

**ESTUDIO DEL RENDIMIENTO DE LA SÍNTESIS DE CETENA UTILIZANDO
MALLAS DE ACERO INOXIDABLE ELECTRODEPOSITADAS CON SÍLICE**

**MARÍA ALEJANDRA MORENO VERGEL
MARÍA ANGÉLICA MURGAS FELIZZOLA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**ESTUDIO DEL RENDIMIENTO DE LA SÍNTESIS DE CETENA UTILIZANDO
MALLAS DE ACERO INOXIDABLE ELECTRODEPOSITADAS CON SÍLICE**

**MARÍA ALEJANDRA MORENO VERGEL
MARÍA ANGÉLICA MURGAS FELIZZOLA**

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico

Director:

RAMIRO MARTINEZ REY Ph.D.

Codirector:

IVÁN DARÍO ORDÓÑEZ SEPULVEDA

Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Ramiro Martínez Rey Ingeniero Químico Ph.D. e Iván Darío Ordóñez Sepúlveda Ingeniero Químico Directores del proyecto por su orientación y colaboración en la ejecución de la investigación.

Elena Stashenko Directora del CENIVAM por su valioso aporte en la finalización del proyecto con las pruebas de cromatografía.

Eduardo Carreño y Wilson Carreño Técnicos del Laboratorio de Operaciones Unitarias de Ingeniería Química por la colaboración brindada.

Gonzalo Calderón Caballero Técnico operador de máquinas y herramientas de la Escuela de Ingeniería Mecánica.

Adolfo Hernández Técnico de la Escuela de Química.

Holger Mendoza Técnico del Laboratorio de Biometalúrgica (Guatiguará).

John William Moreno Ingeniero Mecatrónico por su aporte en el diseño gráfico de los montajes realizados para la ejecución del proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 MÉTODO SOL-GEL	3
1.2 ELECTROFORESIS	4
1.2.1 Parámetros relacionados con la suspensión coloidal	5
1.2.2 Parámetros relacionados con el proceso	6
1.3 SECADO O ENVEJECIMIENTO	6
1.4 MONOLITOS	7
1.5 SÍNTESIS DE CETENA	7

2. PARTE EXPERIMENTAL	9
2.1 ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS	9
2.1.1 Montaje de la celda electroforética	9
2.1.2 Adecuación y preparación de los electrodos	9
2.1.3 Preparación de la solución sol-gel	10
2.1.4 Electroforesis	11
2.1.5 Secado o envejecimiento	11
2.1.6 Calcinación	12
2.1.7 Caracterización del recubrimiento	12
2.2 EVALUACIÓN TÉRMICA SIN REACCIÓN	12
2.3 EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE CETENA	14

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	16
3.1 EFECTO DE LAS VARIABLES DE LA EPD SOBRE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS	16
3.1.1 Efecto sobre el porcentaje de masa depositada	16
3.1.2 Efecto sobre la homogeneidad del recubrimiento	17
3.1.3 Efecto sobre el porcentaje de masa depositada	18
3.2 EFECTO DEL FLUJO DE GAS DE ALIMENTO Y TEMPERATURA EN EL REACTOR SOBRE EL GRADIENTE AXIAL DE TEMPERATURA EN EL MONOLITO	19
3.2.1 Efecto sobre el gradiente axial de temperatura en el monolito sin recubrimiento	19
3.2.2 Efecto sobre el gradiente axial de temperatura en el monolito con recubrimiento	20
3.3 EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LA SÍNTESIS DE CETENA	23
3.3.1 Selectividad hacia cetena	24

3.3.2 Conversión de ácido acético	25
4. CONCLUSIONES	27
BIBLIOGRAFÍA	28

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación esquemática de la desecación del gel	3
Figura 2. Proceso de deposición electroforética	4
Figura 3. Variación del tamaño de partícula con el pH	5
Figura 4. Montaje de los electrodos de grafito para llevar a cabo el proceso de EPD	10
Figura 5. Montaje para la evaluación térmica	13
Figura 6. Montaje para evaluación del rendimiento de la reacción de síntesis de cetena	14
Figura 7. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para % de masa depositada	17
Figura 8. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para % de área no cubierta	17
Figura 9. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para % de masa desprendida	19
Figura 10. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para Δ de temperatura	20

Figura 11. Flujo de nitrógeno vs. Gradiente de temperatura sin reacción química para el monolito con recubrimiento	21
Figura 12. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para Δ de temperatura	22
Figura 13. Flujo de nitrógeno vs. Gradiente de temperatura con reacción química	22
Figura 14. Selectividad hacia la cetena a diferentes condiciones de operación	24
Figura 15. Conversión de ácido acético a diferentes condiciones de operación	25
Figura 16. Agitador con motor reductor en acero inoxidable	I
Figura 17. Montaje para EPD	II
Figura 18. Celda Electroforética	III
Figura 19. Cátodos de grafito sin y con interlón, y malla de acero inoxidable como ánodo	III
Figura 20. Mallas con recubrimiento de sílice, a) 4 voltios y 15 minutos, b) 4 voltios y 30 minutos, c) 5 voltios y 15 minutos, d) 5 voltios y 30 minutos, e) 6 voltios y 25 minutos, f) 8 voltios y 15 minutos de EPD	IV
Figura 21. Montaje de horno reactor con monolito	V
Figura 22. Monolito dentro del reactor	V

Figura 23. Curva de calibración para la cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS)	VIII
Figura 24. Cromatograma GC-MS, 425°C y 1000 sccm de flujo de nitrógeno	XVI
Figura 25. Cromatograma patrón GC-MS, 10 µl de acetato de etilo en 1 ml de etanol	XVII

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje de selectividad hacia la cetena y conversión de ácido acético utilizando como catalizador monolitos de sílice funcionalizados	8
Tabla 2. Diseño de experimentos para el efecto de las variables de EPD sobre los recubrimientos obtenidos	16
Tabla 3. Diseño de experimentos para el cálculo del % de masa desprendida a diferentes condiciones de EPD	18
Tabla 4. Porcentaje de selectividad hacia cetena y conversión de ácido acético a diferentes condiciones de operación	23
Tabla 5. Relación molar de nitrógeno – ácido acético a 575 °C	26
Tabla 6. Diseños de experimentos para la evaluación térmica del monolito sin recubrimiento	VI
Tabla 7. Diseños de experimentos para la evaluación térmica del monolito con recubrimiento y sin reacción química	VI
Tabla 8. Diseños de experimentos para la evaluación térmica del monolito con recubrimiento y con reacción química	VII
Tabla 9. Porcentaje de masa perdida de cada malla que conforma el monolito, después de la serie de reacciones	VII

Tabla 10. Datos para la elaboración de la curva de calibración	VIII
Tabla 11. Áreas correspondientes al acetato de etilo, etanol y ácido acético de acuerdo a la GC-MS	IX
Tabla 12. Valores interpolados de concentración teniendo el % de área, utilizando la curva de calibración	IX
Tabla 13. Moles de acetato de etilo producido	X
Tabla 14. Moles de salida de ácido acético	XI
Tabla 15. Moles de entrada de ácido acético al reactor a diferentes condiciones de reacción	XI
Tabla 16. Porcentaje de selectividad hacia cetena a diferentes condiciones de operación	XII
Tabla 17. Porcentaje de conversión de ácido acético a diferentes condiciones de operación	XIII
Tabla 18. Velocidad de flujo que pasa a través del monolito	XV
Tabla 19. Tiempo de residencia en un monolito	XV

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A Imágenes de equipos utilizados, montajes realizados y mallas electrodepositadas	I
ANEXO B Tablas de resultados	VI
ANEXO C Cromatogramas por GC-MS	XII

TITULO: ESTUDIO DEL RENDIMIENTO DE LA SÍNTESIS DE CETENA UTILIZANDO MALLAS DE ACERO INOXIDABLE ELECTRODEPOSITADAS CON SÍLICE^{*}.

AUTORES: María Alejandra Moreno Vergel, María Angélica Murgas Felizzola ^{**}

Palabras claves: Deposición Electroforética (*Electrophoretic Deposition* EPD), sol-gel, sílice, monolitos, cetena, selectividad, conversión.

La solución de sol-gel preparada para formar los recubrimientos de sílice sobre los sustratos metálicos se realizó empleando como precursor tetraetilortosilicato (TEOS) y una solución de etanol-agua (C₂H₅OH-H₂O) en condiciones básicas (pH 9), utilizando como catalizadores hidróxido de amonio (NH₄OH) y ácido nítrico (HNO₃). Como sustrato se utilizaron mallas de acero inoxidable AISI 304 MESH 16. Se estudiaron las condiciones para la elaboración de un catalizador, variando el tiempo de deposición y el voltaje asociado, del cual se determinó que los recubrimientos con mayor masa depositada y mayor homogeneidad del recubrimiento se obtuvieron a 5 Voltios y 30 minutos.

La evaluación térmica de los monolitos se realizó dentro del reactor, mediante el análisis de los efectos del flujo de gas de arrastre y temperatura de operación. Se determinó que a mayor flujo de entrada de nitrógeno, el gradiente aumenta. La presencia de sílice en el monolito aumenta los gradientes axiales de temperatura debido a su baja conductividad.

Las selectividades hacia cetena fueron bajas del orden del 5% debido a la poca cantidad de sílice depositada en comparación con los monolitos cerámicos. La conversión de ácido acético fue alta del orden de 90%, debido principalmente a que la relación molar de nitrógeno – ácido acético afectó el equilibrio de la reacción, produciendo más coque que cetena.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Ramiro Martínez Ph.D.

TITLE: STUDY OF THE YIELD OF KETENE SYNTHESIS BY USING STAINLESS STEEL MESHES WITH SILICA COATING BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION[†].

AUTHORS: María Alejandra Moreno Vergel, María Angélica Murgas Felizzola ^{**}

Key words: Electrophoretic Deposition (EPD), sol–gel, silica, monoliths, ketene, selectivity, conversion.

The sol-gel solution to form silica coatings over metallic substrates was performed employing tetraethyl orthosilicate (TEOS) like silica precursor and a solution of ethanol- water (C₂H₅OH-H₂O) in basic conditions (pH 9), by using ammonium hydroxide (NH₄OH) and nitric acid (HNO₃) like sol-gel catalysts. Stainless steel meshes (AISI 304 MESH 16) were used to catalyst support. The conditions for preparing catalyts were studied changing the deposition time and related voltage, from which coatings with more deposited mass and better uniformity were achieved to 5 Volts and 30 minutes.

The thermal evaluation of monoliths was performed into the reactor, through analysis of drag gas flow and operating temperature effects. It found that with greater nitrogen input flow, temperature gradient increases. Axial temperature gradients were increased because silica content decreased thermal conductivity on the monolith .

Ketene selectivities were low in the order of 5% because of small amount of silica coating over the monolith compared to ceramic monoliths. Acetic acid conversion was high in the order of 90%, mainly due to the balance of the ketene synthesis reaction was affected by molar ratio nitrogen – acetic acid, this produced more coke than ketene.

* Thesis work

** School of Physicochemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Ramiro Martínez, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

La cetena en la industria química es un precursor imprescindible en la producción de muchos compuestos orgánicos tales como el anhídrido acético y el ácido sórbico, en la síntesis de acetato de linalilo y acetato de vinilo, entre otras aplicaciones [12]. Actualmente este precursor se obtiene mediante pirólisis del ácido acético en fase homogénea con muy bajas selectividades del orden del 10% [10].

Por esta razón, en la actualidad se analizan nuevas alternativas como la propuesta de Martínez [10] que consiste en la implementación de catalizadores monolíticos cerámicos que ofrecen selectividades hasta del 95% hacia cetena y conversiones cercanas al equilibrio termodinámico. Desafortunadamente, la naturaleza refractaria induce a una ineficiente transferencia de calor generando gradientes axiales y radiales de temperatura relativamente altos para los requerimientos del proceso, perjudicando la obtención de un perfil homogéneo de temperatura y por ende un mayor rendimiento de la reacción de síntesis de cetena.

Debido a esta limitación, en los últimos años se han venido realizando investigaciones donde se implementa el uso de monolitos con base metálica que poseen baja inercia térmica y una mayor resistencia mecánica con el fin de obtener gradientes de temperatura más uniformes dentro del reactor [15, 6]. En ausencia de reacción química, el trabajo experimental realizado por González y colaboradores [6], comprobó que efectivamente los monolitos de base metálica al poseer mejores características de transferencia de calor, producen gradientes más homogéneos de temperatura respecto a los monolitos de base cerámica.

Basados en los antecedentes mencionados, este trabajo se propuso lo siguiente:

- El estudio de las condiciones para la elaboración del catalizador tales como el tiempo y el voltaje de deposición electroforética para obtener recubrimientos más homogéneos y con mayor masa depositada de sílice que los obtenidos por González y otros.
- La evaluación térmica del monolito sin recubrimiento de sílice conformado por 10 mallas metálicas en serie para determinar los gradientes axiales de temperatura variando el flujo de gas de arrastre y temperatura del horno reactor. De igual forma, se evalúan los gradientes de temperatura en el monolito con recubrimiento con y sin reacción química.
- La evaluación del rendimiento de la síntesis de cetena usando como catalizador el monolito recubierto.

