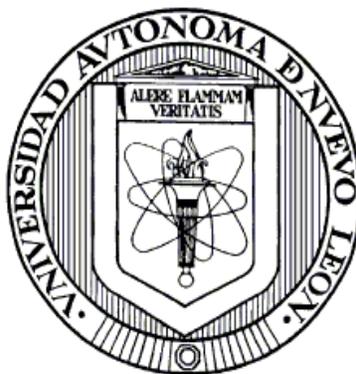


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS EN UN
REACTOR DE PLACAS
PARALELAS

Por

FERNANDO SÁNCHEZ DE LA TORRE

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables

Diciembre, 2011

SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS EN
UN REACTOR DE PLACAS
PARALELAS

Aprobación de la tesis:

Asesor de la tesis

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Fernando Sánchez de la Torre

Fecha de Graduación: 12, 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS EN UN REACTOR DE PLACAS PARALELAS.

Número de páginas: 59

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: Las ftalocianinas metálicas son compuestos organo-metálicos ampliamente utilizados en la industria de los pigmentos. Una de las principales desventajas que presentan, al momento de sintetizarlas, es el uso de un solvente de alto punto de ebullición, así como el uso de temperaturas elevadas, lo cual afecta directamente al medio ambiente. En el presente trabajo se estudia la síntesis de ftalocianinas metálicas a baja temperatura y con el uso de solventes no-tóxicos, como etanol, utilizando un reactor de placas paralelas, el cual presenta varias ventajas, siendo la principal una baja o nula caída de presión en comparación de un reactor de lecho empacado.

Contribuciones y Conclusiones: En este trabajo se presenta el estudio comparativo de la síntesis de ftalocianinas utilizando dos diferentes tipos de reactores, batch y placas paralelas. También se muestra en forma detallada el estudio de transferencia de masa para el reactor de placas paralelas, para así conocer con mayor precisión los fenómenos que ocurren dentro de éste. En todo el intervalo de temperaturas se observó que el reactor de placas paralelas tiene una mayor eficiencia que el reactor batch bajo las mismas condiciones de temperatura y concentración. También se observó que el reactor de placas paralelas se ve afectado por un efecto de transferencia de masa, siendo la transferencia externa el paso controlante en la reacción debido a la baja velocidad de flujo que empleado durante las pruebas.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por apoyarme durante mis estudios. Ya que sin ellos no podrías haber llegado hasta aquí.

A mi madre por siempre darnos ese amor y apoyo moral que tanto se necesita en todo momento.

A mi padre por tratarnos con mano dura, lo cual me ayudo a formar mi carácter y no saber darme por vencido.

A mis hermanos, ya que en las buenas y en las malas siempre estamos para apoyarnos.

A mis amigos de toda la vida, por que aunque hayamos tomado diferentes caminos, siempre terminamos encontrándonos.

A mis compañeros de maestría: Patricia, Judith, Carina, Caro, Celia, Oscar, Reyes, Mayra, Karen, Mayira y a todos los demás con los que tuve la oportunidad de compartir este logro, ya que hicieron de este tiempo uno de los mejores de mi vida.

A la Universidad de Texas en San Antonio por aceptarme para realizar parte de mi investigación. Especialmente al departamento de química, y más específicamente al laboratorio del Dr. Carlos D. García.

Al Dr. Carlos, por no darse por vencido con el proyecto que llevamos a cabo y por acogirme como uno más de sus estudiantes.

A mis compañeros del laboratorio en San Antonio: Jessica, Sarah, Snigda, Matt, Samir por haberme tratado más que como compañero como amigo.

Y finalmente a mi Asesor, Dr. Javier Rivera, por darme todo el apoyo necesario para salir adelante, y por haberme guiado durante este largo proceso de aprendizaje y de desarrollo.

DEDICATORIA

A mi familia

Hay una fuerza motriz más grande que el vapor, la electricidad y la energía atómica: La voluntad

-Albert Einstein

Tabla de contenido

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1. Usos y Aplicaciones de las ftalocianinas y sus complejos metálicos	15
1.2. Producción de ftalocianinas a nivel industrial.....	17
1.3. Antecedentes: técnicas de síntesis a bajas temperaturas.....	18
1.4. Sustentabilidad.....	21
1.5. Reactores de placas paralelas	23
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
2.1 Reactivos	26
2.2 Metodología	27
2.2.1. Preparación de las superficies de reacción	27
2.2.2. Experimentación en reactor batch	30
2.2.3. Experimentación en reactor de placas paralelas	31
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1. Caracterización de materiales.....	34
3.1.1 Caracterización de las superficies de Cu y Ni.....	34
3.1.2 Caracterización de las ftalocianinas metálicas	39

3.2.	Experimentación en reactor batch.....	41
3.3.	Experimentación en reactor de placas paralelas.....	43
3.4.	Estudio cinético de la reacción.....	45
3.5.	Efectos de transferencia de masa en el reactor de placas paralelas	54
4.	CONCLUSIONES	64
5.	REFERENCIAS	66

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	39
Tabla 2	47
Tabla 3	51
Tabla 4	54
Tabla 5	55

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Estructura de la ftalocianina libre.	11
Estructura de una ftalocianina metálica.....	12
Diferentes precursores utilizados para la síntesis de ftalocianinas	22
Sistema de reducción con hidrógeno con sus diferentes partes.	29
Sistema utilizado para la experimentación usando el reactor de placas paralelas.	32
Partículas de cobre soportadas en alúmina	35
Patrón de DRX para la superficie de Cu/Al ₂ O ₃	36
Micrografía de la superficie de Ni/Al ₂ O ₃	37
Patrón de DRX para la superficie de Ni/Al ₂ O ₃	38
Espectro IR de las ftalocianinas.	40
La ftalocianina formada.	42
Gráfica comparativa de las eficiencias para las dos superficies de reacción en un reactor batch.	42
Gráfica comparativa de la eficiencia de la reacción para las dos superficies utilizando el reactor de placas paralelas.	44
Graficas comparativas de los dos diferentes tipos de reactor para cada una de las superficies estudiadas.....	45
Ajuste de los datos obtenidos en la experimentación con el reactor batch, para las dos superficies.	50
Ajuste de los datos obtenidos en la experimentación con el reactor de placas paralelas, para las dos superficies.	51
Gráfica comparativa de las tasas de rapidez de reacción para las superficies utilizando el reactor batch.....	52
Gráfica comparativa de la tasa de rapidez de reacción para Cu/Al ₂ O ₃ y Ni/Al ₂ O ₃ utilizando el reactor batch y utilizando el reactor de placas paralelas.	53
Geometría del reactor de placas paralelas.....	59
Coficiente de transferencia de masa a diferentes temperaturas para las superficies estudiadas.....	61
Gráfica comparativa entre el k_{rx} y k_m para las dos superficies de reacción.	62
Comparación del coeficiente de transferencia de masa externo e interno. Para las superficies de Cu/Al ₂ O ₃ y Ni/Al ₂ O ₃	63

1. INTRODUCCIÓN

Las ftalocianinas son compuestos organometálicos descubiertos a principios del siglo XX. Estos compuestos fueron descubiertos en 1907 como un subproducto de la reacción de formación de o-cianobenzamida partiendo de ftalimida y ácido acético. Particularmente, este compuesto es lo que hoy en día conocemos como ftalocianina ácida (H_2Pc). Similarmente en 1927, durante la reacción entre o-dibromobenceno con cianuro de cobre a reflujo en piridina, De Diesbach y von del Weid observaron la formación de un sólido, por lo que realizaron análisis del mismo, obteniendo la fórmula molecular de la H_2Pc mediante análisis elemental, y también encontraron que la ftalocianina tenía una remarcada estabilidad frente a los álcalis, ácidos concentrados y al calor, sin embargo no fueron capaces de proponer una estructura.

No fue sino hasta 1934 cuando el profesor Reginald P. Linstead pudo determinar la correcta estructura de la ftalocianina libre (Figura 1). Además demostró que la macromolécula es simétrica y que está compuesta por 4 unidades iminoisindolinas con una cavidad central lo suficientemente grande para albergar diferentes iones metálicos [1].

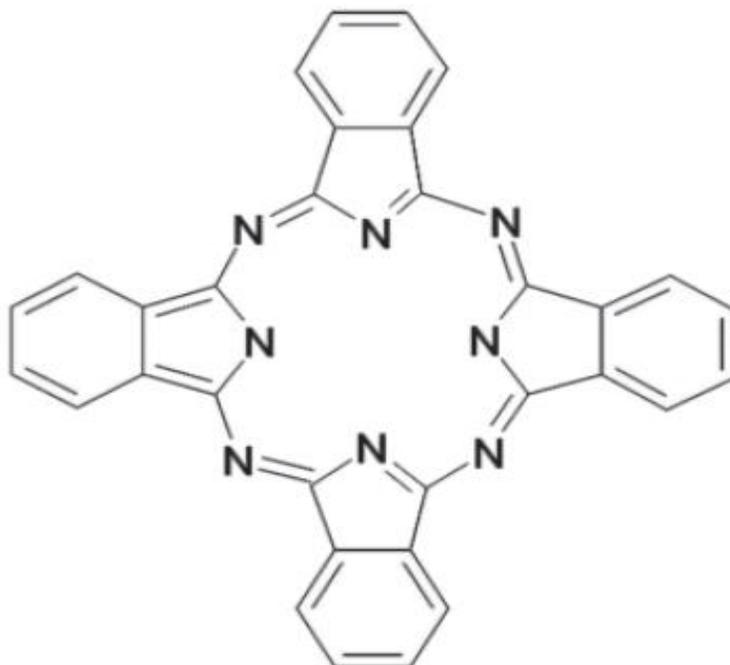


Figura 1 Estructura de la ftalocianina libre.

Las ftalocianinas (Pc) tanto ácidas, como sus diferentes complejos metálicos han sido intensamente estudiados desde los años 30 y son ampliamente utilizados en la industria de los pigmentos. Actualmente, prevalece el interés en la investigación de nuevas rutas de síntesis de este macrociclo, tanto desde el punto de vista académico, así como en la optimización de las técnicas industriales ya existentes.

En general, las áreas principales de investigación académica sobre las ftalocianinas son la síntesis de nuevos macrociclos presentando diversos sustituyentes orgánicos, el estudio físicoquímico de dichos macrociclos, así como de sus complejos metálicos y la optimización de los métodos de síntesis [2].

Las Pcs y particularmente aquellas que poseen iones metálicos (MPc, donde M es un ion metálico) (Figura 2) pertenecen a una bien conocida clase de molécula. Estos complejos se caracterizan por poseer una alta estabilidad química y térmica, así como propiedades eléctricas interesantes. Las ftalocianinas pueden incorporar más de 70 elementos tanto metálicos como no metálicos dentro de su cavidad.

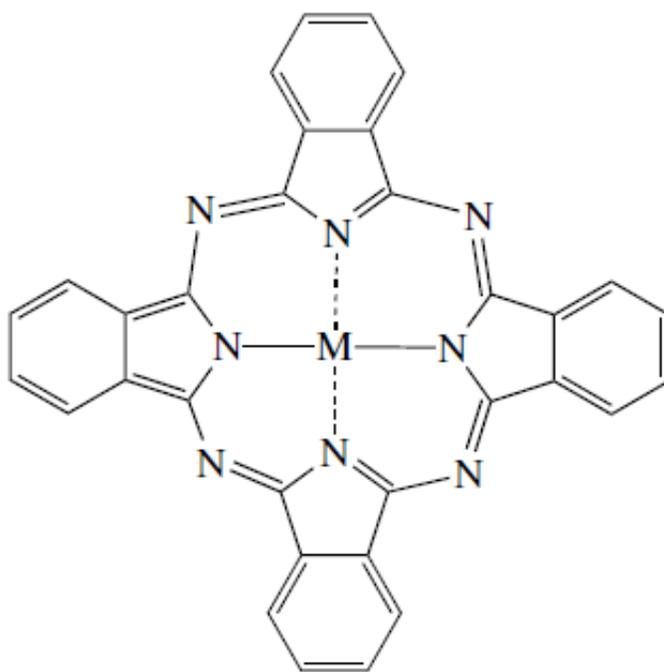


Figura 2 Estructura de una ftalocianina metálica.

Otra propiedad interesante de las ftalocianinas, es la posibilidad de incorporar una gran variedad de sustituyentes alrededor de la Pc, así como sustituir alguna(s) de la(s) unidad(es) isoindolina(s), dando como resultado diferentes análogos de Pcs[14].

