

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Estudio cinético de la obtención de benzonitrilo a partir de alcohol bencílico

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María del Carmen Palancar Montero

DIRECTOR:

Luis Gutiérrez Jodra

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

TJ
66.0
PAL



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326701209

ESTUDIO CINETICO DE LA OBTENCION
DE BENZONITRILO
A PARTIR DE ALCOHOL BENCILICO

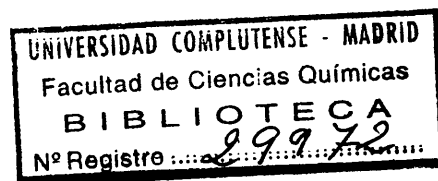
MEMORIA

que para optar al grado de Doctor

en Ciencias Químicas

presenta

MARIA DEL CARMEN PALANCAR MONTERO



616S16643
137908560

Madrid, Marzo de 1978

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios de la Cátedra de Fisicoquímica de los Procesos Industriales, bajo la dirección del titular de la misma, Profesor Dr. D. Luis Gutiérrez Jodra, a quien agradezco profundamente la constante dedicación e interés mostrados durante la realización de esta Tesis.

Así mismo deseo hacer constar mi agradecimiento al Dr. D. Arturo Romero Salvador por su constante ayuda e interés.

También deseo agradecer al Dr. D. José Manuel Aragón Romero y a los compañeros de la Cátedra la ayuda y colaboración prestadas en todo momento.

INDICE

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION.	1
1.1. Cianación de alcoholes.	2
1.2. Oxido de cinc como catalizador.	8
1.3. Estudio termodinámico de la reacción. . .	10
1.4. Objetivos y plan de trabajo.	19
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	23
2.1. Descripción de la instalación montada para la reacción de cianación del alcohol bencí lico.	23
2.1.1. Sistema de alimentación.	23
2.1.2. Reactor.	26
2.1.3. Sistema de condensación y recogida de muestras.	29
2.1.4. Sistema calefactor.	30
2.2. Materiales empleados.	31
2.2.1. Reactivos y productos.	32
2.2.2. Propiedades del catalizador. . .	33
2.3. Descripción de un experimento.	35
2.4. Métodos de análisis.	37
3. ESTUDIO DEL CATALIZADOR.	42
3.1. Etapas de difusión.	44

3.1.1.	Difusión externa.	45
3.1.2.	Difusión interna.	47
3.2.	Influencia de las condiciones de calcina-- ción en la actividad catalítica y en el de sarrollo superficial del óxido de cinc. .	51
3.2.1.	Influencia de la temperatura de cal cinación.	52
3.2.2.	Influencia del tiempo de calcina-- ción del catalizador.	61
3.2.3.	Desactivación espontánea del cata lizador.	66
3.3.	Catalizador óptimo.	71
4.	ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION.	75
4.1.	Etapas físicas de difusión.	76
4.1.1.	Efecto de la velocidad lineal de los gases.	76
4.1.2.	Efecto del tamaño de partícula. .	78
4.2.	Estudio de la reacción en reactor diferen cial.	82
4.2.1.	Estudio cinético de las reacciones parciales del proceso.	84
4.2.1.1.	Reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico.	88
4.2.1.2.	Reacción de amonólisis del benzal dehido.	92

4.2.1.3.	Reacción de formación de la bencilamina.	96
4.2.1.4.	Reacción de deshidrogenación de la bencilamina.	96
4.2.1.5.	Reacción formación de la base de Schiff.	97
4.2.1.6.	Reacción de hidrogenación de la bencilamina.	98
4.2.2.	Estudio del proceso global en reactor diferencial.	99
4.2.2.1.	Resultados experimentales.	100
4.2.2.2.	Tratamiento de los resultados experimentales.	102
4.2.2.2.1.	Estudio del mecanismo 3.	104
4.2.2.2.2.	Comprobación de otros mecanismos.	118
4.2.3.	Esquema cinético del proceso.	124
4.3.	Estudio de la reacción en reactor integral.. . . .	127
4.3.1.	Resultados experimentales.	129
4.3.1.1.	Influencia de las variables temperatura y tiempo espacial en la conversión de alcohol bencílico.	129
4.3.1.2.	Influencia de las variables temperatura y tiempo espacial en la distribución de productos.	131
4.3.2.	Tratamiento de los resultados experimentales.	133

4.3.2.1.	Cálculo de las velocidades de reacción.	137
4.3.2.2.	Cálculo de las presiones parciales.	141
4.3.2.3.	Cálculo de las constantes cinéticas.	143
4.3.2.3.1.	Velocidad de formación de benzo nitrilo.	143
4.3.2.3.2.	Velocidad de formación de la bencilamina.	145
4.3.2.3.3.	Velocidad de reacción del alcohol bencílico.	147
4.3.2.3.4.	Velocidad de formación del benzaldehído.	149
4.3.2.4.	Determinación de las energías de activación.	155
4.3.2.5.	Comprobación de los mecanismos 2 y 4.	159
5.	HIPOTESIS MECANISTICA DE LA REACCION.	160
5.1.	Reacción de formación del benzaldehído.	161
5.2.	Reacción de formación de la bencilamina.	163
5.3.	Reacción de formación de la base de Schiff.	166
5.4.	Reacción de formación del benzonitrilo.	166
5.5.	Consideraciones finales.	168

Página

6.	RESUMEN Y CONCLUSIONES.	169
6.1.	Resumen.	169
6.2.	Conclusiones.	175
7.	NOMENCLATURA.	178
8.	BIBLIOGRAFIA.	184

1.- INTRODUCCION.

El campo de aplicación de los nitrilos se extiende a la síntesis orgánica y a su utilización en la industria como lubricantes a "presiones extremas", plastificantes para elastómeros sintéticos y materiales plásticos.

La gran importancia que han adquirido los nitrilos ha hecho, que durante los últimos años, su síntesis sea objeto de gran número de estudios, encaminados, en su mayoría, a establecer unos catalizadores y unas condiciones de operación óptimas para conseguir el máximo rendimiento en nitrilo, existiendo gran escasez de estudios sobre la cinética y el mecanismo de estas reacciones.

En la síntesis de nitrilos se han empleado, como sustancias de partida, gran variedad de compuestos. Así, en los primeros estudios realizados sobre el tema se partió de compuestos nitrogenados, tales como amidas (1-2), aminas (3-7) nitroesteres y nitroderivados (8). Más tarde se empezaron a utilizar aldehidos (5) y ácidos (9-18). Actualmente, la opinión más generalizada es utilizar como productos de partida hidrocarburos (19-35) y alcoholes (36-55).

Como catalizadores, se han empleado metales, tales como níquel, hierro, cobre y plata, óxidos de torio y molibde-

no y sustancias capaces de adsorber agua como cloruro de cinc, óxido de cinc, alúmina o ácido fosfórico.

El presente trabajo se ha orientado al estudio de la reacción de cianación del alcohol bencílico, utilizando como catalizador óxido de cinc; con él se pretende aportar datos cuantitativos a la síntesis de nitrilos a partir de alcoholes y amoniaco, estudiando la cinética y el mecanismo de esta reacción.

1.1.- CIANACION DE ALCOHOLES.

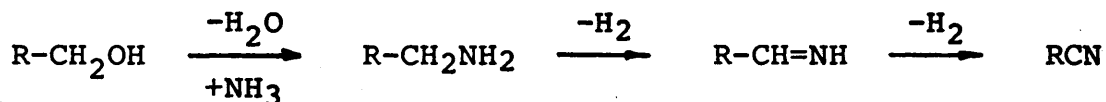
En la síntesis catalítica de nitrilos por cianación de alcoholes se ha partido de todo tipo de alcoholes y como catalizadores se han empleado gran variedad de sustancias. En los primeros estudios realizados se emplearon como catalizadores plata y cobre reducidos, soportados sobre alúmina (37).

Posteriormente, se utilizaron otros tipos de catalizadores tales como sulfuro de cinc soportado en piedra pómez (36), mezclas de sales de cinc (38 y 40), hierro y/u óxidos de hierro soportados o no (39, 51 y 52), mezclas de óxido de molibdeno y alúmina (38 y 43), de níquel, cobre e hierro (54) y cromo y cobre depositados sobre alúmina activada,

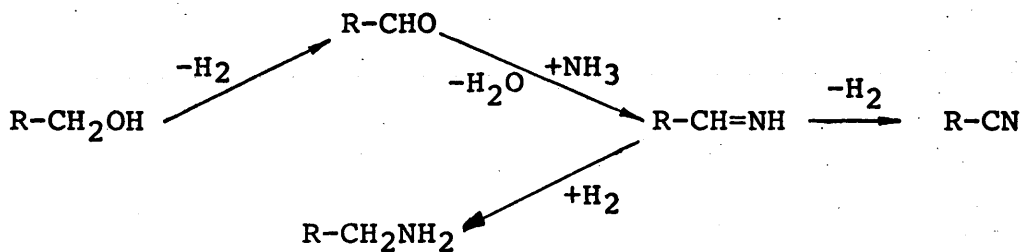
adicionando como promotores pequeñas cantidades de calcio, litio, berilio ó estroncio (42).

Tambien se han empleado con gran frecuencia catalizadores constituidos por níquel soportado sobre alúmina, en distintos porcentajes (3-30%) (43 - 48 y 50), y óxido de cinc (53, 45 y 107) ó mezclas de óxidos de cinc y cromo previamente reducidos (49 y 50).

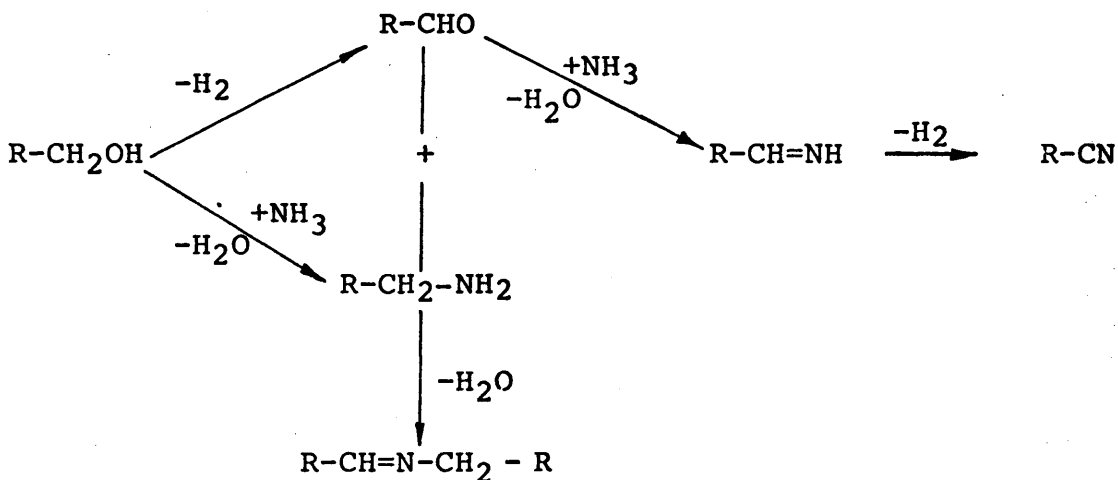
A la vista de la naturaleza y cantidades de subproductos que se obtienen al hacer reaccionar un alcohol con amoniaco (aminas, aldehidos, hidrocarburos, bases de Schiff) la mayoría de autores están de acuerdo en que las reacciones parciales a través de las que transcurre el proceso global son deshidrogenaciones y amonólisis en serie y en paralelo; sin embargo, los tipos de secuencias propuestas difieren en muchos casos. Así, Popov (48) al estudiar estas reacciones con diversos catalizadores (mezclas de distintos porcentajes de alúmina - níquel, alúmina - óxido de hierro o cinc y alúmina - cobre) obtiene como subproductos aminas y la secuencia de reacciones que propone es:



No obstante, Kryukov y otros (52) en el estudio que realizan sobre la cianación del etanol y decanol, utilizando como catalizador magnetita con o sin adición de un 2% de alúmina, a pesar de tener los mismos subproductos (aminas), proponen un esquema de reacción diferente:



Por otra parte, L.G. Jodra y otros (108), ha estudiado la cinética de la reacción de cianación de butanol-1 con amoniaco, utilizando como catalizador óxido de cinc; la secuencia de reacciones a la que se ajustaban los datos experimentales era:



Las cantidades de subproductos (aldehidos o aminas) en las cianaciones de alcoholes son pequeñas, siendo las reacciones de transformación de aldehido y amina en nitrilo muy rápidas con lo que la etapa que controla el proceso global es la de deshidrogenación o la de amonolisis del alcohol. Por tanto, la determinación de la secuencia de reacciones de este primer paso tiene gran importancia, ya que determina el tipo de catalizador a emplear: éste deberá ser de carácter deshidrogenante si la reacción transcurre a través de la formación del aldehido o de carácter deshidratante si es a través de la amina.

Otro aspecto importante en el estudio de este tipo de reacciones es la determinación de un mecanismo que explique la ecuación cinética.

Bayón (55), postulo el siguiente mecanismo:

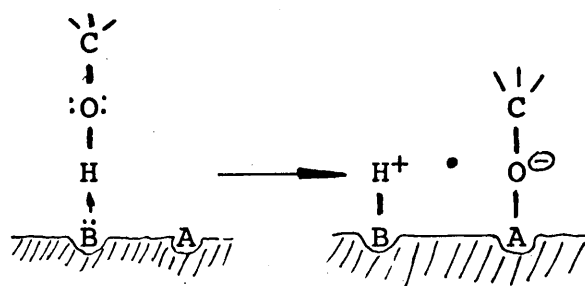
- 1.- Las moléculas de alcohol se quimiadsorbían en un solo tipo de centros activos del catalizador, deshidrogenantes, dando el butiraldehido; el amoniaco se quimiadsorbía en otro tipo de centros activos (ácidos), dando lugar, por reacción con el alcohol adsorbido, a la amina, controlando en ambos casos la etapa de reacción química.

2.- La formación del nitrilo tenía lugar por reacción entre el butiraldehído quimiadsorbido y el amoníaco.

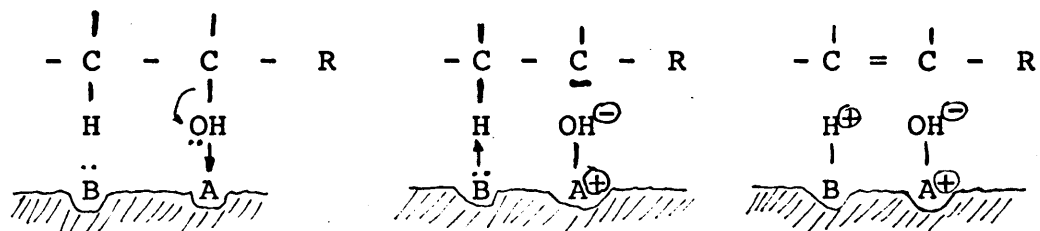
Ante la falta de datos sobre el tema y dado que este tipo de reacciones transcurre a través de reacciones de amonólisis y de deshidrogenación simultáneas se realizó una revisión bibliográfica sobre los mecanismos de reacciones de deshidrogenación y deshidratación de alcoholes, pues aunque la presencia de amoníaco introduzca alguna variación, estos mecanismos podrían arrojar algo de luz sobre el mecanismo de la reacción que se estudia.

El mecanismo de las reacciones de deshidratación de alcoholes puede ser de dos tipos:

a) Mediante la formación de un ión alcóxido en la superficie del catalizador (56 y 57).

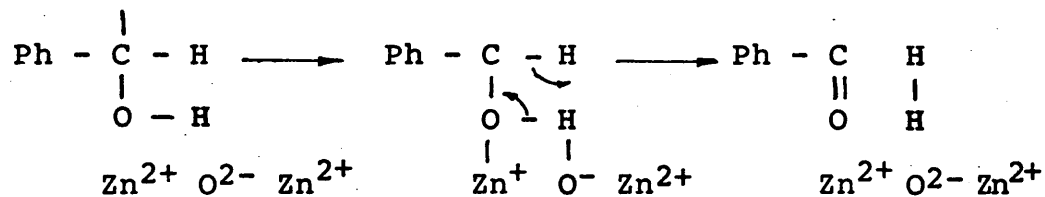


b) Por un proceso catalítico ácido-base (57 y 58).



Ambos mecanismos (57) exigen la presencia de centros ácidos y básicos en el catalizador, si bien el mecanismo (b) exige una fuerte acidez de estos centros activos, mientras que para el (a) solamente es preciso que sean ligeramente ácidos. La deshidratación de alcoholes transcurre por un mecanismo u otro según el tipo de alcohol a deshidratar. Los alcoholes sencillos siguen el mecanismo (a) y los alcoholes más sustituidos transcurren mediante el mecanismo (b).

En las reacciones de deshidrogenación de alcoholes (58 y 59) el alcohol se adsorbe en el catalizador: 1) por un hidrógeno en α y con el grupo OH a un átomo de cinc libre, produciéndose una ruptura homolítica del enlace CH (58), siendo favorecida la reacción por las propiedades cuasi-metálicas del catalizador ó 2) por el oxígeno y el hidrógeno del grupo alcohol (102 y 103) según el esquema:



1.2.- OXIDO DE CINCO COMO CATALIZADOR.

En 1959, la empresa Lonza Elektrizitatwerke und Chemische Fabriken A K T (45) patenta el óxido de cinc soportado en piedra pómez como catalizador de este tipo de reacciones, obteniendo grandes rendimientos y una gran vida del catalizador (la actividad decrece después de 155 h de empleo, pudiendo ser regenerado). En 1961 Popov y Shuinkin (50) obtienen rendimientos del 87 - 8% de nitrilo, en la reacción del isoamil alcohol con amoniaco, utilizando óxido de cinc puro a 480 °C.

La reacción de cianación del butanol con amoniaco, utilizando óxido de cinc como catalizador, ha sido estudiada por Popov y Storodub (53) y por L. G. Jodra y otros (107). Ambos autores alimentan al reactor una mezcla de alcohol y amoniaco en la relación molar 1/3, trabajando el primero a 420 °C y observando que la actividad del catalizador empieza a decrecer a partir de las cinco horas de reacción, mientras que para el segundo, a 400 °C, la actividad del catalizador decrece a partir de las diez primeras horas de reacción.

La discrepancia en estos resultados puede ser debida al empleo de diferentes temperaturas y sobre todo a la utilización de óxidos de cinc preparados de diferentes formas.

En la actividad catalítica del óxido de cinc influyen tanto las sales empleadas en la precipitación de su hidróxido (62 - 64) como el tratamiento térmico a que se somete el catalizador. Esta variación en la actividad del catalizador está relacionada con la estructura electrónica del sólido y con su desarrollo superficial.

La conductividad eléctrica de un sólido está relacionada con su estructura electrónica, ya que depende del número de electrones cuasi libres presentes en su red cristalina. Así, al calentar el óxido de cinc se aprecia una variación de su conductividad eléctrica (65) que a su vez depende del tipo de gas presente durante la calcinación (66). Esta variación de la conductividad va acompañada de una variación de la actividad del catalizador en la reacción. Hecklsberg, Clark y Bailey (66) encuentran que en la reacción de cambio $H_2 \rightarrow D_2$ la actividad del óxido de cinc varía según su preparación. Así mismo, en la reacción de descomposición del β fenil-etil-alcohol (deshidrogenación-deshidratación simultáneas) el empleo de catalizadores sometidos a diferentes tratamientos térmicos conducen a una actividad y selectividad diferentes. Estos efectos producidos por el calentamiento, en el óxido de cinc, se deben a que existe una reacción de reducción intersticial en su red cristalina, aumentando el número de átomos de cinc libres y con ello el número de electrones cuasi libres en ella (60 y 61).

La otra causa de cambio de la actividad del óxido de cinc con la temperatura es una variación en su desarrollo superficial. La superficie específica del óxido de cinc varía al someter el catalizador a una calcinación, debido a un cambio en la forma de sus partículas; esta variación de la superficie específica está relacionada (cualitativamente) con la actividad que presenta el catalizador en la reacción de descomposición del óxido de nitrógeno (67 y 68). Calentados cristales de óxido de cinc desde 500 a 1.000 °C, experimentan un aumento gradual, formándose grandes y compactos agregados y disminuyendo la energía de activación de la reacción de descomposición del metanol al aumentar la temperatura de calcinación (69).

1.3.- ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA REACCION.

El estudio termodinámico proporciona información sobre la viabilidad del proceso y sobre la influencia de la temperatura y de la relación molar inicial de reaccionantes en la conversión de equilibrio, así como sobre el calor adsorbido o desprendido durante la reacción.

La cianación del alcohol bencílico con amoníaco, transcurre según la ecuación estequiométrica:



Se han calculado los términos de calor y entropía de formación y del calor específico utilizando los datos termodinámicos disponibles (70) o estimados por el método de contribución de grupos (71). Estos valores se han reflejado en la tabla 1.

TABLA 1.- Calores de formación y entropías de reactivos y productos de la reacción en condiciones standard (25 °C).

Sustancia	Estado	$\Delta H_f^\circ, 298$ (Kcal/mol)	ΔS°_{298} (cal/mol °K)
PhCH ₂ OH	l	-25,17	88,74
PhCHO	l	-5,32	73,84
PhCN	l	50,95	80,42
PhCH ₂ NH ₂	l	19,83	80,34
PhCH=NH	l	48,06	80,23
PhCH=NCH ₂ Ph	l	62,69	147,46
H ₂ O	l	-57,80	45,10
NH ₃	g	-11,40	46,01
H ₂	g	0,00	31,21

La entalpía standard de la reacción global, referida a las sustancias en estado gaseoso ideal es:

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 29,36 \text{ Kcal/mol}$$

El calor de reacción está relacionado con la temperatura mediante la expresión:

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = 26087,21 + 14,48 T - 12,76 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,01 \cdot 10^{-6} T^3 \text{ Kcal/mol}$$

1.

Y, la variación de la entropía standard de la reacción con la temperatura esta dada por:

$$\Delta S_{r,T}^{\circ} = -22,49 + 14,48 \ln T - 25,52 \cdot 10^{-3} T + 4,51 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ cal/mol } ^{\circ}\text{K}$$

2.

La constante de equilibrio del proceso viene dada, en función de la temperatura, por:

$$\ln K_p = -13048/T + 7,24 \ln T - 6,4 \cdot 10^{-3} T + 0,75 \cdot 10^{-6} T^2 - 18,48$$

3..

Así mismo, se calcularon los valores de la conversión de equilibrio de la reacción a diversas temperaturas y relaciones molares de PhCH₂OH/NH₃. Los resultados obtenidos se han representado en la figura 1.

Estos resultados indican que la conversión de equilibrio aumenta con la relación molar de reaccionantes y con la temperatura, siendo la reacción prácticamente irreversible, para una relación molar de 1/3, a partir de 325 °C.

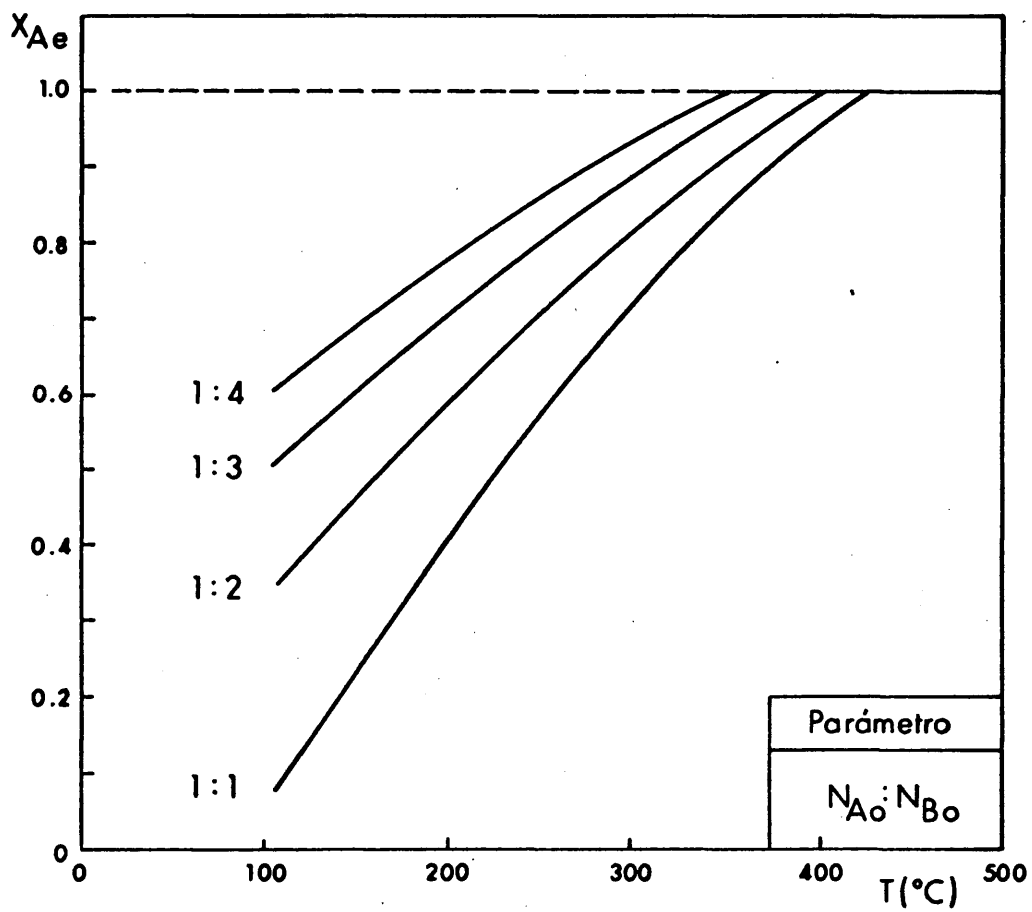
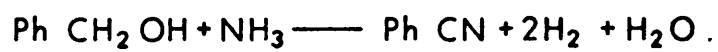


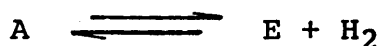
FIG. 1 .- CONVERSION DE EQUILIBRIO DEL ALCOHOL BENCILICO vs. TEMPERATURA PARA LA REACCION:



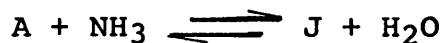
Por tanto, termodinámicamente, la relación molar más adecuada para realizar la reacción es la de 1/3, ya que para temperaturas superiores a 325 °C la reacción es irreversible. En cuanto a las temperaturas, deberán ser lo más altas posibles; sin embargo, esta variable está limitada por razones de resistencia de materiales, temperaturas de craqueo y por la distribución de productos, ya que la reacción es compleja y transcurre a través de reacciones en serie y en paralelo.

Por ello, también se ha realizado el estudio termodinámico de cada una de las posibles reacciones parciales del proceso:

- 1.- Deshidrogenación del alcohol bencílico con formación de benzaldehído.



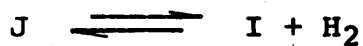
- 2.- Reacción de deshidratación del alcohol combinada con amonólisis, formándose la amina:



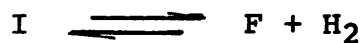
- 3.- Reacción de amonólisis del benzaldehído que conduce a la formación de imina:



- 4.- Reacción de deshidrogenación de la amina, formándose imina:



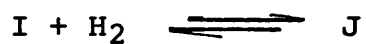
- 5.- Reacción de deshidrogenación de la imina con formación de nitrilo:



- 6.- Reacción del aldehído con la amina para formar base de Schiff:



- 7.- Reacción de hidrogenación de la imina con formación de amina:



El calor y la entropía de formación de los reactivos y productos que intervienen en estas reacciones se dan en la tabla 1. El calor de reacción y la constante de equilibrio en función de la temperatura se reflejan en la tabla 2 y las constantes de equilibrio para diferentes temperaturas en la tabla 3.

TABLA 2.- Calor de reacción y constantes de equilibrio de las reacciones parciales del proceso en función de la temperatura.

Reacción	ΔH_r° (cal / mol)	$\ln K_p$
$A \longrightarrow E + H_2$	$12.150 + 7,76T - 10,06 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,45 \cdot 10^{-6}T^3$	$-\frac{6.120}{T} + 3,90 \ln T - 11,70 - 5,30 \cdot 10^{-3}T + 0,87 \cdot 10^{-6}T^2$
$A + B \longrightarrow J + H_2O$	$-1864,01 - 0,79T + 3,69 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,06 \cdot 10^{-6}T^3$	$\frac{932}{T} - 3,01 - 0,39 \ln T + 1,84 \cdot 10^{-3}T - 0,26 \cdot 10^{-6}T^2$
$E + B \longrightarrow I + H_2O$	$5.572,31 + 1,02T + 14,70 \cdot 10^{-3}T^2 - 21,29 \cdot 10^{-6}T^3$	$-\frac{2.786,1}{T} - 3,67 + 0,51 \ln T + 7,35 \cdot 10^{-3}T - 5,32 \cdot 10^{-6}T^2$
$J \longrightarrow I + H_2$	$26.143,18 + 9,13T - 7,88 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,45 \cdot 10^{-6}T^3$	$-\frac{13.071,59}{T} - 12,80 + 4,56 \ln T - 3,94 \cdot 10^{-3}T + 0,60 \cdot 10^{-6}T^2$
$I \longrightarrow F + H_2$	$1.507,73 - 6,15T - 5,55 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,62 \cdot 10^{-6}T^3$	$-\frac{753,86}{T} - 3,3 + 3,07 \ln T - 2,77 \cdot 10^{-3}T + 0,4 \cdot 10^{-6}T^2$
$E + J \longrightarrow U + H_2O$	$-1.813,53 + 1,29T - 17,26 \cdot 10^{-3}T^2 - 5,63 \cdot 10^{-6}T^3$	$\frac{906,76}{T} + 6,13 - 0,64 \ln T + 8,63 \cdot 10^{-3}T - 1,4 \cdot 10^{-6}T^2$
$I + H_2 \longrightarrow J$	$-24.852 + 69.48 + 8,1 \cdot 10^3T^2 - 2,45 \cdot 10^{-6}T^3$	$\frac{12.426,02}{T} - 34,73 - 4,56 \ln T + 4,05 \cdot 10^{-3}T + 1,22 \cdot 10^{-6}T^2$

TABLA 3.- Constantes de equilibrio de las reacciones parciales para diversas temperaturas.

REACCION \ T (°K)	573	598	623	643
A → E + H ₂	0,6952	1,150	1,830	2,590
A + B → J + H ₂ O	0,0550	0,052	0,050	0,049
E + B → I + H ₂ O	0,0590	0,076	0,095	0,113
J → I + H ₂	1,65 10 ⁻⁴	4,79 10 ⁻⁴	1,28 10 ⁻³	2,6 10 ⁻³
I → F + H ₂	5,9 10 ⁵	-- --	-- --	-- --
E + J → U + H ₂ O	1,3 10 ³	1,0 10 ³	0,8 10 ³	0,7 10 ³
I + H ₂ → J	3,9 10 ⁻¹⁸	1,3 10 ⁻¹⁸	5,32 10 ⁻¹⁹	2,6 10 ⁻¹⁹

En la figura 2 se han representado los valores de las conversiones de equilibrio frente a la temperatura de reacción. En ella se observa que:

- a) Las reacciones de formación de nitrilo por deshidrogenación de la imina y de formación de base de Schiff a partir del aldehído y de la amina, son irreversibles, en todo el intervalo de temperatura estudiado (100-600 °C).

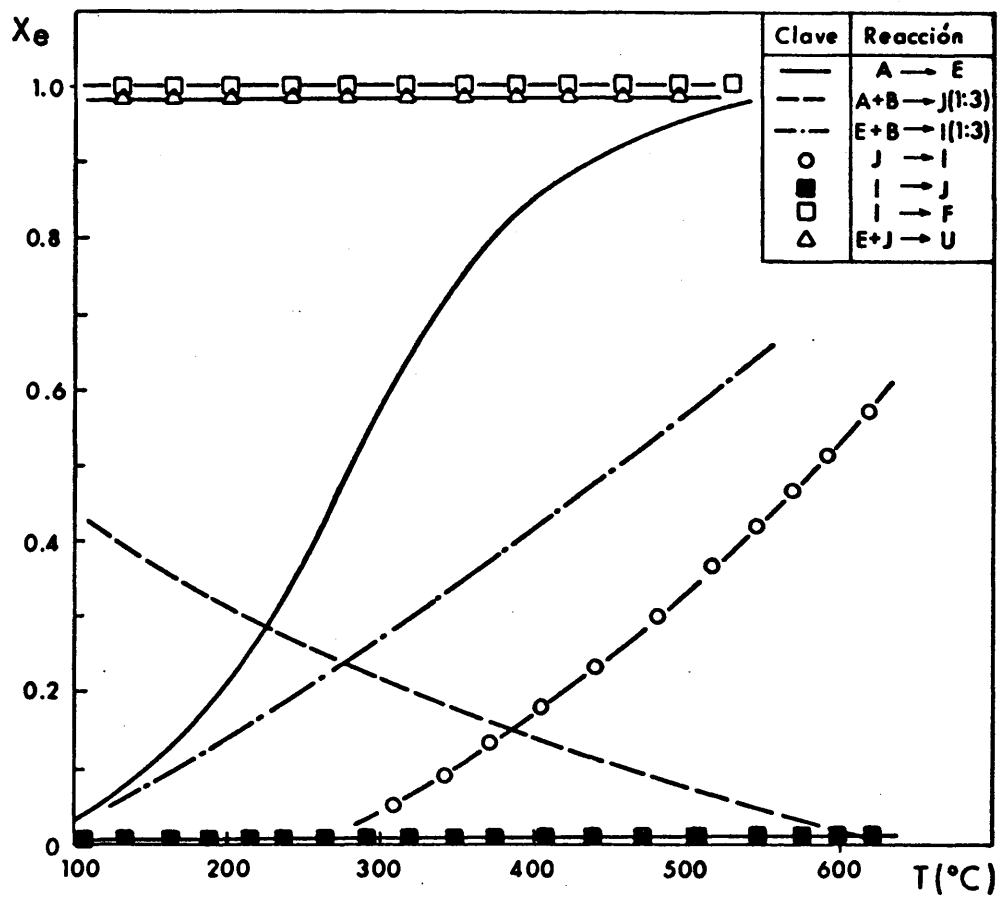


FIG. 2 .-CONVERSIONES DE EQUILIBRIO vs TEMPERATURA PARA LAS REACCIONES PARCIALES DEL PROCESO.

- b) La reacción de deshidrogenación del alcohol, para dar aldehído es endotérmica.
- c) La reacción de amonólisis del alcohol es exotérmica y en su constante de equilibrio no influye la relación molar inicial de reactivos.

Por tanto el estudio termodinámico de la reacción indica como límites óptimos de las variables para realizar la reacción:

- a) Relación molar inicial de reactivos 1/3.
- b) Temperatura a partir de 325 °C.

1.4.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

Ante la gran importancia adquirida por los nitrilos y la falta de estudios rigurosos sobre su síntesis, se inició en la cátedra un estudio sobre las reacciones de obtención de nitrilos a partir de alcoholes y amoniaco, sustancias más utilizadas como materias primas en este tipo de síntesis.

En el primer trabajo realizado en esta línea, del que se da referencia en el apartado 1.1, se estudió la reacción del butanol-1 con amoniaco. En este trabajo se llegó a la conclusión de que el mejor catalizador de la reacción

era el óxido de cinc, se estableció una secuencia de reacciones a través de las que transcurriría el proceso global y se propuso un mecanismo para esta reacción.

Dada la complejidad de la reacción, se pensó que sería interesante extender este estudio a otro tipo de alcoholes, comprobando si se cumplía la secuencia de reacciones y el mecanismo propuesto en este primer trabajo.

La elección del alcohol a estudiar en su reacción con amoniaco recayó en el alcohol bencílico, ya que este alcohol presenta mayor reactividad que los alcoholes primarios debido a la proximidad del núcleo aromático y el grupo oxhidrilo. Por otra parte, el benzaldehído reacciona con el amoniaco sin catalizador para dar hidrobencamida, compuesto estable que serviría para comprobar el mecanismo de esta reacción parcial.

Como catalizador se ha utilizado también óxido de cinc, ya que resultó ser el mejor catalizador en el trabajo anterior.

Según el estudio bibliográfico del óxido de cinc, las condiciones de preparación de este catalizador inflúan de una forma significativa en su actividad.

Por tanto los objetivos del presente trabajo son establecer:

- 1.- Las condiciones del tratamiento previo del catalizador que suministren una mayor conversión de alcohol y una mayor selectividad respecto al nitrilo.
- 2.- La secuencia de reacciones a través de las que transcurre el proceso global.
- 3.- Las ecuaciones de velocidad de reacción de cada uno de los pasos intermedios.
- 4.- La hipótesis mecanística que explique el comportamiento del proceso.

La planificación del trabajo a desarrollar para alcanzar los objetivos propuestos fué:

- 1.- Montaje de un reactor tubular catalítico con un buen control de las condiciones de operación, una buena alimentación de los reaccionantes y un buen sistema de recogida de productos.
- 2.- Puesta a punto de un método de análisis rápido y preciso que permita identificar todos los productos de reacción y aporte datos cuantitativos de la composición de las muestras de reacción.

- 3.- Realización de experimentos variando el tratamiento previo del catalizador y midiendo la conversión de alcohol y la selectividad de cada uno de los productos de reacción. Determinación de la superficie específica, porosidad y distribución de tamaño de poros para cada uno de los catalizadores.

- 4.- Realización de los experimentos necesarios para determinar la secuencia de reacciones a través de las que transcurre el proceso global y obtención de los datos cuantitativos con los que se puedan establecer las ecuaciones cinéticas de las reacciones que constituyen el mecanismo de la reacción.

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1.- DESCRIPCION DE LA INSTALACION MONTADA PARA LA REAC- CION DE CIANACION DEL ALCOHOL BENCILICO.