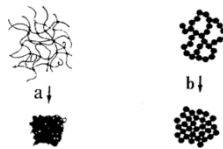
1. MARCO TEÓRICO

1.1 MÉTODO SOL-GEL

El proceso sol–gel parte de un sistema líquido “sol”, el cual consiste de una solución coloidal de tamaño de partícula suficientemente pequeño que, como resultado del movimiento Browniano pueden mantenerse en suspensión. Este movimiento aleatorio de las partículas es causado por los choques entre moléculas sometidas a agitación térmica [17]. Esta fase tipo gel, consiste de una fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida. Durante el proceso, el “sol” pasa de ser una fase líquida a una fase sólida tipo “gel” [1, 3].

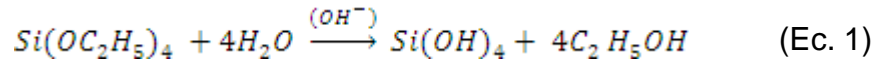
Una solución del precursor molecular de los óxidos de silicio, el tetraortosilicato de etilo (TEOS) en este caso, se transforma en un sol-gel por reacciones químicas de hidrólisis y condensación [13].

Figura 1. Representación esquemática de la desecación del gel para a) catálisis ácida y b) catálisis básica del sol gel (arriba), desecación del gel (abajo).

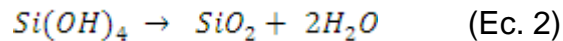


La condensación puede ser catalizada en medio ácido o básico [1]. Cuando el pH es básico, la condensación de las partículas es más rápido que la hidrólisis del TEOS, obteniéndose capas de alta porosidad (Ver Figura 1b). Por otro lado, la catálisis ácida produce películas muy densas, de baja porosidad, como se muestra en la Figura 1a. Por esta razón, los dos tipos de procesos mencionados pueden

combinarse con el fin de compensar la alta densidad y porosidad necesarias para el uso en catálisis debido a su capacidad de absorber iones y moléculas [18]. Para el caso particular de la catálisis básica del sol-gel, los grupos alcóxidos provenientes del precursor (TEOS) reaccionan con el agua durante la hidrólisis:



En la reacción de condensación, las moléculas de ácido silícico se condensan para formar dióxido de silicio (sílice):

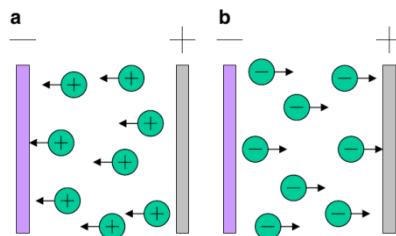


El progreso de la condensación da lugar a la formación de una red de enlaces siloxano Si-O-Si interconectados en tres dimensiones, los cuales constituyen la estructura del gel. Cuando se realizan electrodeposiciones sobre sustratos metálicos es recomendable el uso de un surfactante o humectante para minimizar los fenómenos relacionados con la degradación electrolítica [5].

1.2 ELECTROFORESIS

La técnica de deposición electroforética (*Electrophoretic Deposition* EPD) se basa en el fenómeno electrocinético de electroforesis, en donde las partículas coloidales que se encuentran en suspensión en un medio líquido migran hacia el electrodo de signo contrario al de su carga superficial, por medio de la aplicación de una corriente eléctrica [16] (Ver Figura 2).

Figura 2. Proceso de deposición electroforética. (a) Catódica EPD y (b) Anódica EPD



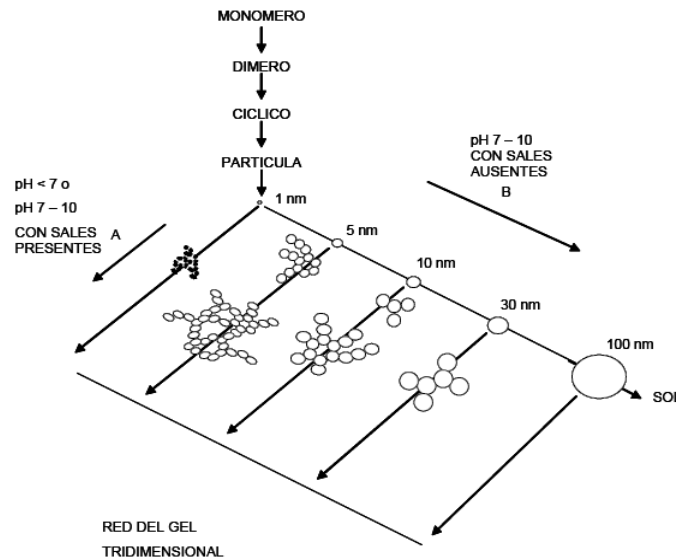
1.2.1 Parámetros relacionados con la suspensión coloidal

* Tamaño de partícula: El tamaño influye en la homogeneidad y grietas del recubrimiento.

* Conductividad de la suspensión: Si la suspensión es demasiado conductora, el movimiento de las partículas es muy bajo y si es demasiado resistente al paso de corriente, las partículas se cargan eléctricamente y se pierde la estabilidad de la suspensión [7].

* pH: El pH afecta el tamaño de partícula, como se observa en la Figura 3:

Figura 3. Variación del tamaño de partícula con el pH



* Temperatura: Una alta temperatura incrementa la movilidad de los iones metálicos y disminuye la viscosidad de la solución de modo tal que la película sobre el cátodo se reemplaza más fácilmente, además de lograr reducir las tensiones internas y disminuir la tendencia del depósito a agrietarse [1].

1.2.2 Parámetros relacionados con el proceso

* Efecto del tiempo de deposición: La cantidad de masa depositada guarda una relación lineal con el tiempo.

* Voltaje aplicado: La cantidad de masa depositada, aumenta con el incremento de la diferencia de potencial aplicada mientras que el tiempo de la electrodeposición disminuye. Sin embargo, al utilizar diferencias de potencial muy altas la calidad del recubrimiento disminuye ya que esto aumenta la cinética de las partículas de la suspensión y acelera la deposición [16].

* Agitación: Facilita la difusión de los iones a través de la película catódica, lo que posibilita el empleo de mayores densidades de corriente sin que se llegue a producir perturbaciones en el aspecto exterior del depósito. La agitación barre las burbujas de gases que pueden causar malformaciones [1].

1.3 SECADO O ENVEJECIMIENTO

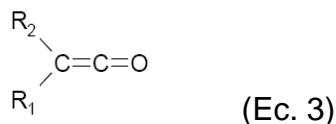
La solución de secado está conformada por el precursor del sol-gel (TEOS), el etanol y el n-Heptano. En este periodo de tiempo, la solución se encoge expulsando el solvente y agua residual; el precursor reacciona con el grupo Si-OH de la superficie del recubrimiento, mientras el etanol extrae el agua dentro de los poros del gel y disminuyen la velocidad de reacción entre el precursor y el agua remanente en los poros [2, 4]. De acuerdo a las investigaciones realizadas por González [5], la presencia de n-heptano en la solución se debe a que gracias a su baja solubilidad forma una fase entre solución etanol-TEOS y el aire atmosférico para garantizar la no degradación del TEOS y la no evaporación del etanol. Posteriormente, el material se somete a calcinación para lograr que la estructura del recubrimiento se contraiga y las esferas se compacten de manera estrecha para desvanecer los defectos originales [8].

1.4 MONOLITOS

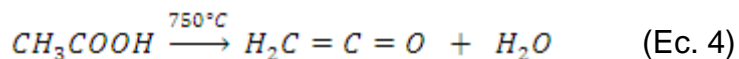
Los monolitos se utilizan en procesos catalíticos por sus propiedades tales como: bajas caídas de presión, buena conductividad térmica, excelente medio para la transferencia de masa, manejo de grandes flujos y tiempos de contacto cortos. Los monolitos normalmente se elaboran de materiales cerámicos que limitan su uso debido a su fragilidad mecánica. Adicionalmente, la naturaleza refractaria induce gradientes axiales y radiales de temperatura [1]. Debido a esta limitación se estudia la posibilidad de usar soportes metálicos, dado que brindan mejor resistencia mecánica, mejor conductividad térmica y mayor maleabilidad.

1.5 SÍNTESIS DE CETENA

Las cetenas son compuestos químicos intermedios altamente reactivos los cuales son usados en la producción de muchos compuestos orgánicos; su estructura es:

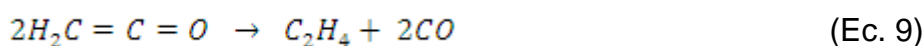
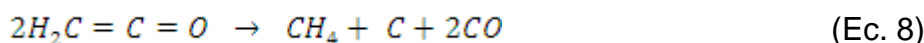
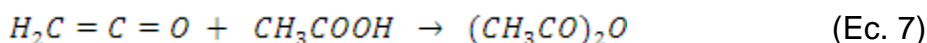


El grupo carbonilo y el doble enlace de carbono-carbono le confiere a la cetena una alta reactividad: la mayoría de cetenas no son estables a condiciones ambiente, por este motivo, muchas de ellas existen como especies transitorias y muchas veces reaccionan entre sí para formar dímeros de cetenas. Estudios previos permitieron a los investigadores descubrir que los ácidos carboxílicos C2-C5 pueden ser deshidratados catalíticamente en cetenas mediante el paso por un lecho empacado de sílice de alta área superficial a 700 K [10]. La preparación industrial estándar de cetenas se lleva a cabo por pirólisis de ácido acético:



En este proceso, el ácido acético glacial es evaporado, el vapor se pasa a través de un reactor de múltiples bobinas radiantes en forma continua a presión reducida, a 740-760 °C. La deshidratación del ácido acético (Ec. 4) puede ir acompañada de un sistema de reacciones en serie y en paralelo tales como la descarboxilización (Ec. 5), la producción de monóxido de carbono a partir del ácido (Ec. 6), la

formación de anhídrido acético (Ec. 7), la descomposición de cetenas hacia coque (Ec. 8) y hacia etileno. El mencionado sistema de reacciones se muestra a continuación:



Como se puede observar en las reacciones anteriores, la cetena es un producto intermedio y termodinámicamente la reacción de deshidratación es la más desfavorable. Sin embargo, de acuerdo a la investigación realizada por Martínez [10], los experimentos con monolitos funcionalizados con sílice demostraron que la vía catalítica presenta una ventaja considerable sobre los métodos no catalíticos en cuanto a la selectividad hacia la cetena. En el caso del ácido acético se lograron altos porcentajes de selectividad y conversión dados en la Tabla 1. Estos experimentos se realizaron bajo condiciones en estado estable con tiempos de contacto del orden de los 100 milisegundos.

Tabla 1. Porcentaje de selectividad hacia la cetena y conversión de ácido acético utilizando como catalizador monolitos de sílice funcionalizados

Temperatura de operación (K)	% Selectividad	% Conversión
750	95	45
850	94	86

A temperaturas menores de 650 K, la conversión prácticamente es cero, y temperaturas mayores de 900 K ocasionan descomposición de la cetena.

2. PARTE EXPERIMENTAL

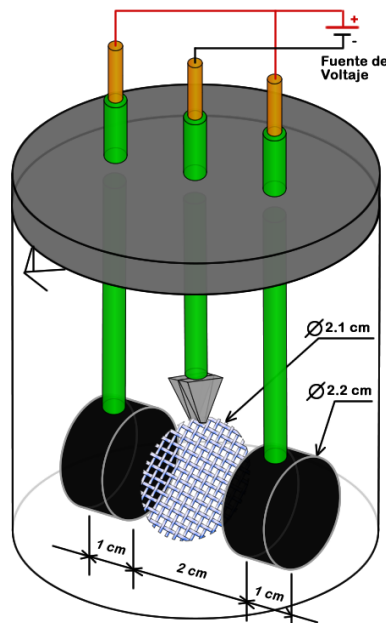
2.1 ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

2.1.1 Montaje de la celda electroforética Según el estudio que realizó González [5] se determinó que el tipo de electrodo más adecuado para la EPD consistía en un par de electrodos de grafito por su baja resistividad y baja degradabilidad a niveles altos de amperaje permitiendo recubrimientos más homogéneos con mayor cantidad de sílice depositada. Se utilizó una fuente de tensión *TES 6220* para suministrar las condiciones eléctricas del proceso. Para mantener la agitación se empleó una plancha de agitación con calentamiento *Lab-Line*, un agitador magnético recubierto con teflón para mantener la homogeneidad del sol-gel. Para garantizar una temperatura constante se utilizó un controlador on/off *Powerline*, una termocupla tipo K y una resistencia de inmersión sumergida en un baño termostataado, dentro del cual se realizó la preparación del sol-gel y la posterior electrodeposición. Ver montaje de la celda electrolítica para la realización de la EPD en el Anexo A, Figura 17.

2.1.2 Adecuación y preparación de los electrodos Los electrodos de grafito son los ánodos, los cuales van conectados al polo positivo de la fuente de tensión, distanciados 2 centímetros uno del otro y sujetos mecánicamente a una lámina de caucho con grosor de 1 centímetro. Cada electrodo fue cortado en geometría circular con 2.2 centímetros de diámetro y 1 centímetro de espesor. En el proceso de EPD los electrodos fueron cubiertos con fundas de interlón para evitar que posibles partículas que se desprendan de los grafitos contaminen el recubrimiento.

El cátodo utilizado consiste de una malla de acero inoxidable AISI 304 MESH 16 que va conectado al polo negativo de la fuente y se encuentra a un centímetro de cada ánodo. Cada malla fue cortada en un torno VEB Mikromat Dresden con un diámetro de 2.1 centímetros. Previo a la electrodeposición, las mallas fueron lavadas en una solución acuosa de detergente comercial (10 g/L) en un baño de ultrasonido durante 20 minutos a una temperatura de 50 °C y posteriormente enjuagadas con la misma técnica utilizando agua destilada. Luego fueron secadas y almacenadas hasta la realización de la EPD. Ver montaje de los electrodos de grafito en el Anexo A; Figura 18, 19.

