

**OXIDACIÓN Y FOTO-OXIDACIÓN DE MERCAPTOETANOL CON COMPLEJOS
METÁLICOS INTERCALADOS EN HIDROTALCITAS.**

SAUL PINTO TORRES

Cód.2010491

**Grupo de Oxidación Catalítica
CENTRO DE INVESTIGACION EN CATALISIS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
BUCARAMANGA**

2010

**OXIDACIÓN Y FOTO-OXIDACIÓN DE MERCAPTOETANOL CON COMPLEJOS
METÁLICOS INTERCALADOS EN HIDROTALCITAS.**

SAÚL PINTO TORRES

Cód.2010491

**Tesis de grado como requisito para optar el título de:
Químico**

Director de proyecto:

FERNANDO MARTÍNEZ O.

Químico Msc Doctor en Química.

Co-Director:

NELSON CASTELLANOS.

Químico, estudiante de Doctorado en Química.

**Grupo de Oxidación Catalítica
CENTRO DE INVESTIGACION EN CATALISIS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios Todopoderoso que me permitió culminar una magnífica
carrera, trabajar
En un buen grupo de investigación (CICAT), dirigido por un excelente profesor y
amigo,
El doctor Fernando Martínez, que me guió en cada momento de mi formación
como
Químico, a todos mis compañeros del grupo de Investigación a Nelson
Por su colaboración a Jhon, Johan y Joel.

A mis compañeros de carrera de Química, en especial a los más cercanos Freys,
Marvin Y Luis; a todos los profesores de la escuela de Química por sus
enseñanzas y Conocimientos Transmitidos.

Gracias.

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico a todo mi núcleo familiar: mi padre que con sus palabras de Aliento y críticas constructivas siempre estuvo ahí, a mi madre porque Dios me Premió por su amor y sabiduría, que me motiva día a día a conquistar mis Sueños, a mi nonita que siempre me acompaña con sus oraciones. A mí Hermana mi cuñado y mi Sobrino que son personas que alegran y Embellecen mi existir.

Y a ti mi Katica que eres mi motor en mi vida. Te amo

A mi madre nunca me cansaré de dedicarle mis triunfos porque nadie mas Que ella se alegra de ellos te quiero mucho.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE	17
1.1. HIDROTALCITAS	17
1.2 PROPIEDADES QUÍMICAS	18
1.3 HIDROTALCITAS COMO CATALIZADORES	19
1.4 USOS DE LAS HIDROTALCITAS	20
1.5 INTERCAMBIO DE IÓNICO EN LAS HIDROTALCITAS	21
1.6 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR SÓLIDO	21
1.7 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE HIDROTALCITAS	22
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	24
2.1 REACTIVOS	24
2.2 OXIDACIÓN Y FOTO-OXIDACIÓN.	24
2.2.1 Reacciones de Oxidación	24
2.2.2 Reacciones de Fotooxidación	24
2.3 CATALIZADORES	25
2.4 ESTRUCTURAS DE LAS HIDROTALCITAS.	26
2.5 MECANISMO DE REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL 2-MERCAPTOETANOL.	28
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1 CARACTERIZACION UV-VIS. (REFLECTANCIA DIFUSA)	30
3.2 REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL 2-MERCAPTOETANOL SIN LUZ.	39

3.3 REACCIÓN DE FOTOOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL 2-MERCAPTOETANOL	47
4. CONCLUSIONES.	51
5. RECOMENDACIONES	52
6. BIBLIOGRAFÍA	53
ANEXOS	56

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Símbolo dado a cada catalizador.	28
Tabla 2. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa) HT-2	31
Tabla 3. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa) HT-2.	32
Tabla 4. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa). HT-3	33
Tabla 5. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa). HT-4	34
Tabla 6. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa). HT-5 y HT-6.	35
Tabla 7. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa). HT-7	36
Tabla 8. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa). HT-8	37
Tabla 9. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa). HT-9	38

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Hidrotalcita.	26
Figura 2. Representación esquemática EDTA.	26
Figura 3. Representación esquemática PIPES	27
Figura 4. Espectro de absorción UV-visible HT-1	30
Figura 5. Espectro de absorción UV-visible HT-2	31
Figura 6. Espectro de absorción UV-visible HT-3	32
Figura 7. Espectro de absorción UV-visible HT-4	33
Figura 8. Espectro de absorción UV-visible HT-5	34
Figura 9. Espectro de absorción UV-visible HT-6	35
Figura 10. Espectro de absorción UV-visible HT-7	36
Figura 11. Espectro de absorción UV-visible HT-8	37
Figura 12. Espectro de absorción UV-visible HT-9	38
Figura 13. Área superficial	39
Figura 14. Reacción Control	40
Figura 15. Reacción HT-1	40
Figura 16. Reactividad HT-2 y HT-3	41
Figura 17. Área superficial HT-2 y HT-3.	42
Figura 18. Reactividad HT-2 en atmosfera de N ₂ .	43
Figura 19. Reactividad HT-4, HT-5 y HT-6.	44
Figura 20. Área superficial HT-4, HT-5 y HT-6.	45
Figura 21. Reactividad HT-7 y HT-8.	45
Figura 22. Reactividad HT-9.	46
Figura 23. Área superficial HT-9.	47
Figura 24. Reactividad HT-1.	47
Figura 25. Reactividad HT-2 y HT-3.	48

Figura 26. Reactividad HT-4, HT-5 y HT-6, en presencia de luz.	49
Figura 27. Reactividad HT-7 y HT-8 en presencia de luz.	50
Figura 28. Reactividad HT-9 en presencia de luz.	50

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Aplicaciones de las Hidrotalcitas	20
Esquema 2. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción con la sal metálica.	27
Esquema 3. Mecanismo propuesto para la oxidación de mercaptanos en el proceso MEROX	28

RESUMEN

TITULO: OXIDACIÓN Y FOTO-OXIDACIÓN DE MERCAPTOETANOL CON COMPLEJOS METÁLICOS INTERCALADOS EN HIDROTALCITAS.*

AUTOR: PINTO TORRES, Saúl**

PALABRAS CLAVES: Oxidación, Fotooxidación, Mercaptanos, Hidrotalcitas, Hidroxisal.

DESCRIPCIÓN: El proceso de oxidación y foto-oxidación de mercaptanos mediante complejos metálicos intercalados en Hidrotalcitas es muy importante porque disminuye los gastos a nivel económico y es un proceso amigable al medio ambiente. En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de 8 Hidrotalcitas y una Hidroxisal, para oxidar el 2-Mercaptoetanol a 2-Hidroxietildisulfuro, las 8 Hidrotalcitas se clasificaron en 4 grandes grupos: Hidrotalcitas sin intercambios, Hidrotalcita intercambiada con EDTA, Hidrotalcita intercambiada con PIPES, Hidrotalcita intercambiada con Batofenantrolina y una única muestra de Hidroxisal de Cobre. De los nueve sólidos que se utilizaron como catalizadores en la oxidación de Mercaptanos solo la Hidrotalcita intercambiada con Batofenantrolina y la Hidroxisal produjo actividad catalítica; lo que nos permitió concluir que la actividad observada podría estar asociada a la diferencia de densidad electrónica de los ligandos que forman el complejo metálico. Las configuraciones alifáticas como EDTA no presentaron actividad, incluso la configuración cíclica como PIPES tampoco presentó actividad; en cambio la Batofenantrolina, molécula aromática nitrogenada, tiene una densidad electrónica alta, que podría favorecer la actividad catalítica y fotocatalítica en la oxidación de 2-Mercaptoetanol.

Las reacciones de oxidación y foto-oxidación del 2-Mercaptoetanol fueron realizadas a temperatura y presión ambiente. Siguiendo la reacción por medio de cromatografía gaseosa; y diferenciándose la actividad catalítica de la oxidación de la foto-oxidación solo en la velocidad en que el 2-Mercaptoetanol se oxida a 2-Hidroxietildisulfuro.

Estos resultados contribuyen al estudio de sistemas catalíticos donde la fuerza básica es aportada por un sólido básico, y así se disminuye la contaminación en procesos catalíticos homogéneos donde la base gastada o contaminada representa graves problemas industriales.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director MARTINEZ ORTEGA, Fernando; Codirector CASTELLANOS, Nelson.

SUMMARY

I TITLE: OXIDATION AND MERCAPTOETANOL'S PHOTO-OXIDATION WITH METALLIC COMPLEXES INSERTED IN HIDROTALCITAS.*

AUTHOR: PINTO TORRES, Saúl **

KEY WORDS: Oxidation, Photooxidation, Mercaptanos, Hidrotalcitas, Hidroxisal.

DESCRIPTION: The process of oxidation and photo-oxidation of mercaptanos by means of metallic complexes inserted in Hidrotalcitas is very important because it diminishes the expenses to economic level and is an amicable process to the environment. In this work there was evaluated the catalytic activity of 8 Hidrotalcitas and a Hidroxisal, to oxidize 2-Mercaptoetanol to 2-Hidroxietildisulfuro, 8 Hidrotalcitas qualified in 4 big groups Hidrotalcitas without exchanges, Hidrotalcita exchanged with EDTA, Hidrotalcita exchanged with PIPES, Hidrotalcita exchanged with Batofenantrolina and the Hidroxisal's only sample of Copper. Of the nine solid ones that were in use as catalysts in the oxidation of alone Mercaptanos the Hidrotalcita exchanged with Batofenantrolina and the Hidroxisal it produced catalytic activity; what allowed us to conclude that the observed activity can to be associated with the difference of electronic density of the ligandos that they form the metallic complex. The aliphatic configurations like EDTA did not present activity, even the cyclical configuration like PIPES did not present activity either; in change the Batofenantrolina, aromatic nitrogenous molecule, has an electronic high desity, that can to favor the catalytic and photocatalytic actividad in the oxidation of 2-Mercaptoetanol.

The reactions of oxidation and photo-oxidation of 2-Mercaptoetanol were realized to temperature and pressure sets. Following the reaction by means of gaseous chromatography; and differentiating the catalytic activity of the oxidation of the photo-oxidation only in the speed in which 2-Mercaptoetanol it oxidizes to 2-Hidroxietildisulfuro.

These results contribute to the study of catalytic systems where the basic force is contributed by the solid basic one, and this way the pollution is diminished in catalytic homogeneous processes where the worn-out or contaminated base represents serious industrial problems.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director MARTINEZ ORTEGA, Fernando; Codirector CASTELLANOS, Nelson.

INTRODUCCIÓN

Las conferencias sobre el medio ambiente y las propagandas sobre un mundo menos contaminado han originado una preocupación global, sobre como disminuir la contaminación y emisión de partículas contaminantes al ambiente. Los legisladores de todas las regiones del planeta se han unido a este sentimiento mundial y han generado normas mucho más drásticas sobre el consumo de combustibles y su combustión.

Entre los parámetros más fuertemente reglamentados se encuentran las concentraciones de azufre en los combustibles.

En la combustión de derivados del petróleo; que contienen compuestos azufrados se generan óxidos de azufre (SO_x), que al ser emitidos a la atmosfera son los causantes de lluvia acida. En Colombia se pasó de una legislación sobre emisión de azufre en gasolina de 1000 ppm a 300 ppm y en diesel 4500 ppm a 500 ppm (resolución 11- 68 del 2006).

En la gasolina como en el diesel los compuestos azufrados se encuentran en forma de mercaptanos (RSH); en la industria petrolera estos compuestos son retirados mediante procesos de endulzamiento: lavado caustico, lavado con hipoclorito, o el más utilizado el proceso MEROX *Mercaptans Oxidation* (proceso de oxidación de mercaptanos) que también es utilizado en la refinería de Barrancabermeja.

El proceso Merox, tiene un problema, el alto costo monetario como ambiental; debido al enorme gasto NaOH requerido para la oxidación de mercaptanos ya que

al término del proceso catalítico toda la soda utilizada se vuelve soda gastada; este proceso genera un 38% de los residuos de una refinería.

Por esto es necesario la investigación de otros sistemas catalíticos (catálisis heterogénea) capaz de originar la fuerza básica, para reemplazar el Hidróxido de Sodio utilizado en el proceso Merox y así obtener un sistema que no va originar problemas ambientales en cuanto a residuos finales. En este trabajo se va evaluar la capacidad oxidativa de unos sólidos básicos tipo Hidrotalcitas que han sido intercambiados con Batofenantrolina, PIPES y EDTA. Para obtener unos resultados y así poder sacar conclusiones, si estos sólidos pueden generar la oxidación de mercaptanos en el sistema catalítico.

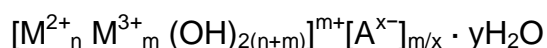
1. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1. HIDROTALCITAS

HDL (Hidróxidos dobles laminares)

Son compuestos inorgánicos, formados por láminas cargadas positivamente, y cuya carga negativa es compensada por aniones. Algunos estudios han demostrado que su descomposición térmica y su posterior rehidratación, genera sólidos laminares cuyo función catalítica es de tipo base Brønsted.

La fórmula general de las HDL es:



La hidrotalcita es un material laminar, de estructura similar a la brucita $Mg(OH)_2$, donde los octaedros de Mg^{2+} (coordinado a 6 OH) forman capas infinitas, superpuestas unas encima de las otras, y unidas mediante enlaces de hidrógeno. Cuando parte de los cationes Mg^{2+} se sustituyen por un catión trivalente, cuyo radio no sea muy distinto del radio del Mg^{2+} , se genera una carga positiva en la lámina, que debe ser compensada por aniones, de forma proporcional a la cantidad de cationes trivalentes incorporados. Estos aniones y las moléculas de agua de cristalización se ubican en el espacio interlaminar. La fuerza electrostática ejercida entre los aniones y las laminas determina la distancia interlaminar, que a su vez, depende también de la naturaleza de estos aniones y del grado de hidratación.

1.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

La estructura laminar de los HDL es térmicamente estable hasta los 523 K. De forma general, la descomposición térmica de un HDL tiene lugar en dos etapas, la primera siendo la pérdida de agua interlaminar hacia 473 K, y la segunda, la pérdida simultánea de los aniones y la deshidroxilación de las láminas. La descomposición en atmósfera inerte de N_2 o en aire produce resultados similares, tal como lo indicó Padmasri et al. en sus experimentos de TGA/DTA. En los HDL de tipo Mg/Al, se obtiene un óxido mixto, con un fuerte carácter básico de Lewis. Luego, este material presenta aplicaciones en catálisis básica. Cuando el material se trata térmicamente por encima de los 1073 K, se obtienen las fases periclasa (MgO) y espinela ($MgAl_2O_4$). Los óxidos mixtos Mg(Al)O, derivados de HDL, presentan pares ácido-base, centros ácidos de Lewis por la presencia de cationes Al^{3+} y los siguientes tipos de centros básicos:

- Centros O^{2-} directamente unidos a los metales (basicidad fuerte).
- Iones O^{2-} enlazados a átomos adyacentes de los centros metálicos (basicidad media).
- Grupos OH^- en superficie (basicidad débil).

Según la aplicación catalítica de estos materiales, se requiere una fuerza básica distinta, y son numerosos los trabajos que abarcan diferentes reacciones industriales, llevadas a cabo por óxidos mixtos.

