

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química Berzelius

"ESTUDIO DE UN PROCESO PARA LA HIDRO-
GENACION CATALITICA DE MONOXIDO DE
CARBONO USANDO UN CAMBIADOR DE IO-
NES COMO SOPORTE DE CATALIZADOR"

*

T E S I S

QUE PARA
OBTENER EL
TITULO DE
QUIMICO

PRESENTA

AUGUSTO BOURAS CORDERO

143



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



A MIS PADRES
Con todo mi cariño.

A MIS MAESTROS

A MIS COMPAÑEROS

QUIERO expresar mi profundo agradecimiento al señor Luis Verea, Químico, Director de la Facultad de Química Berzelius y maestro mío, por el empeño que pusiera en mi estudio durante toda la carrera. A mi director de tesis y profesor señor Ing. Químico José Anríoles, por su efectiva colaboración en el presente estudio. A todos mis maestros por su desinteresada labor. A mis compañeros de carrera que colaboraron en este estudio, por su gran compañerismo y efectiva ayuda

P R O E M I O

El motivo que me indujo a efectuar el "Estudio de un proceso para la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono, usando un cambiador de iones como soporte de catalizador", es principalmente, el hecho de que la gran mayoría del metanol que se consume actualmente es de origen sintético y como el consumo de este material va en aumento cada día, es pues interesante el estudio de nuevos métodos para obtenerlo.

Escogí el Paladio como catalizador por ser éste muy activo, aunque caro y sensible a los venenos; y por el hecho de que aunque en estos procesos se usa gran variedad de catalizadores y mezclas catalíticas, el paladio no figura entre ellos más que como una mera posibilidad.

Elegí un cambiador de iones como soporte de catalizador, porque en mi opinión, se obtiene la mayor superficie de contacto entre los reactivos y el catalizador, por distribuirse éste en una capa de grueso unimolecular sin apeitonamientos ni oclusiones sobre la superficie del soporte; esto es sin duda lo que se pide de un buen soporte, una distribución homogénea y gran superficie de contacto.

La mayor dificultad con que topé, fué la construcción del equipo experimental, pues debe reunir condiciones especiales; trabajar entre 150-200 atmósferas de presión y a la vez tener la maniobrabilidad necesaria para poder variar INDEPENDIENTEMENTE, presión, temperatura, tiempo de contacto, proporción de reactivos y velocidad lineal de los gases en la cama catalítica, perfectamente controlados y en una

unidad hermética, lo cual es difícil, pues no se cuenta con equipo de fábrica apropiado.

A primera vista, el tiempo de contacto se podría variar cómodamente con solo modificar la velocidad con que los gases pasan por el catalizador: sin embargo, se variaría también el grueso de la película estacionaria de gas sobre la superficie catalítica y, si esta variable tiene influencia en el proceso, como lo tiene en el caso de transmisión de calor y en todos los procesos difusionales, por actuar como aislante, se deberá poder variar independientemente el tiempo de contacto y la velocidad lineal.

La gama de variables que se puede obtener con el aparato que se construyó, es suficiente para el presente estudio, pues se puede trabajar entre 1 y 250 atm. de presión, mantener la presión constante durante todo el proceso, la velocidad de flujo entre 60 y 300 ml./min., el tiempo de contacto entre límites bastante amplios, la temperatura entre 0° y 410°C., y la mezcla gaseosa en cualquier proporción.

CAPITULO I

GENERALIDADES SOBRE CAMBIADORES DE IONES

Los cambiadores de iones tienen una historia muy particular, pues aunque se conocen y aplican desde hace más de 100 años, sus aplicaciones importantes y la complejidad de sus aspectos teóricos, data sólo de unas cuantas décadas.

Los científicos ingleses Way y Thomson son los primeros en descubrir la acción de los cambiadores de iones, cuando observan que los fertilizantes solubles en agua como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y KCl no son lavados fácilmente de las tierras por la acción del agua de lluvia. A este hecho no se le da importancia hasta que un alemán, Gans, en 1910, piensa que puede tener aplicaciones en el ablandamiento de aguas.

Mientras que este ablandamiento por materiales naturales era usado la búsqueda y obtención de cambiadores de mayor capacidad como los aluminosilíceos sintéticos y aluminosilicatos fundidos, da nuevo ímpetu a la industria de acondicionamiento de aguas.

Ninguno de estos materiales cambia iones hidrógeno satisfactoriamente y no fué sino hasta 1935 que Liebknecht en Alemania y Smit en Holanda, obtuvieron cambiadores orgánicos sintéticos, partiendo de carbones de diferente edad geológica que mediante tratamiento con ácido sulfúrico son capaces de cambiar iones hidrógeno en forma satisfactoria.

Adams y Holmes en Inglaterra usando condensados de ácidos fenólicos sulfonados y formaldehído, obtuvieron resinas con buenas características de intercambio iónico y después usando condensados de poliaminas y formaldehído obtuvieron cambiadores aniónicos.

Entonces usando sucesivamente los cambiadores aniónicos y catión-

nicos fué posible por primera vez la remoción de todos los electrolitos del agua por un proceso diferente al de destilación.

Ultimamente como consecuencia de la investigación sistemática de cambiadores de iones, se han encontrado aplicaciones muy variadas a estas sustancias, tales como la purificación de jugos azucarados, la separación de isotopos. En análisis cuantitativo, separación de tierras raras, soporte de catalizadores, la recuperación de nicotina y la recuperación de formalina, etc.

Y no es de dudarse que día a día nuevas y sorprendentes aplicaciones sean posibles.

CLASIFICACION DE LOS CAMBIADORES DE IONES.

Los cambiadores se pueden clasificar en dos grupos principales: aniónicos y catiónicos, según iones negativos o positivos. Pero mientras que todos los cambiadores orgánicos pueden ser aniónicos o catiónicos, cabe pues una subdivisión entre cambiadores de iones.

Aniónicos

Catiónicos } orgánicos
 } inorgánicos

Cabe además distinguir de los inorgánicos los sintéticos y naturales:

Aniónicos (todos orgánico sintéticos).

Catiónicos { orgánicos { naturales
 { inorgánicos { sintéticos.

Intercambio catiónico.—Para el objeto de este estudio es el intercambio catiónico el más interesante, pues es un catión el que deseamos soportar.

Los métodos generales para el estudio de intercambio catiónico son sencillos: se coloca una cantidad determinada de cambiador que estará saturado inicialmente por un catión A, y éste se cambiará por otro B, que está en la solución. Ahora se le agrega la solución de la sal que tiene el catión A, y éste se cambiará por otro B, que está en la solución. Ahora se le agrega la solución de la sal que tiene el catión B, luego se le agrega la solución de la sal que tiene el catión B, luego se agita y se le deja en reposo hasta que se considera equilibrada la reacción. Este equilibrio puede tomar desde unos minutos hasta varias semanas, dependiendo de la actividad del cambiador para el catión en cuestión. El punto de equilibrio se conoce analizando porciones de solución a intervalos distintos y cuando la solución no varía en su contenido salino, se detiene la peración. El equilibrio se ha establecido; ahora se analiza la solución final y la diferencia entre la cantidad de catión inicial en la solución (sumada a la de las muestras de control) y la final, será la cantidad retenida por el cambiador.

Los resultados se reportan en gramos retenidos de catión por grm. de cambiador.

Al catión con que está saturado un cambiador se le llama fase actual del cambiador. Habrá pues cambiadores en fase hidrógeno, fase sodio, etcétera.

Este método de estudio, en el caso de cambiadores prácticos como aluminosilicatos, carbones tratadores con ácido sulfúrico y resinas sintéticas es fácil, pues los gránulos tienen una estructura porosa y en consecuencia es fácil separar el cambiador de la solución y por lo tanto, fácil es, distinguir entre los iones asociados con la solución y aquellos asociados con el cambiador.

Sin embargo, en el caso de arcillas y tierras, los gránulos son muy pequeños y tienen una gran superficie externa con lo cual el intercambio se lleva a cabo principalmente en esta superficie exterior y los iones quedan en parte como una doble capa difusa, por lo cual es difícil distinguir el límite entre los iones de la solución y los del sólido. Además no se puede lavar el cambiador por el peligro de arrastrar los iones adheridos.

A pesar de estas dificultades se han llevado a cabo gran cantidad de

experiencias con arenas, arcillas y tierras por el interés que representa a la agricultura.

Un hecho interesante es, que no se llega a un mismo equilibrio si tenemos un catión A inicialmente y lo sustituimos por un catión B, que a la inversa, si el B está inicialmente y es sustituido por A.

Esta histerisis es más marcada cuando se cambia un catión monovalente por un divalente o dos monovalentes, que cuando se cambian dos divalentes.

Parece ser que el cambiador se acondiciona al ión que tiene y en consecuencia trata de retenerlo.

También la estructura física del cambiador se modifica un poco al cambiar un ión por otro, sin embargo, el cambio es lento y solo se lleva a cabo cuando la saturación de éste por el ión es grande.

Como es de suponer esta histeresis es más marcada en un cambiador rígido como un gel aluminosilíceo que en un elástico, carbón tratado con ácido sulfúrico de gran capacidad; en este último es casi nula, y sólo es importante en casos extremos, como el cambio de Na^+ por La^{3+} .

El intercambio catiónico siempre se lleva a cabo por equivalentes, es decir, cuando un equivalente gramo de un catión se desprende de un cambiador es sustituido por un equivalente gramo del segundo catión, esto es necesario para que el equilibrio eléctrico del cambiador permanezca inalterado, pues no se adhieren cantidades apreciables de aniones en el proceso.

EFFECTOS DE DIFERENTES CATIONES SIMPLES EN EL INTERCAMBIO IONICO

Unos cationes son retenidos con más fuerza que otros y el orden en que se encuentran se llama orden de retención.

En el caso de los metales alcalinos y alcalíneo térreos, el orden de retención no varía con el cambiador usado.

Los metales divalentes son retenidos con más fuerza que los univalentes y en cada serie la fuerza de retención es directamente proporcional al peso atómico del catión.

En los metales alcalinos el orden de retención es
 $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ y en los alcalino térreos
 $Ba^{++} > Sr^{++} > Ca^{++} > Mg^{++}$. Estos resultados los observó Jenny usando un aluminosilicato y Boyd, con una resina de ácido sulfónico obtuvo el mismo resultado.

EFEECTO DEL SOLVENTE EN EL INTERCAMBIO IONICO.

Parece ser que la diferencia que existe en la fuerza con la que se adhieren iones de la misma carga se debe en gran parte al grado de hidratación en que se encuentran en el cambiador.

Samuelson usando dos cambiadores: A y B, el A siendo una resina sintética conteniendo grupos sulfónicos que hinchan muy poco en agua y el B un poliestiremo sulfonado que absorbe mucha agua, observó que la diferencia de retención en A, era notable, mientras que en B era casi imperceptible. O sea que cuando un cambiador absorbe mucha agua, en forma tal, que los iones se encuentran hidratados en el interior de los poros del cambiador, casi en el mismo grado que cuando están en solución, la avidez entre un ión y otro por el cambiador es casi la misma.

A la misma conclusión llegó Graf experimentando con caseína y solución acuosa de alcohol Graf disminuía la cantidad absorbida de agua por la caseína de tres formas por disminución del contenido salino de la solución, usando una concentración mayor de alcohol y combinando la caseína con formaldehído. En los tres casos observó que a una menor hidratación de la caseína correspondía una mayor diferencia entre las fuerzas de retención de los iones sodio y bario.

En general la diferencia entre la absorción de iones distintos de misma carga, es más acentuada en el caso de cambiadores rígidos y densos como los aluminosilíceos, que en el caso de cambiadores elásticos y de baja densidad como los carbones tratados con ácido sulfúrico y las resinas sintéticas.

El estudio de las fuerzas de intercambio en los iones divalentes que no caen dentro de los alcalino térreos, fué hecho por Renold, Rothmund y Kornfeld, y por Kozak y Walton, pero no encontraron orden

definido pues su estudio se dificulta con la existencia de iones complejos que son producidos por varios metales pesados.

En general la diferencia no es grande, el cobre tiende a ser adherido con más fuerza que el níquel por los carbones tratados con ácido sulfúrico y el cadmio más que el zinc.

Los cationes trivalentes son adheridos con más fuerza que los divalentes como lo indican los resultados obtenidos por Boyd y Renold.

La diferencia entre un trivalente y otro, es muy pequeña, pero de gran interés para la separación de tierras raras. Russell y Pearce, usando un cambiador aluminosilíceo fueron los primeros en demostrar que la separación de las tierras raras es posible, usando cambiadores de iones.

Encontraron que el lantano era el menos adherible y que la adherencia crecía a la par que crecía el peso molecular.

Este resultado es opuesto al observado en el caso de los metales alcalinos y alcalino térreos.

EFEECTO DE CATIONES COMPLEJOS EN INTERCAMBIO IONICO

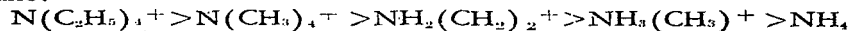
Hay muy pocos datos al respecto de intercambio iónico con iones complejos.

Samuelson reporta que cuando su cambiador B que era un aluminosilicato, lo saturaba con $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{++}$, disminuía el hinchamiento del cambiador grandemente.

El estudio de este problema se ha llevado a cabo con carbones tratados con ácido sulfúrico pues tienen los poros más grandes.

Griessbach reporta que un cambiador de este tipo tomaba el ión $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}$ de una solución amoniacal de sal cúprica, Nelson y Walton encontraron que los iones $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}$ y $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$ eran retenidos por carbones tratados con H_2SO_4 , y Günther y Schults reportan que un cambiador aluminosilíceo sintético absorbe CuCl^+ y CuCl_2^+ . En cambio Samuelson no encontró buenos resultados usando una resina sintética y CuCl^+ y Cu Cl_2^+ .

La afinidad de los iones amoniacales sustituidos crece con su tamaño:



pero se alcanza un límite cuando el tamaño del ión es muy grande como con $N(C_2H_5)_2 + (CH_2C_6H_4)_2 +$.

EFFECTO DE CATIONES ORGANICOS EN EL INTERCAMBIO IONICO

También en este caso poco se sabe al respecto, pues se han llevado a cabo pocas experiencias, sin embargo es de mucho interés, pues los alcaloides, las vitaminas y amino-ácidos básicos, se pueden separar y concentrar por medio de cambiadores de iones.

Los cambiadores carboníferos son muy usados en este aspecto por sus poros grandes y su capacidad de hinchamiento; los aluminosilicatos sintéticos por sus poros pequeños no retienen o difícilmente lo hacen, iones orgánicos. Empero algunos naturales sí, tales como la kaolinita y la montmorrillonita que retienen las moléculas de colorantes básicos.

EFFECTOS DEL ION HIDROGENO EN EL INTERCAMBIO IONICO

El ión hidrógeno tiene efectos muy especiales en el intercambio iónico, pues forma compuestos covalentes con muchos cambiadores de iones, resultando compuestos de carácter ácido débil.

El grado de ionización de este compuesto ácido varía grandemente con el tipo de cambiador que se usa y además, mientras que el orden de retención de los metales alcalinos es el mismo para todos los cambiadores de iones, en el caso de las resinas de ácido sulfónico, el hidrógeno cae entre el litio y el sodio; y para los aluminosilíceos el hidrógeno cae donde el bario. Es menos retenido por las arcillas que por los aluminio silicatos sintéticos.

Marshall hace notar que algunos ácidos arcillosos están más ionizados que otros. El ácido de montmorrillonita está 30% ionizado, mientras que el de beidelita sólo 10%.

El intercambio de hidrógeno en el caso de los cambiadores inorgánicos no se puede estudiar fácilmente, pues este tipo de cambiador es fácilmente descompuesto por los ácidos.

En el caso de los carbones tratados con ácido sulfúrico el efecto del

pH es notable cuando se trata de cambiar iones hidrógeno por iones sodio y el cambiador está en fase hidrógeno. Se ha observado que si se usa una solución de bicarbonato de sodio, que tienen efecto de tampón y mantiene el pH alto durante todo el intercambio iónico, mucho más iones sodio son cambiados por hidrógeno, que si se usan soluciones de cloruro de sodio o sulfato de sodio.

EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN EL INTERCAMBIO CATIONICO

La influencia de la temperatura en el equilibrio de los cambiadores no ha sido muy estudiada, pero parece ser poca. Rothmund y Kornfeld y Patton y Ferguson, reportan que la temperatura no tiene efecto alguno en el equilibrio entre iones de la misma valencia, pero tratándose de diferente valencia parece ser que un aumento de temperatura favorece la absorción de aquel ión de mayor valencia.

Sin embargo Boyd encuentra alguna diferencia en el equilibrio de iones sodio y potasio, usando cambiador sintético de resina sulfonada y una solución 0.1 N de los cloruros, un aumento de temperatura favorece la retención de sodio. Pero cuando se usan soluciones del orden de 10^{-3} N, el efecto desaparece.