Los dos átomos de hidrógeno unidos a los nitrógenos centrales de la H_2Pc pueden ser fácilmente sustituidos por un metal, el cual puede formar enlaces covalentes o iónicos con la molécula. Los metales alcalinos y alcalinotérreos forman enlaces iónicos con la ftalocianina, mientras que la mayoría del resto de los metales forman enlaces covalentes con los dos átomos de nitrógeno centrales y enlaces coordinados con los dos nitrógenos restantes[12].

Las H_2Pc y las MPc tienen dos fases polimórficas típicas: la fase β , la cual es estable térmicamente y la fase α , la cual es metaestable[9]. La fase β tiene una configuración tetragonal, mientras que la fase α tiene una configuración monoclinica, y éstas pueden distinguirse mediante diferencias en su espectro infrarrojo[12]. Sin embargo, para la ftalocianina de cobre ($CuPc$) se conocen 5 modificaciones polimórficas (α , β , γ , δ y ϵ) y han sido descritas dos más en literatura, de acuerdo a su solubilidad en benceno[1].

Las Pcs son macrociclos de 18 electrones π y, debido a la deslocalización de éstos, presentan propiedades químicas y físicas excepcionales, tales como alta estabilidad química y térmica, también poseen una amplia región de absorción en el espectro infrarrojo/infrarrojo-cercano, propiedades semiconductoras y una extensa gama de no-linealidades ópticas[15]. Estas y otras propiedades hacen a las Pcs muy atractivas para el sector industrial[1,3,4,5].

Gran parte de las ftalocianinas no funden, pero subliman arriba de 200° C, lo cual puede ser aprovechado para su purificación. Ftalocianinas como la CuPc, a presiones elevadas pueden alcanzar temperaturas de hasta 900° C sin tener deformaciones en su estructura, mientras que a presión ambiental subliman a los 580° C [13]. Otra propiedad de las ftalocianinas no-sustituidas es que, en general, poseen muy poca solubilidad en disolventes como alcoholes, éteres y cetonas[1], solamente pueden ser solubilizadas en disolventes de alto punto de ebullición, tales como quinolina, triclorobenceno y benzofenona.

Otra característica importante de las Pcs es la coloración, ya que absorben fuertemente en rango del espectro entre 600 y 700 nm y su color está influenciado por las modificaciones del cristal. En la serie H₂Pc, NiPc, CuPc, CoPc con la misma modificación del cristal, el color cambia desde azul verdoso a azul rojizo intenso. Algunos iones metálicos, tales como el Ni²⁺ y el Cu²⁺, se encuentran fuertemente enlazados dentro de la cavidad de la Pc y no pueden ser extraídos del macrociclo sin la destrucción del mismo.

1.1. Usos y Aplicaciones de las ftalocianinas y sus complejos metálicos

Las Pcs son la segunda clase de colorante más importante, mientras que la CuPc es el colorante más vendido. Algunos de los usos tradicionales de las Pcs van desde pinturas y tintas de impresión, hasta pigmentos textiles y de la industria del papel, así como en usos más modernos en tecnología como la impresión láser y colorante en tóner de impresión[23].

Como se mencionó anteriormente, las Pcs son atractivas para el sector industrial debido a sus propiedades físicas, sus tonalidades varían desde azul oscuro al bronce metálico dependiendo el proceso de manufactura y la estructura química y cristalina del material[1]. Otras características de las Pcs son su alta estabilidad química y térmica, esta última propiedad en combinación a su estructura plana han sido razones para investigar este compuesto como lubricantes sólidos a altas temperaturas[12]. Finalmente, otra característica interesante de las Pcs es el hecho de que poseen propiedades semiconductoras, lo cual las ha hecho candidatas para incorporar dichas propiedades en polímeros o para el desarrollo de transistores de película delgada[1].

Otro campo en que se ha desarrollado la aplicación de las Pcs es en el área de celdas solares, semiconductores, cristales líquidos y medios de grabación óptica. Las CoPc han sido investigadas, tanto sus propiedades como sus

aplicaciones, en catálisis, campos magnéticos y fotoconductores [9]. Entre las aplicaciones que se han dado a las CoPc han sido como sensores de gas y sistemas optoelectrónicos. Además por sus propiedades magnéticas han sido consideradas para su uso como magnetos moleculares [14]

La única MPc con un color brillante que satisface el tono azul verdoso indispensable para impresión es la CuPc[1]. Esta ftalocinina, junto otros tipos de MPcs han sido aplicadas a materiales activos para la fabricación de diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs), transistores orgánicos (OFETs), celdas orgánicas fotovoltaicas (OPVCs) y algunos otros sensores. Esto debido a su alta estabilidad en condiciones ambientales y sus excelentes características de fotorespuesta[17,19,20]. Nanotubos de CuPc bien alineados han mostrado una mejor fotosensibilidad que la CuPc común, se estudió también la fotoconductividad de nanotubos TiO_2 recubiertos con nanotubos de CuPc mostrando mayor fotoconductividad que los dos reactivos libres[19].

La NiPc ha sido también ampliamente estudiada. Uno de los campos de estudio de este complejo es en el área de electrónica como quimiresistores[21] (resistores cubiertos de una película conductora, generalmente polimérica). Otro de los estudios que se realizó sobre este compuesto fue acerca de su uso como fotosensibilizador en componentes optoelectrónicos[22].

1.2. Producción de ftalocianinas a nivel industrial

Entre los usos que se da a las ftalocianinas podemos encontrarlas como colorantes, azul y verde, para pinturas de automóviles y como tintas de impresión. Estos y otros usos modernos hicieron de las ftalocianinas el segundo colorante más importante a nivel mundial en términos comerciales mientras que el primer lugar está ocupado por los colorantes tipo azoicos[23].

Actualmente el proceso para la síntesis de ftalocianinas se lleva a cabo partiendo de anhídrido ftálico y ftalonitrilo, donde la reacción puede llevarse a cabo tanto utilizando un reactor batch, así como utilizando un reactor de flujo continuo, ya sea utilizando un solvente o llevando los reactivos hasta su temperatura de fusión (proceso de cocción o *baking*)[4]. La CuPc fue producida por primera vez a nivel industrial por ICI (Imperial Chemical Industries) en 1935.

Oxido de molibdeno (IV) y el molibdato de amonio son utilizados efectivamente como catalizadores de la reacción. Así, sales metálicas o los metales en polvo han sido utilizados como fuente del metal para el caso de la síntesis de las MPcs.

A pesar de que el ftalonitrilo presenta ciertas ventajas sobre la síntesis utilizando anhídrido ftálico, éste último es utilizado mayormente a nivel mundial debido a su bajo costo.

En el proceso típico de síntesis, cuatro partes de anhídrido ftálico, dieciséis partes de urea y una parte de cloruro de cobre(I) se calientan en un solvente de alto punto de ebullición, tal como triclorobenceno, nitrobenzeno o queroseno. El solvente es removido después de que se llevó a cabo la formación de la ftalocianina de cobre [40].

Para mejorar las técnicas tradicionales para la producción de ftalocianinas en las que se utiliza urea y anhídrido ftálico, se han buscado y utilizado nuevos catalizadores, promotores y solventes; así como variar la temperatura, tiempo y otras variables del proceso[3]. En estudios anteriores [4-6] se han empleado técnicas de síntesis de ftalocianinas a bajas temperaturas con el uso de solventes no tóxicos, como etanol. Esta ruta sintética elimina dos de las grandes desventajas de las técnicas tradicionales: altas temperaturas y el uso de solventes de alto punto de ebullición.

1.3. Antecedentes: técnicas de síntesis a bajas temperaturas

La síntesis de ftalocianinas ocurre fácilmente mediante la condensación de derivados del anhídrido ftálico a temperaturas entre los 200-300°C o mediante el reflujo de ftalonitrilo con litio 1-pentanolato y 1-pentanol a 135° C[24]. Sin embargo, una gran cantidad de rutas sintéticas pueden utilizarse para preparar Pcs tanto metálicas como libres a

temperaturas bajas (0-40° C) partiendo de ftalonitrilo. Entre las técnicas que se han utilizado para esto, se encuentran el uso de metales elementales con diferentes grados de activación, aplicando electroquímica directa con el uso de ánodos de sacrificio o sales metálicas, utilizando bases sólidas fuertes, mediante la irradiación UV al sistema de reacción[4,5,6], así como la exposición a microondas, irradiación láser, uso de ultrasonido y reacciones nucleares[5].

Para llevar a cabo la formación de Pcs a bajas temperaturas partiendo de ftalonitrilo, sólo es necesario el cambio del solvente utilizado[24] o el impulso de una base fuerte para llevar a cabo la ciclación de ftalonitrilo. La adición de una base fuerte como lo es el metóxido de sodio (CH_3ONa), el uso de metales soportados, así también como el uso de zeolitas pueden servir para aportar la suficiente energía para llevar a cabo la producción de Pcs a bajas temperaturas[4]. En el caso de los metales soportados la alta energía de superficie en comparación con los metales elementales ayuda a facilitar la formación de ftalocianinas reduciendo la temperatura de reacción. Entre mayores sean los defectos e imperfecciones en la superficie, mayor será la reactividad de éstos, no sólo en el proceso de formación de ftalocianinas, sino también en otros tipos de reacciones orgánicas.

En los últimos años se ha puesto principal atención a reducir la temperatura y el uso de solventes tóxicos para sintetizar las ftalocianinas partiendo de ftalonitrilo. En el año 2000 [24], Leznoff et al simplemente al cambiar el solvente de 1-pentanol a 1-octanol obtuvieron la Pc a temperatura ambiente. En 2007 [6]

Rivera et al sintetizaron Pcs libres utilizando diferentes tipos de solventes y zeolitas naturales como superficie de reacción, y obtuvieron conversiones entre 10-70% a temperaturas entre 0-40° C, donde las mayores conversiones se obtuvieron utilizando metanol y etanol como solventes. En otro artículo en 2007[4], Kharisov et al realizaron diferentes experimentos utilizando diferentes solventes, así como níquel y cobre soportados en alúmina (M/Al_2O_3) como superficie de reacción y metóxido de sodio (CH_3ONa) como activador a temperaturas entre 20-50° C, obteniendo las mayores conversiones utilizando metanol y etóxietanol. Sin embargo, al utilizar etanol como solvente las conversiones alcanzadas no se alejan mucho a las alcanzadas con el metanol.

A pesar del buen desempeño que se ha obtenido de las reacciones mencionadas anteriormente, no se ha dado continuidad a los mismos y sólo se han quedado a nivel laboratorio en pruebas en reactores batch. Es por esto que el presente trabajo se enfocará en la síntesis de Kharisov et al[4] en la cual partiendo de ftalonitrilo como precursor, CH_3ONa como activador, cobre y níquel soportados en alúmina como superficies de reacción, y etanol como solvente, se dará continuidad al estudio llevándolo a un escalamiento de nivel banco utilizando un reactor de placas paralelas.

1.4. Sustentabilidad

Las Pcs pueden ser obtenidas partiendo de diferentes precursores(Figura 3), tales como ftalonitrilo, o-cianobenzamida, 1,3-diiminoisoindolina, ftalimida, ácido ftálico, entre otros, generalmente a temperaturas elevadas y en presencia de disolventes no acuosos de alto punto de ebullición como nitrobenceno, o-diclorobenceno, triclorobenceno, etilenglicol, metilnaftalina, quinolina, etc.[2]. El uso de este tipo de solvente es preocupante desde el punto de vista ecológico ya que el nitrobenceno, por ejemplo, puede producir metahemoglobina, la cual es una condición en la cual se reduce la capacidad de la sangre para transportar oxígeno y en altas concentraciones puede llegar a dañar el hígado, en los humanos. Otro solvente utilizado para las síntesis de ftalocianinas es el triclorobenceno, este compuesto ocasiona irritación de ojos, piel y tracto respiratorio y puede llegar a afectar el hígado y desengrasar la piel. El triclorobenceno también es tóxico para los organismos acuáticos y puede ocurrir una bioacumulación en los peces.