La fuerza básica de la superficie de un sólido se define como la capacidad de convertir un ácido adsorbido en su base conjugada, y por tanto a ceder sus electrones a la molécula adsorbida. La cantidad de centros básicos de un sólido se expresa como el número (o mmol) de sitios básicos por unidad de peso o por

unidad de área superficial del sólido. La acidez o basicidad de los catalizadores sólidos determina sus propiedades, así como su actividad catalítica; por tanto es fundamental conocer el carácter ácido-básico de los materiales de tipo hidrotalcita. La acidez-basicidad de las hidrotalcitas no se ha estudiado con detalle por métodos convencionales debido a su elevado grado de hidratación y su inestabilidad térmica. Por el contrario, los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas aportan información indirecta sobre sus propiedades ácido-básicas, en cuyo caso se encuentran mayoritariamente, centros básicos así como pares acido-base.

Para establecer la correlación entre la actividad catalítica y las propiedades básicas es necesario determinar el número, la naturaleza y la fuerza de los centros activos. En la superficie de los óxidos mixtos se pueden encontrar centros de naturaleza básica (grupos hidroxilo OH^- , aniones O^{2-} , y enlaces metal-oxígeno), así como centros de naturaleza ácida (centros ácidos de Lewis y de Brønsted).

Para caracterizar los centros ácidos o básicos de un material, se pueden usar distintas técnicas como los indicadores coloreados, la adsorción de una molécula sonda y posterior análisis mediante alguna de las técnicas espectroscópicas como IR y RMN, y también mediante la desorción con temperatura programada (TPD) o reacciones modelo. Esto permite el conocimiento del número total y fuerza de los centros básicos, pero da poca información sobre la naturaleza de los centros. En los últimos años, el uso de moléculas sonda más específicas o reacciones modelo, ha permitido mejorar significativamente el conocimiento tanto de la fuerza como del número de centros básicos.

1.3 HIDROTALCITAS COMO CATALIZADORES

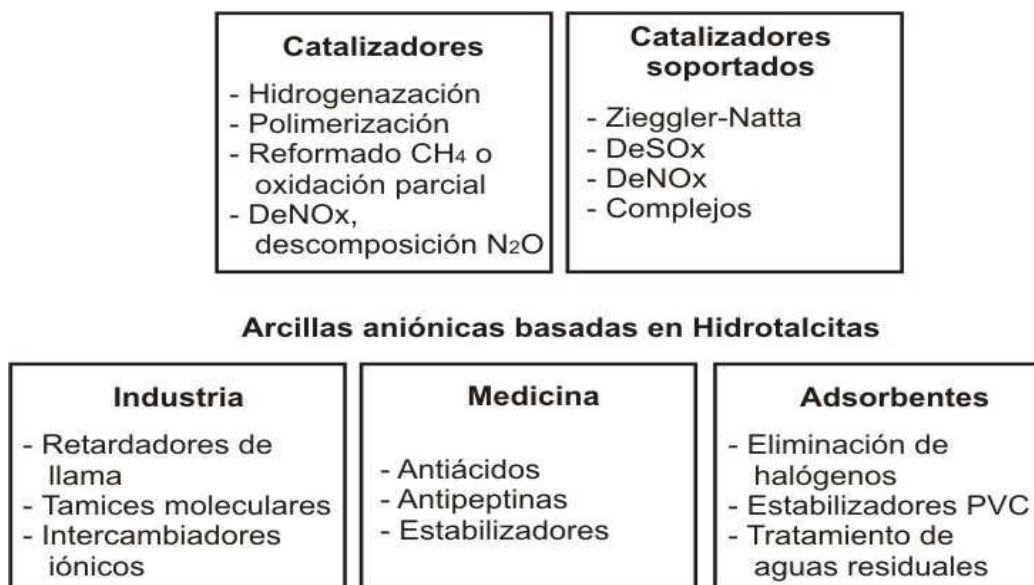
Las hidrotalcitas han sido utilizadas ampliamente en catálisis. Fue en el año 1971, cuando apareció la primera patente donde se hace referencia a la estructura de

hidrotalcita obtenida por precipitación, como precursora de catalizadores de hidrogenación.

1.4 USOS DE LAS HIDROTALCITAS

Las propiedades y usos de las Hidrotalcitas están siendo exploradas en: inorgánica, orgánica, fisicoquímica, química de coloides, bioquímica, mineralogía, geología, química de superficies, cristalografía, catálisis así como en los procesos de ingeniería química. Aunque quizás la mayor aplicación de las hidrotalcitas catalítica, existen otras aplicaciones en el campo médico, estabilización de polímeros, intercambiadores de iones, etc.

En las aplicaciones científicas e industriales de las Hidrotalcitas se destacan en modo esquemático las siguientes:



Esquema 1. Aplicaciones de las Hidrotalcitas

1.5 INTERCAMBIO DE IÓNICO EN LAS HIDROTALCITAS

Debido a la estructura particular de los HDL, una de sus principales propiedades es su capacidad de intercambiador de aniones. La reacción de intercambio aniónico es de tipo topotáctico, es decir, la estructura de las láminas se conserva, mientras que los enlaces más débiles aniones-láminas se rompen. Según Miyata, existe una escala de afinidad hacia la intercalación de aniones, superior para los aniones divalentes respecto a los monovalentes, por ejemplo:

Aniones divalentes: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$

Aniones monovalentes: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

Para llevar a cabo el intercambio sólo hay que introducir el precursor de HDL que contenga aniones carbonato, nitrato o cloruro en suspensión con una solución que contenga el anión que se desea intercalar, mediante agitación y a pH adecuado para el intercambio. Es importante destacar que los intercambios más fáciles se llevan a cabo en hidrotalcitas que contienen NO_3^- , respecto a otros aniones, y este hecho se ha aprovechado en numerosas ocasiones para sintetizar hidrotalcitas con aniones más complejos. Además, tal y como se ha mencionado anteriormente, la gran afinidad de los aniones CO_3^{2-} obliga a trabajar en condiciones de atmósfera inerte, si se desea intercalar un anión distinto al mismo, para evitar la contaminación con CO_2 .

1.6 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR SÓLIDO

La técnica de fisisorción de N_2 es una de las más utilizadas para determinar la área superficial y la distribución de tamaño de poros, como parámetros texturales de un sólido. El fenómeno de fisisorción se produce cuando un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido, mediante interacciones de tipo

Van der Waals, produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa. Este proceso depende de la presión y la temperatura, de manera que la adsorción física de los gases en los sólidos aumenta cuando la temperatura decrece y cuando la presión aumenta. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el método BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la teoría desarrollada por Langmuir, incorporando el concepto de multicapa, donde las fuerzas activas en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multicapa. Se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- No existen centros preferentes de adsorción porque todos ellos tienen la misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Logrando determinar el tamaño de poro y el volumen que va a ser adsorbido en la superficie del sólido.

1.7 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE HIDROTALCITAS

Existen varios métodos para preparar Hidrotalcitas, pero existen dos rutas comunes que consisten en la precipitación a pH variable, donde se deja precipitar la Hidrotalcita por la titulación de una solución ácida que contenga las sales de los

dos metales involucrados, con otra solución alcalina que actúa como agente precipitante y sin controlar el pH. Una segunda ruta más empleada es la precipitación a pH constante o método de coprecipitación, que consiste en hacer precipitar el sólido manteniendo el pH constante, cuando se logran regular las velocidades de precipitación de las dos soluciones, donde una contiene los cationes metálicos y la otra la solución alcalina.

En este trabajo se va evaluar si la basicidad de las Hidrotalcitas es suficiente para permitir la oxidación y foto-oxidación del 2-mercaptoetanol, sin emplear el NaOH, usado como medio básico para generar el ion mercapturo en el proceso comercial MEROX. Las hidrotalcitas fueron suministradas por el Profesor Oscar Giraldo de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS

Los reactivos empleados (acetonitrilo, tridecano, 2-mercaptoetanol y 2-hidroxi-etildisulfuro) fueron adquiridos comercialmente (Merck, Sigma-Aldrich y J.T. Baker); fueron usados sin ser purificados.

2.2 OXIDACIÓN Y FOTO-OXIDACIÓN.

2.2.1 Reacciones de Oxidación

Las reacciones se llevaron a cabo, en un reactor batch de 10 mL (Age-Glass modelo T-121m) a temperatura y presión ambiental. En el reactor se adicionó una solución de 10 mL acetonitrilo con 2000 ppm de mercaptoetanol y 100 ppm de tridecano (standart interno); El reactor fue cubierto con papel aluminio para protegerlo de la luz. En todas las reacciones se adicionó aproximadamente 15 mg de catalizador y se hizo un experimento de control sin catalizador. El seguimiento de la reacción se hizo por medio de cromatografía gaseosa.

2.2.2 Reacciones de Fotooxidación

En este caso en el reactor batch de 10 mL (Age-Glass modelo T-121m) se uso una lámpara de inmersión (Phoenix 220v), se empleo un filtro de agua (para remover la radiación IR y refrigerante), y permita trabajar con radiaciones de $\lambda \geq 380\text{nm}$. En el reactor se adiciono una solución de 10 ml acetonitrilo con 2000 ppm de mercaptoetanol y 100 ppm de tridecano (standart interno), en atmosfera de

oxígeno y se usó una agitación magnética. En todas las reacciones se adicionó aproximadamente 15 mg de catalizador y se hizo un experimento de control sin catalizador.

2.3 CATALIZADORES

Los catalizadores usados en la oxidación del 2-Mercaptoetanol, fueron preparados y gentilmente suministrados por Jhon Mauricio Aguirre Cortés, en su trabajo de Investigación para obtener el título maestría en Ingeniería Química; de la Universidad Nacional con sede en Manizales, dirigido por el profesor Oscar Giraldo.

Las muestras fueron caracterizadas en Manizales por Absorción atómica (AA), difracción de rayos x, infrarrojo con transformada de Fourier, microscopía Raman, microscopía electrónica de barrido. Y en Bucaramanga se caracterizaron mediante la isoterma de la adsorción y desorción de N₂ y ultravioleta visible mediante reflectancia difusa.

Las nueve muestras se pueden clasificar en 5 grupos.

1-La Hidrotalcita Mg/Al del orden 2/1; sin ningún intercambio.

2-Dos Hidrotalcitas intercambiadas con Batofenantrolina y reaccionadas una con cobre y la otra con paladio.

3-Tres Hidrotalcitas intercambiadas con EDTA (ácido etilendiamino tetra acético) dos de ellas con cobre, que se trataron térmicamente a 30° y 120 °C, y la tercera solo se intercambia con EDTA.

4-Dos Hidrotalcitas Intercambiadas con PIPES (Piperazina-1-4-bis(2-etanosulfonato) con y sin cobre.

5-Una Hidroxisal de Cu.

2.4 ESTRUCTURAS DE LAS HIDROTALCITAS.

En la naturaleza, los materiales tipo Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) más comunes se encuentran con iones $(\text{CO}_3)^{2-}$ en la región interlaminar (Franck Millange 2000), se pueden encontrar en los materiales sintéticos, pero se evita su fijación mediante atmosferas inertes de nitrógeno o argón.

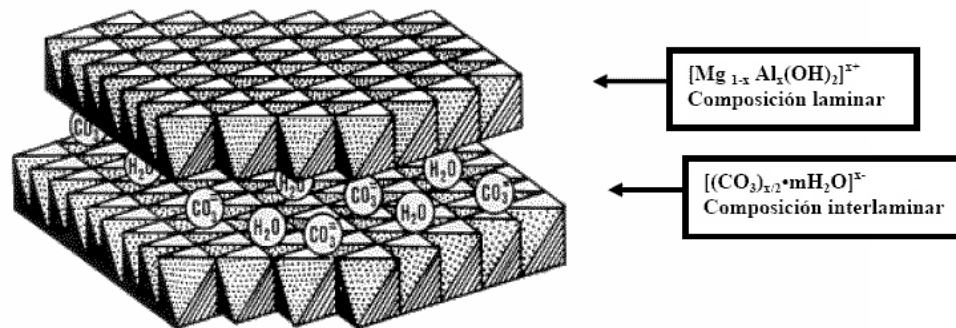


Figura 1. Hidrotalcita.

En el espacio interlaminar es donde se intercalo el EDTA, PIPES y Batofenantrolina.

La estructura del EDTA es:

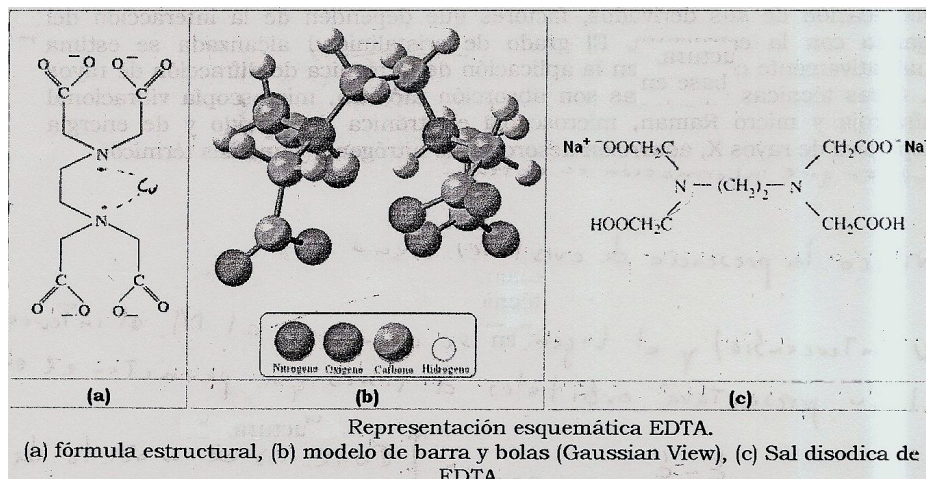
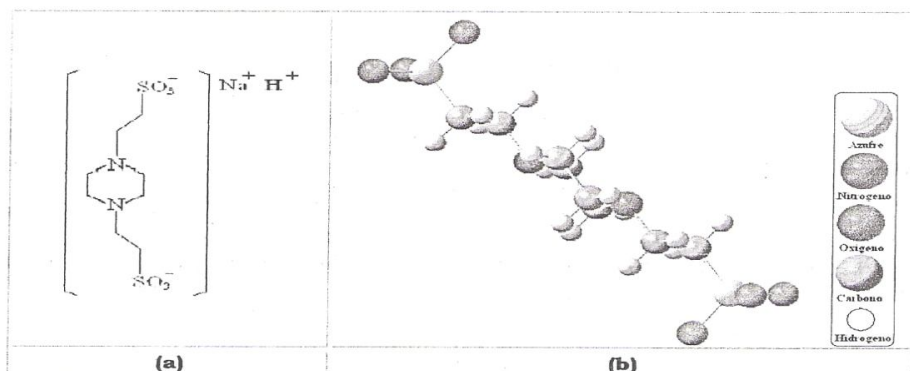


Figura 2. Representación esquemática EDTA.

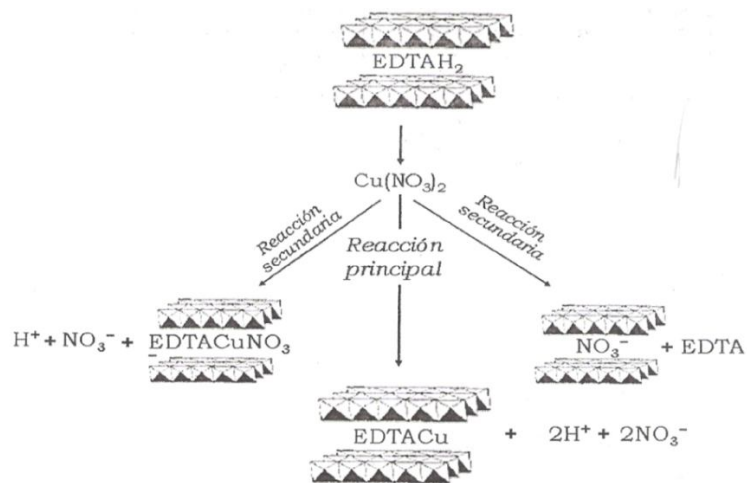
Estructura del PIPES (Piperazina-1-4-bis(2-etanosulfonato)).