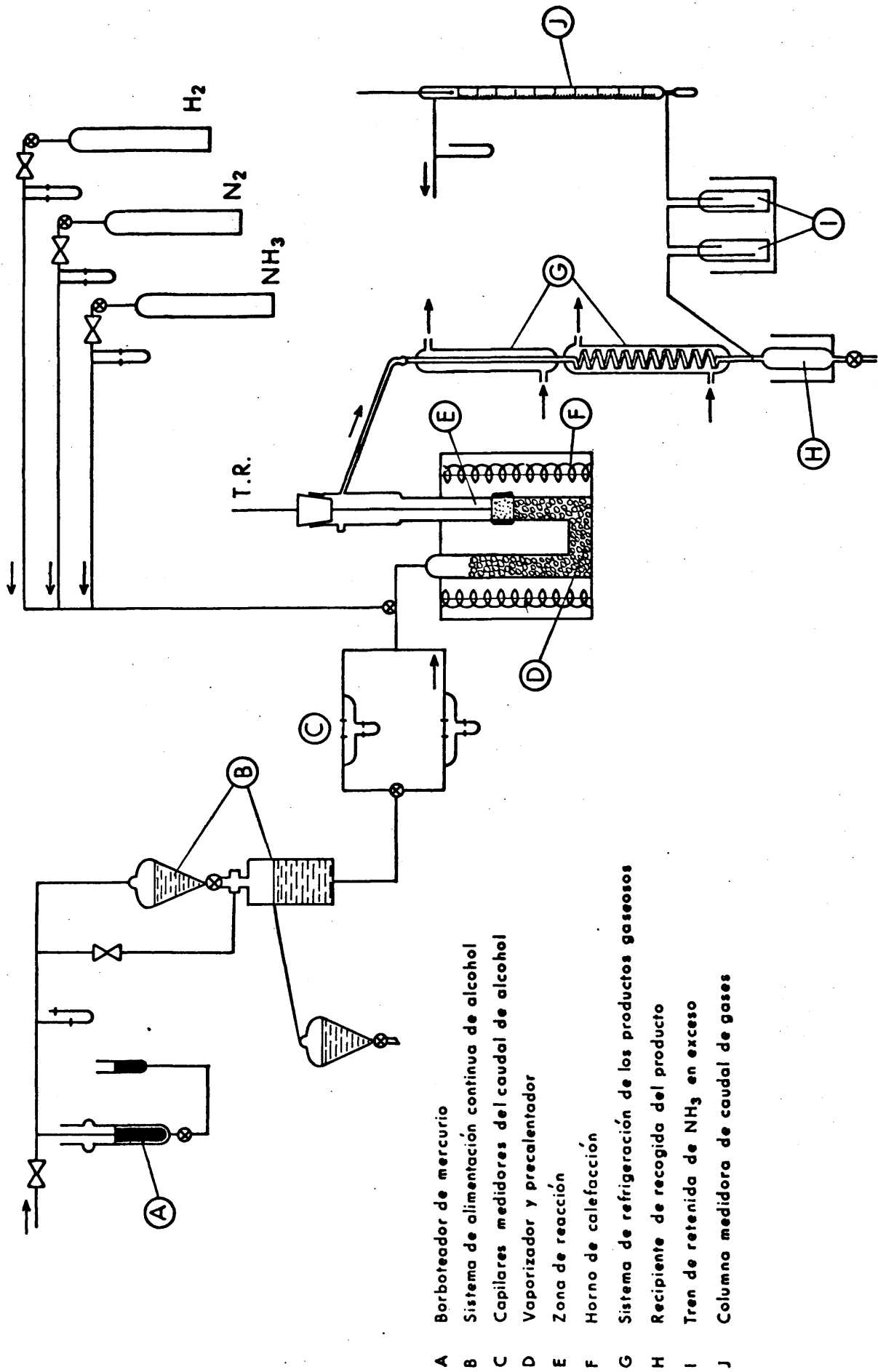
En la figura 3 se esquematiza la instalación montada para el estudio de la reacción de cianación del alcohol bencílico. Sus partes más importantes son:

- 1.- Sistema de alimentación.
- 2.- Reactor.
- 3.- Sistema de condensación y recogida de muestras.
- 4.- Sistema calefactor.

2.1.1.- SISTEMA DE ALIMENTACION.

La instalación consta de dos sistemas de alimentación independientes para los líquidos y para los gases.

El sistema utilizado para la alimentación de alcohol bencílico, B, está constituido por dos recipientes de vi-



- A Borbotador de mercurio
- B Sistema de alimentación continua de alcohol
- C Capilares medidores del caudal de alcohol
- D Vaporizador y precalentador
- E Zona de reacción
- F Horno de calefacción
- G Sistema de refrigeración de los productos gaseosos
- H Recipiente de recogida del producto
- I Tren de retenida de NH_3 en exceso
- J Columna medidora de caudal de gases

FIG. 3 . - ESQUEMA DE LA INSTALACION

drio. El primero actúa de depósito de alcohol y el segundo como recipiente de alimentación. Ambos depósitos están comunicados por una llave de paso que permite regular la velocidad de goteo del alcohol.

La medida y regulación del caudal se realizaba mediante dos capilares conectados a sendos manómetros, proporcionando un amplio margen de caudales. Ambos capilares se calibraron a temperatura ambiente pero al no estar termostatizados, la variación de la temperatura originaba errores en los caudales deducidos de la recta de calibrado por lo que se instaló una llave de tres pasos a la entrada del reactor, que permitía realizar una medida exacta del caudal de alcohol antes de cada experimento.

La constancia del caudal se lograba manteniendo constante la altura del líquido en el depósito y la sobrepresión en éste. La altura de alcohol se mantenía constante mediante un rebose lateral; la sobrepresión creada por el aire comprimido se regulaba mediante un borboteador de mercurio A.

El sistema de alimentación de gases está constituido por los sistemas de alimentación de amoníaco, nitrógeno e hidrógeno que son independientes entre sí.

El amoníaco necesario para la reacción se suministra al reactor desde una bala de amoníaco anhidro, provista de dos

válvulas para reducir la presión del gas y realizar una primera regulación aproximada de su caudal. El amoniaco llega a traves de una conducción a la entrada del vaporizador tras haber pasado por un orificio medidor de gases (de acero inoxidable) previamente calibrado en la instalación por el método de desplazamiento de burbujas, conectado a dos manómetros de U, uno con mercurio para medir la sobrepresión en el orificio y otro con ftalato de dibutilo que mide la pérdida de carga del gas a su paso por el orificio medidor.

Los sistemas de alimentación de nitrógeno e hidrógeno al reactor estan constituidos por sendas botellas. Los gases llegan al vaporizador por dos conducciones después de haber pasado por un orificio medidor, previamente calibrado, conectado cada uno de ellos a un manómetro en U, que permite conocer el caudal de gas que pasa en cada momento.

2.1.2.- REACTOR.

Para realizar el estudio de la reacción se eligió como reactor un lecho fijo que cumpliera las siguientes condiciones: Isotermicidad, flujo de pistón y facilidad para alcanzar y trabajar en estado estacionario.

Este reactor, fig. 4, se ha construido en vidrio Pirex, material no catalítico para esta reacción. Esencialmente es un tubo de 17 mm de diámetro, con lo cual los gradientes de temperatura y el módulo de dispersión, D/uL , son pequeños para la velocidad de paso de gases y altura de catalizador empleados. La distribución de los gases se realiza mediante una placa de vidrio poroso, sobre la que se dispone el catalizador, de forma que los gases de reacción atraviesen el lecho de abajo hacia arriba.

Los productos de reacción, así como los gases no reaccionados, ascienden hasta la cabeza del reactor que está constituida por un ensanchamiento del tubo principal, para evitar el arrastre de pequeñas partículas sólidas que pudieran llegar hasta aquí con los gases. La salida de los productos gaseosos de la reacción se efectúa por una tubuladura lateral, soldada a esta zona y que queda unida al sistema de condensación, mediante una rótula. La zona superior del reactor acaba en una boca esmerilada en la que se ajusta una sonda de vidrio que alberga una resistencia de platino conectada a un teletermómetro para la medida de la temperatura en el interior del lecho. Al mismo tiempo, esta boca permite la carga y descarga del catalizador. Durante la reacción esta zona del reactor se rodea de una manta eléctrica para evitar la condensación de los productos.

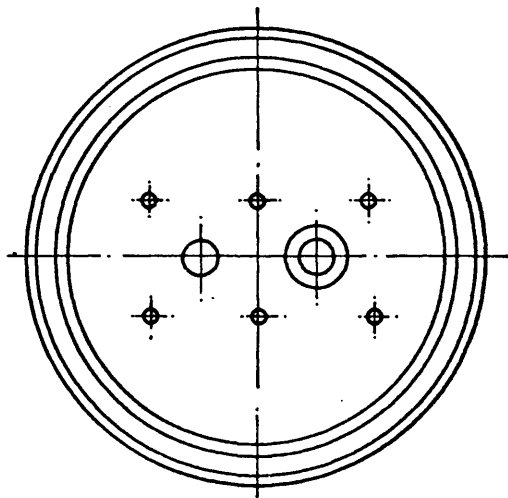
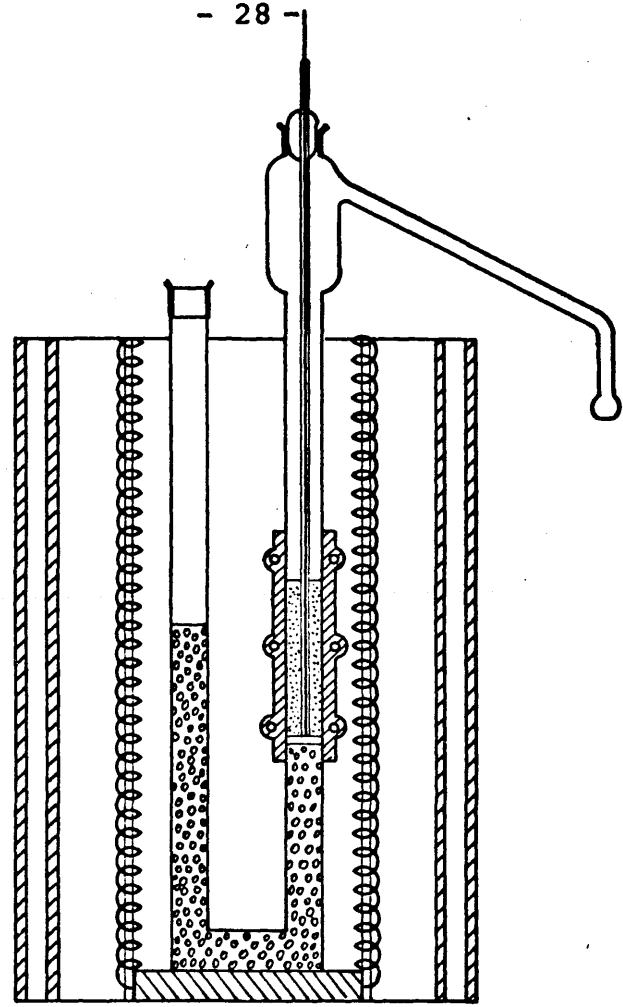


FIG. 4 . - REACTOR Y SISTEMA DE CALEFACCION.

El vaporizador está constituido por un tubo de vidrio Pirex de 17 mm de diámetro. El alcohol líquido y los gases (amoníaco, nitrógeno e hidrógeno) entran en él por su extremo superior, que está unido al sistema de alimentación mediante una boca esmerilada, saliendo por el extremo inferior soldado al reactor. El objeto de este elemento es vaporizar el alcohol, mezclar los vapores con el amoníaco y conseguir que esta mezcla adquiriera la temperatura deseada. Por ello, se rellenó con anillos Raschig para proporcionar mayor superficie de contacto y de transmisión de calor.

2.1.3.- SISTEMA DE CONDENSACION Y RECOGIDA DE MUESTRAS.

Los productos gaseosos de la reacción, al salir del reactor, pasan a través de un sistema de refrigeración por agua, constituido por dos refrigerantes de 50 cm de longitud y se recogen en un recipiente, enfriado con un baño de salmuera, donde se licúan los vapores condensables que no lo hubieran hecho en los refrigerantes. Este recipiente lleva en su extremo inferior un sistema de recogida de muestras, de donde puede retirarse periódicamente el líquido condensado para su posterior análisis.

Los gases no condensables pasan a través de frascos lavadores con agua donde queda retenido el amoniaco en exceso.

La instalación termina en una columna graduada, para efectuar medidas de caudales de gases a la salida del aparato. La conducción hasta esta columna, suficientemente larga, permite a los gases alcanzar la temperatura ambiente a la entrada de la columna, que está provista de un termómetro y un manómetro en U para medir sobrepresiones.

2.1.4.- SISTEMA CALEFACTOR.

Para mantener el sistema al nivel de temperatura deseado se diseñó un horno eléctrico, fig 4, constituido esencialmente por dos carcassas de vidrio Pirex, de diámetros internos 140 y 100 mm y de 5 mm de espesor. Ambas carcassas están colocadas sobre una plancha de Kalorit que actúa de soporte para todo el horno. En su parte superior está colocada otra plancha del mismo material que hace de tapa del horno y lleva un orificio central para introducir el reactor.

La calefacción del vaporizador y del reactor se realiza independientemente. El elemento calefactor corres-

pondiente al vaporizador está constituido por dos resistencias en serie de 1 Kw cada una y el correspondiente al reactor por cuatro resistencias de las mismas características. Todas las resistencias están colocadas equidistantes del reactor y equidistantes entre sí, con el fin de que el calor que suministran sea uniforme en todos los puntos del reactor y no se creen gradientes de temperatura.

La potencia de ambos elementos calefactores se regula mediante dos autotransformadores y dos amperímetros.

2.2.- MATERIALES EMPLEADOS.

Los materiales empleados en el desarrollo de este estudio han sido: alcohol bencílico y amoniaco, como materias primas, óxido de cinc como catalizador y los productos principales de la reacción que pueden preverse: base de Schiff, benzonitrilo, benzaldehído y bencilamina.

2.2.1.- REACTIVOS Y PRODUCTOS.

Como sustancias de partida para la reacción se han empleado alcohol bencílico Probus, químicamente puro, bides-tilado y amoniaco anhidro suministrado por Rubber Hnos.

Los productos de la reacción utilizados para la puesta a punto del método de análisis y su posterior calibra- do fueron Merck para análisis, excepto la base de Schiff co rrespondiente que se preparó en el laboratorio.

Las propiedades físicas necesarias para la delimi- tación de las condiciones de operación se dan en las tablas 4 y 5.

TABLA 4.- Propiedades físicas de reactivos y productos (70 y 72).

Compuesto	T _f (°C)	T _e (°C)	ρ 25 (g. / cm ³)	ν ³⁵⁰ (poises)	C _p 100 (cal/g. °C)
Ph - CH ₂ OH	-15,13	204,7	1,0430	0,0015	0,511
NH ₃	-77,73	-33,3	0,0077	0,022.10 ⁻³	0,530
PhCN	-12,90	190,7	1,0010	0,0032	0,441
Ph - CHO	-26,00	179,0	1,0460	---	0,428
PhCH ₂ NH ₂	---	184,5	0,9820	---	---

TABLA 5.- Solubilidades de reactivos y productos.

Compuesto	Solubilidad en 100 partes		
	agua	alcohol	éter
Ph - CH ₂ OH	417	∞	∞
Ph - CN	1100	∞	∞
Ph - CHO	0'3	∞	∞
Ph - CH ₂ - NH ₂	∞	∞	∞

2.2.2.- PROPIEDADES DEL CATALIZADOR.

El óxido de cinc es un sólido blanco, que se presenta en forma de cristales hexagonales de índice de refracción 2,008-2,029; su densidad cristalina es 5,606 g/cm³, sublima a 1800 °C y su punto de ebullición es de 1775 °C. El óxido de cinc puro es blanco en frío y amarillo en caliente. Es insoluble en agua y muy fácilmente soluble en ácidos y en álcalis.

Se ha empleado óxido de cinc comercial, Analar, de la firma BDH, con una pureza no menor del 99,7%, pastillado a 300 atm, troceado y tamizado después.

Con el fin de determinar la velocidad máxima de paso de gases a través del lecho catalítico sin que exista movimiento de partículas (lecho fijo) se determinó la velocidad mínima de fluidización, densidad del sólido, porosidades y densidades del lecho en estado aflojado y empaquetado.

La velocidad mínima de fluidización se determinó experimentalmente mediante los diagramas de pérdida de carga del lecho frente a velocidad lineal del gas (87 y 88).

Las porosidades se calcularon realizando medidas de la pérdida de carga del gas cuando atraviesa el lecho de partículas con distinto grado de empaquetamiento, a la misma velocidad superficial y a partir de la correlación para el flujo de fluidos en régimen laminar a través de lechos sólidos (89).

$$\epsilon_1 = \frac{1 - \frac{L_1}{L_2}}{\sqrt[3]{\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} \frac{L_1}{L_2} - \frac{L_1}{L_2}}}$$

para el lecho empaquetado y

$$\epsilon_2 = 1 - \frac{L_1}{L_2} (1 - \epsilon_1)$$

para el lecho aflojado.

En la tabla 6 se reflejan los valores obtenidos de estas magnitudes para el óxido de cinc pastillado a 300 atm y de un diámetro de partícula 0,41 mm (granulometría + 320 - 500 μ).

TABLA 6.- Propiedades fluidodinámicas del óxido de cinc.

V_{mf} (cm/seg)	14,1
ϵ_1	0,295
ϵ_2	0,382
ρ_S (gr/cm ³)	2,29
ρ_1 (gr/cm ³)	1,54
ρ_2 (gr/cm ³)	1,32

2.3.- DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO.

En el desarrollo de un experimento se pueden diferenciar dos partes:

- a) Calcinación del catalizador.
- b) Reacción.

En la calcinación las variables que se fijaban eran:

- Temperatura.
- Caudal de nitrógeno.
- Tiempo.

Para llevar a cabo la calcinación se cargaba el reactor con la cantidad necesaria de catalizador, colocándose a continuación la sonda de vidrio que alberga al termómetro de resistencia de platino, debiendo quedar colocada completamente centrada y lo más cerca posible de la placa de vidrio poroso a través de la cual entran los reaccionantes del vaporizador al reactor. A continuación se colocaba la manta eléctrica rodeando la parte superior del reactor.

Una vez montado el reactor se introducía dentro del horno, conectando los sistemas de alimentación y recogida de muestras, mediante las bocas y pinzas correspondientes.

Colocado el reactor y cerrado el sistema, se procedía a la calcinación del catalizador. Para ello se ponían en funcionamiento los reostatos que controlan la potencia de las dos secciones del horno y de la manta eléctrica, mediante los cuales se lograba mantener en el interior del reactor la temperatura fijada de antemano. Al mismo tiempo se abría la alimentación de nitrógeno fijándose el caudal necesario para la calcinación.

Terminada la calcinación se empezaba la reacción. Las variables que se fijaban eran:

- Temperatura.
- Relación molar, moles de alcohol/moles de amoniaco.
- Peso de catalizador.
- Caudal de alcohol y amoniaco.

Para llevar a cabo la reacción se sustituía la alimentación de nitrógeno por la de amoniaco y se regulaba la potencia del horno, mediante los reostatos, hasta alcanzar la temperatura a la que se había de realizar la reacción. En ese momento, se empezaban a alimentar, simultáneamente, alcohol y amoniaco. Se consideraba tiempo cero del experimento el momento en que entraba la primera gota de alcohol al reactor. A partir de este instante y periódicamente se tomaban muestras de reacción, que se mantenían a cero grados, para su posterior análisis.

Una vez terminado el experimento, se interrumpía la corriente y se cortaba la alimentación de reactivos, bariéndose la instalación con una corriente de nitrógeno a fin de arrastrar los productos que pudieran quedar en ella.

2.4.- METODOS DE ANALISIS.

Según se ha visto en el resumen bibliográfico del apartado 1.1, las reacciones de obtención catalítica de nitrilos a partir de alcoholes y amoniaco suelen ser complejas, obteniéndose, además de nitrilos, mezclas de aminas, aldehido, alcohol y base de Schiff, en cantidades variables según el catalizador y la temperatura empleados en la reacción.

En la bibliografía se describen varios métodos químicos de análisis de mezclas de nitrilos y aminas, como los empleados por Popov y Shuikin (43), Novak y col. (51) y Whitehurst (90). Siggia y Kervenski (74) describen un método de análisis de alcoholes en presencia de aminas. En general, todos estos métodos suelen ser lentos y sensibles a las interferencias entre unas sustancias y otras.

Se empleó la espectroscopía infrarroja para la identificación de los productos de reacción, obteniéndose los espectros de las muestras de reacción y comparándolos con los de las sustancias puras. Sin embargo, no se pudo emplear para el análisis cuantitativo, ya que, para mezclas complejas como las que se obtienen en el desarrollo de esta reacción, es difícil de aplicar.

La cromatografía de gases por el contrario, proporciona un método de análisis rápido y exacto, por lo que se decidió emplear este método para el análisis de las mezclas de reacción.

Todos los análisis se realizaron en un cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo F-7, con detectores de ionización por llama.

Después de haber probado varios tipos de columnas de las recomendadas en la bibliografía (91 y 92) para la separación de este tipo de mezclas, se eligió una columna de succina

to de etilglicol (EGS) al 2,5% sobre Chromosorb G-AW-DMCS, cuyas características son:

Material de tubo.	Acero inoxidable.
Diámetro interno.	3 mm.
Diámetro externo.	4 mm.
Longitud.	2 m.
Fase estacionaria.	Succinato de etilglicol (EGS) al 2,5%.
Soporte sólido.	Chromosorb G-AW-DMCS.
Tamaño de partícula del sólido.	+ 80 - 100 mallas
Temperatura máxima de trabajo.	200 °C.

Se emplearon las siguientes condiciones de trabajo:

Temperatura de la columna.	90 hasta 180 °C.
Gradiente de temperatura.	30 °C/min.
Temperatura de detectores.	300 °C.
Caudal de gas portador (N ₂). ...	24 cm ³ /min.

En la figura 5 se muestra un cromatograma tipo de una mezcla de reacción, indicando los tiempos de retención.

Para calibrar la columna, se empleó el método del patrón interno (propanol), con lo que el tanto por ciento en peso de un componente de la mezcla vendrá dado por la expresión:

$$P_i = \frac{100 A_i P_o f_i}{A_o P_M}$$

6.

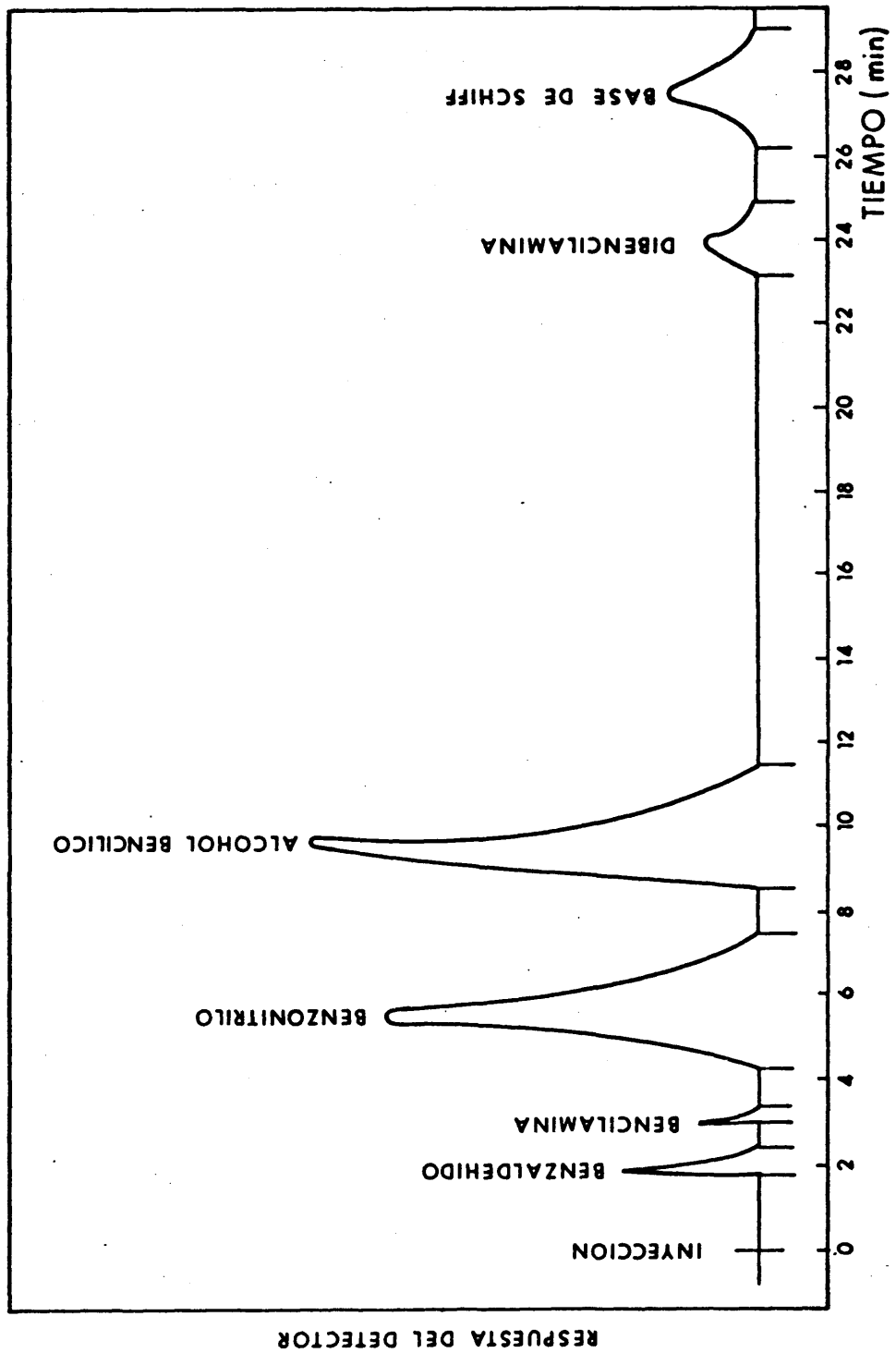


FIG. 5.- CROMATOGRAMA DE LOS POSIBLES PRODUCTOS DE REACCION.

3.- ESTUDIO DEL CATALIZADOR.

Para realizar el estudio cinético de una reacción catalítica, es necesario trabajar en condiciones en las que el catalizador presente una buena actividad y ésta se mantenga constante durante el tiempo de reacción.

En experimentos realizados para determinar un intervalo de la temperatura de reacción óptima, con catalizador sin calcinar, fig. 6, se observa que la actividad del catalizador aumenta con el tiempo de duración del experimento y este aumento es mayor cuanto mayor es la temperatura de reacción. Ello indica que la actividad del catalizador depende del tratamiento térmico a que se le somete.

Efectivamente, en el estudio bibliográfico realizado sobre el óxido de cinc, se comprobó que la actividad catalítica de este compuesto depende del material empleado en su síntesis y de la temperatura y del tiempo de calcinación.

Por ello, se estudiaron las variables de las que dependen la actividad del catalizador, pero restringidas a las que se refieren a las condiciones de calcinación.

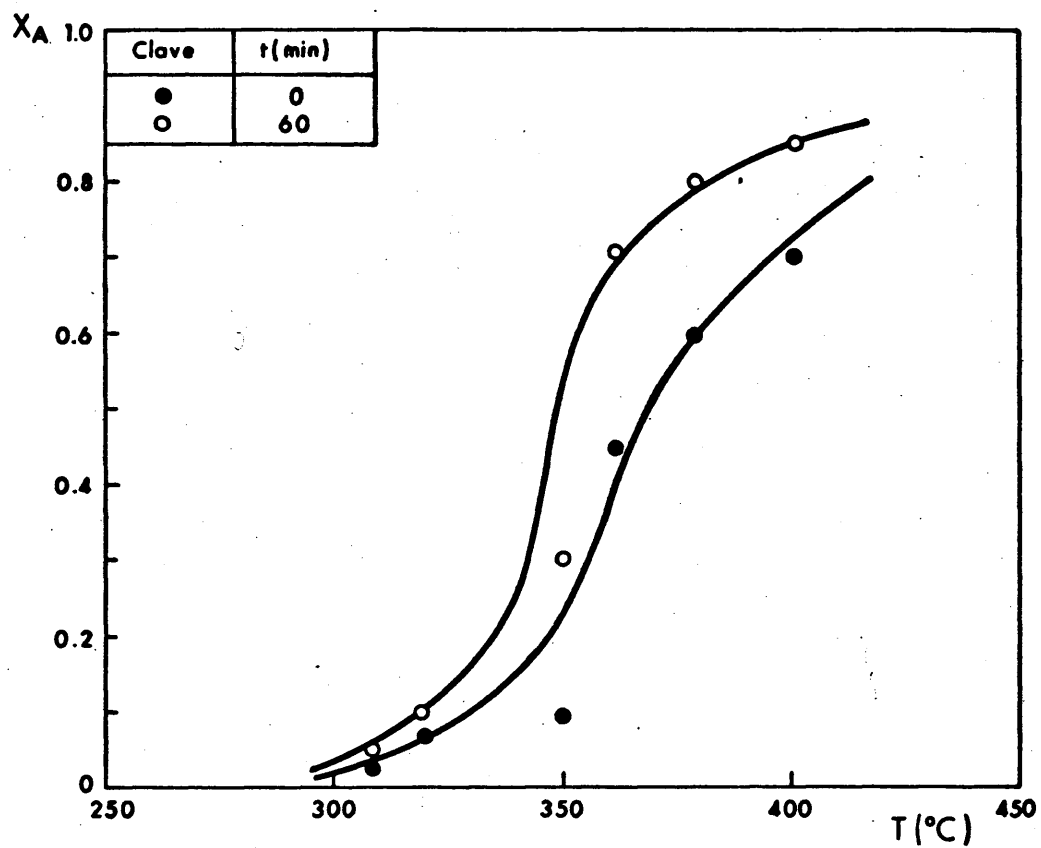


FIG.6 .- CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO vs. TEMPERATURA
(catalizador sin calcinar).

Los experimentos encaminados a determinar las condiciones de calcinación en que el catalizador se comporte de forma óptima hay que realizarlos en unas condiciones tales que las etapas físicas de difusión no controlen. A este efecto se estudio la influencia ejercida por la velocidad lineal de paso de los gases y por el tamaño de partícula del catalizador sobre la velocidad de reacción.

3.1.- ETAPAS DE DIFUSION.

En las reacciones catalíticas en fase gaseosa, los gases deben difundirse hasta la superficie del catalizador y a través de los poros de éste.

Cuando las velocidades de difusión son inferiores o del mismo orden que las de la reacción química, el valor de la velocidad de reacción observada no es el correspondiente a la reacción química, conduciendo a resultados erróneos. Por tanto, es necesario realizar todo el estudio cinético en condiciones en que estas velocidades de difusión sean grandes.

La influencia de las etapas físicas de difusión se puede estudiar por dos métodos diferentes: partiendo de va-

rios datos de velocidad de reacción ó bien mediante un estudio basado en la transferencia de materia para el cual solamente se necesita un dato de velocidad de reacción.

En esta parte del trabajo se ha empleado el segundo método. Una vez conocido el catalizador más activo se comprueban los resultados obtenidos con el primer método (apartado 4.1).

3.1.1.- DIFUSION EXTERNA.

La influencia de la difusión de los gases hacia la superficie del catalizador en la velocidad de reacción se calculó teóricamente mediante la determinación de la concentración de alcohol en la interfase sólido-gas. Esta viene dada por la ecuación de velocidad de reacción en términos de la difusión:

$$(-r_A) = k_G a_m (p_A - p_{Ai}) \quad 7.$$

en la que los términos $(-r_A)$ y p_A se determinaron experimentalmente, realizando un experimento en reactor diferencial a 370 °C, temperatura más alta a que se iba a trabajar, y con el catalizador calcinado a 450 °C durante 7 hr. que era

uno de los que mayor superficie específica presentaba.

El término de transferencia de materia se calculó mediante las correlaciones de Chilton y Colburn (75) y de Petrovich y Thodos (76) según las cuales el coeficiente de transferencia de materia viene dado por la ecuación:

$$k_G = \frac{0'357 G}{\epsilon' Re^{0'359} \pi} \quad (\text{Dim } \rho/\mu)^{2/3} \quad 8.$$

El coeficiente de difusión, para una mezcla binaria sería:

$$D_{12} = \frac{0,00185 T^{3/2} ((M_1 + M_2)/M_1 M_2)^{1/2}}{\pi \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad 9.$$

La integral de colisión viene dada en tablas en función del coeficiente $KT/\epsilon_{12} = 1,30 T/T_c$ y la constante de fuerzas del potencial de Lennard-Jones por $\sigma_1 = 1,18 V_b^{1/3}$, siendo para una mezcla binaria $\sigma_{12} = 1/2 (\sigma_1 + \sigma_2)$. Estimada la temperatura crítica por el método de contribución de grupos (71) y el volumen molar por la regla de Kopp's de adición de volúmenes atómicos (77) se pudo calcular el coeficiente de difusión para las mezclas binarias de alcohol y el resto de gases presentes, con lo que se determinó el coeficiente de difusión de la mezcla total según la ecuación:

$$D_{Am} = \frac{1 - Y_A}{\sum_{j=1}^m \frac{Y_j}{D_{Aj}}} \quad 10.$$

Conocido el valor de D_{im} , correspondiente a la conversión obtenida en la reacción, se calculó mediante la ecuación 8 el coeficiente de transferencia de materia, obteniéndose el valor de 0,4072 para una velocidad de paso de gases a través del lecho de 9 cm/s.

Por la ecuación 7 se encontró que el incremento de presiones de alcohol entre la fase gaseosa y la interfase era de 3,02 mm Hg, valor muy pequeño comparado con el de la presión de alcohol en el seno del gas.

Por tanto en experimentos realizados a velocidades lineales superiores a 9 cm/s no influye prácticamente la difusión de los gases a través de la interfase sólido-gas.

3.1.2.- DIFUSION INTERNA.

Para que la gran superficie interna de los catalizadores porosos sea utilizada eficazmente, los reactantes deben difundirse desde la superficie del catalizador al interior

de sus poros, estableciéndose un gradiente de concentraciones de forma que la superficie interna de la partícula está en contacto con un fluido más pobre en reaccionantes, siendo la velocidad de reacción global en toda la partícula de catalizador, en condiciones isoterma, menor que la que podría haber si no existieran limitaciones de transferencia de materia.

La medida de la influencia de la difusión interna se realizó estimando el valor del factor de efectividad para un diámetro de partícula de 0,41 mm.

El factor de efectividad viene dado en gráficas (77) frente al valor del módulo de Thiele modificado, en función de los parámetros;

$$\gamma = \frac{E_a}{RT} ; \text{ y } \beta = \frac{C_S (-\Delta H) De}{T_S}$$

Por tanto, el primer paso fué calcular este módulo adimensional, que viene dado, para reacciones de primer orden y partículas de catalizador esféricas, por la expresión:

$$\phi = \frac{R^2 \rho_L}{De} \left(- \frac{1}{W} \frac{dN}{dt} \right) \frac{1}{C_S} = (3 \phi_S)^2 \eta \quad 11.$$

Los términos de velocidad de reacción y concentración en la superficie de la partícula se calcularon a partir de los datos obtenidos en el experimento realizado para el estudio de la difusión externa.

El coeficiente de difusión efectivo viene dado por la ecuación:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_{orde}} + \frac{1}{D_{ke}} \quad 12.$$

siendo los coeficientes de difusión ordinario y de Knudsen efectivos:

$$D_{orde} = \frac{D_{12} \epsilon}{\tau} \quad 13.$$

$$D_{ke} = 19400 \frac{\epsilon^2}{\tau S_g \rho_p} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad 14.$$

En ambas fórmulas aparece el término del factor de tortuosidad; en la bibliografía se describen diversos métodos de estimación de este factor, por medidas de difusión (78 y 79), por estudio de las propiedades termodinámicas de los gases (80, 81 y 82) o a partir de los datos de reacción química (83 y 84). Sin embargo, para realizar estos estudios era necesario conocer las velocidades de reacción para catalizadores de varios tamaños de partícula, así como la constante específica de velocidad de la reacción, datos que hasta el final del estudio no son conocidos. Por tanto y dado que el factor de tortuosidad del catalizador está relacionado con las propiedades geométricas del sólido, se estimó este factor en 2, valor dado en la bibliografía (85, 86 y 77) para

catalizadores con desarrollo superficial del mismo orden que el catalizador estudiado.

Calculando, por este procedimiento, el coeficiente de difusión efectivo, $De = 0,0547 \text{ cm}^2/\text{s}$, introduciendo en la ecuación 11 este valor, los de velocidad de reacción y concentración de alcohol en el seno del gas, se obtuvo un valor para el módulo de Thiele modificado de 0,043.

La corrección correspondiente al cambio de volumen en la reacción se introdujo mediante la ecuación:

$$\phi'_S = \phi_S \left[\frac{\gamma'}{\ln(1 + \gamma')} \right]^{0.7} \quad 15.$$

donde $\gamma' = Y_A (s - 1)$

resultando con ello un módulo modificado de 0,0408; los valores de los parámetros γ y β eran respectivamente 37 y 0.

Llevados todos estos valores a la gráfica correspondiente (77) se obtiene un valor del factor de eficacia igual a la unidad, con lo que, para partículas de diámetros de 0,41 mm e inferiores no existen limitaciones de la difusión interna.

3.2.- INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE CALCINACION
EN LA ACTIVIDAD CATALITICA Y EN EL DESARRO-
LLO SUPERFICIAL DEL OXIDO DE CINC.

Una vez determinados los límites de operación en cuanto a velocidad lineal de paso de gases y tamaño de partícula de catalizador para que no controlasen las etapas físicas de difusión, se pasó a determinar las condiciones de calcinación del catalizador en que la actividad catalítica fuera óptima.

Este estudio se llevó a cabo comprobando la influencia de la temperatura y del tiempo de calcinación sobre la actividad y el desarrollo superficial. Por último, se estudió la pérdida de actividad del catalizador después de la calcinación.

En todos los experimentos se calcinó el catalizador en el mismo reactor haciendose pasar nitrógeno. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes en todos los experimentos, tabla 7.

Las muestras de óxido de cinc que se empleaban para realizar las medidas de desarrollo superficial, se desgasificaban con Helio a 180 °C, temperatura inferior a todas las temperaturas de calcinación, con lo que se conseguía que todas las

medidas estuvieran hechas en las mismas condiciones y su relación fuera correcta.

TABLA 7.- Condiciones de reacción.

W/F_{A0} (g cat hr/mol A)	50
T_R (°C)	350
N_A / N_B	1/3
u (cm/seg)	10
Q_A (cm ³ /hr)	34,5
Q_B (cm ³ /seg)	7,3
\bar{d}_p (mm)	0,41

3.2.1.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION.

La primera variable a estudiar fue la temperatura de calcinación. Se realizaron siete experimentos en los que se calcinaba el catalizador durante 4 horas a temperaturas comprendidas en el intervalo 350-700 °C.

En los resultados obtenidos, tabla 8 y figuras 7 y 8, se aprecia que para el resto de condiciones constantes, la conversión aumenta con la temperatura de calcinación, alcanzando un máximo hacia los 500 °C y decreciendo a continuación. Así mismo, la selectividad respecto al nitrilo aumenta con el tiempo de reacción y la temperatura de calcinación hasta los 450 °C, pasando por un máximo entre los 400 y 550 °C.

TABLA 8.- Conversiones de alcohol y selectividades de nitrilo para diferentes temperaturas de calcinación del catalizador.

T_C (°C)	x_{AO}	x_{At} (t = 60 min)	S_{FO}	S_{Ft} (t = 60 min)
350	0,09	0,30	0,45	0,57
400	0,28	0,45	0,52	0,60
450	0,32	0,45	0,57	0,62
480	0,44	0,56	0,62	0,63
550	0,52	0,56	0,62	0,63
600	0,39	0,37	0,55	0,55
700	0,18	0,18	0,48	0,48

Para un tiempo de calcinación de 4 hr, la mejor temperatura de calcinación es 450 °C ya que da el máximo de selectividad respecto al nitrilo y una conversión aceptable.

