kenkel, J. (2002). High-Performance Liquid Chromatography. In *Analytical Chemistry for Technicians, Third Edition* (Vol. 1-0, pp. 367–392). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420056709.ch13>
- Kern, D. Q. (2002). *Process heat transfer*. New Delhi: Tate McGraw-Hill Publishing Company.
- Liu, S. (2017a). Chapter 3 - An Overview of Chemical Reaction Analysis. En *Bioprocess Engineering (Second Edition)* (pp. 81-137). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63783-3.00003-4>
- Liu, S. (2017b). Chapter 6 - Kinetic Theory and Reaction Kinetics. En *Bioprocess Engineering (Second Edition)* (pp. 259-295). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63783-3.00006-X>
- Misono, M. (2013). Chapter 1 - Basis of Heterogeneous Catalysis. En M. Misono (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 176, pp. 1-23). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00001-6>
- Mohd Azhar, S. H., Abdulla, R., Jambo, S. A., Marbawi, H., Gansau, J. A., Mohd Faik, A. A., & Rodrigues, K. F. (2017). Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 10, 52-61. <https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2017.03.003>
- Murzin, D. Y., & Salmi, T. (2016). Chapter 1 - Setting the Scene. En *Catalytic Kinetics (Second Edition)* (pp. 1-34). Amsterdam: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63753-6.00001-4>
- Niessen, W. M. A. (2006). *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*. Hoboken: Taylor & Francis Ltd. Recuperado de <http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=335135>
- Ranade, V. V., & Joshi, S. S. (2016). Chapter 1 - Catalysis and Catalytic Processes. En *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* (pp. 1-14). Amsterdam: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00001-X>

- Ravi, R. (2017). Chapter 2 - Flow Characteristics of Reactors—Flow Modeling. En *Coulson and Richardson's Chemical Engineering (Fourth Edition)* (pp. 103-160). Butterworth-Heinemann.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101096-9.00002-9>
- Sengupta, D., & Pike, R. W. (2013). *Chemicals from biomass: integrating bioprocesses into chemical production complexes for sustainable development*. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- Soh, J. C., Chong, S. L., Hossain, S. S., & Cheng, C. K. (2017). Catalytic ethylene production from ethanol dehydration over non-modified and phosphoric acid modified Zeolite H-Y (80) catalysts. *Fuel Processing Technology*, 158, 85-95. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.012>
- Thompson, J. M. (2017). *Mass Spectrometry*. Milton: Pan Stanford Publishing. Recuperado de
<http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=5212106>
- Unnikrishnan, P., & Srinivas, D. (2016). Chapter 3 - Heterogeneous Catalysis. En S. S. Joshi & V. V. Ranade (Eds.), *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* (pp. 41-111). Amsterdam: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00003-3>
- Wisniak, J. (2010). The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. *Educación Química*, 21(1), 60-69. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30074-0](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30074-0)
- Zaera, F., & Ma, Z. (2006). Characterization of Heterogeneous Catalysts. En R. Richards (Ed.), *Surface and Nanomolecular Catalysis* (pp. 1-38). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420015751.ch1>
- Zhan, N., Hu, Y., Li, H., Yu, D., Han, Y., & Huang, H. (2010). Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis. *Catalysis Communications*, 11(7), 633-637. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.01.011>
- Zhang, M., & Yu, Y. (2013). Dehydration of Ethanol to Ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(28), 9505-9514.
<https://doi.org/10.1021/ie401157c>
- Zhang, X., Wang, R., Yang, X., & Zhang, F. (2008). Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1), 210-215.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.004>
- Zhou, Z., Li, X., Zeng, T., Hong, W., Cheng, Z., & Yuan, W. (2010). Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18(3), 384-390.
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60235-](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60235-)

APÉNDICES

A. Datos experimentales

Cuadro A-1 Área y tiempo de retención del metano en la corrida A.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|---------|---------|---------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 18736,8 | 20034,7 | 19385,8 | 3,557 | 3,524 | 3,541 |
| B | 18532,0 | 21068,6 | 19800,3 | 3,597 | 3,509 | 3,553 |
| C | 16648,6 | 17424,8 | 17036,7 | 3,605 | 3,530 | 3,568 |
| D | 17476,3 | 15781,9 | 16629,1 | 3,569 | 3,525 | 3,547 |
| E | 15287,3 | 17670,6 | 16479,0 | 3,581 | 3,520 | 3,551 |
| F | 12647,1 | 12491,4 | 12569,3 | 3,602 | 3,526 | 3,564 |
| G | 10741,2 | 14239,1 | 12490,2 | 3,578 | 3,521 | 3,550 |
| I | 16131,8 | 15940,6 | 16036,2 | 3,579 | 3,521 | 3,550 |
| J | 13159,1 | 12117,7 | 12638,4 | 3,565 | 3,527 | 3,546 |
| K | 17598,1 | 15143,5 | 16370,8 | 3,580 | 3,527 | 3,554 |

Cuadro A-2 Área y tiempo de retención del etileno en la corrida A.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 22657,0 | 24950,6 | 23803,8 | 5,964 | 5,931 | 5,948 |
| B | 34237,1 | 39246,1 | 36741,6 | 6,004 | 5,916 | 5,960 |
| C | 41790,1 | 42868,1 | 42329,1 | 6,013 | 5,938 | 5,976 |
| D | 53781,5 | 48165,7 | 50973,6 | 5,978 | 5,934 | 5,956 |
| E | 61441,6 | 70579,3 | 66010,5 | 5,990 | 5,929 | 5,960 |
| F | 57726,4 | 58893,4 | 58309,9 | 6,011 | 5,935 | 5,973 |
| G | 52667,5 | 69812,2 | 61239,9 | 5,988 | 5,930 | 5,959 |
| I | 94843,2 | 93334,3 | 94088,8 | 5,988 | 5,930 | 5,959 |
| J | 94874,9 | 84483,4 | 89679,2 | 5,974 | 5,937 | 5,956 |
| K | 139147,8 | 118632,5 | 128890,2 | 5,989 | 5,935 | 5,962 |

Cuadro A-3 Área y tiempo de retención del tercer pico en la corrida A.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|--------|--------|--------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 1748,2 | 1613,3 | 1680,8 | 7,076 | 7,049 | 7,063 |
| B | 1695,2 | 1903,3 | 1799,3 | 7,120 | 7,030 | 7,075 |
| C | 1642,6 | 1701,2 | 1671,9 | 7,131 | 7,049 | 7,090 |
| D | 1570,7 | 1478,2 | 1524,5 | 7,090 | 7,044 | 7,067 |
| E | 1410,6 | 1525,4 | 1468,0 | 7,096 | 7,042 | 7,069 |
| F | 1016,3 | 1136,8 | 1076,6 | 7,121 | 7,049 | 7,085 |
| G | 1108,0 | 1258,5 | 1183,3 | 7,091 | 7,046 | 7,069 |
| I | 1412,1 | 1288,1 | 1350,1 | 7,098 | 7,044 | 7,071 |
| J | 1088,8 | 887,9 | 988,4 | 7,086 | 7,051 | 7,069 |
| K | 1413,8 | 1155,2 | 1284,5 | 7,096 | 7,049 | 7,073 |

Cuadro A-4 Área y tiempo de retención del metano en la corrida B.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|---------|---------|---------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 46823,6 | 44020,2 | 45421,9 | 3,565 | 3,503 | 3,534 |
| B | 20834,1 | 21104,3 | 20969,2 | 3,538 | 3,507 | 3,523 |
| C | 17232,8 | 13463,3 | 15348,1 | 3,559 | 3,507 | 3,533 |
| D | 12025,2 | 12394,3 | 12209,8 | 3,562 | 3,514 | 3,538 |
| E | 10701,4 | 10852,9 | 10777,2 | 3,558 | 3,509 | 3,534 |
| F | 12130,2 | 11426,4 | 11778,3 | 3,551 | 3,511 | 3,531 |
| G | 10787,7 | 11120,0 | 10953,9 | 3,549 | 3,517 | 3,533 |
| H | 10894,6 | 11881,3 | 11388,0 | 3,557 | 3,509 | 3,533 |
| I | 15378,8 | 14653,5 | 15016,2 | 3,548 | 3,510 | 3,529 |
| J | 18063,3 | 17911,0 | 17987,2 | 3,590 | 3,515 | 3,553 |
| K | 17502,1 | 18498,6 | 18000,4 | 3,584 | 3,511 | 3,548 |
| L | 15440,2 | 15004,7 | 15222,5 | 3,569 | 3,512 | 3,541 |

Cuadro A-5 Área y tiempo de retención del etileno en la corrida B.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 11583,1 | 10795,9 | 11189,5 | 5,962 | 5,902 | 5,932 |
| B | 11381,5 | 11989,5 | 11685,5 | 5,937 | 5,906 | 5,922 |
| C | 26705,2 | 20484,8 | 23595,0 | 5,959 | 5,908 | 5,934 |
| D | 28992,1 | 29711,0 | 29351,6 | 5,964 | 5,916 | 5,940 |
| E | 33710,7 | 33076,0 | 33393,4 | 5,960 | 5,911 | 5,936 |
| F | 44258,0 | 41706,2 | 42982,1 | 5,954 | 5,914 | 5,934 |
| G | 70607,7 | 74151,1 | 72379,4 | 5,951 | 5,919 | 5,935 |
| H | 73541,2 | 80767,0 | 77154,1 | 5,959 | 5,912 | 5,936 |
| I | 123706,5 | 116915,8 | 120311,2 | 5,950 | 5,912 | 5,931 |
| J | 156543,3 | 153508,3 | 155025,8 | 5,992 | 5,917 | 5,955 |
| K | 151921,7 | 157802,5 | 154862,1 | 5,987 | 5,914 | 5,951 |
| L | 129840,0 | 123842,1 | 126841,1 | 5,972 | 5,915 | 5,944 |

Cuadro A-6 Área y tiempo de retención del tercer pico en la corrida B.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|--------|--------|--------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 1036,4 | 1138,8 | 1087,6 | 7,063 | 7,002 | 7,033 |
| B | 1015,6 | 1183,7 | 1099,7 | 7,057 | 7,017 | 7,037 |
| C | 1029,5 | 891,2 | 960,4 | 7,085 | 7,022 | 7,054 |
| D | 853,4 | 876,2 | 864,8 | 7,064 | 7,023 | 7,044 |
| E | 855,8 | 895,9 | 875,9 | 7,085 | 7,027 | 7,056 |
| F | 897,7 | 866,7 | 882,2 | 7,062 | 7,035 | 7,049 |
| G | 549,8 | 531,9 | 540,9 | 7,059 | 7,028 | 7,044 |
| H | 655,5 | 601,1 | 628,3 | 7,065 | 7,025 | 7,045 |
| I | 943,8 | 779,6 | 861,7 | 7,060 | 7,024 | 7,042 |
| J | 911,4 | 945,2 | 928,3 | 7,105 | 7,028 | 7,067 |
| K | 770,9 | 766,0 | 768,5 | 7,089 | 7,028 | 7,059 |
| L | 737,6 | 611,8 | 674,7 | 7,086 | 7,035 | 7,061 |

Cuadro A-7 Área y tiempo de retención del metano en la corrida C.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|---------|---------|---------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 28657,6 | 34113,3 | 31385,5 | 3,572 | 3,520 | 3,546 |
| B | 20686,5 | 19971,4 | 20329,0 | 3,567 | 3,520 | 3,544 |
| C | 18305,3 | 17204,2 | 17754,8 | 3,568 | 3,521 | 3,545 |
| D | 16540,8 | 16511,3 | 16526,1 | 3,562 | 3,523 | 3,543 |
| E | 19882,5 | 17148,5 | 18515,5 | 3,582 | 3,525 | 3,554 |
| F | 14925,0 | 16173,7 | 15549,4 | 3,575 | 3,525 | 3,550 |
| G | 18051,9 | 16492,1 | 17272,0 | 3,568 | 3,526 | 3,547 |
| H | 13737,3 | 12990,7 | 13364,0 | 3,586 | 3,527 | 3,557 |
| I | 14421,3 | 13941,5 | 14181,4 | 3,585 | 3,527 | 3,556 |
| J | 16422,5 | 15132,6 | 15777,6 | 3,557 | 3,528 | 3,543 |
| K | 18456,6 | 18788,1 | 18622,4 | 3,567 | 3,529 | 3,548 |
| L | 18271,7 | 16209,0 | 17240,4 | 3,592 | 3,529 | 3,561 |