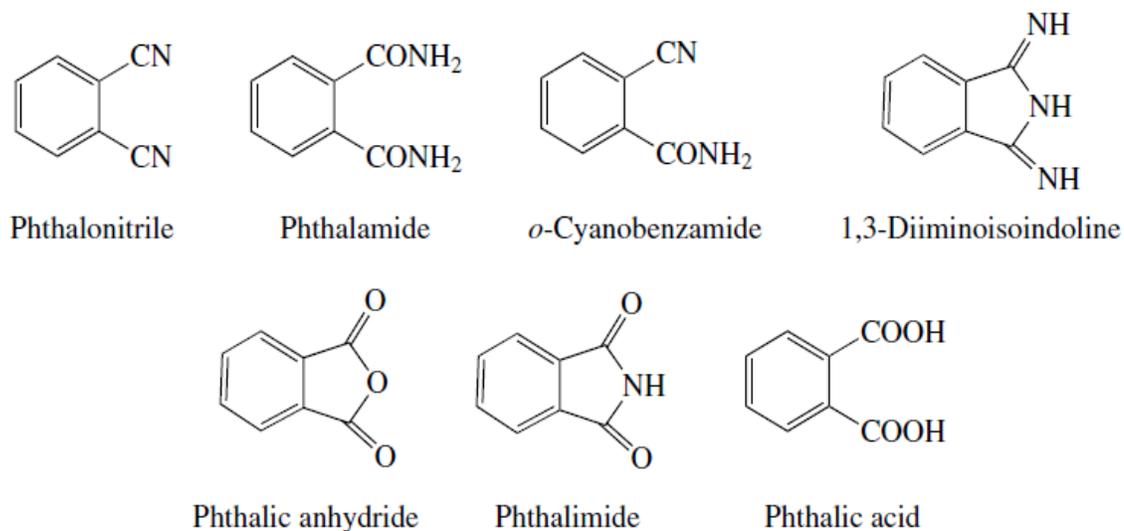


Figura 3 Diferentes precursores utilizados para la síntesis de ftalocianinas

Otro problema que presenta la síntesis clásica de Pcs es el uso de temperaturas elevadas, utilizando precursores de bajo coste económico se necesita el uso de condiciones drásticas, temperaturas mayores a los 180° C, y es necesario el uso de promotores y catalizadores. Si para la reacción de síntesis de Pcs se utiliza ftalonitrilo como precursor se pueden obtener conversiones relativamente buenas de las Pcs a temperaturas más bajas, alrededor de 100-130° C[4], aunque el uso de los solventes sigue siendo un problema. Es por esto que en los últimos años se han estudiados técnicas de síntesis de Pcs con el uso de solventes menos tóxicos[4,5,6], partiendo de ftalonitrilo y utilizando diferentes superficies de reacción, las cuales aportan la energía necesaria para poder llevar a cabo formación de Pcs tanto libres como metálicas a bajas temperaturas. Todas estas ventajas podrían utilizarse para la síntesis de ftalocianinas a mayor escala utilizando

un reactor de placas paralelas, el cual es un tipo de reactor que no ha sido utilizado para el tipo de reacción catalítica en la síntesis de ftalocianinas y del cual se hablará más detalladamente en el siguiente apartado.

1.5. Reactores de placas paralelas

Los reactores de placas paralelas han sido utilizados ampliamente como reactores electroquímicos, específicamente los filtro prensa, para procesos, tales como, electrosíntesis [7, 35]. Los reactores de placas paralelas han sido también utilizados como reactores solares para la purificación del aire[37]. Entre las principales características de este tipos de reactor son:

- 1) Amplio rango de materiales disponibles para la fabricación de las placas, así como la gran variedad de formas que se pueden dar a las placas para aumentar el área superficial.
- 2) La posibilidad de escalamiento que tienen estos tipos de reactores en cuanto a tamaño e incrementos de las placas paralelas se refiere.
- 3) La posibilidad para mejorar el desempeño del reactor mediante el uso de promotores de turbulencia.
- 4) El creciente incremento en la aplicación de estos reactores a nivel planta piloto y a escala completa.
- 5) Facilidad de construcción.
- 6) Posibilidad del recubrimiento de las placas.

7) Versatilidad en el uso de reacciones en una o varias fases[36].

Estas ventajas podrían ser aprovechadas en diferentes tipos de reacciones catalíticas, ya que si se aprovecha el hecho de que las paredes pueden ser fácilmente intercambiables y además pueden ser recubiertas por un catalizador o superficie de reacción, podrían tener ventajas sobre reactores de tipo lecho empacado. Ya que al estar dispuesto el catalizador sólo en las superficies de las paredes, se evitaría el principal problema que tienen los reactores de lecho empacado (PBR, por sus siglas en inglés) el cual es la caída de presión, lo cual podría resultar beneficioso en cuanto a costos energéticos, al reducirse el uso de bombas.

Así, las ventajas de un reactor de placas paralelas, y las ventajas energéticas y ecológicas que aporta la síntesis reportada por Kharisov et al[4-6], utilizadas en conjunto, podrían ser aplicadas eficientemente como parte de la química verde. Es por esto que en el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de ftalocianinas metálicas a bajas temperaturas en un reactor de placas paralelas utilizando etanol como solvente.

1.6. Hipótesis

En un reactor de placas paralelas se obtendrá una mayor eficiencia que en un sistema batch bajo las mismas condiciones de operación al llevar a cabo la ciclación de ftalonitrilo para la síntesis de ftalocianinas tanto de níquel como de cobre a temperaturas menores a los 50° C.

1.7. Objetivo general

Demostrar que para la síntesis de ftalocianinas en un reactor de placas paralelas se obtendrá una mayor eficiencia bajo las mismas condiciones de operación que en un sistema batch.

1.8. Metas

- 1) Obtener dos diferentes superficies de reacción: níquel soportado en alúmina y cobre soportado en alúmina.
- 2) Obtener la eficiencia a tres diferentes temperaturas de la reacción de formación de ftalocianinas en el reactor batch.
- 3) Construir un sistema a nivel banco que contenga el reactor de placas paralelas.
- 4) Obtener la eficiencia a tres temperatura utilizando el reactor de placas paralelas para la reacción de síntesis de ftalocianinas.
- 5) Concluir acerca de la eficiencia en los reactores batch y placas paralelas y para las dos diferentes superficies.
- 6) Caracterizar las ftalocianinas por FT-IR

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se hablará acerca del procedimiento que se llevó a cabo para la experimentación tanto utilizando un reactor batch, así como en un reactor de placas paralelas. Primeramente se hará mención de los reactivos utilizados durante toda la experimentación y posteriormente se describirá detalladamente la metodología realizada para llevar a cabo la experimentación.

2.1 Reactivos

Para la preparación de las superficies de reacción fue necesario el uso de Sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) al 98% marca Sigma, cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) al 98% marca Sigma, Agua destilada, Solución de NaOH 1M, ácido sulfúrico 0.7M y hojuelas de zinc.

Para la síntesis de ftalocianinas fue necesario el uso de ftalonitrilo al 98% marca Acros Organics, etanol al 99% y Metóxido de sodio marca Fluka. Todos los reactivos se utilizaron sin una purificación previa.

2.2 Metodología

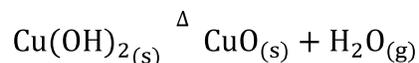
2.2.1. Preparación de las superficies de reacción

Para la superficie de cobre soportado en alúmina (Cu/Al₂O₃) se partió CuSO₄·5H₂O, el cual fue disuelto en agua desionizada y se mantuvo en agitación hasta que eliminar todas las partículas visibles sin solubilizar. Se adicionó una solución de NaOH 1M en cantidad estequiométrica a la solución de cobre, llevándose a cabo la siguiente reacción.



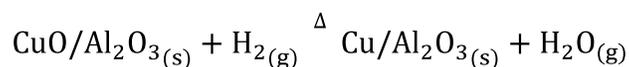
De la reacción anterior se observó la formación de Cu(OH)₂, un sólido azul celeste, el cual fue filtrado y lavado en múltiples ocasiones con agua desionizada para eliminar así el NaOH y el CuSO₄ que no reaccionaron y el NaSO₄ formado en la reacción.

El hidróxido una vez libre de impurezas se calcinó en una mufla a 350° C por 4 horas, donde se obtuvo el óxido de cobre(II) mediante la siguiente reacción.



El óxido formado fue mezclado con óxido de aluminio, Al₂O₃, con una proporción 1 parte de CuO por 4 partes de Al₂O₃. Una vez que se observó una

distribución de color uniforme del CuO sobre la alúmina se procedió a reducir el óxido mediante la reacción.



El hidrógeno se obtuvo mediante la reacción.



El flujo de hidrógeno se hizo reaccionar con la superficie de alúmina por 4 horas a 350°C. Para llevar a cabo la reacción fue necesario utilizar el sistema descrito en la Figura 4. El sistema constaba de (a) una bureta dosificadora de H₂SO₄, (b) un matraz donde se lleva a cabo la formación del H₂, (c) tubería de vidrio para conectar las diferentes partes, (d) un matraz de donde se burbujea el H₂ formado en H₂SO₄ 1M para eliminar las impurezas, (e) un tubo de cuarzo donde se lleva a cabo la reducción del metal, (f) un termopar, (g) un tubo de escape de los gases formados y (h) multímetro donde se monitoreaba la temperatura del sistema.

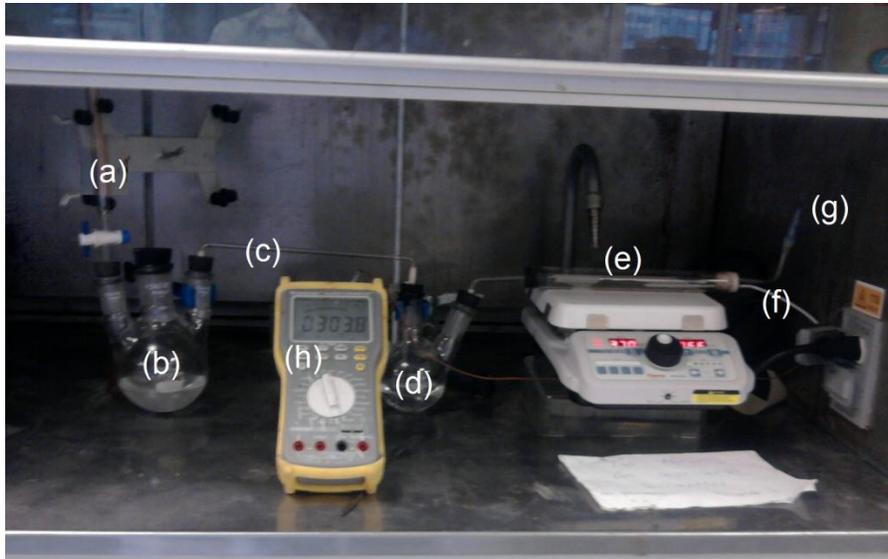


Figura 4 Sistema de reducción con hidrógeno con sus diferentes partes.

Para alcanzar altas temperaturas con el hidrógeno sin riesgo de explosión, el flujo de hidrógeno se hizo correr durante 15 minutos antes de comenzar a aumentar la temperatura, esto con el fin de desplazar el oxígeno contenido en el sistema, y posteriormente se elevó aproximadamente 20° C cada 5 a 10 minutos, aproximadamente a los 70° C se comenzó a ver la formación de vapor de agua.

Para llevar a cabo la formación de la superficie de níquel soportado en alúmina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), se llevó a cabo el mismo procedimiento anterior que el descrito para la superficie de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, salvo que el reactivo de partida fue $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.2.2. Experimentación en reactor batch

Para llevar a cabo la experimentación para la formación de CuPc y NiPc se llevó a cabo el siguiente procedimiento. En un matraz de 250 mL se agregaron 125 mL de etanol, en los cuales se disolvió 1 g de ftalonitrilo, 0.5 g de la superficie de reacción se agregaron a la solución y finalmente se añadieron 20 gotas de CH₃ONa.

El mismo procedimiento se llevó a temperatura constante a tres diferentes temperaturas, 30, 40 y 50° C, para las dos superficies de reacción, Cu/Al₂O₃ o Ni/Al₂O₃ según fuera el caso, y manteniendo la agitación constante a 150 rpm para todos los experimentos. El tiempo de reacción fue de 24 horas.

Una vez que pasaron 24 horas la solución fue decantada, teniendo cuidado de que la superficie de cobre o níquel no cayera al papel filtro. El filtrado fue lavado en múltiples ocasiones con etanol para eliminar el ftalonitrilo y el CH₃ONa que pudieran haber quedado. La eficiencia de la reacción se calculó utilizando la ecuación.

$$ef = \frac{m_{Pc\ real}}{m_{Pc\ teórica}} \times 100 \quad (1)$$

Dónde:

$m_{Pc\ real}$: es la masa de ftalocianina formada.

m_{Pc} teórica: es la masa de ftalocianina que se habría formado si todo el Cu hubiera reaccionado.

ef: es la eficiencia de la reacción.

2.2.3. Experimentación en reactor de placas paralelas

Para llevar a cabo la reacción de formación de ftalocianinas de cobre y níquel utilizando el reactor de placas paralelas se siguió el procedimiento que se describe a continuación.