Representación esquemática de la molécula de Piperazina-1-4-bis(2-etanosulfonato) de sesquisodio (PIPES).
 (a) fórmula estructural, (b) modelo de barras y bolas (imagen obtenida del simulador molecular Gaussian View)

Figura 3. Representación esquemática PIPES

Después de intercambiado en la Hidrotalcita el EDTA, PIPES o Batofenantrolina se hace reaccionar con el Cobre. El mecanismo propuesto para la reacción:
 Esquema 1



Mecanismo de reacción propuesto para la reacción con la sal metálica

Esquema 2. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción con la sal metálica.

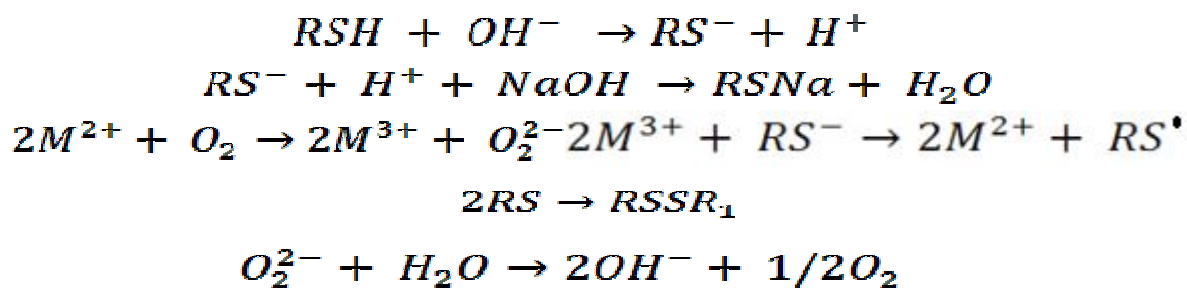
Las Hidrotalcitas intercambiadas y usadas en este trabajo se van a denominar de la siguiente manera:

Tabla 1. Símbolo dado a cada catalizador.

Símbolo	Nombre
HT-1	Hidrotalcita sin intercambios
HT-2	Hidrotalcita intercambiada con Batofenantrolina, reaccionada con Cu
HT-3	Hidrotalcita intercambiada con Batofenantrolina, reaccionada con Pd
HT-4	Hidrotalcita intercambiada con EDTA
HT-5	Hidrotalcita Intercambiada con EDTA, reaccionada con Cu tratada 30°
HT-6	Hidrotalcita intercambiada con EDTA, reaccionada con Cu tratada 120°
HT-7	Hidrotalcita intercambiada con PIPES
HT-8	Hidrotalcita intercambiada con PIPES, reaccionada con Cu
HT-9	Hidroxisal de Cobre

2.5 MECANISMO DE REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL 2-MERCAPTOETANOL.

El mecanismo propuesto para la oxidación de Mercaptanos en el proceso Merox es el siguiente (referencia):



Esquema 3. Mecanismo propuesto para la oxidación de mercaptanos en el proceso MEROX

En este trabajo se utilizaron las Hidrotalcitas y la Hidroxisal como sólidos básicos y estudiar si tienen fuerza básica requerida para reemplazar la solución de NaOH usada, para generar el ion mercapturo. Observar si los sólidos intercambiados pueden realizar la oxidación del mercaptano.

La reacción de oxidación del 2-Mercaptoetanol se siguió por medio de la cromatografía gaseosa (ver anexo B)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACION UV-VIS. (REFLECTANCIA DIFUSA)

El espectro de absorción UV-visible para HT-1 muestra absorción a longitudes de ondas mayores a 400 nm, ver figura 4. Debido a que en su estructura no hay grupos carbonílicos, ni insaturaciones que son las transiciones que absorben a longitudes de ondas menores, muestra absorciones de intensidad muy bajas por no tener muchas transiciones electrónicas en sus capas de valencia; si no absorciones por transferencia de carga ver tabla 2 ya que uno de sus componentes tiene carácter de dador de electrones (Mg+2 y Al+3) y el otro componente de aceptor de electrones (Oxígenos coordinados octaédricamente a Magnesio y Aluminio).

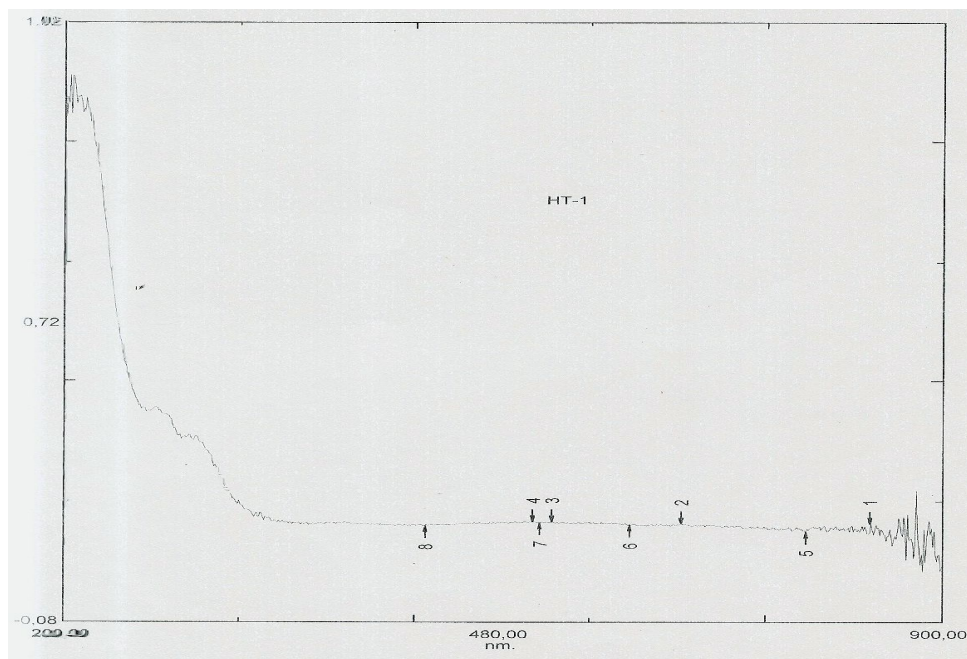


Figura 4. Espectro de absorción UV-visible HT-1

**Tabla 2. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa)
HT-2**

No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	⊕	844,00	0,24	
2	⊕	693,00	0,25	
3	⊕	590,00	0,25	
4	⊕	574,00	0,25	
5	⊖	792,00	0,22	
6	⊖	652,00	0,24	
7	⊖	579,00	0,25	
8	⊖	488,00	0,24	

La HT-2, muestra 5 picos ver tabla 3; de los cuales el de mayor intensidad se ubica 306 nm ver figura 5 que son transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ debido a los átomos de Nitrógeno de la batofenantrolina que contiene par de electrones no compartidos. Presenta también transiciones entre los distintos niveles de energía de los orbitales d Cu^{+2} a 494nm y 682nm los otros dos picos restantes son transiciones por transferencia de carga de las laminas de la Hidrotalcita.

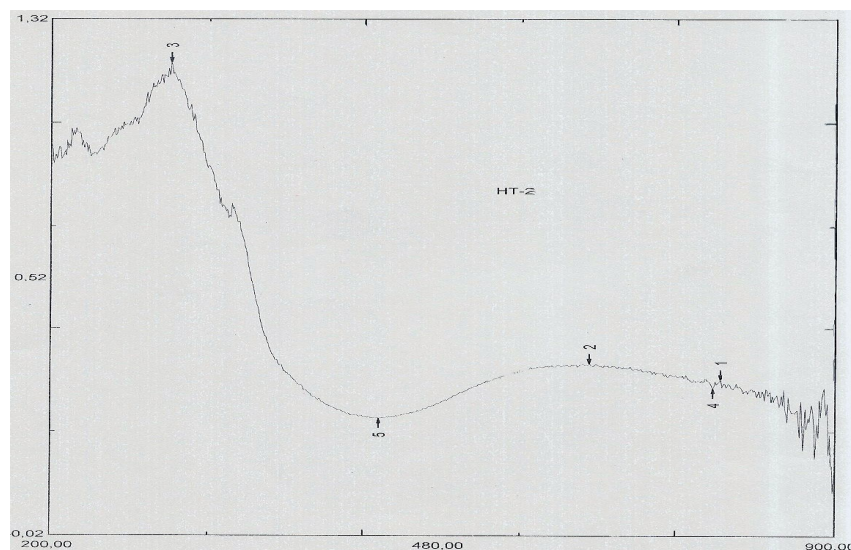


Figura 5. Espectro de absorción UV-visible HT-2

Tabla 3. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa) HT-2.

No.	P/V	Wavelength	Abs.
1	⊕	799,00	0,38
2	⊕	682,00	0,43
3	⊕	306,00	1,21
4	⊖	792,00	0,36
5	⊖	494,00	0,28

La HT-3, muestra 3 pico, ver tabla 4; el pico de mayor intensidad se encuentra a 308 nm debido a la transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ de los Nitrógenos de la Batofenantrolina y otros dos picos de intensidades similares en 347 nm y 343 nm debidos a transiciones electrónicas de todos los diferentes niveles de energía de los orbitales d del Paladio. Ver figura 6.

Figura 6. Espectro de absorción UV-visible HT-3

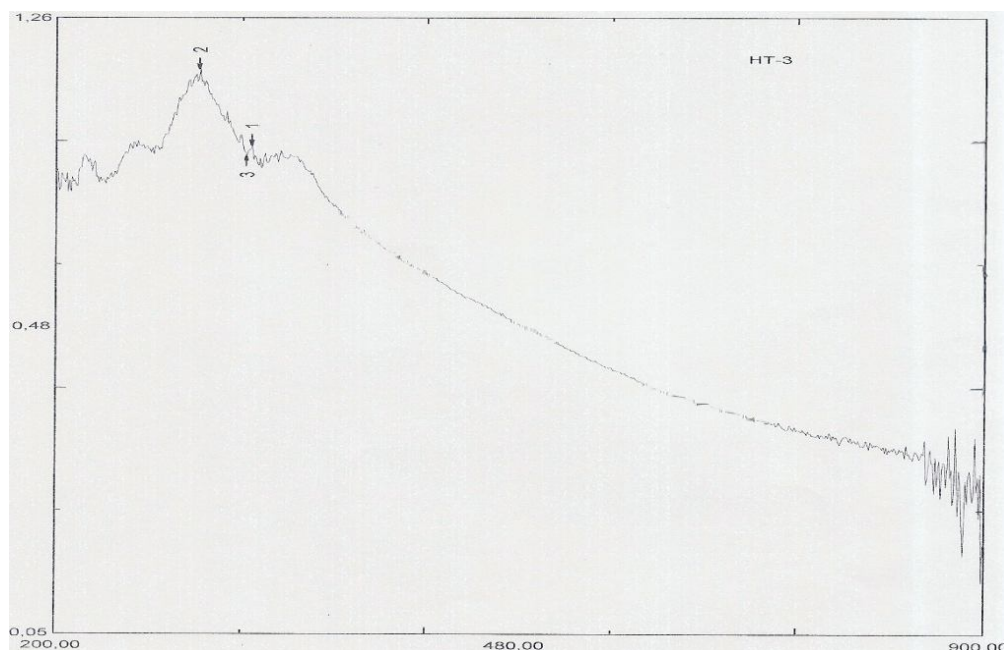


Tabla 4. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa).

HT-3

No.	P/V	Wavelength	Abs.
1	Ⓢ	347,00	0,99
2	Ⓢ	308,00	1,15
3	Ⓢ	343,00	0,97

La HT-4 presenta 9 picos de intensidades pequeñas, un pico en 340 nm debido a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del par de electrones no compartidos de los Nitrógenos y oxígenos del EDTA. Ver figura 7.

Figura 7. Espectro de absorción UV-visible HT-4

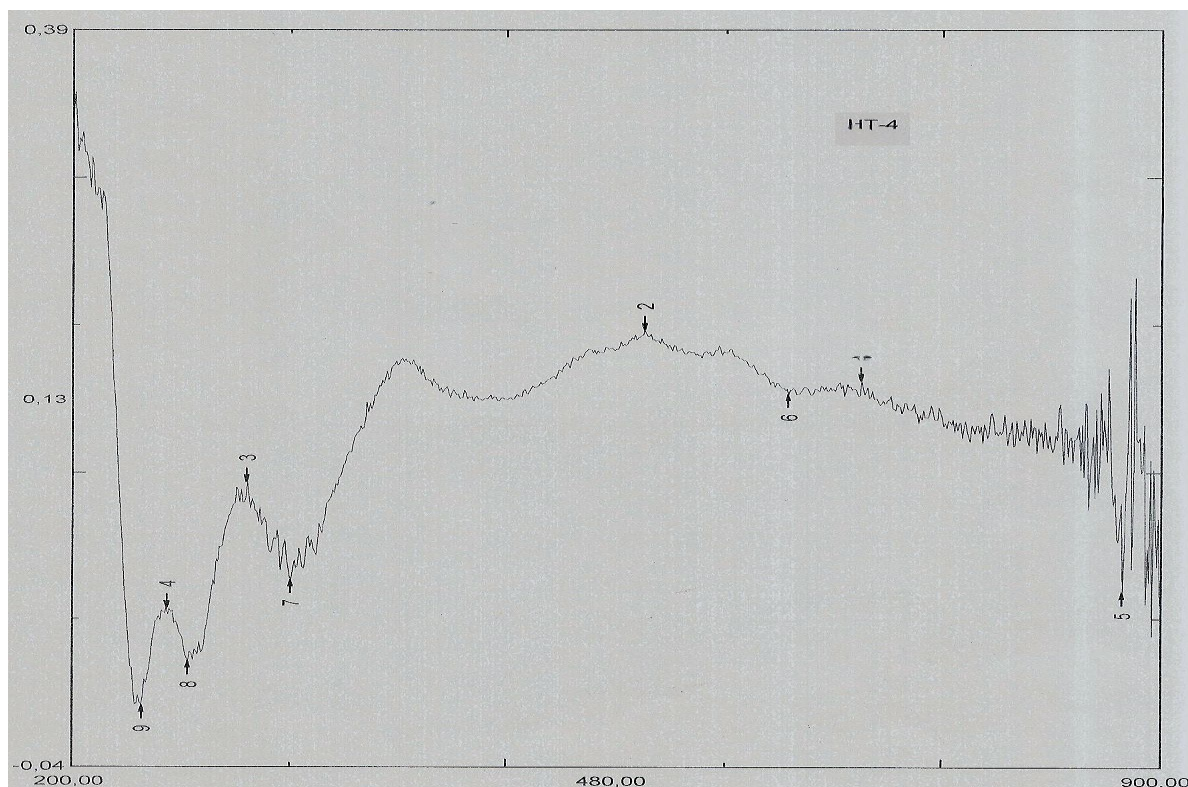


Tabla 5. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa).