El calor de reacción en este tipo de reacciones es muy bajo (2cal/mol), debido a que los iones permanecen en estado iónico en las dos fases, no hay reacción química en realidad, por esto es de esperarse que el efecto de la temperatura no sea notable. Sólo en el caso de intercambio de hidrógeno y a veces en el caso de iones complejos, es cuando podría hacerse notable el efecto de la temperatura.

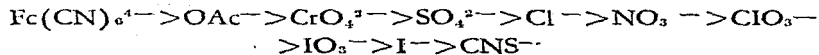
EFEECTO DE LOS ANIONES EN EL INTERCAMBIO CATIONICO.

Los aniones en general no tienen influencia decisiva en el equilibrio catiónico y sólo se deja sentir su efecto cuando forman complejos con uno o varios de los cationes, como en el caso de los iones citrato con los elementos de las tierras raras.

En la mayoría de los trabajos en los que se usaron diferentes aniones,

la clase de anión no tuvo efecto determinante ni produjo cambio alguno.

Sin embargo Ungerer que estudió el problema con un aluminio silicato y sales de potasio, encontró que la cantidad retenida aumentaba en el siguiente orden:



El cambio era mayor, cuando el anión era más hidratado y el efecto del anión era mayor, cuando más hidratado era el catión.

Hay algunas combinaciones de aniones con cambiadores catiónicos que han sido observadas especialmente por Jenny, particularmente si el catión adherido es de valencia grande. Y Mattson y Wiklander han observado retenciones simultáneas de aniones y cationes por algunas tierras "anfotéricas".

CAMBIADORES ANIONICOS.

El estudio de los cambiadores aniónicos no es de interés en la presente tesis, pues además de que se tratará de fijar un catión complejo de paladio o bien paladio como catión sencillo, todos los cambiadores aniónicos son orgánicos y totalmente impropios para trabajar a temperaturas mayores de 100°C.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO I.

- Ion Exchange Theory & Application* Sterling.—Winthrop Research.—Institute Rensselaer—N. York.—1949.
- Ion Exchange in beet sugar manufacture.*—Por J. E. Madru.—En *Industrial & Engineering Chemistry*.—Marzo 1951.—Pág. 615.
- Boletín A 8d. de la casa Illinois Water Treatment Company.—899 Cedar St. Rockford Ill.—U. S. A.
- Ion Exchange.*—Por Robert Kuning.—En *Analytical Chemistry*.—Enero 1951.—Pág. 55.
- Patente alemana No. 299283.—Clase 12.—Grupo 2.
- Isolation & Determination of cobalt as nitroso —R sal complex by Chromatographic ion exchange.*—Por J. A. Dean.—En *Analytical Chemistry*.—Agosto 1951.—Pág. 1096.
- Purification of formalin by ion exchange.*—Por G. A. Cristy y R. E. Lembke.—En *Chemical Engineering Progress*.—Junio 1948.—Pág. 417.
- La naturaleza de los cambiadores de iones.*—Por E. Gluckauf.—En *Endevoir* Vol X No. 37.—1951.—Pág. 40.
- V. San José.—Trabajos privados.
- Recovery of nicotine by ion exchange.*—Por A. W. Kingsbury.—A. E.—Mindler y M. E. Gilwood.—En *Chemical Engineering Progress*.—Julio 1948.—Pág. 497.
- Ion Exchange.*—Por Robert Kuning.—En *Analytical Chemistry*.—Enero 1952.—Pág. 64.
- Ion Exchange.*—Por Robert Kuning.—En *Industrial & Engineering Chemistry*.—Junio 1949.—Pág. 55.
- Catálogo M-3-47 de la casa Rohm & Hass Co.—Philadelphia 5, PA. U. S. A.
- Catálogo 4530 de la casa Cochrane Corporation.—17th. St. y Allegheny Ave.—Philadelphia 32 PA. U. S. A.
- Catálogo No. 123 de la casa *Barnstead*.—2 Lanesville Terrace Forest-hills.—Boston 31.—Mass. U. S. A.

CAPITULO II.

GENERALIDADES SOBRE HIDROGENACION CATALITICA

Se llama catalizador a cualquier sustancia que influye en la velocidad de reacción durante el proceso de una reacción química, sin que dicha sustancia quede alterada al final de la reacción.

Los catalizadores usados en los procesos de hidrogenación catalítica, y en general en los procesos catalíticos, son muy variados, actúan en diferentes maneras y son afectados por las condiciones de reacción en muy variadas formas. En este capítulo trataremos de dar una idea clara de todos los factores que influyen las reacciones catalíticas.

Criterio general sobre catalizadores.—Hay autores que opinan que un catalizador si inicia una reacción química, es decir, que la reacción química no se lleva a cabo, ni en el menor grado sin la presencia de un catalizador. Sin embargo parece ser que esto no es exacto. El caso típico es la reacción $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. A primera vista esta reacción no se lleva a cabo sin un catalizador o chispa eléctrica, pero lo que sucede es que la velocidad de reacción es tan lenta que tomaría muchísimo tiempo en llevarse a cabo en estas condiciones. Los catalizadores, pues, sólo aceleran la velocidad de reacción.

El catalizador se regenera totalmente al término de la reacción.—De acuerdo con esto, cantidades pequeñas de catalizador bastan para transformar porciones grandes de reactivos.

Los catalizadores no cambian el equilibrio de una reacción.—Sólo aceleran la reacción de modo que se llega al equilibrio rápidamente.

En el caso de que con una serie de reactivos haya posibilidad de

efectuarse varias reacciones, los catalizadores tienen cierto efecto selectivo y pueden cambiar el curso normal de una reacción química, pero no introducen ni restan energía a la reacción.

En las reacciones de equilibrio reversibles aceleran la reacción en ambos sentidos.

Se llama catálisis homogénea cuando el catalizador está en el mismo estado físico que los reactivos y siempre en mezcla íntima con éstos, en este caso la velocidad de reacción varía directamente con la proporción de catalizador usada.

En el caso de que el catalizador no está en el mismo estado físico que los reactivos, la catálisis se llama heterogénea.

En este estudio nos ocuparemos sólo de catálisis heterogénea, pues usaremos un catalizador en estado sólido y reactivos gaseosos.

En el catálisis heterogénea la velocidad de reacción dependerá también de:

1o.—La velocidad con que se adsorben los reactivos en la superficie catalítica y

2o.—La velocidad con que se difunden los reactivos en la superficie catalítica.

En consecuencia dependerá de la superficie del catalizador expuesta al contacto de los reactivos.

El factor concentración influye en la catálisis heterogénea hasta un límite.

A este sistema de catálisis heterogénea pertenecen la mayoría de los procesos industriales actuales.

Hay varias teorías en lo que respecta al mecanismo de las reacciones en los sistemas heterogéneos:

Unos autores opinan que el catalizador se oxida y reduce intermitentemente

Otros aseguran que los electrones emitidos por el catalizador ionizan los gases.

Y todavía otros que los reactivos son adsorbidos en la superficie del catalizador con lo que resulta un aumento en la velocidad de reacción ya sea porque los reactivos quedan en forma más concentrada o porque el medio en que se encuentran favorece la reacción.

Langmuir en 1916, desmiente la teoría de formación de capas gruesas de gases en las superficies catalíticas, pues sugiere que la adsorción de los gases en un sólido, se lleva a cabo por fuerzas parecidas a las valencias y que por lo tanto tienen efecto a distancias del orden de $2 \text{ a } 3 \times 10^{-8} \text{ cm.}$ De acuerdo con esto, la capa formada será de grueso unimolecular.

Esto equivale a decir que la superficie catalítica debe considerarse como reactiva, y, que en la reacción actuará dicha superficie en unión con las moléculas de gases reactivos como una unidad reactiva compleja.

De acuerdo con esto, la reacción entre los reactivos requiere que éstos sean adsorbidos en lugares adyacentes de la superficie catalítica.

Ahora bien, de acuerdo con esta hipótesis es necesario, o por lo menos conveniente que los dos reactivos se adsorban con aproximadamente la misma intensidad, pues de no ser esto, el que se adsorbiere con mayor fuerza, impedirá al otro la entrada.

Aunque el aumento de la concentración de los reactivos en la superficie catalítica es el primer paso en la reacción, no se puede explicar la acción catalítica con sólo esto. Pero sea cual fuere la manera de actuar de los catalizadores, la velocidad de reacción en los sistemas heterogéneos, depende directamente de la superficie catalítica.

Hay otros factores que tienen influencia en las reacciones catalíticas heterogéneas. Hamburger opina que el comportamiento de los metales catalizadores se debe a la acción de los electrones superficiales en el metal activo y por lo tanto la acción catalítica está íntimamente relacionada con la estructura atómica.

Bien es sabido que la superficie catalítica no es uniforme en su acción, pero las experiencias realizadas al respecto, proporcionan datos todavía más interesantes que los esperados.

En el caso de la reacción de etileno con hidrógeno para dar etano, usando cobre como catalizador, tanto el etileno como el hidrógeno son igualmente adsorbidos por el cobre, pero trazas de mercurio disminuyen la adsorción de etileno en un 80% mientras que sólo disminuyen en un 5% la del hidrógeno, y la actividad catalítica disminuye sólo en 0.5%, de los valores obtenidos con cobre, exento de mercurio.

De estos resultados se concluye que los gases se adsorben cada uno

en lugares distintos, y además, la reacción catalizada se lleva a cabo en sólo algunos puntos de adsorción aislados.

Esta última conclusión está apoyada por el hecho de que trazas de CO, capaces de cubrir una pequeñísima parte del catalizador inhiben completamente la reacción.

La reacción de bióxido de carbono con hidrógeno sobre platino a 100°C arroja más datos concernientes a la desuniformidad de la superficie catalítica. Aquí la adsorción de CO₂ es pequeñísima, la del hidrógeno grande. Sin embargo, la reacción se lleva a cabo como si se adsorbieren partes iguales de los reactivos, lo que indica que el bióxido de carbono es adsorbido preferentemente por la superficie catalítica, en aquellos lugares que son propios para la reacción.

Ahora bien, esta reacción se inhibe inmediatamente por los productos, debido a que éstos no pasan inmediatamente a la fase gaseosa, es torbando así la entrada de reactivos en los centros de reacción.

Sin embargo, si simultáneamente con la reacción anterior, se efectúa una reacción de descomposición de ácido nitroso. Esta última no se inhibe; lo que quiere decir, que la reacción bióxido de carbono más hidrógeno, se lleva a cabo en centros o puntos diferentes a aquéllos en los cuales se descompone el ácido nitroso sobre la superficie catalítica.

Esto quiere decir, que en la superficie catalítica existen puntos de propiedades muy variadas; algunos adsorben un reactivo, otros el otro, y todavía otros, adsorben a los dos, en forma tal que éstos quedan en condiciones de reaccionar. Además para cada reacción catalizada por un mismo catalizador existen centros activos diferentes. Esto es corroborado por el hecho de que un catalizador envenenado para una reacción, puede estar capacitado para actuar en otra, tal es el caso de un alambre de platino que está envenenado para catalizar la descomposición del amoníaco, estará capacitado para actuar en la disociación del ácido iodhídrico.

También se concluye que, la adsorción de los reactivos debe ser aproximadamente igual para los dos en aquellos centros reactivos de la superficie catalítica en los que se lleva a cabo la reacción, aunque en general, haya marcada preferencia a adsorberse de un reactivo sobre el otro; pero, si en aquellos centros reactivos a la reacción existe dicha preferencia, el catalizador no es apto para la reacción.

NATURALEZA DE LOS CENTROS REACTIVOS

Se supone que aquellos átomos de la superficie catalítica que están colocados en una arista de un cristal, o en el borde de una grieta o bien en las partes altas de una superficie rugosa, constituyen los centros activos del catalizador por estar más "insaturados" que aquéllos colocados en las partes planas o en las partes bajas de la superficie catalítica, pues tienen mayor contacto con el exterior que con los átomos vecinos.

También cabe la suposición de que las diferencias en las propiedades de los centros de reacción, se deban a las variaciones de insaturación de los centros activos, combinadas con las diferentes distancias entre un centro activo y otro vecino, lo que nos explica el hecho de que las reacciones catalizadas y las reacciones de adsorción se llevan a cabo en centros distintos.

La orientación de los cristales del catalizador parece tener influencia decisiva en las reacciones catalíticas; si nosotros evaporamos níquel en una atmósfera inerte a la presión de 1 mm. de mercurio, los cristales quedan orientados con su plano 1, 1, 0, paralelo a la superficie del soporte; si se baja la presión en la operación, este orden de orientación va disminuyendo a medida que baja la presión, hasta que en el alto vacío, quedan los cristales en completo desorden.

Ahora bien, el poder de adsorción es, para varios gases, dos veces mayor usando níquel desordenado que si se usa el orientado; sin embargo la actividad catalítica para la hidrogenación de etileno, es diez veces mayor, usando níquel orientado que en el caso del no orientado.

Se ve claramente que si bien la capacidad de adsorción no varía mucho para los planos 1, 1, 0; 1, 0, 0; y 1, 1, 1, la actividad catalítica para la reacción en cuestión sí; lo que nos hace pensar que dicha actividad está relacionada con la distancia interatómica de la cara 1, 1, 0, que es de 3.15 Angstrom.

Parece ser que además de los factores expuestos, existe por lo menos en algunos casos la formación de compuestos intermedios de los reactivos con el catalizador o sea que la reacción se lleva a cabo en dos fases; primero se forma un compuesto del catalizador con los reactivos y posteriormente se descompone este compuesto en producto y catalizador regenerado.

En el caso de los procesos catalíticos homogéneos hay muchos ejemplos de estos compuestos, y es de suponerse que para el caso de catálisis heterogéneas también existan.

Hay casos como el de reacciones con oxígeno y otro reactivo usando platino como catalizador en que los compuestos oxidados de platino que se forman, no constituyen un compuesto intermedio definido, pues no forman una fase distinta en la reacción, debido a que no se separan de la superficie catalítica durante el proceso. Pero el compuesto intermedio sí existe.

Esto es palpable en la reacción de hidrógeno con oxígeno usando cobre como catalizador a 200°C. Mediante el estudio de la velocidad de reacción de la oxidación del cobre a óxido cuproso y la reducción de este último por el hidrógeno, se obtiene fuerte evidencia de que la reacción catalítica se lleva a cabo de acuerdo con:



o sea, que el cobre es inicialmente oxidado a óxido cuproso y este último se reduce con hidrógeno resultando consecuentemente la formación de agua.

Entonces la combinación directa de oxígeno e hidrógeno para dar agua, que necesita una energía de activación grande, se lleva a cabo, por la influencia del catalizador en dos procesos de menor requerimiento energético.

Claro que la diferencia entre las reacciones catalíticas en las que hay formación de compuestos intermedios y las que no, no es de tipo sí no de grado; tan reacción catalítica es una, como la otra.

Otra función probable de las superficies catalíticas es la de adsorber la energía sobrante para la estabilidad del producto al chocar los reactivos y dicha superficie simultáneamente.

Es un hecho probado que al formarse las moléculas de un elemento a partir de sus átomos, por ejemplo Cl_2 de Cl^\cdot es necesario que parte de la energía que originalmente existe en los átomos sea robada por otro cuerpo, que puede ser la superficie del recipiente u otras moléculas de cloro que estén capacitadas para absorber un poco de energía sin que por esto se separen sus átomos; esto se lleva a cabo cuando los tres cuerpos chocan simultáneamente.

CRITERIO GENERAL SOBRE VENENOS Y RETARDADORES:

En muchos casos uno de los productos formados en una reacción catalítica retarda y llega a inhibir la reacción que lo produjo. También a veces un reactivo, especialmente si es absorbido con mayor fuerza que el otro en los centros reactivos del catalizador tiene efecto inhibitor de la reacción. Todavía en otros casos pequeñas cantidades de sustancias extrañas a la reacción producen el mismo efecto sobre el proceso.

Estas sustancias con conocidas con el nombre de retardadores o venenos.

Mientras que un veneno es aquella sustancia que inhibe totalmente la reacción catalítica, como en el caso del arsénico, un retardador sólo baja la velocidad de reacción, pero no la inhibe totalmente.

Cuando un catalizador envenenado se trata con sustancias que remueven el veneno, queda apto para catalizar la reacción en la mayoría de los casos.

El hecho de que un veneno inhibe una reacción pero deja apto el catalizador para otra, es a veces muy útil; tal es el caso de la reacción de oxidación de alcohol etílico a acetaldehído, el producto se descompone por efecto del catalizador a metano y monóxido de carbono cuando el alcohol usado está totalmente seco, pero, si en el alcohol hay presencia de un poco de agua, ésta inhibe la reacción de descomposición del producto aumentando en consecuencia el rendimiento del proceso.

CRITERIO GENERAL SOBRE PROMOTORES O ACTIVIDADES.

La actividad catalítica de dos catalizadores mezclados, es en ciertos casos mayor que la de cualquiera de los dos si actúan independientemente y en casos extremos, pequeñas cantidades de una sustancia que no es capaz de ejercer acción catalítica en una reacción, o que la ejerce en ínfimo grado, es capaz de aumentar enormemente la actividad catalítica de otro catalizador si se mezcla con él.