Las dos paredes internas removibles del reactor fueron recubiertas con una capa lo más uniforme posible de pegamento comercial, Plastiacero Devcom. Posteriormente, se agregó una cantidad previamente pesada de superficie, Cu/Al₂O₃ o Ni/Al₂O₃, y se esparció uniformemente en toda la superficie de cada una de las placas, se cubrió y se dejó secar por 24 horas, una vez que se secó el pegamento, se removió la superficie que no quedó adherida a las paredes y por diferencia de pesos se obtuvo la cantidad que se pegó a las placas del reactor.

En base al peso de la superficie adherida a las paredes del reactor se hicieron los cálculos necesarios para obtener las cantidades de los demás reactivos para mantener las proporciones y que fueran las mismas que en el caso del reactor batch. Una vez que las placas se prepararon se montó el sistema (Figura 5).

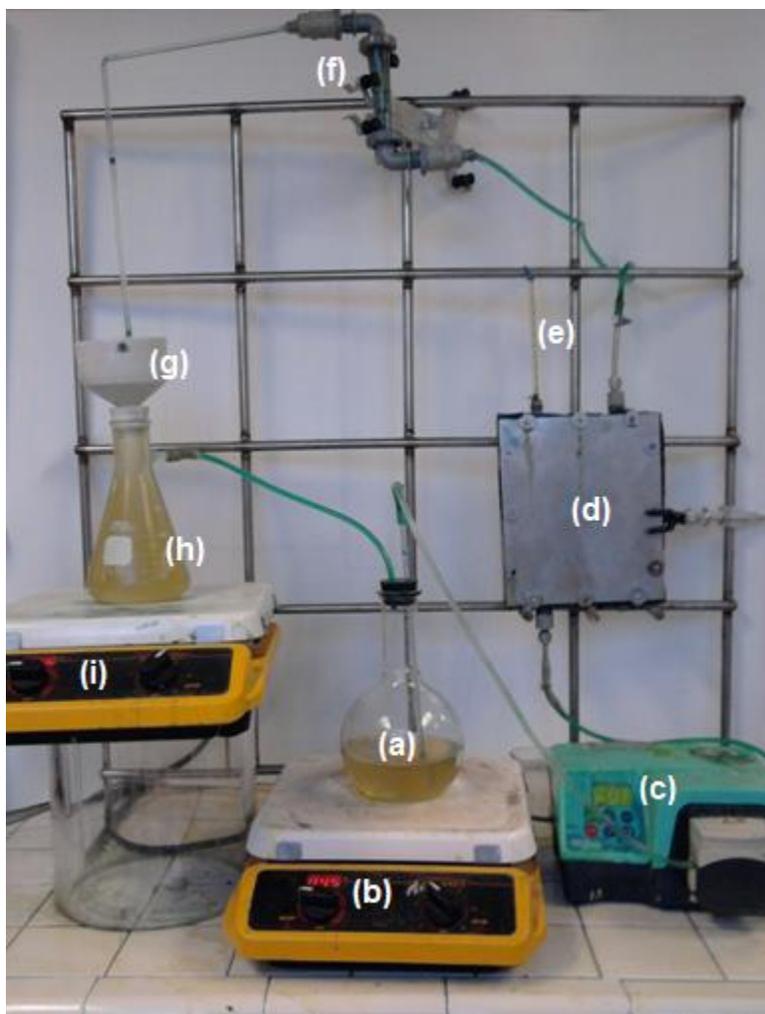


Figura 5 Sistema utilizado para la experimentación usando el reactor de placas paralelas.

En la Figura 5 se observa (a) un matraz bola de 1 litro, utilizado como tanque de almacenamiento para mantener la mezcla homogénea, (b) e (i) dos planchas de calentamiento para mantener la temperatura de la mezcla constante, (c) una bomba peristáltica para generar un flujo constante a través del sistema, (d) el fluido pasaba a través del reactor de placas paralelas, (e) se monitoreó la temperatura constantemente, así como el flujo utilizando (f) un rotámetro. El fluido fue filtrado (g) utilizando un embudo Büchner y (h) un matraz Kitasato, los cuales

con el mismo flujo del sistema producían el vacío necesario para filtrar y evitar que la formación de ftalocianinas tapara los conductos y produjera algún tipo de problema. Y finalmente la mezcla se sometió a recirculación. El flujo utilizado fue de 200 mL/min y la reacción se llevó a cabo por 24 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción la solución fue filtrada nuevamente y finalmente lavada en múltiples ocasiones con etanol, hasta que el líquido fuera incoloro, para así obtener la eficiencia de la reacción de igual forma que se hizo en la experimentación con el reactor batch. La formación de las ftalocianinas fue corroborada por IR.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de materiales.

3.1.1 Caracterización de las superficies de Cu y Ni.

Como se explicó en capítulos anteriores fue necesaria la obtención de dos superficies de reacción diferentes para llevar a cabo la síntesis de las Pcs metálicas de cobre y níquel, las cuales fueron obtenidas partiendo de la sal metálica, para finalmente caracterizarlas. Como parte de la caracterización de las superficies se realizó el estudio por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), donde se muestra la morfología de las superficies tanto de níquel como de cobre. Para las mismas superficies también fue realizada la caracterización mediante difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés).

En la Figura 6 la morfología de la superficie de Cu/Al₂O₃ muestra la formación de partículas de cobre de entre 0.114 hasta 0.200 μm, así como la formación de aglomerados de estas de hasta 1.016 μm, los cuales se forman debido a las fuertes fuerzas de cohesión causadas por su alta relación superficie/volumen y la pequeña distancia que hay entre cada una de las partículas. Es bien sabido que la formación de aglomerados afecta fuertemente muchas propiedades de las partículas, tales como la resistencia al flujo, la reactividad, etc.[38]. El análisis elemental muestra un

porcentaje de 19.44% de Cu, 29.77% de Al y 47.70% de O, estos valores están muy cercanos al de la formula molecular, mostrando que no hay un exceso de O, lo cual indica la ausencia de óxidos de cobre.

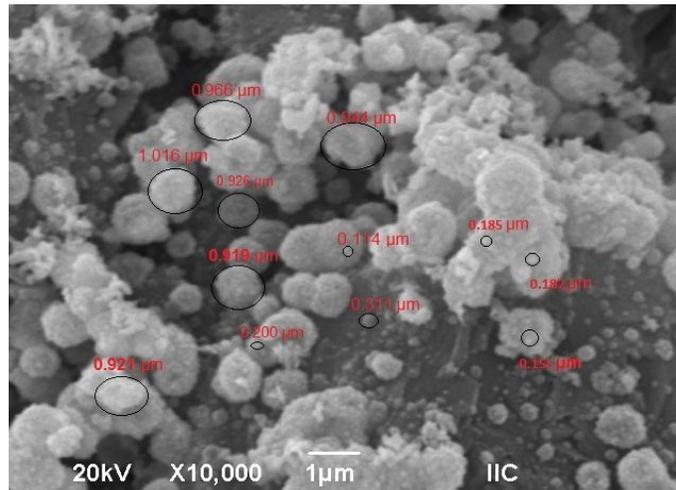


Figura 6 Partículas de cobre soportadas en alúmina con un tamaño promedio de 191 ± 60 nm.

El patrón de XRD (Figura 7) obtenido para la superficie de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ muestran los picos característicos de Cu^0 y Al_2O_3 . En otras pruebas realizadas se observó la ausencia de formación de óxidos de cobre aún pasados algunos días antes de su análisis por DRX, lo cual nos dice que la superficie de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene resistencia a la oxidación por el oxígeno ambiental.

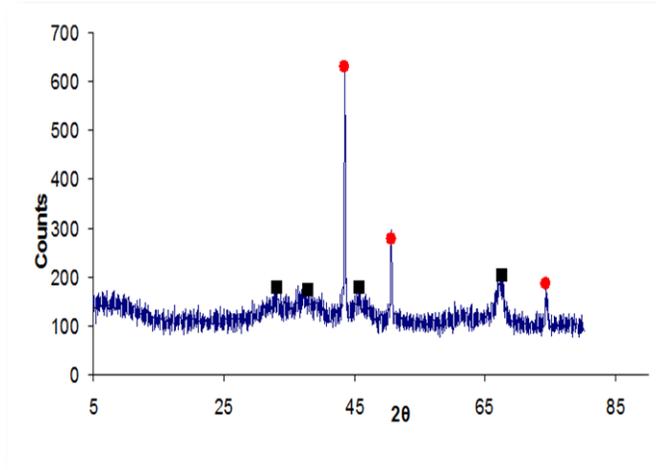


Figura 7 Patrón de DRX para la superficie de Cu/Al₂O₃. Se pueden observar las señales características de (●) Cu y (■) Al₂O₃.

En la Figura 8 se muestra la superficie de Ni/Al₂O₃, donde se puede observar la formación de partículas desde 0.119 hasta 0.144 μm, también se observar la formación de aglomerados de níquel, así como la formación de partículas más grandes de hasta 0.911 μm debidas muy posiblemente a la formación de óxidos de níquel, lo cual sería corroborado por el estudio de análisis elemental y DRX. El análisis elemental muestra un porcentaje de Ni del 21.44%, de Al del 28.48% y del O del 50% donde se muestra un exceso de oxígeno, el cual es debido a la formación de óxidos de níquel.

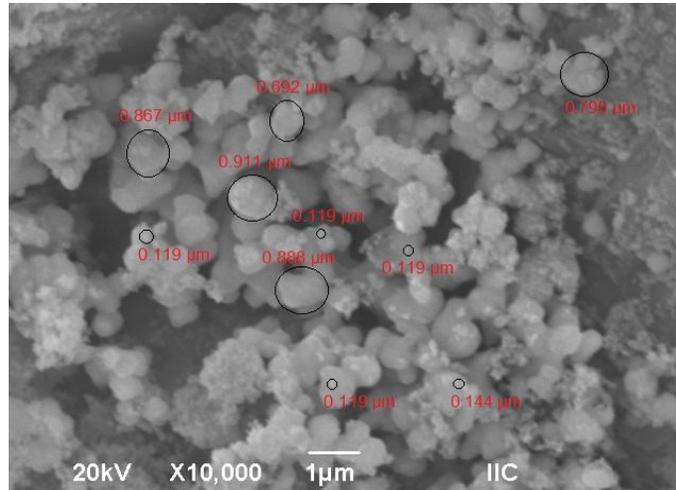


Figura 8 Micrografía de la superficie de Ni/Al₂O₃ donde se puede observar la formación de partículas de un tamaño promedio de 119±17 nm

La presencia de óxidos de níquel en la superficie de Ni/Al₂O₃ fue comprobada mediante el estudio de XRD (Figura 9). En el patrón se pueden observar los picos característicos de Ni⁰, así como de Al₂O₃, y también pueden observarse los picos del NiO. La presencia de estos óxidos pueden deberse a que el tiempo de reacción en el sistema de reducción con hidrógeno no fue suficiente o debido al bajo potencial de reducción que tiene el níquel[39], lo cual hace que éste tienda a formar óxidos.

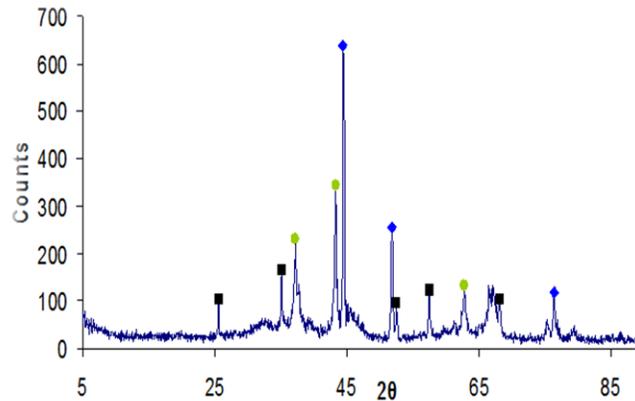


Figura 9 Patrón de DRX para la superficie de Ni/Al₂O₃. Se pueden observar los picos característicos de (♦)Ni, (■)Al₂O₃ y (●) NiO.

La porosidad de las superficies se calculó utilizando el método propuesto por *Abdullah et al.*[33] mediante la ecuación 2. Los valores de la fracción de poros obtenida para ambos catalizadores fue 0.72 para la superficie de Cu/Al₂O₃ y 0.59 para el caso de la superficie de Ni/Al₂O₃.

$$\xi = 1 - \frac{V_{sólido}}{V_{Total}} \quad (2)$$

Donde:

ξ : Porosidad de la superficie.

$V_{sólido}$: Volumen del sólido, sin tomar en cuenta los poros ni espacios huecos.

V_{Total} : Volumen total de la muestra.

