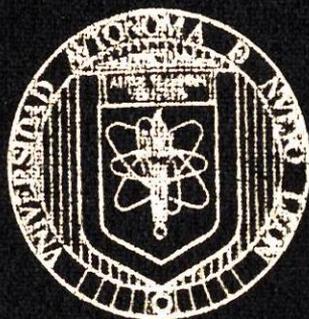


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE LOS MATERIALES CERAMICOS  
 $A_2BX_5O_{12}$ ,  $A = Rb, Cs$ ;  $B = Zn, Mn$ ;  $X = Si, Ge$ ;  
PARA SU USO COMO CATALIZADORES EN  
LA REACCION DE ACOPLAMIENTO  
OXIDATIVO DEL METANO

T E S I S

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE  
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

PRESENTA

REMO AZAEL CASTILLO GONZALEZ

MONTERREY, N. L.

FEBRERO 1993

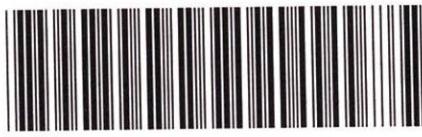
T

QD505

C3

c.1

45



1080072699

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

2020  
2020

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE LOS MATERIALES CERAMICOS  
 $A_2BX_5O_{12}$ , A = Rb, Cs; B = Zn, Mn; X = Si, Ge; PARA  
SU USO COMO CATALIZADORES EN LA REACCION  
DE ACOPLAMIENTO DEL METANO

ESTUDIO DE LOS MATERIALES CERAMICOS  
 $A_2BX_5O_{12}$ , A = Rb, Cs; B = Zn, Mn; X = Si, Ge;  
PARA SU USO COMO CATALIZADORES EN  
LA REACCION DE ACOPLAMIENTO  
OXIDATIVO DEL METANO

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO  
ACADEMICO DE LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL POR:

T E S I S

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE  
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

PRESENTA

REMO AZAEL CASTILLO GONZALEZ

FEBRERO 1993

6327

MONTERREY, N. L.

FEBRERO 1993



T  
20505  
CM



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**ESTUDIO DE LOS MATERIALES CERAMICOS  
 $A_2BX_5O_{12}$ , A=Rb, Cs ; B = Zn, Mn ; X = Si, Ge ; PARA  
SU USO COMO CATALIZADORES EN LA REACCION  
DE ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DEL METANO**

**TESIS**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO  
ACADEMICO DE LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL POR :**

**REMO AZAEL CASTILLO GONZALEZ**

**FEBRERO 1993**

# UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

## FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

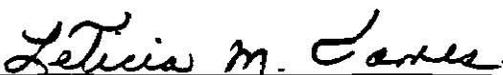
FEBRERO DE 1993

**Q.I. ANDRES CERDA ONOFRE**  
**DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

LA TESIS ELABORADA POR EL SR. REMO AZAEL CASTILLO GONZALEZ  
TITULADA:

"ESTUDIO DE LOS MATERIALES CERAMICOS  $A_2BX_5O_{12}$ , A = Rb, Cs; B = Zn, Mn;  
X = Si, Ge; PARA SU USO COMO CATALIZADORES EN LA REACCION DE  
ACOPAMIENTO OXIDATIVO DEL METANO"

HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO  
ACADEMICO DE LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL.

  
\_\_\_\_\_  
DRA. LETICIA M. TORRES G.  
ASESOR Y SINODAL

  
\_\_\_\_\_  
I.Q. ESTELA E. BLANCO A.  
ASESOR Y SINODAL

  
\_\_\_\_\_  
L.Q.I. ALEJANDRO GARCIA G.  
SINODAL



\_\_\_\_\_  
L.Q.I. CELSO I. RODRIGUEZ F.  
JEFE DE LA LICENCIATURA EN QUIMICA INDUSTRIAL

El estudio no sólo incluye lo que obtenemos en los libros y de clase, sino que involucra también nuestras adquisiciones a través de la observación directa y de la experiencia. Saber cómo se estudia, significa saber cómo pensar, observar, concentrarse, organizar y analizar, en una palabra, ser mentalmente eficiente. En general, el estudio incluye toda investigación y búsqueda. Es la aplicación de la inteligencia a la tarea de comprender y controlar el mundo que nos rodea. Aprendiendo a estudiar, aprendemos a pensar y a vivir.

Arthur W. KORNHAUSER

Consideremos, además, que todo hombre puede ser, si se lo propone, escultor de su propio cerebro, y que aún el peor dotado es susceptible, al modo de las tierras pobres, pero bien cultivadas y abonadas, de rendir copiosa mies.

Santiago RAMON Y CAJAL

Las personas persistentes inician su éxito donde otros acaban por fracasar.

EDWARD EGGLESTON

Toda obra noble es imposible al principio.

CARLYLE

Las condiciones para lograr una conquista son siempre fáciles. No necesitamos sino trabajar duro, soportar, creer siempre y jamás volver la espalda.

SIMMS.

**A MIS PADRES:**

**JOSE CONRADO CASTILLO SANTOS**

**BRAULIA GONZALEZ DE CASTILLO**

**A MIS HERMANOS:**

**JOSE JUAN**

**CONRADO GEDEON**

**ANGELINA**

# INDICE

	PAG.
INDICE DE TABLAS	i
INDICE DE GRAFICAS	iv
INDICE DE FIGURAS	vi
ABREVIATURAS	vii
RESUMEN	1
CAPITULO I: INTRODUCCION	3
CAPITULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	6
1) SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES CERAMICOS	7
1a) DESCRIPCION DE LOS REACTIVOS	7
1b) SINTESIS	8
1c) CARACTERIZACION	8
2) PRUEBAS PRELIMINARES DEL SISTEMA	9
3) ESTANDARIZACION DEL METODO ANALITICO	10
3a) DESCRIPCION DE LOS REACTIVOS	10
3b) INSTRUMENTOS Y MATERIALES	11
3c) ESTANDARIZACION	11
4) PROPIEDADES CATALITICAS DE LA POLUCITA: $Cs_2ZnSi_5O_{12}$	14
ANEXOS DEL CAPITULO	19
ANEXO 1	19
ANEXO 2	20
CAPITULO III: SINTESIS Y CARATERIZACION DE LOS MATERIALES	
CERAMICOS $A_2BX_5O_{12}$ , A = Rb, Cs ; B = Zn, Mn ; X = Si, Ge <sup>22</sup>	
MEZCLAS: $Cs_2MnA_5O_{12}$ A = Ge, Si	23
MEZCLAS: $1Rb_2O:1MnO:5AO_2$ A = Ge, Si	24
FASE : $Cs_2ZnSi_5O_{12}$	25
CAPITULO IV : PRUEBAS PRELIMINARES DEL SISTEMA CATALITICO	39
PARAMETROS DE CONTROL	45

	<b>PAG.</b>
<b>CAPITULO V : ESTANDARIZACION DEL METODO ANALITICO</b>	<b>62</b>
<b>CAPITULO VI : PRUEBAS CATALITICAS</b>	<b>68</b>
<b>CAPITULO VII: CONCLUSIONES</b>	<b>73</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>76</b>

## INDICE DE TABLAS

TABLA		PAG.
1	COMPOSICION DE LA MEZCLA PATRON 1.	13
2	COMPOSICION DE LA MEZCLA PATRON 2.	13
3	COMPOSICION DE LA MEZCLA PATRON 3.	14
4	CONDICIONES DE REACCION PARA EL $Cs_2MnGe_5O_{12}$ .	26
5	CONDICIONES DE REACCION PARA EL $Rb_2MnSi_5O_{12}$ .	26
6	CONDICIONES DE REACCION PARA EL $Cs_2MnSi_5O_{12}$ .	27
7	CONDICIONES DE REACCION PARA EL $Rb_2MnGe_5O_{12}$ .	27
8	DISTANCIAS INTERPLANARES E INTEN-- SIDADES PARA $Cs_2MnGe_5O_{12}$ y $CsFeGe_2O_6$ .	28
9	DISTANCIAS INTERPLANARES E INTEN-- SIDADES PARA $Rb_2MnSi_5O_{12}$ , $RbGaSi_2O_6$ y $Mn_2O_3$ .	30
10	DISTANCIAS INTERPLANARES E INTEN-- SIDADES PARA $Cs_2MnSi_5O_{12}$ y $Cs_2NiSi_5O_{12}$	33
11	DISTANCIAS INTERPLANARES E INTEN-- SIDADES PARA R, $GeO_2$ y $\beta$ - $Mn_2O_3$ .	36
12	DATOS DE LA CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA VACIA FRENTE A UN ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO DE 0 A 10%.	51
13	DATOS DE LA CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA VACIA FRENTE A UN ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO DE 0 A 15%.	52
14	DATOS DE LA CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON NITROGENO A UN FLUJO DE 64ml /min. EL ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO	53

**TABLA**

**PAG.**

15	DATOS DE LA CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON NITROGENO A UN FLUJO DE 64ml/min. EL ESCALON DE ENERGIAD E SUMINISTRO ES DE 5 A 10%.	54
16	DATOS DE LA CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON NITROGENO A UN FLUJO DE 64ml/min. EL ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO ES DE 5 A 15%.	55
17	DATOS DE LA CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON NITROGENO A UN FLUJO DE 64ml/min. EL ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO ES DE 0 A 10%.	56
18	DATOS DE LA CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON LA MEZCLA DE REACCION. EL ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO ES DE 0 A 10%.	57
19	DATOS DE LA CURVA DE CONTROL DE TEMPERATURA DE LA MUFLA VACIA CON $P_b = 20\%$ .	58
20	DATOS DE LA CURVA DE CONTROL DE TEMPERATURA DE LA MUFLA VACIA CON $P_b = 30\%$ .	59
21	DATOS DE LA CURVA DE CONTROL DE TEMPERATURA DE LA MUFLA VACIA CON $P_b = 50\%$ .	60

TABLA		PAG.
23	DATOS DEL CROMATOGRAMA DEL ESTAN- DAR DE INFRA CON EL DETECTOR DE FID RANGO $10^3$ .	65
24	DATOS DEL CROMATOGRAMA DEL ESTAN- DAR DE INFRA CON EL DETECTOR DE TCD 20 MILIAMPERES.	66
25	DATOS DEL CROMATOGRAMA DEL ESTAN- DAR DE F.C.Q. CON EL DETECTOR DE TCD 20 MILIAMPERES.	67

## INDICE DE GRAFICAS

GRAFICA		PAG.
1	CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA VACIA FRENTE A UN ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO DE 0 A 10%.	41
2	CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA VACIA FRENTE A UN ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO DE 0 A 15%.	41
3	CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON NITROGENO A UN FLUJO DE 64 ml/min. EL ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO ES DE 0 A 5%.	42
4	CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON NITROGENO A UN FLUJO DE 64 ml/min. EL ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO ES DE 5 A 10%.	42
5	CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON NITROGENO A UN FLUJO DE 64 ml/min. EL ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO ES DE 5 A 15%.	43
6	CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON NITROGENO A UN FLUJO DE 64 ml/min. EL ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO ES DE 0 A 10%.	43
7	CURVA DE RESPUESTA DE MUFLA CON EL REACTOR OPERANDO CON MEZCLA DE REACCION. EL ESCALON DE ENERGIA DE SUMINISTRO ES DE 0 A 10%.	44
8	CURVA DE CONTROL DE TEMPERATURA	48

<b>GRAFICA</b>	<b>PAG.</b>
9	CON Pb DE 10%. CURVA DE CONTROL DE TEMPERATURA CON Pb DE 20%. 48
10	CURVA DE CONTROL DE TEMPERATURA CON Pb DE 30%. 48
11	CURVA DE CONTROL DE TEMPERATURA CON Pb DE 50%. 48
12	CURVA DE CONTROL DE TEMPERATURA DE LA MUFLA VACIA A DIFERENTES BAN- DAS PROPORCIONALES. 49

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA		PAG.
1	CURVA DE RESPUESTA IDEAL FRENTE A UN ESTIMULO TIPO ESCALON.	47
2	DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS DEL CROMATOGRAFO.	62
3	ESTANDAR DE INFRA. DETECTOR IONIZACION DE FLAMA, RANGO DE $10^3$ .	65
4	ESTANDAR DE INFRA. DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA, 20 MILLIAMPERES.	66
5	ESTANDAR DE INFRA. DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA, 20 MILLIAMPERES.	67
6	DE CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS CATALISIS ANALIZADOS EN EL CROMATOGRAFO DE GASES, UTILIZANDO EL DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA.	71
7	DE CROMATOGRAMA DE LOS PRODUCTOS CATALISIS ANALIZADOS EN EL CROMATOGRAFO DE GASES, UTILIZANDO EL DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA.	72

## ABREVIATURAS

MF	MUY FUERTE
F	FUERTE
D	DEBIL
MD	MUY DEBIL
MMD	MUY MUY DEBIL
TCD	DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA
FID	DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA
O.D.	DIAMETRO EXTERNO
seg	SEGUNDOS
min	MINUTOS
Lb/in <sup>2</sup>	LIBRAS FUERZAS POR PULGADAS CUADRADAS

## **PROLOGO**

El presente trabajo de investigación nace como consecuencia de una inquietud por el conocimiento científico y deseos de superación personal.

Los resultados plasmados en esta tesis provienen de un arduo trabajo dentro de la Química en estado sólido, y estudios en catálisis heterogénea, trabajo que fue asesorado por la Dra. Leticia M. Torres Martínez y la I.Q. Estela E. Blanco Álvarez; a ellas quiero principalmente brindarles mi más profundo agradecimiento. También mi más extenso reconocimiento a la Facultad de Ciencias Químicas, institución donde presto mis servicios y a su actual director, Q.I. Andrés Cerda Onofre. Al L.Q.I. Alejandro García García por la revisión de este trabajo.

Agradezco a las personas que de una u otra manera me brindaron ayuda durante la investigación y escritura de esta tesis: L.Q.I. Laura Isala Cabello Coronado, L.Q.I. Lorena Leticia Garza Tovar, M.C. Guadalupe Sánchez Anguiano, L.Q.I. Laura Martínez García, I.Q. Anabel Álvarez, I.Q. José Guadalupe Alanís Flores, L.Q.I. Jorge Antonio Mata y M.V.Z. Luis Gerardo González Solís.

# **RESUMEN**

## RESUMEN

Se ha medido el potencial catalítico de la polucita  $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$  en la reacción heterógena sólido-gas con metano. Por lo que se ha demostrado que puede actuar como catalizador en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano en un intervalo de temperatura de 600-800°C. Se encontró que la selectividad de este catalizador para que el metano se transforme a etano y eteno fue de un 9%, y la conversión de metano es de un 7%.

Para realizar el estudio de catálisis fue necesario efectuar algunas pruebas preliminares al sistema catalítico, así como establecer una técnica de análisis adecuada para identificar y cuantificar los productos de la reacción.

Las pruebas preliminares consistieron en encontrar los mejores parámetros para el controlador de la mufla del sistema, así como el calibrado de algunos equipos del mismo (válvula de alivio, transductor de presión, termopares).

La técnica analítica utilizada fue cromatografía gaseosa y se estandarizó para separar hidrocarburos y gases permanentes.

La síntesis de los materiales cerámicos  $\text{A}_2\text{BX}_5\text{O}_{12}$   $\text{A} = \text{Cs, Rb}$  ;  $\text{B} = \text{Mn, Zn}$  ;  $\text{X} = \text{Si, Ge}$  se realizó por reacción en estado sólido y la caracterización se hizo por difracción de rayos-X en polvos. En los materiales sintetizados se obtuvo la formación de una fase pura, nunca antes reportada. La fórmula de este compuesto es  $\text{Cs}_2\text{MnGe}_5\text{O}_{12}$  que aunque, la única evidencia de su formación con que se cuenta es el patrón de difracción de rayos-X en polvos, ésta podrá ser confirmada más adelante.