HT-4

No.	P/V	Wavelength	Abs.
1	⊕	708,00	0,19
2	⊕	568,00	0,22
3	⊕	312,00	0,13
4	⊕	260,00	0,05
5	⊖	876,00	0,06
6	⊖	661,00	0,18
7	⊖	340,00	0,07
8	⊖	274,00	0,02
9	⊖	244,00	-0,00

La HT-5 y HT-6 son dos hidrotalcitas muy similares; diferenciándose solo por la temperatura de tratamiento, los dos espectros son muy parecidos casi idénticos. Presentado casi en su totalidad los mismo picos. Dos de sus picos más intensos se encuentran a 306 nm transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los Nitrógenos del EDTA y 463 nm se presenta las transiciones entre los distintos niveles de energía de los orbitales d Cu^{+2} . Ver figuras 8 y 9.

Figura 8. Espectro de absorción UV-visible HT-5

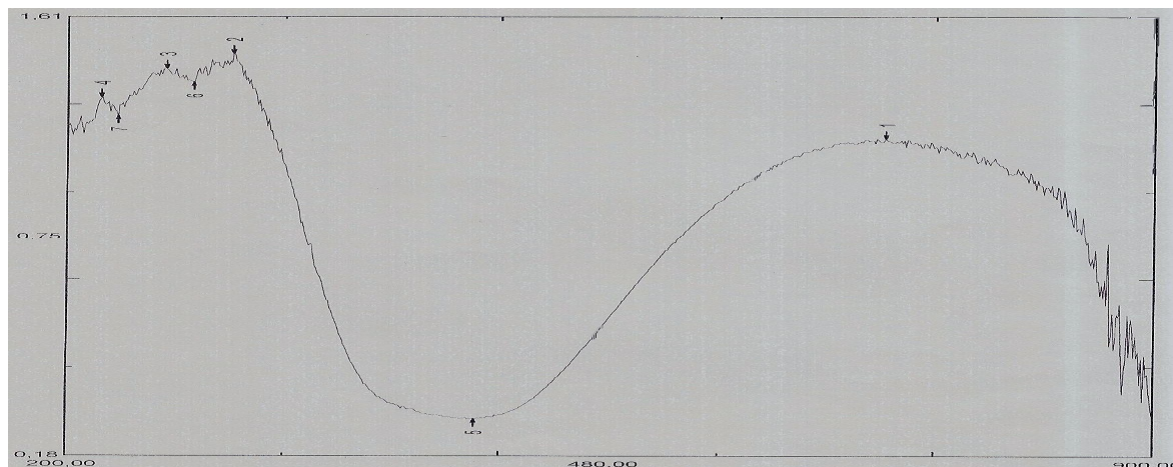


Figura 9. Espectro de absorción UV-visible HT-6

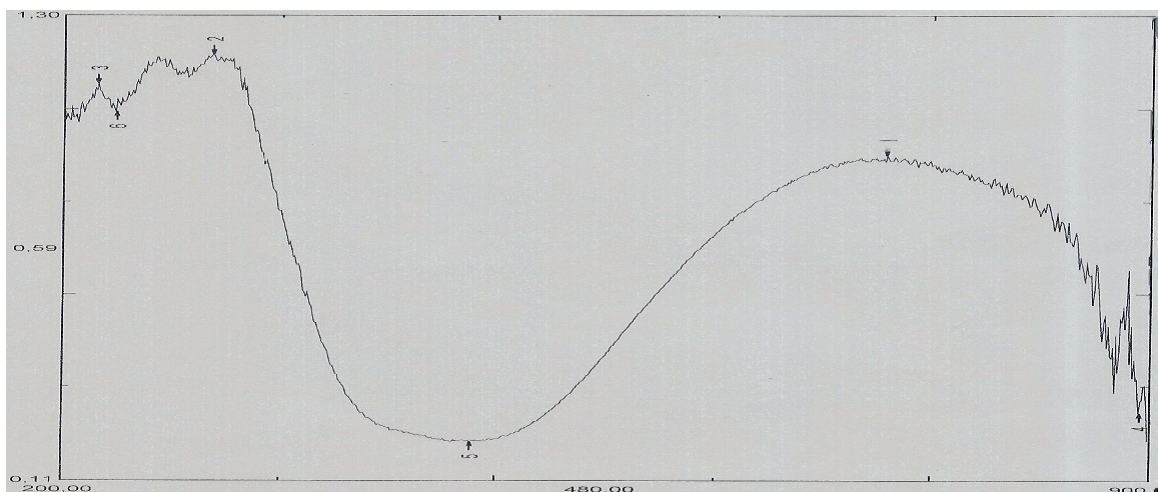


Tabla 6. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa).

HT-5 y HT-6.

No.	P/V	Wavelength	Abs.
1	↑	728,00	1,22
2	↑	306,00	1,49
3	↑	263,00	1,44
4	↑	222,00	1,35
5	↓	463,00	0,30
6	↓	280,00	1,40
7	↓	232,00	1,29

No.	P/V	Wavelength	Abs.
1	↑	731,00	0,95
2	↑	295,00	1,20
3	↑	222,00	1,13
4	↓	894,00	0,28
5	↓	464,00	0,21
6	↓	233,00	1,06

La HT-7 presenta 8 picos ver tabla 7; de intensidades pequeñas encontrándose el pico en 306 nm de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del par de electrones no compartidos de los Nitrógenos y oxígenos presentes en la molécula de PIPES, y otro pico característico en 570 nm transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los sulfonatos presentes en la molécula. Ver figura 8.

Figura 10. Espectro de absorción UV-visible HT-7

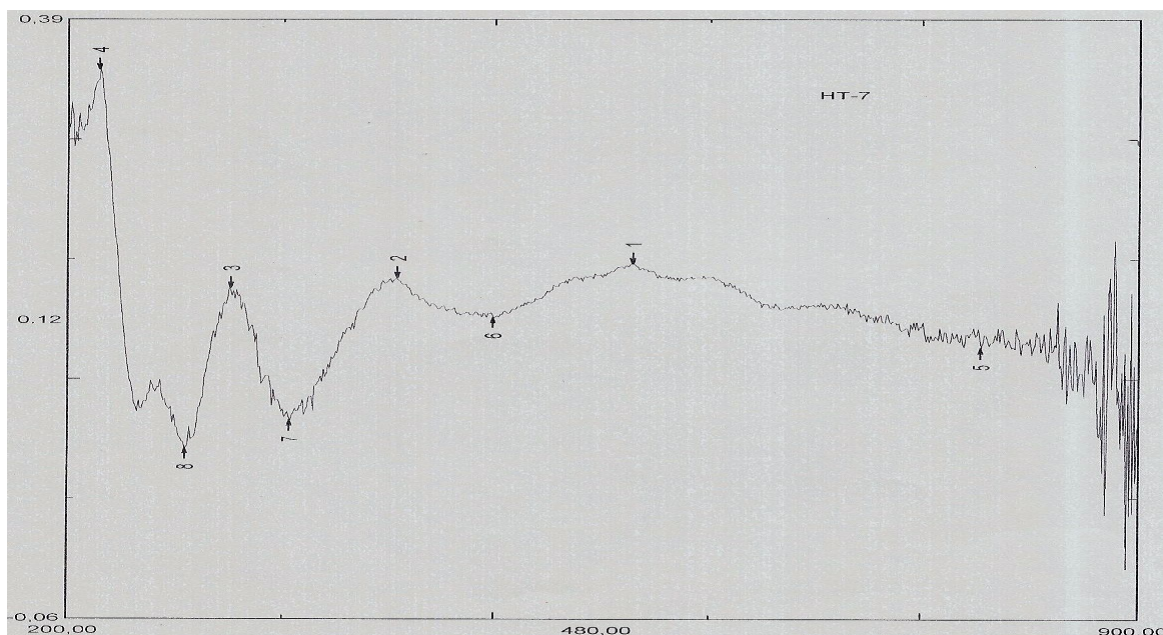


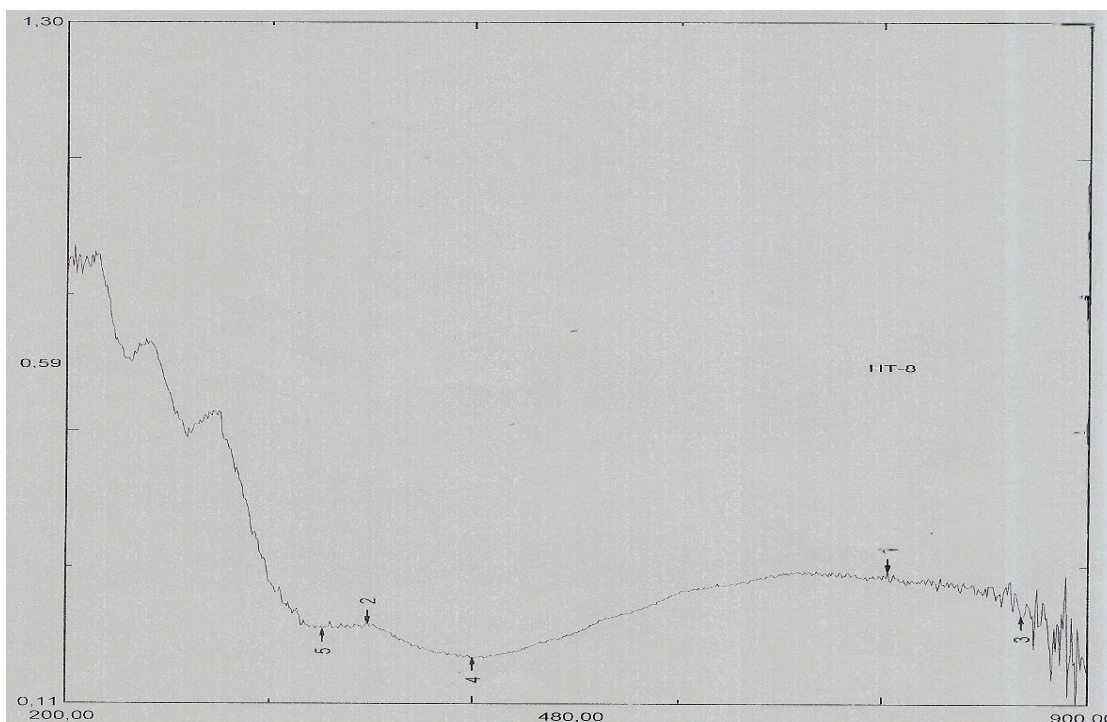
Tabla 7. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa).

HT-7

No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	Ⓢ	570,00	0,21	
2	Ⓢ	415,00	0,20	
3	Ⓢ	306,00	0,19	
4	Ⓢ	221,00	0,35	
5	Ⓢ	798,00	0,14	
6	Ⓢ	479,00	0,17	
7	Ⓢ	345,00	0,09	
8	Ⓢ	276,00	0,07	

HT-8 presenta 5 picos ver tabla 8; transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de el par de electrones libre del Nitrógeno y a 570 nm las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los sulfonatos presentes en la molécula de PIPES. Ver figura 9.

Figura 11. Espectro de absorción UV-visible HT-8

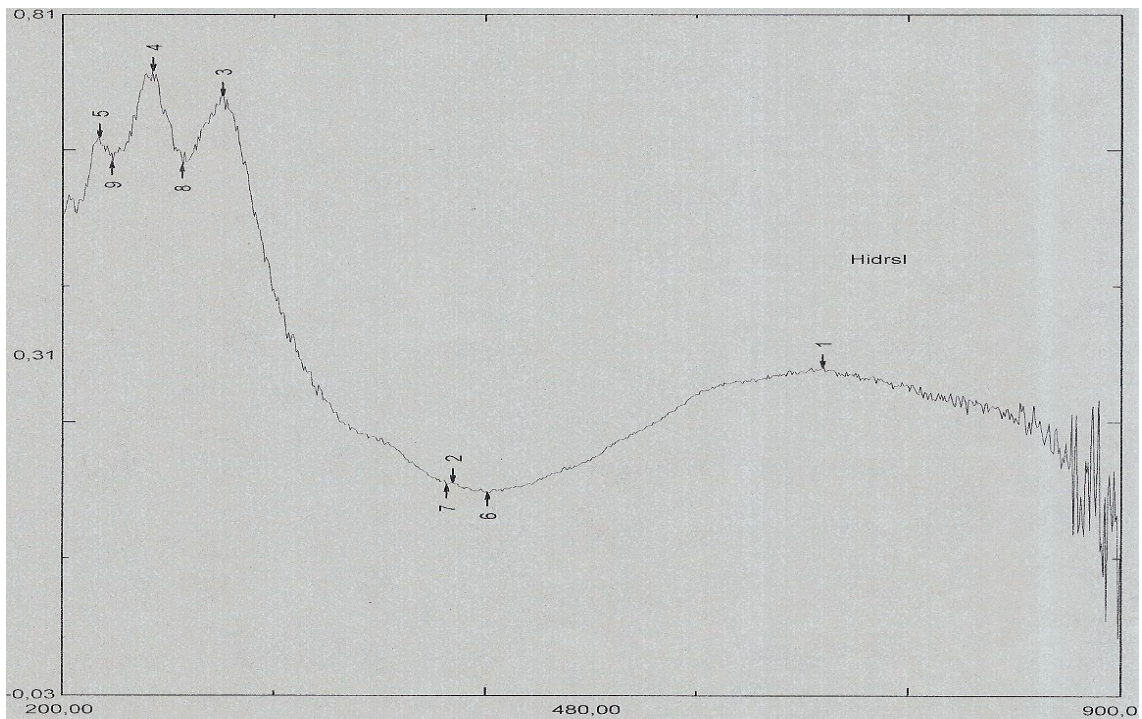


**Tabla 8. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa).
HT-8**

No.	P/V	Wavelength	Abs.
1	⊕	764,00	0,34
2	⊕	407,00	0,25
3	⊕	855,00	0,26
4	⊕	480,00	0,19
5	⊕	376,00	0,24

HT-9 presenta 9 valores de absorbancia, ver tabla 9; los más representativos en 305 nm transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del par de electrones libres Nitrógeno de la Hidroxisal (Hidroxinitrato de Cobre) y en 458 nm transiciones entre los distintos niveles de energía de los orbitales "d" Cu^{+2} . Ver figura 10.