Figura 4. Montaje de los electrodos de grafito para llevar a cabo el proceso de EPD



2.1.3 Preparación de la solución sol-gel Con base en la fórmula trabajada por González [5], se mezclaron en un vaso de precipitados de 100 ml, 55 ml de etanol (EtOH C₂H₅OH absoluto, J.T Baker), 13 ml de agua destilada y 0.3 g de surfactante SDS ((CH₃CH₂)₁₁OSO₃Na, 85% de pureza, Merck) a 860 RPM durante

10 minutos. Se adicionaron 6 ml del precursor, ortosilicato de tetraetilo (TEOS) ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 98% pureza, Sigma-Aldrich) y se ajustó el pH a 9 con amoniaco (NH_4OH , 25% pureza, Merck) y ácido nítrico (HNO_3 , 65% de pureza, Carlo Erba). Estos dos últimos reactivos cumplen la función de catalizadores en la síntesis del sol-gel. Para cada EPD, el pH se midió con papel indicador universal Macherey-Nagel, escala 1-14. Se mezcló por 5 minutos y posteriormente se dejó en reposo por 10 minutos el tiempo necesario para que se formen las cadenas de SiO_2 , es decir, cuando la solución muestre turbidez. Luego se situó el montaje de los electrodos en el sol-gel. El procedimiento anterior se llevó a cabo a una temperatura constante de 37 °C [6].

2.1.4 Electroforesis Se tuvieron en cuenta dos variables en el proceso de EPD:

- Voltaje de electrodeposición (V)
- Tiempo de electrodeposición (min)

En primera instancia se realizó una exploración de las variables mencionadas con el fin de obtener un rango para realizar el diseño de experimentos y establecer las condiciones óptimas. Durante la exploración de las variables se manejaron voltajes desde 2 a 20 Voltios y tiempos de 5 a 45 minutos, del cual se obtuvieron mejores resultados en el rango de 4 a 5 Voltios y tiempos de 15 a 30 minutos.

2.1.5 Secado o envejecimiento Para la solución de secado se mezclaron 5 ml de n-heptano (C_7H_{16} 99% pureza, Riedel-deHaën), 4 ml de TEOS ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 98% pureza, Sigma-Aldrich) y 9.5 ml de etanol (EtOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ absoluto, J.T Baker). Esta etapa posterior al proceso de EPD se realizó por inmersión del sustrato electrodepositado en la solución de secado, durante un periodo de 15 a 18 horas.

2.1.6 Calcinación Luego del proceso de envejecimiento, las mallas recubiertas fueron llevadas a la mufla por 3 horas a 500°C [1].

2.1.7 Caracterización del recubrimiento La homogeneidad del recubrimiento se cuantificó mediante un programa de reconocimiento de imágenes realizado en *Matlab*, que mide el porcentaje de área no recubierta de una sección de la imagen de la malla recubierta. Cada imagen fue capturada mediante una cámara digital HP de 6 MegaPíxeles de resolución y una lupa estereoscópica LEICA MZ-APO a 10X. Ver imágenes de las mallas con recubrimiento vistas por la lupa estereoscópica en el Anexo A, Figura 20.

Para medir la adherencia del recubrimiento, cada malla previamente pesada se introdujo en un tubo de ensayo con tapa; cada uno de los tubos de ensayo contenía 80 esferas de vidrio de 5 mm de diámetro. Los tubos fueron adecuados en un agitador con motor reductor en acero inoxidable que realiza un número constante de revoluciones, alrededor de los 70 rpm; el agitador se muestra en el Anexo A, Figura 16. En cada giro o revolución, el movimiento de las esferas genera un impacto constante sobre el recubrimiento. El agitador se hizo rotar por 30 minutos. Después de la prueba, cada malla fue pesada para determinar el porcentaje de masa desprendida tras el impacto.

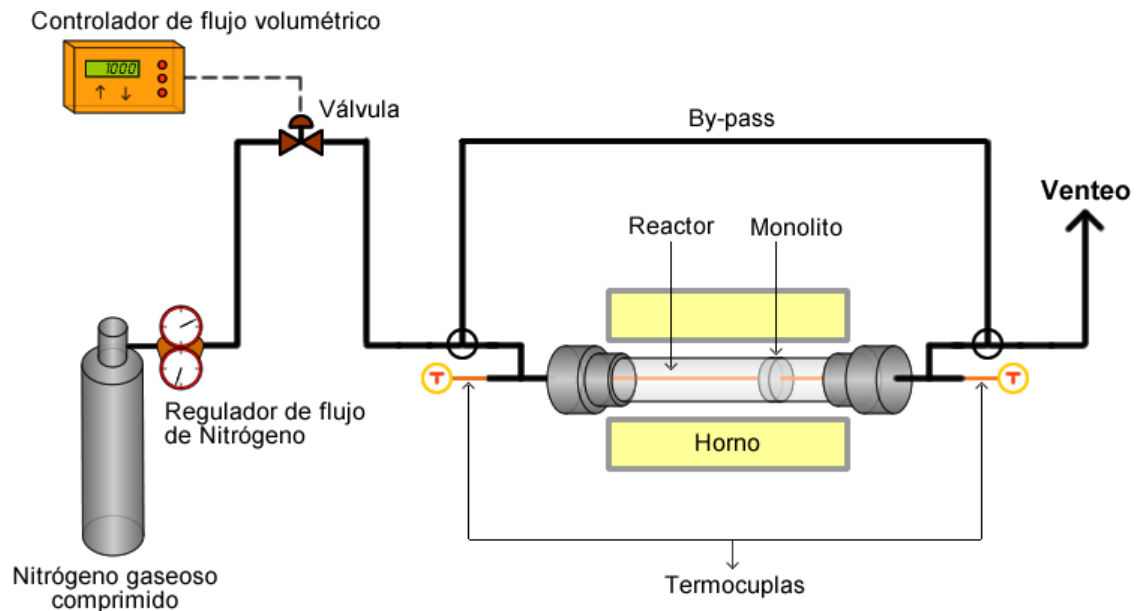
2.2 EVALUACIÓN TÉRMICA SIN REACCIÓN

La estructura del monolito está conformada de 10 mallas puestas en serie, lo cual le confiere un espesor que genera gradientes axiales de temperatura. Se realizaron una serie de mediciones de tales gradientes, variando el flujo de gas de arrastre (Nitrógeno) y la temperatura del horno reactor (Set point), en ausencia de reacción química para mallas con y sin recubrimiento. Los valores de temperatura y flujo de gas a utilizar en los experimentos del diseño factorial fueron:

- Para monolito sin recubrimiento: 425, 500 y 575 ° C y el flujo de gas de entrada de 0, 500, 1000 y 1500 sccm.
- Para monolito con recubrimiento: 425, 500 y 575 ° C y el flujo de gas de entrada de 0, 1000, 1500 y 2000 sccm.

El montaje para la evaluación térmica mostrado en la Figura 5 consiste de un horno eléctrico que calienta un tubo de cuarzo de 50 centímetros de longitud y 21 milímetros de diámetro ubicado en su interior. Al tubo ingresa de manera controlada el gas de alimento (nitrógeno). Las termocuplas están dispuestas en la entrada y en la salida del monolito con el fin de registrar el gradiente axial de temperatura en el monolito. El monolito se ubica a una distancia lo suficientemente lejos de la entrada del reactor con el fin de que el flujo de gas alcance la temperatura de operación de horno.

Figura 5. Montaje para la evaluación térmica



Se realizaron rampas de calentamiento del horno-reactor hasta la temperatura interna del horno deseada; una vez alcanzada y estabilizada la temperatura

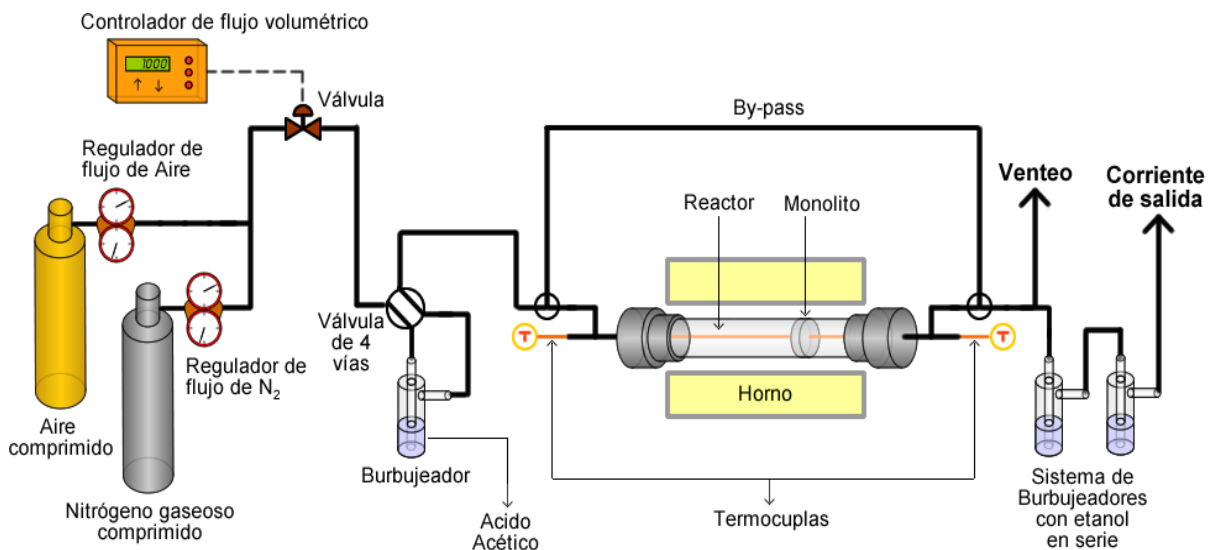
interna del horno se tomó nota de las lecturas de las termocuplas. Posteriormente se ajustó el flujo de gas de alimento. Este procedimiento se realizó para cada experimento.

2.3 EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE CETENA

Se llevaron a cabo una serie de reacciones variando la temperatura del horno reactor y el flujo de gas que arrastra el ácido acético utilizando un monolito de mallas recubiertas con las mejores condiciones encontradas en el diseño de experimentos de EPD.

Los valores de temperatura a utilizar en los experimentos del diseño factorial fueron 425, 500 y 575 ° C y el flujo de gas de entrada (nitrógeno) de 0, 1000, 1500 y 2000 sccm que arrastra el ácido acético.

Figura 6. Montaje para llevar a cabo la reacción de síntesis de cetena



El montaje para llevar a cabo la reacción de síntesis de cetena se muestra en la Figura 6. Se parte del montaje para la evaluación térmica sin reacción; el monolito

es dispuesto de la misma manera como se indica en la Figura 5 con el fin, no sólo de llevar el flujo de gas de entrada a la temperatura de operación, sino también para garantizar que la distancia entre la salida del reactor y el sistema de burbujeadores con etanol sea lo más corta posible, debido a la alta inestabilidad de la cetena.

Se realizaron rampas de calentamiento del horno reactor hasta la temperatura interna del horno deseada. Se ajustó el flujo de gas de arrastre a burbujear en ácido acético y la temperatura del horno reactor. La válvula de cuatro vías permite que el nitrógeno pase por el burbujeador con ácido acético antes de ingresar al reactor. De esta manera, la mezcla de nitrógeno y ácido acético pasa por el reactor durante una hora, tiempo en el cual se lleva a cabo la reacción.

La cetena producida pasa a burbujear en 34 mililitros de etanol contenidos en dos burbujeadores en serie para producir acetato de etilo. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se recogió el acetato de etilo producido y, mediante un análisis de cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS), se cuantificó la cantidad de acetato producido al igual que ácido acético sin reaccionar. La cantidad de cetena después de cada reacción fue cuantificada con base a la cantidad de acetato, gracias a la relación molar 1:1. Una vez obtenida la cantidad de cetena producida y el ácido acético sin reaccionar, se determinó el porcentaje de selectividad y conversión mediante los cálculos respectivos. Al final de cada reacción, se hizo pasar una corriente de 1000 sccm de aire por 45 minutos para eliminar el coque formado sobre el recubrimiento del monolito.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 EFECTO DE LAS VARIABLES DE LA EPD SOBRE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

La Tabla 2 muestra el resultado del diseño de experimentos realizado para los análisis mostrados en las siguientes secciones. Los diagramas estadísticos que se muestran a continuación, se realizaron en Statgraphics versión 5.1.