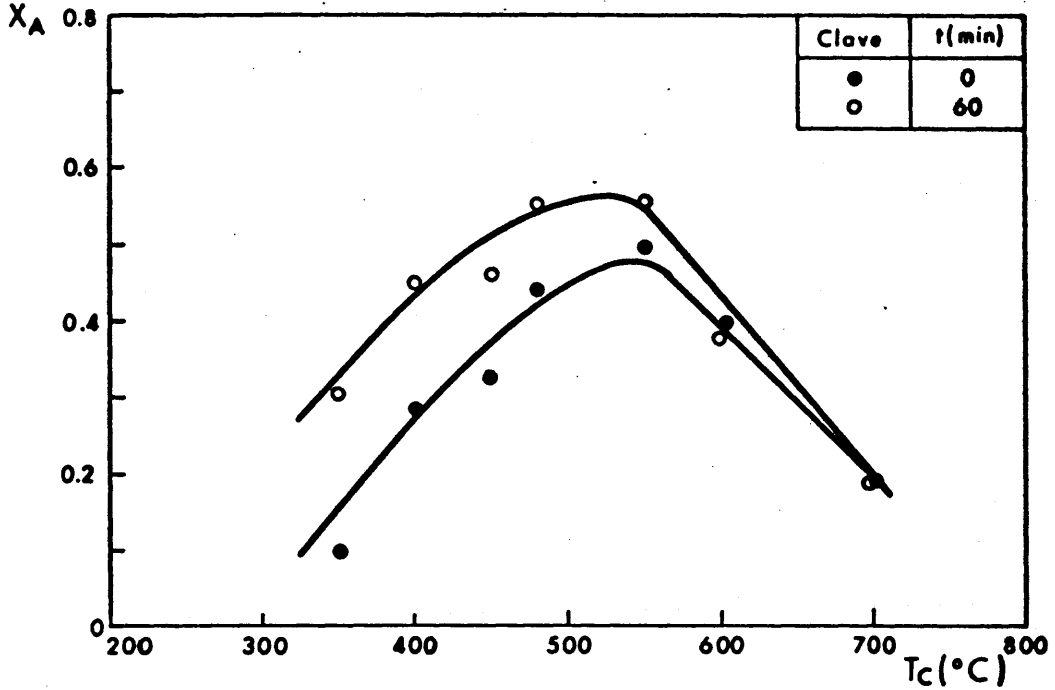


FIG. 7 .- CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO vs TEMPERATURA DE CALCINACION DEL CATALIZADOR.

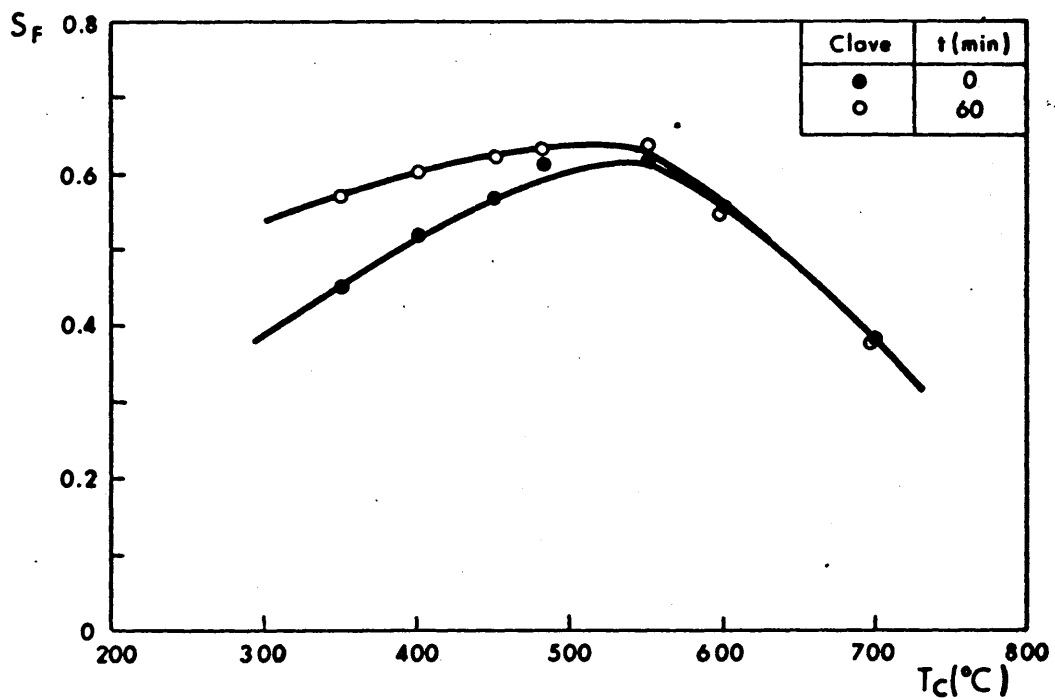


FIG. 8 .- SELECTIVIDAD DE BENZONITRILO vs TEMPERATURA DE CALCINACION DEL CATALIZADOR

Realizadas medidas de superficie específica de muestras de catalizador calcinadas a diferentes temperaturas durante cuatro horas, tabla 9 y figura 9, se aprecia que la superficie específica aumenta con la temperatura de calcinación hasta los 500 °C y a partir de esta temperatura de crece rápidamente.

TABLA 9.- Superficies específicas a diferentes tiempos y temperaturas de calcinación.

T_c (°C)	t_c (hr)	S_g (m ² / g.)
--- (*)	--- (*)	0,64
300	4	2,49
	10	3,07
	19	3,10
500	4	2,95
	10	3,15
	19	3,17
620	4	0,95
	10	0,91
	19	0,97
880	4	0,40
	19	0,45
(*) Medida realizada con el catalizador sin calcinar.		

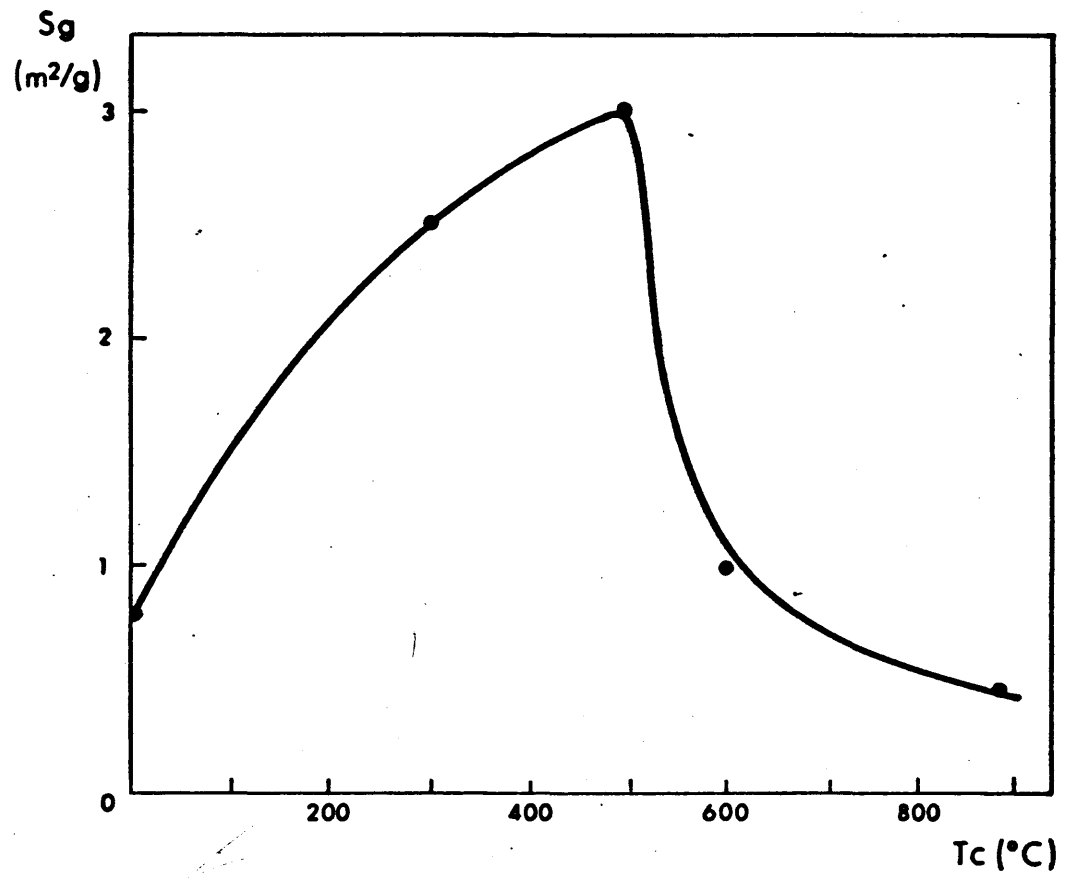


FIG. 9 . - SUPERFICIE ESPECIFICA vs. TEMPERATURA DE CALCINACION.

Como se observa en las figuras 7, 8 y 9, las variaciones de la conversión de alcohol, de la selectividad respecto al nitrilo y de la superficie específica del catalizador con la temperatura de calcinación son semejantes, por lo que podría existir una relación entre ellas.

Por ello se han representado las conversiones de alcohol obtenidas en las reacciones realizadas con catalizadores calcinados a temperaturas superiores a 500 °C frente a las superficies específicas que presentaban, fig. 10. Sólo se pudieron utilizar las conversiones y selectividades correspondientes a las reacciones realizadas con catalizadores calcinados por encima de 500 °C, en las que la conversión se mantenía constante durante todo el tiempo de reacción. En las reacciones que se realizaban con catalizadores calcinados a temperaturas más bajas, el catalizador seguía calcinandose durante la reacción en unas condiciones diferentes a las de la calcinación previa, ya que en lugar de estar presente nitrógeno, como en la calcinación en sí, durante la reacción había una mezcla de los reaccionantes y productos, y dado que la actividad del catalizador depende del gas presente en el medio durante la calcinación (66) las conversiones obtenidas en estas reacciones no son representativas del proceso.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 10, en la cual se observa que la conversión de alcohol y la superficie específica no guardan una relación lineal; sin em

bargo, al representar las selectividades respecto al nitrilo y a la base de Schiff, fig 11. sí se obtiene una relación lineal; mientras que la selectividad de nitrilo aumenta con la superficie específica del catalizador, la de base de Schiff se mantiene constante.

TABLA 10.- Conversiones de alcohol y selectividades de nitrilo y base de Schiff y superficies específicas para diferentes temperaturas de calcinación.

T_c (°C)	S_g (m ² / g.)	X_A	S_F	S_U
(*)	0,64	0,09	0,51	0,28
550	2,25	0,54	0,64	0,20
600	1,25	0,39	0,55	0,27
700	0,75	0,18	0,48	0,28
(*) Medidas realizadas con el catalizador sin calcinar.				

Las temperaturas de calcinación a las que se ha medido la porosidad y la distribución de tamaños de poro fueron de 400 a 880 °C; y el tiempo de calcinación fue de 4 horas. Los resultados obtenidos en las medidas de estas propiedades se muestran en las tablas 11 y 12.

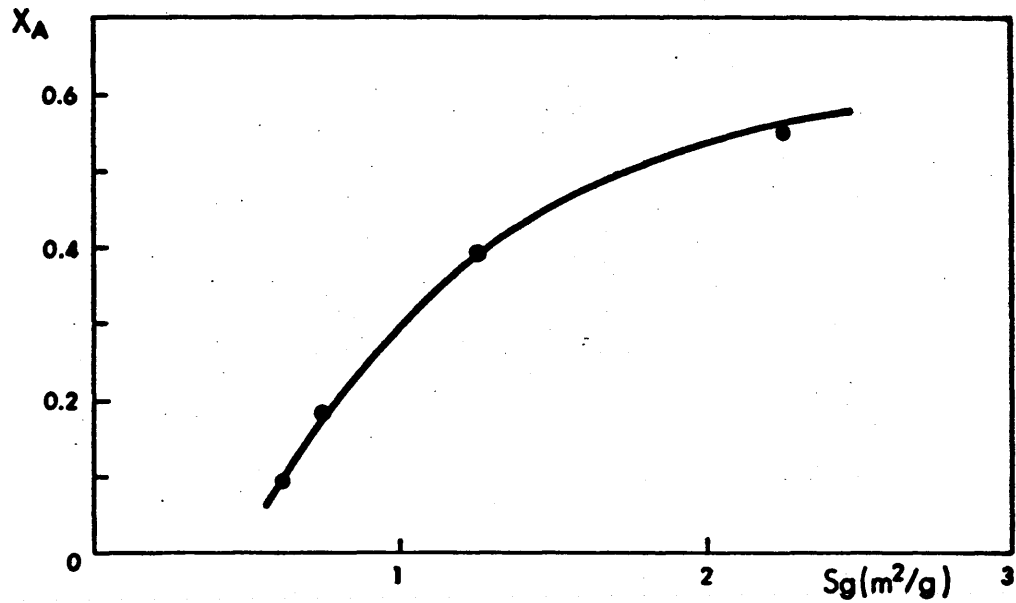


FIG.10 . — CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO vs. SUPERFICIE ESPECIFICA DEL CATALIZADOR.

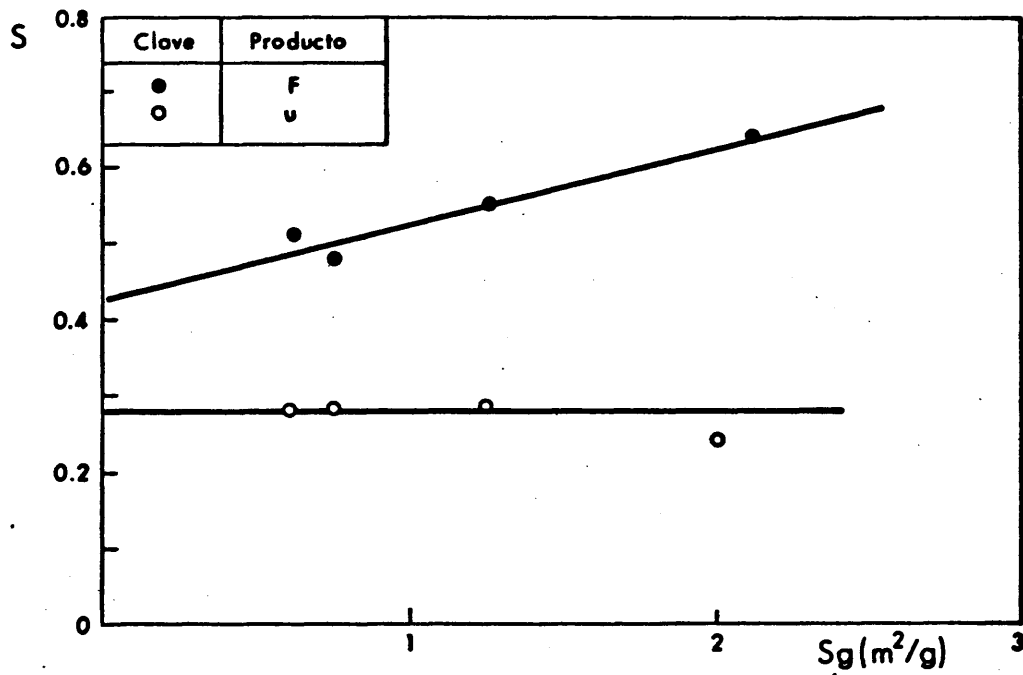


FIG.11 . — SELECTIVIDADES RESPECTO AL BENZONITRILLO Y A LA BASE DE SCHIFF vs. SUPERFICIE ESPECIFICA DEL CATALIZADOR.

TABLA 11.- Porosidades y diámetros medios de poros de catalizadores calcinados a diferentes temperaturas.

T_C (°C)	ϵ_p	\bar{d} (μ)
(*)	57,76	0,1900
400	57,23	0,1575
500	59,49	0,2189
600	57,09	0,2156
880	56,73	1,2800

(*) Medidas realizadas con el catalizador sin calcinar.

La porosidad de partícula resultó ser independiente de la temperatura de calcinación. La variación de distribución de tamaños de poro con la temperatura de calcinación del catalizador es pequeña. Sin embargo, se aprecia que al aumentar la temperatura de calcinación se van sinterizando los poros de diámetro medio menor, apareciendo otros de mayor diámetro medio. Esto se refleja en el diámetro medio de poros que aumenta, siendo este aumento considerablemente mayor a 880 °C en que los poros pequeños ya se han sinterizado.

TABLA 12.- Distribución de tamaños de poros de catalizadores calcinados a diferentes temperaturas (en %).

$\bar{d}(\mu)$ \ T(°C)	(*)	400	500	600	880
0,015	0,86	1,74	2,52	0,90	0,00
0,025	0,86	0,87	0,84	0,00	0,00
0,040	0,86	1,74	0,84	0,90	0,00
0,070	5,21	9,61	0,84	3,50	0,00
0,150	27,82	29,70	4,20	25,39	1,76
0,300	40,86	40,18	14,28	48,16	1,76
0,600	3,47	0,00	6,72	6,13	7,05
1,200	0,00	0,00	1,68	0,90	57,28
2,400	1,73	0,00	0,84	0,90	0,88
4,700	1,73	0,00	0,84	0,00	0,88
9,400	1,73	0,00	0,84	0,90	0,88
18'70	1,73	0,00	0,84	0,00	1,76
37'50	0,86	1,74	1,68	1,81	3,52
75'00	12,17	8,73	5,04	6,36	2,64

(*) Medida realizada con el catalizador sin calcinar.

3.2.2.- INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN DEL CATALIZADOR.

La mejor temperatura de calcinación para el óxido de cinc, resultó ser la de 450 °C, pero a esta temperatura aun existe un aumento de conversión durante el tiempo de reacción

(60 min). Se pensó que las cuatro horas de calcinación eran insuficientes y por ello se ha estudiado el tiempo óptimo de calcinación.

Para ello se han realizado dos series de experimentos, calcinando durante diferentes tiempos catalizadores a 400 y 450 °C.

En la tabla 13 se reflejan las condiciones de calcinación y los resultados obtenidos, para la conversión y la selectividad del nitrilo.

En las figuras 12 y 13 se han representado los resultados obtenidos en estas series de experimentos.

Como se ve en la gráfica el mejor tiempo de calcinación para 400 °C es de 14 horas y para la temperatura de 450 °C es de 7 horas. A partir de estos tiempos las conversiones y las selectividades se mantienen constantes durante la primera hora de reacción.

También se han realizado medidas de la superficie específica del catalizador variando los tiempos de calcinación. Los valores obtenidos están reflejados en la tabla 9.

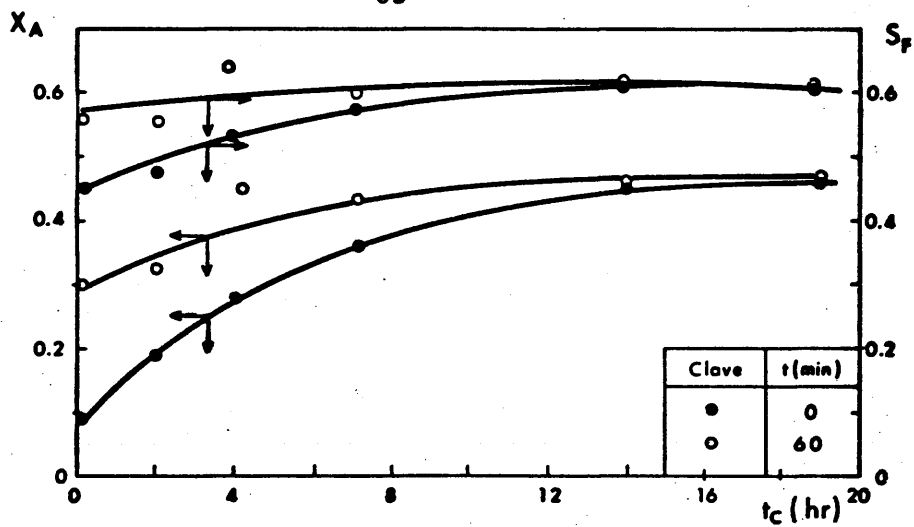


FIG.12 . - CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO Y SELECTIVIDAD RESPECTO AL BENZONITRILLO vs. TIEMPO DE CALCINACION DEL CATALIZADOR ($T_c = 400^\circ\text{C}$).

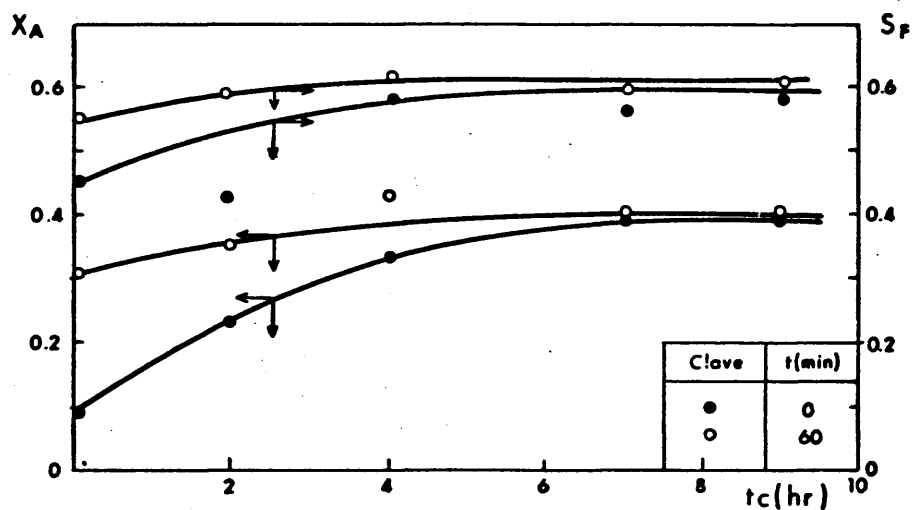


FIG.13 . - CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO Y SELECTIVIDAD RESPECTO AL BENZONITRILLO vs TIEMPO DE CALCINACION DEL CATALIZADOR ($T_c = 450^\circ\text{C}$)

TABLA 13.- Conversiones y selectividad para diferentes temperaturas y tiempos de calcinación del catalizador.

T_C (°C)	t_C (hr)	X_{A0}	X_{At} (t = 60 min)	S_{F0}	S_{Ft} (t = 60 min)
400	0	0,09	0,30	0,45	0,55
400	2	0,19	0,32	0,48	0,55
400	4	0,28	0,45	0,52	0,64
400	7	0,36	0,42	0,56	0,59
400	14	0,44	0,45	0,60	0,60
400	19	0,44	0,45	0,59	0,59
450	0	0,09	0,30	0,45	0,55
450	2	0,24	0,35	0,42	0,58
450	4	0,34	0,44	0,58	0,62
450	7	0,38	0,40	0,56	0,58
450	9	0,37	0,39	0,58	0,60

En la figura 14 se han representado estos valores. Se aprecia que las curvas obtenidas son semejantes a las de las curvas de conversión frente al tiempo de calcinación; así mismo se aprecia que para la temperatura de 500 °C y 7 horas de calcinación, la superficie específica del catalizador prácticamente no varía, hecho que está de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de la actividad del catalizador.

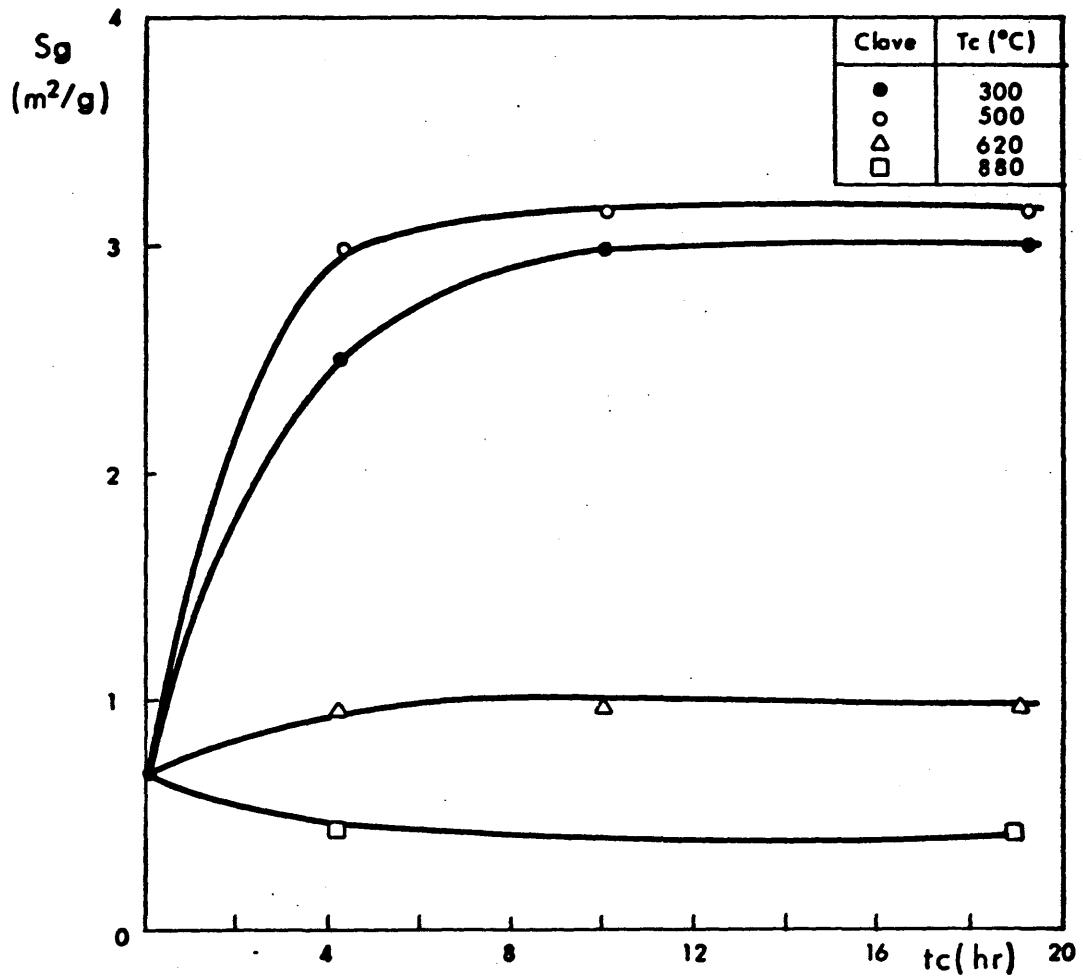


FIG.14 . - SUPERFICIE ESPECIFICA DEL CATALIZADOR vs TIEMPO DE CALCINACION.

3.2.3.- DESACTIVACION ESPONTANEA DEL CATALIZADOR.

En algunos ensayos previos se observó que el tiempo transcurrido entre el final de la calcinación del catalizador y el comienzo de la reacción podía influir en las conversiones y selectividades. Por ello, una vez fijados la temperatura y el tiempo de calcinación óptimos (450 °C y 7 hr) se estudió esta desactivación del catalizador calcinado.

Este estudio se realizó con dos catalizadores calcinados en dos condiciones diferentes. Los catalizadores estudiados fueron: el considerado como óptimo calcinado a 450 °C durante 7 hr y el calcinado a 600 °C durante 4 hr.

Los tiempos de desactivación, t_d ; (tiempo que transcurre entre el final de la calcinación y el principio de la reacción) y los resultados obtenidos se dan en la tabla 14.

Los datos reflejados en la tabla anterior se han representado en la figuras 15 y 16 para las temperaturas de 450 y 600 °C respectivamente.

TABLA 14.- Conversión de alcohol y selectividad respecto al nitrilo para diferentes tiempos de desactivación.

T_c (°C)	t_d (hr)	\bar{X}_A	\bar{S}_F
450	0	0.40	0,56
	13	0,30	0,54
	27	0,27	0,50
	182	0,27	0,40
600	0	0,37	0,54
	48	0,37	0,50
	168	0,37	0,42

En el catalizador calcinado a 450 °C se aprecia que la conversión de alcohol bencílico disminuye con el tiempo transcurrido entre el final de la calcinación y el principio de la reacción, siendo esta desactivación más importante en las 20 primeras horas y manteniéndose prácticamente constante a partir de este tiempo; sin embargo, la selectividad respecto al nitrilo sigue disminuyendo en el intervalo de tiempo estudiado.

Para la temperatura de calcinación de 600 °C, la conversión se mantiene constante con el tiempo de desactivación, pero la selectividad respecto al nitrilo disminuye

igual que ocurría con el catalizador calcinado a 450 °C.

Asimismo se realizaron medidas de la superficie específica del catalizador calcinado a las temperaturas de 300, 500 y 620 °C durante 10 horas, para diferentes tiempos de desactivación. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 15 y se representan en la figura 17. A 300 y 500 °C. Se aprecia una disminución de la superficie espe

TABLA 15.- Superficies específicas y tiempos de desactivación del catalizador.

T_c (°C)	t_d (hr)	S_g (m ² / g.)
300	0	3,07
	20	2,94
	62	2,94
	∞	2,71
500	0	3,15
	20	3,14
	62	3,04
	∞	3,04
620	0	0,91
	48	0,99
	132	1,09
	∞	1,13

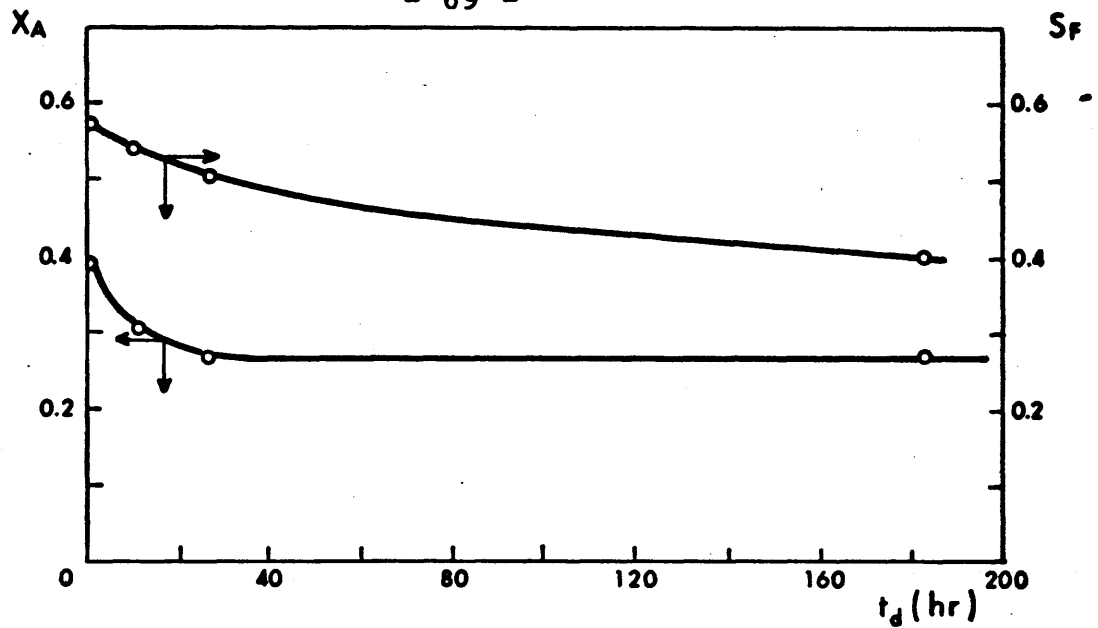


FIG.15 . - CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO Y SELECTIVIDAD RESPECTO AL BENZONITRILLO vs TIEMPO DE DESACTIVACION DEL CATALIZADOR ($T_c = 450$ °C, $t_c = 7$ hr)

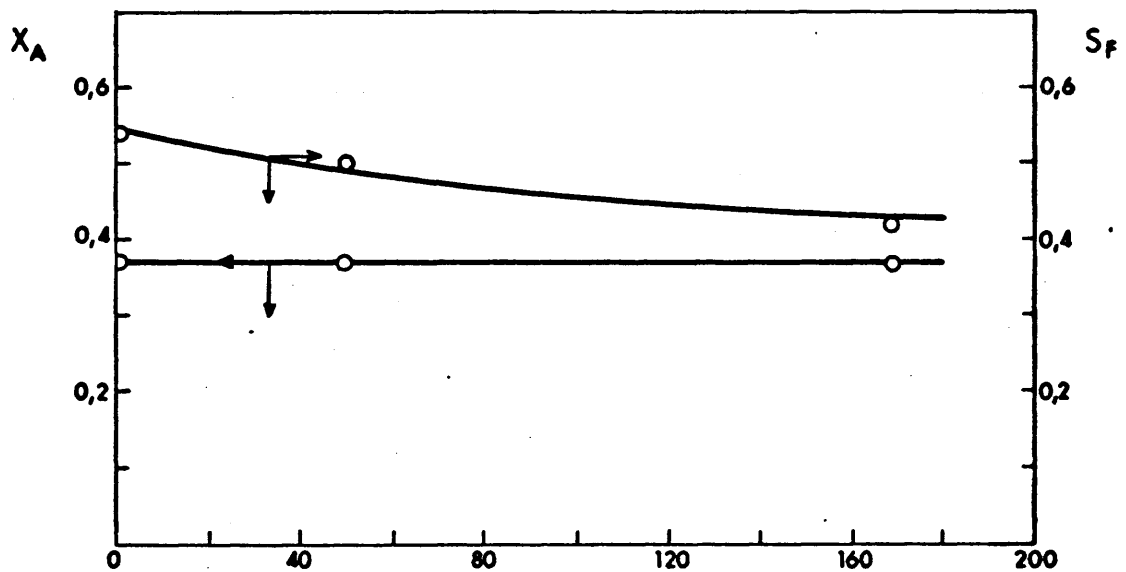


FIG.16 . - CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO Y SELECTIVIDAD RESPECTO AL BENZONITRILLO vs TIEMPO DE DESACTIVACION DEL CATALIZADOR ($T_c = 600$ °C, $t_c = 4$ hr)

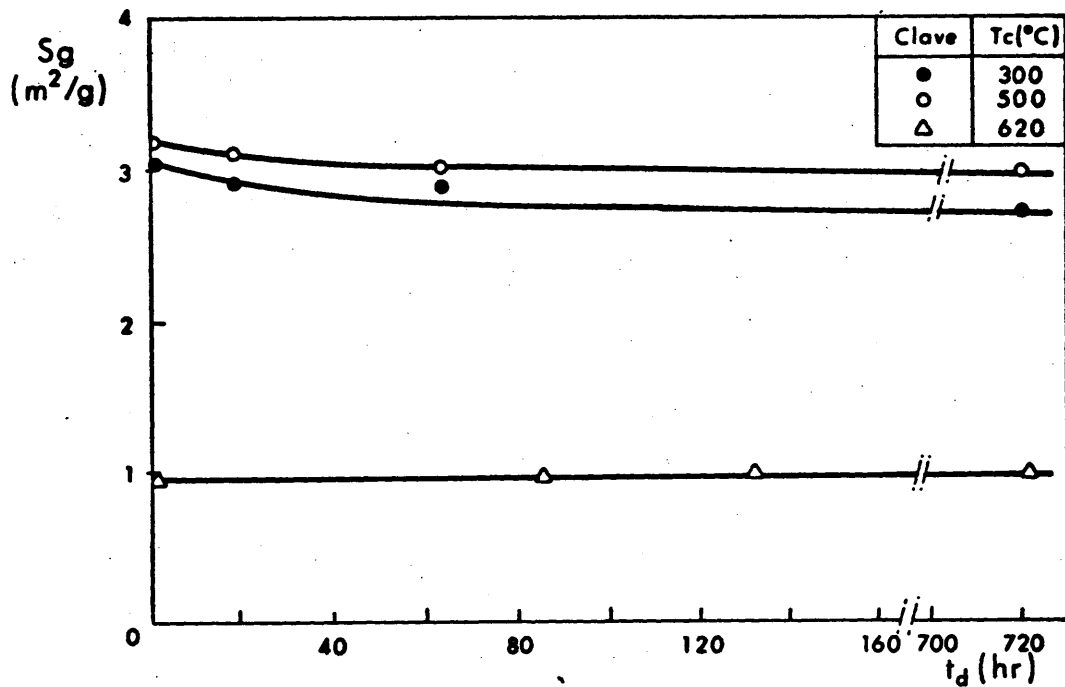


FIG.17 . — SUPERFICIE ESPECIFICA DEL CATALIZADOR vs TIEMPO DE DESACTIVACION.

cífica con el tiempo de desactivación, mientras que a 600 °C se mantiene constante. La comparación de estos resultados y los obtenidos para la conversión de alcohol permite suponer una relación entre ambas magnitudes (superficie específica del catalizador y conversión de alcohol).

Sin embargo, no ocurre lo mismo con los resultados obtenidos de la selectividad respecto al nitrilo pues, mientras las superficies específicas se mantienen constantes, al cabo de un cierto tiempo las selectividades respecto al nitrilo siguen disminuyendo, lo cual indica que la variación de actividad respecto a la reacción de formación del nitrilo con el tratamiento térmico no es solamente debida a una variación del desarrollo superficial del catalizador sino que debe haber, además, alguna variación en su estructura interna.

3.3.- CATALIZADOR OPTIMO.

Los resultados obtenidos en el estudio del catalizador permiten establecer que las condiciones de calcinación del óxido de cinc estudiado que proporcionan mayor y más constante actividad del catalizador y a lo largo de la reac-

ción son las dadas en la tabla 16.

TABLA 16.- Condiciones óptimas de calcinación del catalizador.

T_c (°C)	450
t_c (hr)	7
t_d (hr)	0
Q_{N_2} (cm ³ /s)	14

En la figura 18 se muestra la variación de la conversión del alcohol bencílico y la selectividad respecto al nitrilo de una reacción llevada a cabo a 370 °C, temperatura más alta de las que se van a utilizar, con óxido de cinc calcinado en las condiciones indicadas en la tabla 16. La velocidad lineal de los gases fué de 9 cm/s y el tiempo espacial empleado de 60 g. cat hr/mol A.

En dicha figura se observa que durante el tiempo de experimentación la disminución de la conversión y de la selectividad respecto al nitrilo no fué apreciable.

Así mismo, se realizaron experimentos con este catalizador a las demás temperaturas de trabajo previstas (300,

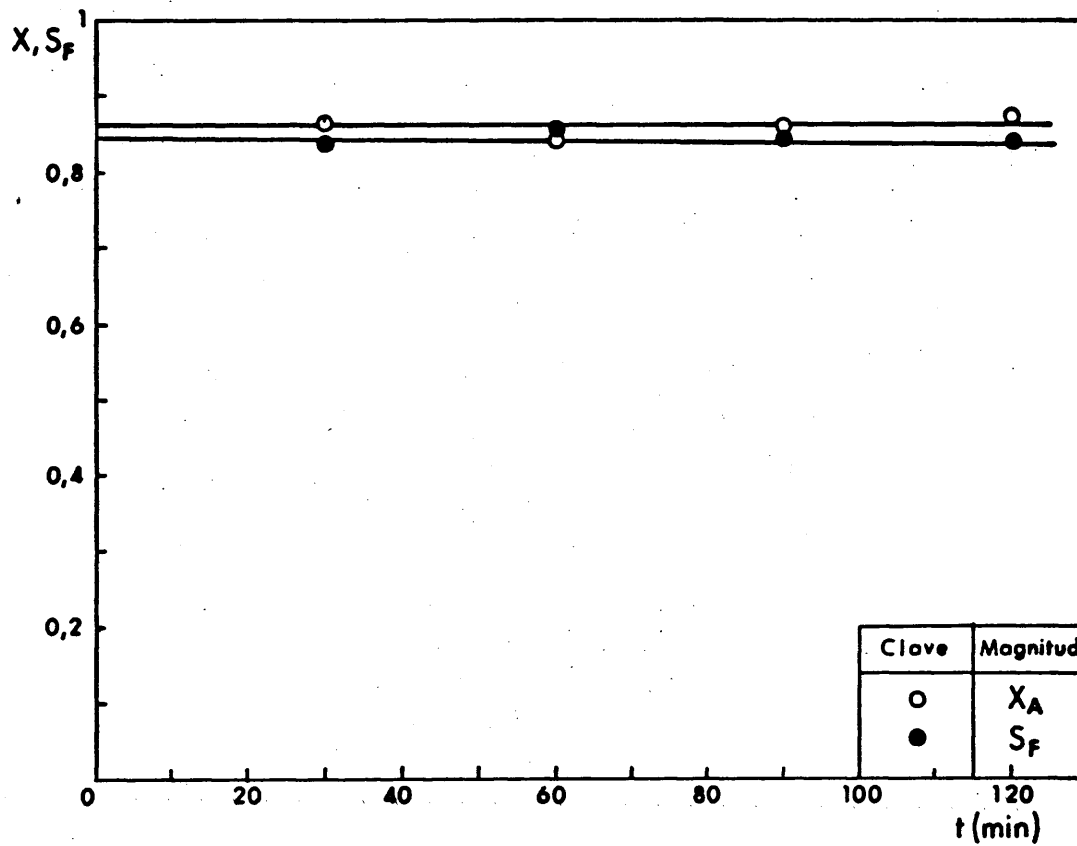


FIG.18. — CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO Y SELECTIVIDAD RESPECTO AL BENZONITRILO vs TIEMPO DE REACCION.