Cuadro A-8 Área y tiempo de retención del etileno en la corrida C.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|------------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 12071,1 | 14572,0 | 13321,6 | 5,978 | 5,927 | 5,953 |
| B | 56191,8 | 54151,4 | 55171,6 | 5,974 | 5,928 | 5,951 |
| C | 82115,5 | 79699,3 | 80907,4 | 5,976 | 5,930 | 5,953 |
| D | 109119,5 | 110128,3 | 109623,9 | 5,971 | 5,933 | 5,952 |
| E | 138214,2 | 121287,5 | 129750,9 | 5,992 | 5,935 | 5,964 |
| F | 112553,3 | 123541,6 | 118047,5 | 5,986 | 5,936 | 5,961 |
| G | 115215,7 | 105866,9 | 110541,3 | 5,980 | 5,938 | 5,959 |
| H | 90964,8 | 86504,9 | 88734,9 | 5,999 | 5,940 | 5,970 |
| I | 105288,3 | 103186,3 | 104237,3 | 5,998 | 5,940 | 5,969 |
| J | 114500,0 | 104767,4 | 109633,7 | 5,970 | 5,941 | 5,956 |
| K | 119608,7 | 122563,9 | 121086,3 | 5,980 | 5,942 | 5,961 |
| L | 134980,9 | 119628,7 | 127304,8 | 6,005 | 5,943 | 5,974 |

Cuadro A-9 Área y tiempo de retención del tercer pico en la corrida C.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|--------|--------|--------|------------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 1123,8 | 1111,5 | 1117,7 | 7,075 | 7,042 | 7,059 |
| B | 1061,9 | 1144,2 | 1103,1 | 7,083 | 7,042 | 7,063 |
| C | 1046,5 | 857,1 | 951,8 | 7,091 | 7,045 | 7,068 |
| D | 801,7 | 722,2 | 762,0 | 7,086 | 7,045 | 7,066 |
| E | 1104,8 | 914,0 | 1009,4 | 7,109 | 7,052 | 7,081 |
| F | 581,0 | 716,2 | 648,6 | 7,106 | 7,063 | 7,085 |
| G | 729,8 | 575,8 | 652,8 | 7,101 | 7,062 | 7,082 |
| H | 632,4 | 540,7 | 586,6 | 7,109 | 7,067 | 7,088 |
| I | 717,0 | 666,4 | 691,7 | 7,110 | 7,046 | 7,078 |
| J | 935,3 | 776,6 | 856,0 | 7,091 | 7,065 | 7,078 |
| K | 999,5 | 1047,0 | 1023,3 | 7,101 | 7,067 | 7,084 |
| L | 1112,8 | 1096,3 | 1104,6 | 7,112 | 7,062 | 7,087 |

Cuadro A-10 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida A.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 2641014,0 | 2553887,0 | 2597450,5 | 2,415 | 2,349 | 2,382 |
| B | 1915277,0 | 1731200,0 | 1823238,5 | 2,398 | 2,340 | 2,369 |
| C | 1586716,0 | 1935443,0 | 1761079,5 | 2,418 | 2,394 | 2,406 |
| D | 1619607,0 | 1510910,0 | 1565258,5 | 2,409 | 2,385 | 2,397 |
| E | 1019062,0 | 1217431,0 | 1118246,5 | 2,396 | 2,351 | 2,374 |
| F | 1180824,0 | 957728,0 | 1069276,0 | 2,402 | 2,337 | 2,370 |
| G | 1087197,0 | 1038070,0 | 1062633,5 | 2,399 | 2,347 | 2,373 |
| I | 846461,0 | 989523,0 | 917992,0 | 2,411 | 2,384 | 2,398 |
| J | 897951,0 | 796139,0 | 847045,0 | 2,382 | 2,353 | 2,368 |
| K | 882134,0 | 806096,0 | 844115,0 | 2,399 | 2,349 | 2,374 |

Cuadro A-11 Área y tiempo de retención del etanol- dietiléter en la corrida A.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|------------|------------|------------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 21847646,0 | 21848136,0 | 21847891,0 | 2,753 | 2,679 | 2,716 |
| B | 19347500,0 | 17972808,0 | 18660154,0 | 2,726 | 2,664 | 2,695 |
| C | 18862552,0 | 23757340,0 | 21309946,0 | 2,741 | 2,716 | 2,729 |
| D | 24333900,0 | 23206891,0 | 23770395,5 | 2,758 | 2,737 | 2,748 |
| E | 23296092,0 | 28506055,0 | 25901073,5 | 2,733 | 2,711 | 2,722 |
| F | 27909372,0 | 24881566,0 | 26395469,0 | 2,763 | 2,691 | 2,727 |
| G | 29754640,0 | 28967479,0 | 29361059,5 | 2,765 | 2,707 | 2,736 |
| I | 25791117,0 | 30991856,0 | 28391486,5 | 2,759 | 2,767 | 2,763 |
| J | 29915106,0 | 27406906,0 | 28661006,0 | 2,747 | 2,715 | 2,731 |
| K | 30517802,0 | 28382186,0 | 29449994,0 | 2,768 | 2,709 | 2,739 |

Cuadro A-12 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida A.

| Muestra | Área | | Tiempo de retención (min) | | | |
|---------|----------|----------|---------------------------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| A | 132471,0 | 137853,0 | 135162,0 | 7,591 | 7,522 | 7,557 |
| B | 150732,0 | 354999,0 | 252865,5 | 7,529 | 7,479 | 7,504 |
| C | - | - | - | - | - | - |
| D | 76359,0 | 66994,0 | 71676,5 | 7,557 | 7,531 | 7,544 |
| E | 207194,0 | 49960,0 | 128577,0 | 7,542 | 7,522 | 7,532 |
| F | 95795,0 | 233409,0 | 164602,0 | 7,504 | 7,467 | 7,486 |
| G | 16139,0 | 165385,0 | 90762,0 | 7,573 | 7,534 | 7,554 |
| I | 101176,0 | 28680,0 | 64928,0 | 7,491 | 7,563 | 7,527 |
| J | 59881,0 | 146725,0 | 103303,0 | 7,538 | 7,480 | 7,509 |
| K | 146846,0 | 48931,0 | 97888,5 | 7,573 | 7,510 | 7,542 |

*Los valores faltantes son resultado de que en la respectiva muestra la presencia del compuesto fue tan baja que el pico no fue apreciable en el cromatograma, por lo tanto no fue posible obtener su área

Cuadro A-13 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida B.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 3255505,0 | 3493710,0 | 3374607,5 | 2,403 | 2,347 | 2,375 |
| B | 3884352,0 | 3473618,0 | 3678985,0 | 2,386 | 2,350 | 2,368 |
| C | 2013071,0 | 1892347,0 | 1952709,0 | 2,393 | 2,343 | 2,368 |
| D | 2031347,0 | 1990124,0 | 2010735,5 | 2,443 | 2,350 | 2,397 |
| E | 1793145,0 | 1392117,0 | 1592631,0 | 2,393 | 2,344 | 2,369 |
| F | 223660,0 | 1473697,0 | 848678,5 | 2,467 | 2,354 | 2,411 |
| G | 860572,0 | 796297,0 | 828434,5 | 2,430 | 2,387 | 2,409 |
| H | 1091714,0 | 706258,0 | 898986,0 | 2,409 | 2,350 | 2,380 |
| I | 702187,0 | 475167,0 | 588677,0 | 2,406 | 2,403 | 2,405 |
| J | 674843,0 | 640143,0 | 657493,0 | 2,401 | 2,353 | 2,377 |
| K | 610897,0 | 623732,0 | 617314,5 | 2,387 | 2,354 | 2,371 |
| L | 350882,0 | 323033,0 | 336957,5 | 2,412 | 2,346 | 2,379 |

Cuadro A-14 Área y tiempo de retención del etanol- dietiléter en la corrida B.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|------------|------------|------------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 3455371,0 | 4021069,0 | 3738220,0 | 2,649 | 2,596 | 2,623 |
| B | 11120904,0 | 10202873,0 | 10661888,5 | 2,676 | 2,634 | 2,655 |
| C | 14433925,0 | 14161402,0 | 14297663,5 | 2,694 | 2,639 | 2,667 |
| D | 17457118,0 | 19768247,0 | 18612682,5 | 2,704 | 2,684 | 2,694 |
| E | 24123850,0 | 19312662,0 | 21718256,0 | 2,738 | 2,670 | 2,704 |
| F | 27435376,0 | 28234546,0 | 27834961,0 | 2,709 | 2,715 | 2,712 |
| G | 23605142,0 | 22967175,0 | 23286158,5 | 2,779 | 2,678 | 2,729 |
| H | 28493062,0 | 27832698,0 | 28162880,0 | 2,705 | 2,711 | 2,708 |
| I | 28031188,0 | 25001265,0 | 26516226,5 | 2,763 | 2,657 | 2,710 |
| J | 27855286,0 | 27084638,0 | 27469962,0 | 2,763 | 2,711 | 2,737 |
| K | 25685712,0 | 27419371 | 26552541,5 | 2,741 | 2,711 | 2,726 |
| L | 21016266,0 | 21821940 | 21419103,0 | 2,743 | 2,683 | 2,713 |

Cuadro A-15 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida B.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 215925,0 | 184098,0 | 200011,5 | 7,563 | 7,511 | 7,537 |
| B | 22931,0 | 371797,0 | 197364,0 | 7,573 | 7,921 | 7,747 |
| C | 258247,0 | 83196,0 | 170721,5 | 7,419 | 7,489 | 7,454 |
| D | 85086,0 | 65107,0 | 75096,5 | 7,590 | 7,510 | 7,550 |
| E | 111507,0 | 128612,0 | 120059,5 | 7,535 | 7,504 | 7,520 |
| F | 38503,0 | 34372,0 | 36437,5 | 7,595 | 7,529 | 7,562 |
| G | - | - | - | - | - | - |
| H | 17574,0 | 18481,0 | 18027,5 | 7,595 | 7,540 | 7,568 |
| I | 29538,0 | 29008,0 | 29273,0 | 7,572 | 7,565 | 7,569 |
| J | 37387,0 | 24534,0 | 30960,5 | 7,571 | 7,527 | 7,549 |
| K | 76543,0 | 95818 | 86180,5 | 7,504 | 7,612 | 7,558 |
| L | 94979,0 | 127250 | 111114,5 | 7,330 | 7,489 | 7,410 |

*Los valores faltantes son resultado de que en la respectiva muestra la presencia del compuesto fue tan baja que el pico no fue apreciable en el cromatograma, por lo tanto no fue posible obtener su área

Cuadro A-16 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida C.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 5561657,0 | 6492047,0 | 6026852,0 | 2,410 | 2,349 | 2,380 |
| B | 4411367,0 | 3991465,0 | 4201416,0 | 2,468 | 2,349 | 2,409 |
| C | 3522659,0 | 3631730,0 | 3577194,5 | 2,400 | 2,354 | 2,377 |
| D | 3347732,0 | 2888931,0 | 3118331,5 | 2,381 | 2,351 | 2,366 |
| E | 3051220,0 | 2912410,0 | 2981815,0 | 2,412 | 2,352 | 2,382 |
| F | 2552278,0 | 2888719,0 | 2720498,5 | 2,402 | 2,349 | 2,376 |
| G | 2639882,0 | 2436576,0 | 2538229,0 | 2,402 | 2,349 | 2,376 |
| H | 1990313,0 | 1964921,0 | 1977617,0 | 2,409 | 2,351 | 2,380 |
| I | 1210617,0 | 1315758,0 | 1263187,5 | 2,397 | 2,352 | 2,375 |
| J | 1278577,0 | 1417081,0 | 1347829,0 | 2,412 | 2,354 | 2,383 |
| K | 1862299,0 | 1629378 | 1745838,5 | 2,401 | 2,352 | 2,377 |
| L | 2068817,0 | 1903755 | 1986286,0 | 2,395 | 2,352 | 2,374 |

Cuadro A-17 Área y tiempo de retención del etanol- dietiléter en la corrida C.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|------------|------------|------------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 10622034,0 | 11465065,0 | 11043549,5 | 2,701 | 2,644 | 2,673 |
| B | 15386851,0 | 14983228,0 | 15185039,5 | 2,730 | 2,657 | 2,694 |
| C | 17758805,0 | 19003773,0 | 18381289,0 | 2,716 | 2,681 | 2,699 |
| D | 19678265,0 | 17420048,0 | 18549156,5 | 2,708 | 2,672 | 2,690 |
| E | 19380375,0 | 18458239,0 | 18919307,0 | 2,743 | 2,676 | 2,710 |
| F | 17069768,0 | 19998224,0 | 18533996,0 | 2,721 | 2,678 | 2,700 |
| G | 18845166,0 | 19401482,0 | 19123324,0 | 2,723 | 2,683 | 2,703 |
| H | 15678555,0 | 16179466,0 | 15929010,5 | 2,715 | 2,665 | 2,690 |
| I | 13813181,0 | 15842975,0 | 14828078,0 | 2,706 | 2,663 | 2,685 |
| J | 13850393,0 | 16215978,0 | 15033185,5 | 2,712 | 2,668 | 2,690 |
| K | 18596889,0 | 17251942 | 17924415,5 | 2,721 | 2,672 | 2,697 |
| L | 18239676,0 | 17217705 | 17728690,5 | 2,711 | 2,672 | 2,692 |