Estas sustancias son los llamados aceleradores, promotores o activadores.

Como ejemplos de estos casos citamos: la reacción de oxidación del

amoníaco usando hierro como catalizador, la cual aumenta grandemente de rendimiento, si se usa un poco de bismuto como activador.

La reacción del oxígeno con hidrógeno para dar agua, usando torio como catalizador, alcanza su óptimo de actividad si se añade 1% de cerio como promotor.

Mezclas catalíticas típicas son por ejemplo: la llamada "hapcolite" que está constituida por tres partes de bióxido de manganeso y dos de óxido cúprico, hace posible la oxidación de monóxido de carbono a la temperatura ambiente.

La mezcla de óxidos de zinc y óxidos cromo es muy superior en efectividad, en la hidrogenación de monóxido de carbono para dar alcohol metílico, que si se usan solos.

Se ha tratado de explicar la acción de los aceleradores suponiendo que provocan un cambio en los espacios intermoleculares del catalizador, con lo cual traen una variación en la actividad de los centros de reacción, o bien que consiguen un aumento en la capacidad de absorción de éstos; también, como los centros activos existen en puntos de discontinuidad de la superficie catalítica, es fácil suponer que los activadores actúan provocando una discontinuidad mayor de dicha superficie, creando en esta forma nuevos centros reactivos.

Pero estas explicaciones no son completamente satisfactorias, empero, sea cual fuere la forma de actuar de los aceleradores; así como los catalizadores actúan de manera distinta, es probable que los promotores también lo hagan.

CRITERIO GENERAL SOBRE SOPORTES CATALITICOS.

Los soportes catalíticos son sustancias inertes, generalmente porosas, en las cuales se fija el catalizador con el fin de que éste sea uniformemente distribuido y dividido para conseguir con esto mayor superficie de contacto entre los reactivos y la sustancia catalítica.

Aunque el uso de soportes catalíticos beneficia el rendimiento del proceso, hay que distinguirlo perfectamente de los promotores, pues un soporte no aumenta la actividad catalítica, mientras que un activador sí; el soporte lo único que hace es distribuir el catalizador homogéneamente aumentando así la superficie de contacto del catalizador con los reac-

tivos, y da mayor oportunidad de choque molecular entre la superficie catalítica y las moléculas reaccionantes, al repartir el catalizador uniformemente en toda la cámara de reacción.

CRITERIO GENERAL SOBRE HIDROGENACION CATALITICA.

Aunque los procesos de hidrogenación catalítica han sido ampliamente estudiados, todavía no se tiene una explicación precisa y perfectamente probada, de cuál es el mecanismo exacto de estos procesos.

Existen varias hipótesis sobre estos mecanismos, las cuales tienen base experimental buena, pero no explican suficientemente las reacciones catalíticas de hidrogenación.

Una hipótesis sostiene que la actividad del hidrógeno en la reacción se debe a que éste al disolverse en el catalizador queda en estado atómico activo. Esta hipótesis la sostiene el hecho de que el hidrógeno disuelto en metales es activo hidrogenante, mientras que el hidrógeno naciente no lo es en la misma medida. Y el hecho de que los gases absorbidos se encuentran disociados ha sido probado por varios autores como Paneth, Ganger y Wolfenden.

Pero esto no excluye por sí solo, la posibilidad de otros mecanismos.

La existencia de hidruros bien definidos de alto poder hidrogenante nos hace pensar en la existencia de compuestos intermedios, en otros procesos, formados por hidrógeno y la sustancia catalizadora.

La influencia del oxígeno en las reacciones de hidrogenación implica la posibilidad de otra clase de compuestos intermedios, hidruros oximetálicos. Finalmente algunos autores aseguran que la actividad catalítica en estos procesos se debe a una deformación de las moléculas de los reactivos, que facilita la reacción provocada por el catalizador, pero esto no se puede probar por experimentación directa.

Hay que distinguir dos clases de metales que adsorben o absorben hidrógeno; los unos forman compuestos bien definidos con el hidrógeno. Por ejemplo las tierras raras, paladio, titanio, talio, vanadio y tántalo, y los otros disuelven el hidrógeno sin formar compuestos definidos con él, como el hierro, níquel, cobalto y cobre.

La cantidad de hidrógeno adsorbido o absorbido, varía con el me-

tal en cuestión y con las condiciones en las cuales se lleva a cabo la adsorción sin que se puedan dar reglas generales.

El paladio absorbe hidrógeno hasta mil veces su volumen, teniendo un límite en el cual el paladio queda en la proporción en que estaría el compuesto Pd_2H con respecto al hidrógeno. Sin embargo, a presión elevada el límite pasa a la proporción correspondiente, a PdH .

En el caso del paladio la solubilidad decrece al aumentar la temperatura, sin embargo, tratándose del níquel es a la inversa: la solubilidad crece rápidamente con la temperatura y es enorme al acercarse ésta al punto de fusión del metal.

El aumento de la solubilidad en el cobalto al subir la temperatura es mucho más notable que en el níquel, aunque la solubilidad es menor.

Parece ser que en general cuando se está cerca del punto de fusión de un metal, la solubilidad del hidrógeno en él, aumenta enormemente.

Para el caso particular del platino, el hidrógeno se disuelve parte como hidrógeno molecular y parte como hidrógeno atómico.

Las experiencias de Waldshmidt y Zeitz sobre la influencia del oxígeno sobre la hidrogenación catalítica, demuestran que agitando negro de platino libre de oxígeno con hidrógeno, durante algunas horas, se provoca la inactividad de éste como catalizador de hidrogenación, pero si luego se trata el catalizador inactivo con oxígeno, éste queda capacitado nuevamente para actuar, como catalizador de hidrogenación.

También Willstatter considera la posibilidad de que se forme durante el proceso de hidrogenación, un peróxido de platino PtO_2 , capaz de formar a su vez un hidruro H_2PtO_2 , el cual actuaría de intermediario en la reacción de hidrogenación.

A estos resultados Bonhoeffer les da otra interpretación: parte del hidrógeno reacciona consigo para dar hidrógeno molecular y parte reacciona con la sustancia por hidrogenar. Ahora bien, lo que sucede es que el oxígeno envenena la reacción $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ y da mayor libertad a la reacción de hidrogenación.

En la forma que fuere, aunque la influencia del oxígeno en las reacciones de hidrogenación catalítica, ha sido demostrada para muchos casos, no se puede tomar como general, pues hay experiencias cuyos resultados contradicen esta influencia.

Skita demostró que usando platino coloidal no es necesaria la presencia de oxígeno para llevar a cabo las reacciones catalíticas. Este experimentador usó un hidrosol preparado por el que no pierde la más mínima actividad al agitarlo con hidrógeno por treinta horas.

Sin embargo, Paal demostró que aunque el hidrosol de Skita se encontraba libre de oxígeno, se usó hasta el 4% de oxígeno en su preparación; cabe pues la posibilidad de que el oxígeno haya tenido una influencia decisiva en el hidrosol de Skita.

Además de esta hipótesis cabe hacer la suposición de que estas reacciones se lleven a cabo con formación de compuestos intermedios del catalizador con la sustancia por hidrogenar.

Ahora bien; tomando en cuenta el hecho de que en la superficie catalítica hay centros reactivos que actúan en muy distintas formas, es de suponer que para ciertos procesos, un cierto mecanismo de los antes expuestos, sea el que los lleve a efecto, y para otros, sea uno diferente. Por último, un proceso puede ser llevado a cabo mediante diferentes mecanismos en una misma superficie catalítica, los cuales aunque en la distinta forma, llevan la reacción finalmente a un mismo resultado.

Los catalizadores usados para la hidrogenación catalítica son de gran variabilidad, sin embargo todas estas reacciones son catalíticas heterogéneas.

A continuación mencionaremos algunos de estos catalizadores.

En la hidrogenación de alcoholes, se usa níquel Raney cubierto con metales del grupo del platino.

En la hidrogenación de etileno, se usa níquel y cobalto coloidal, mezclas de zinc y cadmio, mezclas de níquel y óxidos de aluminio, níquel y sílice, también cobre metálico, calcio, cobre envenenado con monóxido de carbono, ácido silícico, mezclas de níquel, óxido de níquel y óxido de torio, además alambre de platino, negro de platino, carbón activado y níquel, etc.

Para convertir el propil etileno en pentano, se usa formiato de níquel.

Los hidrocarburos no saturados se hidrogenan satisfactoriamente con negro de platino, mezcla de platino, paladio y rodio, de níquel, cobalto, hierro y cobre, níquel coloidal y negro de platino usados simultáneamente, tetracloruro de paladio y goma arábica, etc.

Para hidrogenar acetileno se usa paladio en un gel de sílice ácido, níquel, cobalto, cobre, paladio o cromo, en níquel Kiesselguhr, Pd con hidrógeno disuelto, polvo de aluminio, cerio y óxido de cerio en asbestos, etc.

Los catalizadores mencionados sólo son un ejemplo, constituyen una pequeña parte de los usados en procesos de hidrogenación catalítica. Además existen sinnúmero de soportes y activadores de muy variada procedencia, pero todos pertenecen a la serie heterogénea.

Las condiciones que afectan los procesos catalíticos de hidrogenación son en general los mismos que influyen en todos los sistemas catalíticos heterogéneos.

La temperatura influye en forma decisiva en la hidrogenación catalítica, generalmente para una determinada hidrogenación existe una temperatura óptima de hidrogenación la cual permite una actividad mayor del catalizador y un rendimiento mayor del proceso.

Si graficamos rendimiento contra temperatura, generalmente obtenemos curvas con máximos y mínimos. Esto se debe a que la temperatura puede influir en el proceso de muy variadas formas: lo puede hacer afectando la reacción en sí, según el principio de L'Echatelier también puede afectar la adsorción de los reactivos en la superficie catalítica. La activación de los compuestos intermedios, puede además influir en la actividad propia del catalizador.

La presión tiene también gran influencia en las hidrogenaciones catalíticas, pero aunque puede afectar las adsorciones, activaciones y demás procesos al igual que la temperatura, su influencia se hace sentir principalmente en el equilibrio de la reacción en sí.

Desde luego el tiempo de contacto o sea el tiempo que los reactivos están en contacto con el catalizador durante el proceso, tiene gran influencia en los resultados siendo el rendimiento directamente proporcional al tiempo de contacto mientras no se llega al equilibrio.

El soporte tiene también influencia en los resultados como es de esperarse; entre mejor soportado esté un catalizador, mayor es su efectividad.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO II

"*Hydrogenation of organic substances*".—Por Carleton Ellis, S. B.
3a. Edición.—Van Nostrand Company Inc.—New York. 1920.

"*Catalytic Chemistry*".—Por Henry William Lobse.—Chemical Publishing Company Inc.—Brooklyn, New York. 1945.

"*Catalysis*".—Por Berkman Morrell Egolffe.—Reinhold Publishing Corporation U. S. A. 1940.

"*Unit Process in organic synthesis*".—Por Groggins Ed. 2a. Edición.—Mc Graw-Hill Book Company Inc.—New York.—London. 1938.

"*Rogers Manual of Industrial Chemistry*".—C. C. Furnas Ed. 6a. Edición.—D. Van Nostrand Company Inc. 1942.

"*Influencia que ejerce gérmenes de cristalización en una prueba catalítica del oro*".—Por Carlos A. González Fernández.—Tesis U. N. A. M. F. Q. B. 1951.

"*Textbook of Physical Chemistry*".—Por Samuel Glasstone D. Sc.; Ph. D. 2a. Edición. D. Van Nostrand Company Inc.—Toronto, New York London. 1946.

CAPITULO III

GENERALIDADES SOBRE HIDROGENACION CATALITICA DE MONOXIDO DE CARBONO

La hidrogenación catalítica de monóxido de carbono conduce a la formación de una enorme variedad de compuestos orgánicos, debido a que el monóxido de carbono en medio reductor y bajo el influjo de los mismos catalizadores usados para su hidrogenación, se condensa extensivamente llegando a la formación de alcoholes, cetonas y ácidos hasta de setenta carbonos.

Teóricamente el número de síntesis posible es en consecuencia ilimitado.

Las reacciones básicas entre monóxido de carbono e hidrógeno fueron estudiadas por Sabatier y Senderens y otros investigadores; los resultados que obtuvieron son por demás interesantes; si se hace reaccionar un mol de monóxido de carbono y tres de hidrógeno a la presión atmosférica y a 200 — 250°C se obtiene metano y agua. La hidrogenación se lleva al máximo; esta situación cambia notablemente con determinados catalizadores y en condiciones especiales de temperatura, velocidad de paso de los reactivos, tiempo de contacto, etc.

Se procurará en este estudio detener la hidrogenación en metanol y evitar la formación de compuestos diferentes de éste, usando condiciones especiales, presión, temperatura, tiempo de contacto, proporción de los reactivos, velocidad de paso de los reactivos, soporte catalítico y catalizador.

Morgan formula una hipótesis acerca del mecanismo de reacción en la obtención de metanol por hidrogenación de monóxido de carbono:

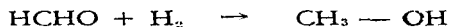
Primero se forma un complejo de monóxido de carbono y catalizador.



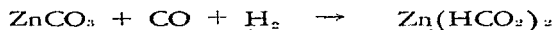
En seguida el complejo se descompone y da el carbonato y aldehído fórmico.



El aldehído es reducido a alcohol



El catalizador no se regenera ya a su forma primitiva sino que sigue actuando en forma de carbonato el cual si se regenera.

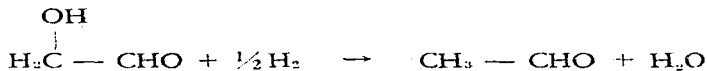


Los alcoholes superiores se forman por aldolización e hidrogenación sucesivas en la siguiente forma.

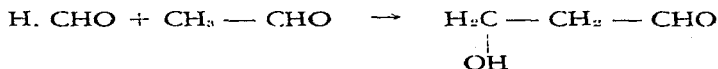
Dos moléculas de aldehído fórmico se aldolizan:



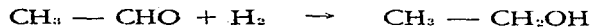
Ahora por acción del hidrógeno pierde el grupo alcohol dando agua y aldehído acético.



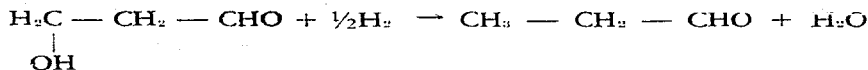
Este aldehído acético puede reaccionar con aldehído fórmico dando el aldol de tres carbonos.



o bien reducirse a etanol:

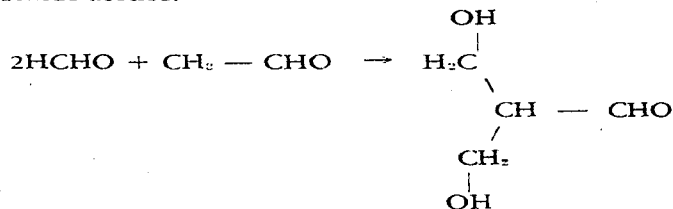


En el primer caso si resulta el aldol, éste puede reducirse en parte y dar aldehído propiónico y agua.



Dicho aldehído propiónico puede condensarse con más aldehído fórmico o reducirse a propanol, y en esta forma seguir una serie grande de compuestos.

Además puede ser que dos moléculas de formaldehído se condensen con una de aldehído acético.



Resultando aldoles de cadenas ramificadas que pueden seguir reaccionando en la misma forma vista anteriormente; otra serie de compuestos distintos a los obtenidos en la primera.

Esta hipótesis explica en parte la gran variabilidad de los productos encontrados, pero no se puede considerar como definitiva, pues supone la existencia durante el proceso, de aldehídos, hidroxialdehídos y glicoles, que no han podido aislarse, ni ha sido posible determinar su presencia en forma satisfactoria.

De existir éstos, lo más probable es que pasen rápidamente a una forma final de las mencionadas, o bien que los glicoles se transformen inmediatamente en olefinas, las cuales son fácilmente hidrogenadas a hidrocarburos saturados.

Como es de esperarse, tanto las condiciones de reacción como el tipo de catalizador empleado, varían en forma definitiva los resultados de estas hidrogenaciones, tanto en su rendimiento como en la calidad.

Fischer y Tropsh usando catalizadores a base de cobalto y óxidos

de cobalto, obtienen hidrocarburos de alto peso molecular por hidrogenación catalítica del monóxido de carbono a la presión ordinaria.

En el proceso se forman además etano, propano, butano y pentano, así como productos que destilan en las condiciones en que lo hacen las gasolinas y consisten en hidrocarburos parafínicos con algunas olefinas

También se forman fracciones de alto peso molecular similares a queroseno y los productos oleosos.

Por último llegan a formarse algunas parafinas de punto de fusión por arriba de los 100°C.

En estos procesos se forman también algunos productos oxidados como alcoholes, aldehidos y cetonas.

Los catalizadores más usados en la síntesis de gasolinas, están constituidos por mezclas de fierro, níquel, cobre o cobalto y algunos de sus óxidos.