Figura 12. Espectro de absorción UV-visible HT-9

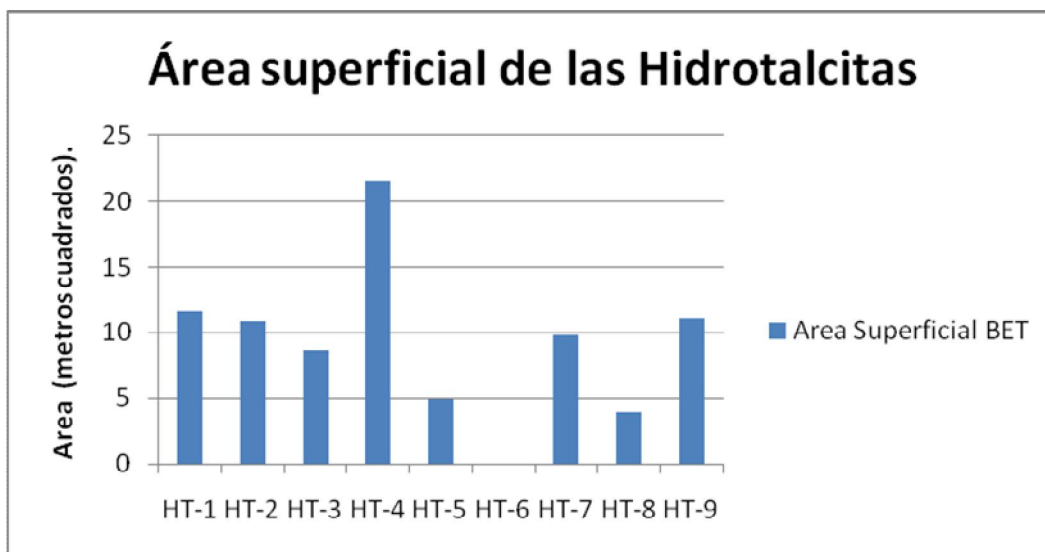


**Tabla 9. Valores de absorbancia espectro UV-visible. (reflectancia difusa).
HT-9**

No.	P/V	Wavelength	Abs.
1	⊕	704,00	0,37
2	⊕	458,00	0,23
3	⊕	305,00	0,71
4	⊕	259,00	0,74
5	⊕	224,00	0,66
6	⊕	482,00	0,22
7	⊕	454,00	0,23
8	⊕	279,00	0,63
9	⊕	233,00	0,63

En la siguiente figura se muestra el valor de área superficial; de las 9 muestras de Hidrotalcitas.

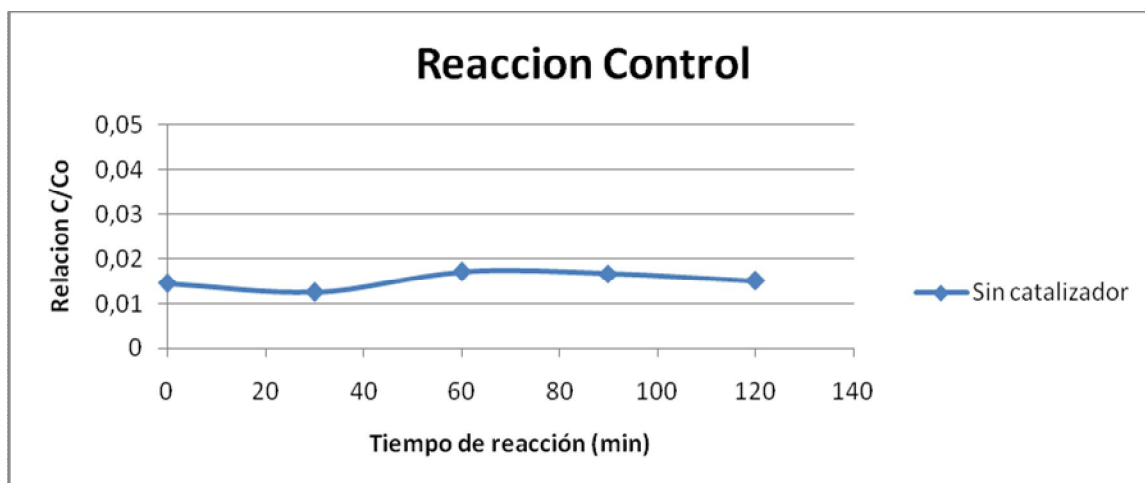
Figura 13. Área superficial



3.2 REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL 2-MERCAPTOETANOL SIN LUZ.

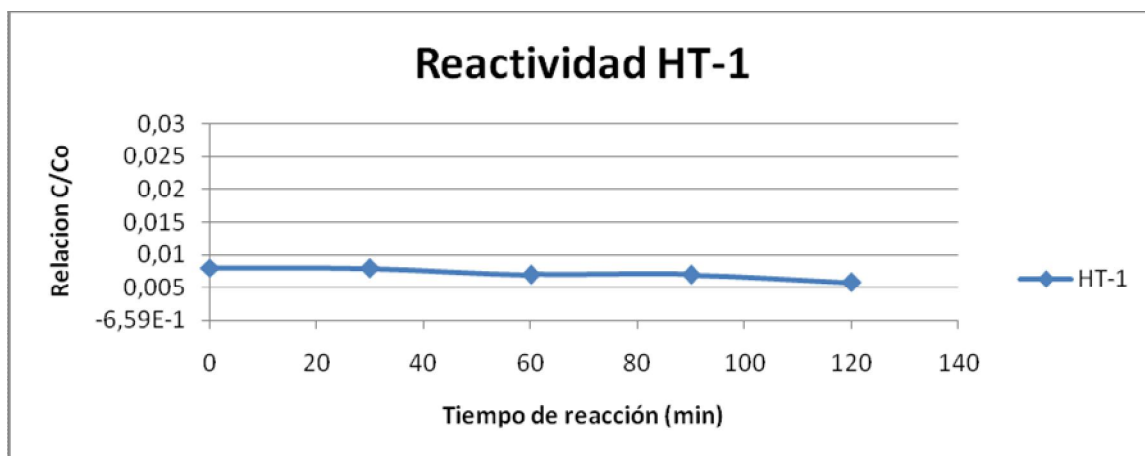
En este caso se evaluaron los nueve sólidos junto con la reacción de control. En el experimento de control se observó que en ausencia del catalizador no se oxidaba el 2-Mercaptoetanol por oxígeno atmosférico. Ver figura 14.

Figura 14. Reacción Control



La siguiente reacción efectuada fue con HT-1

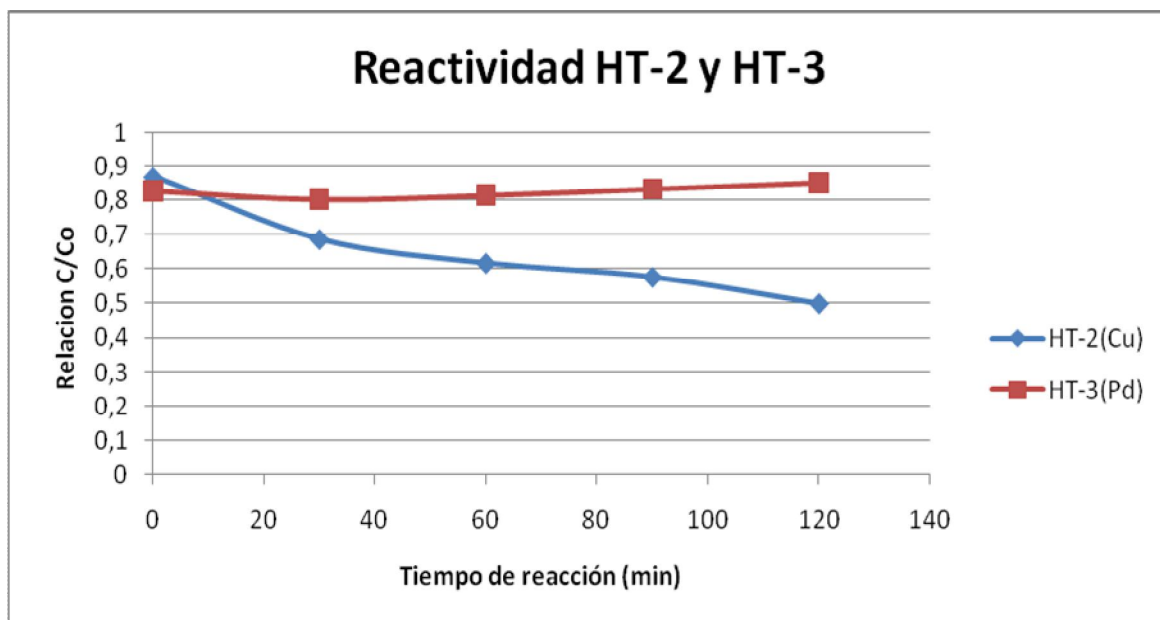
Figura 15. Reacción HT-1



La hidrotalcita 1, no presento una formación de 2-hidroxietildisulfuro significativa; Esta actividad podría estar asociada a que el sólido tiene una basicidad débil. Ver figura 15.

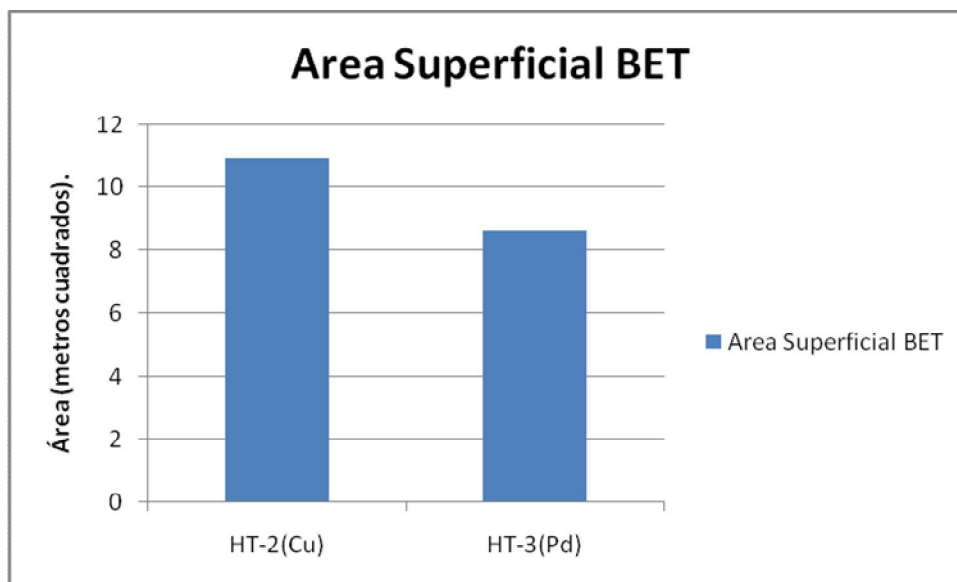
En el caso de las reacciones con la HT-2(Cu) y HT-3(Pd), se observó una diferencia de reactividad entre los dos sólidos tal como se indica en la figura 16.

Figura 16. Reactividad HT-2 y HT-3

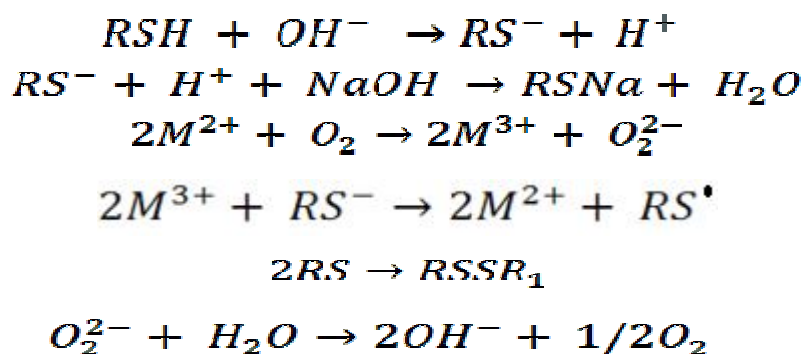


Al comparar los sólidos HT-2 y HT-3, en la HT-2 se ve una reactividad alta con respecto a HT-3, esta actividad puede estar asociada al Cu, metal que facilita la reacción de oxidación, en cambio el Pd es apropiado para reacciones de reducción. Además, se observó una diferencia en el área superficial de estos dos sólidos, que podría favorecer la actividad de la HT-2, ver figura 14.

Figura 17. Área superficial HT-2 y HT-3.

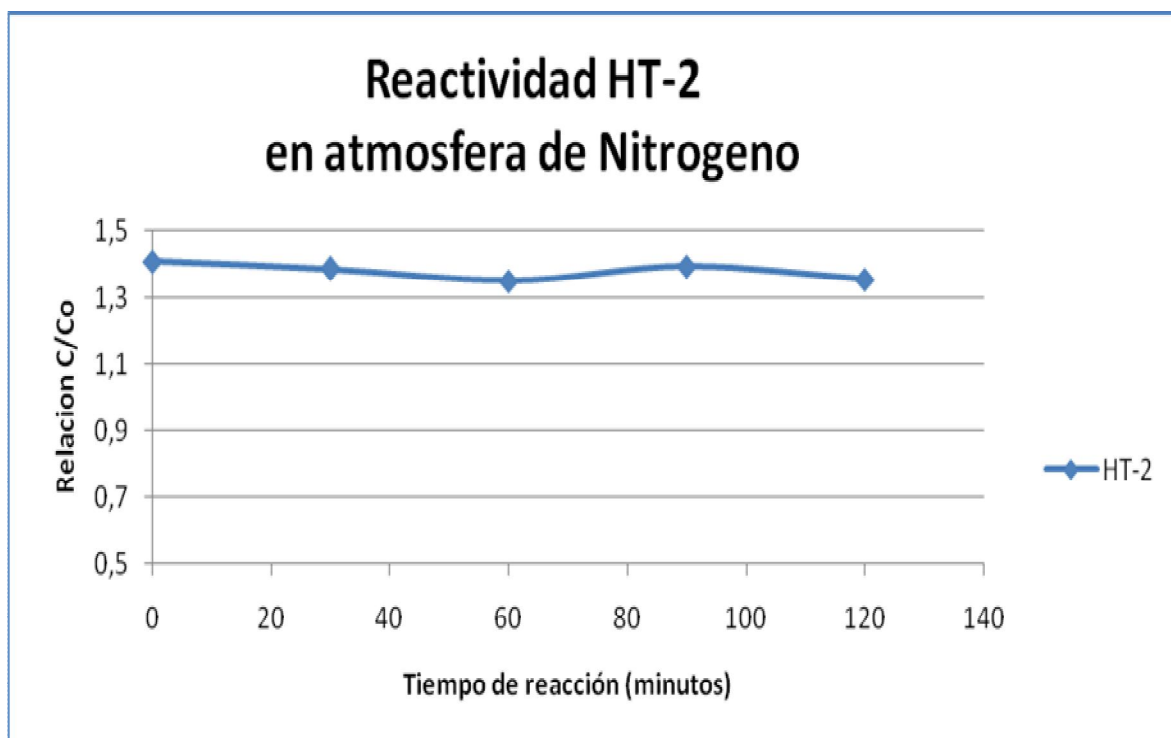


Se realizó un experimento adicional, en atmósfera de Nitrógeno, para verificar que la presencia del oxígeno es importante en el ciclo catalítico. Dado que en el esquema reaccional del proceso MEROX, la oxidación del 2-Mercaptoetanol a 2-hidroxi-etildisulfuro se explica de la siguiente forma:



La actividad catalítica observada en este caso para HT-2 en atmósfera de Nitrógeno, no se observó una formación del producto de oxidación, ver figura 18.

Figura 18. Reactividad HT-2 en atmosfera de N₂.