325 y 350 °C) apreciándose igualmente que las conversiones de alcohol y selectividades se mantenían constantes durante las dos primeras horas de reacción.

4.- ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN.

El estudio cinético de una reacción catalítica debe realizarse en condiciones en que no controlen las etapas físicas de difusión. Una vez eliminadas las influencias ejercidas por la velocidad de paso de los gases y por el diámetro de partícula del catalizador en la velocidad de reacción, ya se pueden establecer las ecuaciones de velocidad de la reacción química. Dichas ecuaciones se pueden expresar mediante ecuaciones de tipo empírico o mecanístico.

El primer paso en el estudio cinético de la reacción que nos ocupa fué la determinación de la influencia de las etapas físicas de difusión de reactivos a través de la interfase gas-sólido y de los poros del catalizador, obteniéndose los datos experimentales, para la interpretación de la cinética de la reacción, en reactor diferencial e integral.

Dada la gran complejidad de la reacción a estudiar los datos obtenidos se ajustaron a ecuaciones de velocidad de reacción de tipo empírico.

El catalizador utilizado a lo largo de todo el estudio cinético ha sido óxido de cinc calcinado a 450 °C durante siete horas, dado como óptimo en el apartado 3.3.

4.1.- ETAPAS FISICAS DE DIFUSION.

La determinación de las condiciones de reacción en las que las velocidades de difusión de los gases a través de la interfase gas-sólido y de los poros del catalizador son más pequeñas que la velocidad de reacción química se realizó mediante el estudio de la influencia ejercida por la velocidad lineal de los gases y por el tamaño de partícula del catalizador en la velocidad de reacción.

Así mismo, los resultados de este estudio sirven como comprobación del realizado en el apartado 3.1.

4.1.1.- EFECTO DE LA VELOCIDAD LINEAL DE LOS GASES.

Para estudiar la influencia de la velocidad lineal de los gases en la velocidad de reacción se realizó una serie de seis experimentos en los que se variaba la velocidad lineal de los gases entre 5 y 12 cm/s manteniendo constante el resto de condiciones de reacción.

En la tabla 17 se muestran las condiciones de reacción que eran constantes en cada experimento.

TABLA 17.- Condiciones de reacción.

$T_R, ^\circ\text{C}$	370
N_{A0} / N_{B0}	1/3
$W/F_{A0}, \text{g cat hr/mol A}$	50
d_p, mm	0,41

La influencia ejercida por la velocidad lineal de los gases en la velocidad de reacción se determinó midiendo la conversión de alcohol a la salida del reactor. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 18.

TABLA 18.- Conversión de alcohol a la salida del reactor.

$u \text{ (cm/seg)}$	X_A
12	0,7926
10	0,7809
9	0,8195
8	0,7685
7	0,7248
5	0,6279

En la figura 19 se han representado estos valores, observándose que la conversión se mantiene constante para valores de la velocidad lineal de los gases mayores de 9 cm/s., no limitando el proceso la etapa de difusión externa para valores de la velocidad lineal superiores a éste.

Estos resultados concuerdan con los que se dedujeron a partir del estudio realizado en el apartado 3.1.1. basados en la transferencia de materia.

Por tanto los valores de velocidad lineal de gases a utilizar en el estudio cinético deben estar comprendidos entre 9 cm/s., límite impuesto por la influencia de la transferencia de materia a través de la interfase gas-sólido, y el valor de la velocidad mínima de fluidización para cada tamaño de partícula.

4.1.2.- EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA.

Eliminado el efecto de la difusión externa, los gases deben difundirse a través de los poros del catalizador.

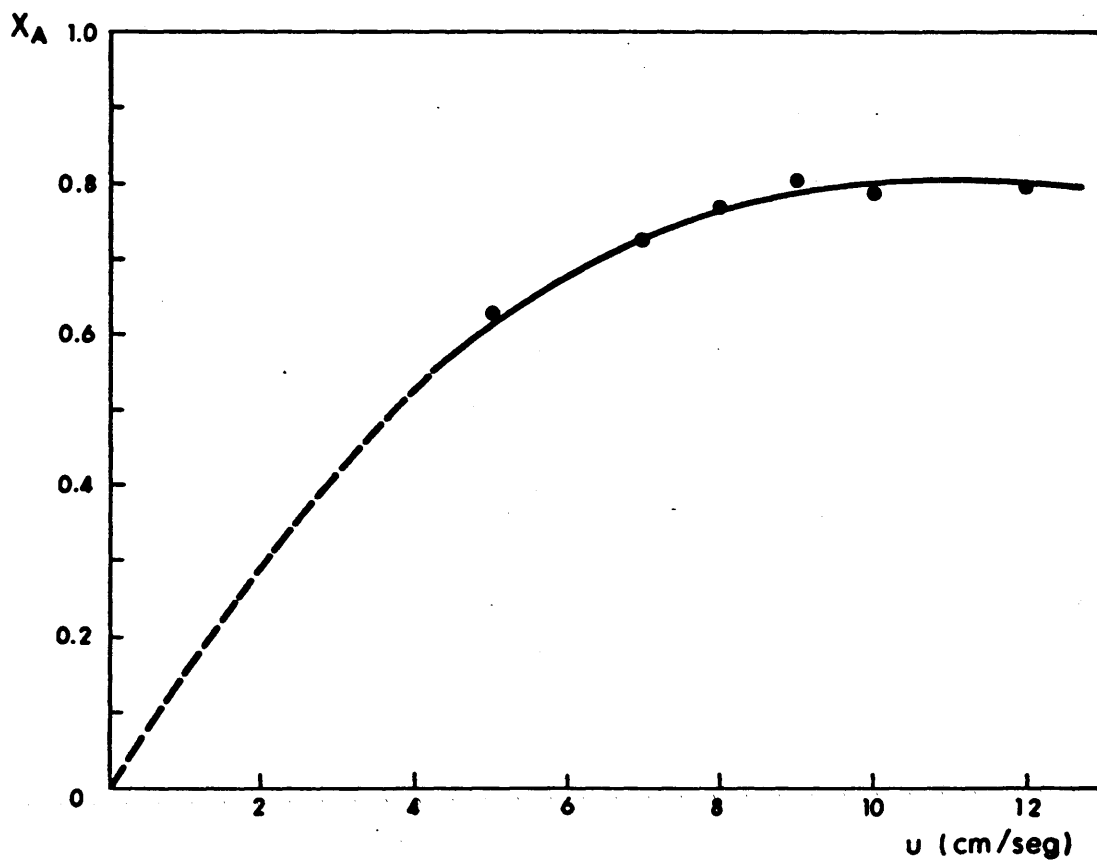


FIG.19 . — INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE LOS GASES EN LA CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO.

Para realizar el estudio de la influencia de la difusión interna, se llevaron a cabo experimentos en los que se variaba el tamaño medio de partícula del catalizador; el resto de condiciones se mantenía constante; estas condiciones se muestran en la tabla 19.

TABLA 19.- Condiciones de reacción.

T_R , °C	370
u , cm/seg	9
N_{A0}/N_{B0}	1/3
W/F_{A0} , g cat hr/mol A.	50

Los experimentos se han realizado en el intervalo de diámetros medios de 0,2 mm (-200 + 160 μ) a 1.0 mm (-1250 + 800 μ).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 20.

En la figura 20 se ha representado la conversión de alcohol frente al diámetro de partícula; se observa que para tamaños de partícula menores de 0,41 mm no limita la etapa de difusión interna.

En el apartado 3.1.2. se estimó el factor de efectividad para un diámetro de partícula de catalizador de 0,41 mm

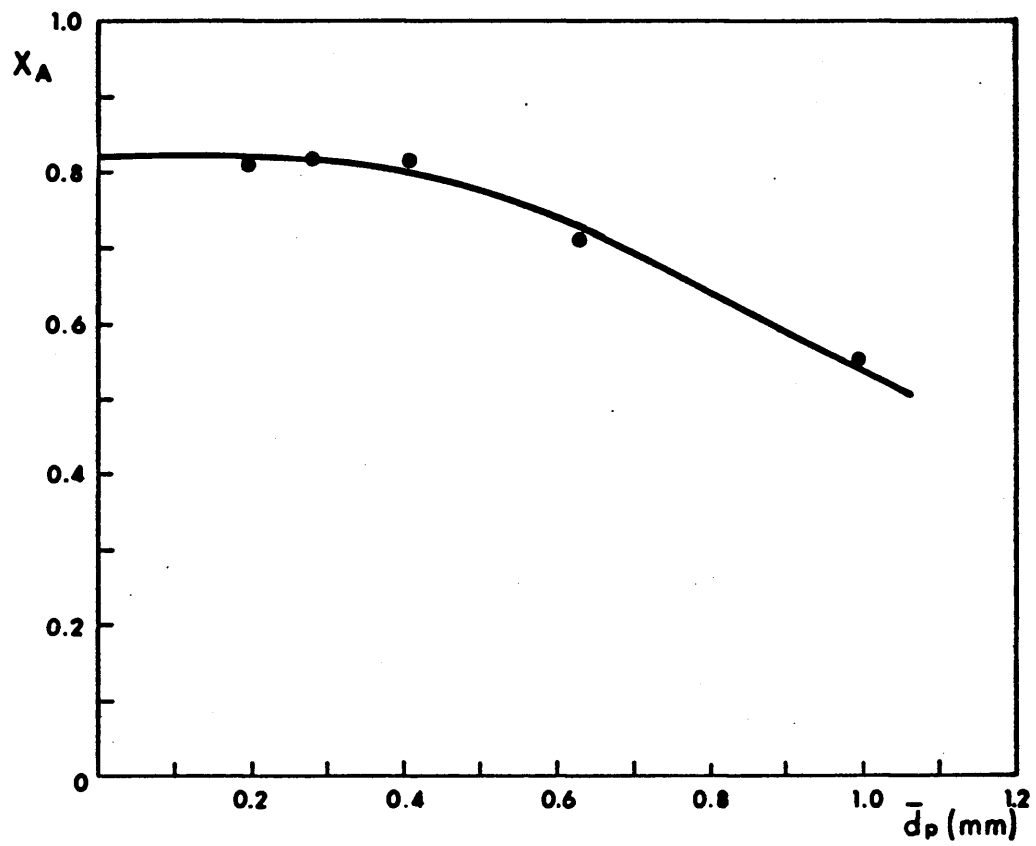


FIG. 20. — INFLUENCIA DEL DIAMETRO DE PARTICULA DEL CATALIZADOR EN LA CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO.

TABLA 20.- Conversión de alcohol a la salida del reactor.

Granulometría (μ)	\bar{d}_p (mm)	x_A
-250 + 160	0,200	0,8104
-320 + 250	0,282	0,8181
-500 + 320	0,410	0,8195
-800 + 500	0,632	0,7107
-1250 + 800	1,000	0,5581

obteniéndose para éste un valor de la unidad con lo que los resultados de ambos estudios concuerdan.

4.2.- ESTUDIO DE LA REACCION EN REACTOR DIFERENCIAL.

Dada la gran complejidad de la reacción objeto de este estudio, los experimentos realizados en reactor diferencial estaban encaminados a dos fines:

- Establecer una secuencia de reacciones que expliquen el proceso global.
- Obtener las ecuaciones de velocidad de reacción.

La velocidad de reacción en un reactor diferencial viene dada por el cociente de la variación de la conversión entre la entrada y la salida del reactor y el tiempo espacial:

$$(-r_A) = \frac{X_{AS} - X_{AE}}{W / F_{A0}} \quad 16.$$

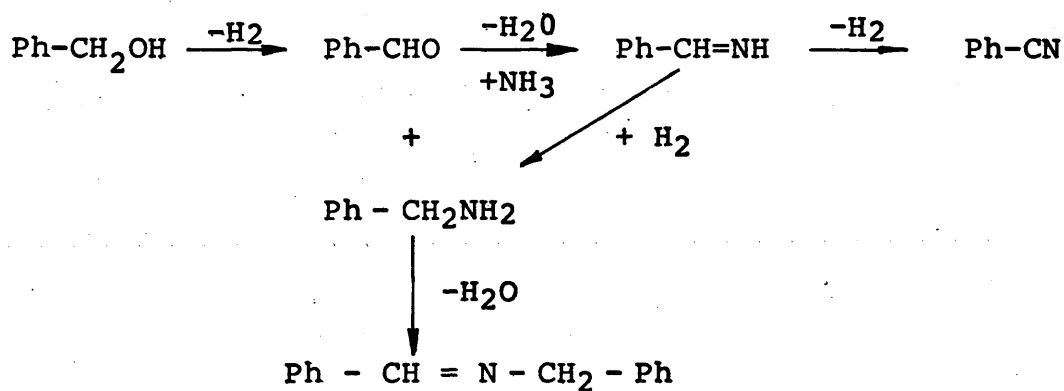
En el desarrollo de este estudio se han realizado series de experimentos a la misma temperatura variando en cada una de ellas las concentraciones de reactivos a la entrada del reactor. De este modo se dispone de datos de velocidad de reacción-concentración a los que se puede aplicar el método diferencial de análisis de datos para determinar la ecuación cinética

Todos los experimentos se realizaron de forma que la conversión de alcohol no sobrepasara el valor 5% ya que en estas condiciones la velocidad de reacción se mantiene prácticamente constante en todos los puntos del reactor, satisfaciéndose así las condiciones exigidas a éste para que se comporte como diferencial.

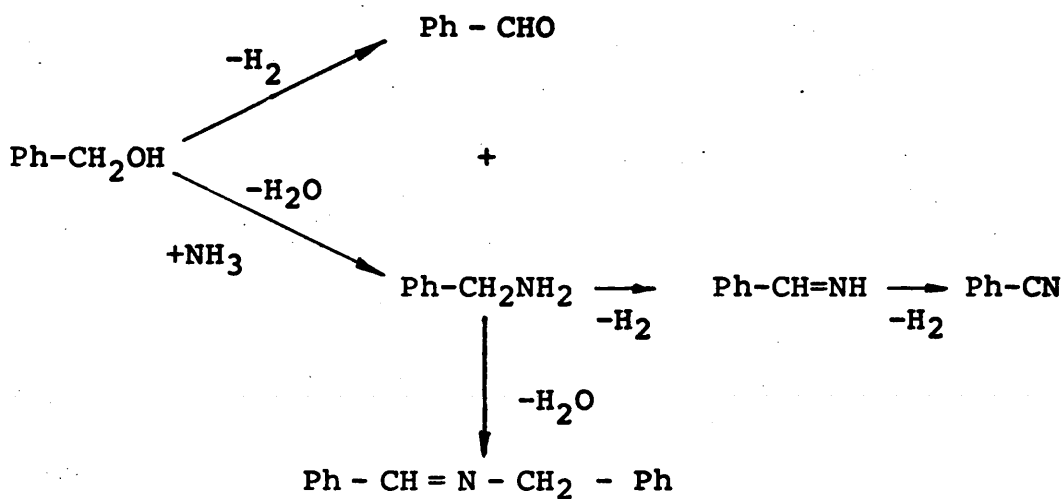
4.2.1.- ESTUDIO CINETICO DE LAS REACCIONES PARCIALES DEL PROCESO.

Según la revisión bibliográfica realizada sobre la cianación de alcoholes las secuencias posibles de reacciones podrían ser de los siguientes tipos:

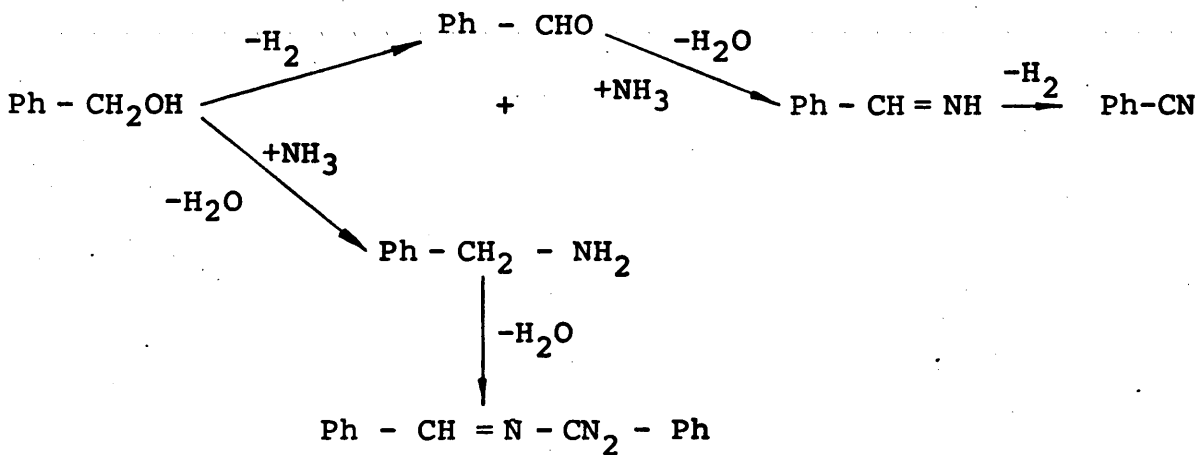
1.- La reacción transcurre a través del aldehído, que a su vez se deshidrata reaccionando con el amoníaco para dar la imina correspondiente y de ésta por hidrogenación o deshidrogenación se formarían la amina o el nitrilo, respectivamente.



2.- El alcohol se deshidrata reaccionando con el amoníaco para dar bencilamina y por deshidrogenación de ésta el nitrilo a través de la imina correspondiente, formándose el aldehído por deshidrogenación del alcohol.

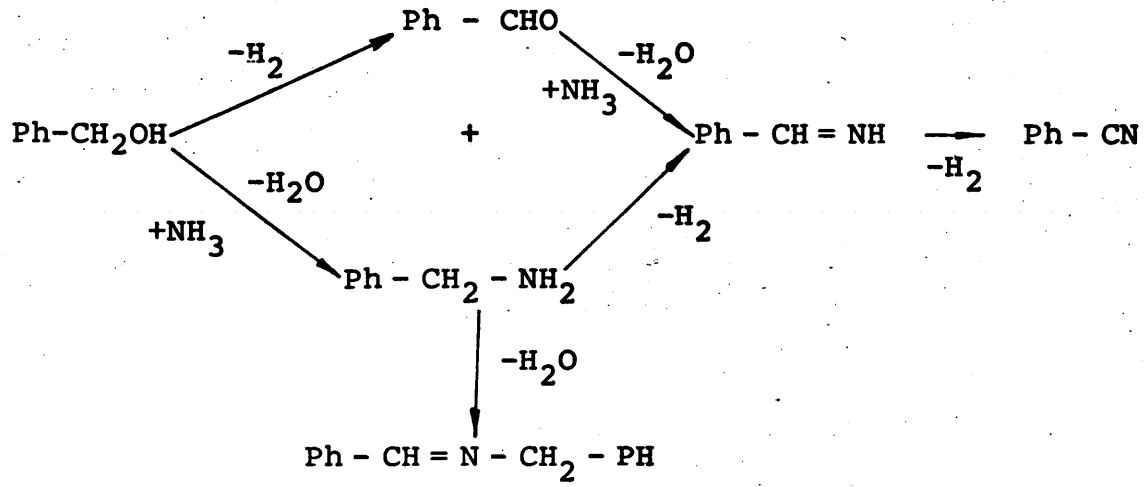


3.- La reacción transcurre mediante una amonólisis y una deshidrogenación del alcohol, reaccionando la amina con el aldehído para dar base de Schiff y formándose la imina, exclusivamente a partir del aldehído.

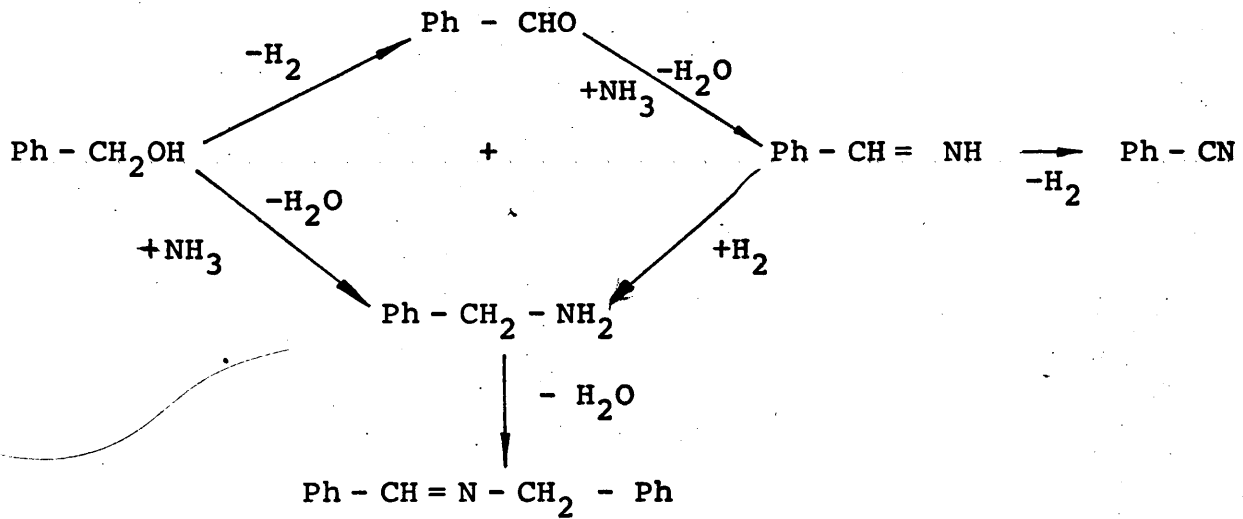


4.- O bien por combinaciones de ambas según se indica en los esquemas:

a).-



b).-



A la vista de los compuestos identificados en las muestras de productos obtenidas en las reacciones realizadas en los estudios del catalizador y de las etapas de difusión, todos los

esquemas de reacción propuestos podrían ser posibles. Efectivamente, en las mezclas obtenidas, además de benzonitrilo y alcohol, se encontraban presentes benzaldehído y base de Schiff, mientras que la amina y la imina no aparecían, la primera por reaccionar con el benzaldehído para dar la base de Schiff y la segunda por ser inestable y descomponerse.

Para determinar cual de ellos es el que mejor se ajusta al proceso estudiado, se analizaron las etapas o pasos parciales de formación del benzonitrilo, estudiándose, cuando era posible, la cinética de cada una de las reacciones parciales.

De acuerdo con los esquemas propuesto, se estudiaron los pasos siguientes:

- 1.- Reacción de formación de benzaldehído a partir de alcohol bencílico.
- 2.- Reacción de formación de benzonitrilo por reacción de benzaldehído y amoníaco.
- 3.- Reacción de formación de bencilamina a partir de alcohol bencílico y amoníaco.
- 4.- Reacción de formación de benzonitrilo a partir de bencilamina.
- 5.- Reacción de formación de base de Schiff.

6.- Reacción de formación de bencilamina por hidrogenación de la imina.

Las condiciones de reacción fijadas para todos los experimentos, se muestran en la tabla 21.

TABLA 21.- Condiciones de reacción.

$T_R, ^\circ C$	300
$u, \text{ cm/seg}$	9
$dp, \text{ mm}$	0,41 (-500 + 320 μ)
π	atmosférica

4.2.1.1.- Reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico.

El estudio de la reacción de formación de benzaldehído por deshidrogenación del alcohol bencílico:



se realizó alimentando, simultáneamente, al reactor alcohol bencílico y nitrógeno en diferentes relaciones molares, con lo que se conseguía variar la presión parcial inicial del alcohol.

Antes de mezclar el nitrógeno con el alcohol en el precalentador, se hacía pasar aquel por un tubo de vidrio relleno de virutas de cobre a 300 °C. De esta forma se eliminaban las posibles impurezas de oxígeno.

El tiempo espacial al que se realizaron todos los ensayos, excepto cuando se alimentaba alcohol bencílico puro que fué 20 g cat hr/mol A, era de 30 g cat hr/mol A. El resto de condiciones iniciales y los resultados obtenidos durante la experimentación se muestran en la tabla 22.

TABLA 22.- Condiciones y resultados obtenidos para la reacción $\text{Ph} - \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{Ph} - \text{CHO} + \text{H}_2$.

Condiciones iniciales				Fracciones molares de reactivos y productos a la salida del reactor.	
$N_{\text{Ao}} : N_{\text{Bo}}$	Y_{Ao}	P_{Ao} (atm.)	$P_{\text{N}_2\text{O}}$ (atm.)	A	E
1:0	1,000	0,9230	0,0000	0,9600	0,0381
1:0,5	0,666	0,6178	0,3098	0,9630	0,0368
1:1	0,500	0,4618	0,4618	0,9672	0,0327
1:2	0,333	0,3089	0,6186	0,9800	0,0197
1:3	0,250	0,2335	0,7007	0,9909	0,0089

En la tabla 23 se muestran los valores de la velocidad de reacción, $(-r_A)$, calculados mediante la ecuación 16, y de las presiones parciales medias de alcohol bencílico a la salida del reactor.

TABLA 23.- Presiones parciales y velocidades de reacción para la reacción $\text{Ph-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{Ph-CHO} + \text{H}_2$.

y_{A0}	p_A (atm.)	\bar{p}_A (atm.)	$(-r_A) 10^3$ (mol A/g cat hr)
1.000	0,8847	0,9058	2,01
0,666	0,5949	0,6063	1,23
0,500	0,4464	0,4541	1,09
0,333	0,3029	0,3059	0,66
0,250	0,2309	0,2322	0,37

Suponiendo que la ecuación de la velocidad de reacción es de la forma:

$$(-r_A) = k_1 p_A^n$$

se han representado los logaritmos de las velocidades de reacción frente a los de las presiones medias de alcohol bencílico, figura 21, ajustándose los puntos a una recta de pendiente igual a 1 y ordenada en el origen 0,0020.

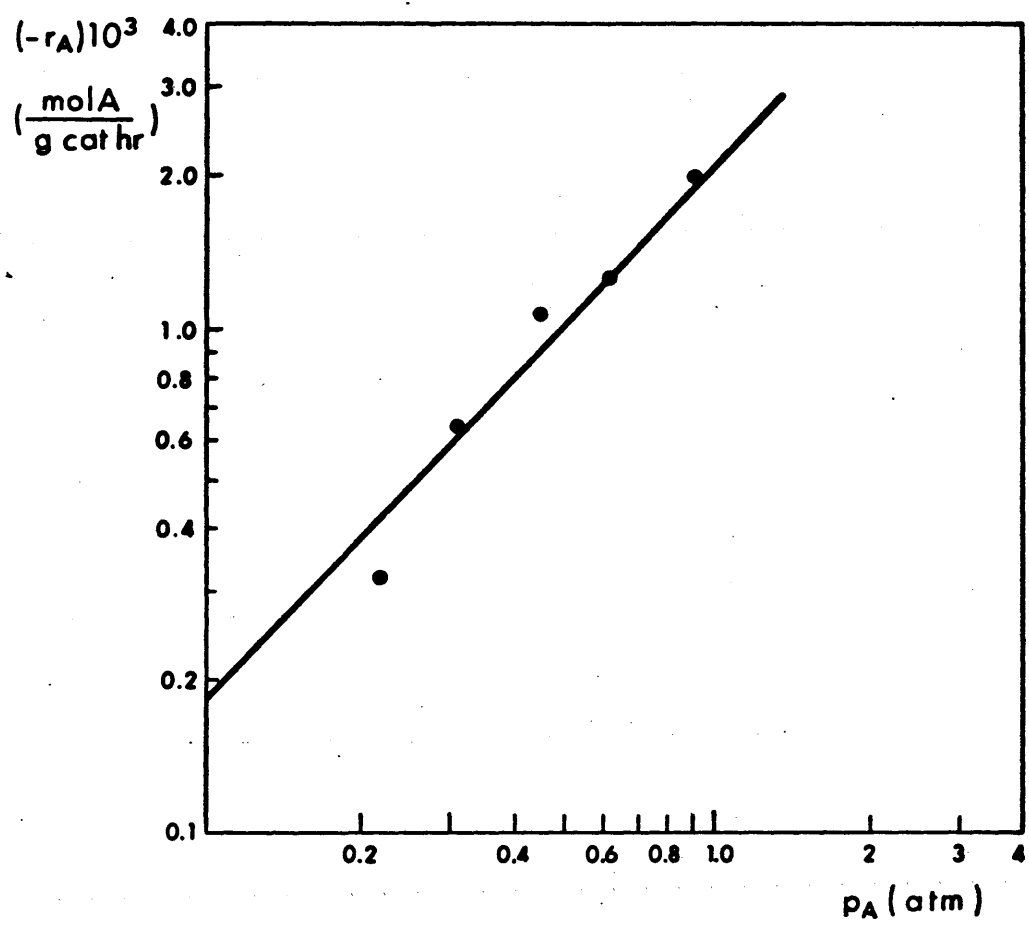


FIG. 21. — REPRESENTACION DE LA ECUACION

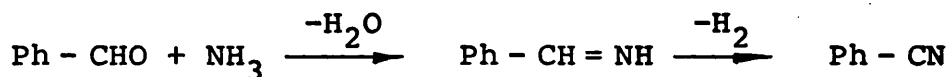
$$\lg (-r_A) = \lg k_1 + n \lg p_A$$

Por tanto, la velocidad de reacción del alcohol bencílico para esta reacción puede expresarse mediante una ecuación diferencial de primer orden y cuya constante específica de velocidad es, para la temperatura estudiada:

$$k_1 = 0,0020 \frac{\text{mol Ph CH}_2\text{OH}}{\text{g cat hr atm}}$$

4.2.1.2.- Reacción de amonólisis del benzaldehído.

El paso siguiente a estudiar fué la reacción del benzaldehído con amoniaco para dar benzonitrilo,



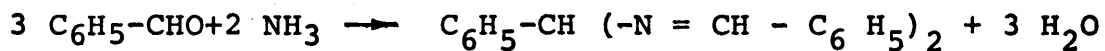
Para llevar a cabo el estudio de esta reacción se realizó una serie de experimentos variándose la presión parcial de benzaldehído a la entrada del reactor. Se introducian, en el reactor mezclas de benzaldehído y amoniaco, con fracciones molares de benzaldehído comprendidas entre 0,666 y 0,250.

El benzaldehído se oxida en presencia de aire a ácido benzoico, por lo que antes de empezar a alimentar benzaldehído al reactor, se barría la instalación con amoniaco.

El tiempo espacial utilizado en todos los ensayos fué de 30 g. cat hr/mol E.

Las muestras obtenidas en la reacción eran heterogéneas, constando de una fase sólida y otra líquida. Separadas y analizadas ambas, la fase líquida estaba constituida en su mayor parte por una mezcla de agua y benzaldehído, conteniendo también nitrilo en muy baja proporción. Por espectroscopía infrarroja se identificó la fase sólida como hidrobenzamida, figs. 22 y 23.

En el transcurso de la reacción, se observó la formación del compuesto sólido al entrar en contacto el aldehído y el amoniaco en la parte superior del vaporizador. Así mismo se sintetizó en el laboratorio en fase líquida. Por tanto la hidrobenzamida, se forma por reacción del aldehído y el amoniaco sin necesidad de la presencia del catalizador. Esta reacción está descrita en la bibliografía (93 y 94), asignándosele la ecuación estequiométrica:



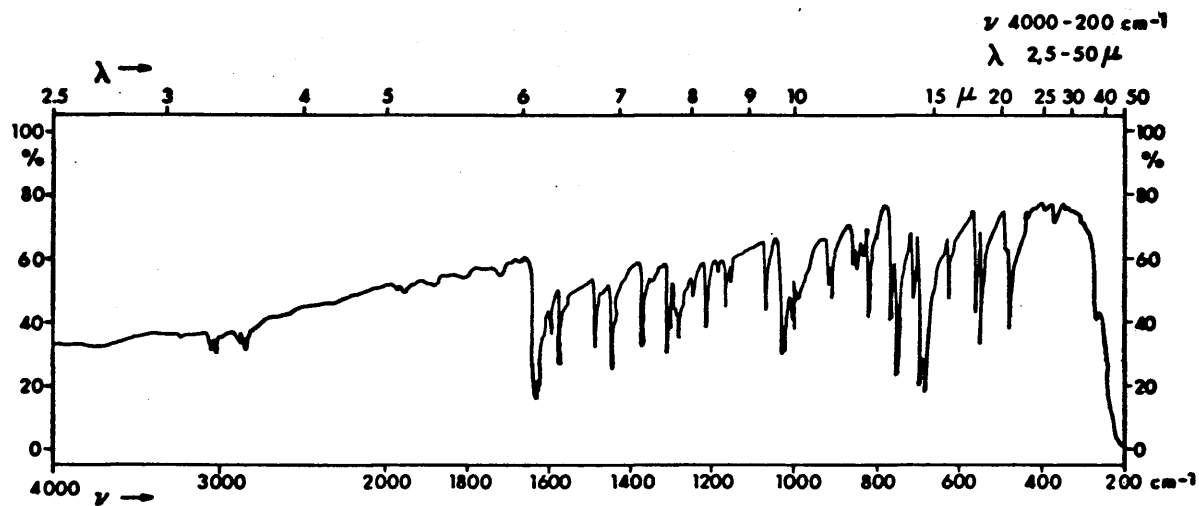


FIG. 22. - ESPECTRO INFRARROJO DEL PRODUCTO SOLIDO DE LA REACCION

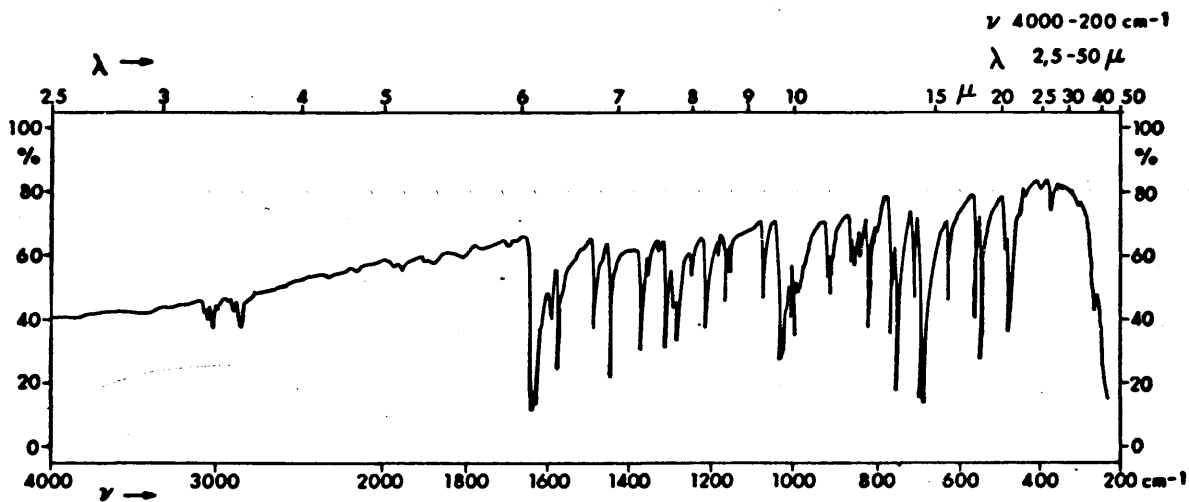
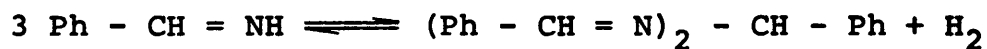
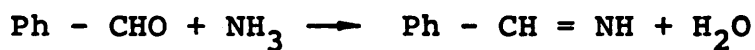


FIG. 23. - ESPECTRO INFRARROJO DE LA HIDROBENZAMIDA

Lach (95) y Winans (96) proponen como mecanismo para la formación de hidrobenzamida:



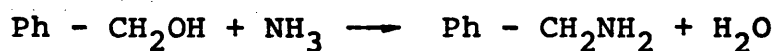
La formación de hidrobenzamida observada cuando se alimentan al reactor amoniaco y benzaldehido parece estar en contradicción con las etapas 2 y 3 descritas en el apartado 4.2.1.

Esta discrepancia puede explicarse ya que en el proceso global la cantidad de aldehido formado es muy pequeña quedando adsorbido en el catalizador y reaccionando con el amoniaco antes de desorberse, con lo que la imina formada al estar en pequeña concentración y adsorbida evoluciona más rápidamente al nitrilo, impidiéndose así la formación de hidrobenzamida. Por el contrario, en la reacción parcial una pequeña cantidad de aldehido reacciona como en el proceso global, pero la mayor parte lo hace antes de adsorberse, formando imina que al estar sin adsorber y en suficiente concentración evoluciona hacia la formación de hidrobenzamida.

Ante el diferente comportamiento de esta reacción en el proceso global y en el parcial, no se ha podido deducir ecuación de velocidad alguna y hubo de estudiarse en el proceso global.

4.2.1.3.- Reacción de formación de la bencilamina.

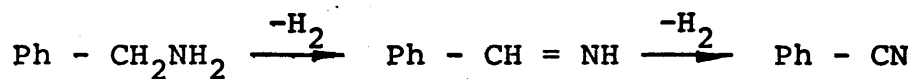
La reacción de formación de bencilamina transcurre según la ecuación:



El estudio de esta reacción no se pudo llevar a cabo ya que al poner en contacto alcohol y amoniaco en presencia del óxido de cinc conducía al proceso global.

4.2.1.4.- Reacción de deshidrogenación de la bencilamina.

Según se indicó en el apartado 3.2.1. una de las formas posibles de formación del benzonitrilo, es por deshidrogenación de la bencilamina según el esquema de reacción:

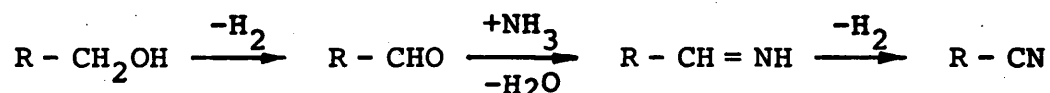


El estudio de esta reacción se llevó a cabo, realizando una serie de cinco experimentos en los que se introducían en el reactor mezclas de amina y nitrógeno con fracciones molares iniciales de bencilamina comprendidas entre 1 y 0,250.