## **CAPITULO I**

# **INTRODUCCION**

# INTRODUCCION

La Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León cuenta con un Laboratorio de Química del Estado Sólido en el cual se sintetizan materiales cerámicos avanzados. Se encontró que algunos de estos materiales sintetizados en este Laboratorio podrían tener buen potencial catalítico en reacciones heterogéneas sólido-gas, por lo cual se decidió abrir una nueva línea de investigación en esta área. Para el inicio de este proyecto se diseñó y construyó un sistema catalítico[1-3] el cual fuera lo más versátil posible para estudiar reacciones heterogéneas a presiones cercanas a la atmosférica. El tipo de reacciones que se estudiarán en el inicio de esta nueva área de investigación son las de acoplamiento oxidativo del metano.

Algunos compuestos cerámicos con posible potencial catalítico para este tipo de reacciones que han sido estudiados previamente son compuestos con estructura tipo Kentrolita. En el Instituto Royal de Londres, Inglaterra[4] se determinó la actividad catalítica de la Kentrolita,  $Pb_2Mn_2Si_2O_9$ . Actualmente se realizan estudios con  $Pb_2Mn_2Si_2O_9$  y  $Pb_2Fe_2Si_2O_9$ , como catalizadores en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano, en la F.C.Q.-U.A.N.L.[1].

Por otro lado, recientemente (1986) se informó en la literatura la síntesis de una nueva familia con estructura similar y relacionada con la polucita cuyas fórmulas generales son  $ABX_2O_6$   $A = Cs^+, Rb^+, K^+$   $B = B^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$   $X = Si^{4+}, Ge^{4+}$  y  $A_2BX_5O_{12}$   $A = Cs^+, Rb^+$   $B = Be^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$   $B = Si^{4+}, Ge^{4+}$  éstos fueron clasificados de acuerdo a su estructura como  $\alpha$ (polucitas),  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\nu$ . La relación estructural que guardan las polucitas con las kentrolitas, es que en ambos el  $Si^{4+}$ , y los cationes trivalentes o divalentes ocupan sitios tetraédricos. Por lo que la presente

investigación inició con la síntesis de algunos compuestos con estructura de polucita y con otras composiciones con manganeso que no han sido caracterizados a la fecha.

En el presente trabajo se determinó la actividad catalítica de una polucita seleccionada,  $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ . Además se sintetizaron cuatro compuestos que pueden tener estructura similar a las polucitas y se les determinará su potencial catalítico en investigaciones futuras.

En este trabajo se incluyen además las pruebas que dieron el inicio al funcionamiento del sistema catalítico, así como la estandarización de un método analítico para cuantificar e identificar los productos de reacción.

De esta investigación nace un gran interés científico para buscar nuevos materiales cerámicos que pueden ser buenos catalizadores en este tipo de reacciones.

## **CAPITULO II**

# **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## 1) SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES CERAMICOS

### 1a) DESCRIPCION DE LOS REACTIVOS

Fórmula	Nombre	Marca	Pureza(%)
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silicio	Aldrich	99.99
GeO <sub>2</sub>	Dióxido de Germanio	Aldrich	99.999
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Rubidio	Aldrich	99.99
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Cesio	Aldrich	99.99
MnO	Oxido de Manganeso II	Fluka, A.G.	99.9
ZnO	Oxido de Zinc	Productos Químicos Mty.	99.9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acetona	Productos Químicos Mty.	99

Los carbonatos de rubidio y cesio, así como los óxidos de zinc y aluminio fueron secados a 300°C durante 48 horas. El óxido de manganeso y la acetona se usaron directamente del frasco. El óxido de silicio y el de germanio fueron secados hasta 800°C sin haber pérdida de peso, por lo cual se decidió utilizarlos directamente del frasco. Se obtuvieron películas de difracción de Rayos-X en polvos para cada uno de estos reactivos, utilizando una cámara Hagg

Güinier (Philips) con radiación  $\text{CuK } \alpha_1$ . Posteriormente, las películas fueron usados como estándares.

## **1b) SINTESIS**

Los compuestos sintetizados pertenecen a una familia de óxidos cerámicos llamada Polucitas.

Estos compuestos fueron preparados por el método en estado sólido en cantidades que oscilaban entre 3 y 5 gr. Mezclando los reactivos puros y secos en las cantidades estequiométricas correspondientes, los cuales fueron mezclados con acetona y homogenizados en un mortero de ágata hasta formar una pasta, que se molió continuamente durante 20 minutos hasta la evaporación total del solvente. Las mezclas de los reactivos fueron colocadas en crisoles de platino y calentadas a temperaturas de  $600\text{-}800^\circ\text{C}$  con el propósito de expeler completamente el dióxido de carbono. Posteriormente se calentaron entre  $800\text{-}1200^\circ\text{C}$  para completarla reacción.

En todas las reacciones efectuadas se llevó a cabo un monitoreo termogravimétrico, verificando el peso de las muestras antes y después de cada reacción. Este monitoreo se realizó para detectar la posible volatilización de los óxidos alcalinos.

## **1c) CARACTERIZACION**

Para la caracterización tanto de los reactivos como la de los catalizadores se utilizó el método de difracción de Rayos-X en polvos, usando una cámara Hagg Güinier, con radiación  $\text{CuK } \alpha_1$ . La medición de las reflexiones de las películas de Rayos-X en polvos se llevó a cabo en un medidor Stoe. Esta información se usó para compararla con los patrones de polvos ya reportados.

## **2) PRUEBAS PRELIMINARES DEL SISTEMA**

Las Pruebas Preliminares del sistema incluyeron lo siguiente:

**2a.- Verificar la ausencia de fugas en el sistema.**

**2b.- Calibrar la válvula de alivio**

**2c.- Establecer los parámetros ideales de control de la mufla.**

- Tiempo de integración ( $T_i$ )
- Tiempo derivativo ( $T_d$ )
- Banda Proporcional ( $P_b$ )
- Tiempo de Ciclo ( $h_c$ )
- Energía máxima de suministro ( $h_L$ )
- Velocidad de ascenso de temperatura ( $P_r$ )

Los parámetros fueron determinados para las características y condiciones de operación de nuestro sistema (Ver Anexo1). Los primeros tres fueron determinados por el método de curva de reacción (Ver Anexo 2) y los demás por el método de prueba y error.

**2d.- Certificar el buen funcionamiento de los instrumentos de medición de presión, temperatura y flujo.**

**2e.- Verificar que la metodología de paro sea tal que nuestro sistema no se dañe durante esta etapa.**

**2f.-Adquirir destreza en el muestreo de la mezcla tanto de productos como de reactivos. En el muestreo están involucrados 6 válvulas, las cuales nos permiten seleccionar la mezcla a analizar.**

### 3) ESTANDARIZACION DEL METODO ANALITICO

En esta sección se describe la metodología de estandarización del método analítico (cromatografía gaseosa), el cual se utilizó en la identificación y cuantificación tanto de los productos como de los reactivos de la reacción de acoplamiento oxidativo del metano.

Los gases analizados fueron los siguientes: oxígeno, nitrógeno, metano, dióxido de carbono, etano, propano, agua, n-butano, isobutano, neopentano, isopentano, n-pentano, n-hexano.

#### 3a) DESCRIPCION DE LOS REACTIVOS:

##### DESCRIPCION DE LOS REACTIVOS

FORMULA	NOMBRE	MARCA	PUREZA
N <sub>2</sub>	nitrógeno	Alphagaz	99.999
O <sub>2</sub>	oxígeno	Alphagaz	99.999
CH <sub>4</sub>	metano	Alphagaz	99.99
H <sub>2</sub>	hidrógeno	Alphagaz	99.99
He	helio	INFRA	99.999
----	aire	Alphagaz	99.99
----	mezcla patrón 1	INFRA	(Ver Tabla1)
----	mezcla patrón 2	FCQ-UANL	(Ver Tabla2)

### **3b) INSTRUMENTOS Y MATERIALES**

- Cromatógrafo de gases, marca Shimadzu, modelo GC-14A
- Integrador, marca Shimadzu, modelo C-R6A
- Una cama de catalizador Shimalite ( A base de oxido de niquel).
- Dos válvulas ( una manual y otra automática ) de seis puertos con dos posiciones del volante.
- Dos detectores
  - De conductividad térmica
  - De ionización de flama
- Dos columnas empacadas
  - Una Porapak-N, 80/100, 12 pies x 1/8 pulg O.D., 165°C temperatura máxima.
  - Una de malla molecular 13X , 80/100, 12 pies x 1/8 pulg. O.D., 400°C temperatura máxima.
- Un serpentín de muestro de 3 ml.

### **3c) ESTANDARIZACION**

La metodología a seguir fue la siguiente:

**3c1) Establecer las condiciones de operación adecuadas para separar las sustancias mencionadas.** Lo anterior implica el encontrar la mejor distribución, de los diferentes elementos dentro del cromatógrafo así como los programas de calentamiento y de tiempos y movimientos. Los programas de calentamiento nos permiten establecer temperaturas en las diferentes zonas del cromatógrafo y los de tiempos-movimientos de direccionan la muestra por las columnas. Las cuales pueden estar conectadas en serie o solo la porapak"N".

**3c2) Obtener los factores de respuesta.** Para un compuesto dado se obtienen dos factores, uno para cada detector. El factor de un compuesto dado es por el cual es necesario multiplicar el área del pico del compuesto, de un cromatograma dado, correspondiente a fin de obtener un área corregida. Las áreas corregidas, para cada uno de los compuestos involucrados, normalizados, nos permite obtener los % molares de cada uno de los compuestos. Los factores son relativos. En nuestro caso le asignamos al metano un factor de respuesta de uno, tanto para el detector de ionización de flama como para el detector de conductividad térmica.(Ver ecuación 1).

#### Ecuación 1

$$\frac{\% \text{ molar } i}{\% \text{ molar CH}_4} = \frac{(\text{Factor } i) (\text{Area } i)}{(\text{Factor CH}_4) (\text{Area CH}_4)}$$

**i** = Compuesto de interés

**factor i** = factor de respuesta molar del compuesto de interés.

**Area i** = Área del pico correspondiente al compuesto de interés

**Tabla 1**

**Composición de la mezcla patrón 1**

<b>Componente</b>	<b>%Molar</b>
Nitrógeno	2.499
Dióxido de carbono	1.000
Metano	89.578
Etano	4.993
Propano	1.000
Isobutano	0.300
n-butano	0.300
Isopentano	0.100
n-pentano	0.100
n-hexano	0.030
Neopentano	0.100

**Tabla 2**

**Composición de la mezcla patrón 3**

<b>Componente</b>	<b>%Molar</b>
Nitógeno	79.09
Metano	17.59
Oxígeno	3.32

#### 4) PROPIEDADES CATALITICAS DE LA POLUCITA: $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ .

Se determinó la actividad catalítica de una polucita ( $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ ) en la reacción de acoplamiento oxidativo del metano a diferentes temperaturas comprendidas entre la ambiente y  $800^\circ\text{C}$ . El  $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$  fue puesto en una cama catalítica de  $\text{SiO}_2$  de 1 pulgada de longitud por  $3/8$  de pulgada de diámetro. Las condiciones de operación de nuestro sistema fueron las siguientes:

##### - PARA EL REACTOR

* Peso del catalizador	0.3056gr.
* Peso de la cama ( $\text{SiO}_2$ )	1.2801gr.
* Temperatura de entrada	$28-32^\circ\text{C}$
* Presión manométrica de entrada al reactor	0.18 Lbf/pulg <sup>2</sup>

##### \* Flujos volumétricos de alimentación

Reactivos	Flujos en $\text{cm}^3/\text{min}$ a $0^\circ\text{C}$ y 760 mmHg de presión.
Nitrógeno	49.29
Metano	10.97
Oxígeno	0.99

* Temperatura de reacción	$100^\circ\text{C}$
	$200^\circ\text{C}$
	$400^\circ\text{C}$
	$600^\circ\text{C}$
	$650^\circ\text{C}$
	$700^\circ\text{C}$
	$750^\circ\text{C}$
	$800^\circ\text{C}$

## -PARA LA ESTUFA

Se utilizaron los siguientes parámetros de control :

Parámetro	Unidades
Banda Proporcional (Pb)	30 %
Tiempo integral (Ti)	205 min
Tiempo derivativo (Td)	34.2 min
Energía máxima de suministro(hL)	
En un intervalo de temp. de 30 a 300°C	20 %
En un intervalo de temp. de 300 a 500°C	21 %
En un intervalo de temp. de 500 a 800°C	22 %
Tiempo de Ciclo (hc)	
En un intervalo de temp. de 50 a 300°C	50 seg
En un intervalo de temp. de 300 a 500°C	30 seg
En un intervalo de temp. de 500 a 800°C	20 seg
Velocidad de ascenso de temperatura (Pr)	1°C/min.

## - PARA EL ANALIZADOR DE GASES.

El analizador fue un cromatógrafo de gases el cual se operó bajo las siguientes condiciones

### GASES

Helio con una pureza de 99.999% fue el gas acarreador y se trabajó a un flujo de 20 mls/min.

Hidrógeno con una pureza de 99.99% se utilizó en el detector de ionización de flama y se trabajó a un flujo de 30 mls/min.

Aire con una pureza de 99.99% se utilizó en el detector de ionización de flama y se trabajo a un flujo de 300 mls/min.

## COLUMNAS

Dos de Porapak-N de 12 pies de longitud y 1/8 de diámetro.

Una de Malla Molecula 13x de 12 pies de longitud y 1/8 de diámetro.

## DETECTORES

Conductividad Térmica, el cual se trabajó a una temperatura de 250°C.

Ionización de Flama, el cual se trabajó a una temperatura de 350°C.