El tamaño del cristalito para ambas superficies se calculó utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 3) partiendo de los patrones de XRD[41, 42].

$$D_{Scherrer} = k \cdot \lambda \cdot 57.3 / [FWHM \cos \theta] \quad (3)$$

Donde k y λ son constantes características de la superficie y sus valores son de 1 y 0.154 respectivamente para los compuestos utilizados. Los valores obtenidos para las superficies se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Diámetro del cristalito para las especies soportadas en alúmina.

Superficie	Especie	D_{Scherrer} (nm)	σ^2
Cu/Al ₂ O ₃	Cu	28.032	1.7258
Ni/Al ₂ O ₃	Ni	23.24	3.5429
	NiO	15.52	3.6997

σ^2 es la desviación estándar de la muestra.

3.1.2 Caracterización de las ftalocianinas metálicas

Para las MPcs obtenidas durante la reacción se obtuvo su caracterización mediante espectroscopia infrarroja (IR). En éstas se observan las bandas características del doble enlace aromático, así como las bandas de las aminas y enlaces carbono-nitrógeno, tanto para la CuPC (Figura 10a), como para la NiPc (Figura 10b).

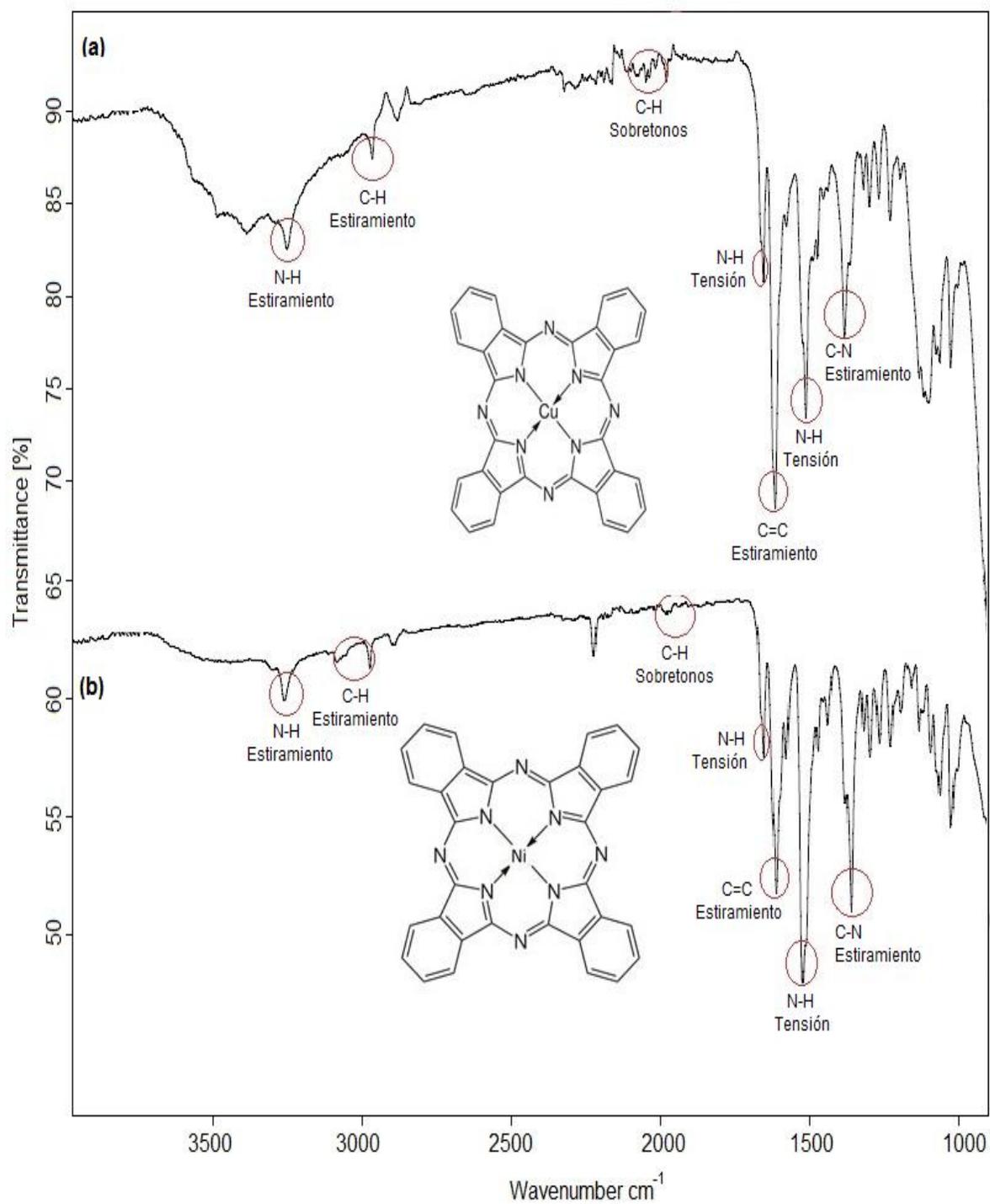


Figura 10 Espectro IR de las ftalocianinas de: (a) cobre y (b) níquel.

Se observa para la ftalocianina de níquel (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) una banda en el rango de 883-913 cm^{-1} la cual representa el enlace metal-ligando (M-N). *El-Nahass et al.* reportaron en 2005[43] que esta banda indica la gran estabilidad que existe en el enlace entre el ión metálico y los cuatro nitrógenos enlazantes, especialmente en las ftalocianinas de hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, paladio y plomo. Aunque en el caso para la ftalocianina de cobre (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) no se aprecie completamente este efecto debido a la escala tomada.

3.2. Experimentación en reactor batch

La experimentación a nivel batch se llevó a cabo utilizando las dos superficies de reacción obtenidas y a tres diferentes temperaturas. Se utilizaron las mismas concentraciones de todos los reactivos, manteniendo las mismas proporciones en todos los experimentos para que así fueran comparables, ya que en estudios cinéticos y de diseño de reactores los factores que influyen en la conversión son la concentración de los reactivos (o proporción de éstos), volumen de reactor, la temperatura y el tiempo de reacción.

La separación de las MPc fue posible debido a la diferencia de densidades entre la superficie y éstas, en la Figura 11 se muestra esto. Las MPcs fueron filtradas y lavadas con etanol en múltiples ocasiones hasta que el líquido fuera incoloro.

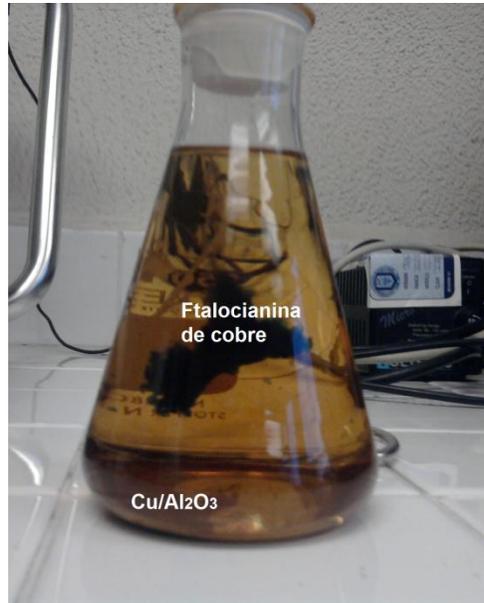


Figura 11 La ftalocianina se separa fácilmente por diferencia de densidades de la superficie de reacción.

La eficiencia de la reacción se calculó con la ecuación 1 y se muestran los resultados para ambas superficies en la Figura 12.

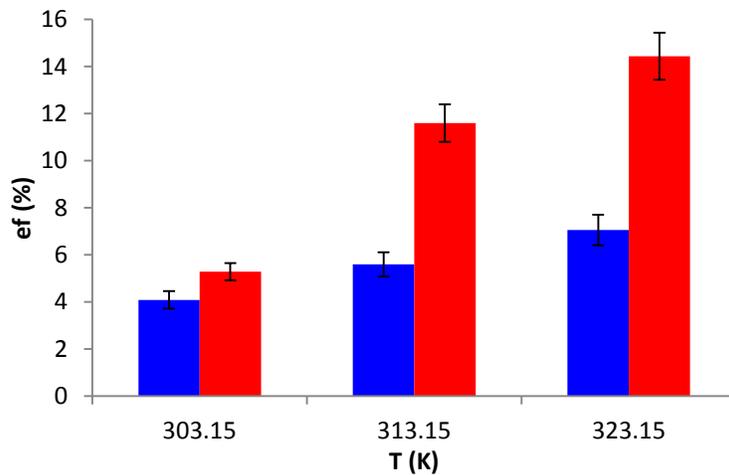


Figura 12 Gráfica comparativa de las eficiencias obtenidas para las dos superficies de reacción en un reactor batch. (■) Cu/Al₂O₃ y (■) Ni/Al₂O₃.

Como se observa, al trabajar con la superficie de níquel se obtiene una mayor eficiencia que al realizar los experimentos con la superficie de cobre, lo cual concuerda con lo reportado por *Kharisov et al.* en 2007[4]. Esto puede deberse a que la superficie de níquel presenta un tamaño de partícula promedio menor a la superficie de cobre y también es posible que el níquel tenga una mayor cantidad de defectos en su superficie lo que ayuda a que sea más activa al momento de llevar a cabo la ciclación de ftalonitrilo[4]. Esto en conjunto con la mayor facilidad de pasar de Ni^0 a Ni^{2+} [39] explican el por qué hay una mayor eficiencia al llevar a cabo la formación de NiPc en comparación con la CuPc.

3.3. Experimentación en reactor de placas paralelas

La experimentación llevada a cabo en el reactor de placas paralelas se realizó utilizando las mismas variables que en el sistema batch (tres temperaturas y dos superficies de reacción) y se mantuvo la relación de todos los reactivos igual a la experimentación batch para así poder obtener resultados comparables.

Como se observa en la Figura 13 la superficie de níquel sigue teniendo una mayor eficiencia que la superficie de cobre al llevar a cabo la formación de MPc al igual que en el reactor batch.

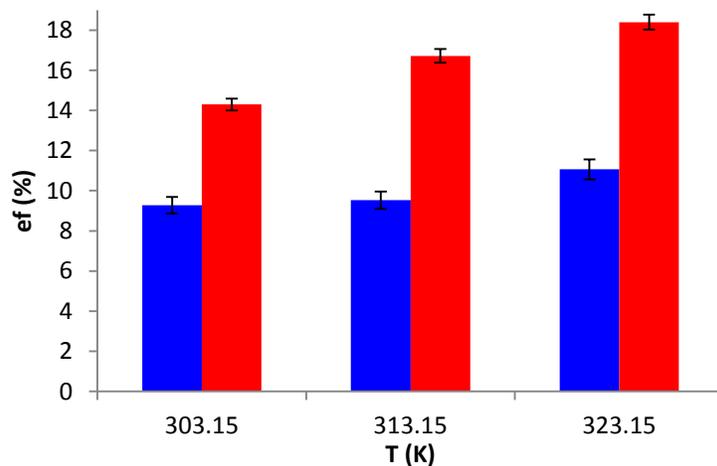


Figura 13 Gráfica comparativa de la eficiencia de la reacción para las dos superficies utilizando el reactor de placas paralelas. (■) Cu/Al₂O₃ y (■) Ni/Al₂O₃.

En la Figura 14 se muestra la eficiencia para las reacciones en ambos reactores para las dos superficies estudiadas y como se observa, la eficiencia en el reactor de placas paralelas es mayor en ambos casos, teniendo una eficiencia hasta dos veces mayor que en el reactor batch en algunos casos. Lo anterior sugiere que la geometría del reactor de placas paralelas influye en la eficiencia de la reacción de formación de MPc. Para corroborar esta afirmación fue necesaria la realización de diferentes estudios.