En las mezclas de productos de reacción sólo se obtenía bencilamina y no se detectaba la presencia de benzonitrilo ni de ningún otro producto. Por tanto, el óxido de cinc no ejercía ningún efecto sobre la bencilamina.

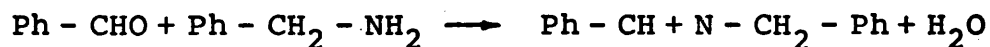
Así, utilizando como catalizador de la reacción óxido de cinc, el benzonitrilo solamente se forma por reacción del benzaldehído con amoníaco.

Estos resultados obtenidos están de acuerdo con los datos de la bibliografía, ya que diversos autores (55 y 52) proponen como secuencia probable de reacciones:



4.2.1.5.- Reacción formación de la base de Schiff.

La base de Schiff se forma por reacción del benzaldehído con la amina:



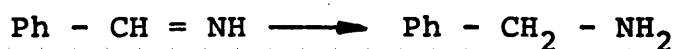
El estudio cinético de esta reacción no se ha podido realizar, ya que puestos en contacto benzaldehído y bencilamina a temperatura ambiente y sin estar presente nin

gún catalizador reaccionan instantáneamente con gran desprendimiento de calor.

La constante específica de velocidad de esta reacción es lo suficientemente grande para que no puedan coexistir el benzaldehído y la bencilamina, justificándose así la ausencia de bencilamina en las mezclas de productos de reacción.

4.2.1.6.- Reacción de hidrogenación de la bencilimina.

En la secuencia de reacciones propuesta por Kryukov la formación de la amina tiene lugar por hidrogenación de la imina:



Este paso no se ha podido estudiar ya que la imina es un compuesto inestable.

De cualquier forma, los resultados obtenidos en la reacción en que se parte de aldehído y amoníaco pueden suministrar alguna información sobre este paso. Efectivamente, según se indicó en el apartado 4.2.1.2., dicha reacción transcurre a través de dos mecanismos diferentes; la mayor parte

del aldehído reacciona con el amoniaco sin adsorberse para dar hidrobencamida, mientras que el resto lo hace adsorbido para dar imina adsorbida que, a su vez, si la hipótesis de Kryukov se cumple, evolucionaría hacia el nitrilo y la amina y, como en el medio de reacción hay aldehído en exceso, se formaría base de Schiff. Sin embargo, en las muestras de reacción no se aprecia la presencia de este compuesto, por lo que se puede concluir que la hipótesis propuesta por Kryukov no es válida para la reacción de cianación del alcohol bencílico con óxido de cinc como catalizador.

4.2.2.- ESTUDIO DEL PROCESO GLOBAL EN REACTOR DIFERENCIAL.

Realizado el estudio de las reacciones parciales del proceso, solo se obtuvo información concreta sobre la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico y deshidrogenación de la bencilamina, no pudiéndose llevar a cabo las demás. La reacción de amonólisis del aldehído no esclarece el mecanismo y sus resultados son contradictorios con los obtenidos en los estudios preliminares realizados sobre la actividad del catalizador y las etapas físicas de difusión.

Así pues, el estudio de las reacciones parciales del proceso permitió deshechar los mecanismos 1 y 4b, descritos en el apartado 4.2.1., no aclarando nada respecto a los otros tres, siendo pues necesario realizar un estudio del proceso global para, apoyándose en él y en los datos obtenidos en el estudio de las reacciones parciales, encontrar unas ecuaciones cinéticas representativas del proceso.

En el estudio del proceso global se realizaron experimentos en los que se hacían pasar mezclas de alcohol y amoniaco en diferentes relaciones molares sobre el catalizador. El resto de condiciones de reacción eran fijas y se muestran en la tabla 24.

TABLA 24.- Condiciones de reacción.

$T_R, ^\circ\text{C}$	300
$u, \text{cm/seg}$	9
\bar{d}_p, mm	0,41 (+320-500 μ)
$W/F_{A_0}, \text{g cat hr/mol A}$	30

4.2.2.1.- Resultados experimentales.

Las presiones parciales iniciales de alcohol bencílico y amoniaco y las fracciones molares de reactivos y productos a la salida del reactor se muestran en la tabla 25.

TABLA 25.- Condiciones iniciales y resultados obtenidos para el proceso global.

Condiciones iniciales				Fracciones molares de reactivos y productos a la salida del reactor			
$N_{Ao}:N_{Bo}$	Y_{Ao}	P_{Ao} (atm)	P_{Bo} (atm)	A	E	F	U
1 : 0,2	0,833	0,7788	0,1562	0,9770	0,0109	0,0057	0,0025
1 : 0,3	0,750	0,7006	0,2335	0,9808	0,0087	0,0063	0,0033
1 : 0,5	0,666	0,6196	0,3108	0,9830	0,0063	0,0065	0,0045
1 : 1	0,500	0,4675	0,4675	0,9850	0,0042	0,0043	0,0040
1 : 2	0,333	0,3098	0,6206	0,9910	0,0037	0,0022	0,0035
1 : 3	0,250	0,2326	0,6978	0,9920	0,0027	0,0018	0,0017
1 : 4	0,200	0,1860	0,7443	0,9940	0,0025	0,0013	0,0010

En la distribución de productos a la salida del reactor, se observa que la fracción molar del benzaldehído aumenta rápidamente con la fracción molar inicial de alcohol. La curva de variación de la fracción molar de benzonitrilo aumenta con la fracción molar de alcohol, pasando por un máximo, ya que necesariamente sería cero cuando no se alimentara amoniaco al

reactor ($y_{A_0} = 1$). La fracción molar de la base de Schiff también aumenta al principio, disminuyendo a continuación para ser nula cuando no se alimenta amoníaco, pues en este caso no se podría formar bencilamina.

4.2.2.2.- Tratamiento de los resultados experimentales.

Los resultados experimentales se trataron mediante el método diferencial de análisis de datos, calculándose las velocidades de reacción para cada etapa parcial y representándolas frente a las presiones parciales.

La velocidad de reacción se calculó mediante la ec. 16, dividiendo la conversión de cada compuesto a la salida del reactor por el tiempo espacial empleado en cada experimento. La conversión a la salida del reactor se definía como la relación entre el número de moles desaparecidos o formados de cada compuesto y el número de moles de alcohol alimentados.

La presión parcial de cada compuesto se calculó mediante las ecuaciones:

$$P_A = \pi_0 \frac{N_{Ao} (1 - x_A)}{(N_{Ao} + N_{Bo}) \left[1 + \frac{N_{Ao}}{N_{Bo} + N_{Ao}} \Delta N x_A \right]} \quad 17.$$

$$P_B = \pi_0 \frac{N_{Bo} - N_{Ao} x_A}{(N_{Ao} + N_{Bo}) \left[1 + \frac{N_{Ao}}{N_{Bo} + N_{Ao}} \Delta N x_A \right]} \quad 18.$$

para el alcohol y el amoniaco respectivamente, y

$$P_i = \pi_0 \frac{N_{Ao} n_i}{(N_{Ao} + N_{Bo}) \left[1 + \frac{N_{Ao}}{N_{Ao} + N_{Bo}} \Delta N x_A \right]} \quad 19.$$

para cualquier producto.

4.2.2.2.1.- Estudio del mecanismo 3.

El tratamiento de los resultados experimentales se comenzó por el estudio del mecanismo 3 del apartado 4.2.1., por ser el que mejor se había ajustado en trabajos anteriores realizados sobre estas reacciones.

En el desarrollo de este estudio hay que tener presente que en cada instante, en el medio de reacción, debe cumplirse, según el esquema de reacciones propuesto, que:

$$N_A = N_{A0} - N_E - N_F - 2 N_U \quad 20.$$

$$N_B = N_{B0} - N_F - N_J - N_U \quad 21.$$

$$N_{H_2} = N_E + 2 N_F + N_U \quad 22.$$

$$N_{H_2O} = N_J + 2 N_U + N_F \quad 23.$$

Donde N_{A0} (número inicial de moles de A, tomado como base de cálculo es siempre la unidad) y N_{B0} (número inicial de moles de amoníaco, depende de la relación N_{A0}/N_{B0}) son los números de moles iniciales de reaccionantes y $N_E = n_E N_{A0}$, $N_F = n_F N_{A0}$, $N_U = n_U N_{A0}$ y $N_J = n_J N_{A0}$ los números de moles obtenidos a la salida del reactor para cada uno de los componentes.

De las ecuaciones 20 a la 23 se puede calcular el incremento de número de moles que ha habido durante la reacción que será:

$$\Delta N = N - N_0 = N_E + 2 N_F + N_U + N_J \quad 24.$$

Según el esquema de reacción propuesto para el proceso global, apartado 4.2.1., las velocidades de formación de los productos y de desaparición del alcohol serán:

1.- Velocidad de desaparición del alcohol bencílico.

La desaparición del alcohol bencílico se debe a dos reacciones en paralelo, una de deshidrogenación, dando aldehído, y otra de amonólisis, dando amina; por tanto su ecuación de velocidad será:

$$(-r_A) = k_1 p_A + k_2 p_B \quad 25.$$

2.- Velocidad de reacción de bencilamina.

Este producto se forma por reacción del alcohol con amoniaco y solamente desaparece por reacción con benzaldehído formando base de Schiff. La ecuación representativa de este proceso es:

$$(r_J) = k_2 p_A p_B - k_4 p_E p_J \quad 26.$$

En los productos de reacción de los experimentos realizados no se aprecia la presencia de amina, por lo

que toda la que se forma reacciona con el benzaldehído presente en el medio para dar base de Schiff, por tanto la velocidad de reacción de amina es cero y la ecuación 26 puede ponerse de la forma:

$$k_2 p_A p_B = k_4 p_E p_J \quad 27.$$

3.- Velocidad de reacción del benzaldehído.

El benzaldehído se forma, solamente, por la reacción de deshidrogenación del alcohol, desapareciendo a su vez por dos reacciones en paralelo, reaccionando con amoniacó y bencilamina para dar benzonitrilo y base de Schiff, respectivamente. La ecuación de velocidad será:

$$(r_E) = k_1 p_A - k_3 p_E p_B - k_4 p_E p_J \quad 28.$$

Sustituyendo en la ecuación 28 el valor dado por la ecuación 27 para el término $k_4 p_E p_J$, resulta para la velocidad de reacción del benzaldehído:

$$(r_E) = k_1 p_A - k_3 p_E p_B - k_2 p_A p_B \quad 29.$$

4.- Velocidad de formación de benzonitrilo.

El nitrilo se forma por reacción del aldehído con amoniaco.

$$(r_F) = k_3 p_E p_B \quad 30.$$

5.- Velocidad de formación de la base de Schiff.

La expresión de esta velocidad es:

$$(r_U) = k_4 p_E p_J \quad 31.$$

ya que este compuesto solo se forma por reacción del aldehído y de la amina.

El estudio se comenzó por la reacción de formación del benzonitrilo por ser la más sencilla; en su expresión solamente interviene una constante específica de velocidad y los términos r_F y $p_E p_B$ son calculables a partir de los datos experimentales. Una vez desarrollada esta ecuación, se estudió la de formación de bencilamina mediante los datos experimentales obtenidos para la formación de base de Schiff y las presiones parciales del alcohol y el amoníaco; conocido el valor para la constante específica de velocidad de la reacción de formación de la bencilamina, se pasó al estudio de la reacción del alcohol bencílico obteniéndose así el valor de la constante de velocidad de la reacción de formación del benzaldehído.

Del estudio realizado de estas tres reacciones se conocen las constantes y los órdenes de todas las reacciones parciales del proceso, sin haber utilizado la expresión de velocidad de reacción del benzaldehído, con objeto de ver si esta ecuación es representativa del proceso, se sustituyeron los valores obtenidos para cada una de las constantes, comparando los valores así obtenidos de r_E con los obtenidos experimentalmente.

— Velocidad de formación de benzonitrilo.

Según el esquema de reacciones propuesto la ecuación de formación de benzonitrilo, está dada por la expresión

$$(r_F) = k_3 \bar{P}_E \bar{P}_B$$

En la tabla 26 se reflejan los valores de la velocidad de formación del benzonitrilo y las presiones parciales medias de aldehído y amoniaco calculadas mediante las ecuaciones 19 y 18 respectivamente.

TABLA 26.- Presiones parciales y velocidad de formación de nitrilo para la reacción global.

\bar{P}_E (10^3) (atm)	\bar{P}_B (atm)	$\bar{P}_E \bar{P}_B$ (10^3) (atm ²)	(r_F) (10^4) (mol F/g. cat hr)
9,73	0,1372	1,33	1,90
5,99	0,2120	1,26	2,10
4,03	0,2986	1,20	2,16
2,00	0,4572	0,91	1,43
0,57	0,6153	0,35	0,73
0,29	0,6941	0,21	0,60
0,12	0,7423	0,09	0,43

En la figura 24 se ha representado la velocidad de reacción del nitrilo frente al producto de las presiones parciales de aldehído y amoníaco. Ajustados los puntos por mínimos cuadrados, se obtiene una recta que pasa por el origen de coordenadas y de pendiente $1,5673 \cdot 10^{-1}$.

La expresión de la ecuación de velocidad para esta reacción quedará de la forma:

$$(r_F) = 1,5673 \cdot 10^{-1} p_E p_B$$

— Velocidad de formación de bencilamina.

La velocidad de formación de bencilamina no se puede medir experimentalmente, ya que este compuesto no aparece en las muestras de reacción. Sin embargo, puede ser calculada mediante los datos de formación de base de Schiff, pues la cantidad de base encontrada en las muestras de reacción es igual al número de moles de amina que se han formado por amonólisis del alcohol, la reacción de formación de base es mol a mol, el benzaldehído está en exceso en las muestras de reacción y la velocidad de la reacción es prácticamente infinita, con lo que toda la amina formada reacciona para dar base de Schiff.

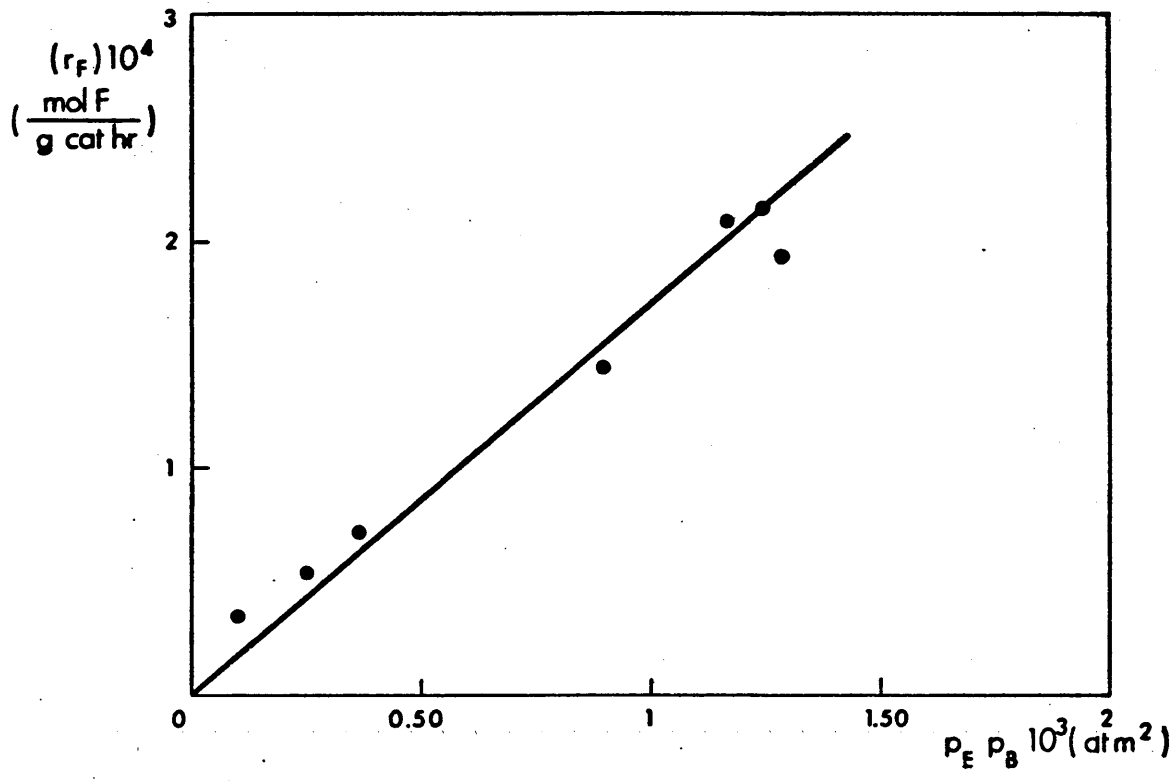


FIG.24 . — REPRESENTACION DE LA ECUACION $(r_F) = k_3 P_E P_B$

Por tanto el valor de la constante específica de esta reacción, se podrá determinar mediante la ecuación:

$$(r_U) = k_2 P_A P_B$$

y por tanto representando la cantidad de moles de base por unidad de peso de catalizador y hora, frente al producto de las presiones parciales de alcohol y amoniaco es obtendrá la constante de velocidad de la reacción de formación de la amina.

En la tabla 27 se dan los valores de estas variables para los experimentos realizados. Representados estos valores, fig. 25, se obtiene una recta que ajustada por mínimos cuadrados da una pendiente de $6,658.10^{-4}$ y ordenada en el origen cero.

Así, la constante específica de velocidad de la reacción de formación de bencilamina será:

$$k_2 = 6,658.10^{-4} \text{ mol PhCH}_2\text{NH}_2/\text{g} \cdot \text{cat hr atm}^2$$

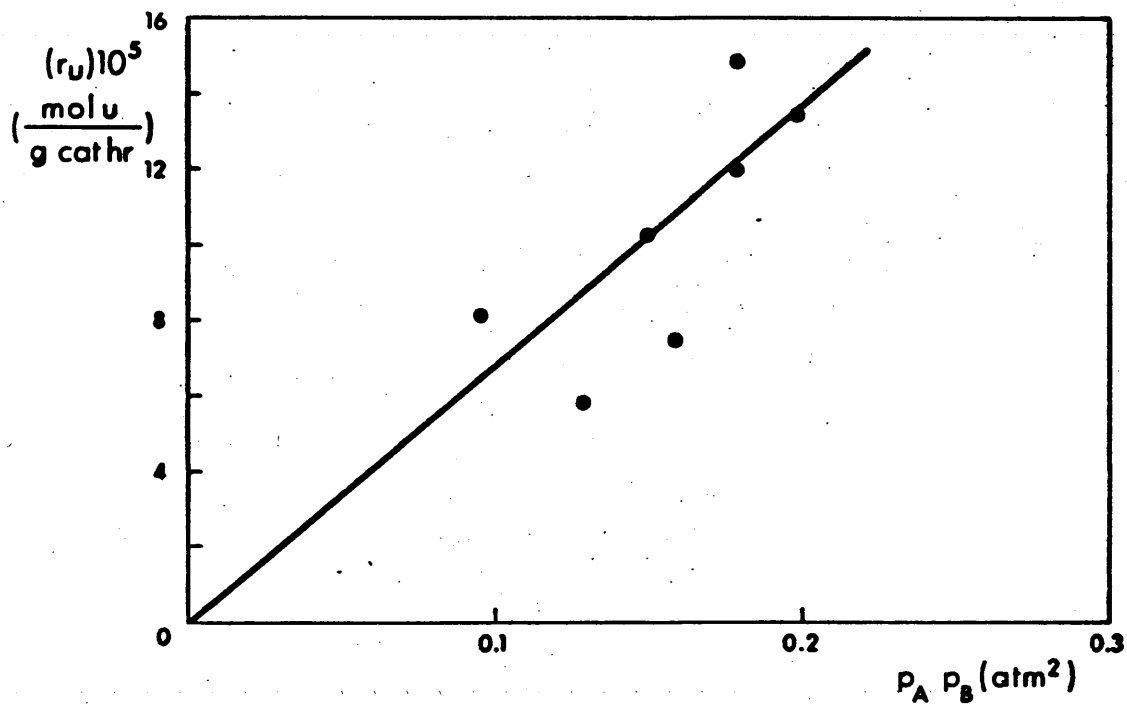


FIG. 25. — REPRESENTACION DE LA ECUACION $(r_u) = k_2 P_A P_B$

TABLA 27.- Presiones parciales y velocidad de formación de la amina.

P_A (atm)	P_B (atm)	$P_A P_B$ (atm ²)	$(r_U) 10^5$ (mol U/g cat hr)
0,7157	0,1372	0,0980	8,33
0,6830	0,2120	0,1447	11,21
0,6014	0,2986	0,1795	15,18
0,4572	0,4572	0,2090	13,33
0,3067	0,6153	0,1887	11,99
0,2307	0,6941	0,1601	7,33
0,1851	0,7423	0,1373	5,71

— Velocidad de reacción del alcohol bencílico.

El alcohol bencílico desaparece mediante dos reacciones en paralelo. Por tanto, su ecuación de velocidad de reacción vendrá dada por la expresión:

$$(-r_A) = k_1 P_A + k_2 P_A P_B$$

en esta expresión los términos de velocidad de reacción y el representativo de formación de bencilamina son conocidos; si se representa $(-r_A) - k_2 P_A P_B$ frente a P_A debe obtenerse una recta cuya pendiente sera la constante específica de velocidad de la reacción de formación del benzaldehído.

Los valores a representar se reflejan en la tabla 28.

TABLA 28.- Valores de la ecuación $(-r_A) = k_1 P_A + k_2 P_A P_B$.

$k_2 P_A P_B \cdot 10^5$	$((-r_A) - k_2 P_A P_B) \cdot 10^4$	P_A (atm)
6,51	7,01	0,7157
9,62	5,43	0,6830
11,93	4,47	0,6014
13,89	3,61	0,4572
12,54	1,74	0,3067
10,64	1,60	0,2307
9,13	1,08	0,1851

En la figura 26 se han representado estos valores, obteniéndose una recta que pasa por el origen de coordenadas y de pendiente $8,46 \cdot 10^{-4}$.

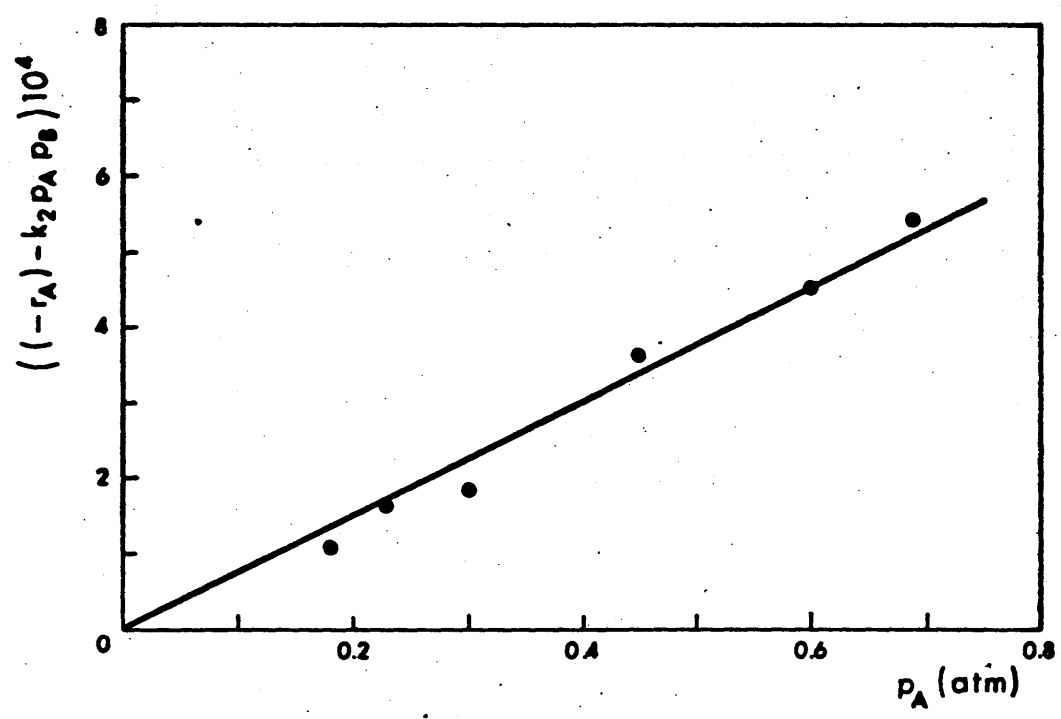


FIG. 26. — REPRESENTACION DE LA ECUACION $(-r_A) - k_2 p_A p_B = k_1 p_A$

Así la ecuación representativa del proceso será:

$$(-r_A) = 8,46 \cdot 10^{-4} p_A + 6,65 \cdot 10^{-4} p_B$$

— Velocidad de formación del benzaldehído.

Al principio de este apartado se estableció que la ecuación representativa de la reacción del benzaldehído es:

$$(-r_E) = k_1 p_A - k_3 p_E p_B - k_2 p_A p_B$$

Esta ecuación no ha sido utilizada en el desarrollo del estudio cinético de la reacción. Sin embargo, todos sus términos se han calculado anteriormente por lo que a partir de la ecuación 29 se pueden obtener valores de (r_E) calculado que, si la ecuación es representativa del proceso, coincidirán con los (r_E) obtenidos a partir de los datos experimentales de distribución de productos.

En la tabla 29 se dan los valores de las velocidades de reacción calculadas y experimentales. Representados estos valores, fig 27, se observa que los puntos se ajustan aceptablemente a una recta que pasa por el origen de coordenadas y tiene de pendiente la unidad, lo que indica que la ecuación 29 es representativa del proceso.

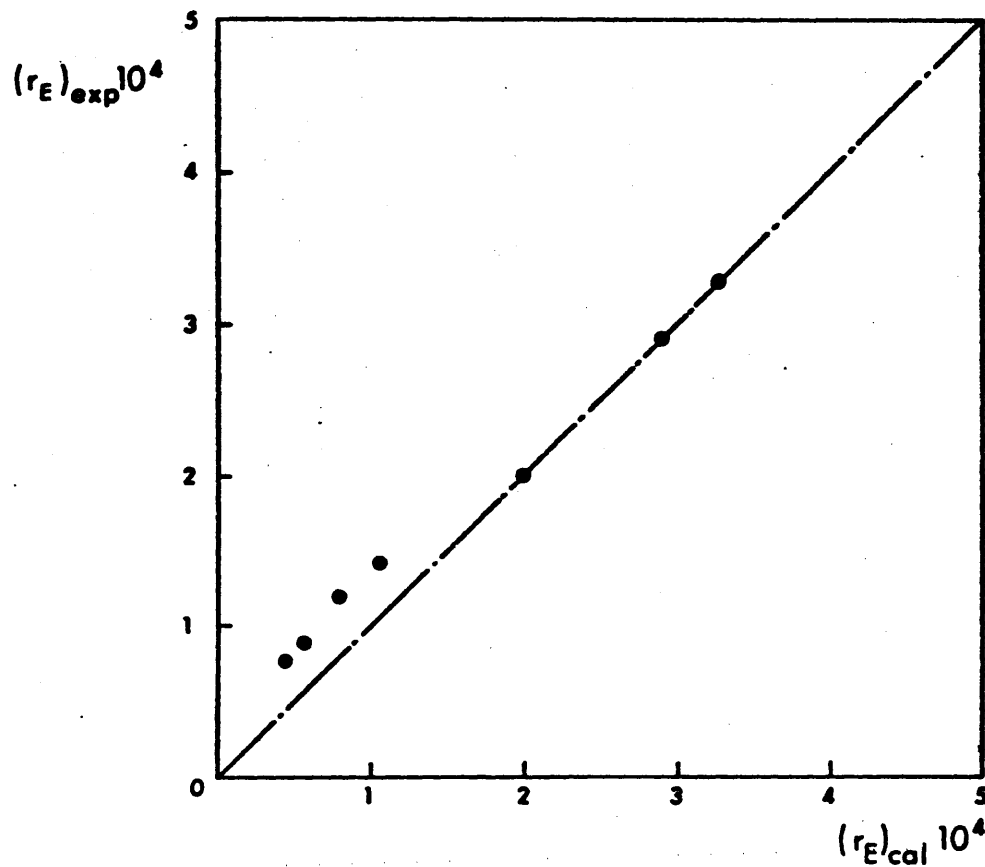


FIG.27. — REPRESENTACION DE LOS VALORES EXPERIMENTALES DE r_E vs LOS CALCULADOS MEDIANTE LA ECUACION

$$r_E = k_1 P_A - k_2 P_A P_B - k_3 P_E P_B$$

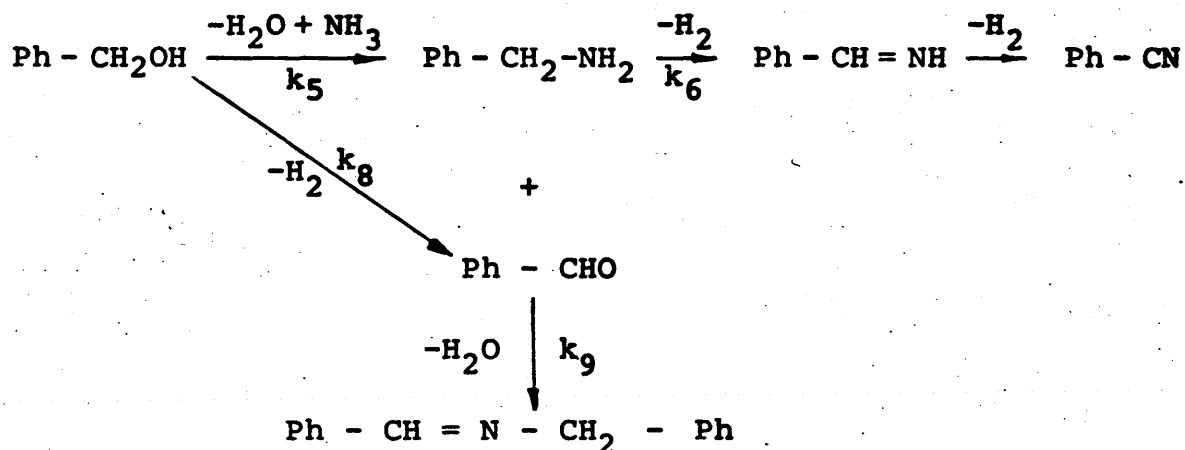
TABLA 29.- Valores de las velocidades de formación de benzaldehído experimentales y calculadas.

$k_1 p_A 10^4$	$k_2 p_A p_B 10^5$	$k_3 p_E p_B 10^4$	$(r_E)_{cal} 10^4$	$(r_E)_{exp} 10^4$
6,05	6,51	2,07	3,32	3,60
5,77	9,62	1,96	2,84	2,90
5,08	11,93	1,87	2,01	2,03
3,8	13,89	1,41	1,06	1,46
2,59	12,54	0,54	0,79	1,23
1,95	10,64	0,32	0,56	0,90
1,56	9,13	0,14	0,44	0,83

4.2.2.2.2.- *Comprobación de otros mecanismos.*

En el apartado 4.2.1. además de la secuencia de reacciones estudiada hasta aquí y de las desechadas en el estudio de las reacciones parciales del proceso, se indicaron otras dos secuencias según las cuales podía transcurrir el proceso:

La primera secuencia estudiada fué la esquematizada por:



las ecuaciones de velocidad que describen este esquema son:

1.- Velocidad de reacción del alcohol bencílico.

$$(-r_A) = k_8 P_A + k_5 P_A P_B \quad 32.$$

2.- Velocidad de reacción del aldehido:

$$(r_E) = k_8 P_A - k_9 P_E P_J \quad 33.$$

3.- Velocidad de formación del nitrilo:

$$(r_F) = k_6 P_J \quad 34.$$

4.- Velocidad de formación de la amina:

$$(r_J) = k_5 P_A P_B - k_9 P_E P_J - k_6 P_J \quad 35.$$

en la reacción estudiada $(r_J) = 0$.

5.- Velocidad de formación de la base de Schiff:

$$(r_U) = k_9 P_J P_E \quad 36.$$

El balance de materia para este esquema de reacciones es:

$$N_A = N_{A0} - N_F - 2N_U - N_E \quad 37.$$

$$N_B = N_{B0} - N_U - N_F \quad 38.$$

$$N_{H_2} = N_E + N_U + 2N_F \quad 39.$$

$$N_{H_2O} = 2N_U + N_F \quad 40.$$

según este esquema de reacciones el incremento en el número de moles sera: $\Delta N = N_F + N_U + N_E$ 41.

En esta secuencia de reacciones las constantes a determinar son las de formación de aldehído y amina ya que las demás son muy grandes. De la ecuación 32, se obtiene:

$$\frac{(-r_A)}{P_A} = k_8 + k_5 P_B \quad 42.$$

y sustituyendo en las ecuaciones de velocidad de formación del aldehído y de la amina los valores de las velocidades de formación del nitrilo y de la base resultan las ecuaciones:

$$(r_E) + (r_U) = k_8 P_A \quad 43.$$

$$(r_U) + (r_F) = k_5 P_A P_B \quad 44.$$

Representando la ecuación 42, se obtiene una recta que se ajusta bien a los puntos experimentales siendo su pendiente $2,4454 \cdot 10^{-4}$ y su ordenada en el origen $9,0742 \cdot 10^{-4}$ por lo que los valores de las constantes serán: .

$$k_8 = 9,0742 \cdot 10^{-4}$$

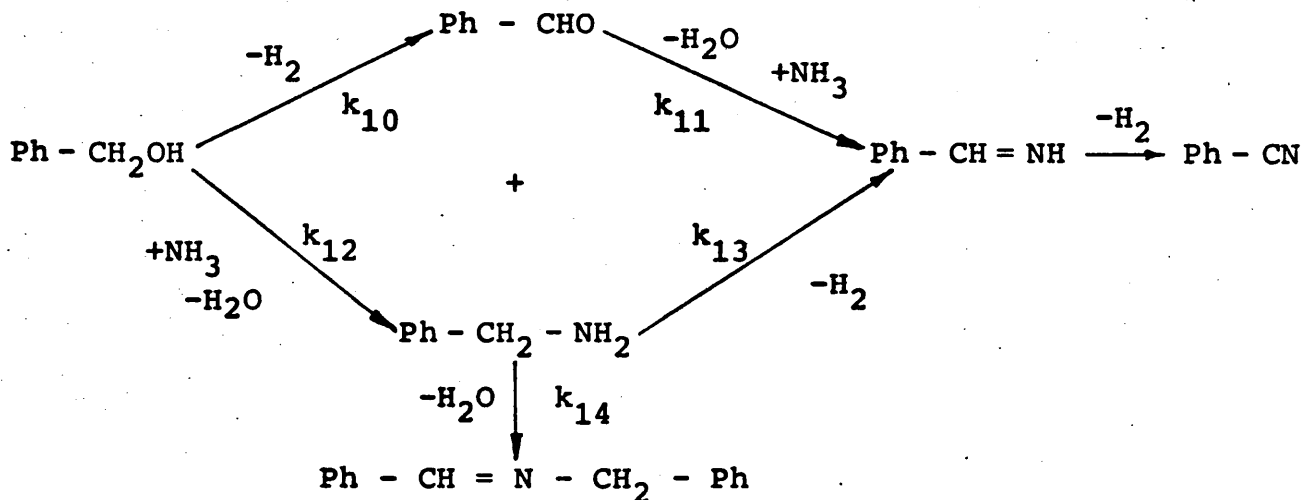
$$k_5 = 2,4454 \cdot 10^{-4}$$

Al representar las ecuaciones 43 y 44, si son representativas del proceso, deberían obtenerse rectas que pasaran por el origen de coordenadas, sin embargo esto no ocurre, y, además, los valores de las constantes k_8 y k_5 son diferentes a los obtenidos en la representación de la ecuación 42; los valores de estas constantes según las ecuaciones 43 y 44 son:

$$k_8 = 5,3515 \cdot 10^{-4} \quad \text{y} \quad k_5 = 4,3330 \cdot 10^{-4}$$

Por tanto este mecanismo no se ajusta al proceso estudiado.

Por último queda el esquema de reacciones:



Realizado el balance de materia a la secuencia de reacciones resulta:

$$N_A = N_{A0} - N_E - 2N_U - N_F \quad 45.$$

$$N_B = N_{B0} - N_U - N_F \quad 46.$$

$$N_{H_2} = N_E + N_F + N_U \quad 47.$$

$$N_{H_2O} = N_F + N_U \quad 48.$$

de donde el incremento del número de moles durante la reacción será:

$$\Delta N = N_E + N_F \quad 49.$$

Las ecuaciones de velocidad que describen este esquema de reacciones serán:

1.- Velocidad de reacción del alcohol bencílico:

$$(-r_A) = k_{10} P_A + k_{12} P_A P_B \quad 50.$$

2.- Velocidad de formación del benzaldehído:

$$(r_E) = k_{10} P_A - k_{11} P_E P_B - k_{14} P_E P_J \quad 51.$$

3.- Velocidad de formación de la amina.

$$(r_J) = k_{12} P_A P_B - k_{13} P_J - k_{14} P_J P_E = 0 \quad 52.$$

4.- Velocidad de formación de nitrilo

$$(r_F) = k_{11} p_E p_B + k_{13} p_J \quad 53.$$

5.- Velocidad de formación de la base de Schiff

$$(r_U) = k_{14} p_E p_J \quad 54.$$

Por combinación de estas ecuaciones de velocidad se obtienen las ecuaciones:

$$\frac{(-r_A)}{p_A p_B} = k_{10} \frac{1}{p_B} + k_{12} \quad 55.$$

$$\frac{(r_E) + (r_U)}{p_A} = k_{10} - k_{11} \frac{p_E p_B}{p_A} \quad 56.$$

$$\frac{(r_U)}{p_A p_B} = k_{12} - \frac{k_{13}}{k_{14}} \frac{(r_U)}{p_E p_B p_A} \quad 57.$$

$$\frac{(r_F)}{p_E p_B} = k_{11} + \frac{k_{13}}{k_{14}} \frac{(r_U)}{p_E^2 p_B} \quad 58.$$

De la ecuación 55, se obtienen los valores de las constantes k_{10} y k_{12} que son respectivamente $0,9577 \cdot 10^{-3}$ y $0,1061 \cdot 10^{-3}$. Sin embargo el valor obtenido de k_{10} mediante

la ecuación 56 es de $0,1809 \cdot 10^{-3}$ y el valor de la constante k_{11} , obtenido mediante esta ecuación es negativo, lo cual indica que el mecanismo no se ajusta al proceso real.

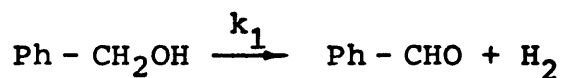
El valor de k_{12} se puede obtener también de la ecuación 57 siendo su valor $0,9452 \cdot 10^{-3}$, que no coincide con el valor obtenido anteriormente. Por último los valores de las relaciones k_{13}/k_{14} que se obtienen mediante las ecuaciones 57 y 58 no solo no coinciden numéricamente sino que dan de signo contrario.

Así pues esta secuencia de reacciones tampoco se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente para el proceso real.

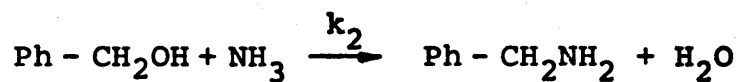
4.2.3.- ESQUEMA CINÉTICO DEL PROCESO.