## PROGRAMACION PARA EL COMPUTADOR DEL CROMATOGRAFO :

### \* Programas de calentamiento de las columnas

Temperatura inicial	: 36 °C
Tiempo inicial	: 11 min
Velocidad de calentamiento	: 30°C/min
Temperatura final	: 165°C
Tiempo final	: 25 min

**\* Programas de eventos :**

**a) Detector de conductividad térmica (TCD)**

**Evento : -91**

**Tiempo : 0**

**Evento : 92**

**Tiempo : 10.5 min**

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

**Evento : 91**

**Tiempo : 0**

**Evento : 92**

**Tiempo : 10.5 min**

**Definición de eventos :**

**Evento -91 : Detector de conductividad térmica enviando señal al integrador.**

**Evento +91 : Detector de ionización de flama enviando señal al integrador.**

**Evento +92 : Columnas de Porapak-N y Malla molecular 13X conectadas en serie.**

**Evento -92 : Columnas de Porapak-N**

Los detectores se encuentran conectados en serie, el de conductividad térmica y el de ionización de flama, en ese orden. Entre ellos se encuentra una cama catalítica de shimalite,

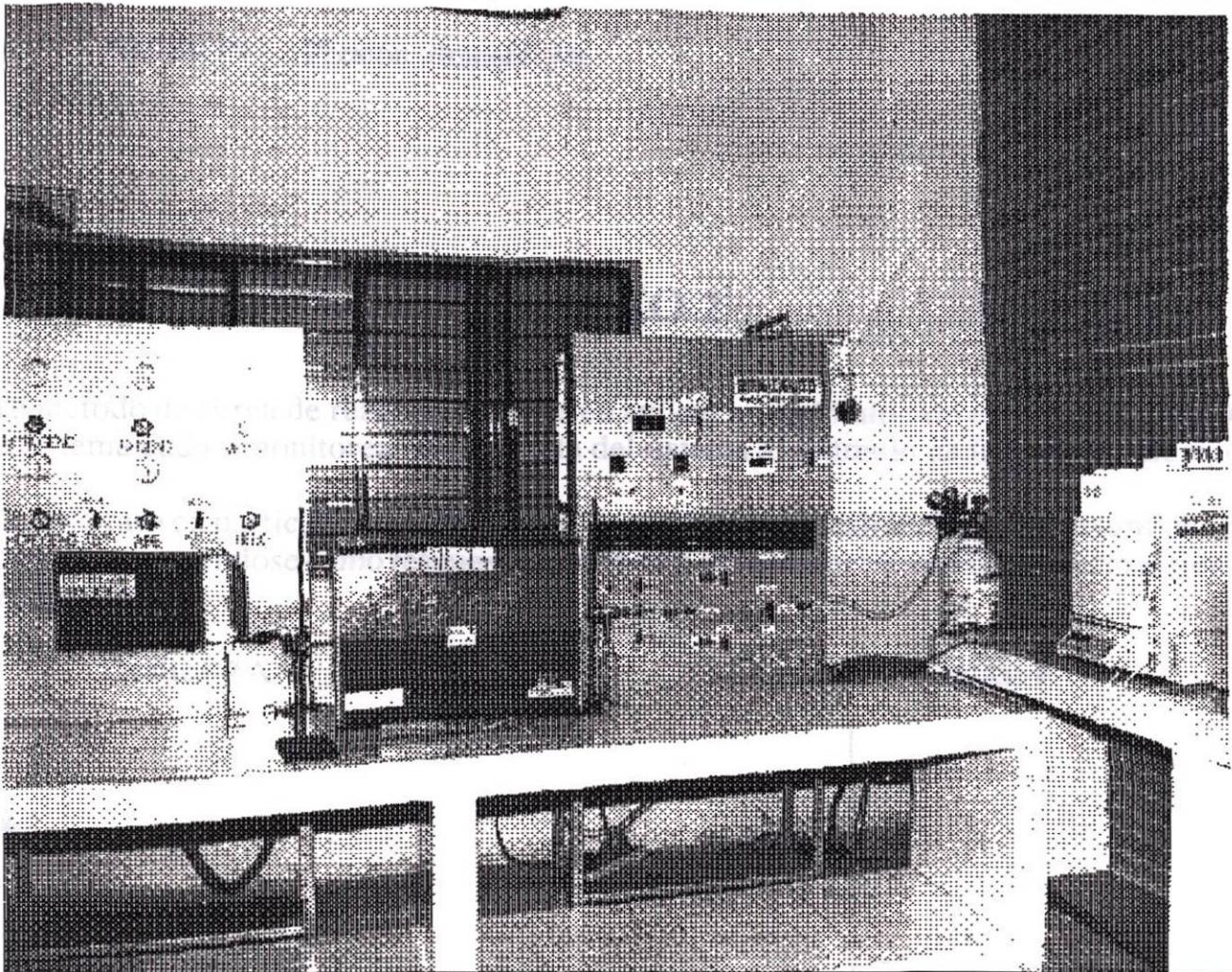
la cual convierte los óxidos de carbono a metano que pueden ser detectados por el detector de ionización de flama. Se obtuvieron para una mezcla dada a diferentes temperaturas cromatogramas con ambos detectores.

# ANEXOS DEL CAPITULO

## ANEXO 1

### Características del Sistema Catalítico

#### EQUIPO



Ver referencia [1]

## REACTIVOS

Gas	Pureza (%)
HELIO	99.999
NITROGENO	99.999
AIRE	99.99
METANO	99.99
NITROGENO	99.999
OXIGENO	99.99

## CONDICIONES DE OPERACION:

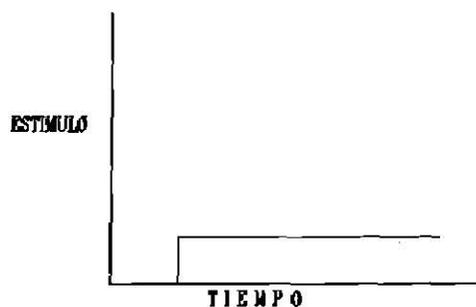
- TEMPERATURA: De temperatura ambiente a 800°C
- PRESION : Presión atmosférica

## ANEXO 2

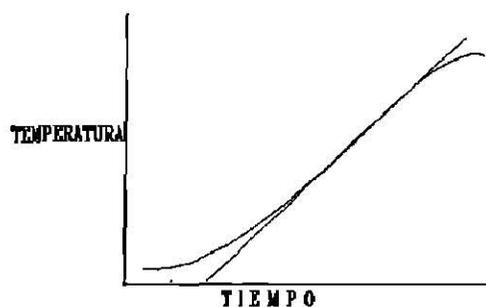
El método de curva de reacción consiste en aplicar un estímulo tipo escalón (Gráfica #A) a un sistema dado y monitorear la respuesta del sistema al estímulo en función del tiempo.

En este caso en particular, el estímulo fue un cambio tipo escalón en el voltaje suministrado a la mufla, obteniéndose como respuesta la variación de la temperatura con respecto al tiempo. (Gráfica #B).

Grafica #A



Grafica # B



**Este método fue realizado en diferentes sistemas :**

**- La mufla vacía**

**- La mufla con el reactor. El reactor fue empacado con esferas de dióxido de silicio solamente, es decir, sin colocar catalizador. Las pruebas fueron realizadas tanto con una corriente de gases inertes como con la corriente de reactivos.**

### **CAPITULO III**

## **SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES CERAMICOS, $A_2BX_5O_{12}$ , A = Rb, Cs ; B = Zn, Mn ; X = Si, Ge.**

## MEZCLAS: $\text{Cs}_2\text{MnA}_5\text{O}_{12}$ A = Ge, Si

Las mezclas con las composiciones molares  $1\text{Cs}_2\text{CO}_3 : 5\text{AO}_2 : 1\text{MnO}$ , A = Ge, Si se hicieron reaccionar utilizando el método de reacción del estado sólido. La caracterización de los productos se hizo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvos.

En el compuesto con germanio, lo que se obtuvo de acuerdo a los patrones de difracción de rayos-X en polvos, fue la formación de una nueva fase, la cual es muy similar a la fase  $\text{CsFeGe}_2\text{O}_6$ . La estructura de este compuesto,  $[\text{CsFeGe}_2\text{O}_6]$  guarda estrecha relación con la polucita,  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ , y se le ha clasificado como fase  $\beta$ [4]. Se observó que la nueva fase funde congruentemente a  $1150^\circ\text{C}$ . La relación que guarda  $\text{CsFeGe}_2\text{O}_6$  con la nueva fase  $[\text{Cs}_2\text{MnGe}_5\text{O}_{12}]$  se puede observar mediante el siguiente posible mecanismo de sustitución :

En donde:



En la tabla 8 se muestran las distancias interplanares de la fase  $\text{Cs}_2\text{MnGe}_5\text{O}_{12}$  obtenidas por rayos-X en polvos y las correspondientes con la fase isoestructural reportada  $[\text{CsFeGe}_2\text{O}_6]$ . Se puede observar que algunas líneas muy débiles presentes en  $\text{CsFeGe}_2\text{O}_6$  no se observan en  $\text{Cs}_2\text{MnGe}_5\text{O}_{12}$ .

Los productos de reacción de la composición  $1\text{Cs}_2\text{CO}_3 : 5\text{SiO}_2 : 1\text{MnO}$  son una mezcla de la fase  $\gamma$ (o  $\delta$ ) [isoestructural a  $\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$  cuya estructura está relacionada con la polucita] y además líneas extras con muy poca intensidad lo que nos indica impurezas en forma de trazas. En la Tabla 10 se comparan las distancias interplanares de los productos de reacción con la

fase de  $\gamma$  ( $\delta$ )  $\text{Cs}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ . Se puede observar que la presencia de algunas líneas de difracción no identificadas, así como también la ausencia de las líneas más débiles de la fase  $\gamma$  ( $\delta$ ) reportada.

Las condiciones de reacción tanto para el compuesto  $\text{Cs}_2\text{MnGe}_5\text{O}_{12}$  como para  $\text{Cs}_2\text{MnSi}_5\text{O}_{12}$  se muestran en la tablas 4 y 6 respectivamente.

### **MEZCLAS : 1Rb<sub>2</sub>O:1MnO:5AO<sub>2</sub> A = Ge, Si**

Los productos de reacción de estas composiciones dieron como resultados la mezcla de diferentes fases. En el caso de la composición con silicio se encontró la formación de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , de la fase  $\epsilon$  (isoestructural a  $\text{Rb}_2\text{GaSi}_2\text{O}_6$  la cual guarda cierta relación con la polucita[4]) y líneas extras no identificadas.

Para la mezcla con germanio se encontró una mezcla de  $\beta\text{-MnO}_4$  con  $\text{GeO}_2$  y algunas líneas no identificadas pero similares en los diferentes patrones obtenidos después del equilibrio, a las cuales llamamos R, la cual podría ser una nueva fase.

En las tablas 9 y 11 se muestran los resultados de rayos-X en polvos para ambas composiciones.

Las condiciones de reacción para ambas mezclas son mostradas en las tablas 5 y 7.

## **FASE : Cs<sub>2</sub>ZnSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>**

Esta fase fue obtenida a 1200°C por reacción en estado sólido. La caracterización se hizo mediante la técnica de difracción de rayos-X.

Esta polucita es isoestructural a la forma  $\delta$ (o  $\gamma$ ) de las polucitas.

Los patrones obtenidos fueron comparados con los reportados en el JCPDS (International Center for Diffraction Data 1988).

**TABLA 4. CONDICIONES DE REACCION PARA EL Cs<sub>2</sub>MnGe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>**

<b>MUESTRA</b>	<b>TEMPERATURA(°C)</b>	<b>TIEMPO(HRS.)</b>	<b>FASES PRESENTES</b>
1	800	24	mezcla de reactivos
2	850	24	mezcla de reactivos
3	900	24	$\beta$
4	950	24	$\beta$
5	1000	24	$\beta$

**TABLA 5. CONDICIONES DE REACCION PARA EL Rb<sub>2</sub>MnSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>**

<b>MUESTRA</b>	<b>TEMPERATURA(°C)</b>	<b>TIEMPO(HRS.)</b>	<b>FASES PRESENTES</b>
1	800	12	Mezcla de reactivos
2	850	12	Mezcla de reactivos
3	900	12	Mezcla de reactivos
4	950	12	$\epsilon + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{l}$
5	1000	12	$\epsilon + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{l}$
6	1025	12	$\epsilon + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{l}$

NOTA : l es una línea no identificada

**TABLA 6. CONDICIONES DE REACCION PARA Cs<sub>2</sub>MnSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>**

<b>MUESTRA</b>	<b>TEMPERATURA(°C)</b>	<b>TIEMPOS(HRS.)</b>	<b>FASES PRESENTES</b>
<b>1</b>	<b>800</b>	<b>12</b>	<b>Mezcla de reactivos</b>
<b>2</b>	<b>900</b>	<b>12</b>	<b>Mezcla de reactivos</b>
<b>3</b>	<b>1000</b>	<b>12</b>	<b>Mezcla de reactivos</b>
<b>4</b>	<b>1025</b>	<b>12</b>	<b><math>\alpha</math> (<math>\gamma</math>)</b>

**TABLA 7. CONDICIONES DE REACCION PARA Rb<sub>2</sub>MnGe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>**

<b>MUESTRA</b>	<b>TEMPERATURA(°C)</b>	<b>TIEMPOS(HRS.)</b>	<b>FASES PRESENTES</b>
<b>1</b>	<b>800</b>	<b>12</b>	<b>mezcla de reactivos</b>
<b>2</b>	<b>810</b>	<b>12</b>	<b>R + GeO<sub>2</sub> + <math>\beta</math>-MnO<sub>4</sub></b>
<b>3</b>	<b>820</b>	<b>12</b>	<b>R + GeO<sub>2</sub> + <math>\beta</math>-MnO<sub>4</sub></b>
<b>4</b>	<b>830</b>	<b>12</b>	<b>R + GeO<sub>2</sub> + <math>\beta</math>-MnO<sub>4</sub></b>
<b>5</b>	<b>840</b>	<b>12</b>	<b>R + GeO<sub>2</sub> + <math>\beta</math>-MnO<sub>4</sub></b>

**Tabla 8. DISTANCIAS INTERPLANARES E INTENSIDADES PARA Cs<sub>2</sub>MnGe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Y CsFeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.**

<b>Cs<sub>2</sub>MnGe<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>		<b>Cs FeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>	
<b>d(Å) Obs.</b>	<b>Intensidad Obs.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep</b>
<b>5.7700</b>	<b>MMD</b>	<b>5.7465</b>	<b>5</b>
		<b>4.4513</b>	<b>8</b>
<b>3.7600</b>	<b>F</b>	<b>3.7620</b>	<b>52</b>
<b>3.5170</b>	<b>MF</b>	<b>3.5190</b>	<b>100</b>
<b>3.1470</b>	<b>MMD</b>	<b>3.1475</b>	<b>15</b>
<b>3.0100</b>	<b>MF</b>	<b>3.0010</b>	<b>69</b>
		<b>2.8733</b>	<b>19</b>
<b>2.7585</b>	<b>D</b>	<b>2.7605</b>	<b>14</b>
		<b>2.5699</b>	<b>8</b>
<b>2.4825</b>	<b>F</b>	<b>2.4883</b>	<b>54</b>
		<b>2.4140</b>	<b>14</b>
<b>2.2790</b>	<b>MMD</b>	<b>2.2834</b>	<b>9</b>
<b>2.0710</b>	<b>D</b>	<b>2.0756</b>	<b>22</b>
<b>2.0340</b>	<b>MMD</b>	<b>2.0316</b>	<b>13</b>
		<b>1.9907</b>	<b>11</b>
		<b>1.9520</b>	<b>3</b>
<b>1.9100</b>	<b>F</b>	<b>1.9148</b>	<b>31</b>
		<b>1.8810</b>	<b>8</b>
		<b>1.8483</b>	<b>3</b>
<b>1.7830</b>	<b>MF</b>	<b>1.7870</b>	<b>38</b>
<b>1.7580</b>	<b>MMD</b>	<b>1.7593</b>	<b>8</b>
<b>1.7300</b>	<b>MD</b>	<b>1.7321</b>	<b>14</b>
		<b>1.7063</b>	<b>6</b>

Continuación de la tabla 8

<b>d (Å) Obs</b>	<b>Intensidad Obs</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>
		<b>1.6819</b>	<b>5</b>
		<b>1.6584</b>	<b>6</b>
<b>1.6330</b>	<b>MMD</b>	<b>1.6363</b>	<b>17</b>
		<b>1.5938</b>	<b>3</b>
<b>1.5725</b>	<b>MMD</b>	<b>1.5738</b>	<b>8</b>
		<b>1.5338</b>	<b>6</b>
<b>1.5150</b>	<b>MMD</b>	<b>1.5179</b>	<b>8</b>
		<b>1.5005</b>	<b>5</b>
<b>1.4800</b>	<b>MMD</b>	<b>1.4838</b>	<b>12</b>
<b>1.4480</b>	<b>MMD</b>	<b>1.4518</b>	<b>14</b>
<b>1.4340</b>	<b>MD</b>	<b>1.4366</b>	<b>5</b>
		<b>1.4219</b>	<b>3</b>
		<b>1.4056</b>	<b>3</b>
<b>1.3910</b>	<b>MD</b>	<b>1.3937</b>	<b>16</b>
		<b>1.3603</b>	<b>3</b>
<b>1.3410</b>	<b>MD</b>	<b>1.3421</b>	<b>16</b>
		<b>1.3183</b>	<b>11</b>
		<b>1.3069</b>	<b>3</b>
		<b>1.2744</b>	<b>3</b>
<b>1.2550</b>	<b>MD</b>	<b>1.2539</b>	<b>18</b>
		<b>1.2349</b>	<b>3</b>
		<b>1.2166</b>	<b>6</b>
		<b>1.1986</b>	<b>6</b>