Cuadro A-18 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida C.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|-------|-------|-------|---------------------------|----------|----------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | - | 7,521 | 7,521 | - | 97762,0 | 97762,0 |
| B | - | 7,585 | 7,585 | - | 257935,0 | 257935,0 |
| C | - | - | - | - | - | - |
| D | - | 7,517 | 7,517 | - | 33955,0 | 33955,0 |
| E | - | - | - | - | - | - |
| F | 7,546 | 7,496 | 7,521 | 68817,0 | 113472,0 | 91144,5 |
| G | 7,545 | 7,504 | 7,525 | 105767,0 | 91025,0 | 98396,0 |
| H | 7,530 | 7,590 | 7,560 | 146502,0 | 190960,0 | 168731,0 |
| I | 7,652 | - | 7,652 | 28357,0 | - | 28357,0 |
| J | 7,573 | 7,518 | 7,546 | 32429,0 | 40990,0 | 36709,5 |
| K | 7,553 | 7,509 | 7,531 | 68146,0 | 53882 | 61014,0 |
| L | 7,541 | 7,505 | 7,523 | 82775,0 | 86624 | 84699,5 |

*Los valores faltantes son resultado de que en la respectiva muestra la presencia del compuesto fue tan baja que el pico no fue apreciable en el cromatograma, por lo tanto no fue posible obtener su área

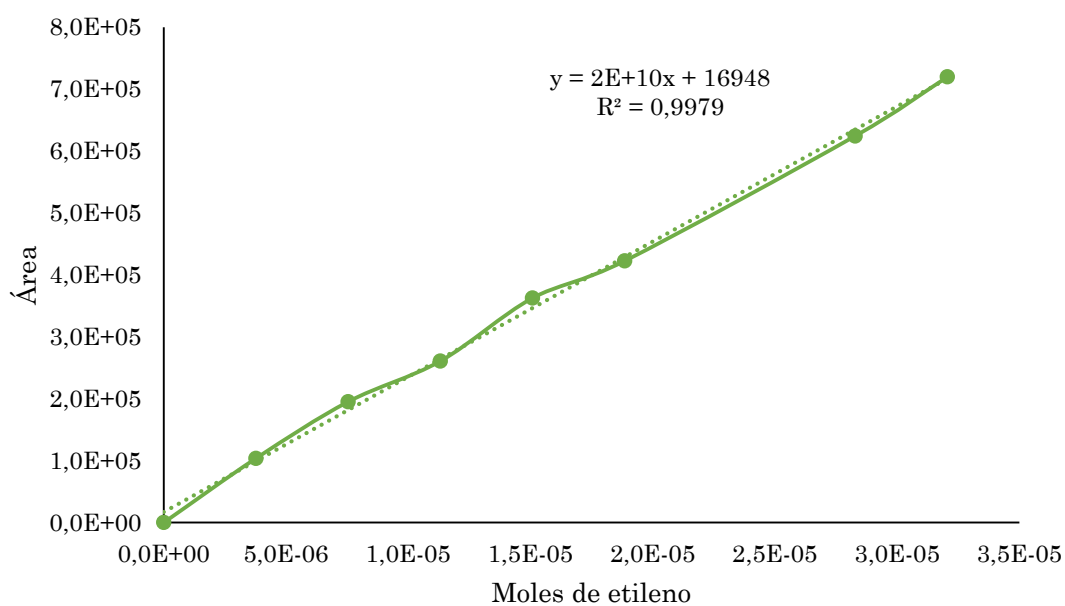
Cuadro A-19 Datos para la curva de calibración del etileno.

| % V/V | Moles | Área promedio | Tiempo de retención (min) |
|-------|----------|---------------|---------------------------|
| 0,00 | 0,00E+00 | 0,00 | 0,000 |
| 1,00 | 3,77E-06 | 103723,1 | 5,989 |
| 2,00 | 7,54E-06 | 195205,7 | 5,999 |
| 3,00 | 1,13E-05 | 260808,8 | 5,975 |
| 4,00 | 1,51E-05 | 362712,2 | 5,981 |
| 5,00 | 1,89E-05 | 422613,0 | 5,990 |
| 7,50 | 2,83E-05 | 624373,8 | 5,995 |
| 8,50 | 3,21E-05 | 719715,8 | 5,970 |

Cuadro A-20 Datos para la curva de calibración del metano.

| % V/V | Moles | Área promedio | Tiempo de retención (min) |
|-------|----------|---------------|---------------------------|
| 0,0 | 0,00E+00 | 0,00 | 0,000 |
| 0,5 | 1,74E-08 | 28145,7 | 3,552 |
| 1,5 | 5,22E-08 | 72430,7 | 3,567 |
| 2,5 | 8,69E-08 | 121672,1 | 3,566 |
| 3,5 | 1,22E-07 | 162790,9 | 3,542 |
| 5,0 | 1,74E-07 | 234460,0 | 3,550 |

A partir de los puntos generados se relaciona el promedio de área de cada uno con los moles del componente puro para el volumen de muestreo, dicha relación se muestra en las Figuras A-1 y A-2 y se utiliza para obtener el valor de los moles de cada componente en las muestras analizadas.

**Figura A-1** Curva de calibración para el etileno.

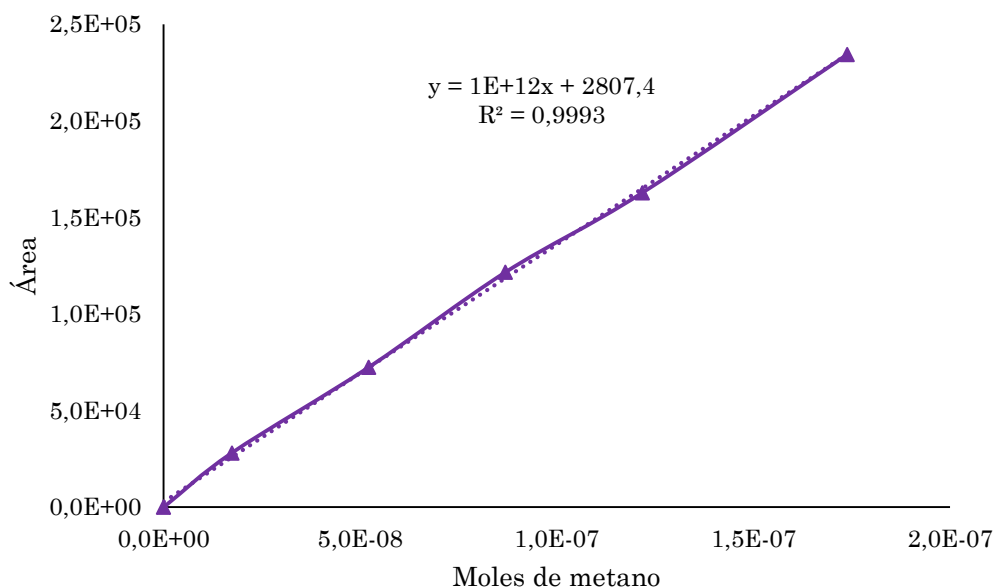


Figura A-2 Curva de calibración para el metano.

Cuadro A-21 Datos para la curva de calibración del acetaldehído.

| % V/V | Moles | Área promedio | Tiempo de retención (min) |
|-------|----------|---------------|---------------------------|
| 0,00 | 0,0E+00 | 0,00 | 0,000 |
| 1,00 | 1,79E-07 | 11723,17 | 2,385 |
| 5,00 | 8,94E-07 | 62827,18 | 2,374 |
| 10,00 | 1,79E-06 | 134050,47 | 2,367 |

Cuadro A-22 Datos para la curva de calibración del etanol.

| % V/V | Moles | Área promedio | Tiempo de retención (min) |
|-------|----------|---------------|---------------------------|
| 0,00 | 0,00E+00 | 0,00 | 0,000 |
| 0,10 | 1,71E-08 | 1152,33 | 2,619 |
| 0,50 | 8,56E-08 | 6335,75 | 2,616 |
| 2,00 | 3,43E-07 | 35067,78 | 2,620 |
| 5,00 | 8,56E-07 | 81187,85 | 2,658 |

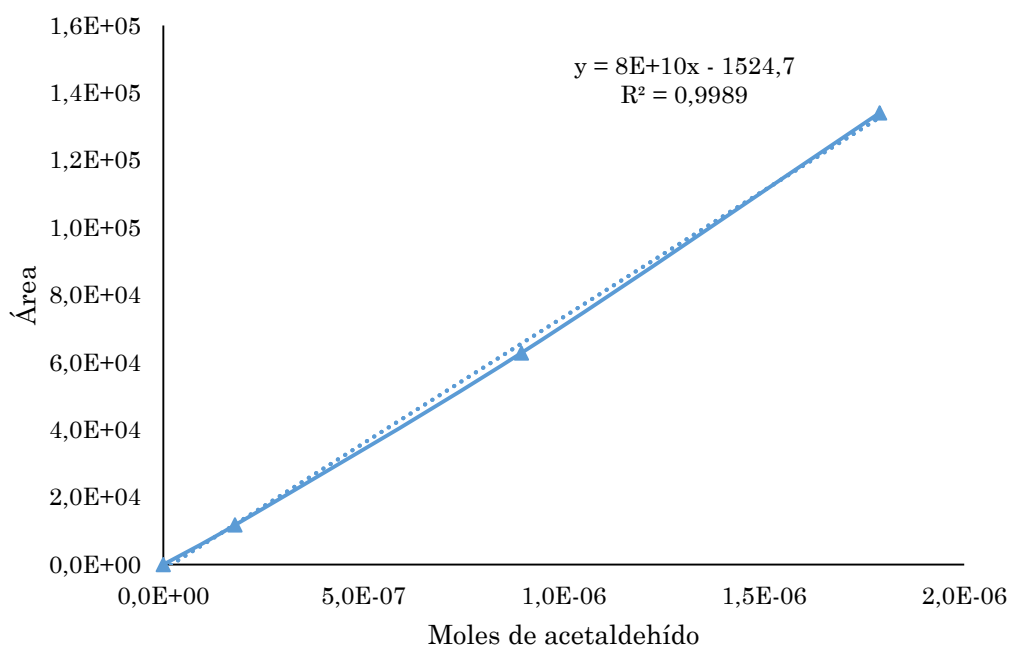
Cuadro A-23 Datos para la curva de calibración del dietiléter.

| % V/V | Moles | Área promedio | Tiempo de retención (min) |
|-------|----------|---------------|---------------------------|
| 0,00 | 0,00E+00 | 0,00 | 0,000 |
| 2,00 | 1,92E-07 | 25625,66 | 2,779 |
| 7,00 | 6,74E-07 | 144977,82 | 2,760 |
| 10,00 | 9,62E-07 | 207360,16 | 2,763 |

Cuadro A-24 Datos para la curva de calibración del ácido acético.

| % V/V | Moles | Área promedio | Tiempo de retención (min) |
|-------|----------|---------------|---------------------------|
| 0,00 | 0,00E+00 | 0,00 | 0,000 |
| 0,10 | 1,75E-08 | 1112,25 | 7,186 |
| 0,50 | 8,74E-08 | 3857,37 | 6,967 |
| 2,00 | 3,50E-07 | 19946,14 | 7,367 |
| 5,00 | 8,74E-07 | 48918,09 | 7,593 |

A partir de los puntos generados se relaciona el promedio de área de cada uno con los moles asociados al componente puro para el volumen de muestreo, dicha relación se muestra en las Figuras A-3 a A-6 y se utiliza para obtener el valor de los moles de cada componente en las muestras analizadas.

**Figura A-3** Curva de calibración para el acetaldehído.

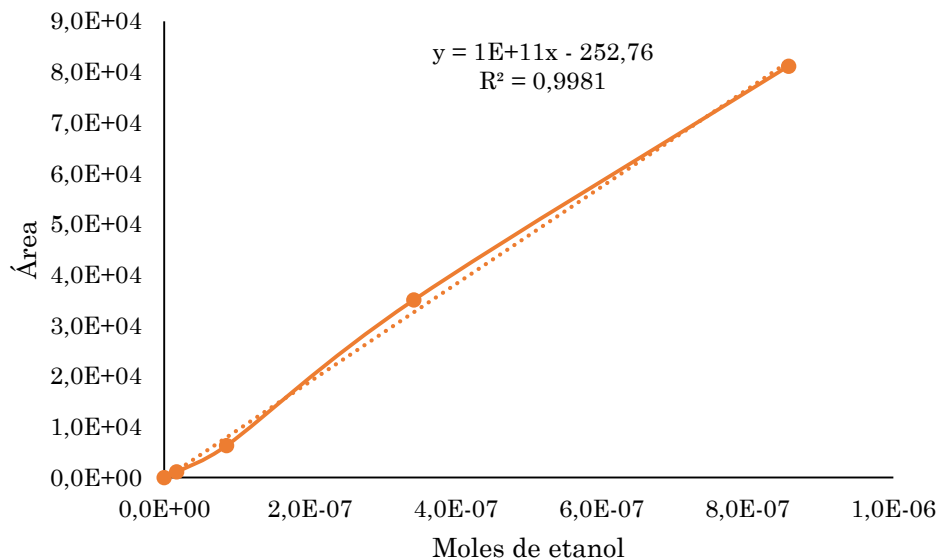


Figura A-4 Curva de calibración para el etanol.