El estudio de las ecuaciones parciales del proceso conduce a la conclusión de que las reacciones a través de las que transcurre el proceso global son:

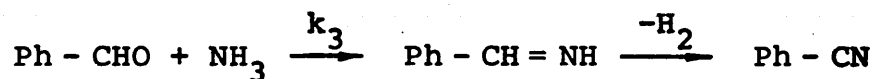
- 1.- Reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico para dar benzaldehído.



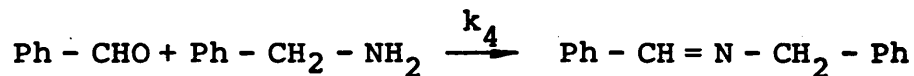
2.- Reacción de amonolisis del alcohol bencílico para dar bencilamina.



3.- Reacción de benzaldehído con amoníaco para dar benzonitrilo



4.- Reacción de benzaldehído con bencilamina para dar base de Schiff



En la figura 28 se esquematiza la secuencia de reacciones.

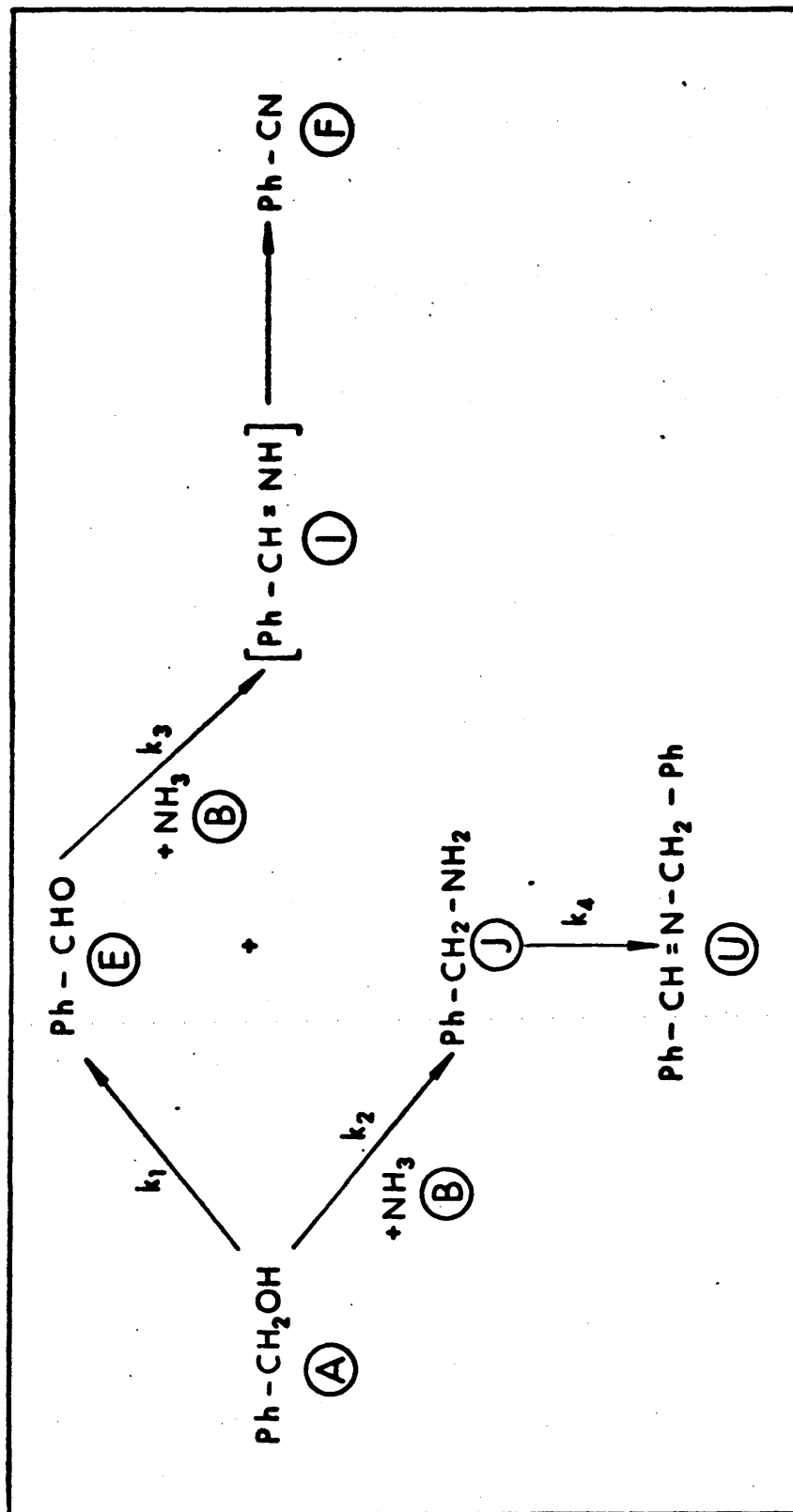


FIG.28. — ESQUEMA CINETICO DEL PROCESO

4.3.- ESTUDIO DE LA REACCION EN REACTOR INTEGRAL.

Cuando un reactor funciona como integral la velocidad de reacción varía a lo largo del lecho.

De las variables que influyen en la conversión (presión, composición de reaccionantes, tiempo espacial y temperatura), solamente se ha estudiado el efecto producido por el tiempo espacial y la temperatura, pues todos los experimentos se han realizado a la presión atmosférica y se ha mantenido constante la composición de la alimentación en una relación molar $\text{Ph} - \text{CH}_2\text{OH} / \text{NH}_3 = 1/3$.

En esta parte del trabajo se ha estudiado la influencia del tiempo espacial sobre la conversión del alcohol bencílico y sobre la distribución de productos de la reacción. Se ha llevado a cabo este estudio a varias temperaturas para calcular las constantes específicas de velocidad a cada temperatura y las energías de activación de cada reacción parcial.

La influencia ejercida por el tiempo espacial en ambas magnitudes, se estudió realizando series de experimentos a las temperaturas de 325, 350 y 370 °C, variando en cada serie el tiempo espacial y manteniendo constante el resto de condiciones. El límite superior de temperaturas se fijó por razones de craqueo de los materiales y el inferior por razones de conversión.

En la relación W/F_{A_0} , la alimentación se ha referido siempre a la de alcohol bencílico. Para obtener diferentes valores de esta relación se ha variado únicamente el peso de catalizador. El resto de condiciones que se mantenían constantes en todos los experimentos se reflejan en la tabla 30.

TABLA 30.- Condiciones fijas en los experimentos realizados en el reactor integral.

u , cm/seg.	9
N_{A_0} / N_{B_0}	1/3
π	atmosférica
\bar{d}_p , mm.	0,41 (+320 - 500 μ)

4.3.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

4.3.1.1.- Influencia de las variables temperatura y tiempo espacial en la conversión de alcohol bencílico.

En la tabla 39 se reflejan los resultados obtenidos de la conversión a la salida del reactor para cada uno de los experimentos realizados a una temperatura y un tiempo espacial.

TABLA 31.- Conversión de alcohol a la salida del reactor.

T (°C) \ W / F_{AO} (g hr/mol A)	325	350	370
10	----	----	0,2190
20	0,0533	0,1654	0,4339
30	0,0695	0,2429	0,5952
35	----	0,2858	----
40	0,1095	0,3017	0,6868
45	----	0,3209	----
50	0,1328	0,4013	0,8041
60	0,1729	0,4580	0,8628
70	0,1826	0,4912	0,8620
80	0,2027	----	----

En la fig. 29 se han representado estos valores.

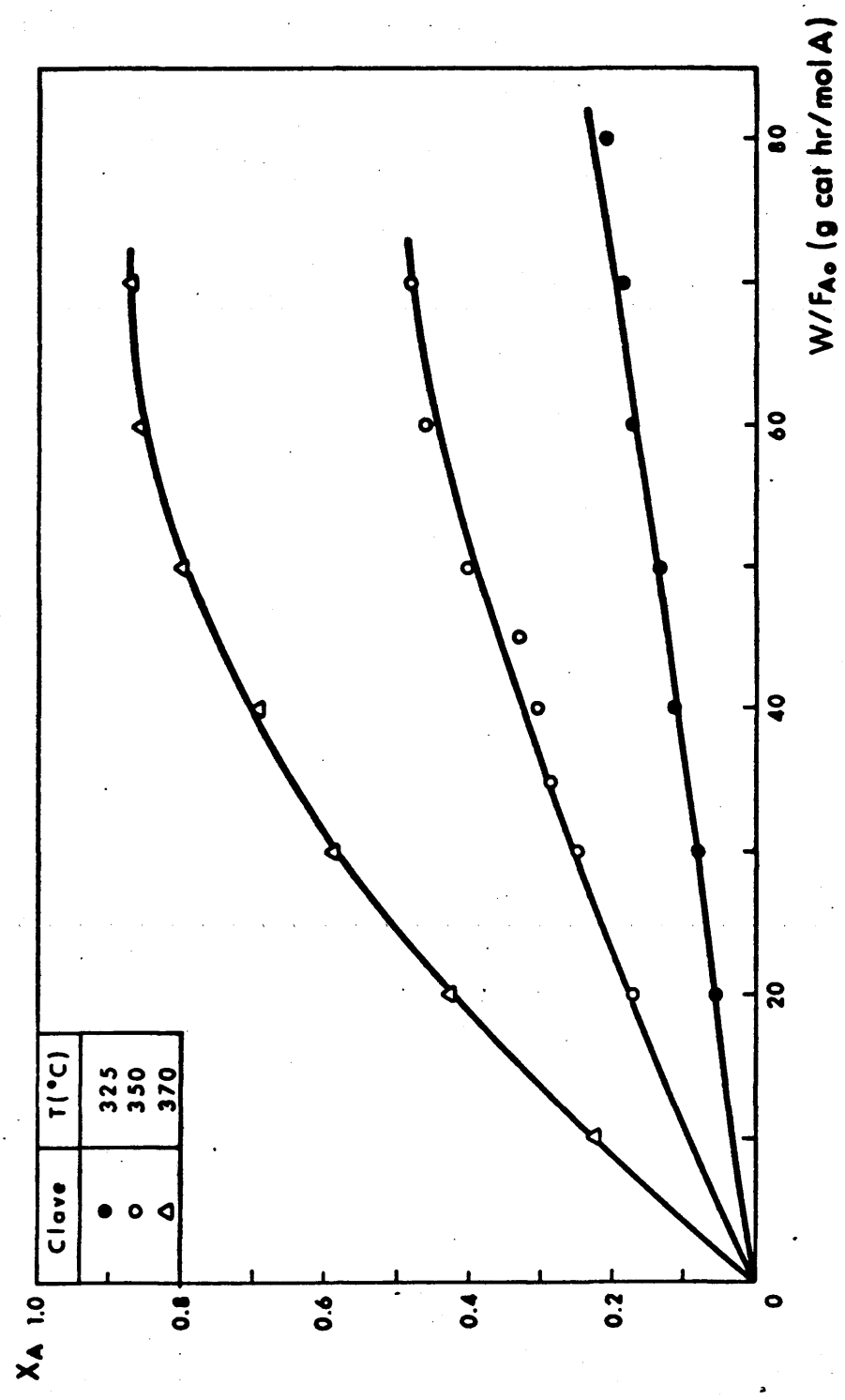


FIG. 29. - CONVERSION DE ALCOHOL BENCILICO vs. TIEMPO ESPACIAL

4.3.1.2.- Influencia de las variables temperatura y tiempo espacial en la distribución de productos.

Los resultados obtenidos de la distribución de productos, expresados como $n_A = N_A / N_{AO}$, $n_E = N_E / N_{AO}$, $n_F = N_F / N_{AO}$ y $n_U = N_U / N_{AO}$, y cumpliéndose que:

$$N_{AO} = N_A + N_E + N_F + 2N_U$$

se reflejan en las tablas 32, 33 y 34, para cada temperatura.

TABLA 32.- Variación de la distribución de productos con el tiempo espacial. $T_R = 325 \text{ }^\circ\text{C}$.

W / F_{AO} (g cat hr / mol A)	n_A	n_E	n_F	n_U
20	0,9461	0,0082	0,0162	0,0148
30	0,9305	0,0116	0,0228	0,0192
40	0,8930	0,0147	0,0298	0,0279
50	0,8672	0,0188	0,0436	0,0342
60	0,8271	0,0201	0,0586	0,0402
70	0,8174	0,0209	0,0665	0,0455
80	0,7973	0,0198	0,0850	0,0474

TABLA 33.- Variación de la distribución de productos con el tiempo espacial, $T_R = 350 \text{ }^\circ\text{C}$.

W / F_{AO} (g cat hr / mol A)	n_A	n_E	n_F	n_U
20	0,8346	0,0115	0,0719	0,0406
30	0,7571	0,0128	0,1019	0,0641
35	0,7142	0,0158	0,1391	0,0654
40	0,6983	0,0166	0,1454	0,0698
45	0,6891	0,0171	0,1562	0,0736
50	0,5987	0,0190	0,2090	0,0845
60	0,5420	0,0212	0,2594	0,0872
70	0,5088	0,0210	0,2894	0,0871

TABLA 34.- Variación de la distribución de productos con el tiempo espacial, $T_R = 370 \text{ }^\circ\text{C}$.

W / F_{AO} (g cat hr / mol A)	n_A	n_E	n_F	n_U
10	0,7810	0,0241	0,1302	0,0405
20	0,5661	0,0356	0,2501	0,0801
30	0,4048	0,0388	0,3500	0,1032
40	0,3132	0,0416	0,4114	0,1169
50	0,1959	0,0432	0,5117	0,1247
60	0,1372	0,0390	0,5715	0,1263
70	0,1380	0,0355	0,5973	0,1146

Estos resultados se han representados en las figs. 30 a 35. En ellas se aprecia que para cualquier temperatura aumenta el número de moles de benzonitrilo con el tiempo espacial, como corresponde al producto final de una reacción en serie. El número de moles de aldehído aumenta con el tiempo espacial, pasando por un máximo, cuando la reacción se realiza a 370 °C, como corresponde a productos intermedios de las reacciones en serie. A las temperaturas de 325 y 350 °C y para los tiempos espaciales empleados, aún no se ha alcanzado el máximo. Los resultados para la base de Schiff son semejantes a los obtenidos para el aldehído.

4.3.2.- TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los datos obtenidos en el reactor integral se interpretaron mediante el método diferencial de análisis de datos.

Los pasos seguidos fueron:

- Cálculo de las velocidades de reacción.
- Cálculo de las presiones parciales de reactivos y productos.
- Ajuste de los valores obtenidos a ecuaciones cinéticas potenciales.

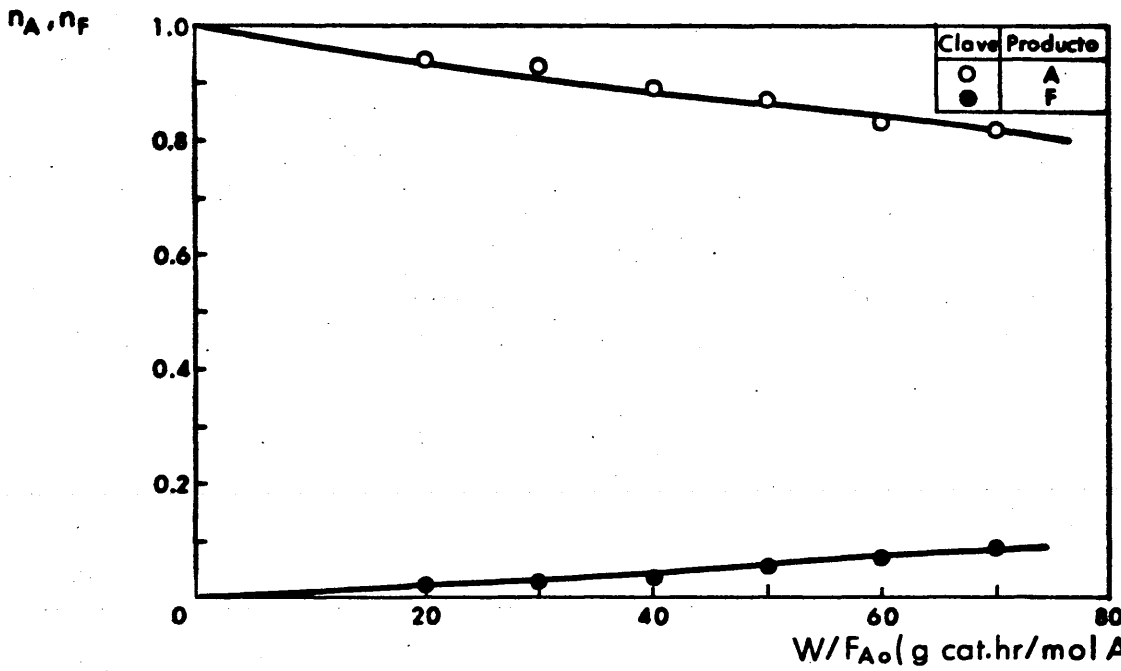


FIG. 30. - REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS ALCOHOL BENCILICO Y BENZONITRILO vs. TIEMPO ESPACIAL ($T_R = 325 \text{ }^\circ\text{C}$).

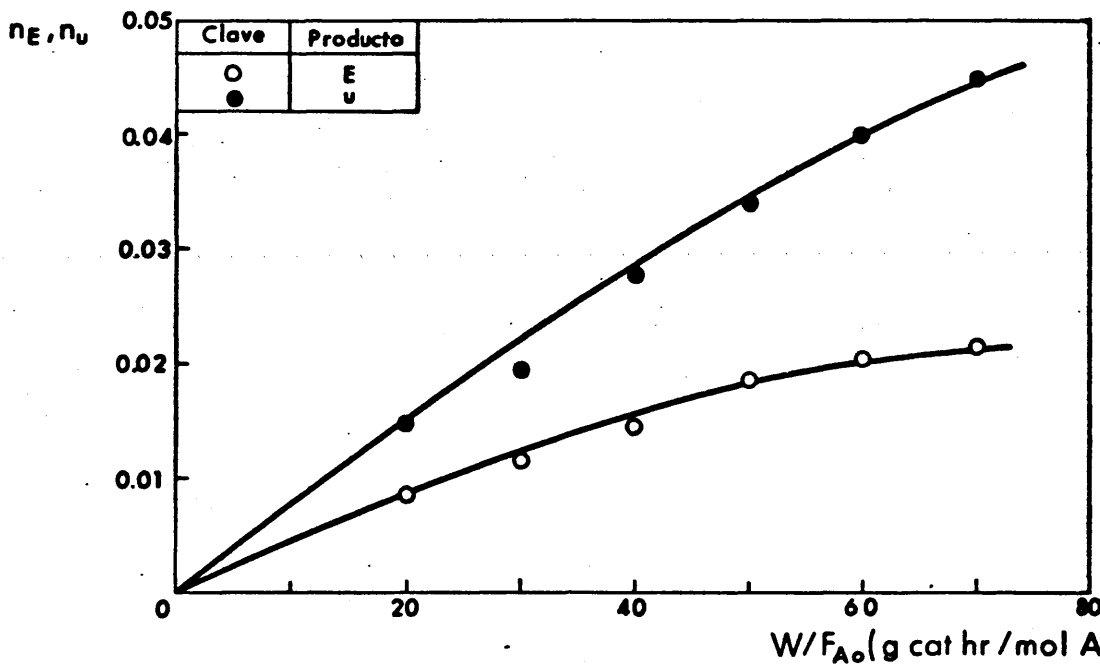


FIG. 31. - REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS BENZALDEHIDO Y BASE DE SCHIFF vs. TIEMPO ESPACIAL ($T_R = 325 \text{ }^\circ\text{C}$)

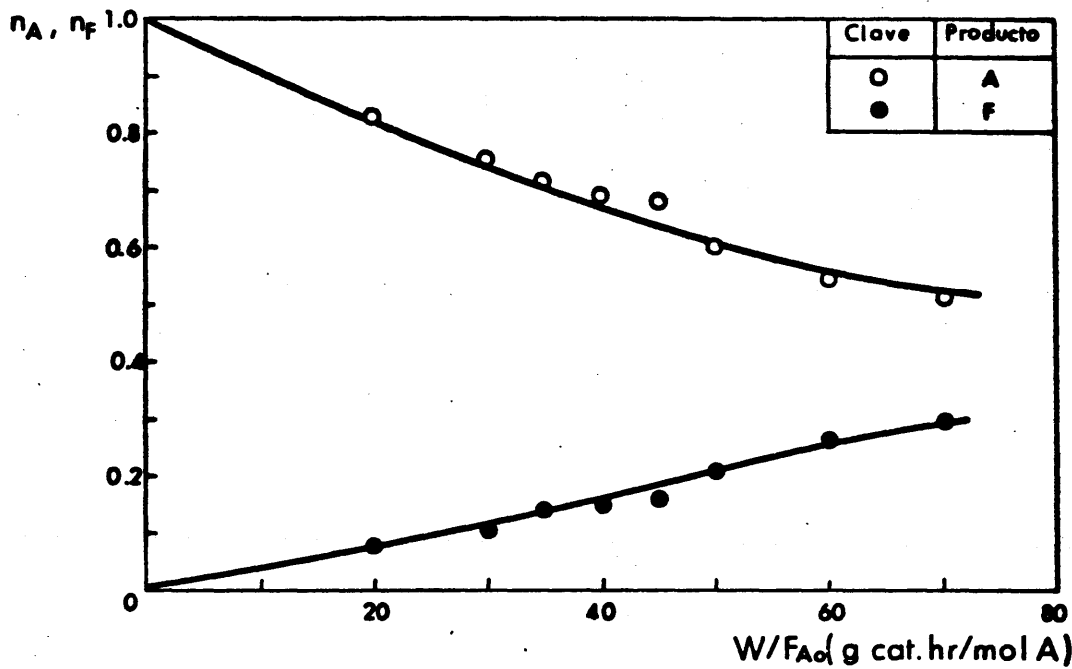


FIG.32. - REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS ALCOHOL BENCILICO Y BENZONITRILLO vs. TIEMPO ESPACIAL ($T_R = 350 \text{ }^\circ\text{C}$).

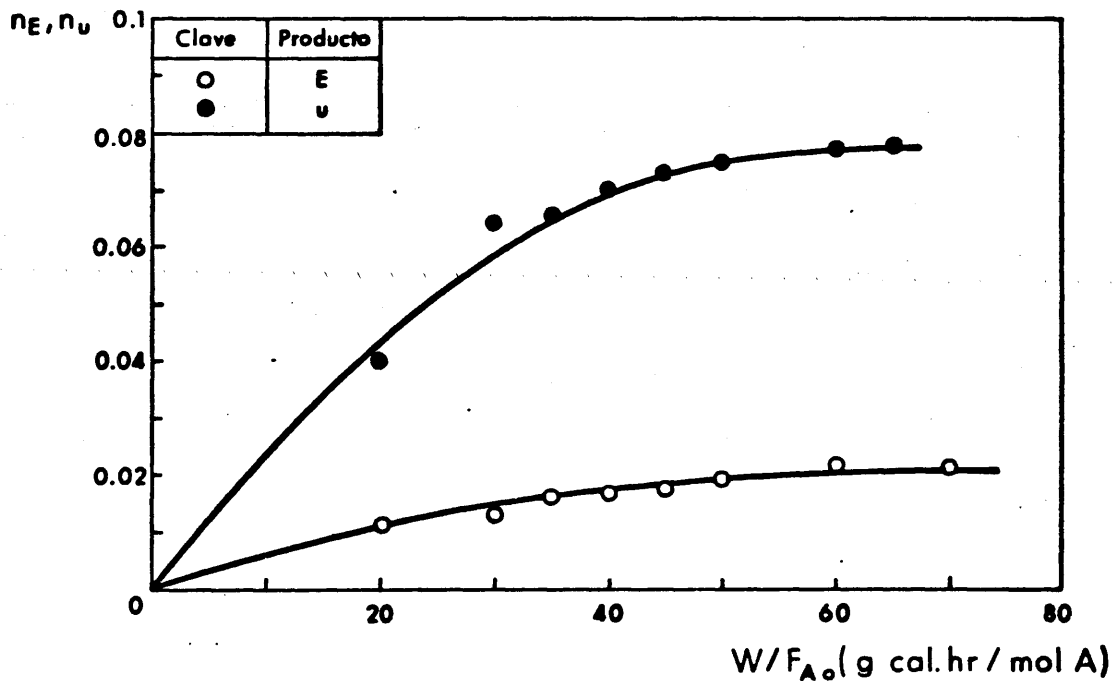


FIG.33. - REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS BENZALDEHIDO Y BASE DE SCHIFF vs. TIEMPO ESPACIAL ($T_R = 350 \text{ }^\circ\text{C}$)

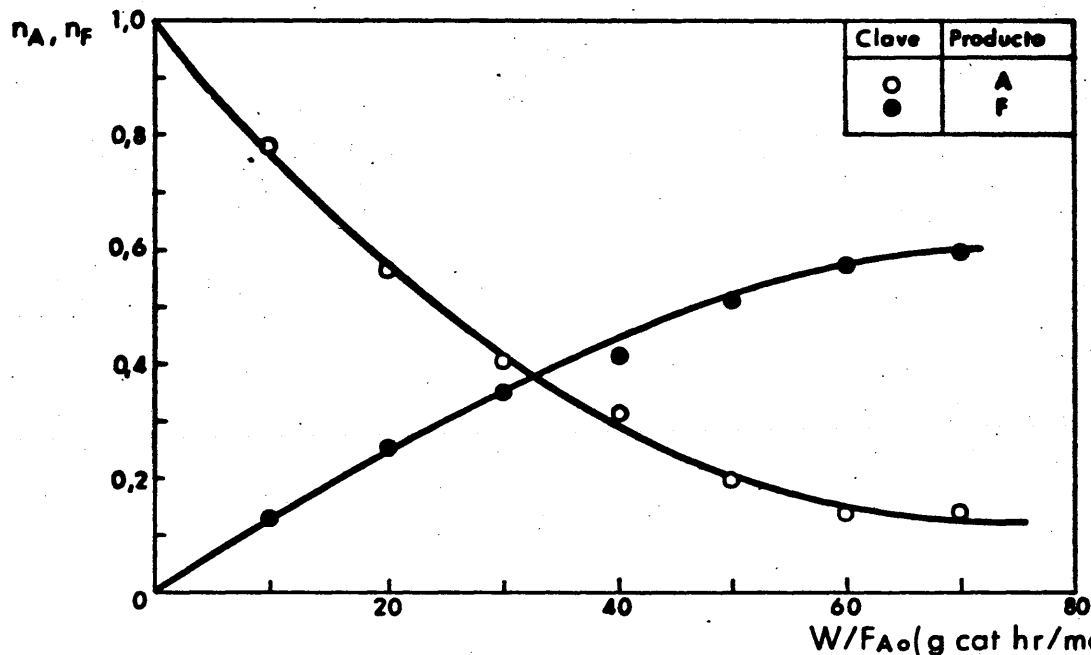


FIG. 34. - REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS ALCOHOL BENCILICO Y BENZONITRILO vs. TIEMPO ESPACIAL ($T_R = 370^\circ\text{C}$).

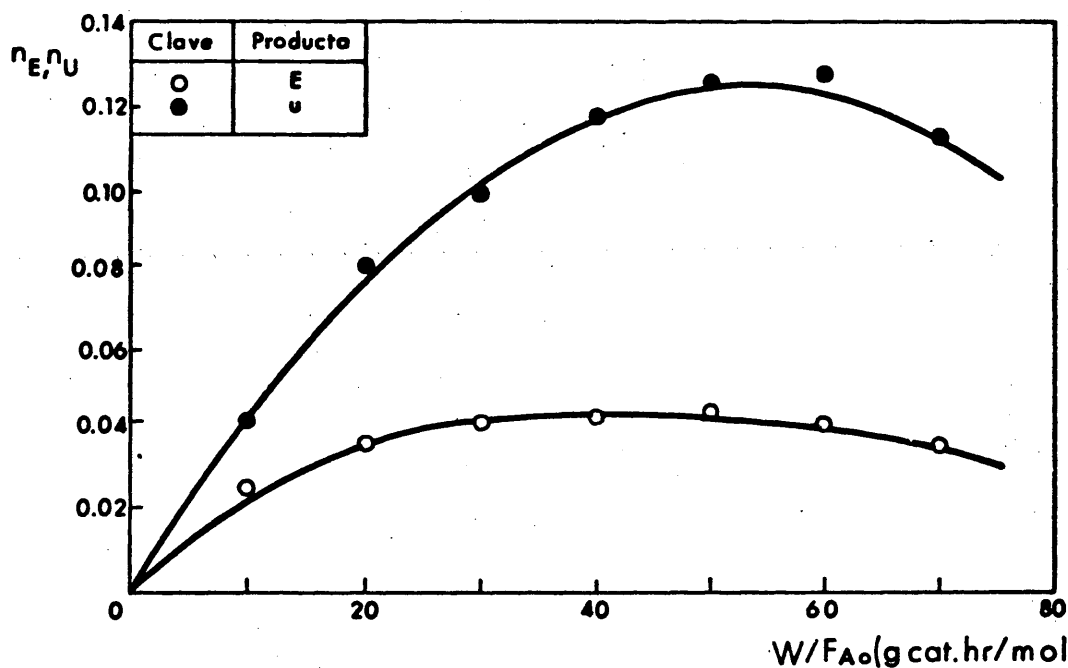


FIG. 35. - REPRESENTACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS BENZALDEHIDO Y BASE DE SCHIFF vs. TIEMPO ESPACIAL ($T_R = 370^\circ\text{C}$)

- Determinación de las energías de activación de las reacciones parciales del proceso.

Los datos de conversión de reactivos y productos a la salida del reactor se representaron frente a los tiempos espaciales empleados en cada experimento, ajustándose las curvas resultantes a ecuaciones del tipo:

$$n_i = a + b (W/F_{AO}) + c (W/F_{AO})^2 + d (W/F_{AO})^3 + \dots \quad 59.$$

de grado 2 ó 3, ya que las desviaciones standard obtenidas para cada uno de los compuestos eran satisfactorias. Los coeficientes de las ecuaciones obtenidas para cada uno de los productos y cada una de las temperaturas se reflejan en la tabla 35.

A partir de estas ecuaciones se puede calcular la velocidad de reacción y la presión parcial de cada compuesto para los tiempo espaciales empleados.

4.3.2.1.- Cálculo de las velocidades de reacción.

La velocidad de reacción para un proceso realizado en un reactor integral viene dada por la ecuación:

$$(r_i) = \frac{dn_i}{d (W / F_{AO})} \quad 60.$$

TABLA 35.- Coeficientes de las ecuaciones de ajuste a las curvas de distribución de productos de reacción. A, F y U.

T_R (°C)	Coef.	n_A	n_F	n_U
325	a	1,0008	$4,0816 \cdot 10^{-4}$	$1,0918 \cdot 10^{-4}$
	b	$-5,7177 \cdot 10^{-4}$	$5,9169 \cdot 10^{-4}$	$7,7468 \cdot 10^{-4}$
	c	$-7,9760 \cdot 10^{-5}$	$6,1640 \cdot 10^{-6}$	$-1,4216 \cdot 10^{-6}$
	d	$6,8905 \cdot 10^{-7}$	$-1,0131 \cdot 10^{-8}$	$-1,0431 \cdot 10^{-8}$
350	a	1,0003	$3,7457 \cdot 10^{-3}$	$1,1620 \cdot 10^{-3}$
	b	$-8,2685 \cdot 10^{-3}$	$3,1359 \cdot 10^{-3}$	$2,5663 \cdot 10^{-3}$
	c	$8,1236 \cdot 10^{-6}$	$-8,0552 \cdot 10^{-6}$	$-1,8922 \cdot 10^{-5}$
	d	$9,0018 \cdot 10^{-8}$	$4,1993 \cdot 10^{-7}$	----
370	a	1,0007	$4,5017 \cdot 10^{-3}$	$2,4841 \cdot 10^{-3}$
	b	$-2,4386 \cdot 10^{-2}$	$1,4056 \cdot 10^{-2}$	$4,7068 \cdot 10^{-3}$
	c	$1,5311 \cdot 10^{-4}$	$-9,0130 \cdot 10^{-5}$	$-4,9304 \cdot 10^{-5}$
	d	$2,7551 \cdot 10^{-7}$	$1,4879 \cdot 10^{-7}$	$8,0198 \cdot 10^{-8}$

Derivando las ecuaciones de conversión de productos y reactivos en función del tiempo espacial, respecto a éste, se obtuvieron las pendientes de cada una de ellas y con ello la velocidad de reacción de cada proceso parcial para los tiempos espaciales empleados.

En las tablas 36, 37 y 38 se dan las velocidades de reacción para el alcohol, el nitrilo y la base de Schiff, obtenidos al derivar estas ecuaciones.

TABLA 36.- Velocidades de reacción de los productos A, F y U, $T_R = 325 \text{ }^\circ\text{C}$.

W/F_{A0} $\left(\frac{\text{g cat hr}}{\text{mol A}}\right)$	$(-r_A) 10^3$ $\left(\frac{\text{mol A}}{\text{g cat hr}}\right)$	$(r_F) 10^3$ $\left(\frac{\text{mol F}}{\text{g cat hr}}\right)$	$(r_U) 10^4$ $\left(\frac{\text{mol U}}{\text{g cat hr}}\right)$
20	2,93	0,82	7,05
30	3,49	0,93	6,61
40	3,64	1,01	6,10
50	3,38	1,13	5,54
60	2,70	1,22	4,91
70	1,60	1,30	4,22

TABLA 37.- Velocidades de reacción de los productos A, F y U,
 $T_R = 350 \text{ }^\circ\text{C}.$

W/F_{A0} $\left(\frac{\text{g cat hr}}{\text{mol A}}\right)$	$(-r_A) 10^3$ $\left(\frac{\text{mol A}}{\text{g cat hr}}\right)$	$(r_F) 10^3$ $\left(\frac{\text{mol F}}{\text{g cat hr}}\right)$	$(r_U) 10^3$ $\left(\frac{\text{mol U}}{\text{g cat hr}}\right)$
20	7,83	3,31	1,80
30	7,53	3,78	1,43
35	7,36	4,11	1,24
40	7,18	4,50	1,05
45	6,99	4,96	0,86
50	6,78	5,47	0,67
60	6,32	6,70	0,29
70	5,80	8,18	-----

TABLA 38.- Velocidad de reacción de los productos A, F y U
 $T_R = 370 \text{ }^\circ\text{C}.$

W/F_{A0} $\left(\frac{\text{g cat hr}}{\text{mol A}}\right)$	$(-r_A) 10^3$ $\left(\frac{\text{mol A}}{\text{g cat hr}}\right)$	$(r_F) 10^3$ $\left(\frac{\text{mol F}}{\text{g cat hr}}\right)$	$(r_U) 10^3$ $\left(\frac{\text{mol U}}{\text{g cat hr}}\right)$
10	2,12	12,2	3,74
20	1,79	10,6	2,83
30	1,44	9,04	1,96
40	1,08	7,55	1,14
50	0,70	6,15	0,37
60	0,30	4,84	-----
70	-----	3,62	-----

4.3.2.2.- Cálculo de las presiones parciales.

Las presiones parciales de reactivos y productos a la salida del reactor se calcularon empleando las ecuaciones 17, 18 y 19, indicadas en el desarrollo del estudio del reactor diferencial y teniendo en cuenta las mismas consideraciones que se tuvieron allí. Estos valores se reflejan en las tablas 39, 40 y 41 para cada una de las temperaturas estudiadas.

TABLA 39.- Presiones parciales a la salida del reactor de los compuestos A, B y E, $T_R = 325 \text{ }^\circ\text{C}$.

W / F_{A0} (g cat hr / mol A)	P_A (atm)	P_B (atm)	$P_E \cdot 10^3$ (atm)
20	0,2213	0,6895	1,91
30	0,2170	0,6835	2,70
40	0,2033	0,6731	3,34
50	0,2015	0,6665	4,37
60	0,1916	0,6552	4,65
70	0,1837	0,6335	4,83

TABLA 40.- Presiones parciales a la salida del reactor de los compuestos A, B y E, $T_R = 350 \text{ }^\circ\text{C}$.

W/F_{A0} (g cat hr / mol A)	P_A (atm)	P_B (atm)	$P_E \cdot 10^3$ (atm)
20	0,1933	0,6567	2,66
30	0,1738	0,6281	2,92
35	0,1626	0,6180	3,59
40	0,1585	0,6127	3,76
45	0,1536	0,6061	3,86
50	0,1324	0,5765	4,28
60	0,1207	0,5662	4,69
70	0,1098	0,5444	4,50

TABLA 41.- Presiones parciales a la salida del reactor de los compuestos A, B y E, $T_R = 370 \text{ }^\circ\text{C}$.

W/F_{A0} (g cat hr / mol A)	P_A (atm)	P_B (atm)	$P_E \cdot 10^3$ (atm)
10	0,1797	0,6399	5,54
20	0,1212	0,5632	7,81
30	0,0837	0,4976	8,02
40	0,0622	0,4597	8,26
50	0,0369	0,4125	8,11
60	0,0249	0,3881	7,08
70	0,0248	0,3848	6,39

4.3.2.3.- Cálculo de las constantes cinéticas.

Conocidos los valores de la velocidad de reacción de todas las reacciones y las presiones parciales de los compuestos a la salida del reactor, se determinaron las constantes cinéticas de cada reacción parcial.

Su cálculo se realizó sustituyendo los valores de velocidad de reacción y de presiones parciales en las ecuaciones a las que se ajustaban los datos del reactor diferencial. Al igual que en el apartado anterior y por las mismas razones se comenzó el estudio por la ecuación de velocidad de formación del benzonitrilo.