**Tabla 9. DISTANCIAS INTERPLANARES E INTENSIDADES PARA  $Rb_2MnSi_5O_{12}$ ,  $RbGaSi_2O_6$  y  $Mn_2O_3$ .**

<b><math>Rb_2MnSi_5O_{12}</math></b>		<b><math>RbGaSi_2O_6</math></b>		<b><math>Mn_2O_3</math></b>	
<b>d(Å) Obs.</b>	<b>Intensidad Obs.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>
		<b>9.608</b>	<b>1</b>		
		<b>6.877</b>	<b>1</b>		
		<b>5.483</b>	<b>4</b>		
		<b>4.804</b>	<b>3</b>		
		<b>4.359</b>	<b>1</b>		
				<b>3.844</b>	<b>5</b>
<b>3.6130</b>	<b>D</b>	<b>3.604</b>	<b>17</b>		
		<b>3.578</b>	<b>2</b>		
<b>3.4250</b>	<b>D</b>	<b>3.459</b>	<b>12</b>		
<b>3.3460</b>	<b>F</b>	<b>3.338</b>	<b>100</b>		
<b>3.2935</b>	<b>F</b>				
		<b>3.203</b>	<b>3</b>		
		<b>3.153</b>	<b>2</b>		
		<b>3.071</b>	<b>3</b>		
<b>2.9630</b>	<b>D</b>	<b>2.988</b>	<b>21</b>		
<b>2.9430</b>	<b>D</b>	<b>2.886</b>	<b>49</b>	<b>2.9200</b>	<b>100</b>
		<b>2.865</b>	<b>16</b>		
		<b>2.741</b>	<b>1</b>		
		<b>2.676</b>	<b>7</b>		

Continuación de la tabla 9

<b>Rb<sub>2</sub>MnSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>		<b>RbGaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>		<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
<b>d (Å) Obs.</b>	<b>Intensidad Obs.</b>	<b>d (Å) Rep</b>	<b>Intensidad Rep.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>
		2.4410	1		
2.3990	D	2.4020	31		
2.3700	MD	2.3610	13		
				2.3540	5
		2.3280	3		
		2.2600	1		
		2.2170	1		
		2.1760	1		
		2.1110	1		
		2.0880	1		
		2.0620	1		
		2.0240	3		
				2.0070	4
		1.9820	3		
		1.9700	3		
		1.9500	6		
		1.9000	3		
		1.8760	3		
		1.8520	3		
				1.8471	2

Continuación de la tabla 9

<b>Rb<sub>2</sub>MnSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>		<b>RbGaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>		<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
<b>d (Å)</b> <b>Obs.</b>	<b>Intensidad</b> <b>Obs.</b>	<b>d (Å)</b> <b>Rep.</b>	<b>Intensidad</b> <b>Rep.</b>	<b>d (Å)</b> <b>Rep.</b>	<b>Intensidad</b> <b>Rep.</b>
				<b>1.8460</b>	<b>14</b>
		<b>1.8260</b>	<b>10</b>		
		<b>1.7630</b>	<b>1</b>		
		<b>1.7440</b>	<b>8</b>		
		<b>1.7300</b>	<b>3</b>		
		<b>1.7000</b>	<b>5</b>		
		<b>1.6870</b>	<b>1</b>		
<b>1.6610</b>	<b>D</b>	<b>1.6690</b>	<b>14</b>	<b>1.6636</b>	<b>30</b>
		<b>1.6570</b>	<b>3</b>		
		<b>1.6440</b>	<b>1</b>		
		<b>1.6190</b>	<b>5</b>		
		<b>1.6010</b>	<b>3</b>		
		<b>1.5890</b>	<b>1</b>		
				<b>1.5275</b>	<b>6</b>
				<b>1.4530</b>	<b>10</b>
<b>1.4180</b>	<b>MMD</b>			<b>1.4183</b>	<b>14</b>
				<b>1.3885</b>	<b>6</b>
				<b>1.3589</b>	<b>4</b>

**Tabla 10. DISTANCIAS INTERPLANARES E INTENSIDADES PARA EL Cs<sub>2</sub>MnSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Y Cs<sub>2</sub>NiSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.**

<b>Cs<sub>2</sub>MnSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>		<b>Cs<sub>2</sub>NiSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>	
<b>d (Å) Obs.</b>	<b>Intensidad Obs.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>
5.574	D	5.574	16
		4.8276	3
		3.7871	4
3.664	MF	3.6493	66
3.418	MMF	3.4136	100
3.318	MMD	3.3117	11
		3.2184	2
3.062	MMD	3.0532	4
2.916	MF	2.9111	65
2.854	MMD		
2.819	MMD	2.7309	4
2.673	MD	2.6779	11
2.626	MMD	2.6278	3
2.496	D	2.4929	10
2.414	MF	2.4138	60
		2.3769	5
2.212	MF	2.2150	20
2.137	MMD	2.1325	5
2.013	F	2.0823	29
		2.0355	

Continuación de la tabla 10

<b>d (Å) Obs</b>	<b>Intensidad Obs.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>
<b>1.968</b>	<b>D</b>	<b>1.9708</b>	<b>7</b>
		<b>1.9506</b>	<b>3</b>
		<b>1.8756</b>	<b>4</b>
<b>1.857</b>	<b>MF</b>	<b>1.8581</b>	<b>26</b>
		<b>1.7777</b>	<b>4</b>
<b>1.736</b>	<b>MF</b>	<b>1.7341</b>	<b>28</b>
<b>1.709</b>	<b>MD</b>	<b>1.7068</b>	<b>7</b>
		<b>1.6936</b>	<b>3</b>
<b>1.677</b>	<b>MD</b>	<b>1.6807</b>	<b>5</b>
<b>1.629</b>	<b>MD</b>	<b>1.6320</b>	<b>8</b>
<b>1.618</b>	<b>MMD</b>	<b>1.5873</b>	<b>4</b>
<b>1.585</b>	<b>MMD</b>	<b>1.5873</b>	<b>4</b>
<b>1.545</b>	<b>MD</b>	<b>1.5461</b>	<b>5</b>
<b>1.528</b>	<b>D</b>	<b>1.5266</b>	<b>10</b>
<b>1.473</b>	<b>MMD</b>		
<b>1.441</b>	<b>MMD</b>	<b>1.4474</b>	<b>3</b>
<b>1.391</b>	<b>MMD</b>	<b>1.4083</b>	<b>6</b>
<b>1.374</b>	<b>MMD</b>	<b>1.4083</b>	<b>6</b>
<b>1.351</b>	<b>MD</b>	<b>1.3520</b>	<b>7</b>
		<b>1.3019</b>	<b>9</b>

Continuación de la tabla 10.

<b>d (Å) Obs.</b>	<b>Intensidad Obs.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>
		<b>1.2789</b>	<b>4</b>
<b>1.2165</b>	<b>MMD</b>	<b>1.2164</b>	<b>5</b>
		<b>1.2069</b>	<b>6</b>

**TABLA 11. DISTANCIAS INTERPLANARES E INTENSIDADES PARA R, GeO<sub>2</sub> y  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

<b>Rb<sub>2</sub>MnGe<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>		<b>GeO<sub>2</sub></b>		<b><math>\beta</math>-MnO<sub>4</sub></b>	
<b>d (Å) Obs.</b>	<b>Intensidad Obs.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>
<b>7.1600</b>	<b>F</b>				
<b>4.6100</b>	<b>MMD</b>				
<b>4.2000</b>	<b>MMD</b>				
<b>4.1140</b>	<b>F</b>				
<b>3.5700</b>	<b>MF</b>				
<b>3.2830</b>	<b>MMF</b>				
<b>3.0980</b>	<b>F</b>	<b>3.110</b>	<b>100</b>	<b>3.110</b>	<b>100</b>
<b>2.9930</b>	<b>MF</b>				
<b>2.9110</b>	<b>F</b>				
<b>2.8190</b>	<b>F</b>				
<b>2.6860</b>	<b>MF</b>				
<b>2.6380</b>	<b>F</b>				
<b>2.6130</b>	<b>F</b>				
<b>2.6000</b>	<b>F</b>				
<b>2.5750</b>	<b>F</b>				
<b>2.5510</b>	<b>F</b>				
<b>2.5000</b>	<b>F</b>				
<b>2.1440</b>	<b>F</b>			<b>2.407</b>	<b>55</b>
<b>2.3860</b>	<b>F</b>	<b>2.399</b>	<b>60</b>		

Continuación de la tabla 11.

<b>d (Å) Obs.</b>	<b>Intensidad Obs.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>
2.2700	MMD				
2.2100	D			2.195	8
2.1830	D	2.199	16		
2.1150	MMD				
2.0990	MMD	2.106	14		
2.0600	MMD				
2.0390	D				
1.9800	D	1.967	6	1.9681	5
1.9080	MMD				
1.7720					
1.7540	F				
1.6260	F	1.6220	50		
1.5885	F				
1.5540	F	1.5546	18		
1.5460	F				
1.5280	F				
1.5120	F				
1.4970	MMD				
1.4370	F	1.4314	10	1.4370	8
1.4290	MMD				

Continuación de la tabla 11.

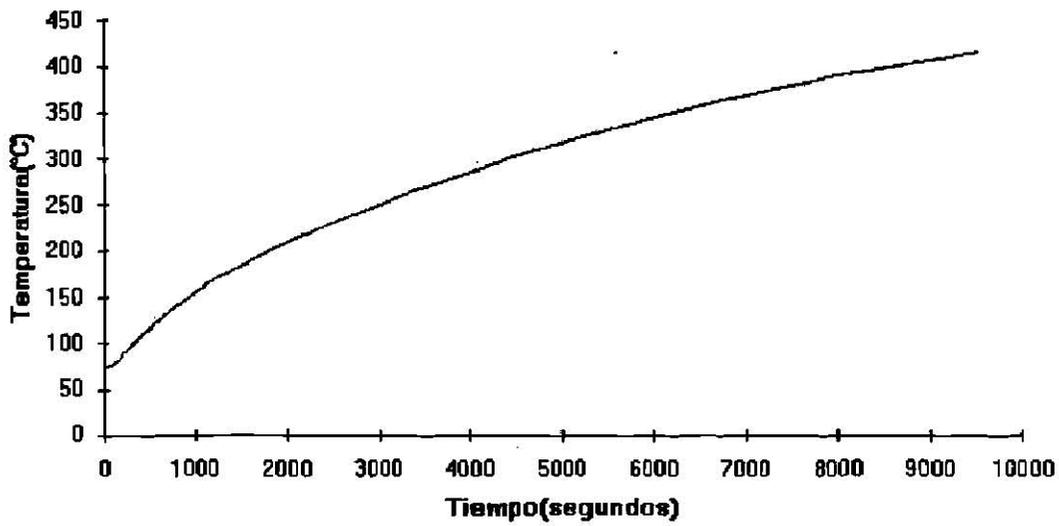
<b>d (Å) Obs.</b>	<b>Intensidad Obs.</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep</b>	<b>d (Å) Rep.</b>	<b>Intensidad Rep.</b>
<b>1.3975</b>	<b>MMD</b>	<b>1.3900</b>	<b>20</b>	<b>1.3912</b>	<b>8</b>
<b>1.3710</b>	<b>F</b>				
<b>1.3500</b>	<b>MMD</b>				
<b>1.3060</b>	<b>MMD</b>	<b>1.3045</b>	<b>10</b>	<b>1.3064</b>	<b>20</b>
<b>1.3040</b>	<b>MMD</b>	<b>1.3020</b>	<b>8</b>	<b>1.3045</b>	<b>20</b>
		<b>1.2506</b>	<b>2</b>		

## **CAPITULO IV**

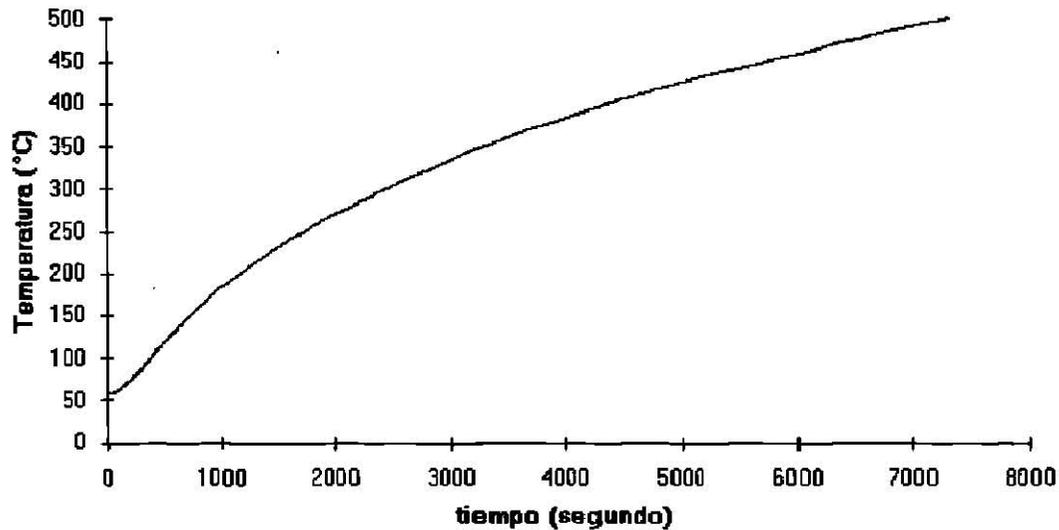
# **PRUEBAS PRELIMINARES DEL SISTEMA CATALITICO**

## **PRUEBAS PRELIMINARES DEL SISTEMA CATALITICO**

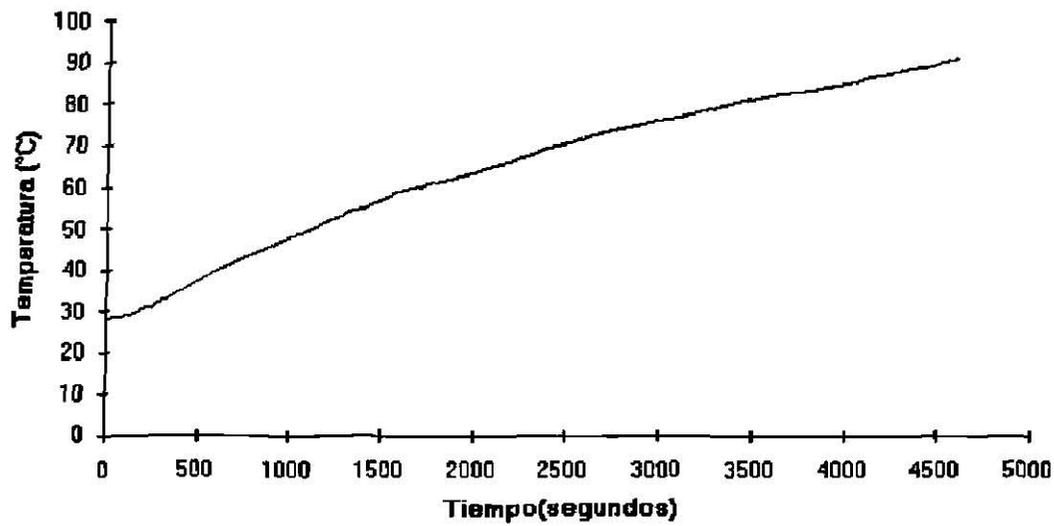
- a) La ausencia de fugas se verificó introduciendo gas helio a una presión de 4 lbf/pulg<sup>2</sup>. Las fugas fueron eliminadas ya sea apretando las conexiones donde se encontraban, colocando cinta de teflón en dichas conexiones, o bien cambiando las conexiones con rosca dañada por otras en buen estado.
- b) La válvula de alivio del sistema fue calibrada a 4 lbf/pulg<sup>2</sup>. Para la calibración se utilizó un transductor de presión, un manómetro bourdon y gas helio. La calibración se realizó alimentando helio, a la presión de calibración, a la entrada de la válvula de alivio y girando la perilla de la válvula hasta que empezara a salir gas. Se verificó que la válvula se abriese en forma repetitiva.
- c) El establecer los parámetros de control de la estufa, mencionados en el capítulo II como parte de las condiciones de operación del sistema, implicó entre otros, el análisis de varias curvas de reacción que a continuación se muestran en forma gráfica.