Tabla 2. Diseño de experimentos para el efecto de las variables de EPD sobre los recubrimientos obtenidos

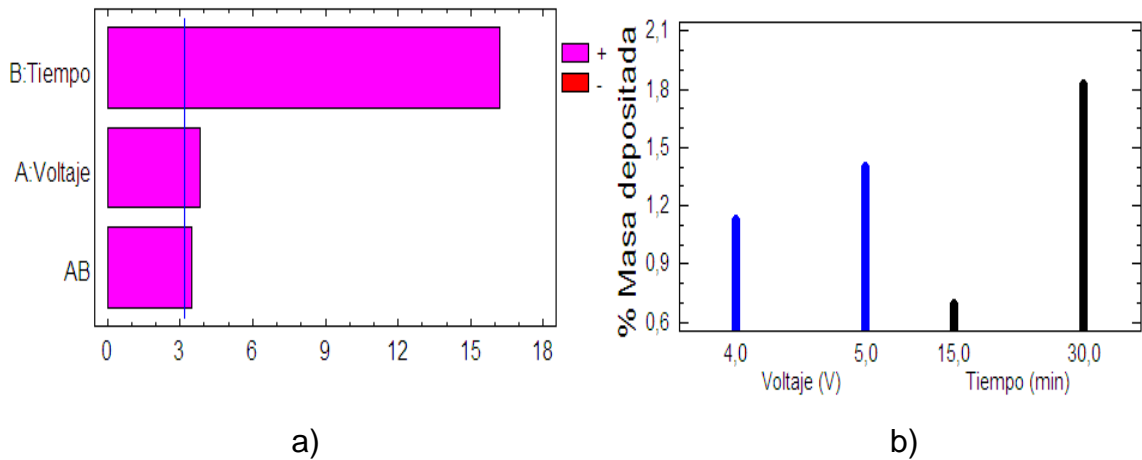
Experimento	Voltaje (V)	Tiempo (min)	% Masa depositada	% Área no cubierta
1	4	15	0,7770	20,5782
1	4	30	1,5805	18,1058
1	5	15	0,6339	16,9843
1	5	30	2,0701	21,6591
2	4	15	0,5760	18,5149
2	4	30	1,5679	19,6894
2	5	15	0,7677	27,0639
2	5	30	2,1126	29,3507

El análisis estadístico está conformado por el gráfico de Pareto y el gráfico de efectos principales, como se puede apreciar en la Figura 7 y 8. El gráfico de Pareto indica la influencia estadística que tiene una variable sobre otra. En cada una de las gráficas se observa una línea vertical de color azul, la cual determina el límite a partir del cual una variable independiente comienza a tener influencia sobre la respectiva variable dependiente.

3.1.1 Efecto sobre el porcentaje de masa depositada De acuerdo a la Figura 7, la variable que más influye sobre el porcentaje de masa depositada en la malla

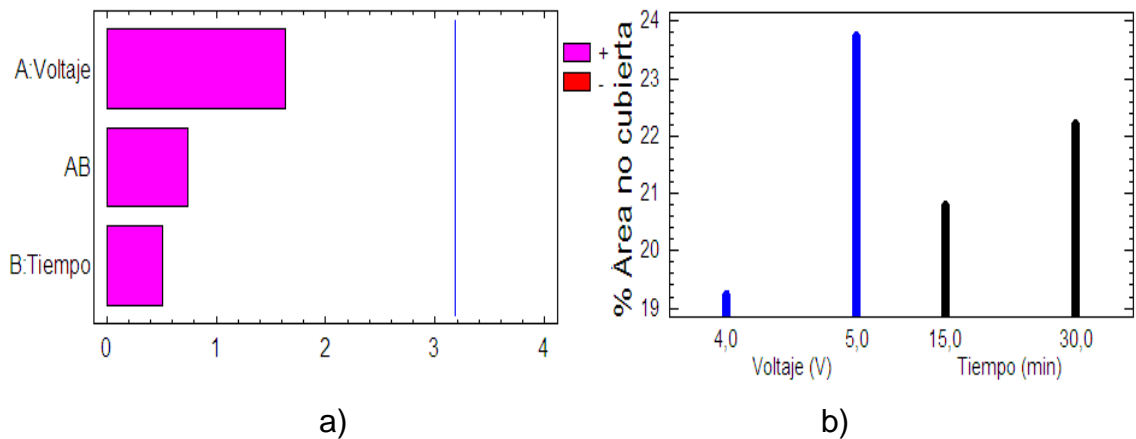
es el tiempo, de manera tal que, a mayor tiempo mayor masa depositada. El voltaje presenta la misma tendencia, solo que afecta en menor proporción.

Figura 7. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para % de masa depositada



3.1.2 Efecto sobre la homogeneidad del recubrimiento Según la Figura 8, las variable voltaje y tiempo no influyen estadísticamente en el porcentaje de área recubierta y por tanto la homogeneidad del recubrimiento.

Figura 8. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para % de área no cubierta



Este resultado se obtuvo debido a que el rango de voltaje escogido para el diseño de experimentos fue pequeño. Cuando se trabajaron en los experimentos preliminares voltajes mayores de 6, el recubrimiento no era uniforme, presentándose aglomeraciones y una gran área no recubierta (Ver Anexo A, Figura 20e y 20f). Cuando se emplearon altos voltajes, la densidad de corriente es mayor y la velocidad con que se depositan las partículas es mayor, ocasionando un desordenado posicionamiento de las mismas sobre el sustrato.

3.1.3 Efecto sobre el porcentaje de masa desprendida En la Tabla 3, se muestra el porcentaje de masa desprendida de acuerdo a sus diferentes condiciones de EPD:

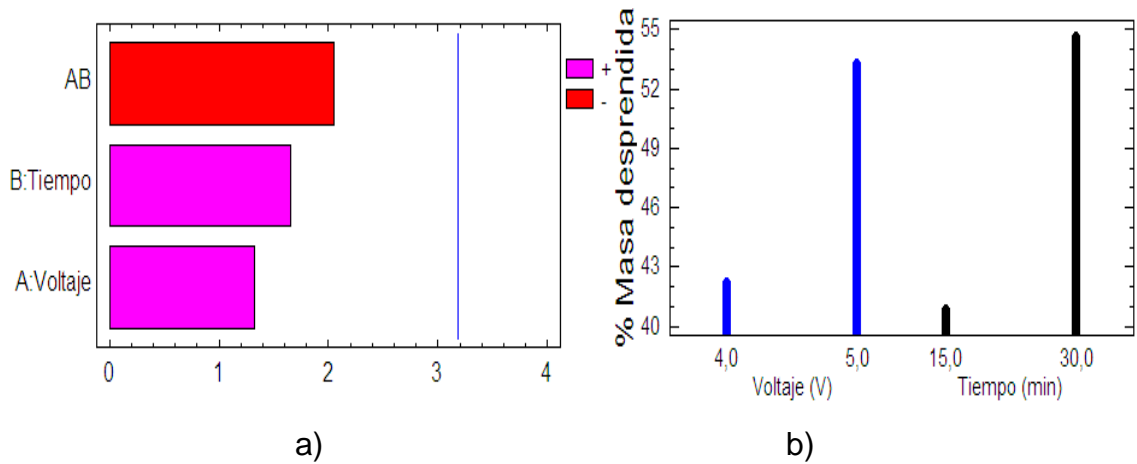
Tabla 3. Diseño de experimentos para el cálculo del % de masa desprendida a diferentes condiciones de EPD

Experimento	Voltaje (V)	Tiempo (min)	Masa depositada (g)	Masa desprendida (g)	% Masa desprendida
1	4	15	0,0003	0,0001	33,333
1	4	30	0,0110	0,0061	55,455
1	5	15	0,0040	0,0017	42,500
1	5	30	0,0130	0,0072	55,000
2	4	15	0,0030	0,0006	20,000
2	4	30	0,0090	0,0054	60,000
2	5	15	0,0040	0,0027	67,500
2	5	30	0,0012	0,0058	48,333

La Figura 9 indica que las variables analizadas en el diseño de experimentos no influyen estadísticamente sobre el porcentaje de masa desprendida en el rango de voltaje y tiempo que se consideró. Los datos para realizar dicho análisis se obtuvieron de las pruebas de adherencia realizadas a las mallas recubiertas en un agitador con motor reductor en acero inoxidable. Partiendo de los resultados anteriores, las mejores condiciones para la electrodeposición de las mallas según

los requerimientos de la reacción, alta cantidad de masa depositada y homogeneidad, fueron 5 voltios y 30 minutos de EPD.

Figura 9. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para % de masa desprendida

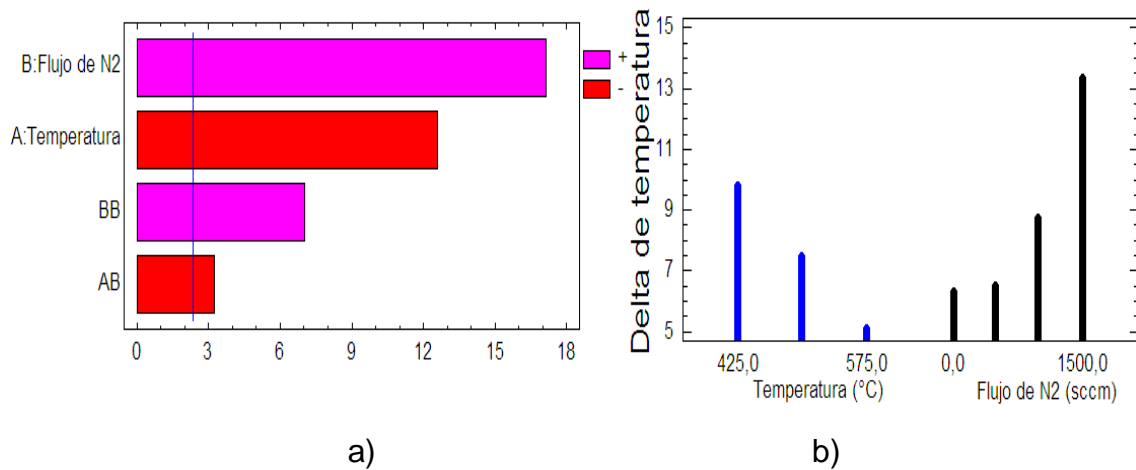


3.2 EFECTO DEL FLUJO DE GAS DE ALIMENTO Y TEMPERATURA EN EL REACTOR SOBRE EL GRADIENTE AXIAL DE TEMPERATURA EN EL MONOLITO

Las gráficas que se muestran en la sección 3.2.1. y 3.2.2. se basan de los diseños de experimentos expuestos en el Anexo B.

3.2.1 Efecto sobre el gradiente axial de temperatura en el monolito sin recubrimiento En la Figura 10 se observa que la variable con mayor influencia sobre el gradiente axial de temperatura en el monolito es el flujo de nitrógeno que pasa a través de este, y su relación es proporcional.

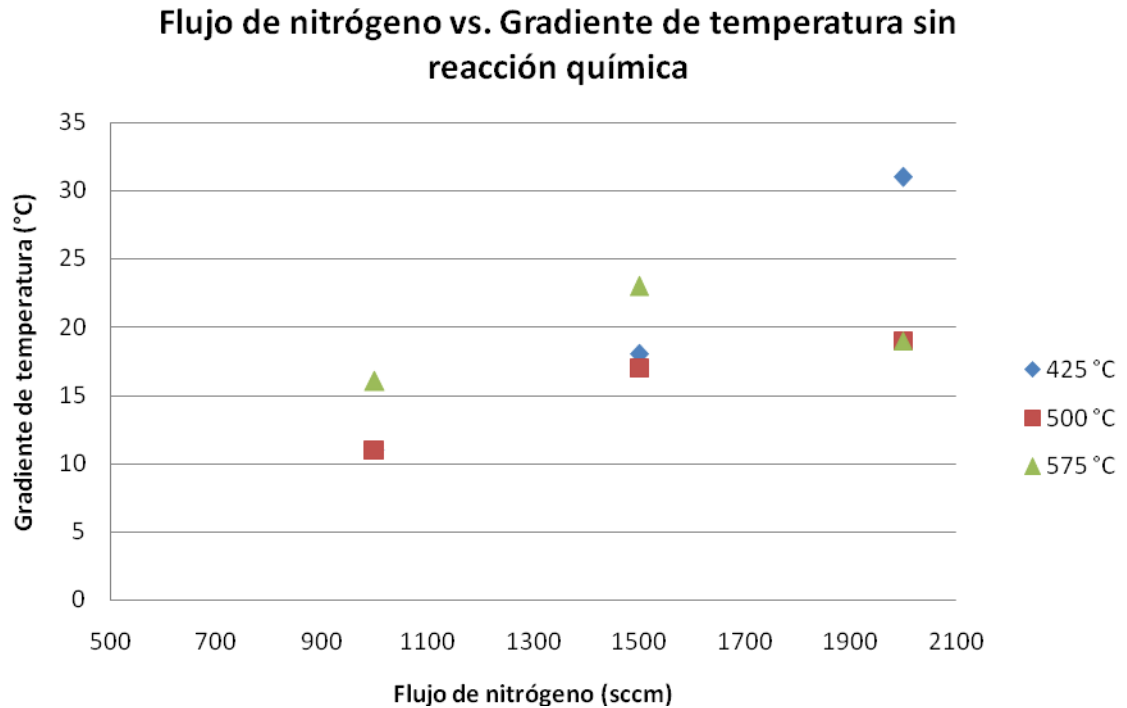
Figura 10. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para Δ de temperatura



La temperatura del reactor es inversamente proporcional al gradiente de temperatura e influye en menor grado que el flujo de nitrógeno. Esto se debe a que un aumento del paso del flujo de nitrógeno intercambia mayor cantidad de energía con el monolito y por tanto el gradiente de temperatura es mayor y a medida que aumenta la temperatura en el reactor el sistema se vuelve más estable en temperatura y es menos sensible a las perturbaciones.

3.2.2 Efecto sobre el gradiente axial de temperatura en el monolito con recubrimiento De acuerdo a la Figura 11, a medida que aumenta la temperatura del horno, se observa una disminución del gradiente conforme aumenta el flujo. Lo anterior indica que, a mayor temperatura del horno, el efecto del flujo de nitrógeno sobre el gradiente disminuye y este último tiende a permanecer constante.