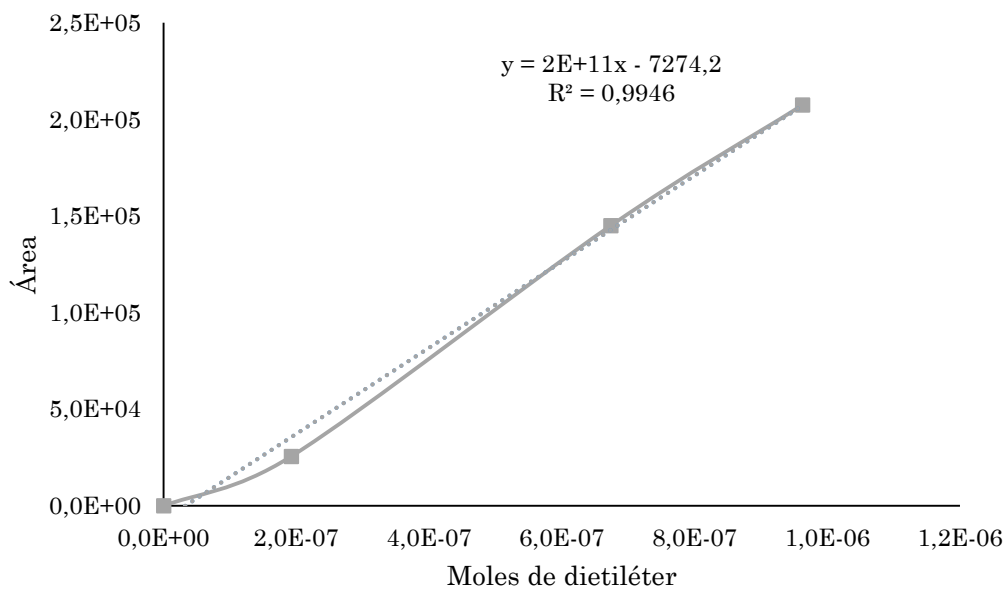


Figura A-5 Curva de calibración para el dietiléter.

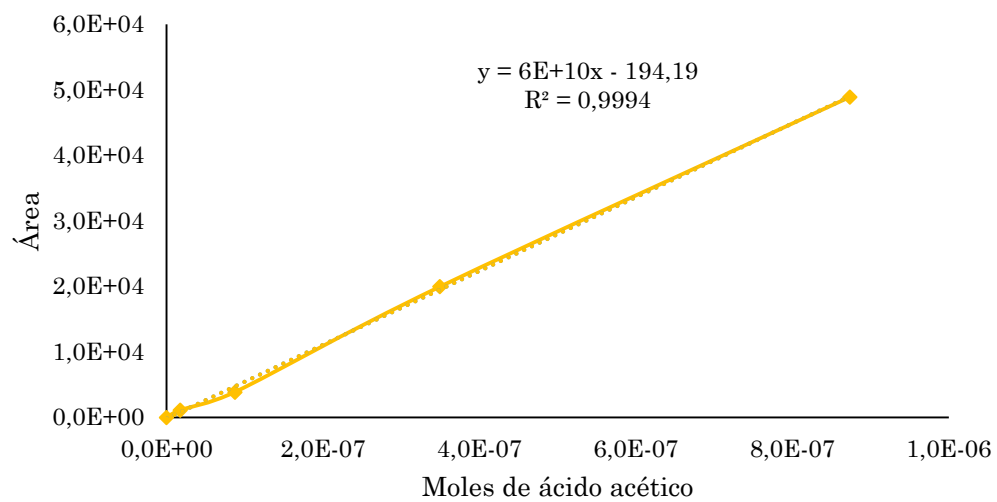


Figura A-6 Curva de calibración para el ácido acético.

Cuadro A-25 Curva de calentamiento hasta 350 °C, comparación entre la lectura del controlador del horno y la termocupla.

| T_{VST} (°C) | T_K (°C) | Tiempo (min) | T_{VST} (°C) | T_K (°C) | Tiempo (min) |
|----------------|------------|--------------|----------------|------------|--------------|
| 26 | 26,5 | 0 | 327 | 274,2 | 60 |
| 52 | 28,8 | 3 | 341 | 292,5 | 63 |
| 75 | 34,3 | 6 | 355 | 311,3 | 66 |
| 81 | 39,8 | 9 | 362 | 327,9 | 69 |
| 86 | 45,2 | 12 | 360 | 336,0 | 72 |
| 113 | 53,1 | 15 | 360 | 342,0 | 75 |
| 124 | 62,9 | 18 | 360 | 346,4 | 78 |
| 128 | 71,8 | 21 | 360 | 348,4 | 81 |
| 157 | 83,1 | 24 | 360 | 349,7 | 84 |
| 165 | 95,8 | 27 | 360 | 351,0 | 87 |
| 178 | 107,7 | 30 | 360 | 351,9 | 90 |
| 198 | 123,4 | 33 | 360 | 352,8 | 93 |
| 205 | 138,0 | 36 | 360 | 353,0 | 96 |
| 228 | 155,8 | 39 | 360 | 353,7 | 99 |
| 239 | 170,8 | 42 | 360 | 353,9 | 102 |
| 253 | 185,7 | 45 | 360 | 354,0 | 105 |
| 268 | 201,8 | 48 | 360 | 354,0 | 108 |
| 278 | 219,8 | 51 | 360 | 354,0 | 111 |
| 295 | 237,9 | 54 | 360 | 354,0 | 114 |
| 312 | 255,8 | 57 | 360 | 354,0 | 117 |

Cuadro A-26 Curva de calentamiento hasta 450 °C, comparación entre la lectura del controlador del horno y la termocupla.

| T_{VST} (°C) | T_K (°C) | Tiempo (min) | T_{VST} (°C) | T_K (°C) | Tiempo (min) |
|----------------|------------|--------------|----------------|------------|--------------|
| 23 | 23,9 | 0 | 310 | 251,8 | 60 |
| 45 | 25,9 | 3 | 326 | 270,1 | 63 |
| 65 | 30,3 | 6 | 341 | 288,9 | 66 |
| 70 | 34,7 | 9 | 358 | 309,2 | 69 |
| 79 | 39,3 | 12 | 371 | 324,8 | 72 |
| 109 | 47,5 | 15 | 387 | 344,4 | 75 |
| 116 | 56,2 | 18 | 401 | 362,4 | 78 |
| 127 | 66,0 | 21 | 416 | 381,2 | 81 |
| 131 | 76,6 | 24 | 431 | 399,2 | 84 |
| 156 | 92,4 | 27 | 446 | 417,5 | 87 |
| 183 | 103,3 | 30 | 460 | 435,4 | 90 |
| 191 | 117,5 | 33 | 460 | 445,8 | 93 |
| 209 | 131,2 | 36 | 460 | 449,7 | 96 |
| 221 | 147,4 | 39 | 460 | 451,9 | 99 |
| 238 | 162,2 | 42 | 460 | 452,9 | 102 |
| 247 | 178,5 | 45 | 460 | 453,6 | 105 |
| 255 | 188,3 | 48 | 460 | 454,5 | 108 |
| 270 | 203,7 | 51 | 460 | 457,2 | 111 |
| 285 | 216,7 | 54 | 460 | 457,2 | 114 |
| 295 | 233,1 | 57 | 460 | 457,2 | 117 |

Cuadro A-27 Curva de calibración para el medidor Dwyer

| Dwyer $\left(\frac{mL}{min}\right)$ | Cole-Parmer $\left(\frac{mL}{min}\right)$ | Dwyer $\left(\frac{mL}{min}\right)$ | Cole-Parmer $\left(\frac{mL}{min}\right)$ |
|-------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| 3 | 0,0 | 170 | 199,0 |
| 12 | 11,6 | 211 | 245,0 |
| 23 | 25,4 | 246 | 280,2 |
| 47 | 53,0 | 300 | 344,4 |
| 65 | 76,2 | 349 | 405,2 |
| 56 | 64,1 | 375 | 436,7 |
| 74 | 87,1 | 402 | 466,5 |
| 83 | 98,0 | 430 | 502,6 |
| 98 | 110,0 | 462 | 538,5 |
| 126 | 146,4 | 485 | 565,5 |

Cuadro A-28 Curva de calibración para el medidor Aalborg

| Aalborg $\left(\frac{mL}{min}\right)$ | Cole-Parmer $\left(\frac{mL}{min}\right)$ | Aalborg $\left(\frac{mL}{min}\right)$ | Cole-Parmer $\left(\frac{mL}{min}\right)$ |
|---------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| 35 | 17,6 | 140 | 176,6 |
| 65 | 62,3 | 180 | 229,5 |
| 81 | 87,6 | 215 | 287,2 |
| 98 | 112,2 | 255 | 339,4 |

B. Datos intermedios

Dado que los picos correspondientes a los productos líquidos, etanol y dietiléter, se traslapan con el método de análisis empleado en el cromatógrafo de gases GC Shimadzu, para separarlos se aplicó un método de deconvolución mediante el software Origin Lab. Este método debe aplicarse al cromatograma completo, es decir, a todos los productos por lo que a continuación se muestran los nuevos datos generados a partir de la nueva integración del área de cada pico.

Cuadro B-1 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida A, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 37269,92 | 38529,46 | 37899,69 | 2,4121 | 2,3505 | 2,3813 |
| B | 27987,37 | 25507,92 | 26747,65 | 2,3989 | 2,3405 | 2,3697 |
| C | 23933,24 | 26476,89 | 25205,07 | 2,4199 | 2,3981 | 2,4090 |
| D | 24366,48 | 22819,19 | 23592,84 | 2,4100 | 2,3843 | 2,3972 |
| E | 15204,70 | 18113,43 | 16659,07 | 2,3983 | 2,3508 | 2,3746 |
| F | 17416,60 | 15436,31 | 16426,46 | 2,4047 | 2,3369 | 2,3708 |
| G | 15687,04 | 15312,78 | 15499,91 | 2,3998 | 2,3501 | 2,3750 |
| I | 12486,87 | 14996,15 | 13741,51 | 2,4150 | 2,3864 | 2,4007 |
| J | 13201,91 | 11867,21 | 12534,56 | 2,3863 | 2,3553 | 2,3708 |
| K | 13134,68 | 11903,39 | 12519,04 | 2,4033 | 2,3524 | 2,3779 |

Cuadro B-2 Área y tiempo de retención del etanol en la corrida A, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 350089,08 | 331092,37 | 340590,73 | 2,7289 | 2,6501 | 2,6895 |
| B | 297130,62 | 275266,01 | 286198,32 | 2,6989 | 2,6300 | 2,6645 |
| C | 298047,70 | 353548,36 | 325798,03 | 2,7059 | 2,7008 | 2,7034 |
| D | 383480,39 | 386103,83 | 384792,11 | 2,7103 | 2,6885 | 2,6994 |
| E | 344961,06 | 435279,97 | 390120,52 | 2,6896 | 2,6702 | 2,6799 |
| F | 456727,88 | 390301,86 | 423514,87 | 2,7209 | 2,6454 | 2,6832 |
| G | 474932,55 | 443958,69 | 459445,62 | 2,7180 | 2,6594 | 2,6887 |
| I | 394227,37 | 500113,75 | 447170,56 | 2,7166 | 2,7139 | 2,7153 |
| J | 480535,15 | 453662,62 | 467098,89 | 2,6916 | 2,6713 | 2,6815 |
| K | 511273,33 | 462012,87 | 486643,10 | 2,7209 | 2,6678 | 2,6944 |

Cuadro B-3 Área y tiempo de retención del dietiléter en la corrida A, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 29837,80 | 23426,08 | 26631,94 | 2,8999 | 2,7956 | 2,8478 |
| B | 6149,16 | 6871,49 | 6510,33 | 2,8178 | 2,7652 | 2,7915 |
| C | 13944,42 | 28538,70 | 21241,56 | 2,8520 | 2,8382 | 2,8451 |
| D | 3813,88 | 3119,74 | 3466,81 | 2,8713 | 2,8413 | 2,8563 |
| E | 18583,38 | 10137,46 | 14360,42 | 2,8528 | 2,8243 | 2,8386 |
| F | 3482,08 | 3761,33 | 3621,71 | 2,8350 | 2,7767 | 2,8059 |
| G | 5851,25 | 13359,94 | 9605,60 | 2,8585 | 2,8062 | 2,8324 |
| I | 6907,02 | 11705,92 | 9306,47 | 2,8346 | 2,8405 | 2,8376 |
| J | 3731,57 | 2590,00 | 3160,79 | 2,8310 | 2,8639 | 2,8475 |
| K | 2676,92 | 4931,38 | 3804,15 | 2,8456 | 2,8155 | 2,8306 |