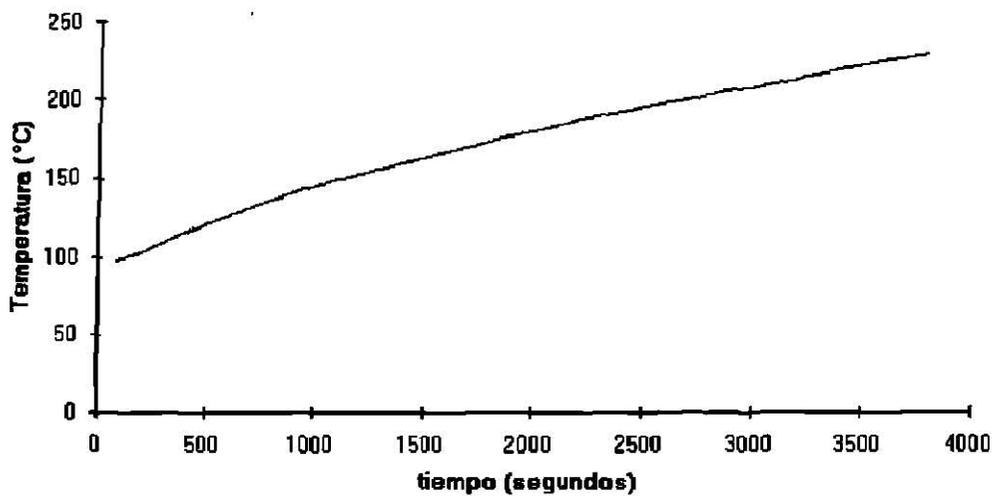
**Gráfica 1.** Curva de respuesta de mufla vacía frente a un escalón de energía de suministro de 0 a 10%. Ver tabla 12.



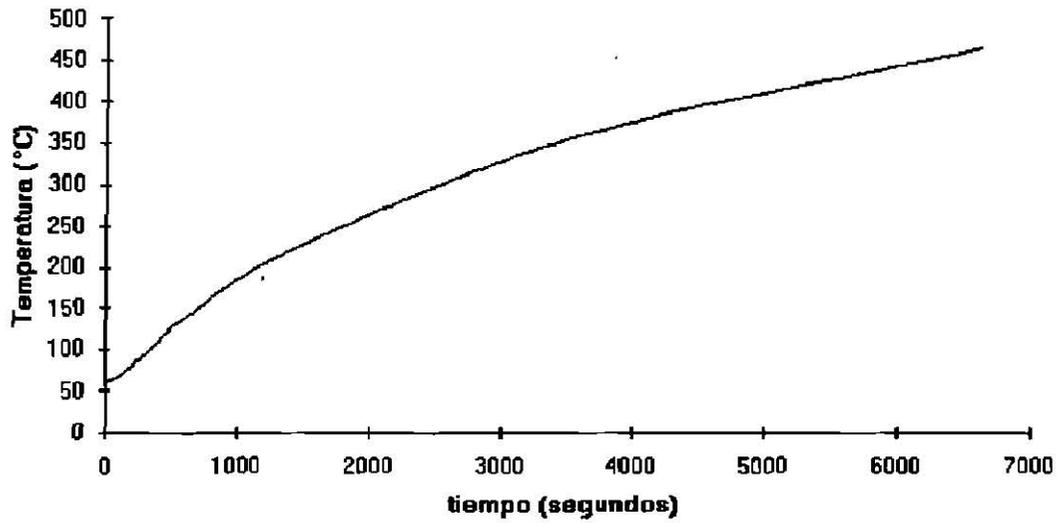
**Gráfica 2.** Curva de respuesta de mufla vacía frente a un escalón de energía de suministro de 0 a 15%. Ver tabla 13.



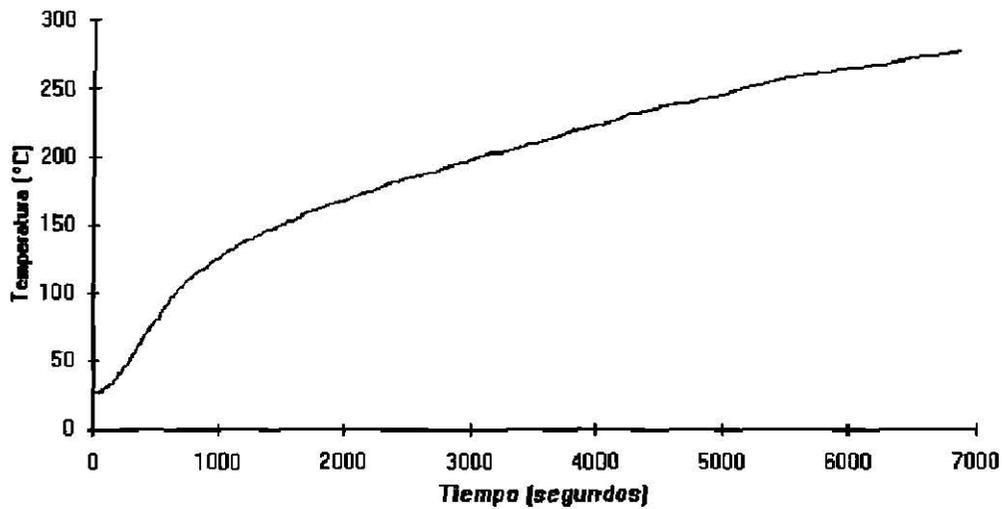
**Gráfica 3.** Curva de respuesta de mufla con el reactor operando con Nitrógeno a un flujo de 64 mls/min. El escalón de energía de suministro es de 0 a 5 %. Ver tabla 14.



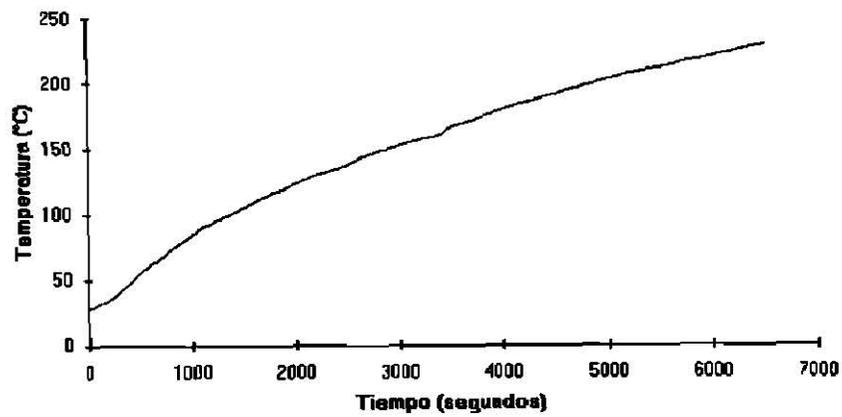
**Gráfica 4.** Curva de respuesta de mufla con el reactor operando con Nitrógeno a un flujo de 64 mls/min. El escalón de energía de suministro es de 5 a 10 %. Ver Tabla 15.



**Gráfica 5.** Curva de respuesta de la mufla con el reactor operando con Nitrógeno a un flujo de 64 mls/min. El escalón de energía de suministro es de 5 a 15 %. Ver tabla 16.



**Gráfica 6.** Curva de reacción de la mufla con el reactor operando con Nitrógeno a un flujo de 64 mls/min. El escalón de energía de suministro es de 0 a 10 %. Ver tabla 17.



**Gráfica 7** Curva de reacción de la mufla con el reactor operando con la mezcla de reacción. El escalón de energía es de 0 a 10%. Ver tabla 18.

# PARAMETROS DE CONTROL

<b>SISTEMA</b>	<b>Para Control Proporcional</b>	<b>Para Control Proporcional e Integral</b>	<b>Para Control Proporcional e Integral y Derivativo</b>
MUFLA VACIA ESCALON DE ENERGIA de 0 a 10%	<b>Pb = 3.8</b>	<b>Pb = 4.3 Ti = 202.7 seg.</b>	<b>Pb = 3.2 Ti = 121.8 seg. Td = 30.4 seg.</b>
MUFLA VACIA ESCALON DE ENERGIA de 0 a 15%	<b>Pb = 8.7</b>	<b>Pb = 9.7 Ti = 403.5 seg</b>	<b>Pb = 7.3 Ti = 242.3 seg. Td = 60.6 seg.</b>
MUFLA CON REAC- TOR OPERANDO CON N <sub>2</sub> a un flujo de 64mls/min. ESCALON DE ENERGIA de 0 a 5 %	<b>Pb = 3.3</b>	<b>Pb = 3.7 Ti = 347.8 seg.</b>	<b>Pb = 2.7 Ti = 208.9 seg. Td = 52.2 seg.</b>
MUFLA CON REAC- TOR OPERANDO CON N <sub>2</sub> a un flujo de 64mls/min. ESCALON DE ENERGIA de 5 a 10%	<b>Pb = 6.5</b>	<b>Pb = 6.5 Ti = 301.8seg.</b>	<b>Pb = 5.4 Ti = 181.2seg. Td = 45.3seg.</b>
MUFLA CON REAC- TOR OPERANDO CON N <sub>2</sub> a un flujo de 64mls/min. ESCALON DE ENERGIA de 5 a 15%	<b>Pb = 6.0</b>	<b>Pb = 6.6 Ti = 205seg.</b>	<b>Pb = 5.0 Ti = 123.3seg. Td = 30.8seg.</b>
MUFLA CON REAC- TOR OPERANDO CON N <sub>2</sub> a un flujo de 64mls/min. ESCALON DE ENERGIA de 0 a 10%	<b>Pb = 8.3</b>	<b>Pb = 9.2 Ti = 309.2 seg.</b>	<b>Pb = 6.9 Ti = 185.7 seg. Td = 46.4 seg.</b>
MUFLA CON REAC- TOR OPERANDO CON MEZCLA DE REACCION ESCALON DE ENERGIA de 0 a 10%	<b>Pb = 3.7</b>	<b>Pb = 4.1 Ti = 277.8 seg.</b>	<b>Pb = 3.1 Ti = 166.8 seg. Td = 41.7 seg</b>

Las ecuaciones utilizadas fueron las siguientes:

$$Rr = \frac{\text{Cambio en \% de la variable a medir / unidad de tiempo}}{\% \text{ de cambio del estímulo para obtener la curva de reacción}}$$

$$P \quad \frac{100}{Pb} = \frac{1}{T_{DT} Rr}$$

$$PI \quad \frac{100}{Pb} = \frac{0.9}{T_{DT} Rr} \quad T_I = 3.33 T_{DT}$$

$$PID \quad \frac{100}{Pb} = \frac{1.2}{T_{DT} Rr} \quad T_I = 2.0 T_{DT} \quad T_D = 0.5 T_{DT}$$

Pb = Banda Proporcional

Rr = Pendiente ponderada del punto de inflexión de la curva de respuesta

T<sub>DT</sub> = Tiempo Muerto

T<sub>I</sub> = Tiempo Integral

T<sub>D</sub> = Tiempo Derivativo

P = Control Proporcional

PI = Control Proporcional e Integral

PID = Control Proporcional, Integral y Derivativo

Las ecuaciones anteriores consideran como parámetros ideales de control, a aquéllos que permitan una respuesta con razón de amortiguamiento de 0.25 frente a un estímulo tipo escalón en la temperatura deseada. (Ver Fig. No. 1. )

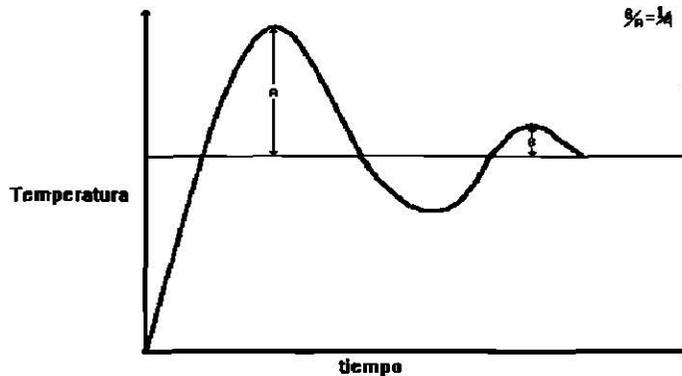


Fig No 1 .Curva de respuesta Ideal frente a un estímulo tipo escalón.

A fin de reducir el sobredisparo inicial en la temperatura se aumentó arbitrariamente la banda a un valor de 30 y se colocaron los valores de  $T_I$  y  $T_D$  encontrados por el método de curva de reacción. Además se permitió actuar al control "Adaptive" a fin de ajustar los parámetros de control.

El control "Adaptive" monitorea la diferencia entre la temperatura medida y la deseada, y si se presentan oscilaciones periódicas, modifica los parámetros.

Los parámetros elegidos de control fueron los siguientes :

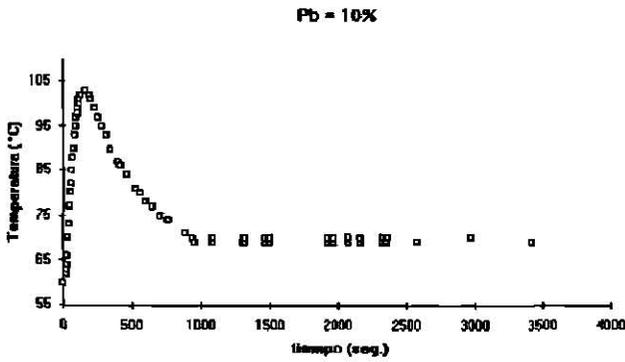
$$P_b = 30$$

$$T_D = 205\text{seg}$$

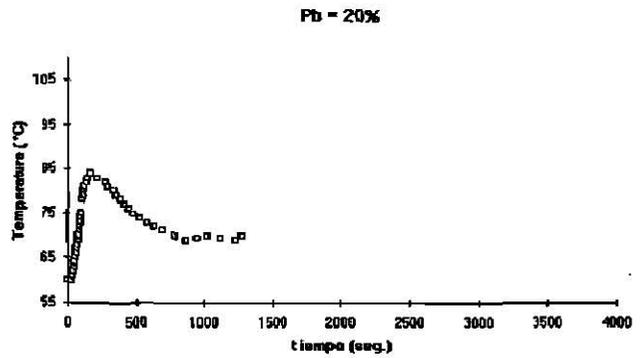
$$T_i = 34.2\text{seg}$$

Conviene mencionar que para encontrar los mejores parámetros del sistema de control también es posible hacerlo utilizando el método de banda última. Durante las primeras etapas del proyecto no fue posible utilizar el método de curva de reacción ya que el control no contaba con la opción de operación manual, así que realizamos en forma parcial el método de banda última. Encontramos que dicha banda es menor a diez, se anexan datos experimentales. Gráficas 8-12.