Figura 11. Flujo de nitrógeno vs. Gradiente de temperatura sin reacción química para el monolito con recubrimiento



De acuerdo a la Figura 12, se confirma que la variable más influyente sobre el gradiente de temperatura en el monolito con o sin recubrimiento es el flujo de nitrógeno que pasa a través del reactor, no cabe duda que la temperatura tiene un efecto inverso sobre el gradiente, pero este no influye de manera significativa sobre el monolito con recubrimiento. Comparando las Figuras 10b y 12b, se puede determinar que los gradientes de temperatura obtenidos para el monolito sin recubrimiento son menores que con recubrimiento, esta diferencia se debe a que el recubrimiento de sílice es un material cerámico y disminuye la conductividad que tendría el monolito sin recubrimiento, produciendo deltas de temperatura mayores.

Figura 12. a) Gráfico de Pareto estandarizado y b) Gráfico de efectos principales para Δ de temperatura

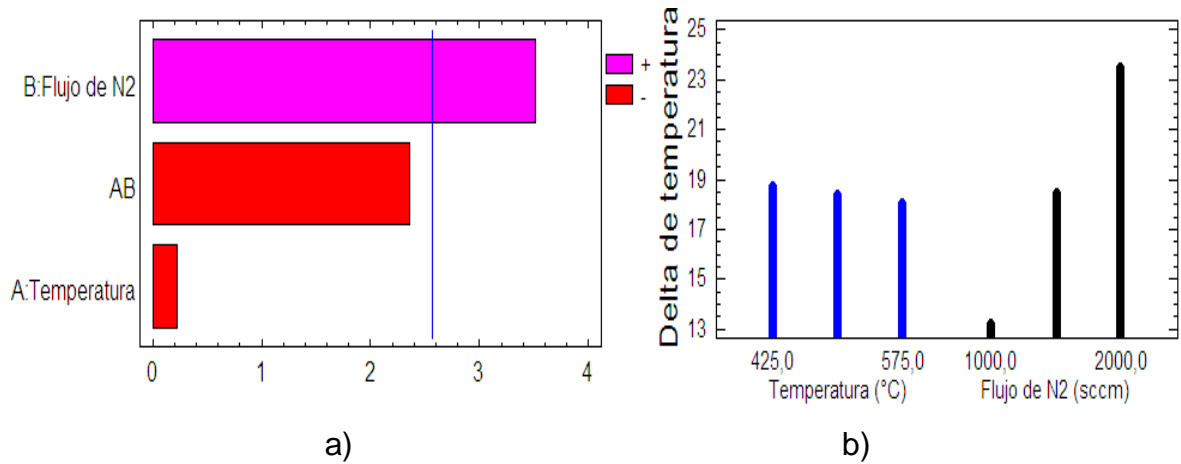
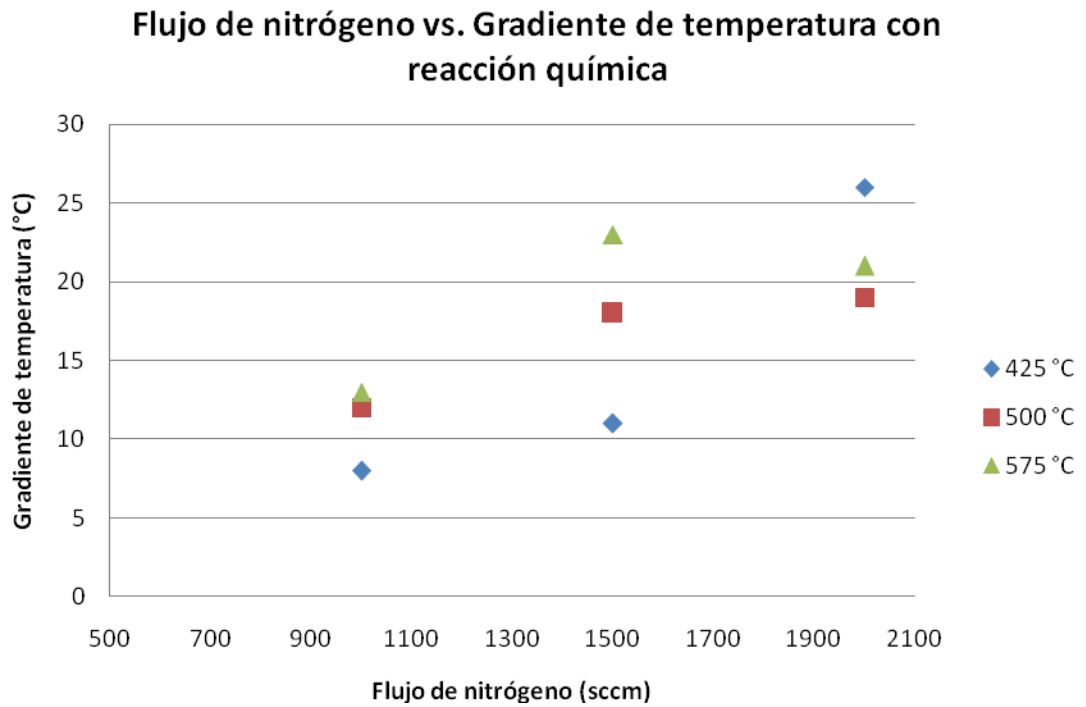


Figura 13. Flujo de nitrógeno vs. Gradiente de temperatura con reacción química



Comparando de manera global los puntos registrados en las Figuras 11 y 13, se puede observar que hubo una disminución notable del gradiente (delta) de

temperatura a 425 °C debido a que la reacción es endotérmica. Por el contrario, cuando el Set point de temperatura fue de 500 °C y de 575°C, los gradientes registrados no cambiaron notablemente. Lo anterior se debe a que durante el proceso de reacción, la cantidad de sílice sobre los monolitos fue disminuyendo, por lo tanto, disminuyó la cantidad de material cerámico sobre las mallas metálicas y aumentó la conductividad térmica del monolito. El porcentaje de masa perdida luego de la reacción fue del 48.8% de la masa total depositada (Ver Anexo B).

3.3 EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LA SÍNTESIS DE CETENA

Los cálculos pertinentes al porcentaje de selectividad hacia la cetena y conversión de ácido acético en la Figura 14, son mostrados en el Anexo B.

Tabla 4. Porcentaje de selectividad hacia cetena y conversión de ácido acético a diferentes condiciones de operación

Temperatura (°C)	Flujo de N2 (sccm)	% Selectividad	% Conversión
425	1000	3,0217	77,2409
425	1500	1,2940	90,8789
425	2000	3,4822	75,3634
500	1000	7,1778	68,9594
500	1500	5,2615	69,1483
500	2000	5,1505	49,7199
575	1000	2,5348	92,5377
575	1500	1,8914	68,7726
575	2000	18,8300	37,5486

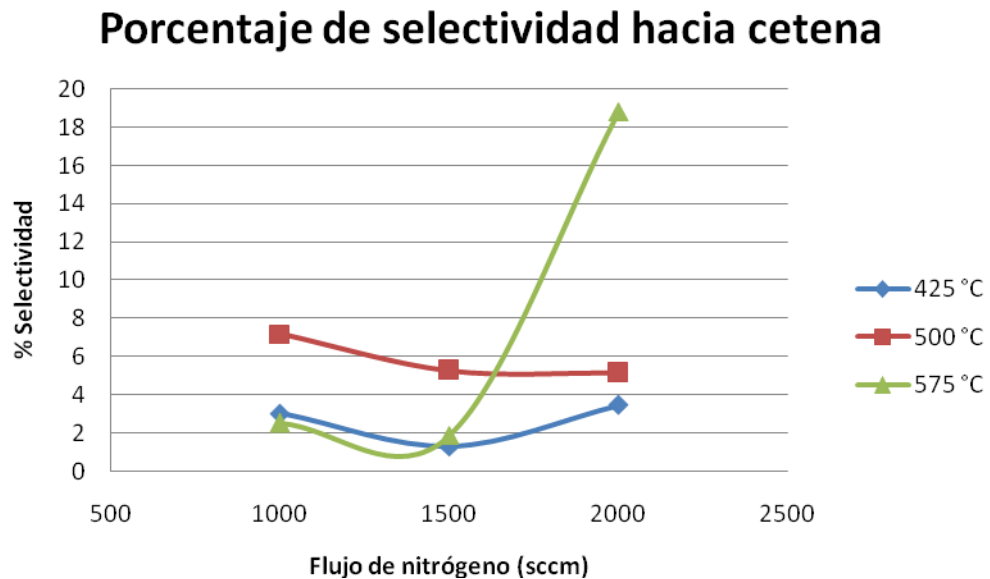
En general, los valores del porcentaje de selectividad fueron bajos, del 1-18 % en comparación con los resultados obtenidos por Martínez [10] mostrados en la Tabla 1. Lo anterior se debe básicamente a que se depositó muy poca sílice sobre el monolito conformado por mallas metálicas, ya que en este, la cantidad depositada de sílice fue de 0,17 gramos que, en comparación con los monolitos cerámicos [14], se obtuvieron cantidades de sílice mayores a 0,22 gramos además de la

sílice que los monolitos cerámicos ya tienen en su composición. La baja cantidad de sílice depositada indica que la cantidad producida de cetena es mucho menor.

Como se observa en la Tabla 4, los porcentajes de conversión son relativamente altos, alcanzando valores del 90%. La alta conversión permite deducir que en efecto el ácido acético si reaccionó; durante cada reacción, se podía observar que sobre el monolito se formaba bastante coque, es decir, que el ácido acético estaba formando en su mayoría carbono y poca cetena, como es mostrado en la Ecuación 8. Lo anterior deduce la baja selectividad hacia cetena en comparación con los valores de conversión.

3.3.1 Selectividad hacia cetena

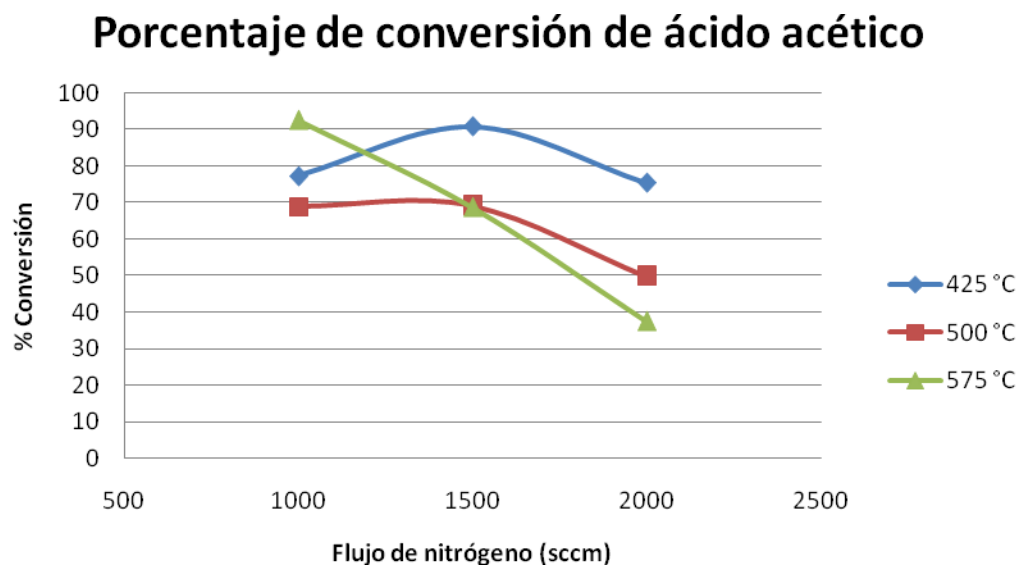
Figura 14. Selectividad hacia la cetena a diferentes condiciones de operación



En la Figura 14, puede observarse el comportamiento de la selectividad con la variación del flujo de nitrógeno y la temperatura del horno reactor.

3.3.2 Conversión de ácido acético

Figura 15. Conversión de ácido acético a diferentes condiciones de operación



La tendencia general a disminuir tanto del % de conversión como del % de selectividad mostrada en las Figuras 14 y 15, confirma que a medida que aumenta la temperatura, la masa de sílice perdida se hace cada vez mayor, lo que disminuye la producción de cetena y la conversión de ácido, puesto que en trabajos realizados con monolitos cerámicos, la conversión y la selectividad tienden a aumentar un poco con el incremento de la temperatura [14].

La relación que tiene el flujo de nitrógeno con la conversión y la selectividad no presentó una tendencia definida. En trabajos experimentales posteriores con monolitos cerámicos, se determinó que la relación molar de nitrógeno - ácido acético afecta considerablemente el equilibrio de la reacción, de tal manera que si la relación molar está por debajo de 40 se forma coque rápidamente y, si está por encima de 40 se forma cetena. La relación molar de nitrógeno – ácido acético obtenida a 575 °C muestra claramente esta tendencia:

Tabla 5. Relación molar de nitrógeno – ácido acético a 575 °C

Temperatura (°C)	Flujo de N ₂ (sccm)	Moles de entrada de ácido acético en 1 hora	Moles de nitrógeno en 1 hora	Relación molar nitrógeno - ácido acético	% Selectividad
575	1000	0,09606	2,5378	26,4189049	2,5348
575	1500	0,2191	3,8067	17,3742583	1,8914
575	2000	0,09954	5,0756	50,9905566	18,8300

En los experimentos realizados, no se controló adecuadamente la relación molar entre los flujos de entrada, lo cual indica que no se obtuvo la mejor selectividad posible.