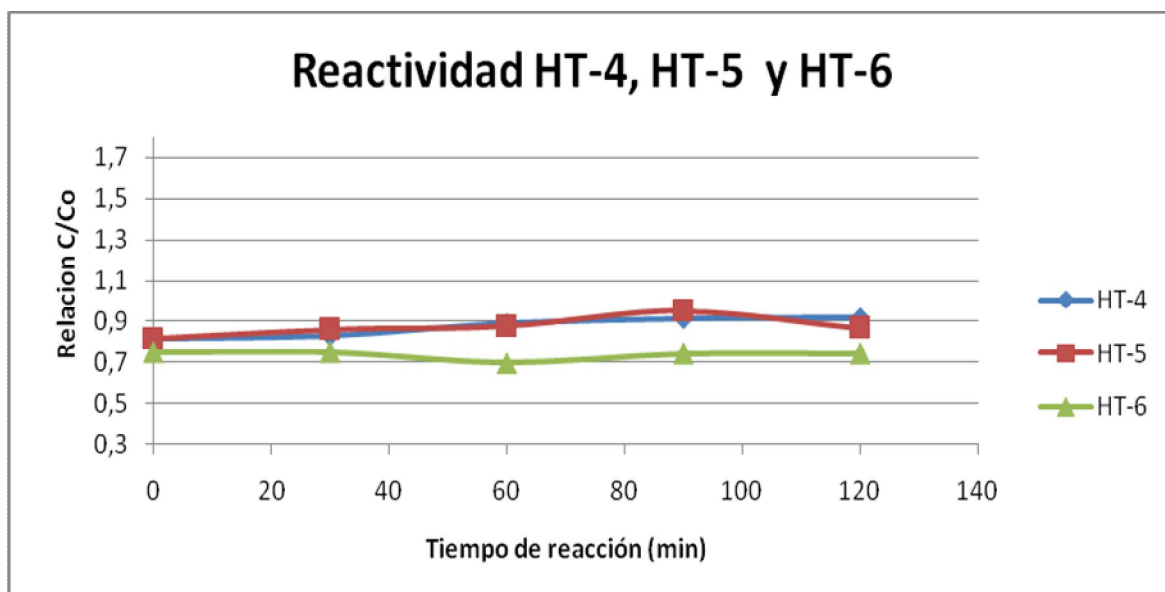


La actividad observada, indica de manera indirecta que para formar el producto de oxidación se requiere el oxígeno, pero previamente se debe formar el ion mercapturo, lo cual indica que el sólido HT-2 presenta la basicidad para su formación. Y por otra parte la presencia del complejo de Cu permite que se de la oxidación del ion mercapturo, según el esquema de reacción.

La disminución inicial del mercaptano se debe posiblemente a una fuerte adsorción del mercaptoetanol en el sólido HT-2, que después se desorbe el mercaptoetanol lentamente en el curso de la reacción.

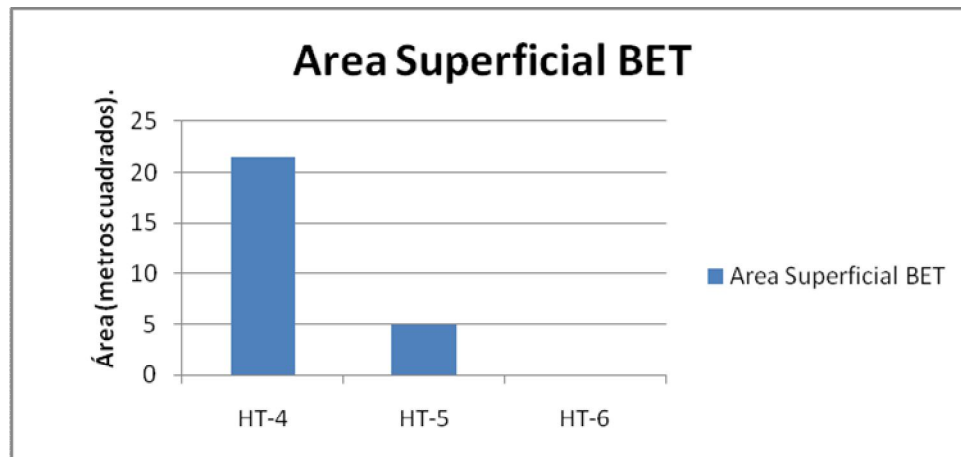
La actividad observada para el grupo de catalizadores que contiene la molécula EDTA en el espacio interlaminar se observa en la figura 19.

Figura 19. Reactividad HT-4, HT-5 y HT-6.



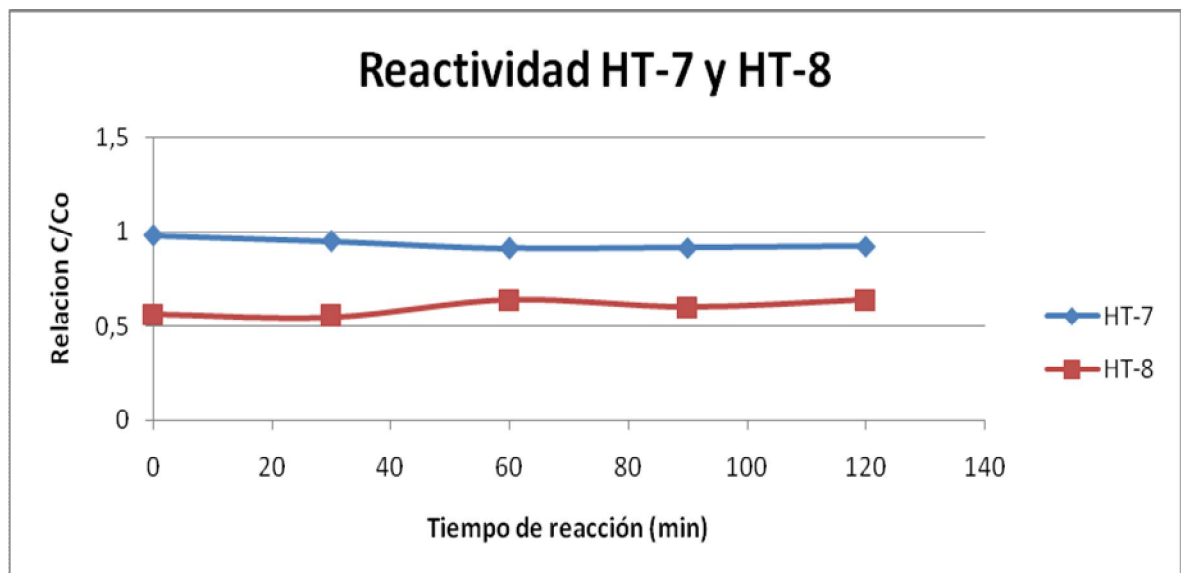
Para este grupo de sólidos no se observó una oxidación del 2-Mercaptoetanol. Se resalta el hecho que las muestras presentan una diferencia significativa en el área superficial. Se observa que en el caso de HT-4, el área es muy baja para que ocurra una reacción interfacial, pero en el caso de HT-6, su área superficial es alta con respecto a HT-4, el efecto térmico de preparación tuvo una influencia. Esto puede sugerirnos que la falta de actividad estaría asociada a otro factor, ya que presenta el mismo complejo de Cu, que en el caso de HT-6, tendría posibilidad de estar intercalado entre las láminas. Sin embargo, el complejo intercalado aquí es con EDTA y en el caso anterior el complejo con Batofenantrolina y reaccionado con Cu, presenta actividad. Ver figura 20.

Figura 20. Área superficial HT-4, HT-5 y HT-6.



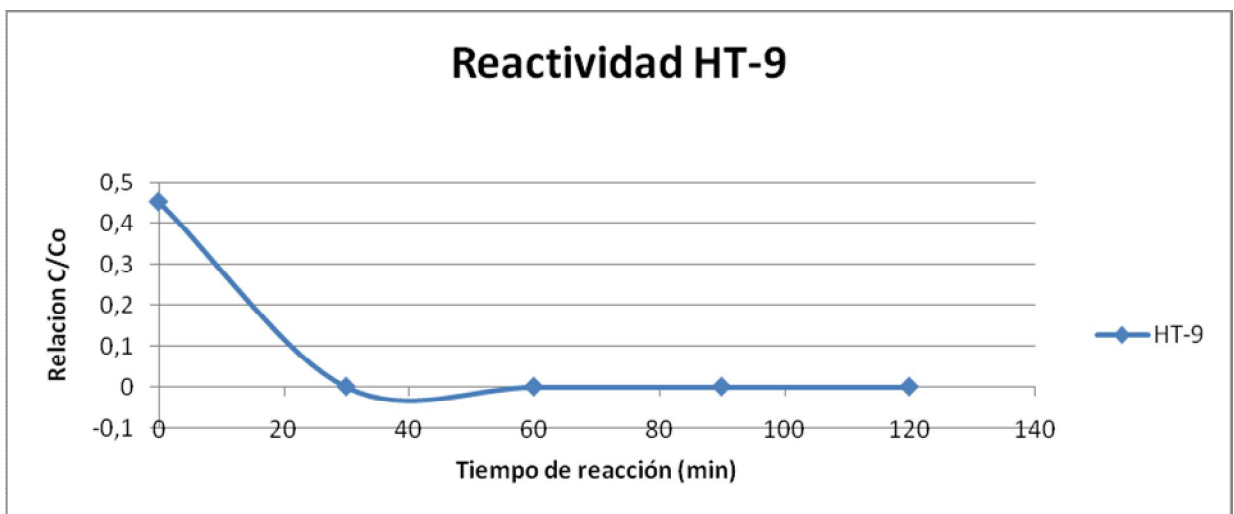
Los resultados observados para las reacciones donde HT-7 y HT-8 son usados como catalizadores, en el espacio interlaminar de las Hidrotalcitas se ubica la molecula de PIPES, ver figura 21. En este caso no se observa actividad catalitica por parte de HT-7 y HT-8.

Figura 21. Reactividad HT-7 y HT-8.



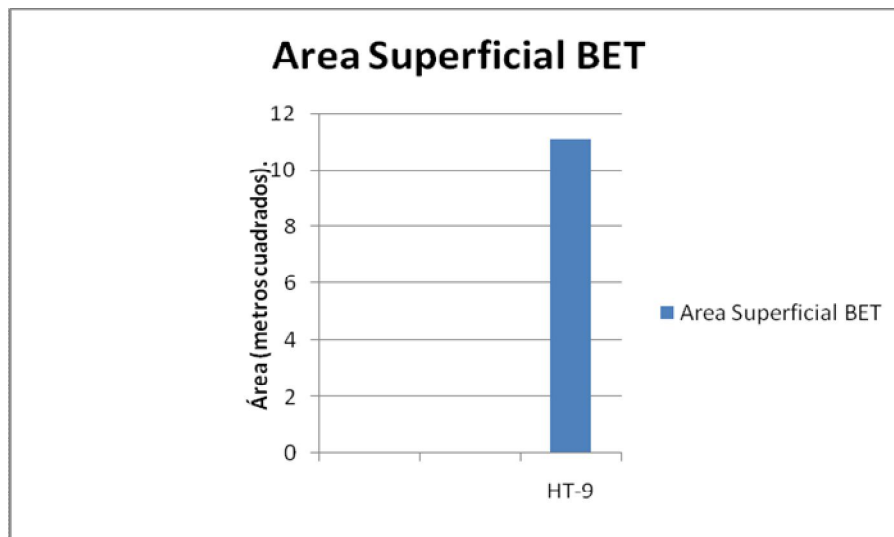
La reactividad observada de la hidroxisal HT-9, se indica en la figura 19. Este material HT-9 no es una hidrotalcita común; es una hidroxisal (HS) también conocidas como sales metálicas básicas; comprenden una clase de materiales laminares clasificadas en la familia de arcillas aniónicas y poseen muchas semejanzas con los Hidroxidos dobles laminares (HDL Hidrotalcitas). (Martina Meyn 1993).

Figura 22. Reactividad HT-9.



El HT-9 presenta una gran actividad catalítica, a pesar de no presentar una enorme área superficial, se observó una conversión elevada en los primeros minutos de reacción y luego se mantuvo constante. Se recuerda que se presenta el ion cobre.

Figura 23. Área superficial HT-9.

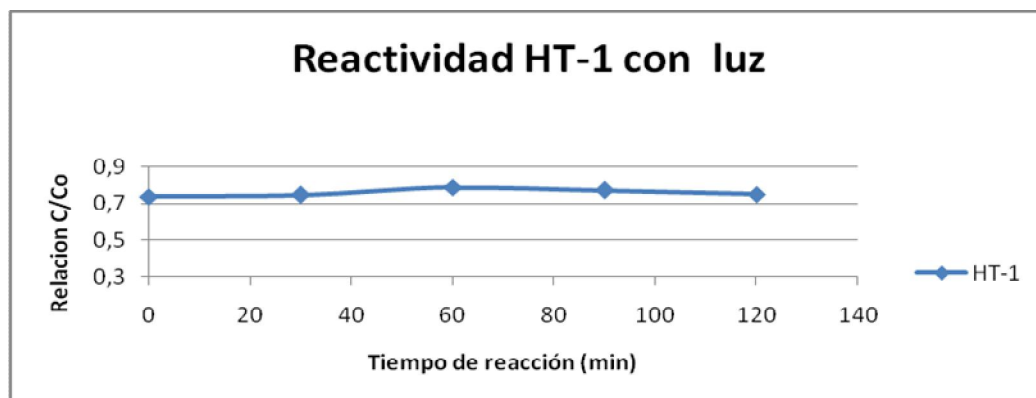


3.3 REACCIÓN DE FOTOOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL 2-MERCAPTOETANOL

En el experimento de control no se observó formación del producto de oxidación: 2-Hidroxietildisulfuro.

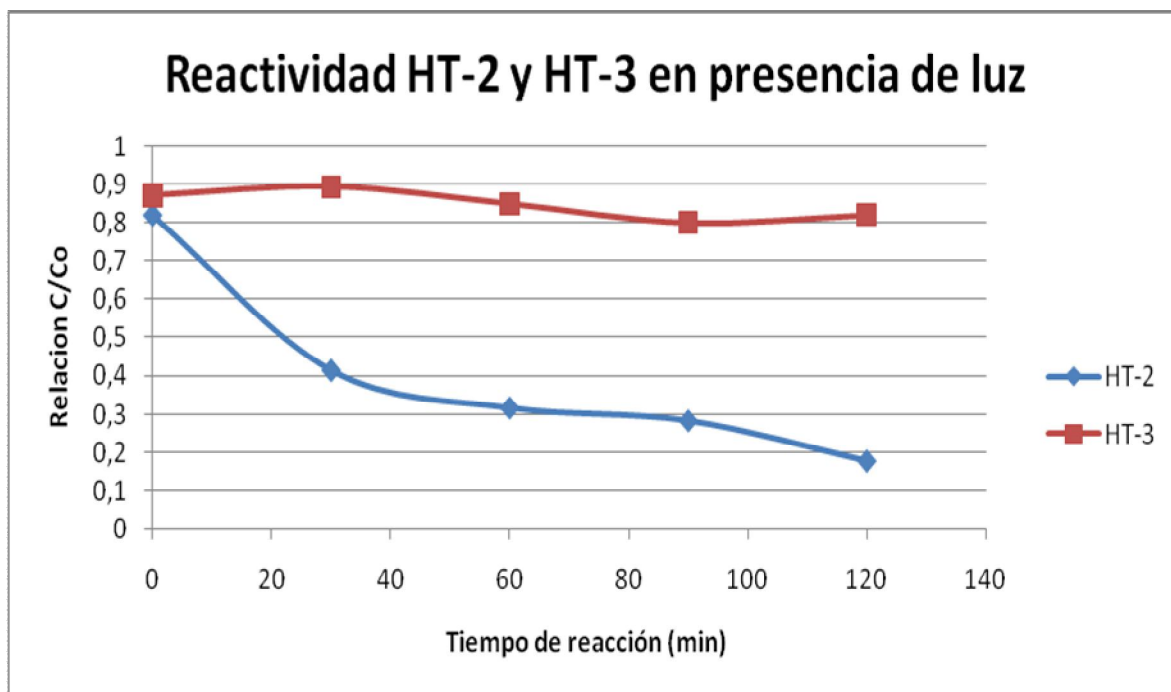
Los resultados de la reacción fotocatalítica con HT-1, se indican en la figura 21.