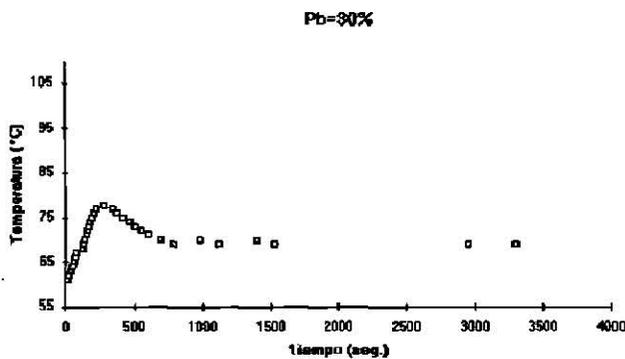
A continuación se muestran las gráficas de control de temperatura, en la mufla vacía, frente a un estímulo tipo escalón, de 60°C a 70°C, en la temperatura deseada. Las gráficas obtenidas con diferentes bandas proporcionales son:



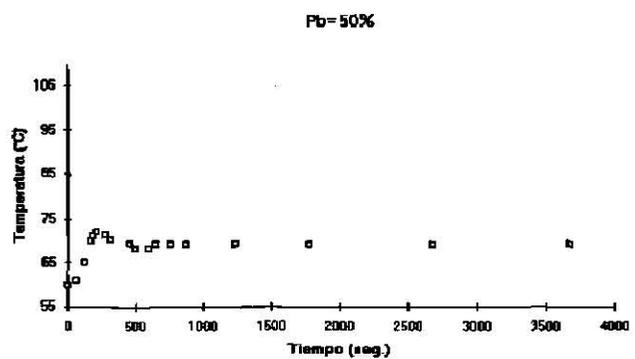
Gráfica 8. Curva de Control de temperatura con Pb de 10%. Ver tabla 19.



Gráfica 9. Curva de Control de temperatura con Pb de 20%. Ver tabla 20.

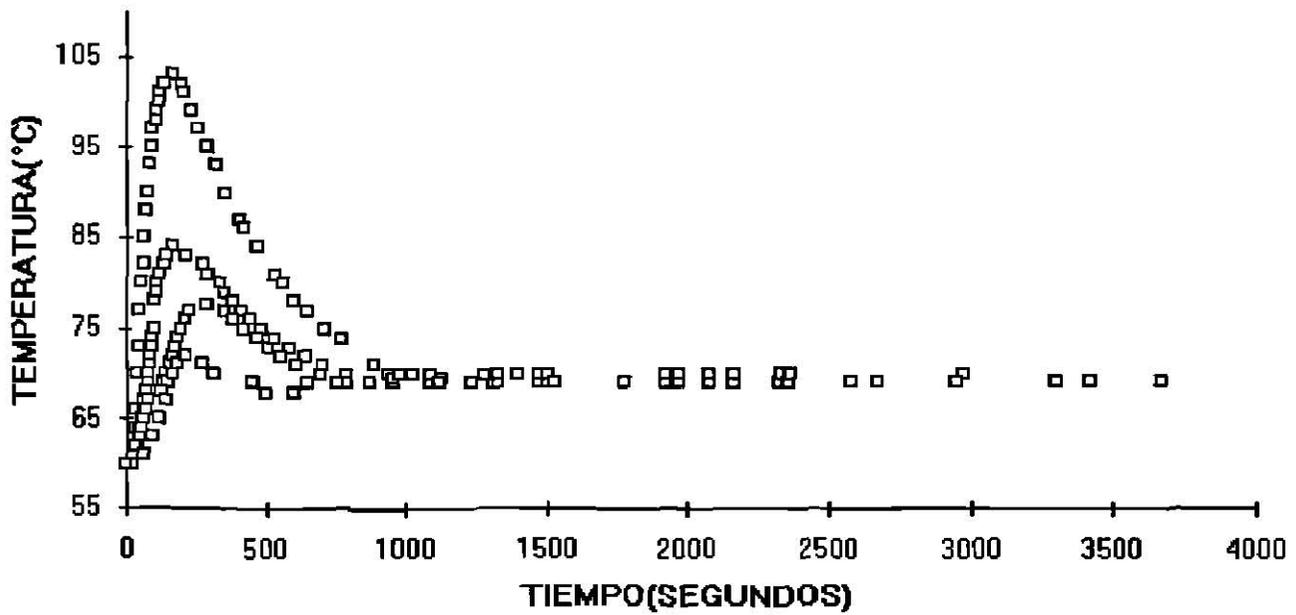


Gráfica 10. Curva de Control de temperatura con Pb de 30%. Ver tabla 21.



Gráfica 11. Curva de Control de temperatura con Pb de 50%. Ver tabla 22.

### GRAFICA A DIFERENTES Pb CON LA MUFLA VACIA



Gráfica 12 . Curvas de Control de temperatura de la mufla vacía a diferentes bandas proporcionales.

**d) Se certificó el buen funcionamiento de los instrumentos de medición de presión, temperatura y flujo de la siguiente manera :**

**- Para el medidor de presión:**

Se ajustó la escala del indicador utilizando un potenciómetro como simulador del comportamiento del transductor de presión. Se comparan las lecturas del medidor con las obtenidas con un manómetro bourdon.

**- Para el medidor de temperatura:**

Se seleccionó en el indicador de temperatura el tipo de termopar y se compararon sus lecturas con las obtenidas con el termopar de la mufla.

**- Para los medidores de flujo másico:**

Se calibraron en el rango de trabajo, con el gas correspondiente a la presión atmosférica, con un burbujómetro y un cronómetro.

**e) La metodología de paro se realizó de tal manera que el equipo permanezca protegido durante esta etapa.**

Los flujos de oxígeno y metano son retirados, en ese orden, inmediatamente que se decide suspender la reacción. El flujo de nitrógeno permanece mientras la temperatura del reactor sea mayor de  $250^{\circ}\text{C}$ , lo anterior con el fin de que al enfriarse el sistema a temperatura ambiente, se presente una diferencia de presión máxima en las paredes del reactor de  $6 \text{ lb/in}^2$ .

**f) Adquirimos destreza en el movimiento de las válvulas que direccionan tanto los productos de reacción como los reactivos al cromatógrafo o a la salida del sistema.**

Lo anterior con el fin de no presurizar al sistema en una forma indebida así como impedir la entrada de gases del ambiente al sistema.

**Tabla 12.** Datos de la curva de respuesta de mufla vacía frente a un escalón de energía de suministro de 0 a 10 %. Ver gráfica 1.

t (seg.)	T(°C)								
0	74	286	95	521	118	767	139	1093	162
45	75	296	96	531	119	793	141	1126	164
67	76	304	97	542	120	805	142	1193	168
83	77	316	98	554	121	818	143	1227	170
97	78	325	99	565	122	833	144	1300	174
113	79	336	100	575	123	846	145	1360	178
126	80	346	101	586	124	859	146	2003	210
140	81	356	102	597	125	873	147	2352	225
150	82	367	103	608	126	886	148	3228	260
160	83	376	104	621	127	898	149	3670	275
172	84	380	105	644	129	913	150	4125	290
183	85	398	106	655	130	928	151	4408	300
193	86	408	107	667	131	943	152	6273	354
202	87	419	108	679	132	958	153	7880	390
225	89	452	111	693	133	973	154	9523	418
235	90	472	113	704	134	988	155		
247	91	481	114	717	135	1019	157		
256	92	492	115	728	136	1034	158		
267	93	501	116	741	137	1047	159		
277	94	511	117	754	138	1063	160		

**Tabla 13.** Datos de la curva de respuesta de mufla vacía frente a un escalón de energía de suministro de 0 a 15%. Ver gráfica 2.

t (seg.)	T(°C)														
0	58	238	78	368	98	492	118	630	138	846	166	1270	212	2608	310
45	59	245	79	374	99	498	119	640	139	863	168	1315	216	2767	320
62	60	252	80	380	100	505	120	646	140	880	170	1360	220	2935	330
80	61	260	81	386	101	512	121	655	141	896	172	1406	224	3110	340
95	62	266	82	393	102	517	122	662	142	908	174	1444	228	3290	350
105	63	273	83	398	103	525	123	670	143	930	176	1490	232	3485	360
118	64	280	84	404	104	532	124	676	144	943	178	1535	236	3690	370
128	65	287	85	409	105	537	125	684	145	960	180	1582	240	3920	380
140	66	293	86	415	106	544	126	691	146	976	182	1645	245	4140	390
147	67	303	87	420	107	550	127	698	147	995	184	1710	250	4355	400
157	68	307	88	426	108	557	128	706	148	1015	186	1785	255	4597	410
165	69	314	89	432	109	565	129	714	149	1031	188	1850	260	4853	420
174	70	321	90	437	110	572	130	721	150	1050	190	1925	265	5115	430
180	71	327	91	445	111	581	131	735	152	1070	192	2003	270	5428	440
190	72	334	92	450	112	587	132	750	154	1088	194	2070	275	5725	450
197	73	340	93	452	113	595	133	765	156	1105	196	2150	280	6040	460
206	74	345	94	463	114	603	134	781	158	1125	198	2218	285	6335	470
215	75	351	95	470	115	609	135	798	160	1143	200	2300	290	6658	480
223	76	357	96	477	116	616	136	814	162	1185	204	2316	295	6972	490
230	77	362	97	484	117	624	137	833	164	1226	208	2450	300	7300	500

**Tabla 14 . Datos de la curva de respuesta de mufla con el reactor operando con Nitrógeno a un flujo de 64 mls/min. El escalón de energía de suministro es de 0 a 5%. Ver gráfica 3.**

t (seg.)	T(°C)	t (seg.)	T(°C)	t (seg.)	T(°C)
0	28	1010	48	2303	68
140	29	1070	49	2363	69
180	30	1205	52	2437	70
225	31	1270	53	2523	71
255	31	1310	54	2590	72
310	33	1379	55	2660	73
330	33	1495	57	2770	74
365	34	1549	58	2850	75
450	36	1620	59	2965	76
480	37	1693	60	3085	77
515	38	1767	61	3185	78
565	39	1855	62	3263	79
600	40	1940	63	3360	80
655	41	2010	64	3438	81
750	43	2090	65	3540	82
800	44	2175	66	3635	83
855	45	2240	67	3805	84

**Tabla 15.** Datos de la curva de respuesta de mufla con el reactor operando con Nitrógeno a un flujo de 64 mls/min. El escalón de energía de suministro es de 5 a 10%. Ver gráfica 4.

t (seg.)	T(°C)										
87	98	488	120	923	142	1550	165	2247	188	3091	211
115	99	506	121	973	144	1605	167	2284	189	3200	214
138	100	522	122	1000	145	1635	168	2315	190	3235	215
158	101	543	123	1052	147	1660	169	2355	191	3275	216
180	102	560	124	1077	148	1690	170	2390	192	3308	217
200	103	680	125	1108	149	1733	171	2428	193	3350	218
213	104	595	126	1123	150	1743	172	2464	194	3387	219
230	105	630	128	1155	151	1800	174	2500	195	3420	220
247	106	650	129	1176	152	1828	175	2537	196	3462	221
265	107	688	131	1230	154	1858	176	2575	197	3500	222
284	108	710	132	1255	155	1890	177	2610	198	3538	223
305	109	733	133	1285	156	1923	178	2650	199	3578	224
320	110	753	134	1325	157	1953	179	2685	200	3620	225
350	112	773	135	1343	158	1987	180	2722	201	3668	226
365	113	793	136	1370	159	2058	182	2795	203	3705	227
380	114	815	137	1403	160	2085	183	2830	204	3750	228
396	115	835	138	1430	161	2119	184	2872	205	3788	229
435	117	855	139	1455	162	2146	185	2963	207		
452	118	878	140	1485	163	2182	186	3020	209		
472	119	902	141	1515	164	2212	187	3055	210		

**Tabla 16.** Datos de curva de respuesta con el reactor operando con Nitrógeno a un flujo de 64 mls/min. El escalón de energía de suministro es de 5 a 15%. Ver gráfica 5

t (seg.)	T(°C)						
0	60	700	150	1671	240	3047	330
75	65	743	155	1740	245	3133	335
120	70	787	160	1810	250	3227	340
163	75	830	165	1880	255	3329	345
200	80	875	170	1948	260	3430	350
235	85	920	175	2018	265	3536	355
270	90	965	180	2095	270	3664	360
305	95	1010	185	2176	275	3773	365
338	100	1062	190	2257	280	3890	370
373	105	1113	195	2333	285	3995	375
405	110	1170	200	2410	290	4108	380
438	115	1227	205	2483	295	4227	385
470	120	1288	210	2558	300	4355	390
507	125	1350	215	2633	305	4500	395
544	130	1412	220	2715	310	4642	400
584	135	1476	225	2795	315	4777	405
625	140	1538	230	2883	320	4978	410
663	145	1604	235	2968	325	5083	415

**Tabla 17.** Datos de curva de respuesta con el reactor operando con Nitrógeno a un flujo de 64 mls/min. El escalón de energía de suministro es de 0 a 10%. Ver gráfica 6

$t$ (seg.)	$T(^{\circ}\text{C})$												
0	26	245	46	417	70	579	91	764	111	1076	131	1507	151
34	27	263	47	427	71	588	92	778	112	1090	132	1523	152
73	28	286	52	436	72	594	93	794	113	1105	133	1550	153
80	29	300	53	442	73	601	94	808	114	1125	134	1576	154
96	30	309	54	457	75	612	95	817	115	1144	135	1608	155
113	31	315	55	462	76	617	96	836	116	1158	136	1630	156
121	32	323	56	471	77	629	97	970	117	1179	137	1655	157
132	33	328	57	477	78	636	98	986	118	1204	138	1676	158
144	34	336	58	484	79	646	99	882	119	1216	139	1730	159
154	35	343	59	493	80	652	100	898	120	1256	140	1750	160
162	36	350	60	502	81	664	101	911	121	1274	141	1766	161
170	37	356	61	565	82	673	102	924	122	1299	142	1802	162
180	38	360	62	514	83	682	103	935	123	1319	143	1838	163
188	39	372	63	522	84	691	104	955	124	1342	144	1856	164
197	40	375	64	528	85	702	105	971	125	1361	145	1892	165
204	41	383	65	532	86	712	106	984	126	1389	146	1938	166
213	42	387	66	541	87	720	107	1002	127	1408	147	1950	167
223	43	398	67	551	88	726	108	1021	128	1440	148	1991	168
230	44	402	68	560	89	736	109	1039	129	1455	149	2021	169
238	45	410	69	570	90	750	110	1057	130	1481	150	2052	170

**Tabla 18.** Datos de la curva de reacción de la mufla con el reactor operando con la mezcla de reacción. El escalón de energía es de 0 a 10 %. Ver gráfica 7.