De éstos, el cobalto parece ser el más activo, pero los óxidos de cromo, zinc y tierras raras, así como los de aluminio, magnesio y manganeso son bastante efectivos.

Parece ser que la presencia de bases fuertes favorece la formación de parafinas sólidas y en general de compuestos de peso molecular más o menos elevados.

La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción tiene desde luego influencia decisiva en la actividad catalítica y por tanto en la velocidad de reacción. También tiene efecto en el equilibrio de la reacción y en consecuencia en el rendimiento del proceso, pero además influye en forma definitiva en la calidad de los productos obtenidos. En general abajo de 200°C la velocidad de reacción es nula, y 200 — 300°C, las reacciones se efectúan bien, y arriba de 300°C la formación de metano prepondera.

No hay que olvidar que estos datos de temperatura son ciertos para presiones bajas y en los procesos en que se trata de obtener productos de alto peso molecular.

En los procesos para la obtención de metanol se usan altas presiones y temperaturas que fluctúan entre 300 y 400°C, pues la formación de metanol a la presión ordinaria es casi nula.

En estos procesos así como en la mayoría de los sistemas en que los reactivos y los productos son gases, la presión se usa para correr el

equilibrio de la reacción; en un sentido o en otro, de acuerdo con el principio de Le'Chatelier. El catalizador sirve sólo para llegar rápidamente a este equilibrio, pero en algunos casos el catalizador muestra ciertas selectividad, en el caso de los catalizadores usados en la síntesis del metanol, la cantidad de metano formada es muy baja, pero si se usan catalizadores del tipo del níquel se forman cantidades apreciables de metano, sobre todo si se trabaja a baja presión.

Aunque la capacidad para correr o variar el equilibrio de una reacción, por medio de la presión, es grande, Ellis dice en su obra sobre hidrogenación de sustancias orgánicas, que, como la reacción de formación del metanol está bajo el gobierno del principio de Le Chatelier, si se encontrara un catalizador que funcionara a temperaturas bajas, se podría obtener con rendimientos satisfactorios metanol, usado bajas presiones, pero como este catalizador no se descubre todavía, el efecto que a temperatura alta, necesaria para la actividad del catalizador, produce en el equilibrio de la reacción, se tiene que contrarrestar con el uso de presiones altas.

Hay que tener en cuenta que si bien se conocen catalizadores de hidrogenación muy activos. éstos catalizan también las reacciones de copulación que traen como consecuencia la formación de compuestos de pesos molecular elevado, o por lo menos de dos a cinco carbonos en su estructura y carecen de la selectividad necesaria para usarlos en la síntesis de metanol.

Sin embargo hay otros factores que considerar y que tienen influencia decisiva en estos procesos. tales como la proporción de los reactivos y la velocidad con que éstos pasan por la cama catalítica.

Dreyfus en la descripción de un método de obtención de metanol hace notar que si los gases pasan por el catalizador a baja velocidad, hay formación de alcoholes superiores.

También Ellis reporta que la velocidad con que los gases pasan por el catalizador es capaz de desviar la reacción en un sentido o en otro.

Además se deberá considerar que un tiempo de contacto apropiado y la calidad del soporte puede también influir en la calidad de los productos obtenidos.

La presión actúa en varias formas durante las hidrogenaciones catalíticas y en particular en la obtención de metanol.

Puede hacerlo provocando un aumento en la velocidad de reacción, pues aumenta la concentración de los reactivos. Además modifica el equilibrio de la reacción, según el principio de Le'Chatelier.

También modifica el camino de la reacción evitando la formación de productos secundarios, los cuales se forman a velocidades bajas. Asimismo facilita el calentamiento de los gases reactivos.

Es pues, factible que usando presiones altas, tiempos cortos de contacto y velocidades altas de los gases, la obtención de metanol usando catalizadores del tipo del níquel. Inclusive Storch menciona haber obtenido metanol con rendimiento práctico en un proceso en que usa mezclas de paladio y óxido crómico y paladio y óxido de zinc u óxido de cerio. En general mezclas de paladio y un óxido metálico no reducible en las condiciones de reacción.

Woodruff menciona el uso para obtener metanol de un catalizador hecho con sales de níquel reducidas con hidrógeno.

También en la patente británica Badisch Pat. No 20488 de 1913, cita catalizadores a base de óxidos de osmio e hidróxido de sodio, así como cerio, molibdeno y osmio.

La composición típica de los gases en los procesos sintéticos de obtención de metanol, es 80% de hidrógeno y 20% de monóxido de carbono en volumen; sin embargo Dreyfus dice que este exceso de hidrógeno no es necesario y que las proporciones de estos gases existentes en el gas de agua son favorables a la reacción. Inclusive cita procesos en que se usan cantidades equimoleculares de los reactivos, temperaturas de 200° — 250°C y presiones entre 50 y 200 atmósferas.

De todos los datos anteriores podemos deducir que las variables importantes en el proceso, objeto del presente estudio, son: la presión, la cual deberá poder variarse desde la presión atmosférica hasta 200 ó 250 atmósferas; la temperatura que podrá ser variada entre 20 y 400°C; la velocidad de paso de los gases, también entre límites bastante amplios y el tiempo de contacto, y por último la proporción de la mezcla de reactivos.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO III

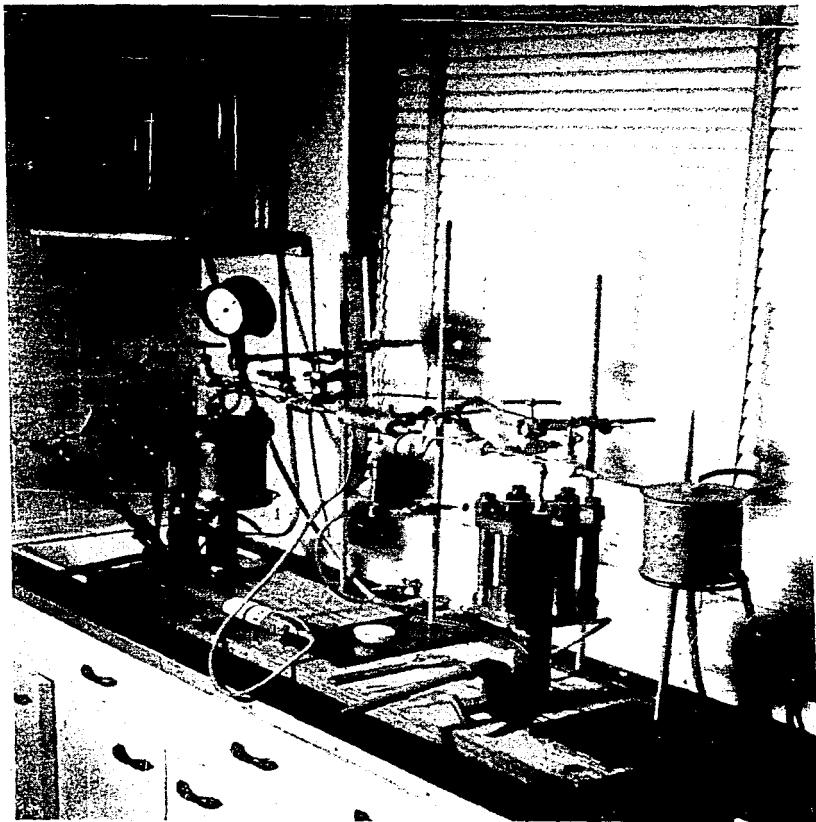
"Rogers Manual of Industrial Chemistry".—C. C. Furnas Ed. 6a. Edición. D. Van Nostrand Company Inc. 1942.

"Unit Processes in organic synthesis". Groggins Ed. 2a. Edición Mc. Graw Hill Book Company Inc. New York.—Londo. 1938.

"Catalysis".—Por Berkman Morrel Egolfe.—Reinhold Publishing Corporation. U. S. A. 1940.

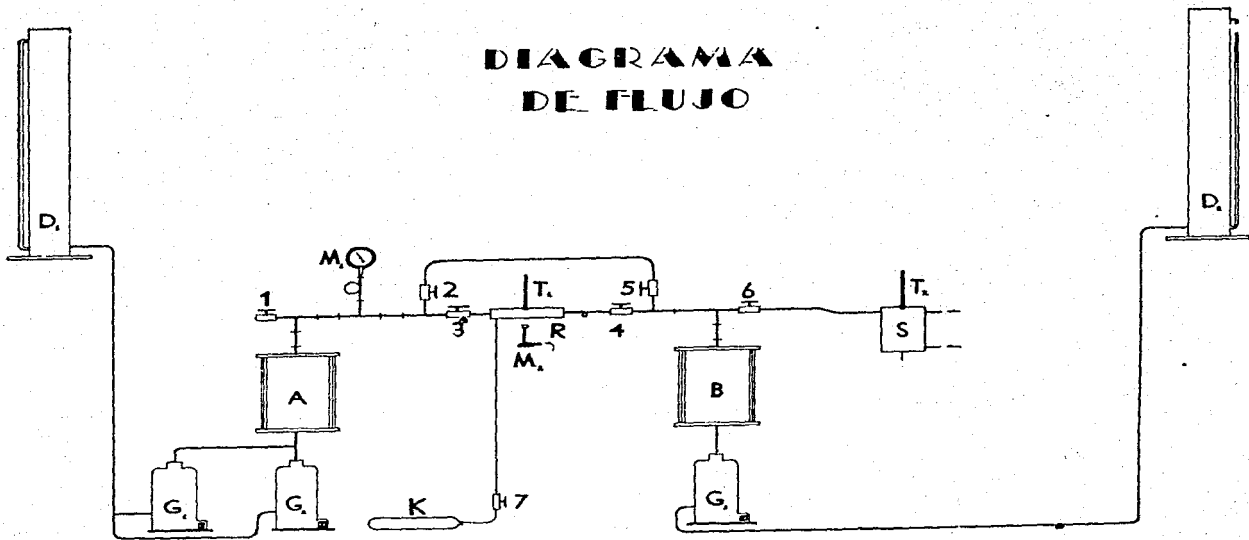
Catalytical Chemistry".—Por H. W. Lohse.—Chemical Publishing Company Inc.—Brooklyn, New York.

Textbook of Physical Chemistry".—Por Samuel Glasstone D. Sc.; Ph. D. 2a. Edición.—D. Van Nostrand Company Inc.—Toronto, New York, London, 1946.



EQUIPO EXPERIMENTAL

DIAGRAMA DE FLUJO



LAMINA NO 1

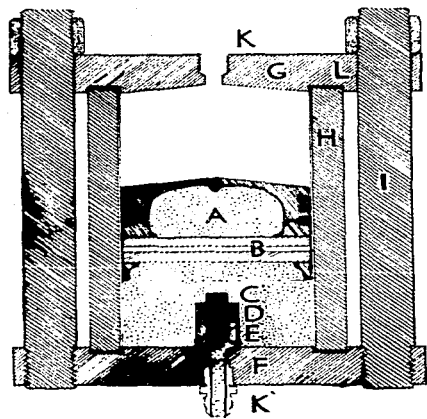


FIGURA 1

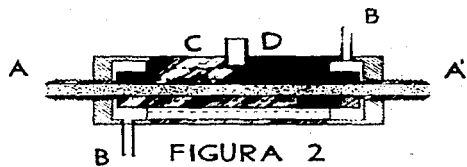


FIGURA 2

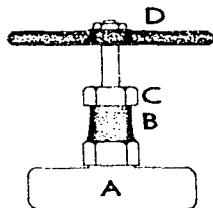
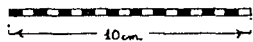


FIGURA 5



FIGURA 3

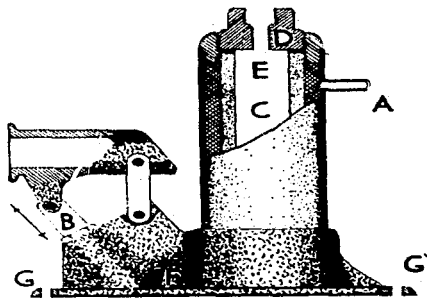


FIGURA 4

LAMINA Nº 2

FIG 1

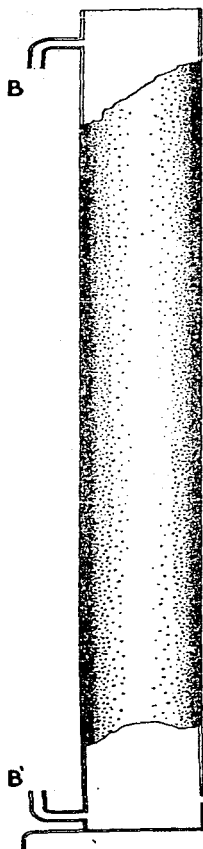


FIG 2

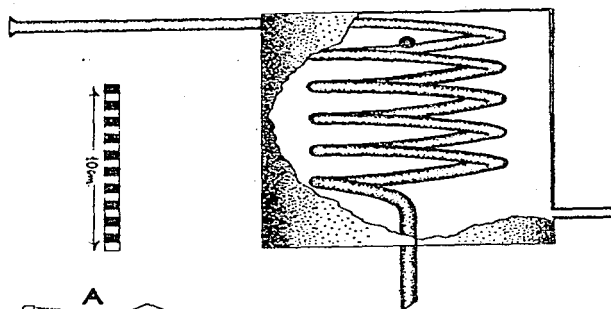


FIG 3

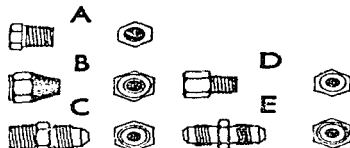
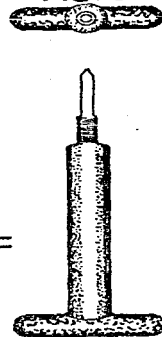


FIG 4
FIG 5



FIG 7

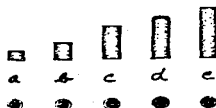
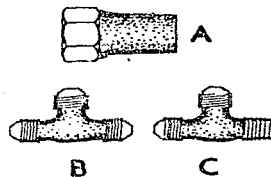


FIG 6



CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

De todos los trabajos de laboratorio realizados en este estudio, es sin duda el más complicado, el diseño y construcción del equipo experimental. En las láminas II y III están las partes esenciales que constituyen el equipo; algunas de éstas son de fábrica, otras hechas en casa, y de las primeras unas están modificadas para desempeñar un trabajo especial, y otras no.

DESCRIPCION DEL EQUIPO

En las láminas II y III están representadas todas las partes con las que se fabricó el equipo. En la figura 1 de la Lám. II está representado un cilindro compresor de los cuales se usan dos. Este está acondicionado en casa en su totalidad y consta de un cilindro (H) de paredes de 1;269 cm. de grueso, cuyo diámetro interior es de 8.1 cm., el cual ajusta para colocar en su interior una camisa de motor Ford standard de paredes de 0.158 cm. de grueso.

En su interior se coloca un pistón (A), también de motor Ford standard con perno, dos anillos de compresión, y en la ranura donde se instala el anillo de lubricación, se coloca otro anillo de compresión y dos anillos delgados; éstos últimos, para que el anillo de compresión no se juegue en la ranura, pues ésta es más ancha que aquellos que llevan los anillos de compresión.

Este cilindro lleva dos tapas (F y G) de acero, de 2.2 cm. de grueso, las cuales son circulares y tienen un diámetro total de 17.3 cm; tienen en su interior una ranura en la cual encaja el cilindro. La tapa

(G) está torneada por su cara interior de manera que embone con el cono del pistón; tiene una perforación de 0.635 cm. de diámetro en el centro y seis perforaciones de 2.21 cm. que permiten el paso de seis birlos de acero, por fuera y alrededor de la ranura para el cilindro, alejados 0.6 cm. de dicha ranura, además por su cara exterior y en el centro, tiene rosca y asiento para colocar una conexión como la representada en la figura 4, letra E, Lám. III.

La tapa (F) es idéntica a la (G) excepción hecha de las perforaciones de los birlos las cuales tienen rosca interior para sostenerlos y de que en su cara interior tiene una ranura circular de 0.318 cm. de grueso, donde ya colocada la válvula (C), además del asiento cónico para dicha válvula en la perforación central.

La válvula (C) consta de una pieza de bronce (D), la cual se corre por el cilindro (E) y se mantiene abierta por medio de un resorte de acero; cuando el pistón baja, su perno (B) hace presión sobre la válvula, cerrándola.

Los birlos que mantienen cerrada la unidad son de 2.25 cm. con rosca standard por un lado, y especial por el otro.

Se fijan en la tapa (F) y por medio de tuercas se aprieta el cilindro entre las dos tapas; se usan dos juntas de lámina de plomo de 0.318 de grueso, para cerrar la unidad, colocadas en las ranuras de las tapas.