4.3.2.3.1.- *Velocidad de formación del benzonitrilo.*

La velocidad de reacción encontrada en el estudio del reactor diferencial para este proceso parcial venía dada por una expresión del tipo:

$$(r_F) = k_3 P_E P_B$$

En las figuras, 36, 37 y 38 se han representado los valores de velocidad de formación del benzonitrilo frente al producto de las presiones parciales de aldehído y amoníaco, pa-

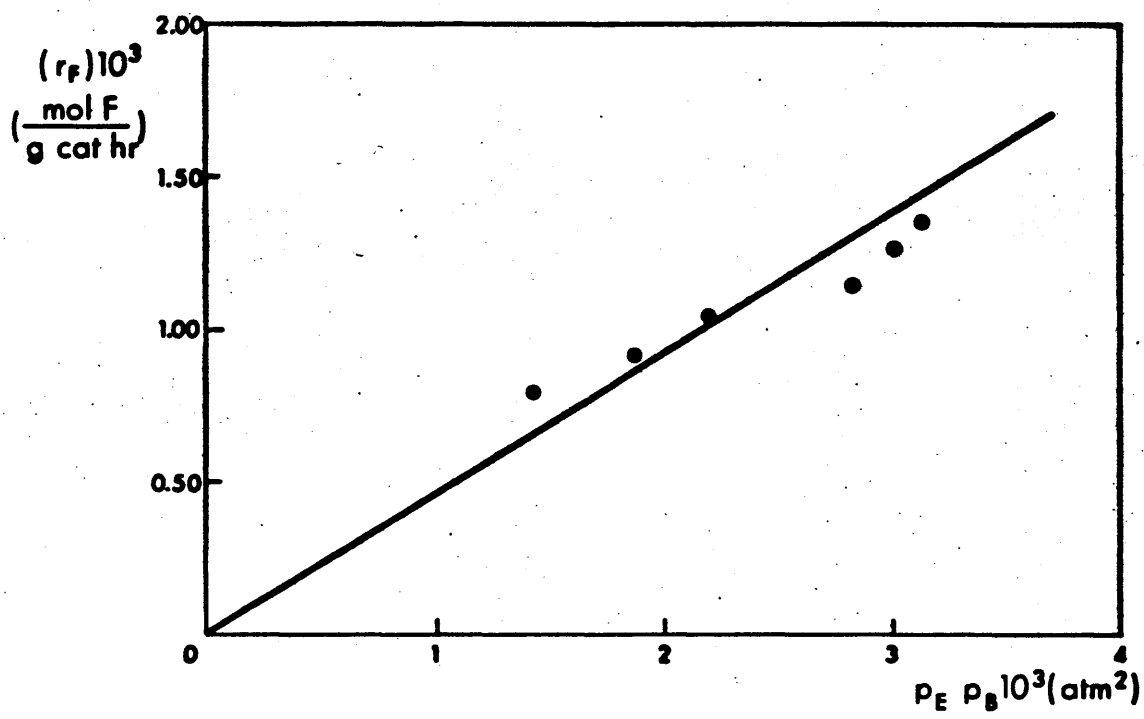


FIG.36. — REPRESENTACION DE LA ECUACION
 $(r_F) = k_3 P_E P_B$ ($T_R = 325^\circ\text{C}$)

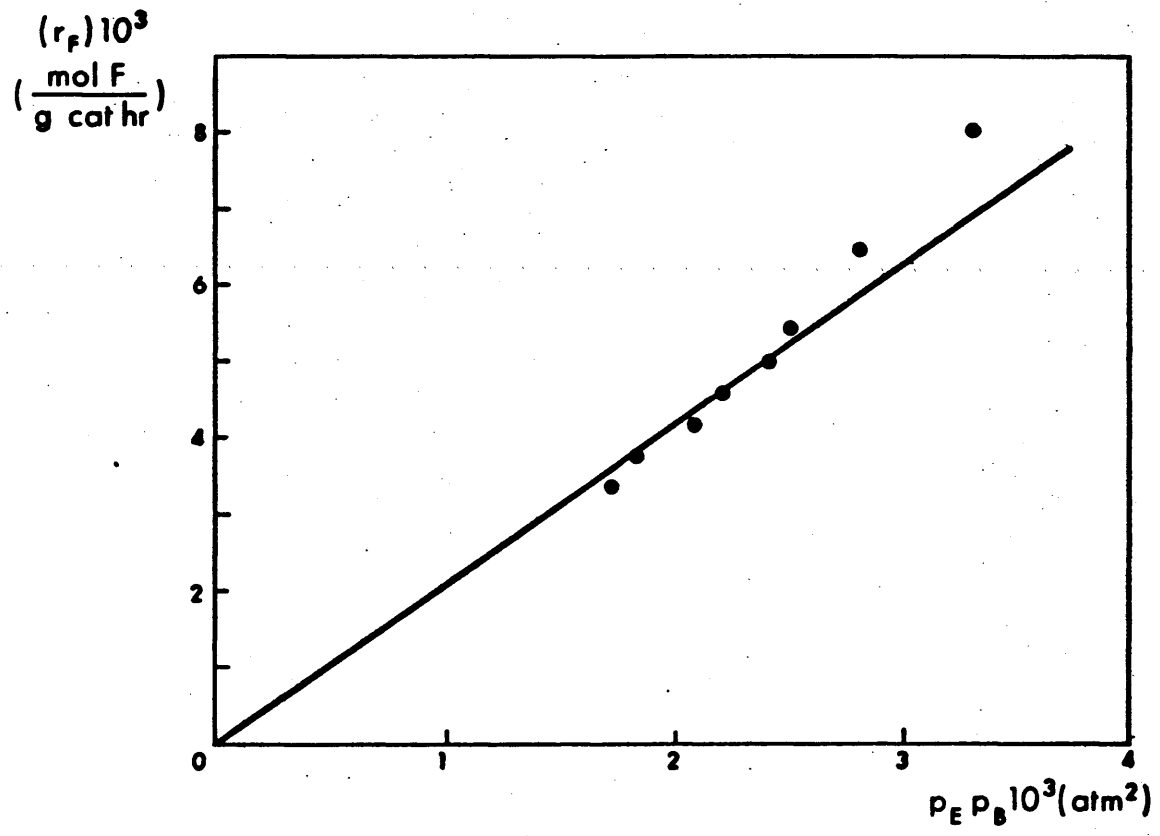


FIG.37. — REPRESENTACION DE LA ECUACION
 $(r_F) = k_3 P_E P_B$ ($T_R = 350^\circ\text{C}$)

ra las temperaturas estudiadas de 325, 350 y 370 °C, obteniéndose líneas rectas.

Las constantes específicas encontradas para esta reacción para cada temperatura se reflejan en la tabla 42.

TABLA 42.- Constantes de velocidad de la reacción,
 $\text{Ph - CHO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Ph - CN}.$

T (°C)	k_3 $\left(\frac{\text{mol Ph-CN}}{\text{g cat hr atm}^2} \right)$
370	2,1234
350	2,0085
325	0,4239

4.3.2.3.2.- *Velocidad de formación de la bencilamina.*

Para el estudio de la ecuación cinética representativa de la reacción de formación de bencilamina se consideró, al igual que en el estudio del reactor diferencial, que la velocidad de formación de este compuesto era igual a la de formación de base de Schiff con lo que la expresión de la velocidad de formación de la amina sería:

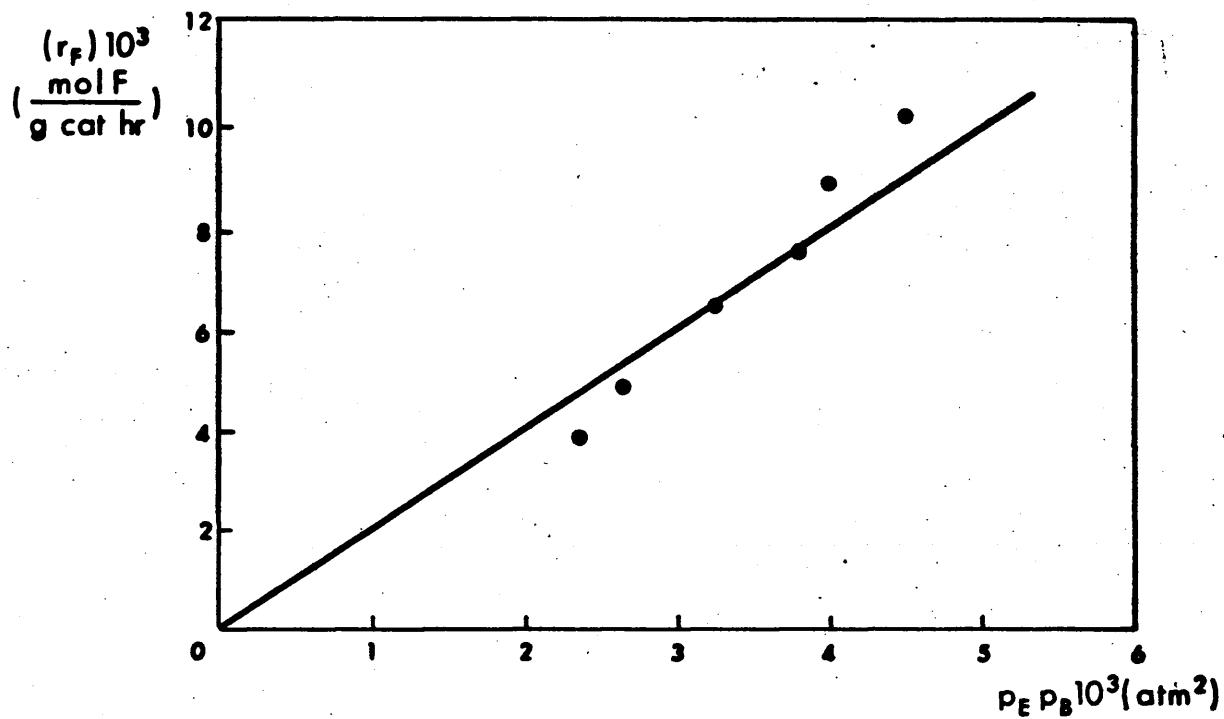


FIG.38. - REPRESENTACION DE LA ECUACION
 $(r_F) = k_3 P_E P_B$ ($T_R = 370$ °C)

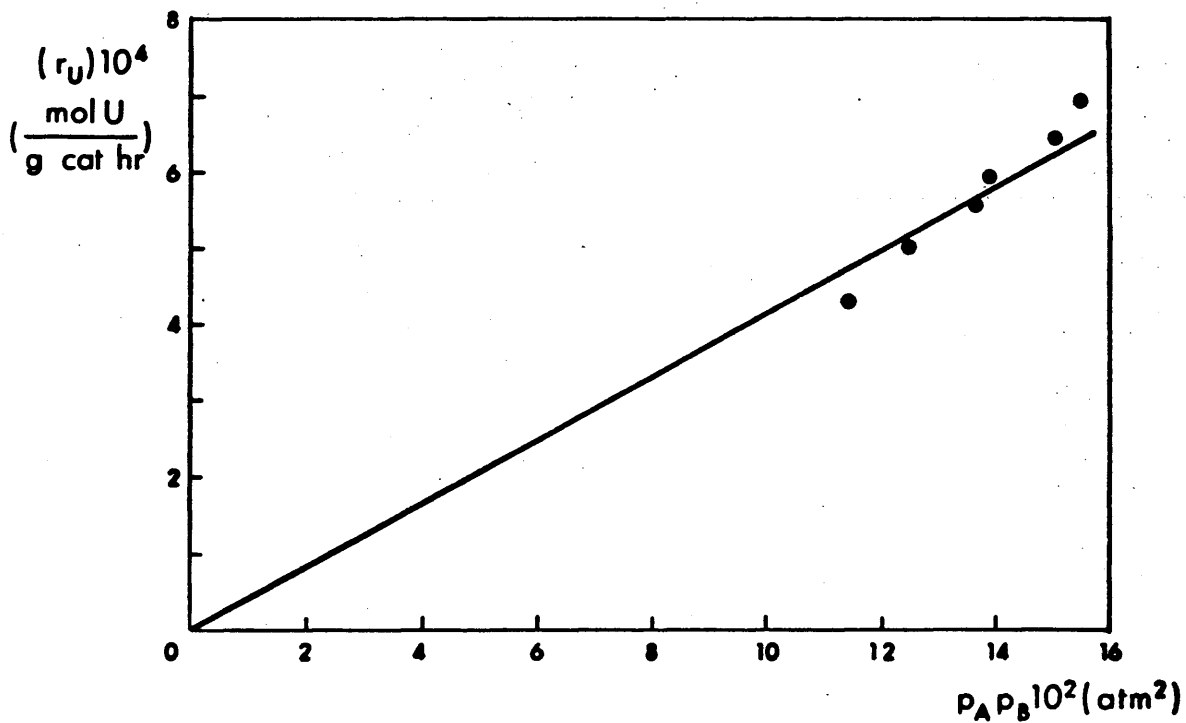
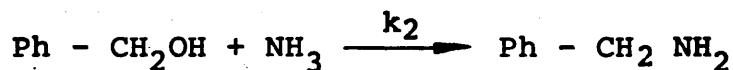


FIG.39. - REPRESENTACION DE LA ECUACION
 $(r_U) = k_2 P_A P_B$ ($T_R = 325$ °C)

$$(r_U) = k_2 P_A P_B$$

Representando las velocidades de formación de la base de Schiff frente al producto de las presiones parciales de alcohol y amoniaco, figuras 39, 40 y 41, se obtienen rectas, de cuyas pendientes se han obtenido las constantes específicas de velocidad para cada temperatura, tabla 43.

TABLA 43.- Constante de velocidad de la reacción,



T (°C)	k_2 $\left(\frac{\text{mol Ph-CH}_2\text{NH}_2}{\text{g cat hr atm}^2} \right)$
370	0,041
350	0,011
325	0,0041

4.3.2.3.3.- Velocidad de reaccion del alcohol bencílico.

La ecuación de velocidad de reacción del alcohol bencílico a la que se ajustaban los datos del reactor diferencial eran:

$$(-r_A) = k_1 P_A - k_2 P_A P_B$$

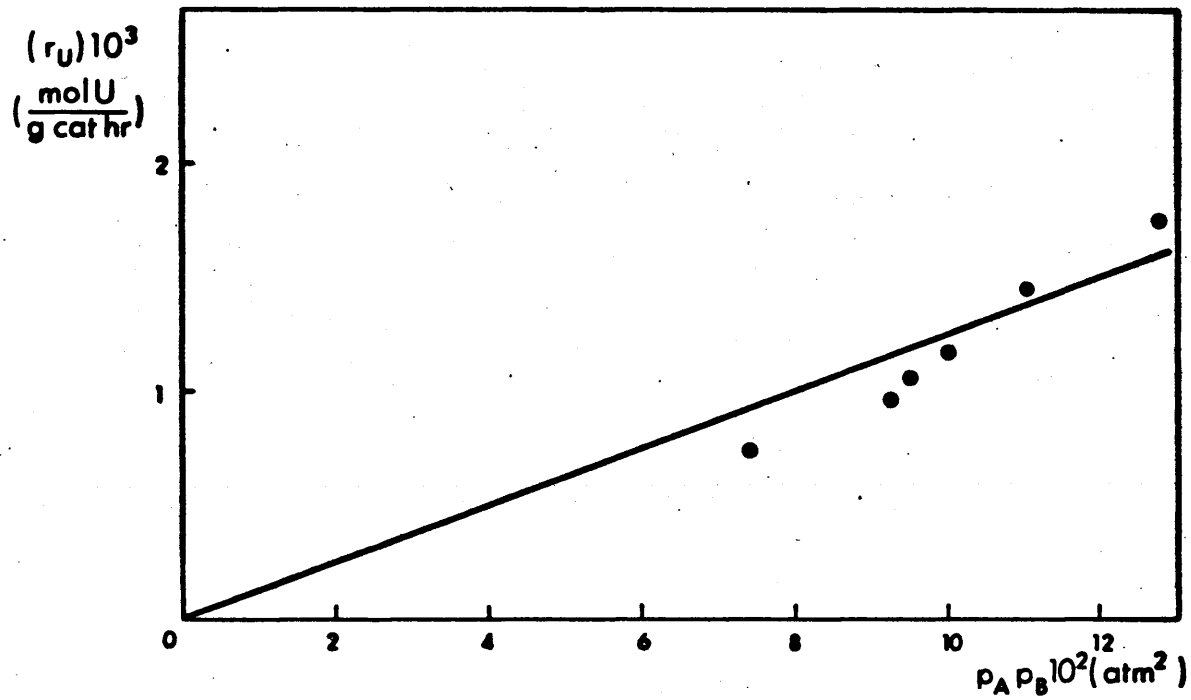


FIG.40 . - REPRESENTACION DE LA ECUACION
 $(r_U) = k_2 P_A P_B$ ($T_R = 350 \text{ }^\circ\text{C}$)

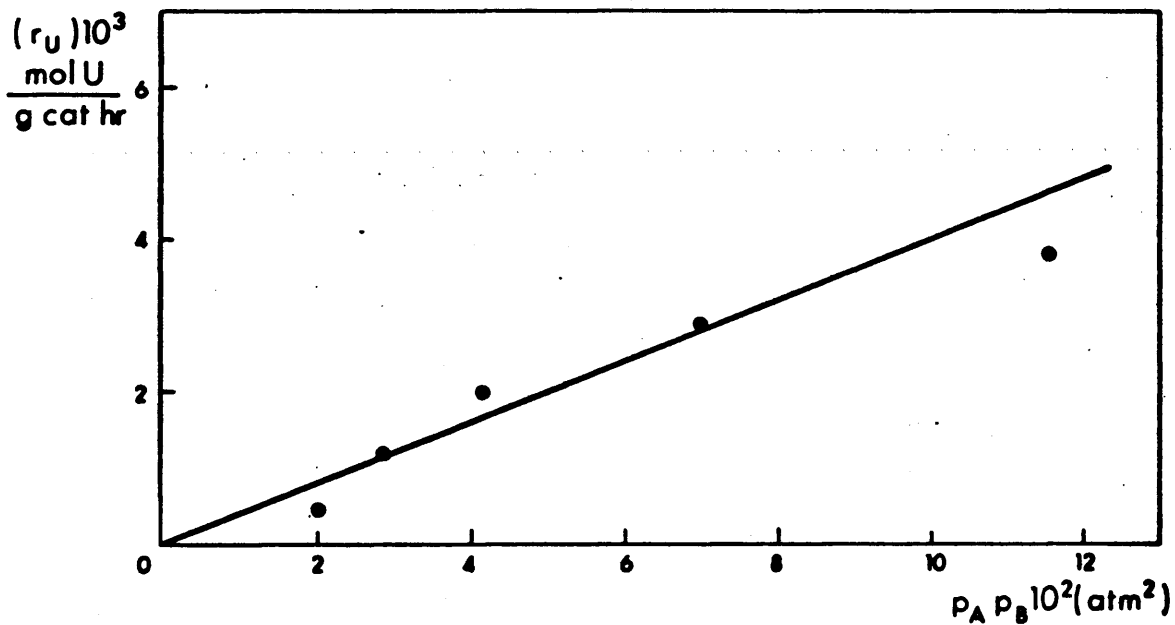
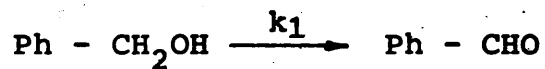


FIG.41 . - REPRESENTACION DE LA ECUACION
 $(r_U) = k_2 P_A P_B$ ($T_R = 370 \text{ }^\circ\text{C}$)

Conociendo el valor de la constante de velocidad de la reacción de formación de la bencilamina representando $(-r_A) = k_2 P_A P_B$ frente a la presión parcial del alcohol figuras 42, 43 y 44 se han obtenido los valores de la constante k_1 reflejados en la tabla 44.

TABLA 44.- Constantes de velocidad de reacción,



T (°C)	k_1 $\left(\frac{\text{mol Ph} - \text{CH}_2\text{OH}}{\text{g cat hr atm}} \right)$
370	0,1369
350	0,0320
325	0,0119

4.3.2.3.4.- Velocidad de formación del benzaldehído.

En el estudio realizado para calcular las constantes cinéticas que rigen las velocidades de reacción de las distintas reacciones del proceso, se han utilizado las velocidades de formación de todos los productos que inter-

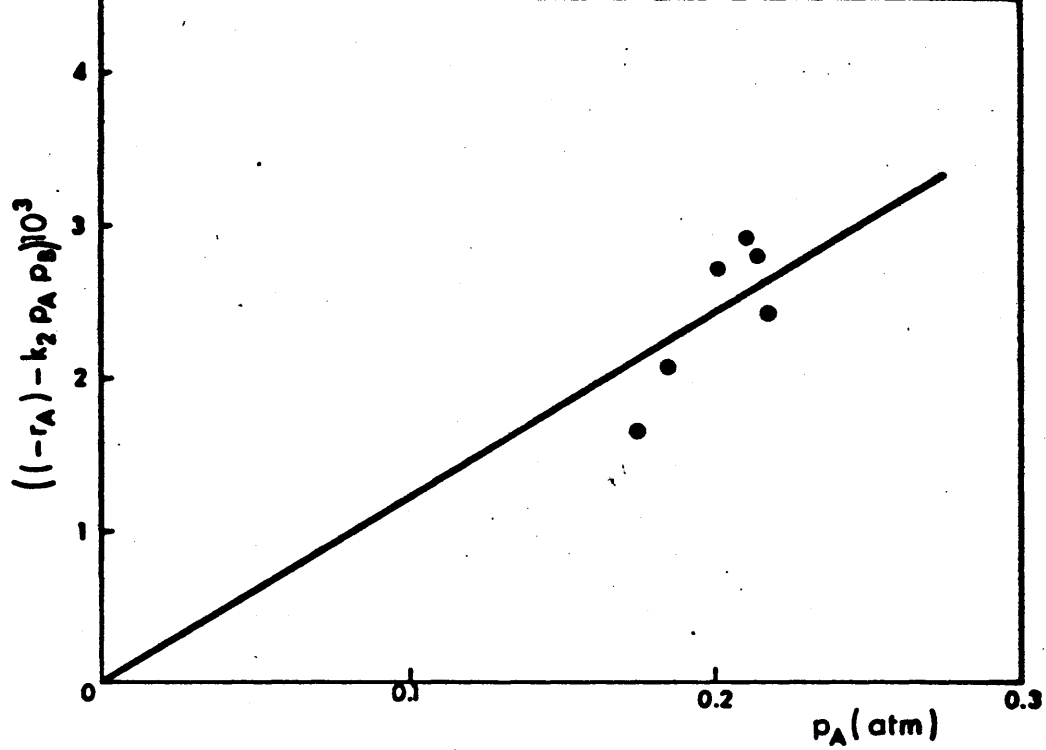


FIG.42. — REPRESENTACION DE LA ECUACION
 $(-r_A) = k_1 P_A + k_2 P_A P_B$ ($T_R = 325$ °C)

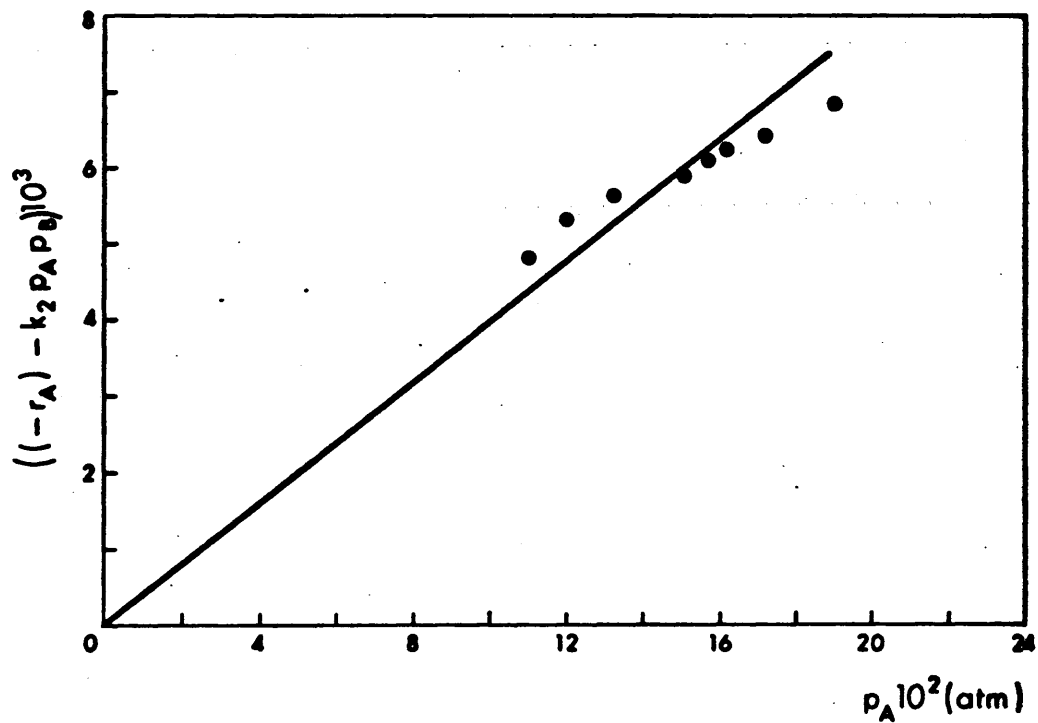


FIG.43. — REPRESENTACION DE LA ECUACION
 $(-r_A) = k_1 P_A + k_2 P_A P_B$ ($T_R = 350$ °C)

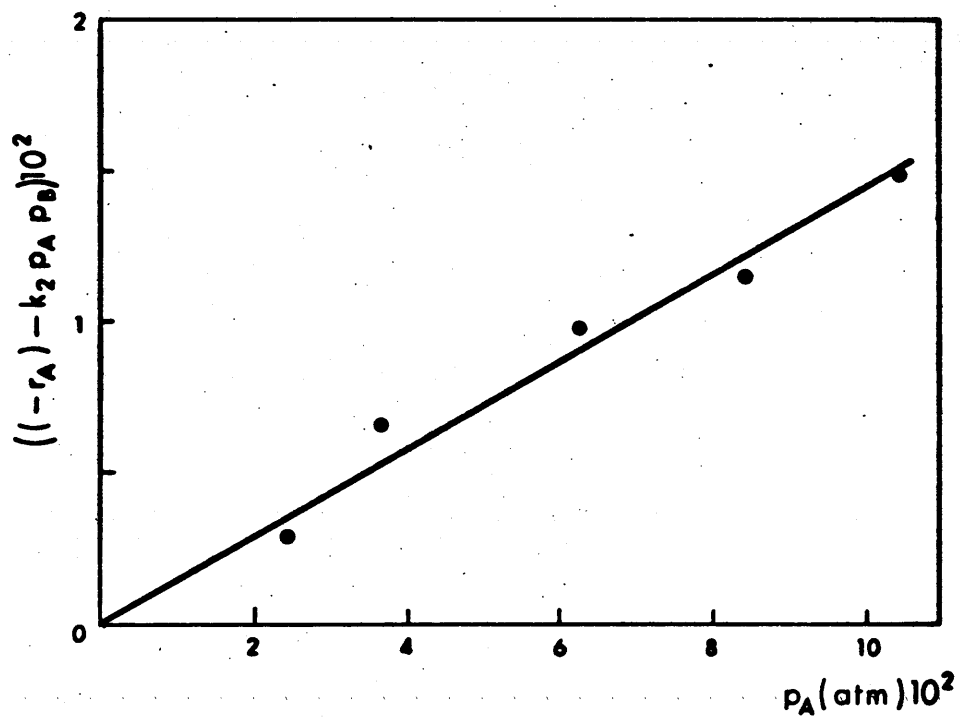


FIG.44. - REPRESENTACION DE LA ECUACION

$$(-r_A) = k_1 P_A + k_2 P_A P_B \quad (T_R = 370 \text{ } ^\circ\text{C})$$

vienen en la reacción excepto la del benzaldehído, dada por la expresión:

$$(r_E) = k_1 p_A - k_2 p_A p_B - k_3 p_E p_B$$

En esta ecuación, todas las constantes específicas de velocidad han sido calculadas a partir de los datos obtenidos experimentalmente para las velocidades de reacción del resto de los productos de reacción. Por tanto, se puede obtener a partir de ella unos valores de $(r_E)_{cal}$ que, si la ecuación es representativa del proceso, deben coincidir con los valores de velocidad de formación del aldehído obtenidos experimentalmente.

Según la ecuación 60 la velocidad de formación del benzaldehído en el reactor integral será:

$$(r_E) = \frac{d n_E}{d (W/F_{AO})} \quad 61.$$

de donde:

$$d n_E = (r_E) d (W/F_{AO}) \quad 62.$$

sustituyendo la expresión de la velocidad de formación del benzaldehído para la secuencia de reacciones propuesta:

$$d n_E = (k_1 p_A - k_3 p_E p_B - k_2 p_A p_B) d (W/F_{AO}) \quad 63.$$

e integrando esta ecuación:

$$n_E = \int_0^{W/F_{AO}} k_1 p_A d (W/F_{AO}) - \int_0^{W/F_{AO}} k_3 p_A p_B d (W/F_{AO}) - \int_0^{W/F_{AO}} k_2 p_A p_B d (W/F_{AO}) \quad 64.$$

A partir de la ecuación 64 se puede calcular el valor de n_E , sustituyendo en ella los valores de las constantes obtenidas en este estudio y las presiones parciales, teniéndose así un valor de la conversión de benzaldehído calculado, pudiéndose comparar con los valores obtenidos de esta magnitud experimentalmente.

En la tabla 45 se reflejan los valores obtenidos para el número de moles de aldehído calculados mediante la ecuación 64, al introducir en ella los datos de W/F_{AO} , p_A , p_B , p_E , los valores obtenidos para k_1 , k_2 y k_3 , y los números de moles de aldehído obtenidos experimentalmente.

TABLA 45.- Valores de n_E experimentales y calculados.

T = 325 °C

W/F _{AO}	20	30	40	50	60	70	80
n_E exp	0,008	0,012	0,015	0,019	0,020	0,021	0,020
n_E cal	0,009	0,014	0,017	0,019	0,021	0,020	0,020

T = 350 °C

W/F _{AO}	20	30	35	40	45	50	60	70
n_E exp	0,011	0,013	0,015	0,016	0,017	0,019	0,021	0,021
n_E cal	0,011	0,014	0,015	0,016	0,017	0,017	0,018	0,015

T = 370 °C

W/F _{AO}	10	20	30	40	50	60	70
n_E exp	0,024	0,036	0,039	0,041	0,043	0,039	0,035
n_E cal	0,023	0,038	0,045	0,045	0,042	0,034	0,023

4.3.2.4.- Determinación de las energías de activación.

Conocidas las constantes específicas de velocidad de las reacciones parciales del proceso se calcularon las energías de activación de cada una de ellas.

La constante específica de velocidad de una reacción esta relacionada con su energía de activación por la ecuación de Arrhenius.

$$k = k_0 \exp - (E_a / RT) \quad 65.$$

$$\ln k = \ln k_0 - (E / R) (1 / T) \quad 66.$$

Representando los logaritmos de las constantes específicas de velocidad de cada reacción, obtenidas para las temperaturas de 300, 325, 350 y 370 frente a los inversos de éstas, figs. 45, 46 y 47 se han obtenido los valores de energías de activación para cada una de las reacciones.

$$E_1 = 52,00 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_2 = 32,00 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_3 = 35,40 \text{ Kcal/mol}$$

Siendo los factores de frecuencia de cada uno de ellos:

$$K_{01} = 5,996 \cdot 10^{16}$$

7

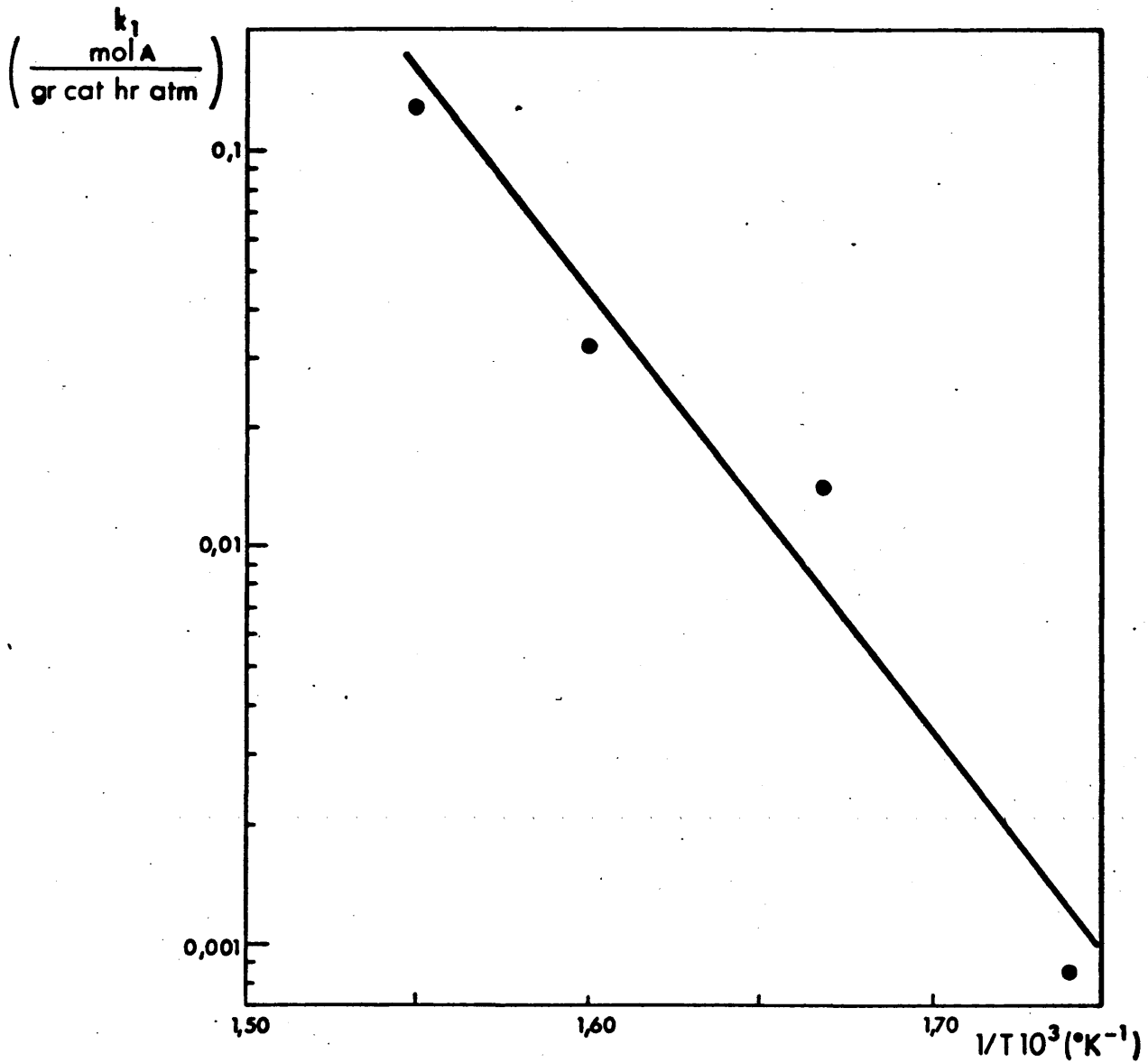


FIG. 45. - REPRESENTACION DE LA CONSTANTE ESPECIFICA DE VELOCIDAD k_1 vs EL INVERSO DE LA TEMPERATURA

4

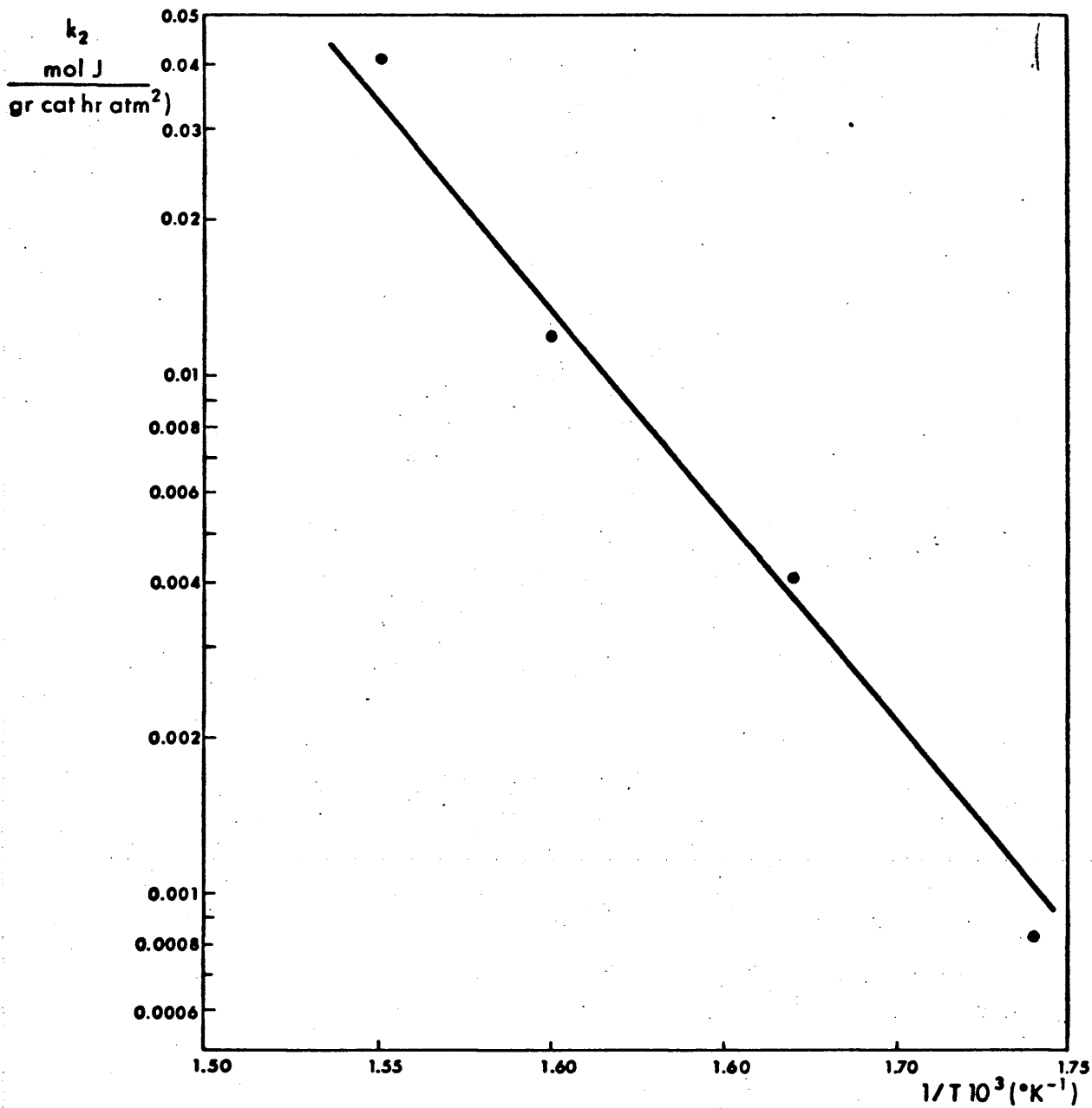


FIG. 46. - REPRESENTACION DE LA CONSTANTE ESPECIFICA DE VELOCIDAD k_2 vs EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

7

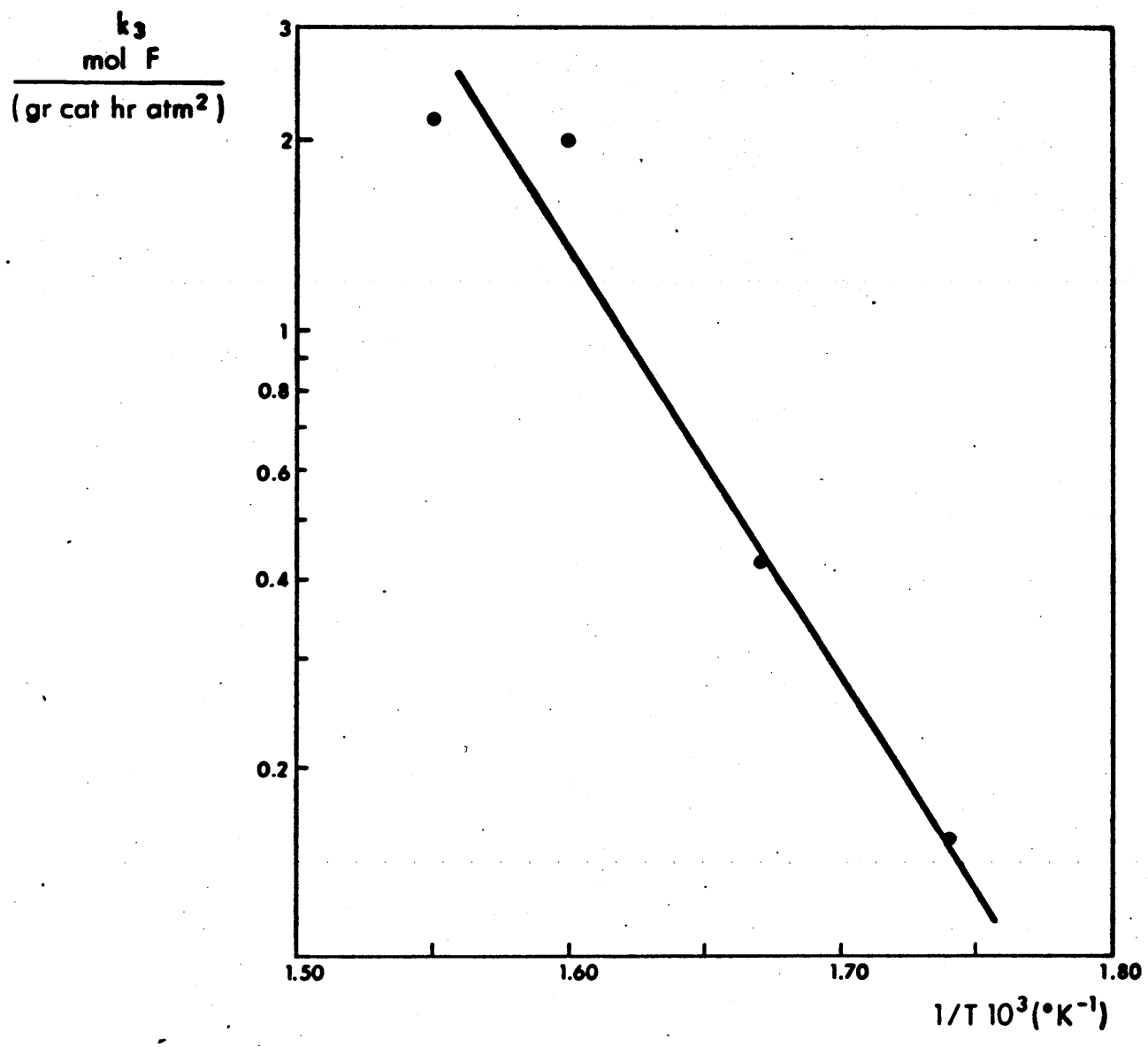


FIG.47. — REPRESENTACION DE LA CONSTANTE ESPECIFICA DE VELOCIDAD k_3 vs EL INVERSO DE LA TEMPERATURA

4

$$K_{02} = 1,851 \cdot 10^9$$
$$K_{03} = 2,835 \cdot 10^{12}$$

4.3.2.5.- Comprobación de los mecanismos 2 y 4.