Figura 24. Reactividad HT-1.



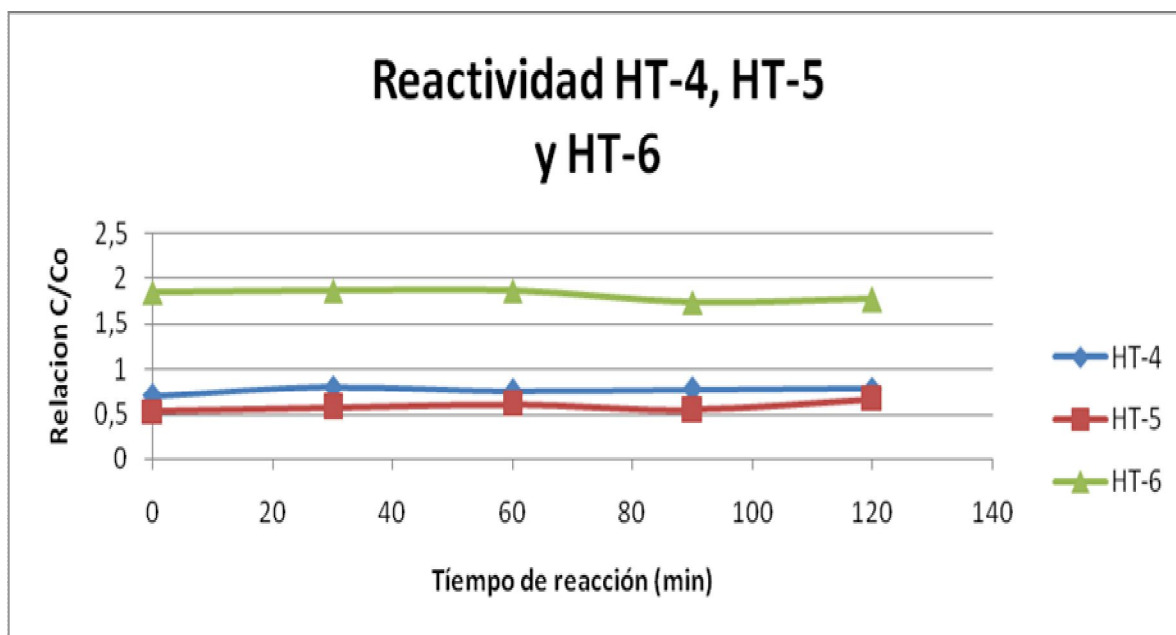
En presencia de luz tampoco se observó actividad del sólido HT-1. Sugiriendo que el sólido no tiene una basicidad suficiente para iniciar la reacción.

Figura 25. Reactividad HT-2 y HT-3.



Nuevamente se observa una diferencia importante entre la actividad de HT-2 y HT-3, que en el caso de HT-2 su actividad se ve aumentada considerablemente con respecto a la actividad observada sin luz, ver figura 25. Se puede indicar que la presencia del compuesto de batofenantrolina con Cu en el espacio laminar, es responsable de esta actividad en HT-2, en cambio la presencia de este complejo en el HT-3 no presenta actividad ni con y sin luz.

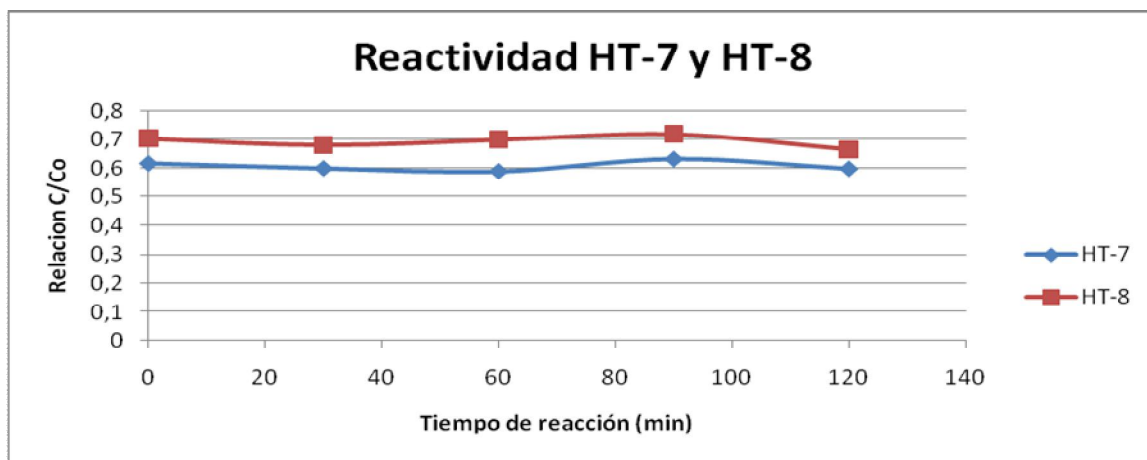
Figura 26. Reactividad HT-4, HT-5 y HT-6, en presencia de luz.



En este caso no se observa una fotoactividad, tal como sucedió en ausencia de luz, ver figura 23. Se resalta en hecho que estos sólidos presentan en el espacio interlaminar EDTA, y que la formación del complejo de Cu, no presenta una actividad tal como se observó para el caso del complejo de batofenantrolina, esto nos sugiere que la naturaleza entre estos dos complejos presenta una reactividad diferente para la oxidación y fotooxidación del 2-mercaptoetanol.

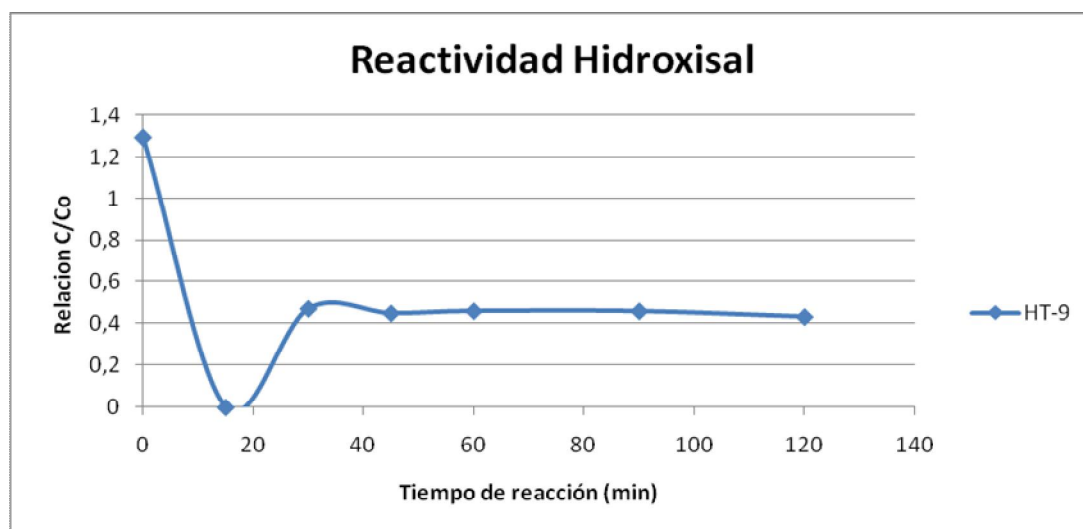
En el caso de los sólidos que presentan el compuesto PIPES no se observó una fotoactividad, tal como en ausencia de luz, ver figura 24. Sugiriendo que el complejo nuevamente podría tener un efecto sobre la actividad de los compuestos intercalados.

Figura 27. Reactividad HT-7 y HT-8 en presencia de luz.



Para la hidroxisal (HT-9), la actividad observada con luz se comporta de manera similar a lo observado en la ausencia de la luz, ver figura 27. En este caso, la máxima actividad se logra al transcurrir los 15 minutos de la reacción de transformación del 2-Mercaptoetanol, y a los 30 minutos se logra el equilibrio. Se observó que en ausencia de luz la transformación máxima se logró a los 30 minutos y el equilibrio se logró a los 30 minutos, indicando que la presencia de luz acelera la transformación del mercaptoetanol en presencia de la hidroxisal.

Figura 28. Reactividad HT-9 en presencia de luz.



4. CONCLUSIONES.

Se evidenció una diferencia de actividad con y sin luz de los sólidos que presentan entre las laminas de hidrotalcita los complejos: EDTA, PIPES y Batofenantrolina de Cu en la oxidación del 2-Mercaptoetanol ; adicionalmente, se observó una actividad apreciable de la Hidroxisal de Cobre, aumentando la velocidad de reacción en presencia de luz. Las reacciones se realizaron en condiciones ambientales de temperatura y presión y Se identificó como principal producto de oxidación el 2-hidroxietildisulfuro.

Se observó el complejo de batofenantrolina de Cu presentó una actividad importante con y sin luz, en cambio los complejos de EDTA y PIPES con Cu, no presentaron actividad ni fotoactividad. Igualmente se observó una influencia de la presencia del metal, el complejo de batofenantrolina de Pd no presentó actividad en presencia y ausencia de luz.

La actividad observada podría estar asociada a la diferencia de densidad electrónica de los ligandos que forman el complejo metálico . Las configuraciones alifáticas como EDTA no presentaron actividad, incluso la configuración cíclica como PIPES tampoco presentó actividad, en cambio la Batofenantrolina, molécula aromática nitrogenada, tiene una densidad electrónica alta, que podría favorecer la actividad catalítica y fotocatalítica en la oxidación de 2-Mercapetanol.

5. RECOMENDACIONES

Realizar una medición de la basicidad de los sólidos que presentan los complejos de Cu y Pd y correlacionar a la actividad observada. Se sugiere técnicas que permitan determinar cuantitativamente los centros básicos y su fuerza básica, mediante moléculas sonda en el infrarrojo, temperatura programada de desorción.

Se recomienda evaluar el sólido de Hidroxisal de Cobre, en cuanto a estabilidad, y verificar si con este tipo de catalizadores se puede obtener una oxidación avanzada.

6. BIBLIOGRAFÍA

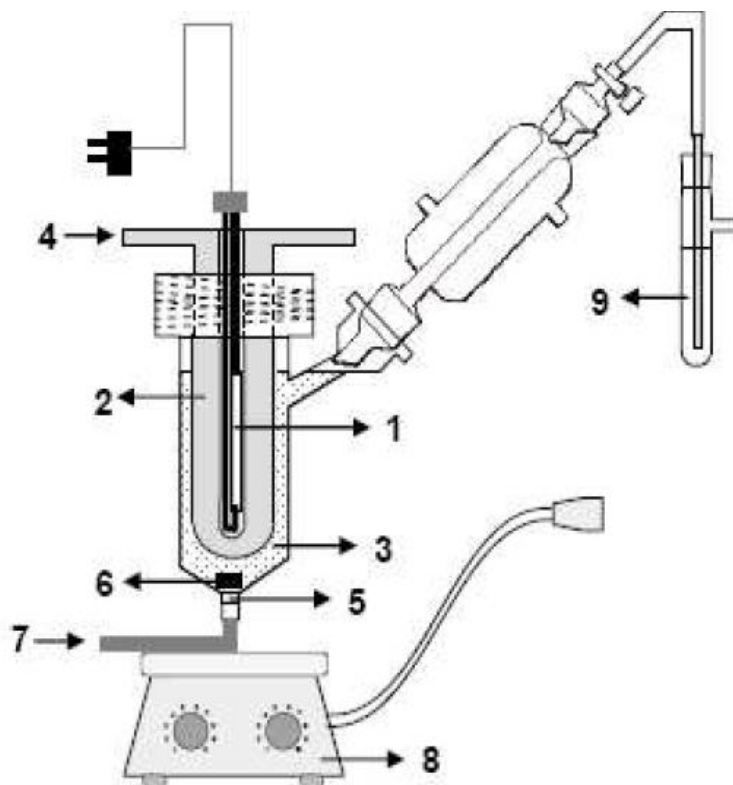
1. HOLBROOK, D., ATENA. B. National Petroleum Refiners Association. 1993
2. F. J. Bröcker, L. Kainer, (BASF AG), US Patent 1,342,020 (1971).
3. JOHANES A. LERCHER.; Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis today* (1996) 353-376
4. Oscar Hernán Giraldo O, Jhon Mauricio Aguirre C; Síntesis y caracterización de Hidróxidos Dobles Laminares intercalados con complejos metalicos.informe para optar al grado de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia
5. Olger Giovani Mendoza Villabona, Julio Andrés Pedraza Avella ; directores Edgar Alberto Páez Mozo, Sonia A. Oxidación Fotocatalítica de 2-Mercaptoetanol en condiciones ambientales por Tetrasulfoftalocianinas metálicas intercaladas en Hidrotalcitas tesis de grado UIS 2002
6. JOHANES A. LERCHER.; Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis today* (1996) 353-376
7. J.C. Lavalley.; Infrared studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis today* (1996) 377-401.
8. VERA BOLIS.; Surface properties of catalytic aluminas modified by alkaline-earth metal cations a microcalorimetric and ir-spectroscopic study. *Chem intermed* vol 25 (1999) 25-56.

9. Tanabe K. *Catalysis by Acids and Bases*, Elseiver, Ámsterdam, 1985.
- 10 .Edgar Alberto Paez mozo, Fernando j. Hernandez B. & Fernando Martinez Ortega. Oxidación de mercaptanos con ftalocianina de Co encapsulada en zeolitas X y Y con diferente fuerte basica. *Revista de la academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y naturales*. (2006)297-304.
11. F. J. Bröcker, L. Kainer, (BASF AG), US Patent 1,342,020 (1971).
12. K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399–434.
13. H. Hattori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537–558.
14. H. Hattori, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 247–259.
15. F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (2) (1991) 173–301.
16. W. T. Reichle, *J. Catal.* 94 (1985) 547–557.
- 17 . M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Luque, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A* 216 (2001) 257–265.
18. Cristian Blanco Tirado; Jairo Rene Martínez, Elena E. Stashenko OXIDACION CATALITICA DEL R-LIMONENO Y MODELAJE MOLECULAR DE SU ADSORCION SOBRE ZEOLITAS Y tesis de grado. Química UIS.
19. JOSE CARLOS GUTIERREZ; ELENA STASENKO ESTUDIO DE LA TRANSFORMACION CATALITICA DEA-TERPINEOL Y LIMONENO SOBRE ZEOLITAS HZSM5 Y CLINOPTILOLITA/ tesis de maestría en Química UIS.

20. BARTHOMEUF, D. Basicity in zeolites; Acidity and basicity of solids. 1984. 184-187.
21. J. L. Lavalley Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today* 27 (1996) 377-401
22. K. Tanabe, *New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties*, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis-Science and Technology*, Vol. 2, Springer, New York, 1981, p. 231.
23. V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 301–309
24. W. Kagunya, Z. Hassan, W. Jones, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5970–5974.
25. E. Lima, L. C. de Ménorval, D. Tichit, M. Laspéras, P. Graffin, F. Fajula, J. *Phys. Chem. B* 107 (2003) 4070–4073.
26. H. Handa, Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Catal. Lett.* 59 (1999) 195–200.
28. M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Luque, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A* 216 (2001) 257–265.
29. H. Hattori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537–558.
30. K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399–434.