4. CONCLUSIONES

- Las mejores condiciones para la EPD de acuerdo a los análisis estadísticos fue 5 Voltios y 30 minutos, debido principalmente a la mayor cantidad de sílice depositada que presentó sobre el sustrato metálico.
- El gradiente de temperatura en el monolito se ve mayormente influenciado por el flujo de nitrógeno que pasa por el reactor. Esto se debe a que un aumento del paso del flujo de nitrógeno intercambia mayor cantidad de energía con el monolito y por tanto el gradiente de temperatura es mayor, y a medida que aumenta la temperatura en el reactor, el sistema se vuelve más estable en temperatura y es menos sensible a los cambios de flujo de nitrógeno. Los monolitos con recubrimiento presentaron gradientes más altos que sin recubrimiento, debido a la presencia de sílice que es un material cerámico de baja conductividad térmica, lo que ocasiona gradientes axiales de temperatura.
- Aunque se haya formado cetena en cada reacción, las selectividades hacia cetena fueron bajas, porque la cantidad de sílice depositada fue relativamente baja y disminuyó considerablemente durante el transcurso de la reacción. Las conversiones fueron muy altas en comparación con las selectividades, esto ocurrió porque la relación nitrógeno – ácido acético no se controló por desconocimiento de su importancia y eso afectó el equilibrio de la reacción, formándose más coque que cetena.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] **BARRERA, A.V., GALLARDO, L.P.** Recubrimientos de mallas metálicas de acero inoxidable con sílice por electrodeposición utilizando el método sol-gel. Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander. Colombia. 2004.
- [2] **BRINKER, C.J., SCHERER, G.W.** “Sol-Gel Science”. Academic Press. Boston USA. (1990)
- [3] **CASTAÑEDA, J.** Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. Artículo científico. Centro Universitario de Los Lagos. Universidad de Guadalajara. México. 2006. URL: <http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>
- [4] **FEI, S., LIJU, W., JING, X.L.** Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process. En: Mat. Letters 60. (2006) 3718-3722 p.
- [5] **GONZÁLEZ, A.R.** Estudio de las variables de electrodeposición de sílice sobre estructuras monolíticas metálicas. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Colombia. 2008.
- [6] **GONZÁLEZ, A.R., ORDÓÑEZ, I.D., MARTÍNEZ, R.** Obtención de catalizadores de alto rendimiento térmico mediante electrodeposición de sílice sobre mallas de acero inoxidable. Artículo científico. Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT). Universidad Industrial de Santander. Colombia. 2007.

- [7] **LAXMIDHAR, B., MEILIN L.** A review on Fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Artículo científico. (A) Colloids and Materials Chemistry Group, Regional Research Laboratory, Orissa, India, (B) School of Materials Science and Engineering. Georgia Institute of Technology. USA. 2006.
- [8] **LI, Q., YUNFA, C., DONG, P.** Improvement of the quality of silica colloidal crystals by controlling drying. En: Materials Letters 59 (2005) 3521 – 3524 p.
- [9] **LIBBY, M.C., WATSON, P.C., BARTEAU, M.A.** Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33 (12), 2904-2912 p.
- [10] **MARTÍNEZ, R.** Catalytic synthesis of ketenes on silica monoliths at short contact-time. Tesis Doctoral. University of Delaware. USA. 2001.
- [11] **MCNAIR, H.M.** Cromatografía de gases. Department of chemistry. Virginia polytechnic Institute. Blacksburg, Virginia (1981), 57-62 p.
- [12] **MENDIETA, O.A., GALLO, R.** Obtención de cetena a partir de la pirólisis de acetone. Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander. Colombia. 2007.
- [13] **NASSAR, E.J., NERI, C.R., CALEFI, P.S., SERRA, O.A.** Functionalized silica synthesized by sol-gel process. En: Journal of Non-Crystalline Solids 247 (1999); 124-128 p.
- [14] **QUINTO, D, GOMEZ , J.L.** Implementación de una estrategia para la caracterización física de los monolitos tipo espuma funcionalizados con sílice.

[15] **VOROB'EVA, M.P., GREISH, A.A., STAKHEEV, A.** New Catalyst support and catalytic systems on the basis of metallic gauzes coated with II - IV group element oxides. En: Studies in Surface Science and catalysis. (2000); 1127 – 1132 p.

[16] **VOROB'EVA, M.P., GREISH, A.A., IVANOV, A.V., KUSTOV, L.M.** Artículo científico. Preparation of catalyst carriers on the basis of alumina supported on metallic gauzes. N.D Zelinsky of Organic Chemistry, Russian Academic of Sciences. Moscow Russia, 1999.

[17] **WIKIPEDIA, La Enciclopedia Libre.** Movimiento browniano.

URL: http://es.wikipedia.org/wiki/Movimiento_browniano

[18] **WU, G., WANG, J., SHEN, J., YANG, T., ZHANG, Q., ZHOU, B., DENG, Z., FAN, B., ZHOU, D., ZHANG, F.** A new method to control nano-porous structure of sol-gel-derived sílice films and their properties. En: Materials Research Bulletin 36 (2001); 2127-2139 p.

Anexo A

Imágenes de equipos utilizados, montajes realizados y mallas electrodepositadas

Figura 16. Agitador con motor reductor en acero inoxidable

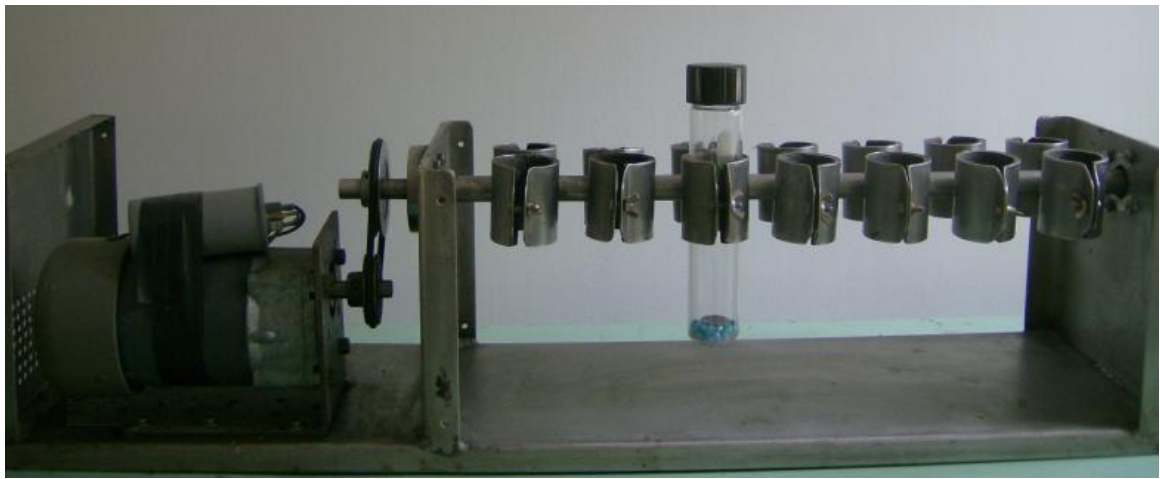


Figura 17. Montaje para EPD

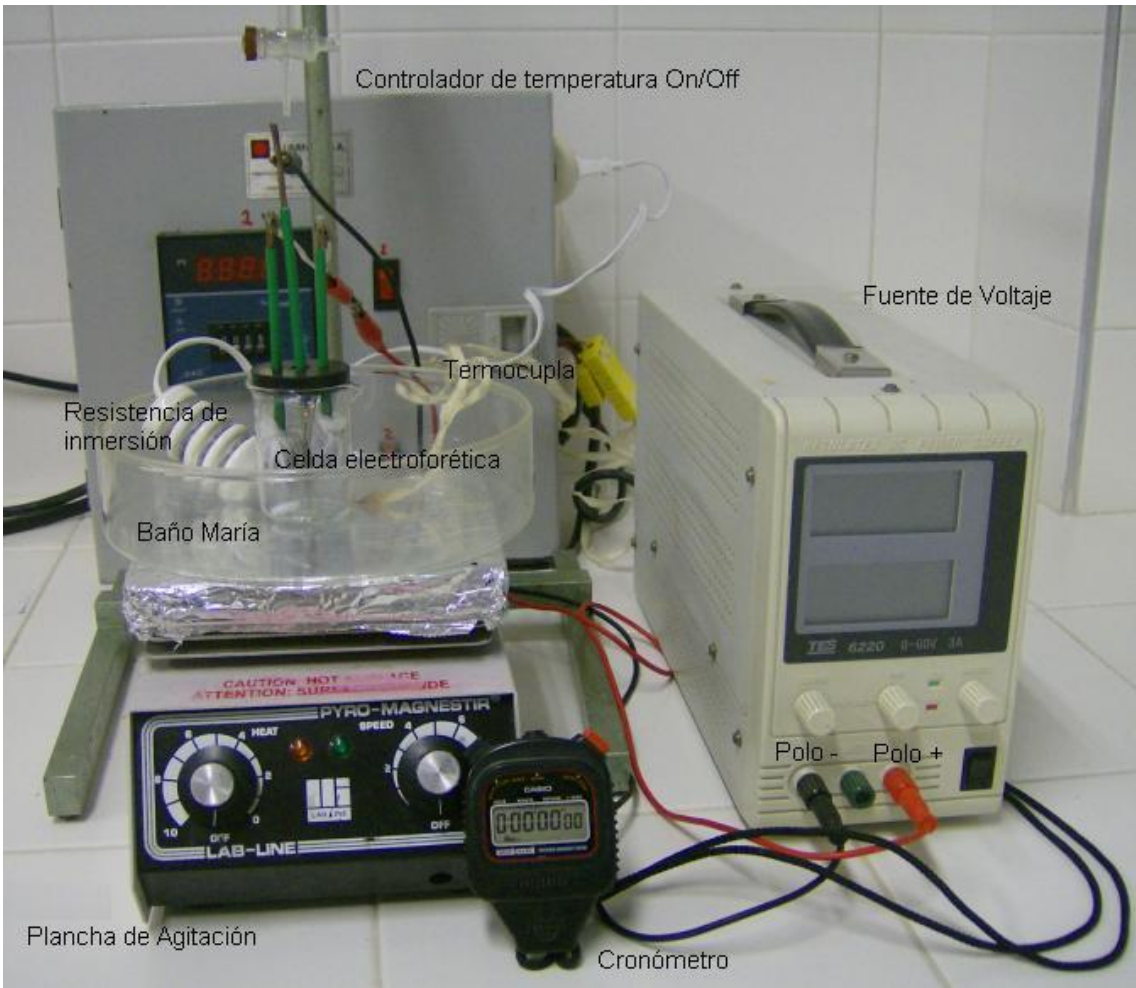


Figura 18. Celda Electroforética

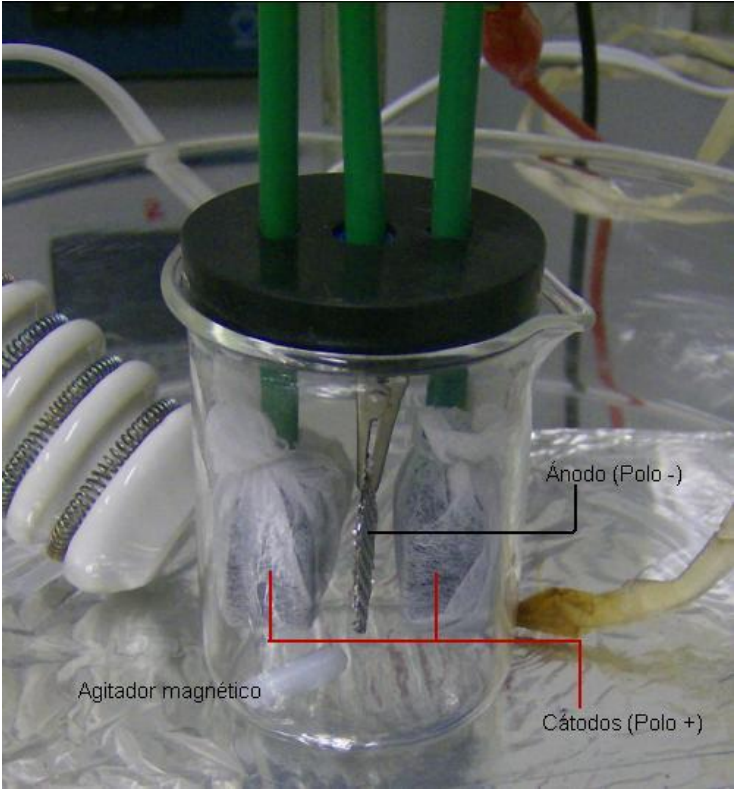


Figura 19. Cátodos de grafito sin y con interlón, y malla de acero inoxidable como ánodo

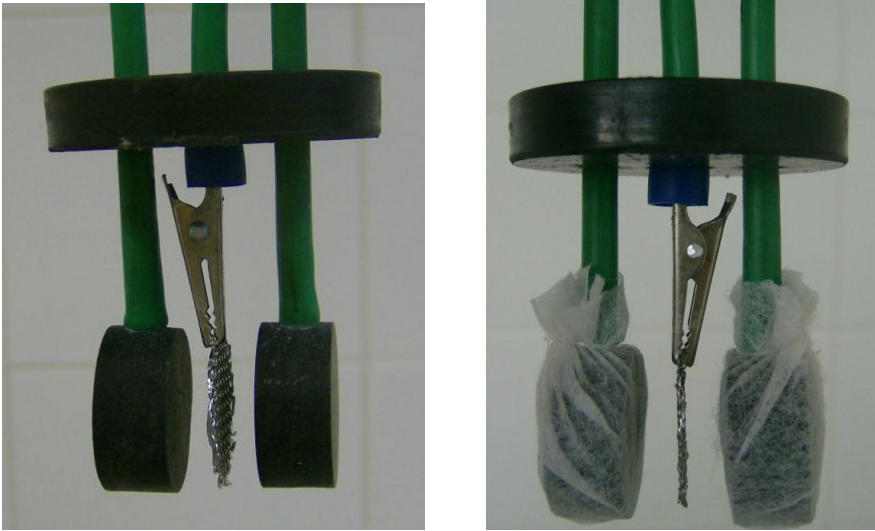


Figura 20. Mallas con recubrimiento de sílice, a) 4 voltios y 15 minutos, b) 4 voltios y 30 minutos, c) 5 voltios y 15 minutos, d) 5 voltios y 30 minutos, e) 6 voltios y 25 minutos, f) 8 voltios y 15 minutos de EPD