Cuadro B-4 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida A, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|---------|---------|---------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 3777,24 | 3569,26 | 3673,25 | 7,5918 | 7,5317 | 7,5618 |
| B | 2270,81 | 5790,47 | 4030,64 | 7,5350 | 7,4853 | 7,5102 |
| C | 589,88 | 676,56 | 633,22 | 7,5943 | 7,5738 | 7,5841 |
| D | 1127,98 | 1113,36 | 1120,67 | 7,5635 | 7,5350 | 7,5493 |
| E | 3259,93 | 785,10 | 2022,52 | 7,5093 | 7,5285 | 7,5189 |
| F | 4212,61 | 3922,04 | 4067,33 | 7,5233 | 7,4453 | 7,4843 |
| G | 2912,36 | 2791,03 | 2851,70 | 7,6250 | 7,5249 | 7,5750 |
| I | 1691,55 | 505,35 | 1098,45 | 7,4771 | 7,5696 | 7,5234 |
| J | 958,40 | 2453,03 | 1705,72 | 7,5463 | 7,4832 | 7,5148 |
| K | 2424,18 | 757,25 | 1590,72 | 7,5848 | 7,5192 | 7,5520 |

Cuadro B-5 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida B, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 41770,60 | 48448,51 | 45109,56 | 2,4054 | 2,3483 | 2,3768 |
| B | 58873,02 | 52354,96 | 55613,99 | 2,3862 | 2,3503 | 2,3683 |
| C | 27800,56 | 27258,29 | 27529,43 | 2,3918 | 2,3451 | 2,3685 |
| D | 28569,69 | 30882,36 | 29726,03 | 2,4491 | 2,3513 | 2,4002 |
| E | 26657,17 | 19975,22 | 23316,20 | 2,3958 | 2,3460 | 2,3709 |
| F | 46566,40 | 22450,88 | 34508,64 | 2,4398 | 2,3573 | 2,3986 |
| G | 12348,18 | 11905,97 | 12127,08 | 2,4348 | 2,3882 | 2,4115 |
| H | 18516,83 | 10327,22 | 14422,03 | 2,4168 | 2,3529 | 2,3849 |
| I | 10073,01 | 34710,15 | 22391,58 | 2,4100 | 2,4468 | 2,4284 |
| J | 9815,90 | 9633,59 | 9724,75 | 2,4046 | 2,3561 | 2,3804 |
| K | 8942,07 | 9120,23 | 9031,15 | 2,3858 | 2,3578 | 2,3718 |
| L | 4164,65 | 4179,63 | 4172,14 | 2,4098 | 2,3453 | 2,3776 |

Cuadro B-6 Área y tiempo de retención del etanol en la corrida B, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 46008,54 | 60429,91 | 53219,23 | 2,6600 | 2,6041 | 2,6321 |
| B | 160072,63 | 148237,69 | 154155,16 | 2,6642 | 2,6205 | 2,6424 |
| C | 223005,22 | 205558,74 | 214281,98 | 2,6747 | 2,6223 | 2,6485 |
| D | 246460,99 | 303430,77 | 274945,88 | 2,6791 | 2,6497 | 2,6644 |
| E | 427465,07 | 303740,65 | 365602,86 | 2,7008 | 2,6422 | 2,6715 |
| F | 429446,76 | 462573,35 | 446010,06 | 2,6835 | 2,6773 | 2,6804 |
| G | 374253,32 | 348674,87 | 361464,10 | 2,7353 | 2,6802 | 2,7078 |
| H | 442239,70 | 477855,47 | 460047,59 | 2,6507 | 2,6683 | 2,6595 |
| I | 470507,82 | 377802,91 | 424155,37 | 2,7187 | 2,6347 | 2,6767 |
| J | 473661,69 | 447200,60 | 460431,15 | 2,7178 | 2,6729 | 2,6954 |
| K | 433150,15 | 436852,97 | 435001,56 | 2,7021 | 2,6684 | 2,6853 |
| L | 344714,16 | 335901,63 | 340307,90 | 2,7131 | 2,6471 | 2,6801 |

Cuadro B-7 Área y tiempo de retención del dietiléter en la corrida B, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 25470,39 | 17294,19 | 21382,29 | 2,7805 | 2,7305 | 2,7555 |
| B | 15418,36 | 12625,20 | 14021,78 | 2,7605 | 2,7098 | 2,7352 |
| C | 12904,18 | 26564,65 | 19734,42 | 2,7802 | 2,7634 | 2,7718 |
| D | 3661,17 | 4289,31 | 3975,24 | 2,8205 | 2,8076 | 2,8141 |
| E | 7816,43 | 7041,22 | 7428,83 | 2,8048 | 2,7790 | 2,7919 |
| F | 5681,93 | 5957,10 | 5819,52 | 2,8501 | 2,8305 | 2,8403 |
| G | 15689,00 | 7366,73 | 11527,87 | 2,8338 | 2,7672 | 2,8005 |
| H | 5076,92 | 4498,42 | 4787,67 | 2,8250 | 2,8052 | 2,8151 |
| I | 4984,92 | 3549,34 | 4267,13 | 2,8350 | 2,8305 | 2,8328 |
| J | 6897,92 | 8392,92 | 7645,42 | 2,8384 | 2,7838 | 2,8111 |
| K | 3349,72 | 7020,35 | 5185,04 | 2,8157 | 2,8010 | 2,8084 |
| L | 5602,02 | 3900,46 | 4751,24 | 2,8560 | 2,7656 | 2,8108 |

Cuadro B-8 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida B, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|---------|---------|---------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 8748,31 | 4217,39 | 6482,85 | 7,5641 | 7,5238 | 7,5440 |
| B | 489,69 | 2385,36 | 1437,53 | 7,5810 | 7,5571 | 7,5691 |
| C | 1889,87 | 1499,59 | 1694,73 | 7,5380 | 7,5062 | 7,5221 |
| D | 1167,19 | 984,55 | 1075,87 | 7,5885 | 7,5173 | 7,5529 |
| E | 2337,77 | 3830,08 | 3083,93 | 7,5341 | 7,5599 | 7,5470 |
| F | 593,17 | 568,52 | 580,85 | 7,6035 | 7,5450 | 7,5743 |
| G | 328,43 | 386,73 | 357,58 | 7,6050 | 7,5746 | 7,5898 |
| H | 268,03 | 324,97 | 296,50 | 7,5957 | 7,5490 | 7,5724 |
| I | 431,13 | 474,29 | 452,71 | 7,5723 | 7,5740 | 7,5732 |
| J | 578,81 | 484,76 | 531,79 | 7,5759 | 7,5240 | 7,5500 |
| K | 1316,72 | 1585,67 | 1451,20 | 7,5000 | 7,5972 | 7,5486 |
| L | 148,76 | 2218,71 | 1183,74 | 7,6047 | 7,4801 | 7,5424 |

Cuadro B-9 Área y tiempo de retención del acetaldehído en la corrida C, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 85011,33 | 97114,04 | 91062,69 | 2,4116 | 2,3528 | 2,3822 |
| B | 69348,16 | 61248,78 | 65298,47 | 2,4600 | 2,3518 | 2,4059 |
| C | 53541,57 | 55851,90 | 54696,74 | 2,4058 | 2,3573 | 2,3816 |
| D | 49497,84 | 43991,96 | 46744,90 | 2,3850 | 2,3533 | 2,3692 |
| E | 47056,45 | 43845,51 | 45450,98 | 2,4101 | 2,3541 | 2,3821 |
| F | 34288,28 | 41734,49 | 38011,39 | 2,4054 | 2,3494 | 2,3774 |
| G | 39331,92 | 37410,73 | 38371,33 | 2,4054 | 2,3521 | 2,3788 |
| H | 25880,33 | 29085,09 | 27482,71 | 2,4086 | 2,3538 | 2,3812 |
| I | 18415,66 | 18760,96 | 18588,31 | 2,3976 | 2,3508 | 2,3742 |
| J | 18200,63 | 22092,44 | 20146,54 | 2,4114 | 2,3550 | 2,3832 |
| K | 28517,64 | 24719,68 | 26618,66 | 2,4053 | 2,3546 | 2,3800 |
| L | 30474,20 | 29198,22 | 29836,21 | 2,3986 | 2,3557 | 2,3772 |

Cuadro B-10 Área y tiempo de retención del etanol en la corrida C, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 173338,09 | 192006,02 | 182672,06 | 2,6863 | 2,6286 | 2,6575 |
| B | 250898,59 | 237080,88 | 243989,74 | 2,7036 | 2,6344 | 2,6690 |
| C | 286543,53 | 298777,38 | 292660,46 | 2,6883 | 2,6514 | 2,6699 |
| D | 335746,64 | 288846,26 | 312296,45 | 2,6771 | 2,6450 | 2,6611 |
| E | 301578,30 | 296987,20 | 299282,75 | 2,7118 | 2,6472 | 2,6795 |
| F | 288691,58 | 320387,14 | 304539,36 | 2,6976 | 2,6481 | 2,6729 |
| G | 303376,05 | 320376,21 | 311876,13 | 2,6950 | 2,6504 | 2,6727 |
| H | 245886,60 | 261817,72 | 253852,16 | 2,6932 | 2,6403 | 2,6668 |
| I | 232938,64 | 253201,65 | 243070,15 | 2,6832 | 2,6384 | 2,6608 |
| J | 222730,13 | 264398,88 | 243564,51 | 2,6903 | 2,6424 | 2,6664 |
| K | 291607,14 | 284984,93 | 288296,04 | 2,6925 | 2,6446 | 2,6686 |
| L | 286779,71 | 283088,01 | 284933,86 | 2,6837 | 2,6455 | 2,6646 |

Cuadro B-11 Área y tiempo de retención del dietiléter en la corrida C, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|----------|----------|----------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 18560,24 | 22650,99 | 20605,62 | 2,7896 | 2,7245 | 2,7571 |
| B | 8951,94 | 9621,86 | 9286,90 | 2,8235 | 2,7275 | 2,7755 |
| C | 13774,87 | 12535,90 | 13155,39 | 2,7756 | 2,7351 | 2,7554 |
| D | 6597,88 | 9353,46 | 7975,67 | 2,7760 | 2,7217 | 2,7489 |
| E | 3308,57 | 11537,60 | 7423,09 | 2,8092 | 2,7357 | 2,7725 |
| F | 10163,69 | 11898,39 | 11031,04 | 2,7751 | 2,7412 | 2,7582 |
| G | 10358,70 | 5109,07 | 7733,89 | 2,7868 | 2,7466 | 2,7667 |
| H | 13122,59 | 7570,75 | 10346,67 | 2,7716 | 2,7336 | 2,7526 |
| I | 6310,22 | 11097,53 | 8703,88 | 2,7613 | 2,7258 | 2,7436 |
| J | 8713,71 | 10361,93 | 9537,82 | 2,7740 | 2,7288 | 2,7514 |
| K | 9844,57 | 7274,30 | 8559,44 | 2,7803 | 2,7351 | 2,7577 |
| L | 10447,22 | 6690,52 | 8568,87 | 2,7685 | 2,7404 | 2,7545 |

Cuadro B-12 Área y tiempo de retención del ácido acético en la corrida C, datos a partir de Origin Lab.

| Muestra | Área | | | Tiempo de retención (min) | | |
|---------|---------|---------|---------|---------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | Prom | 1 | 2 | Prom |
| A | 798,81 | 2361,81 | 1580,31 | 7,5794 | 7,5239 | 7,5517 |
| B | 403,78 | 4184,76 | 2294,27 | 7,6335 | 7,5441 | 7,5888 |
| C | 981,06 | 1124,19 | 1052,63 | 7,5583 | 7,5188 | 7,5386 |
| D | 632,32 | 525,29 | 578,81 | 7,5632 | 7,5244 | 7,5438 |
| E | 519,48 | 393,94 | 456,71 | 7,5993 | 7,5356 | 7,5675 |
| F | 1720,43 | 1771,54 | 1745,99 | 7,5566 | 7,5030 | 7,5298 |
| G | 1604,09 | 1289,31 | 1446,70 | 7,5522 | 7,5104 | 7,5313 |
| H | 2793,20 | 3248,12 | 3020,66 | 7,5022 | 7,5530 | 7,5276 |
| I | 389,24 | 129,35 | 259,30 | 7,6094 | 7,5632 | 7,5863 |
| J | 567,52 | 637,66 | 602,59 | 7,5784 | 7,5253 | 7,5519 |
| K | 1042,57 | 803,34 | 922,96 | 7,5630 | 7,5132 | 7,5381 |
| L | 1239,19 | 1349,00 | 1294,10 | 7,5465 | 7,5151 | 7,5308 |