Las figuras 2 y 3, Lám. II nos muestran el reactor, el cual fué hecho totalmente de bronce y consta de tres partes principales: un cilindro de bronce sólido que tiene en el centro una perforación de 0.635 cm. de diámetro (A-A Fig. 2 y C. Fig. 3). Aquí es donde se coloca el catalizador; los extremos tienen rosca y asiento cónico para conectar el tubo de cobre de 0.635 cm. de diámetro. Rodeando esta perforación, tiene siete perforaciones de 0.635 cm. de diámetro, por las que se hace circular CO_2 ; tiene luego dos tapas (C. Fig. 2) también de bronce, las cuales se colocan aprovechando un tramo de la rosca central. Estas tapas tienen sendas perforaciones en las que se colocan unos tubitos de cobre remachados (B y B') que sirven para la entrada (B) y salida (B') del aire de enfriamiento, el cual pasa del B al B', a través de las siete perforaciones del cilindro central.

Además tiene el cilindro una perforación (D. Fig. 2 y A. Fig. 3), de 1.27 cm. de diámetro, donde se coloca un tubito de lámina de cobre y en este espacio un termómetro sumergido en mercurio para controlar la temperatura.

La figura 4 nos muestra uno de los tres gatos hidráulicos que se usaron para inyectar aceite a los compresores. Son Modelos RHJ-1 de la Rayfield Industries Inc. de Mass. U. S. A., de tonelada y media, y se modificaron eliminando el pistón elevador y la tuerca que lo mantiene en posición, y aprovechando la rosca de dicha tuerca, se colocó una reducción (D) con asiento y rosca para colocar una conexión como la E. (Fig. 4 Lám. III). Además, en lugar del tapón para llenar el depósito (C) de aceite del gato, se colocó un tubo (A) que permite la entrada continua de aceite a la bomba (B) del gato. Se perforó la base del gato (G y G') para fijar éste a un tablón de madera, tornillos chilillos de 3.8 cm. de largo, en cuatro lugares.

En F se atornilla la válvula de espreea representada en la figura 3, Lám. III. Esta válvula se modificó soldándole una cruz de tubo de fierro para poder cerrarla o abrirla a mano en dos de los gastos.

La figura 5 nos muestra una válvula de la Walworth, para alta presión, Modelo C-5270 que se usaron en la construcción del equipo. A es el cuerpo de la válvula; B el estopero; C la tuerca del estopero y D la manivela de la espreea, las bocas de las válvula son hembras de rosca cónica de 1.27 cm.

La figura 1 de la Lám. III nos muestra uno de los dos depósitos de aceite usados; son de lámina, de 0.158 cm. de grueso, cilíndricos y tienen unas conexiones (B y B') para tubo nivel, de tubo de cobre de 0.635 cm.; una salida (A) para el aceite. Estos depósitos son de 49 cm. de altura y 4.9 cm. de diámetro.

La figura 2, Lám. III nos muestra un serpentín de tubo de cobre, de 0.635, con camisa de enfriamiento y una perforación en la parte superior de la camisa para colocar un termómetro. Este serpentín sirve para regular la temperatura de los gases a la salida del aparato.

La figura 4 Lám. III, nos muestra las conexiones y reducciones usadas; la A es una reducción de rosca hembra cónica, de 0.79 cm. de diá-

metro, a cónica macho de 1.27 cm. de diámetro. La B es el capuchón que que retiene la campana del tubo de cobre contra el asiento de las conexiones. La C es una conexión para 0.635 con asiento cónico y rosca, para capuchón por un lado y rosca cónica macho de 1.27 cm. por el otro. La D es una reducción de asiento cónico interior, a rosca macho de 0.79 cm. de diámetro. Y la E es una conexión de asiento y rosca por los dos lados.

La figura 5 Lám. III nos muestra los tres tipos de conexiones de tubo de cobre usados. La conexión A es la de la salida del reactor y tiene una espiral para darle cierta flexibilidad. La B se usó para todo el aparato excepto la conexión al manómetro, para lo cual se usó la C.

La figura 6 nos muestra en A una reducción con asiento cónico y rosca hembra para la conexión E, a rosca cónica hembra de 1.59 cm. usada para conectar el manómetro, y en B y C los dos tipos de conexiones en "T" usados. La B con rosca y cono por las tres bocas, y la C con dos bocas de asiento y cono, y una con rosca cónica macho de 1.59 cm.

La figura 7 nos muestra cuatro tubitos de cobre de 0.635 cm. de diámetro, usados para variar el largo de la cama catalítica. Del tipo D se usan dos; tienen un alambrito de cobre atravesado en un extremo y están llenos de lana de vidrio; se usan como taponés en el reactor y dejan un espacio de 10 cm. de largo libre en el interior del reactor.

Los otros tipos son el A de 0.5 cm. de largo, del que sólo se usa uno; el B de 1.0 cm. de largo existiendo dos; el C de 2.0 cm. de largo, dos también; y el E de 3.0 cm. de largo del que hay dos. Estos tubitos se usan para disminuir el largo de la cama catalítica y con la combinación de ellos se puede variar el largo de la cama de 10 cm. a 0.5 cm., de 0.5 en 0.5 cm.

La lámina I nos muestra el diagrama de flujo de todo el aparato. El depósito de aceite (D) está conectado a los gatos C₁ y G₁ por medio de tubo de goma de 0.635 cm. de luz, y una "T" de vidrio de 0.635 cm. El gato G₁ tiene en su parte superior una conexión tipo E (Fig. 4 Lám. III) por medio de un tubo de cobre de 0.635 cm., la cual conecta a la parte superior del gato G₂, que está equipado con válvula de descompresión modificada, para manejarse a mano. Dicha "T" conecta también a la tapa inferior del compresor A (Fig. I Lám. II), el cual

en su parte superior tiene una conexión del tipo E (Fig. 4 Lám. III) y conecta a una "T" tipo C. (Fig. 6 Lám. III) por medio de dicha conexión y un tubo de cobre, tipo B (Fig. 5 Lám. III). Esta "T" conecta a la válvula 1 por medio de su boca de rosca y una reducción tipo E. (Fig. 4 Lám. III) y conecta también a otra "T" tipo B (Fig. 6 Lám. III) por medio de un tramo de tubo de cobre tipo E (Fig. 5 Lám. III). Esta "T" conecta a un manómetro (M_1) de 700 Kg. marca Ashcroft, por medio de la conexión C (Fig. 5 Lám. III) y a una "T" tipo C. (Fig. 6 Lám. III) por medio de otro tramo igual al anterior. Esta última "T" conecta a la válvula 3 por medio de una reducción tipo A. (Fig. 4 Lám. III) y a la válvula 2 por medio de dos reducciones, la tipo A y la D (Fig. 4 Lám. III). La válvula 3 conecta a la boca de entrada del reactor (R), por medio de una conexión tipo C (Fig. 4 Lám. III) y de un tramo tipo B (Fig. 5 Lám. III). La salida del reactor conecta a la válvula 4 por medio de un tubo tipo A (Fig. 5 Lám. III) y de una conexión tipo C (Fig. 4 Lám. III). La válvula 4 conecta a una "T" tipo C (Fig. 6 Lám. III) y la dicha T a la válvula 5 conecta a la 2 por medio de conexiones tipo C. (Fig. 4 Lám. III) y un tubo largo de cobre de 0.635 cm.

También conecta a una "T" tipo C (Fig. 6 Lám. III) por medio de un tramo de tubo de cobre tipo B (Fig. 5 Lám. III). Esta última "T" conecta a la válvula 6 por medio de una reducción tipo A (Fig. 4 Lám. III), por su boca cónica, y la tapa superior del compresor B por medio de un tramo tipo B (Fig. 5 Lám. III). El compresor está montado y conectado sobre el gato (G_2) por medio de una conexión tipo E. (Fig. 4 Lám. III). El gato G_2 tiene la válvula de descompresión modificada para cerrarse a mano (Fig. 3 Lám. III) y está conectado por su entrada de aceite con el depósito D_2 por medio de un tubo de goma igual al usado en D_1 .

La válvula 6 está conectada al serpentín enfriado (S).

El termómetro T va colocado en el pozo caliente del reactor y está graduado de -10°C a 410°C ; el termómetro T_2 es de -20°C a 110°C y se coloca en el interior del serpentín.

El mechero M_2 es de tipo Bunsen y se usa para calentar el reactor.

El reactor se enfría por medio de corriente de CO_2 , la cual proviene del depósito K y se regula por medio de la válvula 7.

Este depósito es un extinguidor de CO_2 marca "Tirex", lleno a 400 lbs. de presión, y está conectado al sistema de enfriamiento del reactor por medio de un tubo de goma de 3 mm. de luz.

OPERACION DEL APARATO

Primero se coloca el reactor con catalizador en posición, y se abren las válvulas 3, 4 y 6. Se conecta un tambor con hidrógeno a la válvula 1, y se cierran las válvulas 2 y 5. Se elimina el aire de los conductos entre las válvulas 3 y 4 del reactor, con corriente de hidrógeno a la presión ordinaria. Ahora se cierran las válvulas 3 y 4 y se desconecta el tanque de hidrógeno.

Se cierran las válvulas de los tres gatos y se bombea aceite a los compresores, hasta que los pistones llegan a topar con las tapas superiores de éstos.

Ahora se conecta un tambor que contiene monóxido de carbono a la válvula 1; se abren las válvulas 2 y 5 y se elimina el aire de los conductos con corriente de CO a baja presión, y se abre las válvulas de los gatos G_2 y G_3 (la válvula del gato G_1 siempre está cerrada). Ahora se abre poco a poco la válvula 1 y se deja pasar el gas a la parte superior de los compresores A y B.

Las válvulas 3 y 4 impiden el paso del gas por el reactor, para no molestar el catalizador antes de tiempo. Por efecto de la presión del gas, bajan los pistones de los compresores y éstos expelen el aceite hacia los depósitos D_1 y D_2 hasta que los pistones cierran las válvulas del interior de los compresores.

Entonces se cierran las válvulas de los gatos G_2 y G_3 y se sigue dejando entrar gas, hasta que la presión en M_1 llegue a la mitad de la presión parcial que le corresponde al CO, en la operación que ha de efectuarse.

Ahora se desconecta el tambor de monóxido de carbono y en su lugar se conecta el de hidrógeno. Se abre la válvula 1 y se deja pasar gas hasta que la presión en M_1 sube al punto deseado.

Se cierra la válvula 1 y se bombea aceite al interior del compresor B hasta que llegue la presión en M_1 a la presión de operación. Ahora se cierran las válvulas 2 y 5 y se elimina el exceso de gas por la vál-

vula 6. Se bombea aceite con G_3 hasta que el pistón de B tope con la tapa.

Ahora se calienta el reactor con el mechero M_2 hasta alcanzar la temperatura deseada y se hace funcionar un metrónomo a un paso determinado para regular el número de pulsaciones por minuto que ha de darse con los gatos G_1 y G_2 para obtener una velocidad de los gases por los conductos determinada, teniendo en cuenta que cada pulsación inyecta 2.5 cc. de aceite al interior de los compresores; los gatos G_1 y G_2 se trabajarán alternadamente, de modo que el flujo resulte lo más continuo posible.

Se comienzan a trabajar los gatos G_1 y G_2 al tiempo que se abre la válvula de descompresión del gato G_3 para obtener una presión continua; se vigila la temperatura del reactor y se aumenta o disminuye ésta según se requiera, abriendo la válvula 7 o aplicando la flama del mechero M_2 respectivamente.

Cuando el pistón del compresor A llega al tope, se suspende la operación cerrando la válvula del gato G_3 y la válvula 4; inmediatamente después se abre la llave de agua que alimenta el serpentín S y se abre muy poco a poco la válvula 6. El gas saldrá del compresor y pasará por el serpentín S que se procurará mantener entre los 22 y 25° C.

De aquí se toma la muestra que se ha de analizar.

PREPARACION DEL CATALIZADOR

Escogimos como soporte de catalizador a un aluminio silicato sintético que fabrica la casa americana Permutit Co. de 330 West 42d. St. New York 18, N. Y., y que vende bajo el nombre de "Decalco" y es usada en la purificación de agua; es un producto blanco, viene en forma granular y el tamaño de las partículas varía entre 0.1 mm. y 2.0 mm. de diámetro; tiene una capacidad de absorción de 7000 gn./ft³ como $CaCO_3$ y viene en ciclo de sodio.

Existen varios métodos para fijar paladio en un cambiador de iones:

Según Vicente San José, en los trabajos inéditos que realizara en 1952, se parte del claruro de paladio, añadiéndosele la cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico para formar el complejo. H_2PdCl_4 , el cual es muy soluble en agua. En esta forma se pasa por un cambiador

aniónico y posteriormente se le pasa al cambiador saturado, una corriente de hidrógeno hasta que cese la producción de HCl. El cambiador adquiere un color negro y queda listo para usarse.

Este método es bueno, pero necesita cambiadores aniónicos y nosotros vamos a usar un catiónico.

La Patente Alemana No. 299283 Clase 12, Grupo 2, concedida a la Bandische Anilin & Soda fabric, de Ludwigshafe, en 1914, la cual trata de desarrollo de procedimientos catalíticos. En su párrafo número 3 dice así:

"1er. Ejemplo: 100 partes de zeolita sintética de sodio (como la que se encuentra actualmente en el comercio bajo el nombre de "Permutita") en granos, se digieren con una solución clorhídrica caliente o fría de 0.1 hasta 0.5 partes de cloruro de paladio, hasta que la solución se decolore. En seguida se lava, se seca y, si es necesario, se reduce a una temperatura un poco elevada sobre la normal, con hidrógeno. La masa catalítica así obtenida se puede emplear tal como está o después de pulverizarla, v. gr. en hidrogenaciones o deshidrogenaciones de compuestos orgánicos, pudiendo emplear ventajosamente en el primer caso para soluciones, el procedimiento de ponerlo en contacto con una gran superficie (Riesel). En vez de usar la zeolita sintética, también se puede usar la natural."

Según esto, por este proceso se puede fijar paladio en zeolitas cómodamente, pero esto, tal como está en la patente, no nos fué posible realizarlo, probablemente porque en el complejo formado, el paladio forma parte del anión y se necesita un cambiador aniónico como en el caso anterior.

Inicialmente se intentó disolver el cloruro de paladio en agua destilada, pero contra lo que se podía esperar, dada la literatura que existe a este respecto, la cual asegura que el PdCl_2 es soluble en agua fría, no fué posible disolver cantidades apreciables, ni en frío ni en caliente.

Dado que el problema en este caso es solubilizar el paladio de manera que éste quede como catión, o formando parte de un catión complejo, se logró resolver este problema formando $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, el cual al disociarse lo hace en forma de iones cloro y cationes $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^+$.

Para lograr esto, se colocan 2.5135 gr. de PdCl_2 con 300 ml. de

agua destilada en un matraz Erlenmayer de 500 ml., se agregan 10 ml. de NH_4OH Q. P. y se calienta la mezcla suavemente. El cloruro de paladio que tiene un color café oscuro y es muy denso, pasa a $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. PdCl_2 , el cual es insoluble en agua, de color amarillo y poco denso, pero luego da $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ debido al exceso de amoníaco el cual es muy soluble. La solución toma un color amarillo muy tenue. Ahora se calienta suavemente y sin que llegue a ebullición hasta eliminar el exceso de amoníaco. (Reacción neutra al papel indicador).

Debido a que la zeolita industrial tiene un tamaño de partícula muy variado, es necesario para este estudio, seleccionar un tamaño apropiado. Este se escogió de 0.5 a 1.0 mm. de diámetro y mediante tamizado se logra separar las partículas requeridas.

Una vez lograda la solubilización del paladio y la selección de las partículas de cambiador, se procede a fijar el paladio en el cambiador.

Para esto se coloca 50 ml. del cambiador en un embudo de separación de 100 ml., el cual tiene un poco de lana de vidrio en el fondo para evitar que las partículas de cambiador pasen.

Ahora se toma la solución de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, se completa a 500 ml. aproximadamente con agua destilada y se divide en cinco porciones iguales, y se pasan lentamente por el cambiador controlando la rapidez con la llave del embudo.

La primera porción se recibe en un vaso de 150 ml. y se vuelve a pasar recibiéndose ahora en un vaso de 1000 ml. La segunda se pasa también dos veces y al pasar la segunda vez se junta con la primera en el vaso de 1000 ml.

De la misma manera se pasan las porciones restantes y al pasar la última porción, se llega prácticamente a saturar el cambiador.

El objeto por el cual se divide la solución en porciones, es proporcionar solución exenta de cationes diferentes a $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ al cambiador en cada operación, con lo cual se logra una mayor absorción de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ por el cambiador.

En seguida se lava el cambiador dos veces con 100 ml. de agua destilada cada vez, y se junta el agua de los lavados con la solución que pasó por el cambiador. Posteriormente se usará esto para determinar la cantidad de paladio que tiene el cambiador.

Ahora se coloca el embudo con cambiador saturado en la estufa,

y se mantiene durante 2 a 3 horas a 100 — 110°C para sacar el producto.

Una vez seco, se coloca un tapón monohoradado en la boca del embudo y la cola de éste se comunica al exterior del laboratorio con un tubo de hule.