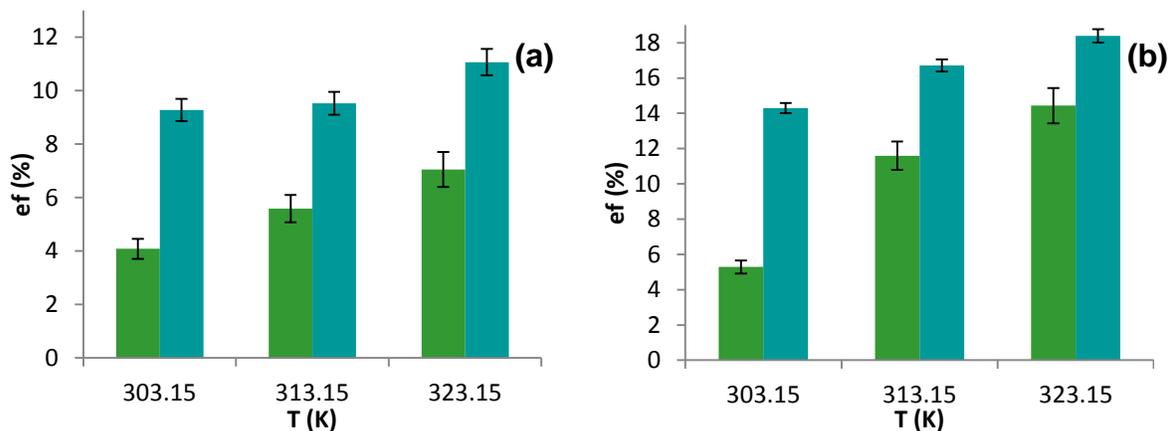


Figura 14 Graficas comparativas de los dos diferentes tipos de reactor para cada una de las superficies estudiadas, (a) Cu/Al₂O₃ y (b) Ni/Al₂O₃. (■) Reactor Batch y (■) Reactor de placas paralelas.

3.4. Estudio cinético de la reacción

Las reacciones llevadas a cabo en ambos reactores se ajustaron a un modelo cinético de segundo orden basado en el cambio en la concentración del ión metálico, Cu o Ni, dependiendo del caso. Diferentes órdenes de reacción fueron propuestos, siendo el segundo el que obtuvo el mejor ajuste en prácticamente todas las pruebas (

Tabla 2).

Tabla 2

Ajustes cinéticos para las diferentes reacciones que se llevaron a cabo.

Reactor	Superficie	Orden (n)	Ajuste (R ²)
Batch	Cu/Al ₂ O ₃	0	0.9991
		1	0.9993
		2	0.9995
	Ni/Al ₂ O ₃	0	0.9868
		1	0.9879
		2	0.9888
Placas Paralelas	Cu/Al ₂ O ₃	0	0.9123
		1	0.9107
		2	0.9092
	Ni/Al ₂ O ₃	0	0.9852
		1	0.9865
		2	0.9876

Para una cinética de segundo orden, se sabe que la rapidez de reacción depende de la concentración elevada al cuadrado multiplicada por una constante.

$$-r_A = k_{rx} C_A^2 \quad (4)$$

Donde A es el ión metálico (Cu o Ni), $-r_A$ es la rapidez de reacción de A, k_{rx} es la tasa de rapidez de reacción y C_A es la concentración de A a un tiempo dado.

Si sabemos que la r_A es igual al cambio de la concentración de A con respecto al tiempo, sustituyendo esto en (3), se tiene.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{rx}C_A^2 \quad (5)$$

Reacomodando la ecuación 5 se obtiene.

$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = k_{rx}dt \quad (6)$$

Para resolver la ecuación anterior se toman como valores límite a $t = 0$ y $C_A = C_{A0}$ y para $t = t$ y $C_A = C_A$.

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k_{rx} \int_0^t dt \quad (7)$$

Integrando y re-arreglando la ecuación anterior se obtiene.

$$\frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}C_A} = k_{rx}t \quad (8)$$

De la ecuación de Arrhenius.

$$k_{rx} = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (9)$$

Sustituyendo la (8) en (9) se obtiene.

$$\frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}C_A} = Ate^{-\frac{E}{RT}} \quad (10)$$

Reacomodando la ecuación 10 se obtiene

$$\ln \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}C_A} = \ln At - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (11)$$

La ecuación 9 tiene la forma $y = mx + b$ de una línea recta, por lo que se pueden ajustar los datos experimentales y obtener la energía de activación, así como el factor de frecuencia, mediante la pendiente con la intersección de la recta.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa el ajuste para las dos superficies utilizando el reactor batch es muy similar y por lo tanto, también lo es la energía de activación.

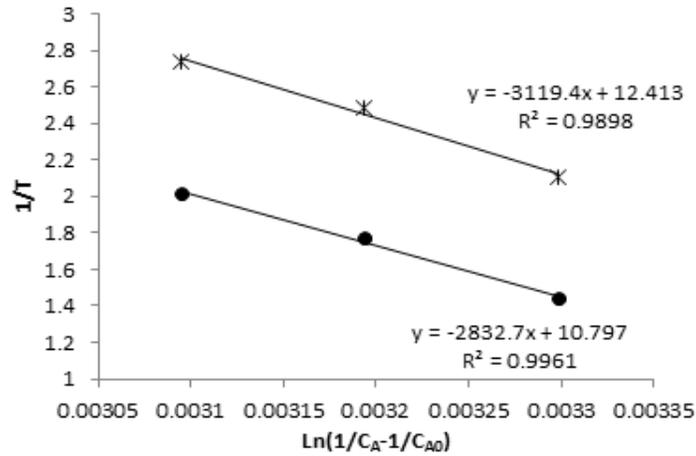


Figura 15 Ajuste de los datos obtenidos en la experimentación con el reactor batch, para las dos superficies, (●) Cu/Al₂O₃ y (✖) Ni/Al₂O₃. Donde la pendiente es E/R.

Por el otro lado, para el reactor de placas paralelas se observa un ligero cambio en la pendiente (Figura 16). Por lo tanto, será necesaria la realización de estudios complementarios, con el fin de dar una correcta conclusión acerca de la diferencia en las eficiencias de ambos sistemas.

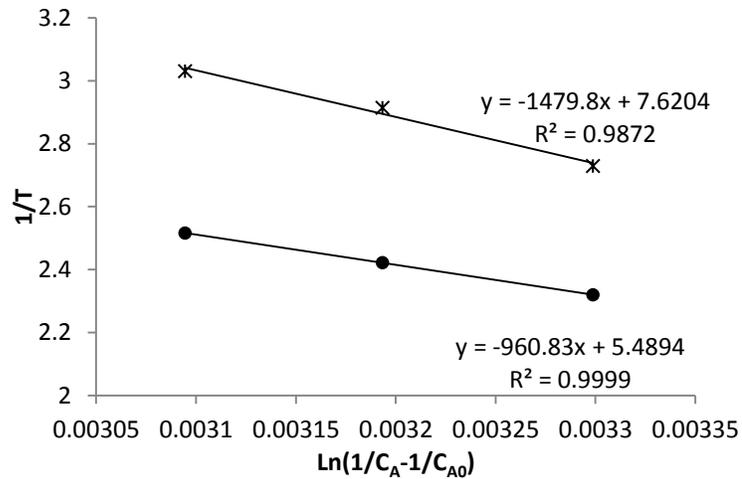


Figura 16 Ajuste de los datos obtenidos en la experimentación con el reactor de placas paralelas, para las dos superficies, (●) Cu/Al₂O₃ y (x) Ni/Al₂O₃, donde la pendiente es E/R.

En la Tabla 3 se observan los diferentes valores de energía de activación para los dos reactores estudiados con cada una de las superficies. Como se observa, en ambos casos la energía de activación disminuyó a más de la mitad al llevar a cabo la reacción de síntesis de Pcs cuando se utilizó el reactor de placas paralelas, lo cual confirma que éste influye de alguna forma a mejorar el proceso.

Tabla 3

Energía de activación para las superficies de reacción en los dos tipos de reactor.

Reactor/Superficie	Cu/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃
Batch	5628.575*	6198.248*
Placas Paralelas	1909.170*	2938.773*

*Valores de la energía de activación en cal/mol

Se calcularon las diferentes k_{rx} para las dos superficies, Cu/Al₂O₃ y Ni/Al₂O₃, en cada uno de los sistemas estudiados utilizando la ecuación 9. En la

Figura 17 se muestran los resultados para la experimentación utilizando el reactor batch, para las dos superficies de reacción.

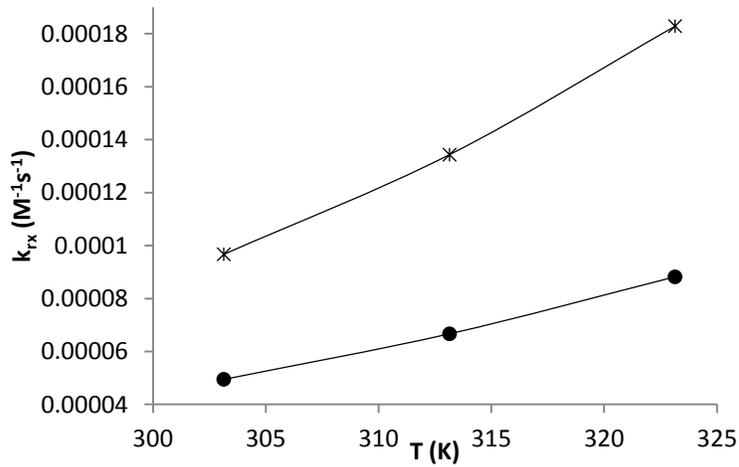


Figura 17 Gráfica comparativa de las tasas de rapidez de reacción para las superficies de (●) Cu/Al_2O_3 y (*) Ni/Al_2O_3 , utilizando el reactor batch.

Para el caso de la superficie de níquel la rapidez de reacción es mayor, lo cual era de esperarse ya que la eficiencia fue mayor para esta superficie al llevar a cabo la reacción a las mismas condiciones que para la superficie de cobre.

En la Figura 18 se compara la tasa de rapidez de reacción para los dos reactores estudiados. Al comparar la eficiencia de ambas superficies se puede observar que en ambos casos en el reactor de placas paralelas se obtiene un mayor valor de la k_{rx} , lo cual confirma el hecho de que la geometría del reactor de placas paralelas tiene cierta influencia en la eficiencia de la reacción. También se puede observar, si se extrapolan los

datos, que a mayores temperaturas de reacción el reactor batch podría llegar a tener una mayor eficiencia que el reactor de placas paralelas.

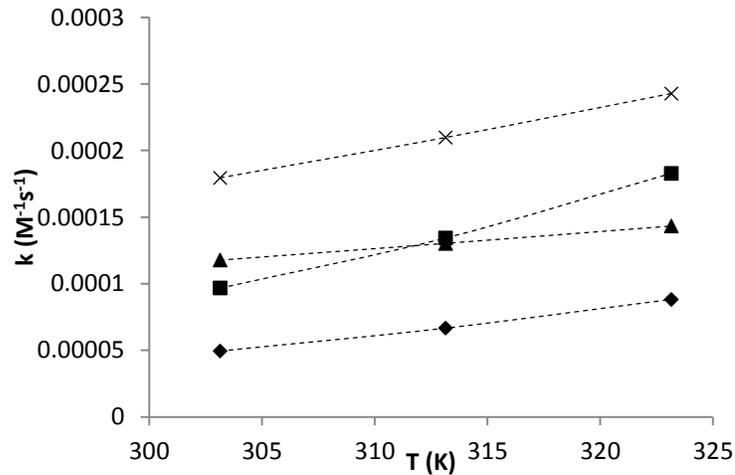


Figura 18 Gráfica comparativa de la tasa de rapidez de reacción para (\blacklozenge) Cu/Al_2O_3 y (\blacksquare) Ni/Al_2O_3 utilizando el reactor batch y (\blacktriangle) Cu/Al_2O_3 y (\times) Ni/Al_2O_3 utilizando el reactor de placas paralelas.

Fue necesaria la realización de estudios de transferencia de masa para comparar con los estudios cinéticos realizados y poder saber cuál de los dos efectos, si la cinética o la transferencia de masa, es el que tiene una mayor influencia sobre la eficiencia del sistema. Esto porque una energía de activación baja, como la obtenida anteriormente, da indicios de que los efectos de transferencia de masa podrían estar influyendo de cierta forma a la eficiencia del sistema de placas paralelas[44].

3.5. Efectos de transferencia de masa en el reactor de placas paralelas

Para tener una mejor idea acerca de lo que ocurre dentro del reactor de placas paralelas fue necesario llevar a cabo un estudio de transferencia de masa. En la Tabla 4 se muestran las dimensiones del reactor de placas paralelas.

Tabla 4

Dimensiones del reactor de placas paralelas

Largo (L)	20.0 cm
Ancho (h)	15.0 cm
Espesor (s)	1.80 cm
Área transversal (A=h·s)	27 cm ²
Diámetro equivalente (d _e)	3.21 cm

El diámetro equivalente para un ducto rectangular [7, 26, 27] se calcula con la ecuación 12.

$$d_e = \frac{2hs}{h + s} \quad (12)$$

Fue necesario el cálculo del número de Reynolds, utilizando la ecuación 13, para así saber el régimen de flujo en el que se trabajaba.

$$Re = \frac{d_e u \rho}{\mu} \quad (13)$$

De donde u es la velocidad media del flujo, ρ es la densidad del fluido y μ es la viscosidad dinámica de la mezcla. La velocidad media fue calculada de la siguiente manera, para un flujo Q de 200 mL/min.

$$u = \frac{Q}{A} \quad (14)$$

Las densidades y viscosidades (Tabla 5) utilizadas para los cálculos fueron tomadas de tablas de correlación de las propiedades del etanol[25] debido a las bajas de concentraciones de ftalónitrilo que se utilizaron.