ANEXOS

Anexo A. Diagrama del Fotorreactor y sus Partes



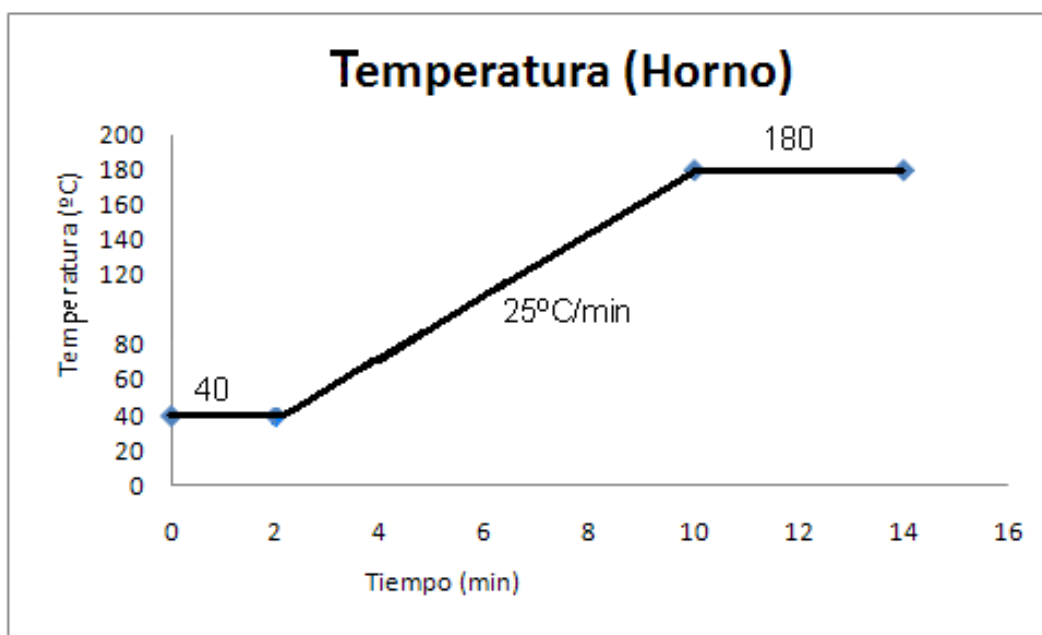
Micro reactor tipo Batch. 1. Lámpara de inmersión; 2. Filtro químico; 3. Medio de reacción (10 mL); 4. Entrada flujo filtro químico; 5. Membrana porosa; 6. Barra de agitación; 7. Entrada de gas (O_2/N_2); 8. Agitador magnético

Anexo B. Condiciones Cromatográficas y Reportes de la Reacción de Oxidación y Fotooxidación del 2-Mercaptoetanol.

Inyector	Columna	Detector
Split/splitless	Gas de arrastre: He, 1.2 mL/min	FID
Relacion de Split 12/1	Columna: HP-5+ 30m, 0.32mm, 0.25 μ m	Aire: 350mL/min Hidrógeno: 35mL/min
Temperatura: 250°C	Volumen de inyección: 1 μ L	Temperatura: 250°C

⁺HP-5: Fase estacionaria 5% de poli-fenilmetilsiloxano.

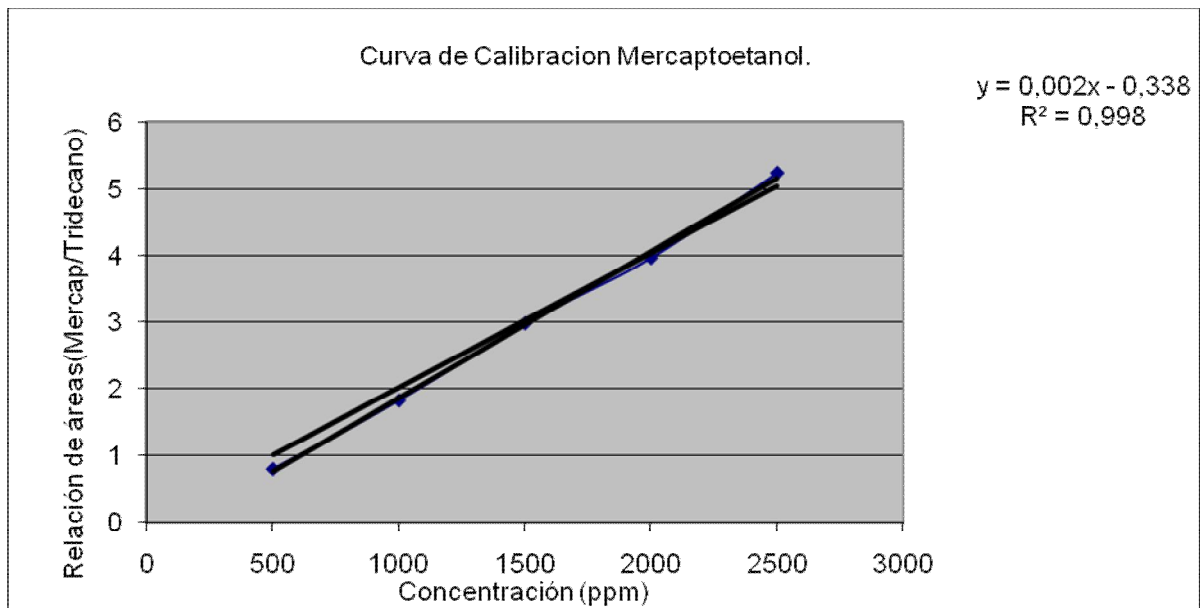
Horno

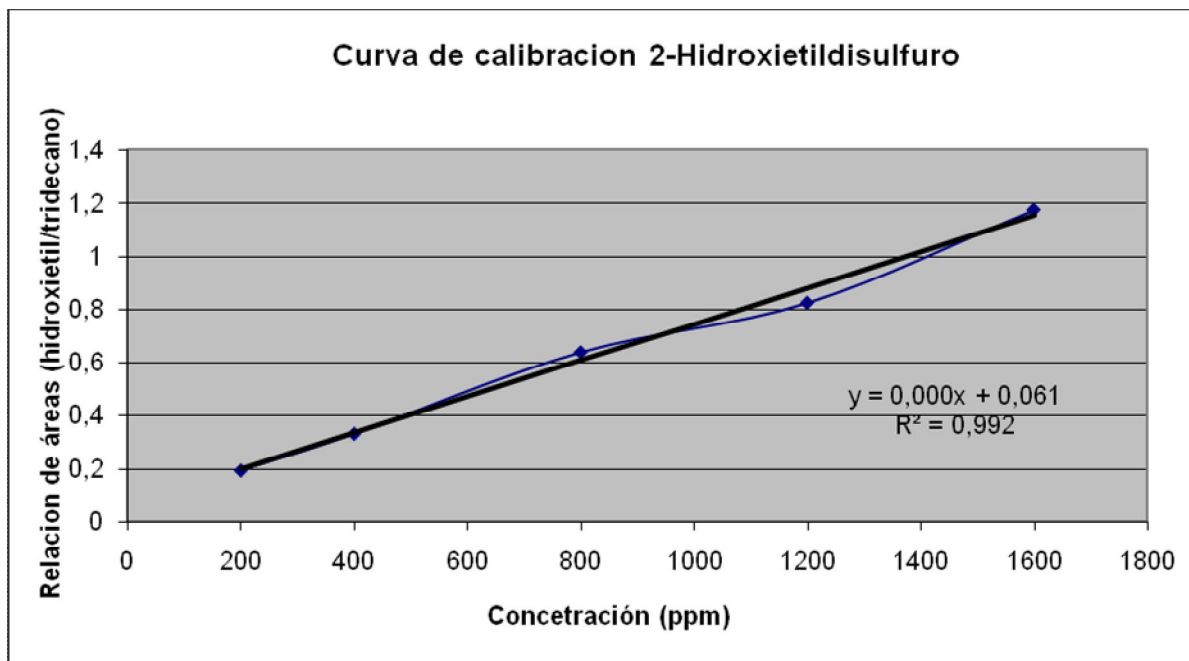


2. Tiempos de retención de los compuestos presentes.

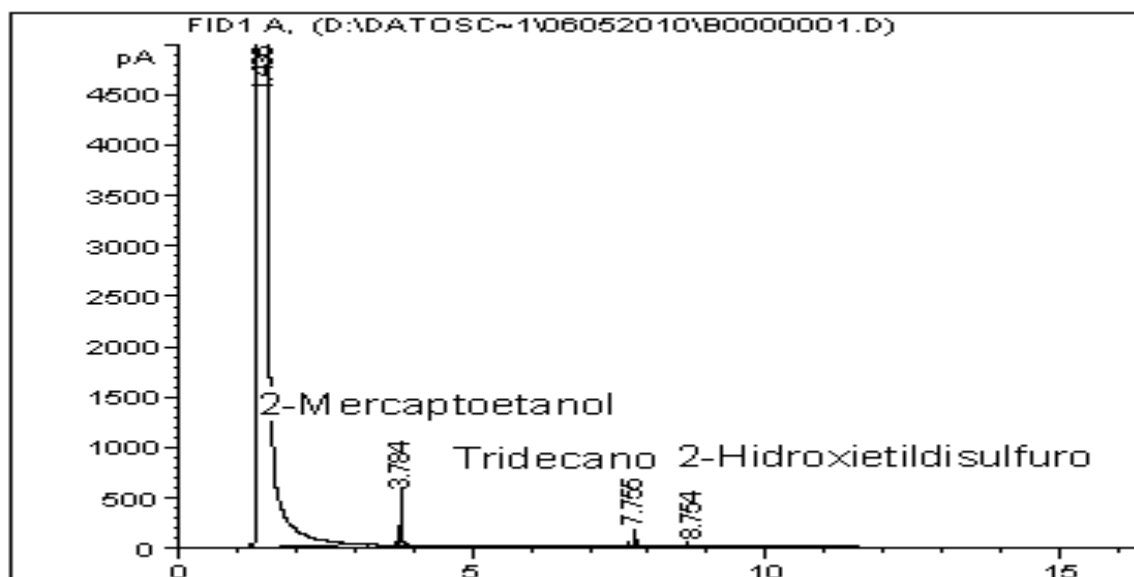
Compuesto	Tiempo de retención (min)
Acetonitrilo	1.430
2-Mercaptoetanol	3.784
Tridecano	7.755
2-Hidroxi-etil-disulfuro	8.752

3. Curvas de Calibración.

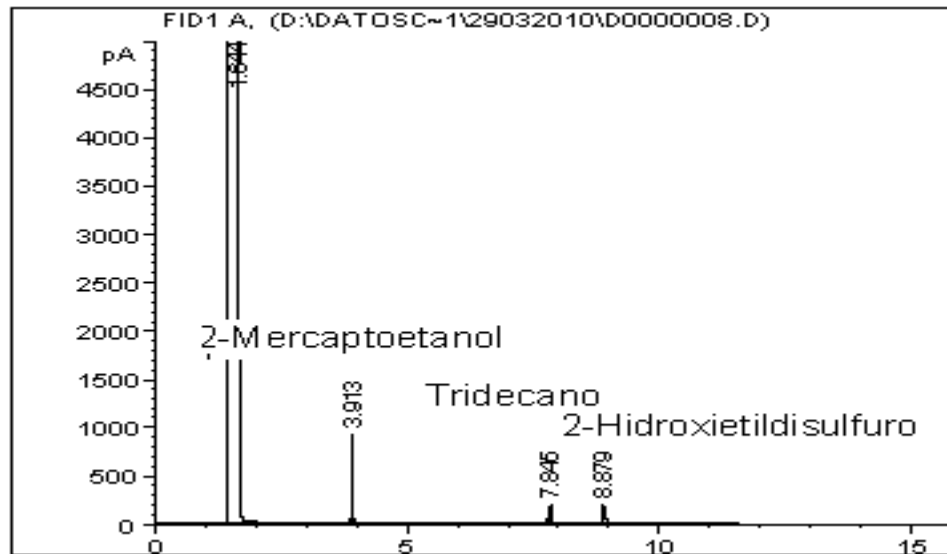




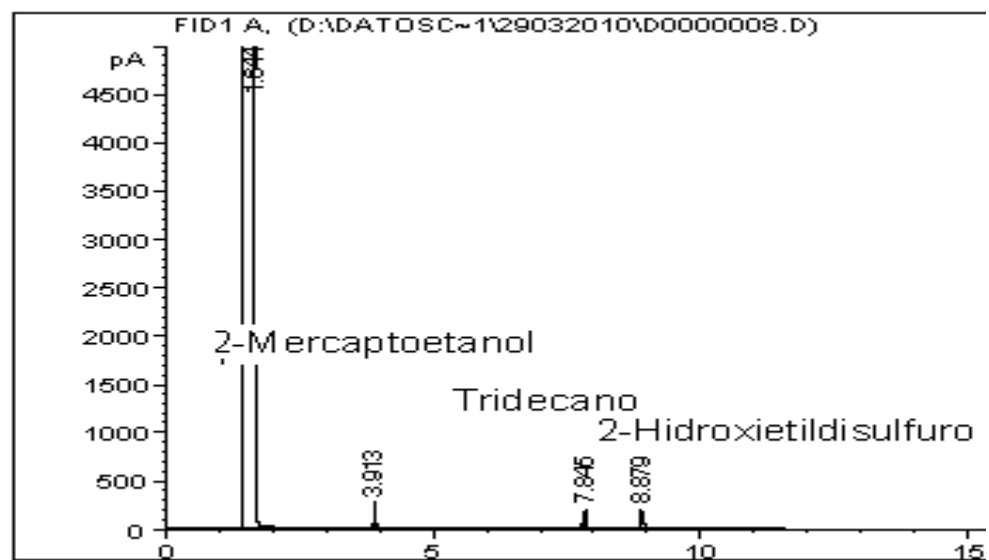
4. Cromatogramas



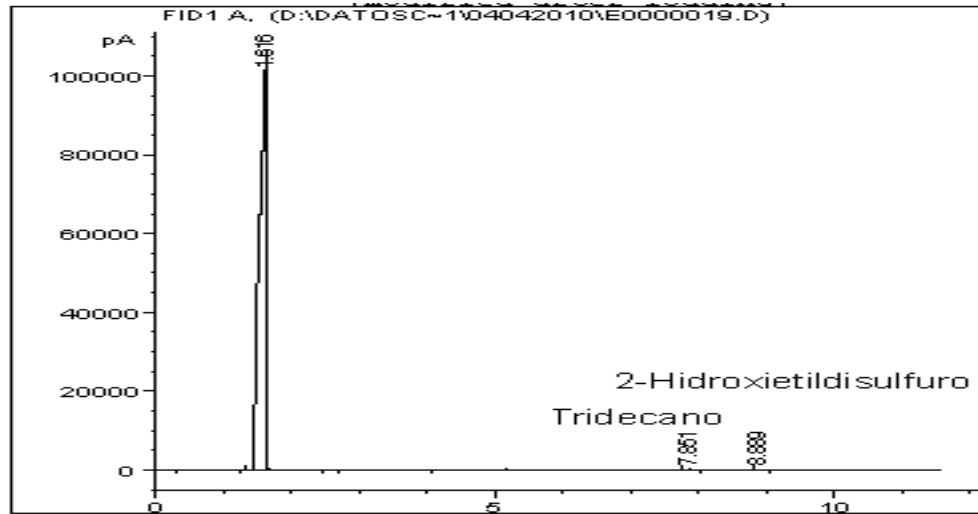
Oxidación con HT-2 a los 30 minutos.



Fotooxidación con HT-2 a 30 minutos.



Oxidación con HT-9 a los 30 minutos.



Fotooxidación con HT-9 a 30 minutos