Ahora se hace pasar a través del embudo una corriente de hidrógeno lavado, el cual se produce con lámina de aluminio y solución concentrada de hidróxido de sodio. Estos productos se colocan en un Erlenmayer de 500 ml. y se hace pasar el gas por medio de tubos de goma a través de un matraz lavador de 500 ml.

La reacción en el embudo es fuertemente exotérmica y se debe tener cuidado para que el calor producido no rompa el embudo.

La operación se continúa hasta que cese la producción de amoníaco en el tubo de salida del embudo. (Reacción neutra al papel indicador).

El cambiador se humedece un poco debido a que el hidrógeno entra húmedo y consecuentemente hay que secarlo para lo cual se coloca el embudo durante 1 — 1½ horas a 100°C en la estufa. Una vez seco queda listo.

El cambiador adquiere un color negro debido a que el paladio se reduce al estado de metal.

Ahora se toma la solución de paladio que se apartó en el vaso de 1000 ml. y se pone a calentar suavemente. Se trata con una solución al 10% de KI con lo que precipita el paladio como metal. Se digiere a baño maría una hora, y se filtra por un crisol de gooch preparado con asbestos. El filtrado se vuelve a tratar con solución de KI para asegurarse que la precipitación ha sido completa.

Ahora se lava el precipitado con solución 1:4 de HCl varias veces y después con agua destilada se seca en la estufa, y ya seco se le pasa una corriente de hidrógeno durante una hora, para reducir cualquier cantidad de PdCl₂ que puede haber formado al lavar con solución de CCl₄.

Se seca a 100 — 110°C en la estufa y se pesa.

La diferencia es gramos de Pd.

R E S U L T A D O S

Se usaron 2. 5135 gr. de PdCl₂.

El Pa. del Pd.	es		104
El „ „ PdCl ₂	„		177.7

entonces:			104	—	177.7
			X	—	2.5135

$$X = \frac{104 \times 2.5135}{177.7} = 1.4714 \text{ gr.}$$

Existían inicialmente 1.4714 gr. de Pd en la solución.

Ahora:

Peso Gooch con Pd			17.9828
„ „ solo		—	17.2237
Peso Pd.			0.7591 gr.

Quedan 0.7591 gr. Pd. en la solución, después de la adsorción.

			1.4714 gr. iniciales.
—		—	0.7591 gr. finales.
			<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
			0.7123

Los 50 ml. de cambiador adsorbieron 0.7123 gr. de Pd.

$$0.7123 \div 50 = 0.014246 \text{ gr.}$$

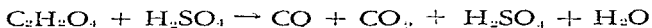
El cambiador contiene 0.014246 gr. de Paladio por cada mililitro.

O B T E N C I O N D E L O S R E A C T I V O S

La obtención de un hidrógeno de pureza aceptable no es problema. La compañía 'Oxígeno de Tampico, S. A.', vende tambores de 20 lts. que contiene 5.664 mt³. de hidrógeno, a las condiciones standard cada una y con una pureza de 99.5%

La obtención de monóxido de carbono y sobre todo el tenerlo a 25 Kgs/cm² de presión, sí presenta algunos problemas, pues no fué posible adquirirlo en casas comerciales.

Para producir el monóxido de carbono usamos la reacción del ácido oxálico con ácido sulfúrico concentrado; el ácido pierde una mol de agua por cada mol de ácido y desprendiéndose una mol de monóxido de carbono y otra de bióxido de carbono.



Ahora bien. Se necesitaba llenar un cilindro a unos 25 Kgs/cm². de presión, para trabajar cómodamente; para esto se montó el siguiente equipo.

Un matraz de globo de 5000 ml. "Pírex" con tapón de hule bihoradado; por uno de los orificios del tapón se introduce la cola de un embudo de separación de 1000 ml. y por el otro un codo de tubo de vidrio de 6 mm. de luz. Este codo conecta a dos frascos lavadores en serie hechos con dos matraces de globo de 1000 ml. por medio de un tubo de goma apropiado. Los matraces llevan pedacería de porcelana hasta llenar el globo de éstos.

La salida de estos lavadores se conecta a un botellón de agua destilada de 20,000 ml. que tiene un tapón tetrahoradado por uno de los orificios; por los dos siguientes se conecta dicho botellón a otro similar con dos tubos de vidrio de 6 mm. de luz, que llegan al fondo de ambos botellones y por el cuarto, a un matraz Erlenmayer de 1,000 ml. y éste último a una compresora de refrigeración, marca "Frigidaire", por medio de un tubo de goma la cual va a comprimir el gas a un cilindro de 20,000 ml. de los usados por la "Liquid Carbonic de México", para transportar CO₂ líquido. La compresora se conecta al tambor por medio de un tubo de cobre de 0.635 cm. de diámetro usando las reducciones convenientes.

Para operar el equipo se colocan 1 kg. de ácido oxálico U. S. P. en el matraz de 5000 ml. una solución saturada de NaOH en cada uno de los matraces de 1000 ml. llenándolos aproximadamente a $\frac{3}{4}$ de su capacidad. Se llena de agua el primer botellón hasta el comienzo del cuello, el matraz Erlenmayer se llena de CaCl₂ anhidro.

El matraz de 5000 ml. es el productor de monóxido y bióxido de carbón, los dos globos de un litro son lavadores en los que se fija el CC_2 al reaccionar con la solución de NaOH dando Na_2CO_3 . El primer botellón actúa como depósito primario de gas; el segundo como depósito de agua y por último en el matraz Erlenmayer se seca el gas antes de que lo tome la compresora.

Para iniciar la operación se hace vacío al tambor de gas con una bomba de vacío de 0.0001 mm. durante media hora para asegurar un buen vacío, y se cierra la válvula del tambor.

Ahora se agrega al matraz productor 2000 ml. aproximadamente de H_2SO_4 U. S. P. (Este va en exceso porque el ácido oxálico cristalizado tiene siete moléculas de agua) y se calienta el productor por medio de una parrilla eléctrica.

Cuando la reacción se hace patente se desconecta la manguera que va del matraz Erlenmayer a la compresora y se deja pasar gas durante unos diez minutos o más, según se considere necesario para expeler el aire del sistema y cargarlo con CO . Ahora se conecta el tubo de goma a la compresora y se cierra con una pinza de Mohr; dicha manguera. Entonces el agua del primer botellón es desplazada por el gas y queda en el segundo botellón. Ahora se funciona la bomba lo suficiente para vaciar unos $\frac{3}{4}$ volumen del garrafón, este gas se tira y es sólo para sustituir el aire de la bomba y del tubo de cobre por CO .

Ahora se conecta el tambor y se deja entrar gas poco a poco abriendo la llave del tambor, se debe tener mucho cuidado para que no se pase agua al conducto que va al matraz secador.

Una vez que el vacío del tambor queda deshecho se comienza a funcionar la bomba teniendo cuidado en no crear mucho vacío en el sistema para evitar reabsorciones en los frascos lavadores.

Primero, cuando la presión en el tambor es baja, la bomba se hace trabajar unos cuantos segundos a la vez y se nota fuerte vacío en el sistema, pero a medida que se obtiene presión es posible operar la bomba por 30 — 50 segundos a la vez y a los 25 Kgs/cm^2 se puede funcionar hasta 1 ó 1.5 min. sin provocar reabsorciones.

Una vez alcanzada la presión de 25 Kgs/cm^2 se suspende la operación.

Se necesitó recargar el productor cinco veces antes de lograr la presión deseada.

ANALISIS DEL GAS OBTENIDO

Toma de muestra.

Para muestrear el gas se usa una pipeta muestreadora, la cual se puede hacer con una pipeta de 200 ml. a la cual se le coloca un tubo de hule en cada extremo y una pinza en cada tubo.

Para muestrear el gas, se conecta la pipeta muestreadora a la fuente de gas y se abren las dos pinzas de los tubos de hule. Luego se deja pasar gas hasta completar 10 — 15 volúmenes de la pipeta. Se cierran las pinzas y se desconecta la pipeta. El exceso de gas que se deja pasar asegura que el aire que originalmente tenía la pipeta queda desalojado por el gas problema en su totalidad.

Para efectuar el análisis del gas obtenido se utilizó el método de Hemppel, usando cloruro cuproso amoniacal como fijador de CO.

El aparato consta de tres partes principales. La primera es un depósito de vidrio con agua destilada saturada de NaCl o bien con mercurio conectado por su parte inferior por medio de un tubito de hule de 50 — 60 cm. de largo, a una bureta medidora la cual tiene una llave de paso en su extremo superior y una conexión en su fondo, el tubo que viene del depósito se conecta a esta última.

La bureta está graduada en forma tal que llena de gas desde la llave de paso hasta el fin de la graduaciones, marca 100 ml. de gas y el cero queda cuando el líquido del depósito llega a dicha llave. Ahora por la conexión superior de la bureta se conecta con un tubo de goma al primer bulbo de un sistema de bulbos de Hemppel. Este sistema consta de dos bulbos conectados por su parte inferior con un tubo de vidrio.

El primer bulbo es mayor o igual al segundo y está lleno de tubitos de vidrio o pedacera de vidrio con el fin de aumentar la superficie de contacto entre el líquido fijador del gas y el gas.

El segundo bulbo conecta por su parte superior a un globito de hule muy suave.

Para operar el aparato, se coloca un volumen de la solución de cloruro cuproso amoniacal en el primer bulbo de Hemppel suficiente para llenar éste y el conducto a la bureta y dejar un ligero exceso en el

segundo bulbo; ahora se conecta el globito al segundo bulbo y se hace subir el nivel de la solución cuprosa hasta que llegue al fin del conducto a la bureta.

Por otra parte, se llena la bureta medidora de líquido del depósito hasta la llave de paso y se cierra ésta.

Ahora se procede a llenar la bureta medidora de gas. Para esto se conecta la pipeta muestreadora por un extremo a la parte superior de la bureta, y el otro con un depósito de agua saturada de sal, por medio de un tubo de goma de 20 cm. cuidando que éste conducto esté lleno de agua hasta la llave de la bureta.

Ahora se abre la llave de la bureta al tiempo que se baja el nivel del depósito de ésta y se sube el de la pipeta. Se abre la pinza del conducto de la bureta a su depósito.

El agua sube por la pipeta e impulsa el gas a la bureta y éste sustituye el agua que llevaba la bureta hacia su depósito; cuando el agua de la bureta llega al nivel deseado, se cierra la llave de la bureta y se pone la pinza en el tubo de la pipeta que conecta a la bureta.

Para leer el nivel de la bureta hay que tener cuidado de que el nivel del agua de su depósito esté a la misma altura que el de la bureta con el fin de no provocar cambios en la presión del gas a medir.

En seguida se conecta el sistema de bulbos a la bureta en lugar de la pipeta. Se abre la llave de la bureta; se eleva el depósito de la bureta; con esto se pasa el gas al bulbo de absorción, y cuando el nivel de agua de la bureta llega a la llave, se cierra ésta.

El gas se mantiene así durante unos minutos y se devuelve a la bureta abriendo la llave de ésta, dejando pasar el gas bajando de nivel el depósito de la bureta.

Cuando la solución cuprosa llega a la parte superior de la bureta se cierra la llave y se lee en ella.

La operación de absorción se repite hasta que la lectura no varíe y la lectura final nos da el % de gas absorbido que contiene la muestra.

La muestra de gas tomada directamente del tambor dió 98% de CO.

En las experiencias efectuadas, el gas por analizar se burbujeó en agua y secó posteriormente antes de tomar la muestra. Esto se hizo con

objeto de retener en el agua de los lavados, el metanol que se pudiera producir y poder determinar su existencia mediante la reacción del dicromato en medio sulfúrico.

Experiencia No. 1.

El metrónomo se ajustó a 120 pulsaciones por minuto, con lo que resulta una inyección de aceite en (A) de 300 ml/min.

Se colocó suficiente catalizador para llenar un tramo de 10 cm. en el reactor.

La proporción de reactivos fué de 25% CO y 75% H₂ en volumen.

La temperatura de operación fué el ambiente, que en esos momentos era de 22°C.

El análisis final dió 25.05% CO. El 0.05% se debe a error de experimentación y la conversión es 0.0%.

Alcohol: negativa.

Experiencia No. 2.

En idénticas condiciones a la anterior, pero a 100°C en el reactor. El análisis final dió 24.9 de CO.

Con el dato de % CO final, se puede calcular el % de CH₄ en la mezcla final, mediante la fórmula siguiente:

Si llamamos X al número de moles de CH₄ que se producen en la reacción y consideramos que las reacciones secundarias que pudieran dar productos diferentes de alcohol o metano como nulas, podemos decir:

Si inicialmente hay 25 moles de CO y 75 moles de H₂, entonces:

1. 25 — X será el número de moles de CO finales.
2. 3(25 — X) será el número de moles de H₂ finales
3. X será el número de moles de CH₄ finales
4. X será el número de moles de H₂O finales

Como secamos el gas antes del análisis, no tomamos en cuenta el agua en los cálculos, entonces el total de moles finales es:

$$\begin{array}{r}
 25 - X \dots\dots\dots \text{moles de CO que no reaccionan.} \\
 + 3(25 - X) \dots\dots\dots \text{moles de H}_2 \text{ que no reaccionan.} \\
 + X \dots\dots\dots \text{moles de CH}_4 \text{ producidos.} \\
 \hline
 100 - 3X \dots\dots\dots \text{Moles totales resultantes.}
 \end{array}$$

Ahora el tanto por uno de CO multiplicado por el número total de moles es igual al número de moles de CO en la mezcla final.

De 1 a 5 se concluye:

$$(\%) \text{ CO } (100 - 3X) = 25 - X \dots\dots\dots 6$$

Ahora, si X es el número de moles de CH₄ producidos por cada 25 moles de CO, resulta:

$$\frac{X}{25} = \frac{Y}{100} \qquad Y = \frac{X \times 100}{25} \dots 7$$

en la que Y es el % de metano obtenido, sobre el CO que entra a reaccionar.

Luego entonces, según 6:

$$0.249 (100 - 3X) = 25 - X \qquad X = 0.39$$

ó sea 0.64% CH₄ sobre CO inicial.

Alcohol: negativa.

Experiencia No. 3.

En idénticas condiciones a la anterior, pero a 200°C en el reactor. El análisis final dió 23.6% CO.

$$0.236 (100 - 3X) = 25 - X \qquad X = 4.9 \qquad 19\% \text{ CO convertido a CH}_4$$

Alcohol: Negativa.

Experiencia No. 4.

En idénticas condiciones, pero a 250°C en el reactor. El análisis final dió 21.1%

$$0.211 (100 - 3X) = 25 - X \qquad X = 10.6 \qquad 42.4\% \text{ conversión}$$

Alcohol: negativa.

Experiencia No. 5.

En idénticas condiciones a la anterior, pero a 350°C en el reactor.

El análisis final dió 12.5%

$$0.125 (100 - 3X) = 25 - X \quad X = 20$$

80% CO convertido a CH₄.

Alcohol: negativa.

Experiencia No. 6

En idénticas condiciones a la anterior, pero a 400°C en el reactor.
El análisis final dió 8% CO.

$$0.08 (100 - 3X) = 25 - X \quad X = 22$$

88% CO convertido a CH₄.

Alcohol: negativa.

Con los datos de las seis primeras experiencias se construyó la Gráfica No. 1, en que se expresa la relación de temperatura en el reactor en las absisas, y el porciento de metano obtenido sobre el reactivo, monóxido de carbono en las ordenadas.

Experiencia No. 7

Esta experiencia se realizó a 250°C en el reactor con una cantidad de catalizador suficiente para llenar 10 cm. del reactor, bombeando 200 ml/min. de aceite en (A) y con 25% CO y 75% de H₂, y a la presión de 100 Kgs/cm².

El análisis final arroja los datos siguientes: 23% de CO.

$$0.23 (100 - 3X) = 25 - X \quad X = 6.4$$

25.3% CO convertido a CH₄.

Alcohol: negativa.

Experiencia No. 8

En idénticas condiciones a la anterior, pero a 200 Kgs/cm² de presión. El análisis final arrojó los siguientes datos: 19.1% de CO.

$$0.191 (100 - 3X) = 25 - X \quad X = 13.3$$

53.2% CO convertido a CH₄.

Alcohol: negativa.

Aprovechando el dato de la experiencia No. 4 y estas últimas dos construimos la Gráfica No. 2 en la que en las ordenadas están los valores de % de metano sobre el CO que entra a reaccionar; y en las absisas los valores de la presión a la que se efectúan las experiencias.

Experiencia No. 9

Se hizo a una temperatura de 250°C; a una presión de 150 Kgs./cm² con una mezcla de 25% CO y 75% H₂, con catalizador suficiente para llenar 3.3. cm. del reactor e inyectando 100 ml./min. de aceite en (A).

El análisis final arrojó los siguientes datos: 21.7% de monóxido de carbono.

$$0.217 (100 - 3X) = 25 - X \quad X = 9.5$$

38% CO convertido a CH₄.

Alcohol: negativa.