Tabla 5

Tabla de propiedades de la mezcla de reacción[25]

T (° C)	μ (cP)	ρ (g/mL)
30	0.949	0.7898
40	0.794	0.7796
50	0.670	0.7706

Los valores del número de Reynolds calculados para las tres temperaturas y para un flujo de 200 mL/min, el cual fue el máximo flujo alcanzado con la bomba peristáltica con la que se trabajaba, fueron de 33.02, 38.96 y 45.64 a 30, 40 y 50° C respectivamente.

Los valores del número de Reynolds indican que el régimen de flujo en el que se trabajó es laminar, lo que implica que está ocurriendo un fenómeno de transferencia de masa dentro del sistema de placas paralelas debido al perfil de concentraciones que se forma con este tipo de régimen.

También es posible que el trabajar en flujo laminar afecte al sistema, ya que se genera un perfil parabólico de concentraciones, donde en el centro del reactor se encuentra la mayor concentración de los reactivos, mientras que en las paredes (donde está dispuesta la superficie de reacción) se encuentra una concentración mínima de reactivos.

Para entender más ampliamente el efecto de transferencia de masa en el reactor de placas paralelas y poder hacer uso de diferentes modelos[31] fue necesario el cálculo del coeficiente de difusividad efectiva, D_{eff} . La D_{eff} se relaciona con la porosidad del sólido, ϵ , y la tortuosidad del mismo, τ [28]. La D_{eff} se calcula de la siguiente manera.

$$D_{eff} = \frac{\epsilon}{\tau} D_p \quad (15)$$

Donde D_p es la difusividad dentro de los poros, y la cuál puede ser determinada mediante la correlación de Bosanquet.

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_B} \quad (16)$$

Donde D_B es la difusividad del "Bulk" y D_K es la difusividad de Knudsen, la cual depende de la temperatura, T , del peso molar de la especie que difunde, M_d , y del diámetro del poro, d_p .

$$D_K = 48.5d_p \frac{\overline{T}}{M_d} \quad (17)$$

Existen diferentes relaciones para poder calcular D_B , en este caso se utilizaron la misma que se usaron en 2004 *Zhang et al.* [28] para una mezcla binaria.

$$D_B = \frac{1.013 \times 10^{-2} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0.5}}{P \left(v_{iA}^{1/3} + v_{iB}^{1/3} \right)^2} \quad (18)$$

La D_{eff} fue necesaria para poder así calcular el módulo de Thiele (ϕ^2), el cual está definido como la relación que existe entre el tiempo que toma la difusión interna y el tiempo de reacción [29, 30]. El módulo de Thiele se calcula

relacionando la concentración en la interfase del fluido, C_s , con la rapidez de reacción, $R(C_s)$, la longitud del canal (en este caso, la longitud del reactor, L) y la difusividad efectiva como se muestra en la ecuación 19.

$$\varphi^2 = \frac{R C_s L^2}{C_s D_{eff}} \quad (19)$$

Para un canal con sección transversal rectangular y con recubrimiento en las paredes con reacción química (Figura 19), como en el reactor de placas paralelas, el número de Sherwood interno (Sh_i) está relacionado con el número de Thiele mediante la siguiente ecuación 20 [29].

$$Sh_i = Sh_{i\infty} + \frac{\Lambda \varphi^2}{1 + \Lambda \varphi} \quad (20)$$

Donde Λ es 0.93 para una reacción irreversible de segundo orden y $Sh_{i\infty}$ es igual a 3 para la geometría del reactor de placas paralelas [29]. Con los valores obtenidos se calculó el coeficiente de transferencia interno, k_{mi} mediante la ecuación 21.

$$k_{mi} = \frac{Sh_i D_{eff}}{R_{\Omega 2}} \quad (21)$$

Donde $R_{\Omega 2}$ es la longitud transversal efectiva para la difusión del fluido y puede ser calculada para la geometría del reactor como, $b - a$ (Figura 19).

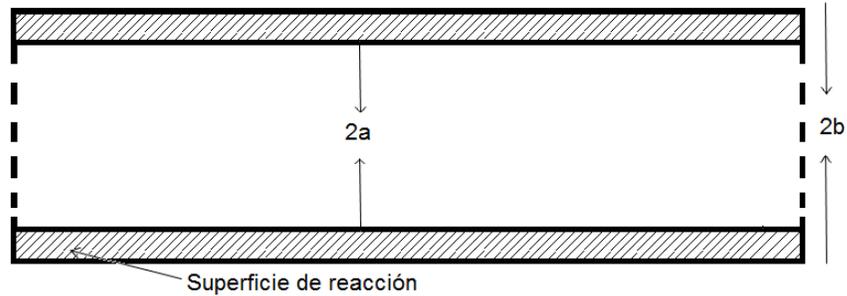


Figura 19 Geometría del reactor de placas paralelas.

Para el caso del cálculo del número de Sherwood externo, Sh_e , se utilizó la correlación propuesta por Balakotaiah *et al.* para cualquier geometría del canal[32].

$$Sh_e = Sh_{e\infty} + \frac{1.4 \bar{P}}{Sc^{1/6}} \quad (22)$$

Donde Sc es el número de Schmidt, el cual es una relación entre la viscosidad cinemática y la difusividad D_f del fluido, $Sh_{e\infty}$ es igual a 2.977 y donde el valor de P , para la geometría del reactor, viene dado por la ecuación.

$$P = \frac{R_{\Omega 1}^2 u}{LD_f} \quad (23)$$

Donde $R_{\Omega 1}$ es la longitud transversal efectiva para la difusión del fluido y es igual a “a”, D_f es la difusividad en fluido y puede ser calculado mediante la ecuación de Wilke[34], donde M_S es el peso molecular del solvente, γ es una constante característica del solvente con un valor de 1.5 para el caso de etanol y V_A es el volumen molar del soluto.

$$D_f = 7.4 \times 10^{-8} \frac{\gamma M_S^{0.5} T}{\mu V_A} \quad (24)$$

El coeficiente transferencia de masa externo, k_{me} , es calculado utilizando el Sh_e mediante la relación reportada por *Saurabh et al.* en 2009[29].

$$k_{me} = \frac{Sh_e D_f}{4R_{\Omega 1}} \quad (25)$$

Finalmente se tiene que el coeficiente de transferencia global, k_m , está relacionado con el inverso de los coeficientes de transferencia de masa interno y externo como mostraron *Saurabh et al.* en el mismo artículo. Los resultados del k_m para las dos superficies se muestran en la Figura 20.

$$\frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_{mi}} + \frac{1}{k_{me}} \quad (26)$$

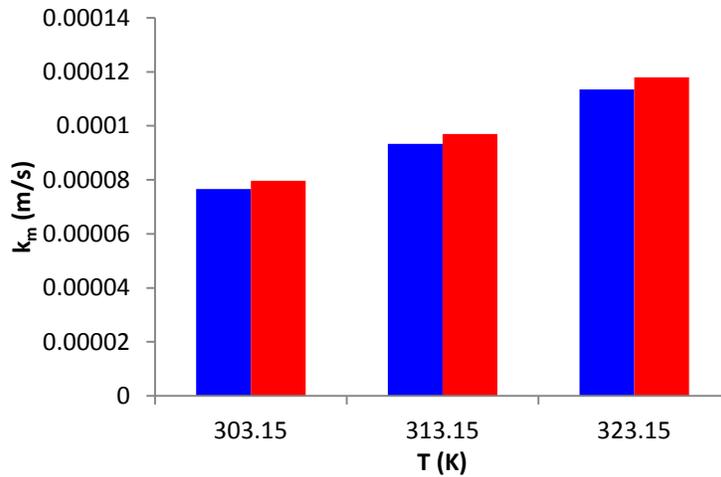


Figura 20 Coeficiente de transferencia de masa a diferentes temperaturas para las superficies estudiadas. (■) Cu/Al₂O₃ y (■) Ni/Al₂O₃.

Como se puede observar, la variación del coeficiente de transferencia de masa es poca para las dos superficies de reacción, por lo que se podría decir que el trabajar con diferentes superficies no tiene una influencia significativa sobre la transferencia de masa.

Si se compara el coeficiente de transferencia de masa global con la tasa de rapidez de reacción para el reactor de placas paralelas (Figura 21) se observa que el valor de k_m es mucho menor a k_{rx} lo cual demuestra que la transferencia de masa está limitando el proceso.

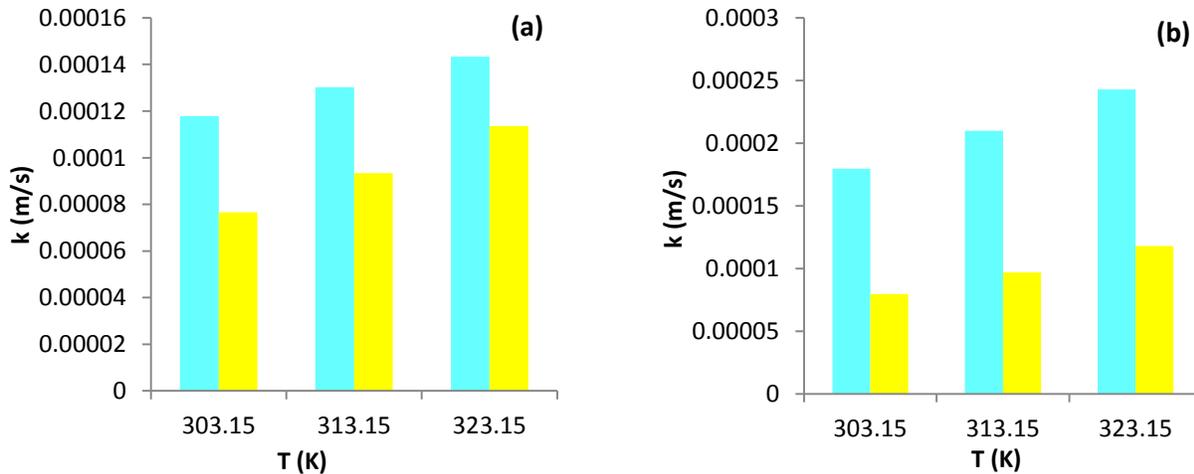


Figura 21 Gráfica comparativa entre el (■) k_{rx} y (■) k_m para las dos superficies de reacción, (a) Cu/Al₂O₃ y (b) Ni/Al₂O₃.

Observando los valores del módulo de Thiele, los cuales rondan alrededor de 1.41 a 1.74×10^{-5} y tomando en cuenta lo reportado por *Saurabh et al.*[29], cuando el valor de $\phi^2 \ll 1$, entonces el valor de Sh_i , y por lo tanto el valor de k_{mi} es independiente de la superficie, así como de la cinética y sólo depende de la geometría del canal.

Por el otro lado, al observar los valores del coeficiente de masa externo Figura 22, se puede ver que son muy pequeños comparados con los valores de k_{mi} lo que se traduce en una baja eficiencia en el transporte de la materia del fluido hacia el catalizador, ésto debido al bajo flujo utilizado, lo cual influye directamente en la eficiencia de la reacción.

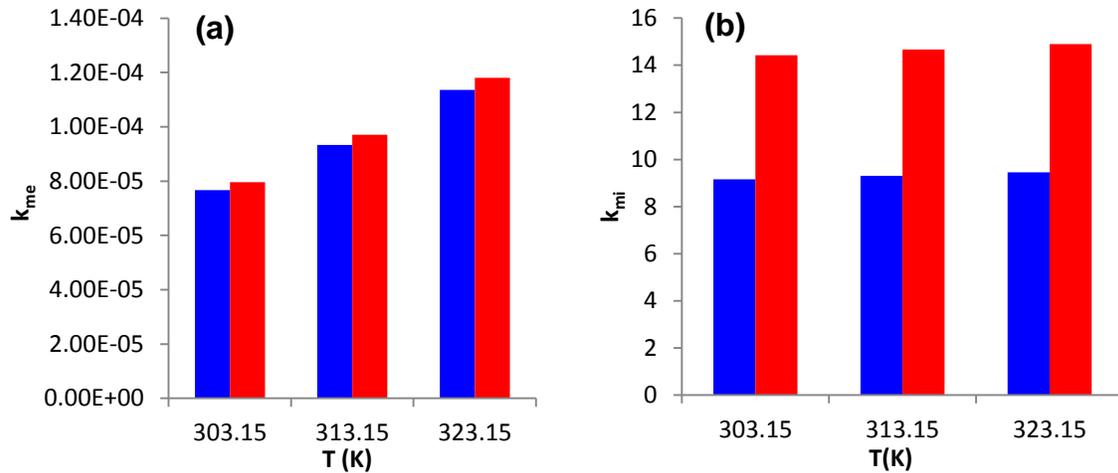


Figura 22 Comparación del coeficiente de transferencia de masa (a) externo e (b) interno. Para las superficies de (■) Cu/Al₂O₃ y (■) Ni/Al₂O₃

En resumen, el sistema de placas paralelas sí se ve afectado por la geometría del reactor, y aunque presente una buena eficiencia comparado con el reactor batch, éste se ve limitado por la transferencia de masa externa debido a la baja rapidez de flujo utilizada en nuestros experimentos. Un incremento en esta rapidez, así como el uso de deflectores y promotores de turbulencia, debería aumentar la eficiencia del proceso. Es evidente que sería necesario realizar pruebas adicionales para comprobar esto, lo cual se encuentra fuera del alcance del estudio realizado.