Cuadro B-13 Moles de metano obtenidos a partir de la curva de calibración

| Muestra | Metano | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| | Corrida A | Corrida B | Corrida C |
| A | 1,24E-08 | 3,20E-08 | 2,14E-08 |
| B | 1,27E-08 | 1,36E-08 | 1,31E-08 |
| C | 1,07E-08 | 9,41E-09 | 1,12E-08 |
| D | 1,04E-08 | 7,05E-09 | 1,03E-08 |
| E | 1,03E-08 | 5,98E-09 | 1,18E-08 |
| F | 7,32E-09 | 6,73E-09 | 9,56E-09 |
| G | 7,26E-09 | 6,11E-09 | 1,09E-08 |
| H | - | 6,44E-09 | 7,92E-09 |
| I | 9,92E-09 | 9,16E-09 | 8,53E-09 |
| J | 7,38E-09 | 1,14E-08 | 9,73E-09 |
| K | 1,02E-08 | 1,14E-08 | 1,19E-08 |
| L | - | 9,31E-09 | 1,08E-08 |

*Los valores faltantes son resultado de que en la corrida A no se analizó la muestra H por un error en la toma de muestras, además, se decidió terminar la reacción en la muestra K por falta de tiempo

Cuadro B-14 Moles de etileno obtenidos a partir de la curva de calibración

| Muestra | Etileno | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| | Corrida A | Corrida B | Corrida C |
| A | 3,14E-09 | 1,44E-09 | 4,23E-09 |
| B | 9,06E-09 | 1,51E-09 | 1,75E-08 |
| C | 1,16E-08 | 3,04E-09 | 2,93E-08 |
| D | 1,56E-08 | 5,68E-09 | 4,24E-08 |
| E | 2,25E-08 | 7,53E-09 | 5,16E-08 |
| F | 1,89E-08 | 1,19E-08 | 4,63E-08 |
| G | 2,03E-08 | 2,54E-08 | 4,28E-08 |
| H | - | 2,76E-08 | 3,29E-08 |
| I | 3,53E-08 | 4,73E-08 | 4,00E-08 |
| J | 3,33E-08 | 6,32E-08 | 4,24E-08 |
| K | 5,12E-08 | 6,31E-08 | 4,77E-08 |
| L | - | 5,03E-08 | 5,05E-08 |

*Los valores faltantes son resultado de que en la corrida A no se analizó la muestra H por un error en la toma de muestras, además, se decidió terminar la reacción en la muestra K por falta de tiempo

Cuadro B-15 Moles de acetaldehído obtenidos a partir de la curva de calibración

| Muestra | Acetaldehído | | |
|---------|--------------|-----------|-----------|
| | Corrida A | Corrida B | Corrida C |
| A | 5,26E-07 | 6,22E-07 | 1,23E-06 |
| B | 3,77E-07 | 7,62E-07 | 8,91E-07 |
| C | 3,56E-07 | 3,87E-07 | 7,49E-07 |
| D | 3,35E-07 | 4,17E-07 | 6,43E-07 |
| E | 2,42E-07 | 3,31E-07 | 6,26E-07 |
| F | 2,39E-07 | 4,80E-07 | 5,27E-07 |
| G | 2,27E-07 | 1,82E-07 | 5,32E-07 |
| H | - | 2,13E-07 | 3,87E-07 |
| I | 2,04E-07 | 3,19E-07 | 2,68E-07 |
| J | 1,87E-07 | 1,50E-07 | 2,89E-07 |
| K | 1,87E-07 | 1,41E-07 | 3,75E-07 |
| L | - | 7,59E-08 | 4,18E-07 |

*Los valores faltantes son resultado de que en la corrida A no se analizó la muestra H por un error en la toma de muestras, además, se decidió terminar la reacción en la muestra K por falta de tiempo

Cuadro B-16 Moles de etanol obtenidos a partir de la curva de calibración

| Muestra | Etanol | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| | Corrida A | Corrida B | Corrida C |
| A | 3,55E-06 | 5,57E-07 | 1,90E-06 |
| B | 2,98E-06 | 1,61E-06 | 2,54E-06 |
| C | 3,39E-06 | 2,23E-06 | 3,05E-06 |
| D | 4,01E-06 | 2,87E-06 | 3,25E-06 |
| E | 4,06E-06 | 3,81E-06 | 3,12E-06 |
| F | 4,41E-06 | 4,65E-06 | 3,17E-06 |
| G | 4,79E-06 | 3,77E-06 | 3,25E-06 |
| H | - | 4,79E-06 | 2,65E-06 |
| I | 4,66E-06 | 4,42E-06 | 2,53E-06 |
| J | 4,87E-06 | 4,80E-06 | 2,54E-06 |
| K | 5,07E-06 | 4,53E-06 | 3,00E-06 |
| L | - | 3,55E-06 | 2,97E-06 |

*Los valores faltantes son resultado de que en la corrida A no se analizó la muestra H por un error en la toma de muestras, además, se decidió terminar la reacción en la muestra K por falta de tiempo

Cuadro B-17 Moles de dietiléter obtenidos a partir de la curva de calibración

| Muestra | Dietiléter | | |
|---------|------------|-----------|-----------|
| | Corrida A | Corrida B | Corrida C |
| A | 1,52E-07 | 1,29E-07 | 1,25E-07 |
| B | 6,19E-08 | 9,57E-08 | 7,44E-08 |
| C | 1,28E-07 | 1,21E-07 | 9,18E-08 |
| D | 4,83E-08 | 5,05E-08 | 6,85E-08 |
| E | 9,72E-08 | 6,61E-08 | 6,60E-08 |
| F | 4,90E-08 | 5,88E-08 | 8,22E-08 |
| G | 7,58E-08 | 8,45E-08 | 6,74E-08 |
| H | - | 5,42E-08 | 7,92E-08 |
| I | 7,45E-08 | 5,18E-08 | 7,18E-08 |
| J | 4,69E-08 | 6,70E-08 | 7,55E-08 |
| K | 4,98E-08 | 5,60E-08 | 7,11E-08 |
| L | - | 5,40E-08 | 7,12E-08 |

*Los valores faltantes son resultado de que en la corrida A no se analizó la muestra H por un error en la toma de muestras, además, se decidió terminar la reacción en la muestra K por falta de tiempo

Cuadro B-18 Moles de ácido acético obtenidos a partir de la curva de calibración

| Muestra | Ácido acético | | |
|---------|---------------|-----------|-----------|
| | Corrida A | Corrida B | Corrida C |
| A | 6,87E-08 | 1,19E-07 | 3,15E-08 |
| B | 7,50E-08 | 2,90E-08 | 4,42E-08 |
| C | 1,47E-08 | 3,35E-08 | 2,21E-08 |
| D | 2,33E-08 | 2,26E-08 | 1,37E-08 |
| E | 3,94E-08 | 5,82E-08 | 1,16E-08 |
| F | 7,57E-08 | 1,38E-08 | 3,45E-08 |
| G | 5,41E-08 | 9,80E-09 | 2,91E-08 |
| H | - | 8,71E-09 | 5,71E-08 |
| I | 2,30E-08 | 1,15E-08 | 8,05E-09 |
| J | 3,37E-08 | 1,29E-08 | 1,41E-08 |
| K | 3,17E-08 | 2,92E-08 | 1,98E-08 |
| L | - | 2,45E-08 | 2,64E-08 |

*Los valores faltantes son resultado de que en la corrida A no se analizó la muestra H por un error en la toma de muestras, además, se decidió terminar la reacción en la muestra K por falta de tiempo

C. Muestra de cálculo

C.1 Área de transferencia de calor por vuelta para el serpentín

El área de transferencia de calor por vuelta para el serpentín se calcula con la ecuación (C.1):

$$A_{vs} = \pi^2 \times d_e \times D_H \quad (C.1)$$

Los datos se encuentran en el Cuadro 5.3, sustituyendo:

$$A_{vs} = \pi^2 \times 0,00635 \text{ m} \times 0,085 \text{ m} = 5,33 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{vuelta}$$

C.2 Cálculo del flujo de calor para un caso específico con agua

Para un caso crítico de evaporar 10 mL/min de agua, un flujo bastante alto en comparación con los que suelen ser utilizados en el tipo de estudios de interés, desde 25 °C hasta 100 °C:

$$\dot{m} = \dot{q} \times \rho \quad (\text{C.2})$$

$$\dot{m} = 10 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \times 0,997 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\dot{m} = 9,97 \frac{\text{g}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}$$

$$\dot{m} = 0,167 \frac{\text{g}}{\text{s}}$$

$$Q = \dot{m}Cp\Delta T + \dot{m}\lambda_{vap} \quad (\text{C.3})$$

$$Q = \dot{m}(Cp\Delta T + \lambda_{vap}) \quad (\text{C.4})$$

$$Q = 0,167 \frac{\text{g}}{\text{s}} \left[4,1813 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} \times (100 - 25)^\circ\text{C} + 2257 \frac{\text{J}}{\text{g}} \right]$$

$$Q = 428,43 \text{ W}$$

Ahora, obteniendo el área necesaria para proporcionar el calor requerido en el caso anteriormente planteado, según la transferencia de calor por convección en el serpentín:

$$Q = h_{serp} \times A_{serp} \times \Delta T_{LM} \quad (\text{C.5})$$

Diferencia logarítmica media de temperatura:

$$\Delta T_{LM} = \frac{T_i - T_e}{\ln\left(\frac{T_s - T_e}{T_s - T_i}\right)} \quad (\text{C.6})$$

$$\Delta T_{LM} = \frac{25^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}}{\ln\left(\frac{450^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}}{450^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}}\right)}$$

$$\Delta T_{LM} = 386,29^\circ\text{C}$$

Coeficiente de película para el tubo del serpentín:

De la figura 24 del kern para agua viajando a través de un tubo recto se lee un $h = 54,267 \frac{W}{m^2 \text{°C}}$, se debe realizar la corrección para tubo no recto con la ecuación C.7 (Kern, 2002).

$$h_{serp} = 54,267 \times \left(1 + 3,5 \frac{d_i}{D_H}\right) \quad (C.7)$$

$$h_{serp} = 54,267 \times \left(1 + 3,5 \frac{d_i}{D_H}\right)$$

$$h_{serp} = 54,267 \frac{W}{m^2 \text{°C}} \times \left(1 + 3,5 \times \frac{0,00483 \text{ m}}{0,085 \text{ m}}\right)$$

$$h_{serp} = 65,06 \frac{W}{m^2 \text{°C}}$$

Área requerida:

$$Q = 428,43 \text{ W} = 65,06 \frac{W}{m^2 \text{°C}} \times A_{serp} \times 388,63 \text{ °C}$$

$$A_{serp} = \frac{428,43 \text{ W}}{65,06 \frac{W}{m^2 \text{°C}} \times 386,29 \text{ °C}}$$

$$A_{serp} = 0,017 \text{ m}^2$$

Obteniendo el número mínimo de vueltas requerido:

$$N = \frac{A_{serp}}{A_{vs}} \quad (C.8)$$

$$N = \frac{0,017 \text{ m}^2}{5,33 \times 10^{-3} \text{ m}^2}$$

$$N = 3,19 \approx 4$$

A partir del análisis anterior se concluye que el serpentín construido cuenta con el número de vueltas necesarias para una operación adecuada.

C.3 Cálculo del espacio tiempo

Primeramente se debe contar con el flujo másico utilizado en el experimento, el cual se obtiene a partir del flujo volumétrico y la densidad de la mezcla reactante etanol agua al 20 % V/V de la siguiente manera:

Despejando la ecuación de densidad para obtener la masa de cada compuesto

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{C.9})$$

$$m = \rho \times V \quad (\text{C.10})$$

$$m_{EtOH} = 0,798 \frac{g}{mL} \times 20 mL$$

$$m_{EtOH} = 15,96 g$$

$$m_{H_2O} = 0,997 \frac{g}{mL} \times 80 mL$$

$$m_{H_2O} = 79,76 g$$

Calculando la masa total de la mezcla

$$m_{total} = m_{EtOH} + m_{H_2O} \quad (\text{C.11})$$

$$m_{total} = 15,96 g + 79,76 g$$

$$m_{total} = 95,72 g$$

Calculando el volumen total de la mezcla

$$V_{total} = V_{EtOH} + V_{H_2O} \quad (\text{C.12})$$

$$V_{total} = 20 mL + 80 mL$$

$$V_{total} = 100 mL$$

Calculando la densidad de la mezcla

$$\rho = \frac{m_{total}}{V_{total}} \quad (\text{C.13})$$

$$\rho = \frac{95,72 g}{100 mL}$$

$$\rho = 0,9572 \frac{g}{mL}$$

Calculando el flujo másico

$$\dot{m} = \dot{q} \times \rho \quad (\text{C.14})$$

$$\dot{m} = 0,1 \frac{mL}{min} \times 0,9572 \frac{g}{mL}$$

$$\dot{m} = 0,09572 \frac{g}{min}$$

$$\dot{m} = 0,09572 \frac{g}{min} \times 60 \frac{min}{h}$$

$$\dot{m} = 5,7432 \frac{g}{h}$$

Calculando el valor de espacio tiempo

$$\tau = \frac{W}{\dot{m}_0} \quad (\text{C.15})$$

$$\tau = \frac{0,16 g}{5,7432 \frac{g}{h}}$$

$$\tau = 0,0279 h$$

C.4 Cálculo de la velocidad espacial WHSV

En la literatura es común encontrar valores reportados como WHSV, el término anterior hace referencia a la velocidad espacial y se define como el peso del flujo de alimentación por unidad de peso del catalizador por hora, lo cual corresponde al inverso del espacio tiempo calculado anteriormente.