Experiencia No. 10

En idénticas condiciones a la anterior, pero usando catalizador suficiente para llenar 6.6 cm. del reactor e inyectando 200 ml/min. de aceite en (A).

El análisis final arrojó los datos siguientes: 21.4% de CO.

$$0.214 (100 - 3X) = 25 - X \quad X = 10.0$$

40% de CO, convertido a CH₄.

Alcohol: negativa.

Con los datos de estas dos últimas experiencias y los obtenidos en la No. 4, se construyó la Gráfica No. 3, colocando en las ordenadas los valores de % CH₄ sobre el CO que entra a reaccionar, y en las absisas los valores de volumen de aceite inyectados en (A) por minuto.

Experiencia No. 11

Esta experiencia se efectuó a 250°C en el reactor, inyectando 300 ml/min. de aceite en (A) con catalizador suficiente para llenar 10 cm. del reactor y a 150 Kgs/cm² de presión y con una mezcla que tenía 15% de CO y 85% de H₂.

El análisis final dió los siguientes resultados: 2.72% de CO.

Alcohol: negativa.

La fórmula para calcular el % de CH₄ es:

$\% \text{CO} (100 - 3X) = 15 - X$ y se deduce en igual forma que la anterior.

$$0.272 (100 - 3X) = 15 - X \quad X = 13.32$$

88% de CH₄ sobre el CO que entra.

Experiencia No. 12

En idénticas condiciones a la anterior, pero con 35% CO y 65% H₂. El análisis final dió los siguientes datos: 36.2% de CO.

Alcohol: negativa.

La fórmula para calcular el metano es ahora:

$$(100 - 3X) = 35 - X \text{ y se deduce en igual forma a las anteriores.}$$

$$0.353 (100 - 3X) = 35 - X \quad X = 5.08$$

14.4% CH₄ sobre CO que entra a reaccionar.

Con los datos de las experiencias anteriores y los de la No. 4, se construyó la Gráfica No. 4 que tiene en las ordenadas el % de CH₄ sobre

CO inicial en volumen, y en las abscisas los valores de las proporciones de los reactivos.

Experiencia No. 13

Esta experiencia se realizó usando 250°C en el reactor, inyectando 300 ml/min. de aceite en (A) a una presión de 150 Kgs/cm², con una mezcla de 25% CO y 75% de H₂, y usando catalizador suficiente para llenar 3.3 cm. del reactor.

El análisis final arroja los datos siguientes: 23.6% de CO.

Alcohol: negativa.

$$0.236 (100 - 3X) = 25 - X \quad X = 4.9$$

19% de CH₄ sobre CO inicial.

Experiencia No. 14

En idénticas condiciones a la anterior, pero usando catalizador suficiente para llenar 6.6 cm. del reactor.

El análisis final arroja los siguientes datos: 22.05% CO.

Alcohol: negativa.

$$0.2205 (100 - 3X) = 25 - X \quad X = 8.7$$

34% CH₄ sobre CO inicial.

Aprovechando estos datos de las dos últimas experiencias y los de la No. 4, se construye la Gráfica No. 5 colocando en las ordenadas los valores de % CH₄ sobre el CO inicial, y en las abscisas la longitud del reactor que contiene catalizador.

En la Gráfica No. 1 se deduce que la actividad catalítica del paladio en las condiciones de las experiencias, es nula a temperaturas abajo de los 100°C y se deja sentir desde dicha temperatura en adelante y que la temperatura óptima queda por arriba de los 400°C, pero cerca de esta temperatura.

La Gráfica No. 2 nos muestra que el rendimiento de esta reacción es proporcional a la presión usada. Sin embargo, la presión óptima que da fuera de los límites de operación del equipo experimental.

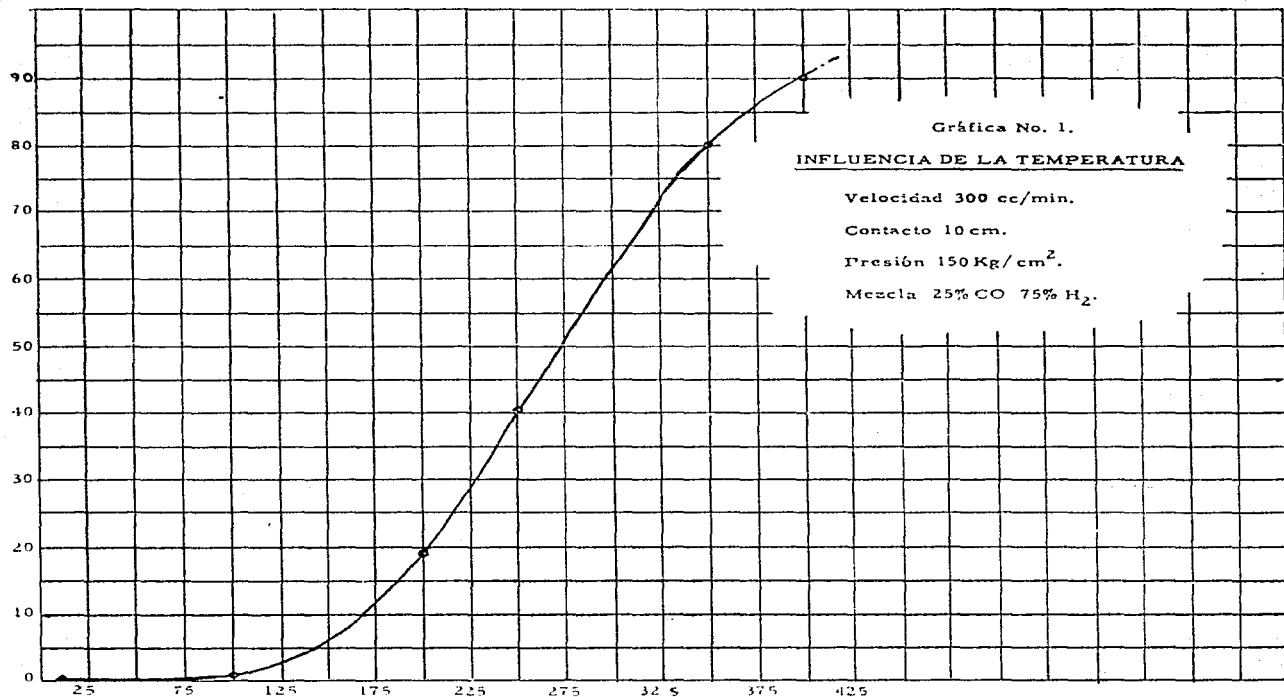
En la Gráfica No. 3, se nota un cierto aumento en el rendimiento de la reacción, a medida que crece la velocidad con que los gases pasan por el reactor. Sin embargo, aunque este aumento es pequeñísimo, demuestra cierta influencia en el proceso; que aunque dentro de los límites del presente estudio no provocó cambios importantes, muy probablemente adquiriera importancia si se usan velocidades más altas.

En la Gráfica No. 4 se puede ver que un aumento en la proporción de hidrógeno trae como consecuencia un aumento notable en el rendimiento de la reacción. Lógicamente al disminuir la proporción de hidrógeno disminuye el rendimiento.

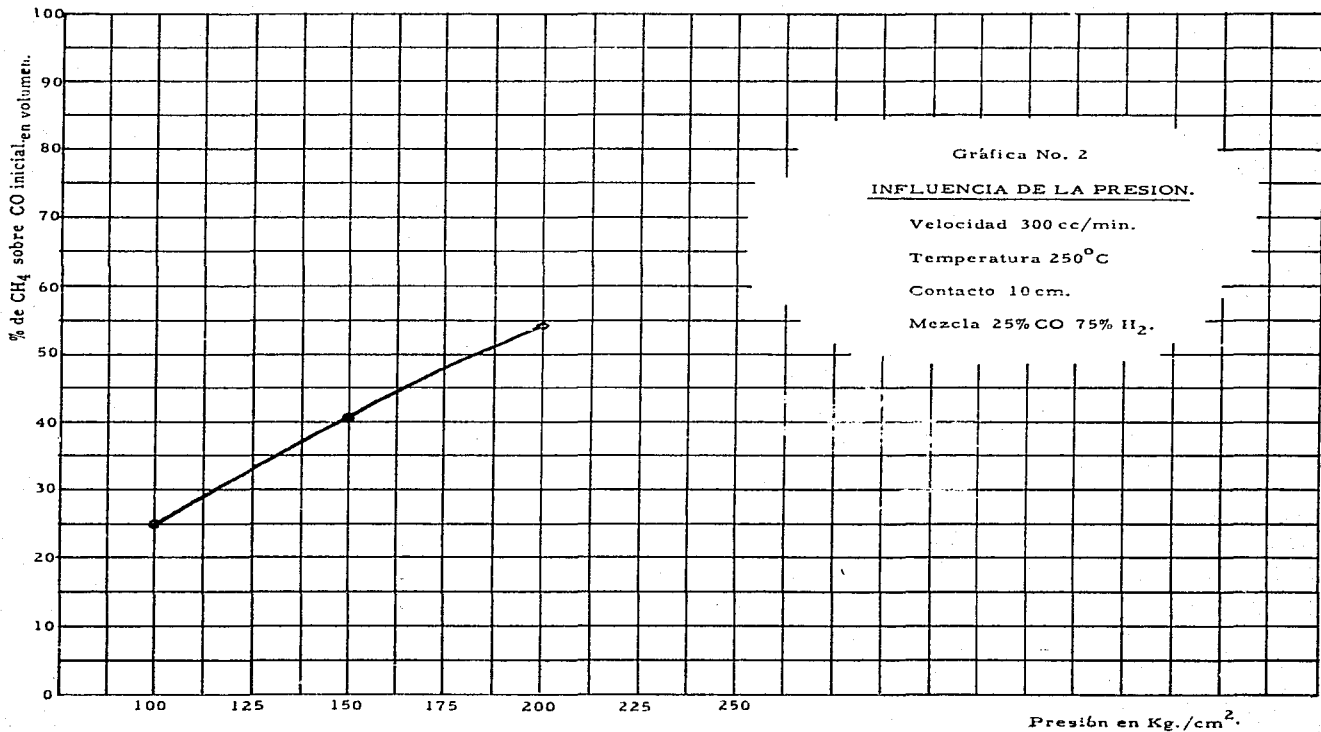
La línea punteada nos muestra el camino que teóricamente debe de seguir la curva, notamos también que la inflexión de la curva como era de esperarse está en el punto donde las proporciones de los reactivos corresponden a la estequiométrica.

La Gráfica No. 5 nos muestra que, como era de esperarse un aumento en el tiempo de contacto trae como consecuencia un aumento en el rendimiento de la reacción, y que, en las condiciones en que se trabajó, cuando se llenó un tramo de 10 cm. de largo del reactor con catalizador se acerca bastante al óptimo, pues se nota que la curva se tiende notablemente al llegar a ese punto. La línea punteada nos muestra el camino que teóricamente sigue la curva.

% de CH_4 sobre CO inicial, en volume



Temperatura en °C.



Gráfica No. 2

INFLUENCIA DE LA PRESION.

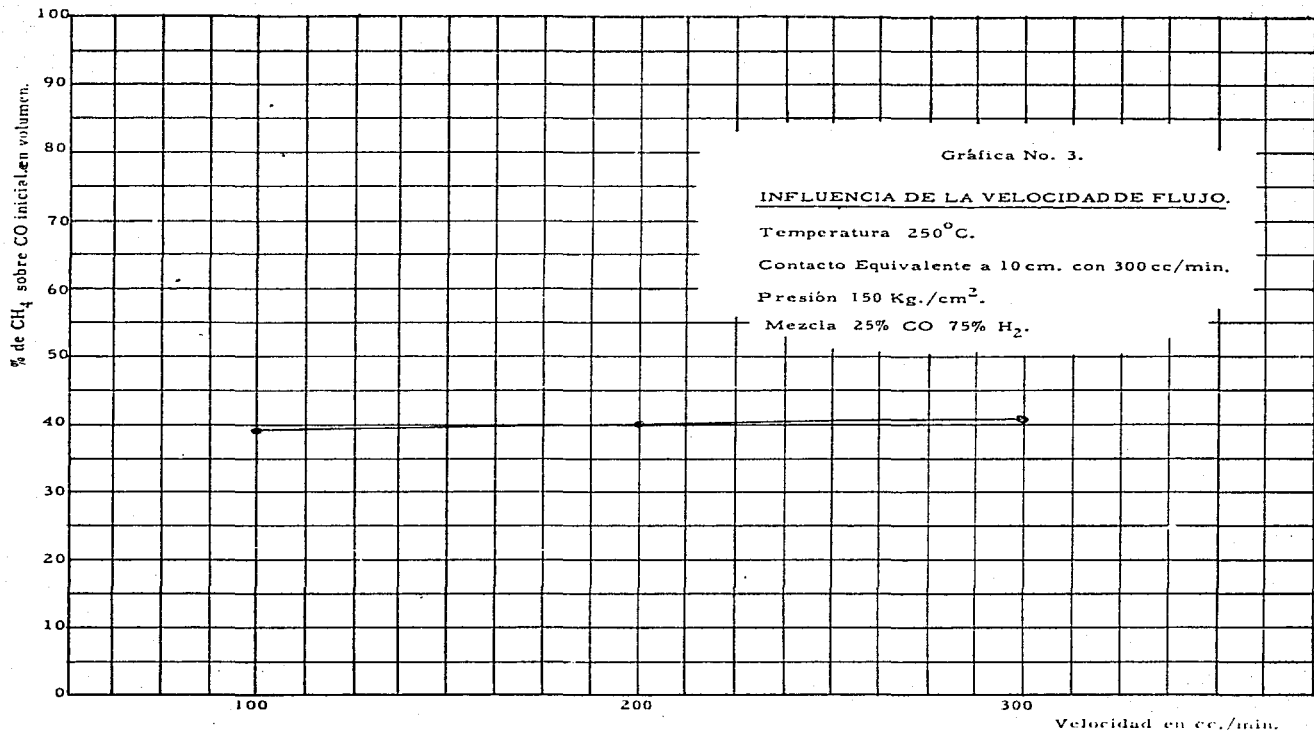
Velocidad 300 cc/min.