4. CONCLUSIONES

En todos los experimentos realizados la superficie de níquel soportada en alúmina mostró una mayor eficiencia que la superficie de cobre soportado en alúmina. Esto debido principalmente a la mayor facilidad del níquel de pasar de Ni^0 a Ni^{2+} , otro factor que influye para esto es el hecho de que las partículas de níquel tienen un diámetro menor que las partículas de cobre, lo que ofrece una mayor área de contacto.

El reactor de placas paralelas presenta una mayor eficiencia con respecto a un reactor batch, bajo las mismas condiciones de temperatura y concentración, en algunos casos de más del doble, lo cual se atribuye a la geometría del reactor, lo cual se comprobó mediante el estudio cinético y de transferencia de masa en el reactor.

Aunque el reactor de placas paralelas es más eficiente que el reactor batch, este se ve afectado por la transferencia de masa externa debido a la baja velocidad de flujo que se utilizó.

El valor del módulo de Thiele indica que la eficiencia de la transferencia de masa interna no se ve afectada por ninguna de las variables del sistema, solo por la geometría del canal. Por lo que, a diferencia del coeficiente de masa externo, el bajo flujo no influye directamente la eficiencia del reactor. Sin embargo, algo que sí influye

directamente es la baja concentración que se presenta en la interfase de la superficie debida al régimen de flujo del proceso.

Comparado con estudios anteriores, las eficiencias alcanzadas para la reacción de síntesis de ftalocianinas es muy baja, debido a la baja concentración que se utilizó en la presente investigación. Ya que para el reactor de placas paralelas, el volumen de solvente necesario era muy alto por lo que fue necesario aumentar la cantidad de solvente. A su vez la cantidad de superficie que se adhería a las placas dependía de la uniformidad de la capa de pegamento, lo cual no era controlable. En base a estos dos factores la concentración de todos los reactivos fue ajustada con el fin de poder comparar ambos sistemas, sin la necesidad de aumentar significativamente el volumen de solvente en el reactor batch.

5. REFERENCIAS

- [1] *Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas: Obtención y propiedades*; Luis Ángel Garza Rodríguez, Boris I. Kharisov; p. 43-51; Ingenierías; 2008.
- [2] *Técnicas para la preparación de ftalocianinas*; Boris I. Kharisov, Luis Ángel Garza Rodríguez, Leonor María Blanco; p. 71-84; Ingenierías; 2004.
- [3] *Las ftalocianinas y la industria de pigmentos*; Boris I. Kharisov; p. 3-5; Ingenierías; 2003.
- [4] *Use of elemental cooper and nickel, supported in alumina, for preparation of non-substituted metal phthalocyaninates at low temperature*; B. I. Kharisov, J. Rivera de la Rosa, O. V. Kharissova, J. L. Almaraz Garza, J. R. Almaguer Rodríguez, L. I. Puente, U. Ortiz Méndez, A. K. Ibarra Arvizu; p. 355-364; Journal of Coordination Chemistry, vol. 60; 2007.
- [5] *Low-temperature synthesis of phthalocyanine and its metal complexes*; B. I. Kharisov, U. Ortiz Méndez, J. Rivera de la Rosa; p. 617-631; Russian Journal of Coordination Chemistry, vol. 32; 2006.
- [6] *Natural zeolites used as surface reaction for phtalocyanine synthesis*; J. Rivera de la Rosa, B. I. Kharisov, A. M. Medina, U. Ortiz Méndez and K. Ibarra Arvizu; p. 314-317; Materials and Manufacturing Processes; 2007.
- [7] *Tratamiento de Aguas Residuales de desecho industrial en un reactor electroquímico de placas paralelas*; Rusbel Isaac Hernández Gonzáles; p. 19; Tesis de Maestría; 2008.

[8] *Nylon 6/Organoclay Nanocomposites by Extrusion*; Teresa Varela Gonzáles, Carlos Guerrero Salazar, Javier Rivera de la Rosa, Virgilio Gonzáles Gonzáles; p.2923-2933; Journal of Applied Polymer Science; 2008.

[9] *Cobalt Phthalocyanine Crystal Synthesized at Low Temperature*; Toshio Enokida and Ryo Hirohashi; p.918-921; Chem. Mater. Vol. 3; 1991.

[11] *Phthalocyanine Lubricating Greases*; Vincent G. Fitzsimmons, Robert L. Merker and Curtis R. Singleterry; p. 557-562; Industrial and Engineer Chemistry Vol. 44; 1952.

[12] *Phthalocyanines as High-Temperature lubricants*; H. H. Krause, S. L. Cosgrove, and C. M. Allen; p. 112-118; Journal of Chemical and Engineering Data Vol. 6; 1961.

[13] *The Thermal Stability of Copper Phthalocyanine*; Emil A. Lawton; p. 384; Notes Vol. 62; 1957.

[14] *Ultrafast Optical Dynamics of Metal-Free and Cobalt Phthalocyanine Thin Films*; A. Gadalla, O. Cre'gut, M. Gallart, B. Ho"nerlage, J.-B. Beaufrand, M. Bowen, S. Boukari, E. Beaufepaire and P. Gilliot; p. 4086-4092; J. Phys. Chem. Vol. 114; 2010.

[15] *Asymmetric Phthalocyanine Synthesis by ROMP-Capture-Release*; Xiaochun Chen, Thaddeus R. Salmon, III, and Dominic V. McGrath; p. 2061-2064; Organic Letters Vol. 11; 2009.

[16] *On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths*; Saurabh Y. Joshi, Michael P. Harold, Vemuri Balakotaiah; p. 4976 – 4991; Chemical Engineering Science Vol. 64; 2009

- [17] *Rectangular Nanotubes of Copper Phthalocyanine: Application to a Single Nanotube Transistor*; Jin S. Jung, Jin W. Lee, Kihyun Kim, Mi Y. Cho, Seong G. Jo, and Jinsoo Joo; Chem. Mater.; 2010.
- [18] *Highly Photoconductive Copper Phthalocyanine-coated Titania Nanoarrays via Secondary Deposition*; Mi Ouyang, Ru Bai, Lin Chen, Ligong Yang, Mang Wang, and Hongzheng; p. 11250-11256; Chen, J. Phys. Chem.; 2008.
- [19] *Facile Method for Fabrication of Nanostructured CuPC Thin Films To Enhance Photocurrent Generation*; Hongxia Xi, Zhongming Wei, Zhiming Duan, Wei Xu, and Daoben Zhu; p. 19934-19938; J. Phys. Chem.; 2008.
- [20] *Comparative Gas Sensing in Cobalt, Nickel, Copper, Zinc, and Metal-Free Phthalocyanine Chemiresistors*; Forest I. Bohrer, Corneliu N. Colesniuc, Jeongwon Park, Manuel E. Ruidiaz, Ivan K. Schuller, Andrew C. Kummel, and William C. Trogler; p. 478-48; J. Am. Chem. Soc.; 2009.
- [21] *Effect of iodine incorporation on the electrical conductivity of films of nickel phthalocyanine*; W. A. Orrt and S. C. Dahlberg; p. 2875-2877; J. Am. Chem. Soc; 1979.
- [22] *Ultralong Copper Phthalocyanine Nanowires with New Crystal Structure and Broad Optical Absorption*; Hai Wang, Soumaya Mauthoor, Salahud Din, Jules A. Gardener, Rio Chang, Marc Warner, Gabriel Aeppli, David W. McComb, Mary P. Ryan, Wei Wu, Andrew J. Fisher, Marshall Stoneham and Sandrine Heutz; p. 3921-3926; J. Am. Chem. Soc.; 2010.
- [23] *Industrial Applications of Phthalocyanines*; Peter Gregory; p. 432-437; J. Porphyrins and Phthalocyanines; 2000.

- [24] Phthalocyanine formation using metals in primary alcohols at room temperature; Clifford C. Leznoff, Anna M. D'ascanio and S. Zeki Yildiz; p. 103-111; J. Porphyrins and Phthalocyanines; 2000.
- [25] *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*; Warren L. McCabe, 4ª edición, p. 49, McGraw Hill, España, 1998.
- [26] *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, H. Scott Fogler, 3ª edición, p. 748, Prentice Hall, Edo. México, México, 2001.
- [27] *Heat transfer coefficient and friction factor correlations for the transitional flow regime in rib-roughened rectangular ducts*; R. Karwaa, S.C. Solankib, J. S. Sainib; p. 1597-1615; International Journal of Heat and Mass Transfer; 1999.
- [28] *A New Technique to Measure the Effective Diffusivity in a Catalytic Monolith Washcoat*, F. Zhang, R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski; p. 481-489; Chemical Engineering Research and Design; 2004.
- [29] *On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths*; Saurabh Y. Joshi, Michael P. Harold, Vemuri Balakotaiah; p. 4976-4991; Chemical Engineering Science, Vol. 64; 2009
- [30] *A Normalization for the Thiele Modulus*; Communication; I & EC Fundamentals; 1965.
- [31] *Measurement of effective diffusivity in catalyst-coated monoliths*; S.T. Kolaczkowski; p. 85-95; Catalysis Today, vol. 83; 2003.
- [32] *Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths*; Saurabh Y. Joshi, Michael P. Harold, Vemuri Balakotaiah; p. 1729-1747; Chemical Engineering Science, Vol. 65; 2010.

- [33] *A Simple Method for Determining Surface Porosity Based on SEM Images Using OriginPro Software*; Mikrajuddin Abdullah and Khairurrijal; p. 37-40; Indonesian Journal of Physics, Vol. 20; 2009.
- [34] *Fenómenos de Transporte*; R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot; p. 16-22; Repla; España; 1992.
- [35] Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters; T. R. Ralph, M. L. Hitchman, J. P. Millington and F. C. Walsh; p. 591-603; *Electrochimica Acta*, Vol. 41; 1996.
- [36] Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors; A. A. Wragg and A. A. Leontaritis; p. 1-10; *Chemical Engineering Journal*, Vol. 66; 1997.
- [37] Parallel-plate solar photocatalytic reactor for air purification: Semi-empirical correlation, modeling, and optimization; Michael K. H. Leung, S. M. Tang, Ringo C. W. Lam, Dennis Y. C. Leung, W. C. Yam, S. P. Ng, Lilian L. P. Vrijmoed; p. 949-955; *Solar Energy*, Vol. 80; 2006.
- [38] Fluidization and agglomerate structure of SiO₂ nanoparticles; Wang yao, Gu Guangsheng, Wei Fei, Wu Jun; p. 152-159; *Powder Technology*, Vol. 124; 2002.
- [39] *Química, La ciencia central*; Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Bruce E. Bursten, Julia R. Burdge; p. 131; Pearson Education; México; 2004.
- [40] *Industrial dyes, Chemistry, Properties, Applications*; K. Hunger; p. 70-74; Wiley-VCH; Germany; 2003.
- [41] The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination; A. L. Patterson; p. 978.982; *Physical review*, Vol. 56; United States; 1939.

[42] Atomic Structure Analysis of Nanocrystalline Boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$; Stefan Brühne, Saskia Gottlieb, Wolf Assmus, Edith Alig, and Martin U. Schmidt; p. 489-493; *Crystal Growth & Design*, Vol. 8; Germany; 2008.

[43] Fourier-transform infrared and UV–vis spectroscopies of nickel phthalocyanine thin films; M.M. El-Nahass, K.F. Abd-El-Rahman, A.A.A. Darwish; p. 185–189; *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 92; Egypt; 2005.

[44] Operaciones de transferencia de masa; Robert E. Treybal; McGraw Hill, Segunda edición; México.