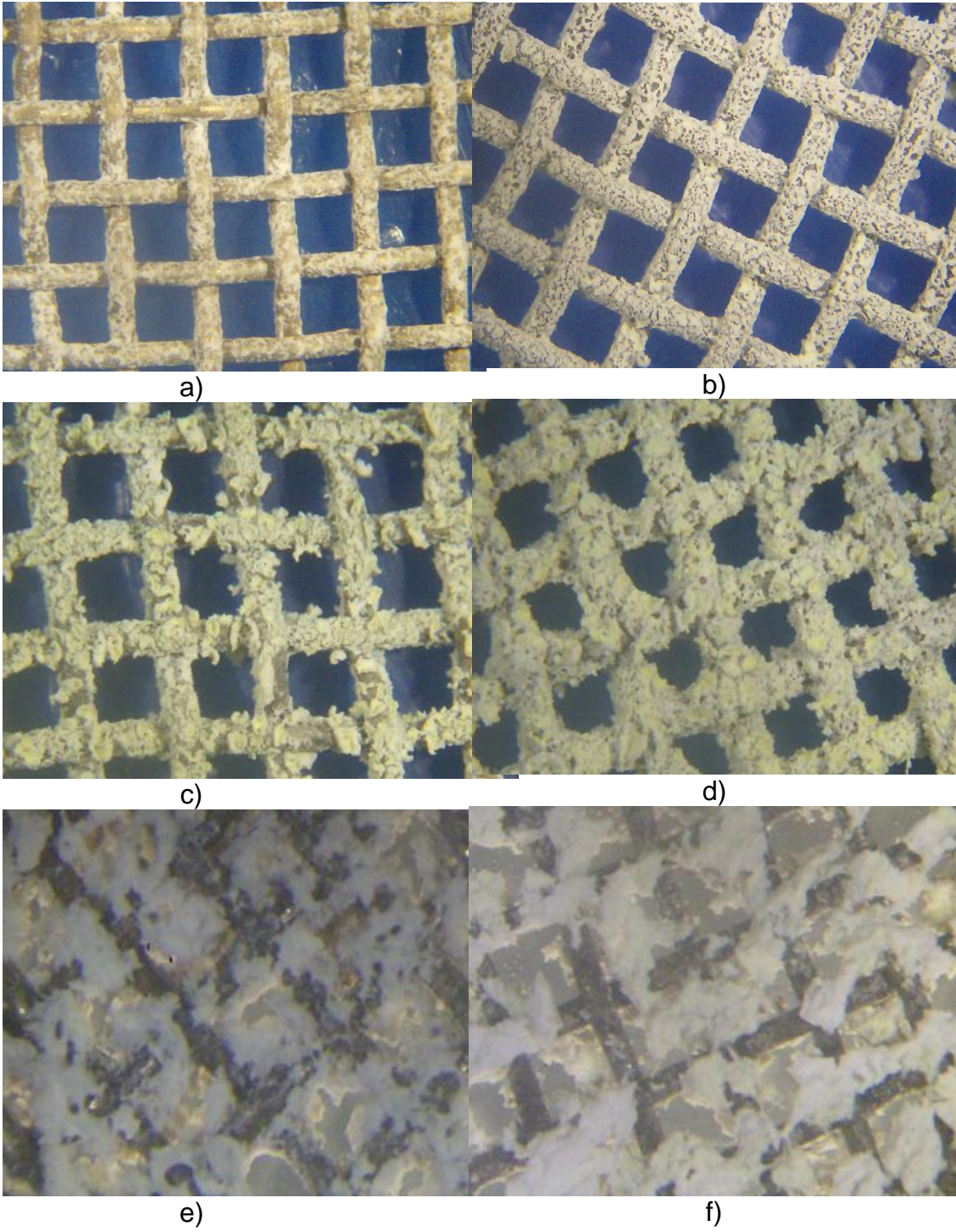


Figura 21. Montaje de horno reactor con monolito

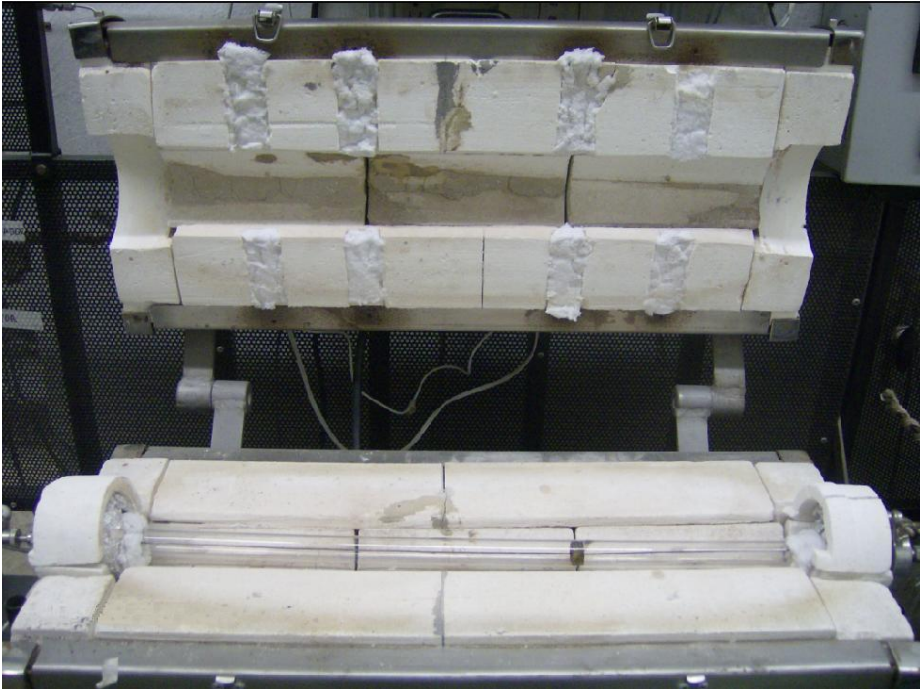
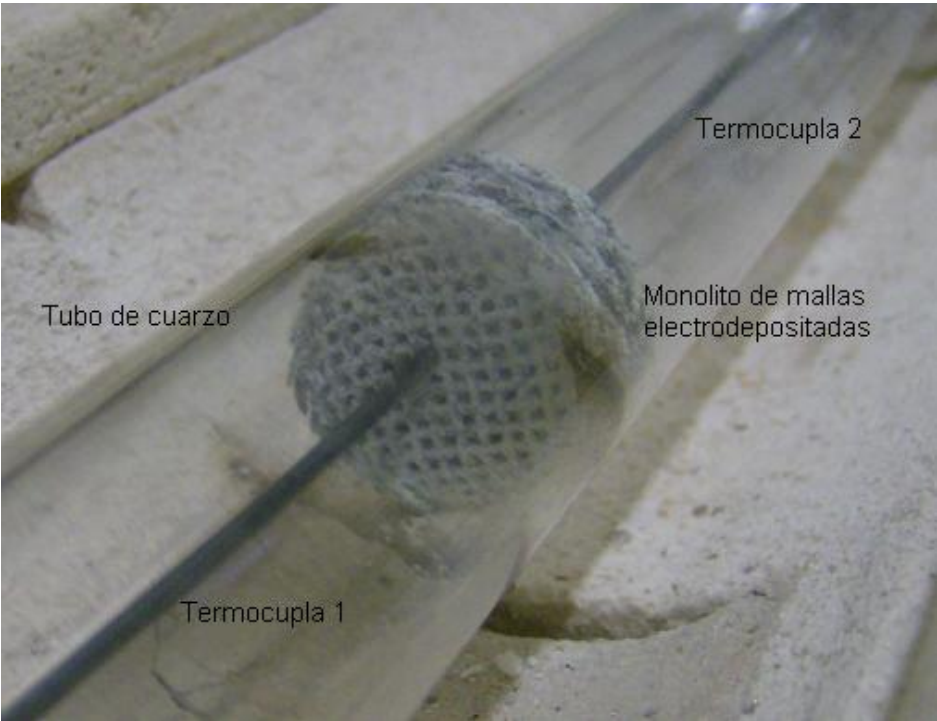


Figura 22. Monolito dentro del reactor



Anexo B. Tablas de resultados.

- **Tablas de resultados de los diseños de experimentos**

Tabla 6. Diseños de experimentos para la evaluación térmica del monolito sin recubrimiento

Set_Point (°C)	Flujo de Nitrógeno (sccm)	Delta de temperatura (°C)
425	0	8
500	0	6
575	0	5
425	500	8
500	500	7
575	500	4
425	1000	12
500	1000	9
575	1000	6
425	1500	16
500	1500	14
575	1500	10

Tabla 7. Diseños de experimentos para la evaluación térmica del monolito con recubrimiento y sin reacción química

Set_Point (°C)	Flujo de Nitrógeno (sccm)	Delta de temperatura (°C)
425	2000	31
425	1500	18
425	1000	11
500	2000	19
500	1500	17
500	1000	11
575	2000	19
575	1500	23
575	1000	16

Tabla 8. Diseños de experimentos para la evaluación térmica del monolito con recubrimiento y con reacción química

Set_Point (°C)	Flujo de Nitrógeno (sccm)	Delta de temperatura (°C)
425	2000	26
425	1500	11
425	1000	8
500	2000	19
500	1500	18
500	1000	12
575	2000	21
575	1500	23
575	1000	13

Tabla 9. Porcentaje de masa perdida de cada malla que conforma el monolito, después de la serie de reacciones

Malla	Masa depositada (g)	Masa perdida tras la serie de reacciones (g)	% Masa perdida
1	0,0153	0,006	39,217
2	0,0153	0,007	45,752
3	0,0155	0,006	38,709
4	0,0184	0,010	54,348
5	0,0182	0,008	43,956
6	0,0207	0,013	62,802
7	0,0155	0,007	45,161
8	0,0182	0,010	54,945
9	0,0213	0,013	61,033
10	0,0215	0,009	41,861

- **Tablas de resultados para la determinación del porcentaje de selectividad y conversión**

Para los cálculos realizados, se tuvieron en cuenta los siguientes valores:

Volumen empleado de etanol en cada reacción: 34 ml

Densidad del agua a 25 °C: 0,9971 g/ml

Densidad de acetato de etilo a 25 °C: 0.8973 g/ml (Densidad relativa: 0,90)

Peso molecular de acetato de etilo: 88,11 g/mol

Densidad de ácido acético a 25 °C: 1.0469 g/ml (Densidad relativa: 1,05)

Peso molecular de ácido acético: 60,05 g/mol

Tabla 10. Datos para la elaboración de la curva de calibración

µl acetato de etilo aforado a 1 ml etanol	mg acetato de etilo/ml	Concentración (mol acetato de etilo/ml)	% Área
0,25	0,2243	2,5461E-06	0,1990
0,5	0,4487	5,0922E-06	0,3450
1	0,8974	1,0184E-05	0,6800
2,5	2,2434	2,5461E-05	2,4250
5	4,4867	5,0922E-05	3,7800
10	8,9735	1,0184E-04	5,6850
25	22,4336	2,5461E-04	9,8610
50	44,8672	5,0922E-4	13,6770

Figura 23. Curva de calibración para la cromatografía de gases acoplada a masas

Curva de calibración GC-MS

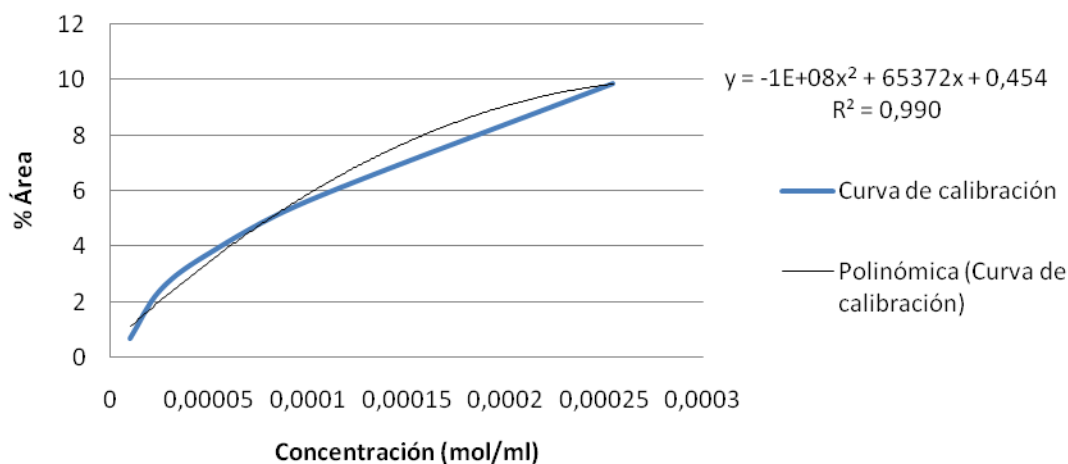


Tabla 11. Áreas correspondientes al acetato de etilo, etanol y ácido acético de acuerdo a la GC-MS

Temperatura (°C)	Flujo de N2 (sccm)	Área de acetato de etilo	Área de etanol	Área de ácido acético
425	1000	2760412	79534115	18344723
425	1500	1689586	87782047	8931362
425	2000	4992303	78346290	31941145
500	1000	7413932	67157801	31686984
500	1500	4866933	72595951	28127314
500	2000	1770771	74250674	23695457
575	1000	2763426	60805995	5991691
575	1500	3731091	67583655	61046184
575	2000	7108950	66168727	42794782

Tabla 12. Valores interpolados de concentración teniendo el % de área, utilizando la curva de calibración

% Área acetato de etilo*	Concentración (mol acetato de etilo/ml)
3,3543	4,7872E-05
1,8884	2,2733E-05
5,9904	9,9982E-05
9,9420	2,1751E-4
6,2829	1,0652E-4
2,3293	3,0070E-05
4,3471	6,6271E-05
5,2319	8,384E-05
9,7014	2,0701E-4

* El % de área de acetato de etilo se calculó como: Área de acetato de etilo / (Área de acetato de etilo + Área de etanol) de acuerdo a los valores de la Tabla 9.