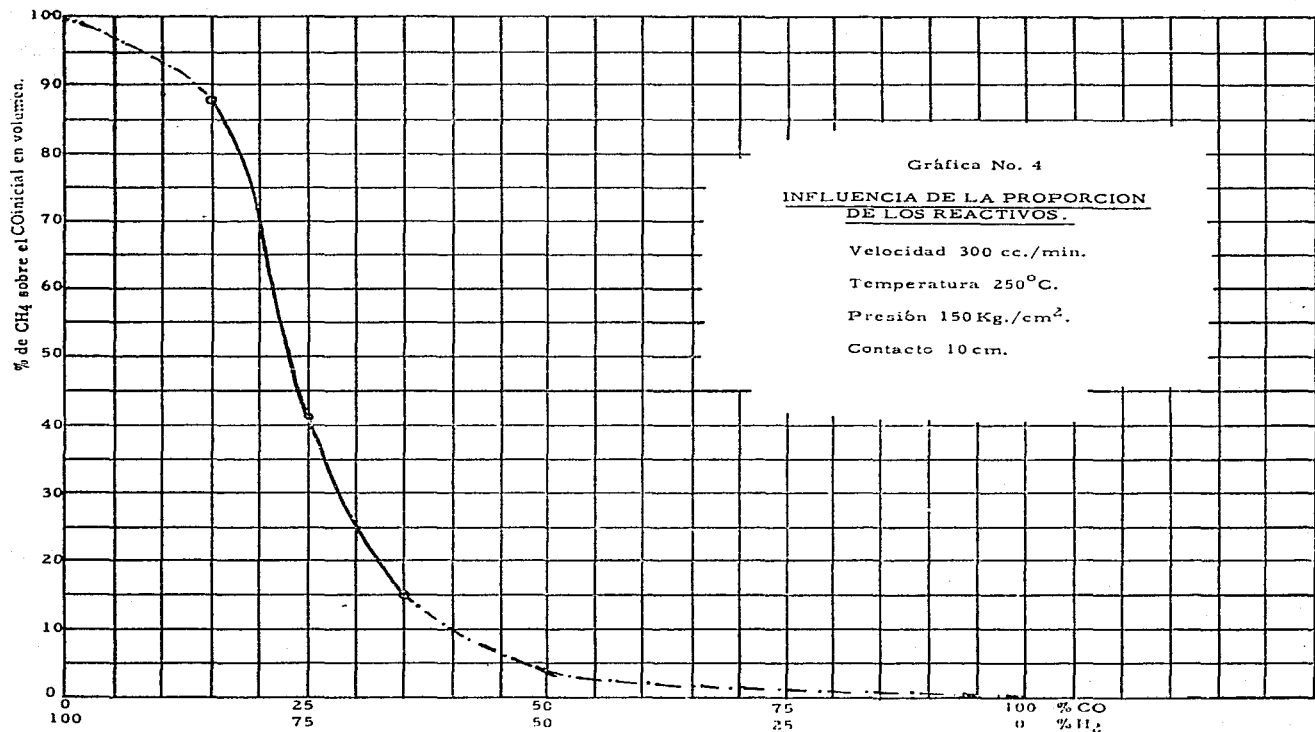
Temperatura 250°C

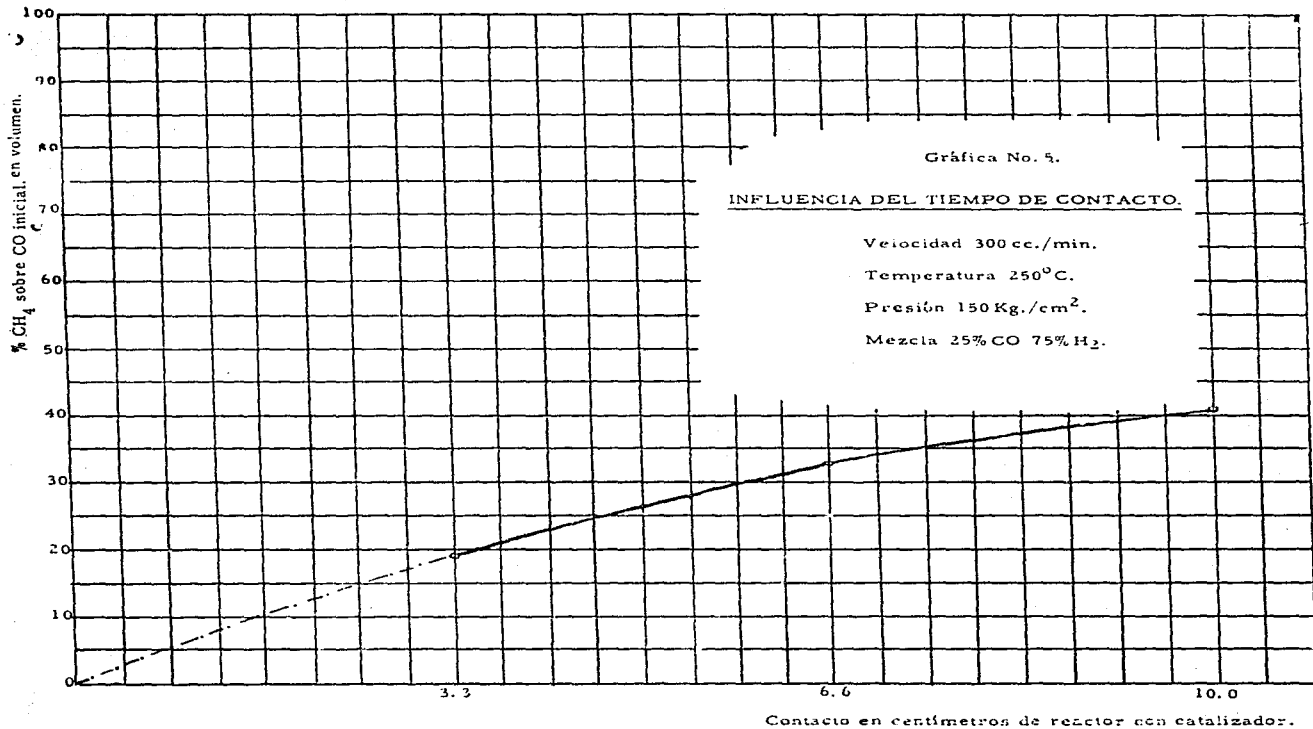
Contacto 10 cm.

Mezcla 25% CO 75% H₂.

Presión en Kg./cm².







9.—La gráfica correspondiente a la velocidad de los gases demuestra que, dentro de los límites experimentales, dicha velocidad tiene poco efecto en la velocidad de reacción, sin embargo indica que ésta aumenta con la velocidad.

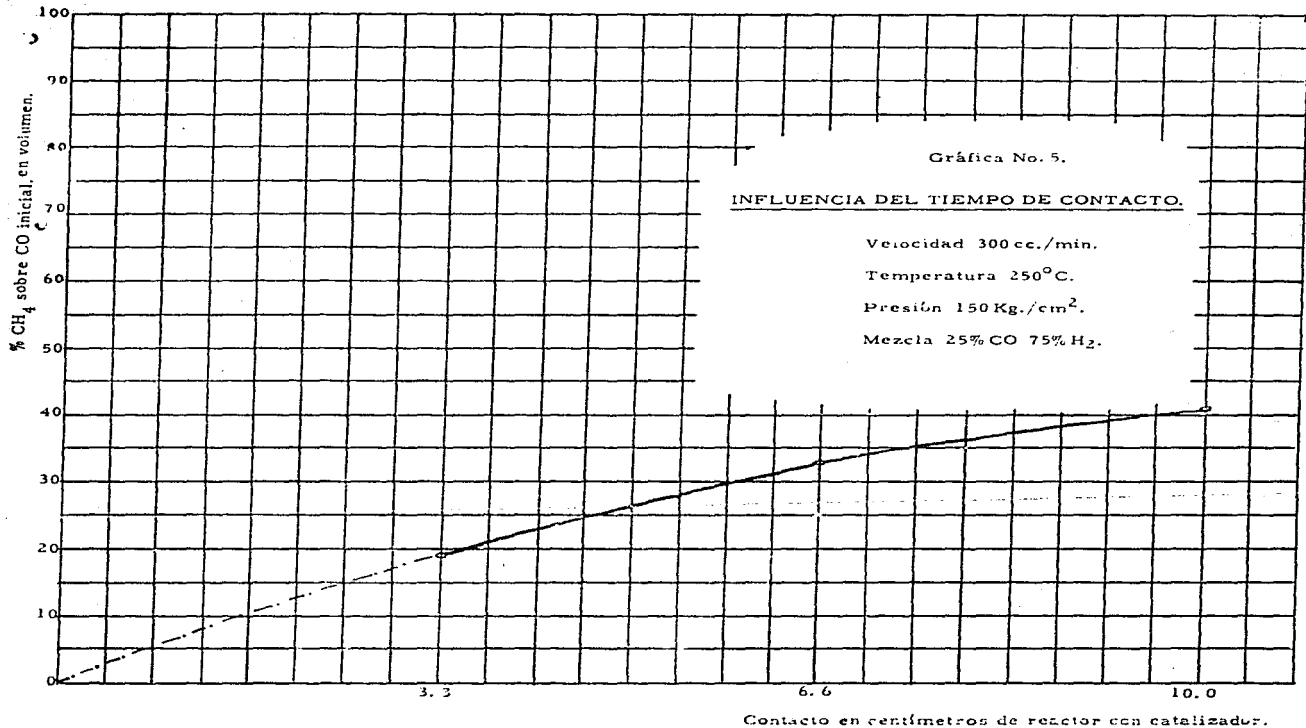
10.—Tomando en cuenta la gráfica No. 4, se deduce que un aumento en la proporción de hidrógeno en la mezcla reaccionante, trae como consecuencia un marcado aumento en la proporción de monóxido de carbono transformado.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO IV

- "Chemical Engineers' handbook.—John H. Perry Ed.—2a. edición. Mc. Graw-Hill book Company Inc.—New York and London. 1941.*
Patente Alemana No. 299283.—Clase 12.—Grupo 2. 1914
J. J. Gómez Guerra.—Trabajos Privados. U. N. A. M.—F. Q. B. 1952.
V. San José.—Trabajos Inéditos.—U. N. A. M.—F. Q. B. 1951

BIBLIOGRAFIA.

- Ion Exchange Theory & Application Sterling.—Winthrop Research. Institute Renseleer. N. York. 1949.*
Ion Exchange in beet sugar manufacture.—Por J. E. Madru.—En "Industrial & Engineering Chemistry".—Marzo 1951. Pág. 615.
Boletín A 8d. de la casa Illinois Water Treatment Company. 899 Cedar St. Rockford Ill. U. S. A.
Ion Exchange.—Por Robert Kuning.—En "Analitical Chemistry".—Enero 1951. Pág. 55.
Patente Alemana No. 299283. Clase 12. Grupo 2. 1914.
"Isolation & Determination of cobalt as nitroso. —R salt complex by Chromatografic ion exchange".—Por J. A. Dean.—En "Analitical Chemistry".—Agosto 1951. Pág. 1096.
Purification of formalin by ion exchange.—Por G. A. Cristy y R. E. Lembcke.—En "Chemical Engineering Progress".—Junio 1948. Pág. 417.



CONCLUSIONES:

1.—El método tal como es descrito en la Patente Alemana No. 299283, Clase 12, Grupo 2, en lo referente a la fijación de paladio en zeolitas, no dió resultado en las condiciones en que se trabajó.

2.—Es posible fijar paladio en zeolitas, llegando prácticamente a la saturación de éstas, si se sigue el método descrito en el capítulo experimental.

3.—Las zeolitas sintéticas constituyen un magnífico soporte catalítico, pues son capaces de soportar temperaturas elevadas sin cambiar su estructura física, provocan una gran superficie de contacto entre catalizador y reactivos. Se puede fijar en ellas el catalizador, con facilidad y presentan gran comodidad en su manejo, siendo especialmente indicadas cuando se trata de reacciones en fase gaseosa.

4.—El aparato descrito nos proporciona un medio de experimentación bastante satisfactorio, pues es posible estudiar independientemente las variaciones que rigen las reacciones en fase gaseosa, siendo posible además que los productos no sufran pérdidas ni se contaminen con agentes exteriores.

5.—La hidrogenación de monóxido de carbono, usando paladio como catalizador, da por resultados dentro de los límites de presión, temperatura, tiempo de contacto, velocidad línea de los gases, proporción de reactivos y soporte catalítico usados, en el presente estudio, prácticamente como únicos productos: metano y agua.

6.—La influencia de la temperatura según se aprecia en la Gráfica No. 1 es inicialmente pobre, por encima de los 100°C aumenta rápidamente la velocidad de reacción con ésta, y al llegar a los 370°C comienza a disminuir su efecto aproximándose sin duda a un máximo.

7.—La influencia de la presión deducida de la Gráfica correspondiente, denota que la velocidad de reacción aumenta proporcionalmente con ésta.

8.—La influencia del tiempo de contacto según se deduce de la gráfica correspondiente, el por ciento de monóxido de carbono transformado, aumenta con el tiempo; pero, la velocidad de reacción que en último caso está dada con la pendiente de la curva, disminuye al tiempo que el tiempo aumenta.

- La naturaleza de los cambiadores de iones.*—Por E. Glueckauf.—En "Endeavour". Vol. X No. 37. 1951. Pág. 40.
- V. San José.—*Trabajos privados.*—U. N. A. M.—F. Q. B. 1951.
- Recovery of nicotine by ion exchange.*—Por A. W. Kingstury. A. E. Mindler y M. E. Gilwood.—En "Chemical Engineering Progress".—Julio 1948. Pág. 497.
- Ion Exchange.*—Por Robert Kuning.—En "Analytical Chemistry".—Enero 1952. Pág. 64.
- Ion Exchange.*—Por Robert Kuning.—En "Industrial & Engineering Chemistry".—Junio 1949. Pág. 55.
- Catálogo M-3-47 de la casa Rohm & Haas Co.—Philadelphia 5, Catálogo 4530 de la casa Cochrane Corporation. 17th St. y Allegheny Ave. Philadelphia 32, Pa.—U. S. A.
- Catálogo No. 123 de la casa "Barnstead".—2 Lanesville Terrace Foresthills.—Boston 31 Mass. U. S. A.
- Hydrogenation of organic substance.*—Por Carleton Ellis, S. B. 3a. Edición.—Van Nostrand Company Inc.—New York. 1930.
- Catalytic Chemistry.*—Por Henry William Lohse.—Chemical Publishing Company Inc.—Brooklyn, New York. 1945.
- Catalysis.*—Por Berkman Morrell Egloff.—Reinhold Publishing Corporation. U. S. A. 1940.
- Unit Process in organic synthesis.*—Por Groggins Ed.—2a. Edición. Mc Graw Hill Book Company Inc.—New York.—Londón. 1938.
- "Rogers Manual of Industrial Chemistry.*—C. C. Furnas Ed.—6a. Edición.—D. Van Nostrand Company Inc. 1942.
- Influencia que ejercen gérmenes de cristalización en una prueba catalítica del oro.*—Por Carlos A. González Fernández.—Tesis.—U. N. A. M.—F. Q. B. 1951.
- Textbook of Physical Chemistry.*—Por Samuel Gladstone D. Sc.; Ph. D.—2a. Edición.—D. Van Nostrand Company Inc.—Toronto.—New York.—Londón. 1946.
- Chemical Engineers' handbook.*—Por John H. Perry Ed.—2a. Edición.—Mc Graw-Hill book Company Inc.—New York and London. 1941.
- J. J. Gómez Guerra.—*Trabajos Privados.*—U. N. A. M.—F. Q. B. 1951.

9.—La gráfica correspondiente a la velocidad de los gases demuestra que, dentro de los límites experimentales, dicha velocidad tiene poco efecto en la velocidad de reacción, sin embargo indica que ésta aumenta con la velocidad.

10.—Tomando en cuenta la gráfica No. 4, se deduce que un aumento en la proporción de hidrógeno en la mezcla reaccionante, trae como consecuencia un marcado aumento en la proporción de monóxido de carbono transformado.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO IV

- "Chemical Engineers' handbook.*—John H. Perry Ed.—2a. edición.
Mc. Graw-Hill book Company Inc.—New York and London. 1941.
Patente Alemana No. 299283.—Clase 12.—Grupo 2. 1914
J. J. Gómez Guerra.—*Trabajos Privados. U. N. A. M.—F. Q. B.*
1952.
V. San José.—*Trabajos Inéditos.*—U. N. A. M.—F. Q. B. 1951

BIBLIOGRAFIA.

- Ion Exchange Theory & Application Sterling.*—Winthrop Research.
Institute Renseleer. N. York. 1949.
Ion Exchange in beet sugar manufacture.—Por J. E. Madru.—En "Industrial & Engineering Chemistry".—Marzo 1951. Pág. 615.
Boletín A 8d. de la casa Illinois Water Treatment Company. 899 Cedar
St. Rockford Ill. U. S. A.
Ion Exchange.—Por Robert Kuning.—En "Analitical Chemistry".—
Fnero 1951. Pág. 55.
Patente Alemana No. 299283. Clase 12. Crupo 2. 1914.
*"Isolation & Determination of cobalt as nitroso. —R salt complex by
Chromatografic ion exchange".*—Por J. A. Dean.—En "Analitical Chemistry".—Agosto 1951. Pág. 1096.
Purification of fomadin by ion exchange.—Por G. A. Cristy y R. E.
Lembcke.—En "Chemical Engineering Progress".—Junio 1948. Pág. 417.

La naturaleza de los cambiadores de iones.—Por E. Glueckauf.—En En "Endevour". Vol. X No. 37. 1951. Pág. 40.

V. San José.—*Trabajos privados.*—U. N. A. M.—F. Q. B. 1951.

Recovery of nicotine by ion exchange.—Por A. W. Kingstury, A. E. Mindler y M. E. Gilwood.—En "Chemical Engineering Progress".—Julio 1948. Pág. 497.

Ion Exchange.—Por Robert Kuning.—En "Analytical Chemistry".—Enero 1952. Pág. 64.

Ion Exchange.—Por Robert Kuning.—En "Industrial & Engineering Chemistry".—Junio 1949. Pág. 55.

Catálogo M-3-47 de la casa Rohm & Haas Co.—Philadelphia 5, Catálogo 4530 de la casa Cochran Corporation. 17th St. y Allegheny Ave. Philadelphia 32, Pa.—U. S. A.

Catálogo No. 123 de la casa "Barnstead".—2 Lanesville Terrace Foresthills.—Boston 31 Mass. U. S. A.

Hydrogenation of organic substance.—Por Carleton Ellis, S. B. 3a. Edición.—Van Nostrand Company Inc.—New York. 1930.

Catalytic Chemistry.—Por Henry William Lohse.—Chemical Publishing Company Inc.—Brooklyn, New York. 1945.

Catalysis.—Por Berkman Morrell Egolff.—Reinhold Publishing Corporation. U. S. A. 1940.

Unit Process in organic synthesis.—Por Groggins Ed.—2a. Edición. Mc Graw Hill Book Company Inc.—New York.—Londón. 1938.

"Rogers Manual of Industrial Chemistry.—C. C. Furnas Ed.—6a. Edición.—D. Van Nostrand Company Inc. 1942.

Influencia que ejercen gérmenes de cristalización en una prueba catalítica del oro.—Por Carlos A. González Fernández.—Tesis.—U. N. A. M.—F. Q. B. 1951.

Textbook of Physical Chemistry.—Por Samuel Gladstone D. Sc.; Ph. D.—2a. Edición.—D. Van Nostrand Company Inc.—Toronto.—New York.—Londón. 1946.

Chemical Engineers' handbook.—Por John H. Perry Ed.—2a. Edición.—Mc Graw-Hill book Company Inc.—New York and London. 1941.

J. J. Gómez Guerra.—*Trabajos Privados.*—U. N. A. M.—F. Q. B. 1951.