Calculando el inverso del espacio tiempo

$$WHSV = \frac{1}{\tau} \quad (\text{C.16})$$

$$WHSV = \frac{1}{0,0279 h}$$

$$WHSV = 35,84 h^{-1}$$

C.5 Cálculo de la selectividad

Se obtiene como un porcentaje a partir de los moles de los compuestos presentes en cada muestra a través del tiempo, los valores de los moles se generan a partir del análisis por cromatografía y las curvas de calibración. Se toma como ejemplo la muestra gaseosa A de la primera corrida, para la cual se calculó una selectividad específica entre los dos componentes predominantes e identificados, cuyos datos se encuentran tabulados en el Cuadro B-13 y Cuadro B-14.

Calculando los moles totales

$$M_T = \sum_{i=1}^n M_{ci} \quad (\text{C.17})$$

$$M_T = M_{c1} + M_{c2}$$

$$M_T = 1,24 \times 10^{-8} + 3,14 \times 10^{-9}$$

$$M_T = 1,56 \times 10^{-8}$$

Calculando la selectividad para cada componente

$$S_{ci} = \frac{M_{ci}}{M_T} \quad (\text{C.18})$$

$$S_{c1} = \frac{M_{c1}}{M_T} \quad S_{c1} = \frac{1,24 \times 10^{-8}}{1,56 \times 10^{-8}} \times 100 \% \quad S_{c1} = 79,85 \%$$

$$S_{c2} = \frac{M_{c2}}{M_T} \quad S_{c2} = \frac{3,14 \times 10^{-9}}{1,56 \times 10^{-8}} \times 100 \% \quad S_{c2} = 20,15 \%$$

C.6 Cálculo de la desviación respecto al promedio del área de etileno a través del tiempo

Se obtiene como un error experimental utilizando el valor puntual del área en determinado tiempo de reacción, obtenido a partir del análisis por cromatografía de cada corrida y su respectivo valor promedio obtenido a partir del área de las tres corridas, lo anterior para el compuesto de interés, etileno. Se toma como ejemplo la desviación para la muestra A o punto 1 de la primera corrida, cuyos datos de área se encuentran tabulados

en el Cuadro A-2, los datos faltantes para obtener el área promedio se encuentran en los Cuadro A-5 y A-8.

Calculando el área promedio

$$A_{prom} = \frac{(A_{prom1} + A_{prom2} + A_{prom3})}{3} \quad (C.19)$$

$$A_{prom} = \frac{(23803,8 + 11189,5 + 13321,6)}{3}$$

$$A_{prom} = 16105,0$$

Calculando la desviación para el punto 1 de la corrida A

$$DesvA_1 = \frac{|A_{prom} - A_{prom1}|}{A_{prom}} \quad (C.20)$$

$$DesvA_1 = \frac{|16105,0 - 23803,8|}{16105,0}$$

$$DesvA_1 = 0,478$$

D. Procedimiento experimental

A continuación, se muestra una serie de pasos a seguir para llevar a cabo de forma correcta cada una de las etapas del experimento, es importante mencionar que el procedimiento presentado a continuación es general para el estudio de reacciones de catálisis heterogénea, y sirve como base para estudiar reacciones específicas, siempre y cuando se hagan los ajustes necesarios según sea el caso. Además, se incluye de forma general la etapa previa de reducción del catalizador, pues muchas reacciones utilizan diversos catalizadores que necesitan ser reducidos.

Reducción del catalizador

- 1) Seleccionar el catalizador
- 2) Establecer la temperatura, el tiempo y el flujo de gas reductor, así como la masa de catalizador adecuada

- 3) Seleccionar y cortar la malla según el tamaño de partícula del catalizador y el tamaño del lecho en el reactor
- 4) Abrir el reactor en su centro y colocar la malla
- 5) Pesar la masa de catalizador y colocarla sobre la malla en el lecho del catalizador
- 6) Cerrar el reactor utilizando sus respectivas llaves
- 7) Conectar el cilindro de hidrógeno
- 8) Abrir la válvula de gas para purgar el sistema con hidrogeno, todas las salidas deben ir a un beaker con agua para burbujear el gas, revisar posibles puntos de fuga
- 9) Cerrar la entrada de la mezcla reactante con una prensa metálica o mediante una válvula, según disponibilidad
- 10) Cerrar la válvula principal del gas reductor y dejar listo el flujo a utilizar mediante las válvulas restantes
- 11) Encender el horno tubular y programar una rampa lenta, por ejemplo 5 °C/min, de manera que el cambio de temperatura no sea muy brusco y afecte la composición o estructura del catalizador. Programar además el tiempo de reducción a temperatura constante, es recomendable establecer un tiempo mayor a las horas establecidas en el punto 2, para dar tiempo a que el interior del reactor alcance el equilibrio con la temperatura del horno
- 12) Una vez alcanzada la temperatura de reducción en el interior del reactor, abrir la válvula de gas reductor, así mismo, iniciar el conteo del tiempo
- 13) Finalizado el tiempo de reducción, cerrar la válvula del gas reductor y las posibles entradas de aire al sistema para evitar la oxidación del catalizador
- 14) Esperar a que la temperatura disminuya para apagar el horno

Reacción

- 1) Establecer las condiciones de operación: flujo de reactivos, flujo de gas de arrastre, tipo y cantidad de catalizador, tiempo y temperatura de reacción, tiempo de muestreo
- 2) Preparar los reactivos y cortar la malla para soportar el catalizador, según el tamaño de partícula del catalizador y el tamaño del lecho en el reactor
- 3) Conectar el cilindro del gas de arrastre
- 4) Ensamblar el sistema de muestreo conectando el bulbo recolector y el embudo separador a la bifurcación tipo “T”, conectar además la salida del bulbo a un beaker con agua para purgar el sistema mientras no se recolecten muestras.
- 5) Conectar la salida del reactor al sistema de muestreo, mediante la bifurcación tipo “T”, colocar en medio de estas secciones el condensador.
- 6) Abrir la válvula de gas para purgar el sistema con el gas de arrastre, todas las salidas deben ir a un beaker para burbujear el gas
- 7) Cerrar la válvula principal del gas de arrastre y dejar listo el flujo a utilizar mediante las válvulas restantes
- 8) Llenar la jeringa de la bomba con la disolución de reactivos previamente preparada, colocar la jeringa en la bomba y conectarla a la entrada del vaporizador
- 9) Abrir el reactor en su centro y colocar el catalizador sobre el soporte
- 10) Cerrar el reactor utilizando sus respectivas llaves y purgar nuevamente el sistema, revisar posibles puntos de fuga
- 11) Programar la bomba con el flujo previamente establecido y llenar de líquido el espacio entre la jeringa y la entrada al vaporizador, para esto, accione la bomba y vigile constantemente el nivel del líquido, detenga la bomba tan pronto se alcance el nivel deseado
- 12) Encender el horno tubular y programar una rampa de calentamiento, programar el tiempo de reacción a temperatura constante, con un margen de tiempo suficiente para garantizar que

el interior del reactor alcance el equilibrio con la temperatura del horno

- 13) Esperar a que el interior del reactor alcance la temperatura deseada, una vez alcanzada se debe llenar el condensador primeramente con suficiente hielo para cubrir todo su volumen y posteriormente con agua
- 14) Abrir la válvula del gas de arrastre y encender la bomba de jeringa
- 15) Esperar a que caiga la primera gota de líquido en el embudo separador, cuando esto suceda cerrar la válvula de salida del bulbo recolector
- 16) Pasado el tiempo de muestreo establecido tomar las muestras y dejar que el sistema se purgue, volver a cerrar la válvula del bulbo para esperar el siguiente tiempo de muestreo
- 17) Repetir el paso anterior hasta haber completado el tiempo de reacción
- 18) Vigilar periódicamente las condiciones del baño agua-hielo en el condensador, de ser necesario reemplazar cierto volumen de agua con hielo fresco
- 19) Una vez terminado el tiempo de reacción, detener la bomba y cerrar la válvula del gas de arrastre
- 20) Desconectar el sistema de muestreo para limpiarlo
- 21) Desconectar la bomba para limpiar la jeringa
- 22) Retirar el baño de agua con hielo del condensador y desacoplar el condensador del sistema
- 23) Esperar a que la temperatura disminuya para apagar el horno
- 24) Una vez enfriado el sistema, sacar el catalizador

Toma de muestras gaseosas

- 1) Realizar la extracción del aire del interior de los viales mediante una bomba de vacío
- 2) Con una jeringa tomar una muestra gaseosa con un volumen mayor a la capacidad del vial e introducirla en el mismo, para esto purgue

la jeringa y cierre su válvula, introdúzcala en el bulbo recolector, abra la válvula y tome la muestra, cierre la válvula y retire la jeringa, a continuación introduzca la jeringa en el vial, abra la válvula e introduzca la muestra en el vial, retire la jeringa del vial

- 3) Como la capacidad del vial es menor, se debe liberar la presión en su interior, para esto, haga burbujear la muestra mediante una aguja en un beaker con agua, una vez que no vea burbujas retire la aguja del vial
- 4) La muestra gaseosa está lista para ser analizada mediante su inyección en el GC

Toma de muestras líquidas

- 1) Abrir la válvula de salida del bulbo para liberar la presión del sistema
- 2) Colocar un beaker en la salida del embudo separador
- 3) Abrir la válvula del embudo separador y recolectar la muestra en el beaker
- 4) Mediante una jeringa traspasar el líquido del beaker a un vial, para esto succione el líquido del beaker, coloque un filtro antes de la boca del vial y haga pasar el líquido a través del filtro. Se utiliza la jeringa para conocer el volumen de líquido recolectado
- 5) La muestra líquida está lista para ser analizada mediante su inyección en GC o en HPLC. Se debe tener el cuidado de diluir la muestra según las indicaciones de la columna empleada.

Análisis de muestras

- 1) Encender debidamente el GC
- 2) Cargar el método a utilizar y encender el sistema
- 3) Crear una carpeta para guardar los análisis
- 4) Estabilizar el sistema y pasar tantas líneas base como sea necesario
- 5) Una vez listo el sistema, introducir la muestra mediante la jeringa respectiva, según el estado de la muestra. Para ello, purgue la jeringa, cierre la válvula e introduzca la jeringa en el vial, abra la

válvula y obtenga la muestra, cierra a válvula y saque la jeringa del vial, introduzca la jeringa en el cromatógrafo, abra la válvula e inmediatamente introduzca la muestra, comience el análisis

- 6) Esperar a que concluya el análisis
- 7) Repetir los pasos 5 y 6 hasta haber analizado todas las muestras necesarias
- 8) Apagar el sistema de reacción y esperar a que se enfríe
- 9) Apagar debidamente el GC

E. Procedimiento de deconvolución

Debido a que en este proyecto se presentó el problema de no poder cuantificar de manera correcta la concentración de los compuestos etanol y dietiléter, dado que sus picos se traslapan en el análisis por cromatografía utilizado, se aplicó una deconvolución a los datos utilizando el software OriginLab. Es importante destacar que aunque son únicamente dos las especies que se traslapan en el cromatograma, el ajuste de la curva se debe aplicar a todos los compuestos detectados, ya que el análisis que emplea OriginLab se basa en el área total del cromatograma. En el caso de las muestras líquidas se cuenta con 4 compuestos: acetaldehído, etanol, dietiléter y ácido acético.

Para mostrar el método se vuelve a realizar la deconvolución de la corrida A.1 de las muestras líquidas, la cual presentó un buen ajuste. Los datos obtenidos a partir del GC Solution, con extensión .GCD se convirtieron a formato .XY mediante el software OpenChrom, para posteriormente poder ser trabajados en Matlab y exportados a OriginLab.

Se utilizó una función de tipo gaussiana debido a que es la más comúnmente empleada en análisis por cromatografía y su forma se ajusta a la mayoría de picos obtenidos. Para comenzar el ajuste, se debe conocer el valor central de cada pico (x_c), dato que se corresponde con el tiempo de retención, el cual había sido determinado anteriormente realizando pruebas de inyección de

cada compuesto puro a diferentes concentraciones conocidas para realizar la curva de calibración.