Tabla 13. Moles de acetato de etilo producido

Temperatura (°C)	Flujo de N2 (sccm)	Moles de acetato de etilo	Masa de acetato de etilo (g)
425	1000	0,001627	0,1434
425	1500	0,0007729	0,06810
425	2000	0,003399	0,2995
500	1000	0,007395	0,6516
500	1500	0,003622	0,3191
500	2000	0,001022	0,09008
575	1000	0,002253	0,1985
575	1500	0,002850	0,2512
575	2000	0,007038	0,6202

Para calcular la cantidad de ácido acético, se hace uso de la siguiente fórmula [13] [11]:

$$W_b = \frac{W_a \cdot A_b}{F_b \cdot A_a} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde:

W_b : Peso del componente b

W_a : Peso del patrón a

A_a : Área medida para el patrón

A_b : Área medida para el componente b

F_b : Factor de corrección del compuesto "b" en relación con el compuesto "a" en pesos iguales (para efectos prácticos, $F_b \cong 1$)

El acetato de etilo es el componente "a", y el ácido acético el componente "b".

Tabla 14. Moles de salida de ácido acético

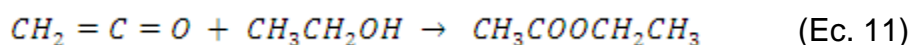
Masa de ácido acético (g) **	Moles de salida ácido acético
0,9531	0,01587
0,3599	0,005994
1,9164	0,03191
2,7849	0,04638
1,8442	0,03071
1,2054	0,02007
0,4305	0,007168
4,1094	0,06843
3,7332	0,06217

** Valores calculados con la Ecuación 13.

Tabla 15. Moles de entrada de ácido acético al reactor a diferentes condiciones de reacción

Temperatura (°C)	Flujo de N ₂ (sccm)	Volumen de entrada de ácido acético (ml)	Masa de ácido acético (g)	Moles de entrada de ácido acético
425	1000	4	4,1876	0,06973
425	1500	3,77	3,9468	0,06572
425	2000	7,43	7,7785	0,1295
500	1000	8,57	8,9719	0,1494
500	1500	5,71	5,9778	0,09955
500	2000	2,29	2,3974	0,03992
575	1000	5,51	5,7684	0,09606
575	1500	12,57	13,1596	0,2191
575	2000	5,71	5,9778	0,09954

Cálculo de la selectividad: La *selectividad S* se define como la fracción de ácido acético que reacciona y se convierte en el producto de interés, la cetena. Para este caso, debido a la alta inestabilidad de la cetena, se hizo reaccionar con etanol para obtener acetato de etilo, como se indica en la reacción:



Como se muestra en la Ecuación 12, la relación molar cetena-etanol es 1:1, la selectividad se calcula mediante:

$$N_{AC} = \frac{P_C}{S} = \frac{P_{AE}}{S} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde:

N_{AC} : Moles de ácido acético que reaccionaron

P_C : Moles de cetena producidos

P_{AE} : Moles de acetato de etilo producido

En la Tabla 16 se muestran los resultados de los cálculos del porcentaje de selectividad:

Tabla 16. Porcentaje de selectividad hacia cetena a diferentes condiciones de operación

Temperatura (°C)	Flujo de N2 (sccm)	Moles de acetato de etilo	Moles que reaccionaron de ácido acético	% Selectividad
425	1000	0,001628	0,05386	3,0217
425	1500	0,0007729	0,05973	1,2939
425	2000	0,003399	0,09762	3,4822
500	1000	0,007395	0,1030	7,1778
500	1500	0,003622	0,06884	5,2615
500	2000	0,001022	0,01985	5,1505
575	1000	0,002253	0,08889	2,5348
575	1500	0,002851	0,1507	1,8914
575	2000	0,007038	0,03737	18,8300

Cálculo de la conversión: La *conversión X* está definida como el número de moles de ácido acético que reaccionan por mol de ácido acético alimentado al reactor:

$$X_{AC} = \frac{N_{ACrxn}}{N_{AC,o}} = \frac{(N_{AC,o} - N_{AC})}{N_{AC,o}} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde:

X_{AC} : Conversión de ácido acético

N_{ACrxn} : Moles de ácido acético que reaccionaron

$N_{AC,o}$: Moles de entrada de ácido acético

N_{AC} : Moles de ácido acético sin reaccionar

En la Tabla 17 se muestran los resultados de los cálculos del porcentaje de conversión:

Tabla 17. Porcentaje de conversión de ácido acético a diferentes condiciones de operación

Temperatura (°C)	Flujo de N2 (sccm)	Moles que reaccionaron de ácido acético	Moles de entrada de ácido acético	% Conversión
425	1000	0,05386	0,06974	77,2409
425	1500	0,05973	0,06572	90,8789
425	2000	0,09762	0,1295	75,3634
500	1000	0,1030	0,1494	68,9594
500	1500	0,06884	0,09955	69,1483
500	2000	0,01985	0,03992	49,7199
575	1000	0,08889	0,09606	92,5377
575	1500	0,1507	0,2191	68,7726
575	2000	0,03737	0,09955	37,5486

- **Cálculo de la fracción de vacío para el monolito conformado por mallas de acero inoxidable**

Medidas de un corte circular de malla de acero inoxidable AISI 304 MESH 16:

- Longitud del alambre si la malla tuviera forma cuadrada: 2,1 cm
- Diámetro del alambre de la malla: 0,05 cm
- Grosor de la malla: 0,1 cm

Volumen malla cuadrada: $(2,1 \cdot 2,1 \cdot 0,1) = 0,441 \text{ cm}^3$

Volumen malla circular: $(2,1^2 \cdot \pi/4) \cdot 0,1 = 0,346 \text{ cm}^3$

Fracción Área circular/cuadrada: 0,785

Una malla de corte cuadrado tiene 26 alambres de acero entrecruzados, entonces el volumen de los 26 alambres es:

Volumen total de acero malla cuadrada: $[2,1 \cdot (0,05^2) \cdot \pi/4] \cdot 26 = 0,107 \text{ cm}^3$

Para una malla de corte circular, el área de acero es:

Volumen total de acero malla circular: $(0,107) \cdot 0,785 = 0,0842 \text{ cm}^3$

Entonces, la fracción de vacío está dada como:

Fracción de acero: $[0,0842 \text{ cm}^3 / 0,346 \text{ cm}^3] = 0,243$

Fracción de vacío: $(1-0,243) = \underline{0,757}$

Los monolitos cerámicos de 45 ppi (poro por pulgada) tienen una fracción de vacío que se encuentra entre 0,82 a 0,87 [14].

La velocidad de flujo se determina como:

$$V_{\text{flujo}} = \frac{Q}{A_{\text{Tubo}} \cdot F_v} \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde:

V_{flujo} : Velocidad de flujo, cm/s

Q: Caudal o flujo volumétrico de gas, cm^3/s

A_{Tubo} : Área transversal del tubo reactor = $3,464 \text{ cm}^2$

F_v : Fracción de vacío del monolito

Tabla 18. Velocidad de flujo que pasa a través del monolito

Flujo de N2 (sccm)	Velocidad de flujo en el monolito conformado por mallas metálicas (cm/s)	Velocidad de flujo en el monolito cerámico (cm/s)
1000	6,357	5,868
1500	9,535	8,802
2000	12,713	11,736

La longitud tanto del monolito conformado por mallas circulares de acero como del cerámico es de 1 centímetro, por lo tanto, el tiempo de residencia dentro del monolito es:

Tabla 19. Tiempo de residencia en un monolito

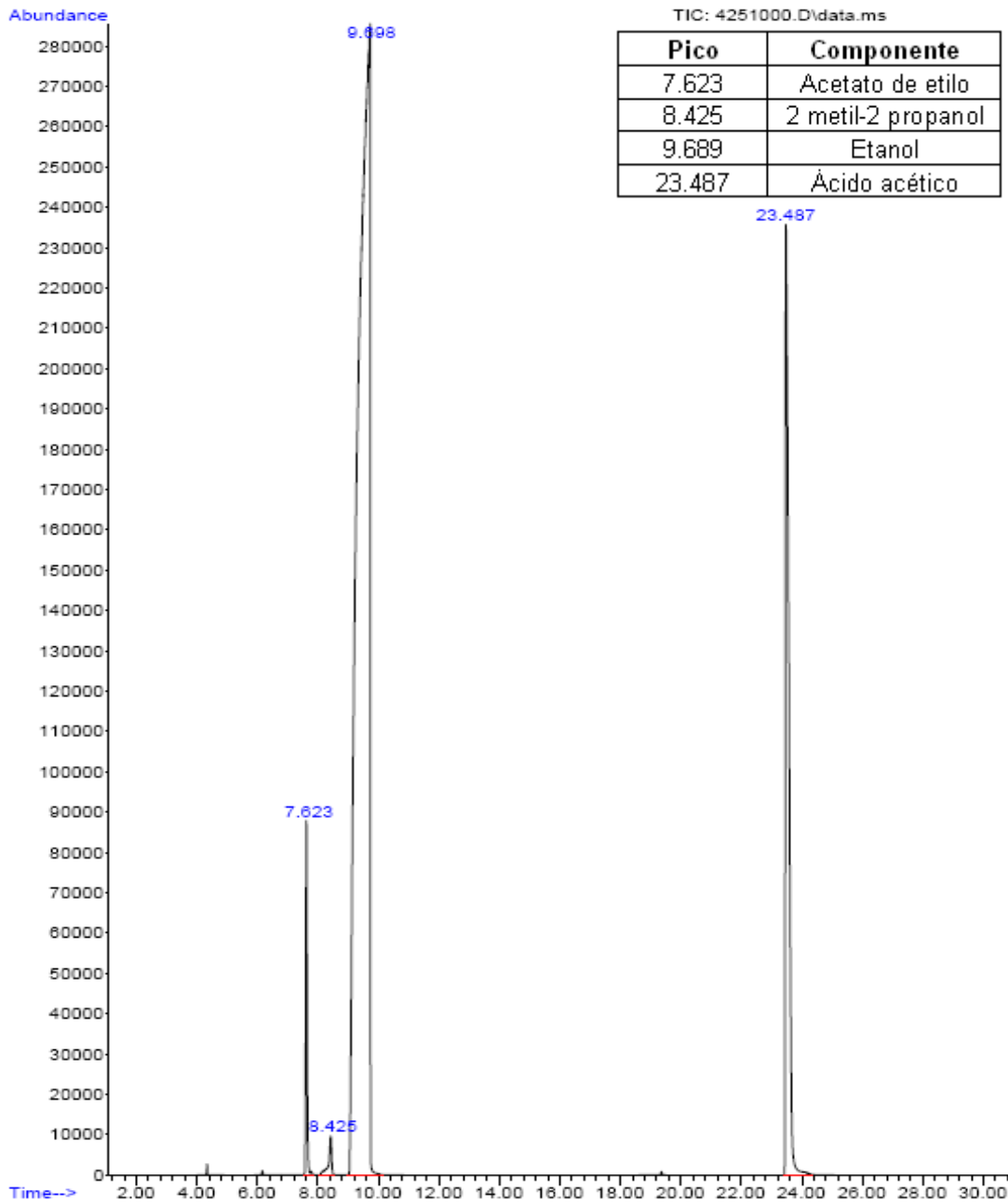
Flujo de N2 (sccm)	Tiempo de residencia en el monolito conformado por mallas metálicas (ms)	Tiempo de residencia en el monolito cerámico (ms)
1000	157,319	170,409
1500	104,878	113,606
2000	78,658	85,205

El tiempo de residencia en los monolitos de base metálica es menor a los cerámicos, lo que indica que hay menor tiempo de contacto entre la sílica y el ácido acético. Es favorable debido a que a menor tiempo de reacción del ácido acético, se incrementa la selectividad hacia cetena, debido a que es un producto intermedio muy inestable.

Anexo C. Cromatogramas por GC-MS.

- Cromatograma resultante de la GC-MS con su respectiva condición de reacción:

Figura 24. Cromatograma GC-MS, 425°C y 1000 sccm de flujo de nitrógeno



- Cromatograma patrón de la GC-MS para 10 µl de acetato de etilo en 1 ml de etanol:

Figura 25. Cromatograma patrón GC-MS, 10 µl de acetato de etilo en 1 ml de etanol