| t (seg.) T(°C) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 0 27           | 389 47         | 714 68         | 1083 88        | 1602 109       | 2198 130       | 2997 153       | 3872 177       |
| 53 28          | 404 48         | 728 69         | 1102 89        | 1624 110       | 2236 131       | 3040 154       | 3912 178       |
| 85 29          | 416 49         | 745 70         | 1124 90        | 1645 111       | 2282 132       | 3077 155       | 3944 179       |
| 112 30         | 431 50         | 762 71         | 1144 91        | 1670 112       | 2320 133       | 3116 156       | 3980 180       |
| 133 31         | 445 51         | 778 72         | 1164 92        | 1698 113       | 2435 136       | 3170 157       | 4020 181       |
| 150 32         | 461 52         | 797 73         | 1186 93        | 1730 114       | 2470 137       | 3210 158       | 4053 182       |
| 170 33         | 475 53         | 815 74         | 1208 94        | 1759 115       | 2503 138       | 3245 159       | 4092 183       |
| 190 34         | 490 54         | 837 75         | 1233 95        | 1782 116       | 2558 140       | 3340 160       | 4135 184       |
| 206 35         | 506 55         | 854 76         | 1260 96        | 1813 117       | 2585 141       | 3378 161       | 4182 185       |
| 225 36         | 520 56         | 874 77         | 1292 97        | 1848 118       | 2615 142       | 3417 162       | 4230 186       |
| 238 37         | 535 57         | 893 78         | 1317 98        | 1880 119       | 2645 143       | 3470 166       | 4280 187       |
| 255 38         | 552 58         | 913 79         | 1384 100       | 1910 120       | 2675 144       | 3503 167       | 4316 188       |
| 268 39         | 566 59         | 932 80         | 1403 101       | 1935 121       | 2705 145       | 3537 168       | 4355 189       |
| 278 40         | 580 60         | 954 81         | 1433 102       | 1962 122       | 2740 146       | 3560 169       | 4405 190       |
| 297 41         | 595 61         | 965 82         | 1457 103       | 1991 123       | 2770 147       | 3615 170       | 4445 191       |
| 314 42         | 602 62         | 985 83         | 1473 104       | 2055 125       | 2800 148       | 3656 171       | 4492 192       |
| 330 43         | 629 63         | 1004 84        | 1493 105       | 2083 126       | 2830 149       | 3700 172       | 4569 194       |
| 341 44         | 646 64         | 1024 85        | 1524 106       | 2112 127       | 2875 150       | 3735 173       | 4610 195       |
| 351 45         | 660 65         | 1043 86        | 1550 107       | 2135 128       | 2910 151       | 3770 174       | 4646 196       |
| 375 46         | 696 67         | 1062 87        | 1576 108       | 2173 129       | 2950 152       | 3837 176       | 4695 197       |

**Tabla 19 . Datos de la curva de control de temperatura de la mufla vacía con Pb = 10%. Ver gráfica 8.**

<b>Pb = 10 %</b>					
t (seg.)	T (°C)	t (seg.)	T (°C)	t (seg.)	T (°C)
0	60	285	95	1922	70
20	60	315	93	1965	69
25	63	345	90	1967	70
30	64	405	87	2070	69
35	66	420	86	2072	70
40	70	465	84	2160	69
45	73	525	81	2162	70
50	77	555	80	2325	69
55	80	600	78	2327	70
60	82	645	77	2355	69
65	85	705	75	2357	70
67	88	765	74	2580	69
75	90	885	71	2970	70
85	93	940	70	3420	69
90	95	950	69	5280	70
95	97	1080	69	5280	70
105	98	1082	70		
110	99	1310	69		
113	100	1312	70		
117	101	1320	69		
130	102	1322	70		
160	103	1470	69		
190	102	1472	70		
205	101	1500	69		
230	99	1502	70		
255	97	1920	69		

**Tabla 20 . Datos de la curva de control de temperatura de la mufla vacía con Pb = 20%. Ver gráfica 9.**

**Pb = 20 %**

t(seg.)	T( °C)	t(seg.)	T( °C)
0	60	335	80
25	60	350	79
30	61	380	78
37	62	410	77
44	63	445	76
47	64	483	75
55	65	525	74
60	66	577	73
65	67	637	72
70	68	700	71
75	69	780	70
80	70	870	69
84	71	1025	70
87	72	1230	69
93	73	1280	70
95	74		
100	75		
105	79		
110	80		
120	81		
130	82		
140	83		
160	84		
210	83		
275	82		
290	81		

**Tablas 21 y 22.** Datos de la curva de control de temperatura de la mufla vacía con Pb = 30 y 50%. Ver gráfica 10 y 11.

<b>Pb = 30%</b>				<b>Pb = 50%</b>	
t (seg)	T(° C)			t (seg)	T(° C)
20	61	782	69	120	65
35	62	t (seg)	T(° C)	165	70
45	63	972	70	180	71
55	64	1117	69	210	72
65	65	1392	70	270	71
72	66	1524	69	310	70
77	67	2950	69	450	69
127	68	3300	69	495	68
132	69			600	68
142	70			645	69
152	71			750	69
162	72			870	69
172	73			1230	69
182	74			1770	69
197	75			2670	69
212	76			3670	69
227	77				
347	77				
377	76				
417	75				
462	74				
507	73				
547	72				
602	71				
692	70				

## **CAPITULO V**

# **ESTANDARIZACION DEL METODO ANALITICO**

# ESTANDARIZACION DEL METODO ANALITICO

Para la estandarización del método analítico de cromatografía gaseosa se separaron tres muestras patrón.

En la figura No. 2 se muestra la distribución de los diferentes elementos del cromatógrafo.

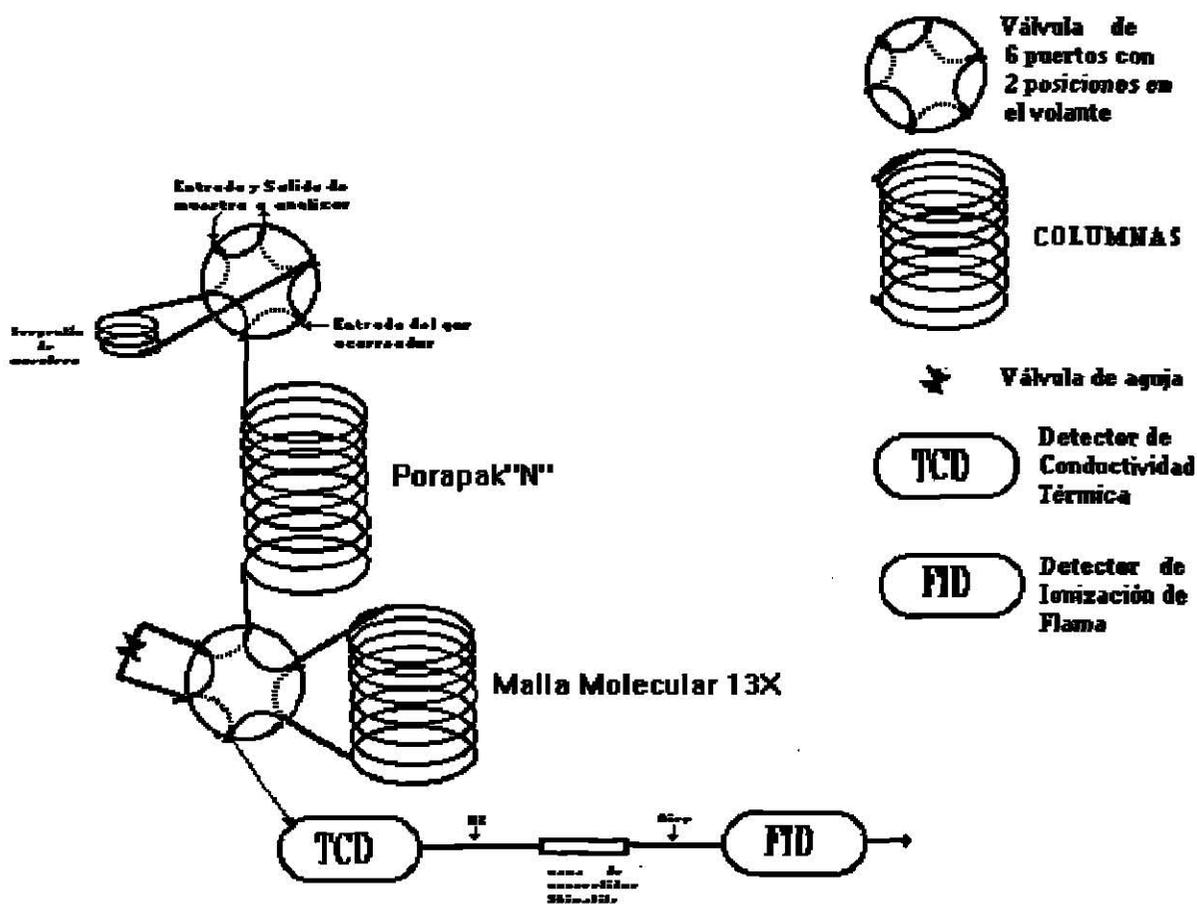


Fig No.2. Distribución de los elementos del cromatógrafo.

El sistema mostrado en la figura No. 2 permite que el gas acarreador pueda pasar por las dos columnas cromatográficas colocadas en serie, la columna de Porapak "N" y la de Malla

Molecular 13X, o bien solamente por la columna de Porapak"N" antes de llegar a los detectores. Si en la válvula de seis puertos, donde se encuentra conectada la columna de Malla Molecular 13X, están comunicados internamente los puertos unidos por líneas continuas, entonces la columnas están en serie; si los puertos que están comunicados internamente son los unidos mediante líneas punteadas, entonces la columna de Malla Molecular 13X queda aislada de la línea de flujo del gas acarreador.

La otra válvula de seis puertos nos permite cargar el serpentín de muestreo con la muestra del gas a analizar, o bien introducir la muestra del gas a analizar a la columna de Porapak"N".

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

- Para las columnas:

Temperatura inicial	=	36°C
Tiempo inicial	=	10.5 min.
Velocidad de calentamiento	=	30°C/min.
Temperatura final	=	165°C
Tiempo final	=	25 min.
Flujo de gas acarreador	=	30 mls/min.

- Para los detectores:

Temperatura del detector de conductividad térmica = 250°C, con 20 miliamperes.

Temperatura del detector de ionización de flama = 350°C, con Rango  $10^{-3}$

- Para el inyector:

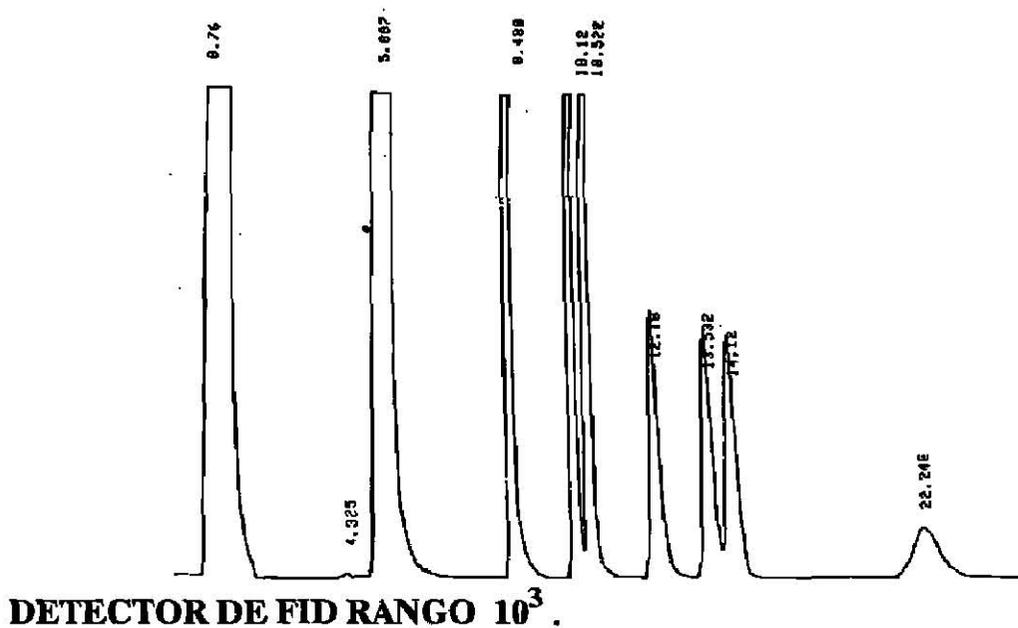
Temperatura del inyector : 200°C

Columnas en serie para muestra patrón F.C.Q.-U.A.N.L.

Columna Porapak"N" para muestra patrón de INFRA.

La mezcla patrón de Infra fue analizada tanto con el detector de ionización de flama como con el detector de conductividad térmica, la mezcla patrón F.C.Q.-U.A.N.L. fue analizada con el detector de conductividad térmica. A continuación se muestran los datos más relevantes de los cromatogramas que fueron utilizados para determinar los factores de respuesta reportados en la Tablas 23, 24 y 25.

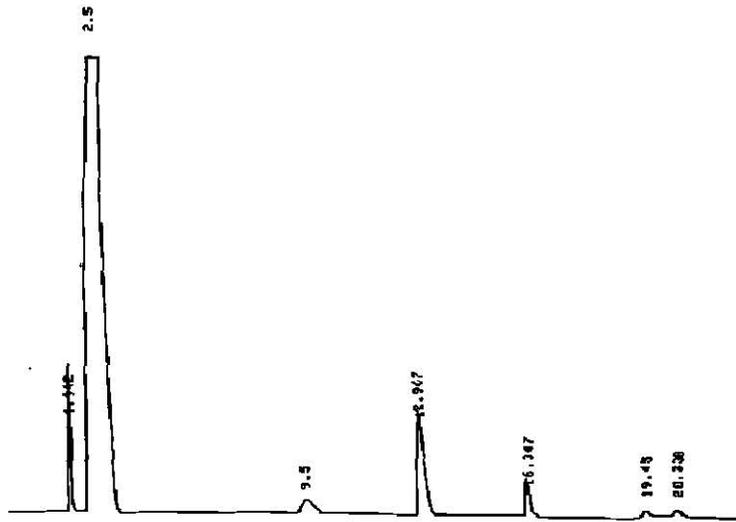
**Fig 3 . Estandar de INFRA**



**Tabla 23 DATOS DEL CROMATOGRAMA DE ESTANDAR INFRA CON DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA A UN RANGO DE  $10^{-3}$ .**

<b>NOMBRE DEL COM- PUESTO</b>	<b>% MOLAR</b>	<b>TIEMPO DE SALIDA</b>	<b>AREA DE LOS PICOS</b>
<b>METANO</b>	<b>89.578</b>	<b>0.76min.</b>	<b>1623021</b>
<b>DIOXIDO DE CARBONO</b>	<b>1.000</b>	<b>4.325min.</b>	<b>74</b>
<b>ETANO</b>	<b>4.993</b>	<b>5.087min.</b>	<b>181549</b>
<b>PROPANO</b>	<b>1.000</b>	<b>8.488min.</b>	<b>55880</b>
<b>N-BUTANO</b>	<b>0.100</b>	<b>10.12min.</b>	<b>20330</b>
<b>ISOBUTANO</b>	<b>0.100</b>	<b>10.522min.</b>	<b>20939</b>
<b>NEOPENTANO</b>	<b>0.100</b>	<b>12.18min.</b>	<b>8828</b>
<b>ISOPENTANO</b>	<b>0.100</b>	<b>13.532min.</b>	<b>8218</b>
<b>NPENTANO</b>	<b>0.100</b>	<b>14.12min.</b>	<b>8786</b>
<b>N-HEXANO</b>	<b>0.030</b>	<b>22.248min.</b>	<b>3729</b>