El programa realiza un ajuste no lineal de la curva, empleando un procedimiento iterativo que minimiza el valor de chi-cuadrado reducido, valor que se obtiene dividiendo la suma residual de cuadrados entre los grados de libertad. Origin Lab reporta los valores de chi-cuadrado reducido, r-cuadrado y r-cuadrado ajustados, el valor de r-cuadrado ajustado se utiliza como parámetro para evaluar la bondad del ajuste, cuanto más cercano sea este valor a la unidad, mejor es el ajuste realizado.

En la Figura E.1 se puede ver un acercamiento al área del gráfico donde se presentan los picos, antes de realizar el ajuste mediante el programa Origin Lab, como se puede apreciar, dos de los compuestos presentan un tiempo de retención muy cercano, por lo que aparecen unidos, dificultando el análisis y su cuantificación.

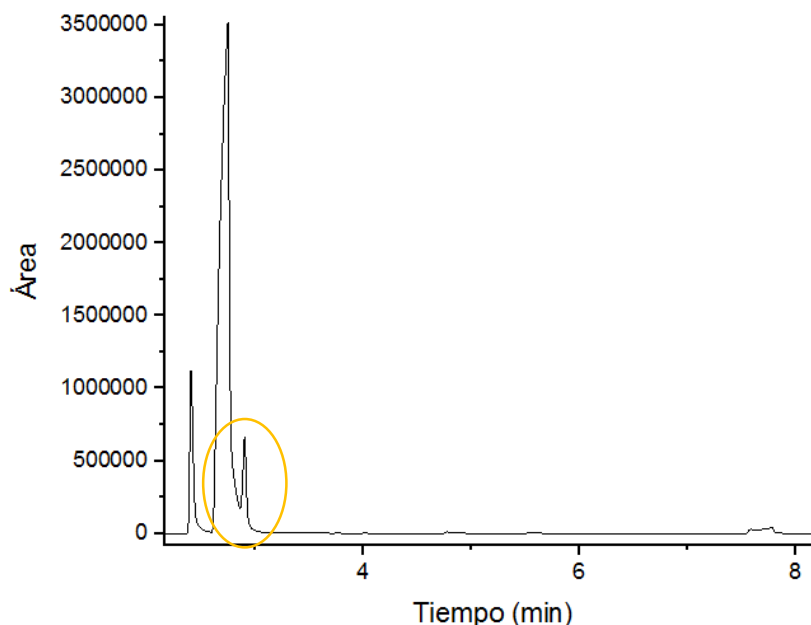


Figura E.1 Gráfico antes de realizar el ajuste

Una vez seleccionado el tipo de función y marcado cada pico en un valor cercano a su centro, el sistema comienza a realizar el ajuste, generando

valores para los parámetros que definen la función: la línea base (y_0), el valor central (x_c), el área (A) y el ancho (w); y los parámetros de bondad de ajuste anteriormente mencionados. En la Figura E.2 se puede observar el primer ajuste realizado, el cual es malo y únicamente muestra la cantidad y ubicación de los picos.

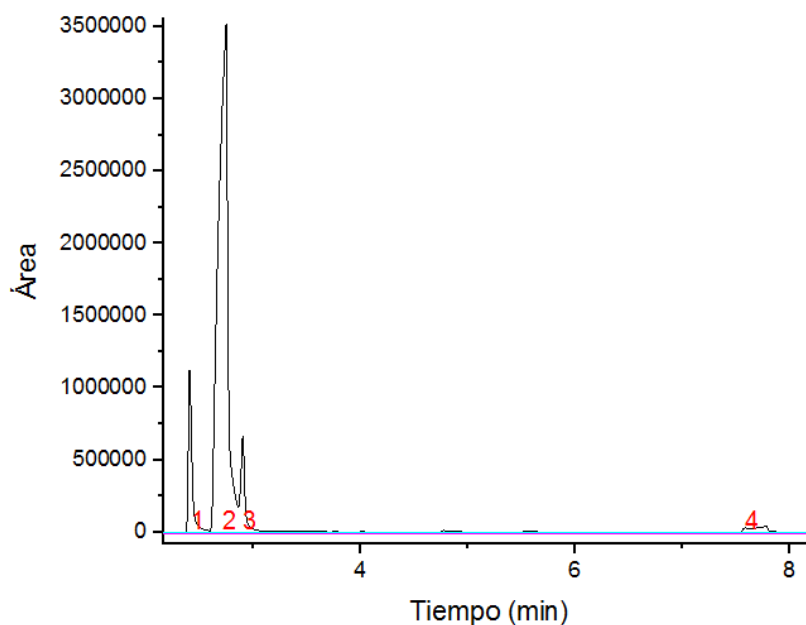


Figura E.2 Primer ajuste realizado

Para mejorar el ajuste y comenzar el proceso iterativo se introduce el tiempo de retención o valor central y un ancho aproximado para cada pico, el cual se toma de ajustes anteriores y se determina mediante un proceso de prueba y error, de esta manera se genera un nuevo ajuste, como se observa en la Figura E.3, con un $R^2 = 0,9015$, el cual es bastante bueno para ser la primera iteración, sin embargo se puede mejorar aún más.

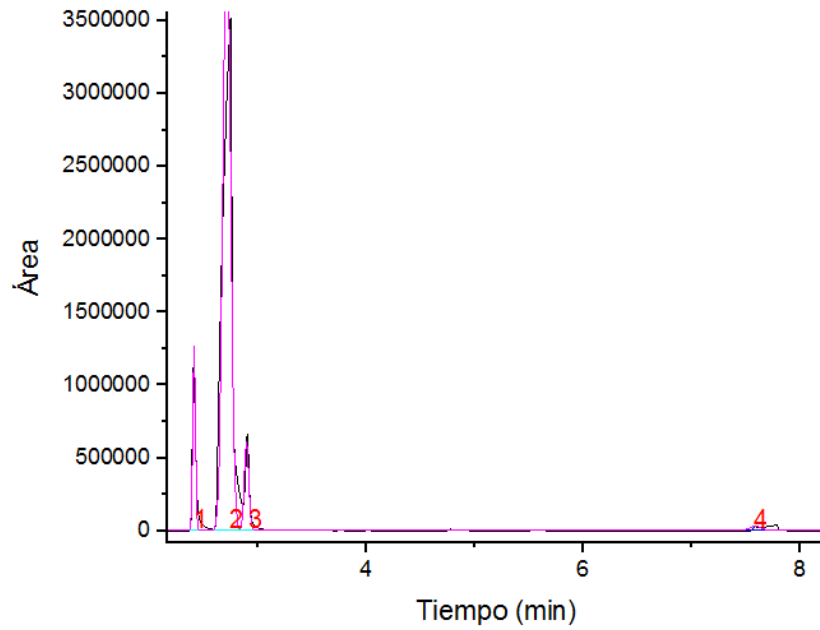


Figura E.3 Ajuste tras la primera iteración

Ahora, se observa cada pico y se fijan los valores que muestren un buen ajuste, para posteriormente iterar con estos valores fijos, también se ajusta el valor de la línea base, el procedimiento anterior se repite hasta obtener un buen ajuste. Como resultado se obtiene la Figura E.4, donde se puede observar el nuevo ajuste con un $R^2 = 0,9670$.

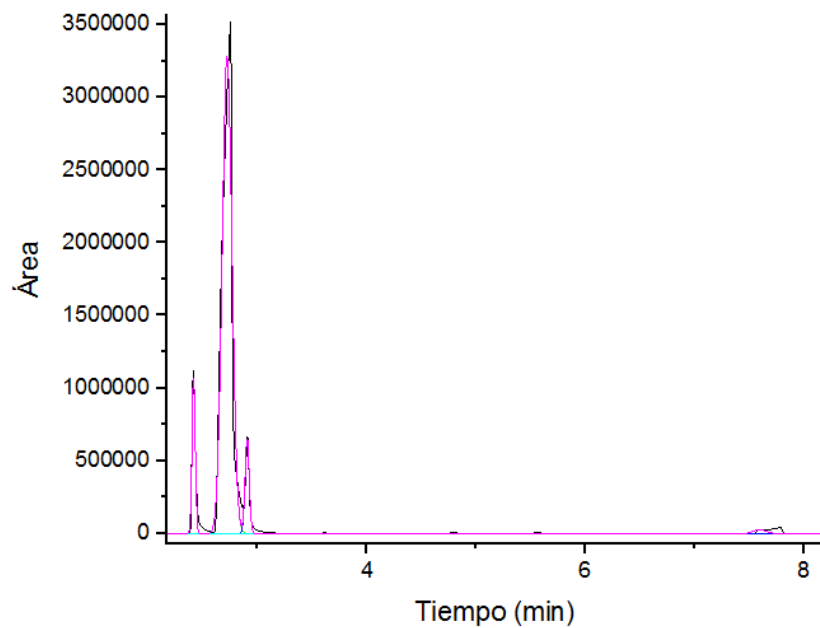


Figura E.4 Ajuste final

En el Cuadro E.1 se presenta un resumen de la información obtenida a partir del ajuste realizado al cromatograma de la muestra A.1, se logró alcanzar valores de r-cuadrado y r-cuadrado ajustado mayores a 0.9, lo que indica que se alcanzó un muy buen ajuste de los datos.

Cuadro E.1 Resumen de los resultados obtenidos en el ajuste

| | Muestra A.1 | | |
|-----------------------------|-------------|---------|-----------|
| | xc | w | A |
| Acetaldehído | 2,4146 | 0,03346 | 39216,99 |
| Etanol | 2,7206 | 0,10364 | 362548,58 |
| Dietiléter | 2,9038 | 0,04381 | 31046,46 |
| Ácido acético | 7,5918 | 0,13189 | 3777,30 |
| Parámetros de ajuste | | | |
| R-cuadrado | | 0,96704 | |
| R-cuadrado ajustado | | 0,96699 | |

ANEXOS

Certificado de calibración del flujometro marca Cole-Parmer.

Cole-Parmer®

Certificate of Calibration

Serial No. 177739 - 29-May-2018

Device Under Test

| | | | |
|----------------------------|------------|---------------------------------------------|-----------------------------|
| Sales Order Number: | S0342995 | Calibration Procedure/Rev. #: | DOC-AUTOCAL-GASFLOW/Rev. 93 |
| Serial Number: | 177739 | Calibrated By: | Shoshannah Stevens |
| Model Number: | 32908-63 | Calibration Date: | 29-May-2018 |
| Software Version: | 5v13.0-R22 | Certification Number: | 196728 |
| Process Gas: | Selectable | Full Scale Pressure: | 160.00 PSIA |
| Calibration Gas: | Air | Pressure Accuracy: | +/- 0.5% of Full Scale |
| Range: | 500.0 SCCM | Temperature Accuracy: | +/- 1.5°C |
| Gas Temperature: | 26.27°C | Standard Temp. & Pressure: | 25.00°C, 14.69595 PSIA |
| Ambient Humidity: | 30.84% | Calibration due 1 yr. after receipt: | |

Equipment Used

| | | | | | |
|----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Temperature: | TOOL-TEMP18 | Pressure: | TOOL-PRESSURE16- | Flow: | TOOL-FLOW11 |
| Tool Due Date: | 09-Jun-2018 | | 140PSIG | Tool Due Date: | 11-Jul-2018 |
| Manufacturer/Model: | SELCO | Tool Due Date: | 04-Dec-2018 | Manufacturer/Model: | Alicat / MCM-500SCCM-D |
| Device Uncertainty: | +/- 0.75°C | Manufacturer/Model: | Alicat / P-100PSIG-D | Device Uncertainty: | +/- (0.3% Reading + 0.2% F.S.) |
| Voltage: | TOOL-CMTR5 | Device Uncertainty: | +/- 0.05% of full scale | | |
| Tool Due Date: | 23-Feb-2019 | | | | |
| Manufacturer/Model: | Fluke 87 | | | | |
| Device Uncertainty: | +/- (0.1% + 1 digit) | | | | |

All test equipment used for calibration is NIST traceable.

Calibration

Uncertainty: +/- (0.8% of Reading + 0.2% of Full Scale) Calibration Pressure: N/A
 Units of measure: SCCM

| | |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Output 1 Configuration mini-DIN Pin #6 | Output 2 Configuration mini-DIN Pin #2 |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|

| D.U.T. | Actual | In Tolerance | Output 1 | Output 2 |
|--------|--------|--------------|-----------|----------|
| 0.0 | 0.0 | Yes | 0.000 Vdc | 5.12 Vdc |
| 124.8 | 124.8 | Yes | 1.248 Vdc | 5.12 Vdc |
| 249.7 | 250.1 | Yes | 2.497 Vdc | 5.12 Vdc |
| 374.7 | 375.0 | Yes | 3.747 Vdc | 5.12 Vdc |
| 499.8 | 500.0 | Yes | 5.00 Vdc | 5.12 Vdc |

Tech Signature:

QC Signature:

CSL Rev 17 Last Modified 15-May-2017