**Fig 4. ESTANDAR DE INFRA**

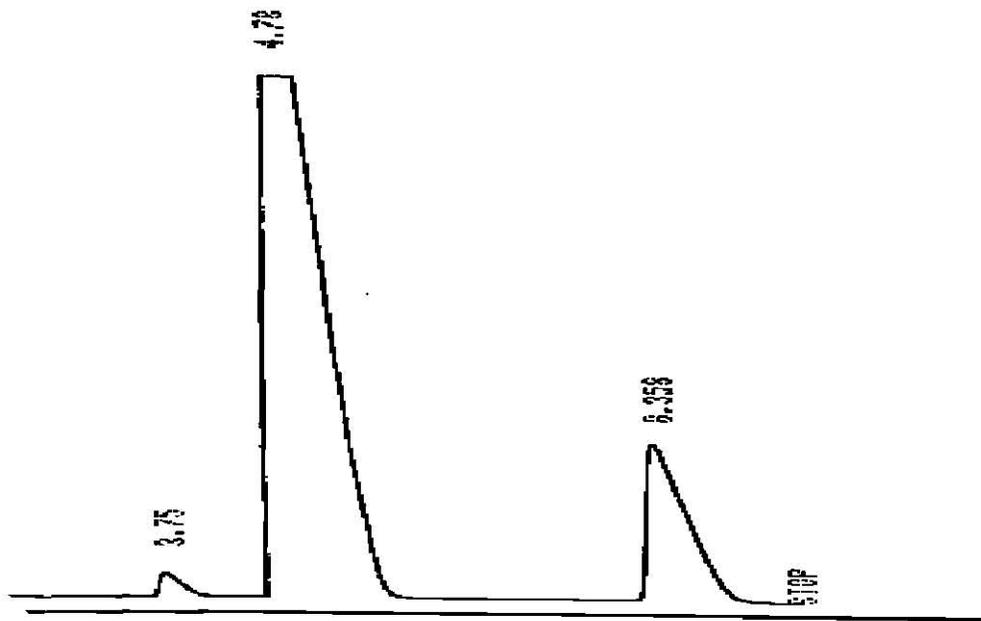


**DETECTOR : TCD 20 Miliamperes.**

**Tabla 24. DATOS DEL CROMATOGRAMA DE ESTANDAR INFRA CON DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA a 20 miliamperes.**

<b>NOMBRE DEL COM- PUESTO</b>	<b>% MOLAR</b>	<b>TIEMPO DE SALIDA</b>	<b>AREA DE LOS PICOS</b>
<b>NITROGENO</b>	<b>2.499</b>	<b>1.942min.</b>	<b>1515</b>
<b>METANO</b>	<b>1.000</b>	<b>2.5min.</b>	<b>41238</b>
<b>DIOXIDO DE CABONO</b>	<b>89.578</b>	<b>9.5min.</b>	<b>674</b>
<b>ETANO</b>	<b>4.993</b>	<b>12.967min.</b>	<b>2913</b>
<b>PROPANO</b>	<b>1.000</b>	<b>16.347min.</b>	<b>262</b>
<b>NBUTANO</b>	<b>0.300</b>	<b>19.45min.</b>	<b>217</b>
<b>ISOBUTANO</b>	<b>0.100</b>	<b>20.333min.</b>	<b>216</b>

**Fig 5. ESTANDAR F.C.Q.**



**L. CD 20 miliamperes.**

**Tabla 25 DATOS DEL CROMATOGRAMA DE ESTANDAR INFRA CON DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA a 20 miliamperes.**

<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>% MOLAR</b>	<b>TIEMPO DE SALIDA</b>	<b>AREA DE LOS PICOS</b>
<b>Oxígeno</b>	<b>1.62</b>	<b>3.75min.</b>	<b>632</b>
<b>Nitrógeno</b>	<b>80.47</b>	<b>4.78min.</b>	<b>43906</b>
<b>Metano</b>	<b>17.91</b>	<b>8.358min.</b>	<b>7781</b>

## **CAPITULO VI**

# **PRUEBAS CATALITICAS**

## PRUEBAS CATALITICAS

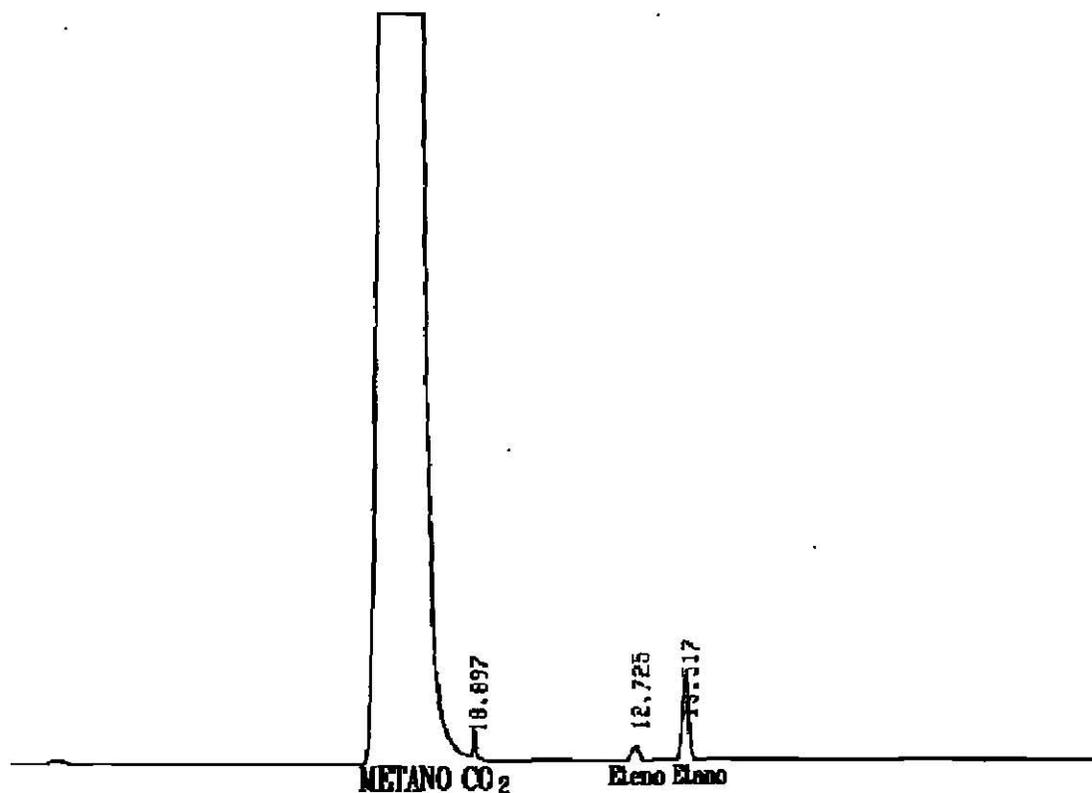
Se determinó la actividad catalítica de una polucita ( $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$ ) en la reacción de acoplamiento oxidativo del metano, a diferentes temperaturas comprendidas entre la ambiente y  $800^\circ\text{C}$ , es decir, se determinó la conversión de metano así como su selectividad a etano y eteno a diferentes temperaturas. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

TEMPERATURA	$800^\circ\text{C}$	$750^\circ\text{C}$	$700^\circ\text{C}$	$650^\circ\text{C}$
<b>% de CONVERSION</b>	<b>7</b>	<b>7.6</b>	<b>7.3</b>	<b>7.2</b>
<b>% de SELECTIVIDAD</b>	<b>9</b>	<b>6.7</b>	<b>2.5</b>	<b>0.2</b>
% de ERROR en BALANCE de "O"	0	7.1	7.5	7.6
% de ERROR en BALANCE de "N"	6.2	7.1	6.6	6.6
% de ERROR en BALANCE de "C"	6.2	7.3	7.1	7.2
% de ERROR en BALANCE de "H"	7.5	7.6	7.1	2

	FLUJOS DE ENTRADA (grs-mol/min)		FLUJOS DE SALIDA (grs-mol/min)			
		800°C	750°C	700°C	650°C	
<b>FLUJO TOTAL</b>	$2.734 \times 10^{-3}$	$2.734 \times 10^{-3}$	$2.734 \times 10^{-3}$	$2.734 \times 10^{-3}$	$2.734 \times 10^{-3}$	
<b>FLUJO de OXIGENO</b>	$4.420 \times 10^{-5}$	$3.811 \times 10^{-5}$	$4.163 \times 10^{-5}$	$4.164 \times 10^{-5}$	$4.164 \times 10^{-5}$	
<b>FLUJO de NITROGENO</b>	$2.200 \times 10^{-3}$	$2.053 \times 10^{-3}$	$2.054 \times 10^{-3}$	$2.054 \times 10^{-3}$	$2.054 \times 10^{-3}$	
<b>FLUJO de METANO</b>	$4.900 \times 10^{-4}$	$4.571 \times 10^{-4}$	$4.541 \times 10^{-4}$	$4.542 \times 10^{-4}$	$4.542 \times 10^{-4}$	
<b>FLUJO de "O"</b>	$8.839 \times 10^{-5}$	$8.859 \times 10^{-5}$	$9.564 \times 10^{-5}$	$9.567 \times 10^{-5}$	$9.577 \times 10^{-5}$	
<b>FLUJO de "N"</b>	$4.408 \times 10^{-3}$	$4.106 \times 10^{-3}$	$4.107 \times 10^{-3}$	$4.109 \times 10^{-3}$	$4.109 \times 10^{-3}$	
<b>FLUJO de "C"</b>	$4.897 \times 10^{-4}$	$4.602 \times 10^{-4}$	$4.550 \times 10^{-4}$	$4.544 \times 10^{-4}$	$4.543 \times 10^{-4}$	
<b>FLUJO de "H"</b>	$1.837 \times 10^{-3}$	$1.837 \times 10^{-3}$	$1.819 \times 10^{-3}$	$1.817 \times 10^{-3}$	$1.182 \times 10^{-3}$	

En las figuras 6 y 7 se muestran los cromatogramas obtenidos para los productos de reacción a 800°C.

**Fig 6 .** Cromatograma de los productos de catálisis analizados en el cromatógrafo de gases . .  
utilizando el detector de ionización de flama.

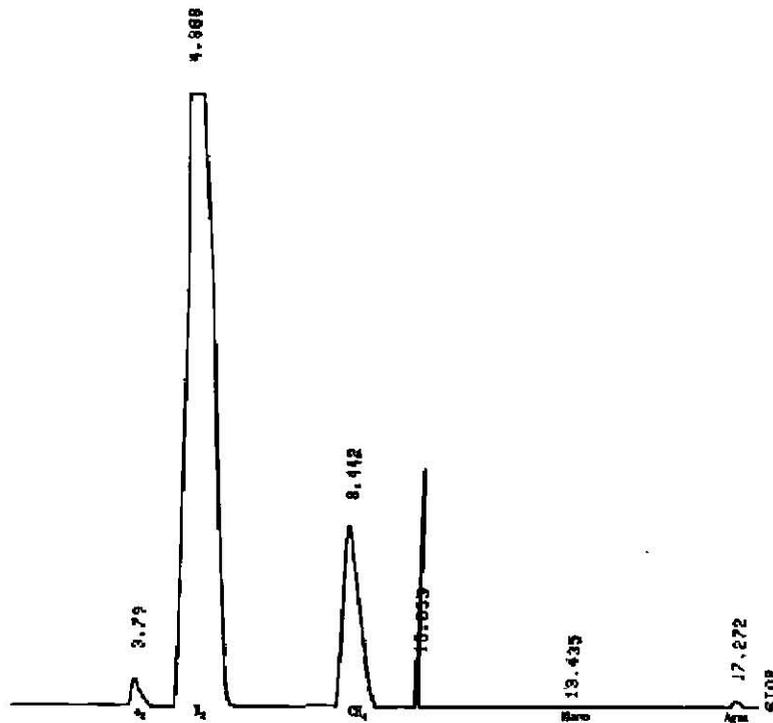


DETECTOR de FID con un rango de  $10^3$

### COMPONENTES

- 1.- METANO
- 2.- DIOXIDO DE CARBONO
- 3.- ETENO
- 4.- ETANO

Fig 7 . Cromatograma de los productos de catálisis analizados en el cromatógrafo de gases utilizando el detector de conductividad térmica.



DETECTOR de TCD a 20 miliamperes

### COMPONENTES

- 1.- OXIGENO
- 2.- NITROGENO
- 3.- METANO
- 4.- ETANO
- 5.- AGUA

## **CAPITULO VII**

# **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

-Durante la búsqueda de nuevos compuestos con estructura tipo polucita en los sistemas  $A_2O-MnO-5CO_2$  donde  $A = Cs, Rb$  y  $C = Ge, Si$  se obtuvo la probable formación de una nueva fase,  $Cs_2MnGe_5O_{12}$  y en las demás composiciones se presentaron mezclas de fases. Tal vez la no cristalización de más fases con estructura de polucita en forma pura, sea debido a la presencia de manganeso en diferentes estados de oxidación, lo cual no favorece la colocación de los iones en sitios tetraédricos, tal como se encuentran en las estructuras de las polucitas los cationes  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$ .

-Las pruebas preliminares permitieron poder realizar el trabajo de catálisis con mayor confianza y eficiencia, así como con mejor precisión y repetibilidad en los datos que se obtuvieron.

-Mediante el método analítico empleado se podrá separar e identificar hidrocarburos y gases permanentes. Para cuantificar los óxidos de carbono con precisión será necesario tenerlos en baja concentración ( $< 100ppm$ ). Si la mezcla a analizar está más concentrada en óxidos de carbono será necesario encontrar nuevas condiciones de operación del convertidor de metano ( cantidad de Shimalite, temperatura, flujo de hidrógeno, etc. ).

Es importante resaltar la reserva que debemos tener en el valor de concentración de  $CO_2$  a la salida de la mezcla gaseosa ya que después de realizar las pruebas con el catalizador  $Cs_2ZnSi_5O_{12}$  nos dimos cuenta de la conversión parcial de  $CO_2$  a metano, en la cama del convertidor Shimalite, cuando el  $CO_2$  en la muestra a analizar se encuentra entre 1 y 2%.

En la reacción de acoplamiento oxidativo de metano utilizado como catalizador  $\text{Cs}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_{12}$  obtuvimos una menor conversión de metano así como una menor selectividad a etano y eteno que las que obtuvieron en el Instituto Royal en Inglaterra trabajando con kentrolitas. Ellos obtuvieron un 30% de conversión de metano y un 68 % de selectividad a etano y eteno, con la polucita nosotros obtuvimos una conversión del 7% y una selectividad del 9%.

## **REFERENCIA**

## REFERENCIAS

- 1.- Blanco Alvarez Estela Emma. Tesis de Maestría con especialidad en Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Nuevo León. 1993.
- 2.- Castillo González Remo Azael, Blanco Alvarez Estela Emma, Torres-Martínez Leticia M. II Seminario de Catálisis, Tlaxcala, Tlaxcala. Mayo de 1992.
- 3.- Castillo González Remo Azael, Blanco Alvarez Estela Emma, Torres-Martínez Leticia M. XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Química de México. Ixtapa, Zihuatanejo. Mayo 1991.
- 4.- J.M. Thomas, \*Xian Kuan, and Jaroslaw Stachuiski. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988
- 5.- M. Gabelica-Robert and P. Tarte, Journal of Solid State Chemistry 27, 179-190 (1979)
- 6.- F. P. Glasser. The American Mineralogist, Vol. 52, July-August, 1976
- 7.- Jun Ito and Clifford, Arkiv for Mineralogi och Gologí Band 4nr 14.,14. Septemper 1966
- 8.- Leticia M. Torres-Martinez. Tesis de doctorado. Universidad de Aberdeen. 1984

9. Joint Committee of Powder Diffraction Files, 1988
- 10.-Leticia M. Torres-Martinez, J. A. Gard, R. A. Howie, and A. R. West, *Journal of Solid State Chemistry* 53, 354-359
- 11.-Leticia M. Torres-Martinez, J. A. Gard, R. A. Howie, and A. R. West, *Journal of Solid State Chemistry* 51, 100-103 (1984).
- 12.-Leticia M. Torres-Martinez, A. R. West. *Zeitschrift für Kristallographie* 175, 1-7 (1986)
- 13.-Leticia M. Torres-Martinez, A. R. West. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 573 (1989) 223-230
- 14.-Leticia M. Torres-Martinez, A. R. West. *Journal of Materials Science Letters* 3 (1984) 1093-1094
- 15.-Leticia M. Torres-Martinez, A. R. West. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 573 (1989) 223-230

16. J.H. Binks, A.R. West, Leticia M. Torres-Martinez. *Journal of Materials Science* 24 (1989)  
3163