En el estudio realizado con el reactor diferencial se trataron de ajustar los resultados obtenidos a los esquemas de reacción propuestos en el apartado 4.2.1. comprobándose que el que mejor se ajustaba era el mecanismo 3.

Por tanto con el reactor integral se comenzó el estudio por este mecanismo, ajustándose los resultados experimentales de una forma aceptable.

No obstante, se estudiaron los mecanismos 2 y 4 a, sirviendo este estudio de comprobación de los resultados obtenidos en el apartado 4.2.2.2.2. Para ello se ha representado las ecuaciones de la 42 a la 44 y de la 55 a la 58, deducidas en el apartado 4.2.2.2.2. de las ecuaciones de velocidad de reacción de las etapas parciales del proceso para cada uno de dichos esquemas, y para cada una de las temperaturas de 325, 350 y 370 °C. Observándose que en ninguno de los casos los resultados experimentales se ajustan a rectas representativas de dichas ecuaciones, por lo que se puede concluir que la reacción estudiada no se ajusta a ninguno de estos dos esquemas de reacción.

5.- HIPOTESIS MECANISTICA DE LA REACCION.

El conocimiento del mecanismo a través del cual transcurre la reacción supone en muchas ocasiones una información que, unida al conocimiento de la estequiometría y de la cinética, puede sugerir modificaciones y mejoras del desarrollo práctico del proceso en estudio. Sin embargo, casi nunca es posible determinar cuál es el mecanismo correcto con garantía razonable.

Teniendo en cuenta las limitaciones de índole práctico que tiene el estudio del mecanismo de una reacción catalítica heterogénea del tipo estudiado en el presente trabajo, se ha hecho un estudio basado en consideraciones cualitativas de los resultados experimentales obtenidos y de los datos bibliográficos disponibles sobre deshidrogenación y deshidratación de alcoholes y sobre adsorción de amoniaco en catalizadores de óxidos metálicos.

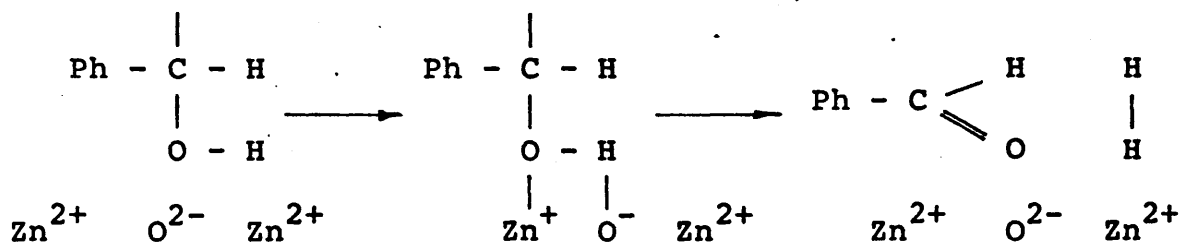
La reacción entre el alcohol bencílico y el amoniaco en fase gaseosa y catalizada por óxido de cinc da lugar a cuatro reacciones en serie-paralelo, cuyo esquema detallado se ha descrito anteriormente en el apartado 4.2.3., por lo que es útil hacer un estudio por separado del mecanismo de cada una de las reacciones parciales.

5.1.- REACCION DE FORMACION DEL BENZALDEHIDO.

Las reacciones de obtención de aldehidos por deshidrogenación catalítica de alcoholes han sido ampliamente estudiadas en los últimos quince años, existiendo en la bibliografía dos grupos de opiniones bien diferenciadas sobre el tipo de mecanismo a través del cual transcurren.

Algunos autores (58, 59) proponen un mecanismo consistente en la adsorción del alcohol seguida de una ruptura homolítica del enlace C-H acompañada de la formación de un enlace de tipo hidrido que da lugar posteriormente a átomos de cinc metálico, hidrógeno y moléculas adsorbidas de aldehido.

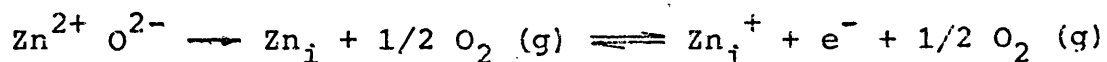
Otros autores (100 - 103) proponen que el alcohol se adsorbe en dos centros activos, de forma tal que el átomo de oxígeno queda adsorbido en un centro de carácter ácido (Zn^{++}) y el hidrógeno del grupo oxhidrilo en un centro de carácter básico (O^-), y se produce hidrógeno sin adsorber, quedando el catalizador sin modificar. Este mecanismo se puede esquematizar de la forma:



En el presente trabajo se han obtenido tres factores que apoyan al primer mecanismo descrito y uno que está de acuerdo con el segundo:

a) El hecho de que la constante de velocidad de reacción de la deshidrogenación del alcohol bencílico sea en medio amoniacal un 55% menor que cuando la reacción se lleva a cabo con nitrógeno como gas portador inerte puede explicarse por la ocupación de centros activos ácidos por parte del amoniaco. Según el primer mecanismo, la presencia del amoniaco adsorbido dificultaría la formación de los enlaces tipo hidrido. Según el segundo, la concentración de centros activos ácidos sería menor y estaría dificultada la adsorción del alcohol en dos centros.

b) La selectividad de la reacción respecto al benzonitrilo aumenta con el grado de calcinación previa del catalizador, mientras que la selectividad respecto a la base de Schiff permanece constante. Estos hechos podrían explicarse por la teoría desarrollada por Aigueperse y Hecklsberg (60, 66) que encuentran que al calcinar el óxido de cinc se produce un óxido no estequiométrico según la reacción:



Estos iones de cinc reducido serían los que formarían los enlaces tipo hidrido con los hidrógenos del grupo

alcohol. Se deduce de estos hechos que el primer mecanismo explicaría el aumento de selectividad del benzonitrilo, mientras que el segundo mecanismo estaría en contradicción, ya que si la calcinación reduce el número de centros activos en forma de Zn^{++} la selectividad debería disminuir con el grado de calcinación.

c) El benzonitrilo se produce a partir de benzaldehído ad sorbido (apartado 5.4), lo cual está de acuerdo con el primer mecanismo, que supone que el benzaldehído formado permanece adsorbido, mientras que según el segundo mecanismo el benzaldehído quedaría sin adsorber.

5.2.- REACCION DE FORMACION DE LA BENCILAMINA.

La formación de bencilamina tiene lugar en paralelo con la reacción principal de formación de benzonitrilo. El mecanismo de las reacciones de amonólisis en fase gaseosa y catalizadas por óxidos metálicos ha sido muy poco estudiado. Al no poseer información sobre este tema, se ha establecido, como base de trabajo, la posibilidad de que la formación de bencilamina podría transcurrir a través de una adsorción similar a la que ocurre en la deshidratación de alcoholes.

Esta suposición se basa en dos hechos. Por una parte, diversos autores (105 y 106) admiten la existencia de reacciones de deshidratación en paralelo con las de deshidrogenación de alcoholes, poniendo de manifiesto que, sin conocer la naturaleza del mecanismo que siguen ambas reacciones, la selectividad de la reacción de deshidratación aumenta con la temperatura. Este fenómeno se ha observado en la reacción del presente trabajo (al aumentar la temperatura aumenta la selectividad de la base de Schiff). Por otra parte, otros autores (50 y 55) han detectado alquenos como subproductos de reacciones entre alcoholes y amoníaco. En la presente investigación estos productos no se han formado, ya que el alcohol bencílico no presenta hidrógenos en α con el grupo alcohol.

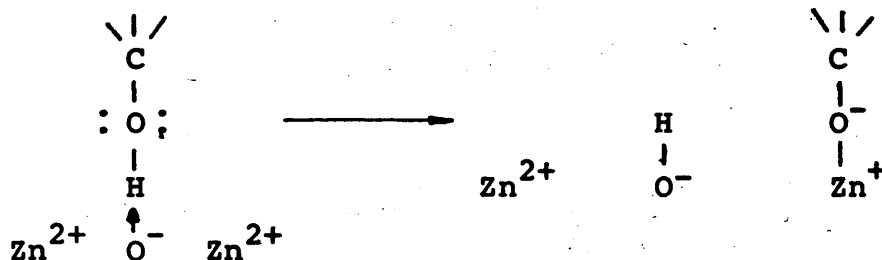
Las hipótesis mecanísticas de reacciones de deshidratación de alcoholes se pueden clasificar en tres grupos diferentes:

a) El alcohol se adsorbe sobre un centro ácido del catalizador por medio del oxígeno del grupo alcohol y sobre un centro básico por medio de un hidrógeno contiguo a dicho grupo (57 y 58).

b) El oxígeno se adsorbe en un centro ácido y el carbono unido al grupo alcohol se adsorbe en un centro básico (57):



c) El alcohol se adsorbe por medio del hidrógeno del grupo alcohol para formar un ión alcóxido adsorbido a un centro básico del catalizador (56 y 57):



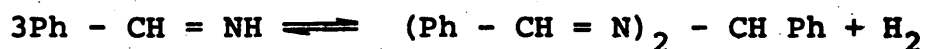
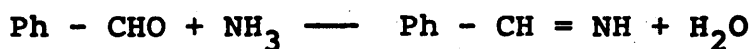
En el caso del alcohol bencílico el mecanismo a no es posible por carecer éste de hidrógenos contiguos al grupo alcohol. Por otra parte, el mecanismo c no explica adecuadamente la formación de una amina. Aunque el mecanismo b pudiera parecer dificultado por el hecho de que la cantidad de amoníaco adsorbido en la superficie del óxido de cinc suele ser bastante elevado (a 380 °C el volumen de amoníaco adsorbido por unidad de peso de óxido de cinc se duplica al aumentar la presión parcial del amoníaco de 0,2 a 0,8 atm.), no se han encontrado razones concluyentes para eliminar dicho mecanismo ni para admitir que la reacción de amonólisis tuviera lugar con amoníaco adsorbido y alcohol sin adsorber.

5.3.- REACCION DE FORMACION DE LA BASE DE SCHIFF.

Dado que la reacción entre benzaldehído y bencilamina para dar la correspondiente base de Schiff es instantánea (nunca se encontraron trazas de bencilamina en las muestras de reacción) no es posible establecer ningún tipo de discusión sobre el mecanismo de esta etapa. Es de notar que dicha reacción es instantánea incluso a temperatura ambiente y en ausencia de catalizador.

5.4.- REACCION DE FORMACION DE BENZONITRILLO.

Puede sugerirse que el benzonitrilo procede de la reacción entre benzaldehído y amoníaco, ya que partiendo de otros compuestos que intervienen en la reacción no se obtenía benzonitrilo, y las ecuaciones cinéticas experimentales de esta etapa se ajustan a dicha hipótesis. No obstante, al intentar reproducir la reacción de formación de benzonitrilo independientemente del proceso global, es decir, introduciendo en el reactor una mezcla de amoníaco y benzaldehído el principal producto obtenido era hidrobenzamida en lugar de benzonitrilo. Este hecho puede ser explicado mediante la posible similitud de esta reacción con la de benzaldehído y amoníaco en fase líquida y sin catalizador (94-96) para dar hidrobenzamida:



En fase gaseosa es posible que, al ser la velocidad de reacción de producción de hidrobenzamida muy alta, los reactivos reaccionen sin necesidad de ser previamente adsorbidos, por lo cual la producción de benzonitrilo es muy baja en comparación con la de hidrobenzamida. Esto apoyaría la hipótesis mecanística de formación de benzonitrilo a través de amoníaco y benzaldehído adsorbido, mecanismo posible en el proceso global, en el cual el amoníaco se encuentra adsorbido y el benzaldehído se forma a partir de la deshidrogenación del alcohol bencílico adsorbido quedando el aldehído adsorbido tras su formación; posteriormente el benzaldehído y el amoníaco adsorbido darían lugar a una imina que rápidamente evolucionaría hacia nitrilo por pérdida de hidrógeno (esto implicaría que la imina se formaría en un centro activo deshidrogenante, con lo cual la evolución hacia el nitrilo sería mucho más rápida que hacia la hidrobenzamida).

5.5.- CONSIDERACIONES FINALES.

Los hechos y razonamientos expuestos en los apartados anteriores permiten sugerir para el proceso global de cianación de alcohol bencílico un mecanismo consistente en la adsorción del alcohol bencílico con deshidrogenación y amonólisis simultánea que dan lugar a benzaldehído y bencilamina, respectivamente. El benzonitrilo se forma mediante la reacción del benzaldehído adsorbido con amoníaco, en la cual se forma bencilamina que, al estar adsorbida en un centro activo deshidrogenante conduce al benzonitrilo.

En líneas generales estas conclusiones coinciden con las obtenidas por A. Bayón (55) en la cianación de butanol bajo las mismas condiciones de trabajo que las empleadas en la presente investigación, lo cual parece sugerir la hipótesis de que el tipo de alcohol mecanismo que tiene lugar es independiente del tipo de alcohol que interviene en la reacción.

Por último, y en base a las hipótesis que mejor parecen ajustarse a los datos, los catalizadores más adecuados para la obtención de benzonitrilo serían aquellos que tuvieran centros activos fuertemente deshidrogenantes, para activar así las deshidrogenaciones del aldehído y de la imina.

6.- RESUMEN Y CONCLUSIONES.

6.1.- RESUMEN.

En esta memoria se informa de los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de síntesis catalítica de benzonitrilo por reacción en fase gaseosa entre alcohol bencílico y amoniaco.

La experimentación se realizó en un reactor de lecho fijo a la presión atmosférica.

Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases. La columna empleada fue de succinato de etilglicol (EGS) al 2,5% sobre Chromosorb GAW-DMCS.

Como catalizador se utilizó óxido de cinc, "Analar" pastillado a 300 atm de la firma B.D.H., del que se determinaron las principales características físicas y fluidodinámicas.

Se estudió el efecto producido por la calcinación del catalizador en la conversión del alcohol bencílico y en la selectividad respecto a los productos de la reacción así como en las propiedades de desarrollo superficial del catalizador.

Las variables que se estudiaron fueron : Temperatura de calcinación, tiempo de calcinación y tiempo de desactivación espontánea del catalizador (definido como el tiempo transcurrido entre el final de la calcinación y el principio de la reacción).

Para determinar las condiciones de reacción en que no influyeran las etapas de difusión física, se realizó un estudio de dichas etapas basado en datos de transferencia de materia resultando que para una velocidad de los gases de 9 cm/seg y un diámetro medio de partícula de 0,41 mm no influyen dichas etapas.

Todos los experimentos se realizaron calcinando el catalizador en una corriente de nitrógeno siendo las condiciones de reacción: Velocidad de paso de los gases 10 cm/seg, tamaño de partícula de catalizador 0,41 mm, tiempo espacial 50 g. cat hr/mol A, relación molar $N_A/N_B = 1/3$ y temperatura de 350 °C.

El estudio de la influencia de la temperatura de calcinación en la actividad del catalizador se realizó a siete temperaturas comprendidas entre 350 y 700 °C, habiendo calcinado el catalizador durante 4 hr, obteniéndose que la conversión de alcohol y la selectividad de nitrilo aumenta con la temperatura de calcinación pasando por un máximo a 450 °C decreciendo a continuación.

El estudio de la influencia de la temperatura de calcinación en las propiedades del desarrollo superficial se hizo midiendo la superficie específica, la porosidad y la distribución de tamaños de poro a las temperaturas de 300, 500, 620 y 880 °C y en el catalizador sin calcinar, obteniéndose para la superficie específica curvas semejantes a las de conversión de alcohol y a la selectividad del nitrilo. La porosidad no se veía influida por la temperatura de calcinación y el efecto de la distribución de tamaños de poro es un aumento del diámetro medio de poro con la temperatura, debido a que se cierran poros de diámetro medio pequeño y se abren otros de mayor diámetro.

La influencia del tiempo de calcinación sobre la actividad catalítica se realizó con catalizadores calcinados a 400 y 450 °C durante tiempos comprendidos entre 0 y 19 horas, apreciándose en los resultados obtenidos que para la temperatura de 400 °C el tiempo en que se alcanzaba la total calcinación era el de 14 hr y para la de 450 °C el de 7 hr.

La variación del desarrollo superficial se ha estudiado a temperaturas entre 300 y 880 °C y calcinando tiempos entre 0 y 20 horas. Los resultados obtenidos con la superficie específica son iguales a los obtenidos con la actividad catalítica.

Por último, se estudió el efecto producido por el tiempo transcurrido desde el final de la calcinación y el principio de la reacción, en catalizadores calcinados a 450 °C durante 7 hr y a 600 °C durante 4 hr, obteniéndose que para catalizadores calcinados a temperaturas menores de 600 °C, se produce una desactivación del catalizador que es más acusada en las 20 primeras horas haciéndose más pequeña a continuación. Para el catalizador calcinado a 600 °C no se produce desactivación; igualmente, las superficies específicas de catalizadores calcinados a 300 y 500 °C disminuyen con el tiempo de desactivación mientras que a 600 °C se mantienen constantes.

El estudio cinético de la reacción se llevó a cabo con óxido de cinc calcinado a 450 °C durante 7 hr y realizando la calcinación inmediatamente antes de la reacción. Con este catalizador, llevado a cabo la reacción a 370 °C y un tiempo espacial de 60 gr cat hr/mol A, se alcanza una conversión del alcohol del 86% y una selectividad respecto al nitrilo del 85%, manteniéndose constante la actividad del catalizador durante el tiempo de reacción (2 hr).

Antes de comenzar el estudio cinético en sí, se realizó un estudio de la transferencia de materia a través de la capa límite del gas y a través de los poros del catalizador, para determinar las condiciones en que no influyen estas etapas en el estudio cinético. A este efecto, se realizaron dos series de experimentos a 370 °C y un tiempo es-

parcial de 50 g- cat hr/mol A, empleando una relación molar $\text{Ph-CH}_2\text{OH/NH}_3 = 1/3$.

La serie de experimentos encaminados a la determinación de las condiciones en que no influye la difusión externa se ha realizado con velocidades lineales de los gases comprendidos entre 5 y 12 cm/s comprobándose que para velocidades superiores a 9 cm/s no influye la etapa de difusión externa. Para el estudio de la etapa de difusión interna se realizaron experimentos a una velocidad lineal de 9 cm/s con catalizadores con tamaños de partícula comprendidos entre 0,2 y 1 mm, obteniéndose que para tamaños de partícula de 0,41 mm no influye esta etapa.

El estudio cinético de la reacción se realizó primero en un reactor diferencial y después en uno integral.

En un reactor diferencial se estudiaron en primer lugar las etapas parciales a través de las cuales podía transcurrir el proceso.

Este estudio se realizó a la temperatura de 300 °C y con una velocidad de los gases de 10 cm/s con catalizador de 0,41 mm de diámetro de partícula, variando en cada serie de experimentos las presiones parciales de reactantes. Este estudio no esclareció gran cosa el esquema de reacciones a través de los que transcurría el proceso.

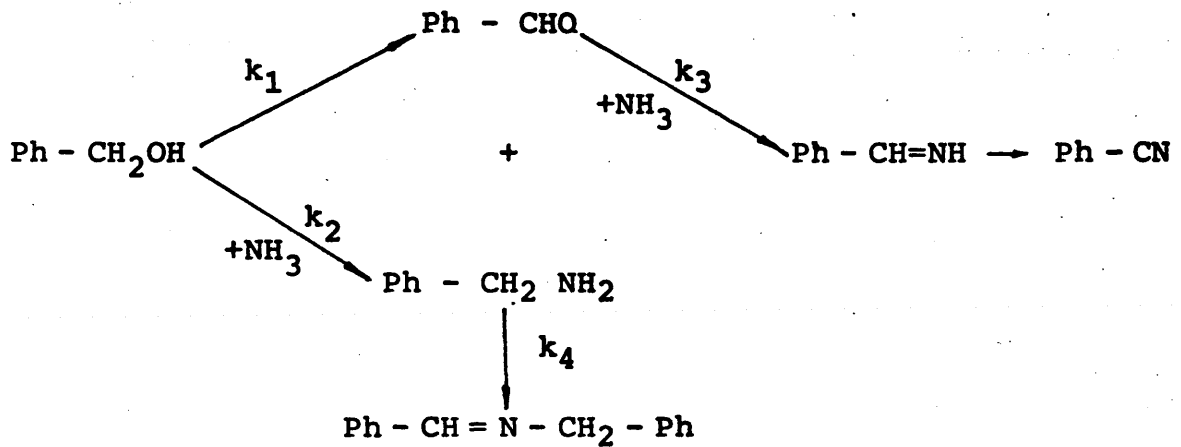
El estudio del proceso global en reactor diferencial se hizo en las mismas condiciones de reacción que en el anterior y a un tiempo espacial de 30 g. cat hr/mol A, obteniéndose un sistema de ecuaciones cinéticas para cada reacción parcial y llegándose de esta forma a un esquema de reacciones que explica el proceso global.

Así mismo, para confirmar los datos obtenidos con el reactor diferencial, se empleó un reactor integral con el que se realizaron experimentos para el estudio del proceso global a 325, 350 y 370 °C. Todos los experimentos se llevaron a cabo empleando una relación molar Ph - CH₂OH/NH₃ de alimentación igual a 1/3. Para cada temperatura se determinó la variación de la conversión y la distribución de productos con el tiempo espacial. A partir de las curvas de n_t frente a W/F_{AO} se determinaron las velocidades de reacción de los distintos compuestos que intervienen en el proceso, los cuales se introdujeron en las ecuaciones de velocidad derivadas del esquema de reacciones propuesto, calculándose las energías de activación de cada una de las reacciones parciales a partir de las constantes específicas de velocidad encontradas a cada una de las temperaturas estudiadas.

Por último, se desarrolló una hipótesis mecanística del conjunto de reacciones implicadas en la obtención del benzonitrilo.

6.2.- CONCLUSIONES.

- 1.- La reacción de cianación del alcohol bencílico en fase gaseosa se puede llevar a cabo empleando óxido de cinc como catalizador, obteniendo buenas selectividades respecto al nitrilo, apareciendo como subproductos benzaldehído y base de Schiff.
- 2.- Los productos resultantes de la reacción, alcohol bencílico, benzonitrilo y base de Schiff, pueden ser analizados conjuntamente de una manera cuantitativa por cromatografía de gases utilizando una columna de succinato de etilglicol (EGS) al 2,5% sobre Chromosorb GAW-DMCS.
- 3.- La actividad catalítica y la superficie específica del óxido de cinc varían con las condiciones de calcinación a que se le someta. Las condiciones de calcinación óptimas son (en atmósfera de nitrógeno): temperatura de 450 °C y tiempo de 7 hr. Es conveniente realizar la reacción inmediatamente después de la calcinación.
- 4.- La reacción de cianación del alcohol bencílico transcurre mediante el esquema de reacciones:



5.- Del estudio del proceso en reactor diferencial e integral se dedujo que las reacciones parciales del proceso se ajustan a las siguientes ecuaciones cinéticas:

a) Velocidad de desaparición del alcohol bencílico.

$$-r_A = k_1 p_A + k_2 p_A p_B$$

b) Velocidad de formación del benzaldehído.

$$r_E = k_1 p_A - k_2 p_A p_B - k_3 p_E p_B$$

c) Velocidad de formación de la base de Schiff

$$r_U = k_2 p_A p_B$$

d) Velocidad de formación del benzonitrilo

$$r_F = k_3 p_E p_B$$

donde las constantes específicas de velocidad valen:

$$k_1 = 4,98 \cdot 10^{16} \exp(-52000/1,987 T)$$

$$k_2 = 2,62 \cdot 10^9 \exp(-32000/1,987 T)$$

$$k_3 = 1,91 \cdot 10^{12} \exp(-35400/1,987 T)$$

6.- Para el proceso global de cianación de alcohol bencílico se sugiere el siguiente mecanismo: El alcohol bencílico se absorbe en la superficie del catalizador y, por deshidrogenación y deshidratación simultáneas, da lugar a benzaldehído y bencilamina, respectivamente. La formación del benzonitrilo transcurre a través de una primera reacción del benzaldehído adsorbido con amoníaco, en la cual se forma bencilimina que, al estar adsorbida en centros activos deshidrogenantes, da lugar al benzonitrilo.

7.- NOMENCLATURA.

- A Alcohol bencílico.
- A_o Area del pico correspondiente al patrón interno (cromatografía).
- A_i Area del pico correspondiente al componente i (cromatografía).
- a_m Superficie externa del catalizador por unidad de masa (cm^2/gr).
- B Amoniacó.
- C_A Concentración del compuesto A en el seno del fluido (mol/l).
- C_{Ai} Concentración del compuesto A en la interfase sólido fluido (mol/l).
- C_S Concentración en la superficie de la partícula (mol/l).
- c_p Calor específico a presión constante ($\text{cal/gr } ^\circ\text{C}$).
- D Coeficiente de difusión (cm^2/seg).
- D_e Coeficiente de difusión efectivo (cm^2/seg).
- D_{im} Coeficiente de difusión del compuesto i en el compuesto m (cm^2/seg).
- D_k Coeficiente de difusión de Knudsen (cm^2/seg).
- D_{ke} Coeficiente de difusión de Knudsen efectivo (cm^2/seg).

- D_{ord} Coeficiente de difusión ordinario (cm^2/seg).
- d Diámetro del reactor (cm).
- \bar{d} Diámetro medio de poros del catalizador (μ).
- d_p Diámetro de partícula (mm).
- E Benzaldehído.
- E_1 Energía de activación de la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico. (Kcal/mol A).
- E_2 Energía de activación de la reacción de amonolisis del benzaldehído (Kcal/mol A).
- F Benzonitrilo.
- F_{Ao} Caudal molar de alimentación del compuesto a la entrada del reactor (mol A/hr).
- f_i Factor de calibrado del compuesto i (cromatografía).
- G Caudal másico (g./hr).
- g Constante de gravitación.
- I Bencilimina.
- H_f Entalpía de formación (Kcal/mol).
- H_r Entalpía de reacción (Kcal/mol).
- J Bencilamina.
- j_D Función adimensional del número de Reynolds para correlacionar coeficientes de materia.

- K_P Constante de equilibrio referida a presiones parciales.
- K_C Coeficiente de transferencia de materia (cm/s).
- K_G Coeficiente de transferencia de materia ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s atm}$).
- k Constante específica de velocidad.
- k_0 Factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius.
- L Altura del lecho catalítico (cm).
- M Peso molecular.
- N Número de moles.
- N_0 Número inicial de moles.
- N_D Velocidad de transferencia de materia ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$).
- ΔN Incremento del número de moles.
- n Orden de reacción.
- n_i Conversión referida al producto i .
- P Presión (atm).
- ΔP Pérdida de carga en el lecho de partículas (mm Hg).
- ΔP_1 Idem. empaquetado (mm Hg).
- ΔP_2 Idem. aflojado (mm Hg).
- P_0 Presión absoluta en el orificio medidor (mm Hg).
- p_0 Peso de patrón interno (g).
- p_i Peso del compuesto i (cromatografía) (g).

- P_A Presión parcial del compuesto A (atm).
- P_{Ai} Idem. en la interfase gas-sólido (atm).
- P_M Peso de la mezcla de productos de reacción (g).
- Q_A Caudal volumétrico de A (cm^3/hr).
- Q_{Bo} Caudal volumétrico de B (cm^3/s).
- q_o Caudal volumétrico de aire (cm^3/s).
- R Constante de los gases perfectos (atm $l/^\circ\text{K mol}$).
- R' Radio de una partícula de catalizador (cm).
- R_e Número de Reynolds.
- r Velocidad de reacción (mol/g cat hr).
- $(-r_A)$ Velocidad de desaparición del alcohol bencílico (mol/g cat hr).
- r_p Velocidad de reacción en toda la partícula.
- r_{ps} Idem. en la superficie de la partícula.
- S Sección del lecho (cm^2).
- ΔS Incremento de entropía (cal/mol $^\circ\text{K}$).
- S_c Número de Schmidt.
- S_i Selectividad del compuesto i.
- S_g Superficie específica del catalizador (m^2/g).
- S_h Número de Sherwood.
- T Temperatura ($^\circ\text{K}$).
- T_c Idem. de calcinación del catalizador ($^\circ\text{C}$).

T_R	Idem. de reacción ($^{\circ}\text{C}$).
T_S	Idem. en la superficie de la partícula ($^{\circ}\text{K}$).
T_f	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$).
T_e	Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$).
t	Tiempo (s).
t_c	Tiempo de calcinación del catalizador (hr).
t_d	Tiempo de desactivación del catalizador (hr).
t_R	Tiempo de reacción (min).
U	Base de Schiff.
u	Velocidad lineal de los gases (cm/s).
V_b	Volumen molar (cm^3).
V_g	Volumen de poros (cm^3/g).
W	Peso de catalizador (g).
x_A	Conversión referida al compuesto A.
x_{At}	Idem. a un tiempo t .
x_e	Conversión de equilibrio.
y_{A0}	Fracción molar inicial del compuesto A.
y_i	Fracción molar del compuesto i .
ϵ'	Constante de fuerza.
ϵ_{mf}	Porosidad del lecho en condiciones de mínima fluidización.
ϵ_1	Porosidad del lecho en estado aflojado.
ϵ_2	Idem. empaquetado.

ϵ_p	Porosidad de la partícula del catalizador.
σ	Constante de fuerza del potencial de Lennard-Jones.
π	Presión total (atm).
π_0	Idem. inicial (atm).
μ	Viscosidad de los gases (g/cm seg).
ρ	Densidad del fluido (g/cm ³).
ρ_p	Densidad fluidodinámica de las partículas de catalizador (g/cm ³).
ρ_1	Densidad del lecho en estado aflojado (g/cm ³).
ρ_2	Idem empaquetado (g/cm ³).
ρ_s	Densidad cristalina del catalizador (g/cm ³).
ϕ_s	Módulo de Thiele.
ϕ'_s	Idem. modificado.
ϕ	Módulo adimensional.
τ	Factor de tortuosidad.
η	Factor de eficacia.
Ω_D	Integral de colisión.

8.- BIBLIOGRAFIA.

- (1) BOEHNER, R.S.; ANDREWS, C.E.: J. Am. Chem. Soc. 38, 2503 (1916).
- (2) GOLDSCHMIDT, H.; PFAMMATER, T.: P. Suiza 1163397 (1969). Chem. Abs. P 31260 (1970).
- (3) MAIHLE, A.; DE GODON, F.: J. Pharm. et Chim. (7), 16, 225, (1917).
- (4) SABATIER, P.; GAUDION, E.: Compt. Rend. 165, 224, (1917). Chem. Abs. 11, 223029 (1917).
- (5) MAIHLE, A.: Ann. Chim. 13, 216, (1919).
- (6) MIGNONAC, G.: Ann. Chim. 2, 242, (1934).
- (7) OGINO, Y.; SAITO, Y.; OKANO, K.: P. Japon 7323775 (1973).
- (8) MAIHLE, A.; BELLEGARDE, M.L.: Bull. Soc. Chim. 25, 588 - 93 (1919).
- (9) VAN EPPS, G.D.; REID, E.E.: J. Am. Chem. Soc. 38, 2120 (1916).
- (10) MITCHELL, J.A.; REID, E.E.: J. Am. Chem. Soc. 53, 321, (1931).

- (11) NICODEMUS, O.; WULF, O. (para I.G. Farbenind): P. Alem. 2037389 (1936). Chem. Abs. P 38365 (1936).
- (12) KIRCHER, R.: Bull. Soc. Fr. 455 (1955).
- (13) BASOV, A.S.; ZELENEYA, Sh. A.; BOLOTIN, I.M.; POVLOV, A. A.: Neftepererab Neftekhim. 11, 15-17, (1970). Chem. Abs. 33304 h (1971).
- (14) TREVOY, L.W.; MYERS, M.E.; TOLLEFSON, E.L.: P. Can. 822702 (1969). Chem. Abs. P42851v (1970)
- (15) TAKOYAMA, Y.; SAITO, S.: P. Japon 6901430 (1969). Chem. Abs. 80739 b (1969).
- (16) HAUSCHKE, E.: P. Alem. 1279020 (1968). Chem. Abs. 3580v (1968).
- (17) YAKUSHKIN, M.I.; EVGROSHIM, V.M.; BERIK, I.D.: P. URSS 368244 (1973). Chem. Abs. P18153 t (1973).
- (18) YAKUSHKIM, M.I.; EVGROSHIN, V.M.; BERIK, I.D.: P. URSS. 368245 (1973). Chem. Abs. 79: P18154 u (1973).
- (19) SERBAN, S.; FAGARASANU, C.; COTIGA, M.; LEVITA, V.: Rev. Chim. 20, (5), 283-6, (1969).
- (20) BECKHAM, R.D.; LI TAO, P.: P. Alem. 2013915 (1970). Chem. Abs. P22457 j (1971).
- (21) CALLAHAN, J.L.; GRASSELLI, R.K.; KNIPPLE, W.R.: P. EEUU 3546138 (1970). Chem. Abs. 74: 91752 p (1971).

- (22) GOIDEA, D.; SERBAN, S.; GOIDEA, A.; DRAGOI, I.: Ind. Chim. Bel. 32, 801-3, (1967).
- (23) DENTON, W.I.; BISHOP, R.B.; COLDWELL, H.P.; CHAPMAN, H. D.: Ind. Eng. Chem. 42, 796, (1950).
- (24) ISMAILOV; R.G.; MEKHTIEV, S.D.; SULEIMANOV, G.N.; SAMEDOV, Kh. S.: AZERB. Khim. Zh. (1), 15-18, (1969). Chem. Abs. 71: 91035 v (1969).
- (25) GASSON, E.J.; KROSNAR, T.C.; MARRIAN, S.F.: P. Fr. 2202080 (1974), Chem. Abs. 82: 1452 w (1975).
- (26) AKMEROV, K.M.; YUSUPOV, D.: P. URSS 432922 (1974). Chem. Abs. 82: 8062 k (1975).
- (27) ARESHIDZE, Kh. I.; CHIVADZE, G.O.; NASKIDASHVILI, Ts.: Soobshch, I. Akad. Nauk. Gruz 76, (1), 89-92 (1974). Chem. Abs. 82: 31032 j (1975).
- (28) ARESHIDZE, Kh. I.; CHIVADZE, G.O.; SHETSIRUCI, G.I.: Neftekhimiya, 14, (3), 456-60 (1975). Chem. Abs. 82: 42953 m. (1975).
- (29) O'DONELL, J.P.; BUTLER, R.M.; SIMPSON, L.B.: P. EEUU 3462476 (1969). Chem. Abs. P101574 m (1969).
- (30) OGA, T.: P. Japon 6822090 (1968). Chem. Abs. 70: 57479 n (1969).

- (31) VEB LEUNA-WERKE "Walter Ulbricht": P. Fr. 1509496 (1968). Chem. Abs. 57476 j (1969).
- (32) NAKAZEWA, H.; KAWASAKI, H.: P. Japon 6822590 (1968). Chem. Abs. 77630 h (1968).
- (33) SMEYKAL, K.; MOLL, K.K.; HEYNNER, E.; PELZING, K.: P. Inglesa 1124457 (1968). Chem. Abs. P 3581 w (1968).
- (34) FATTORE, V.; NOTARI, B.: P. Alem. 2264403 (1974). Chem. Abs. 80: P 11401 n (1974).
- (35) SEEBOTH, H.; RISCHE, A.: Z. Chem. 9, (85), 295-9 (1969).
- (36) MAX, N. (N.V. de Bataafche Petroleum Maatschappij): P. Alem. 70867 (1954). Chem. Abs. P 1416 d (1954).
- (37) SPENCE, L.U.; BUTTERBANGH, D.J.; ROBINSON, F.W. (Rohm and Hass): P. EEUU. 2337421 (1943).
- (38) MAX, N. (Shell Development): P. EEUU. 2644834 (1953). Chem. Abs. P 6459 f (1954).
- (39) RUHRCHEMIE, A.G.: P. Inglesa 729005 (1955), Chem. Abs. P 10759 i (1956).
- (40) JAKOB, R.: P. SUIZA 324670 (1957). Chem. Abs. P 20940 (1959).
- (41) PAUSKIN, Ya. M.; OSIPOVA, L.V.; KHERSHKOVICH, N.: Doklady Akd. Nauk 113, 832-5 (1957). Chem. Abs. 14539 a (1957).

- (42) CHITWOOD, H.C.; FREURE, B.T.: P. EEUU 2795600 (1957).
Chem. Abs. P 15550 a (1957).
- (43) POPOV, M.A.; SHUIKIN, N.I.: Khim. Nauk 713-18 (1958).
Chem. Abs. 19925 a (1958).
- (44) IDEM: Khim. Nauk 1992-8 (1959). Chem. Abs. 9745 d (1960).
- (45) LONZA ELEKTRIZITATSWERKE AND CHEMISCHE FABRIKEN AKT:
P. Inglesa 806902 (1959). Chem. Abs. P16969 a (1959).
- (46) KHERSHKOVICH, N.; PAUSCHKIN, YA. M.: Chem. Abs. 14296 a
(1961).
- (47) POPOV, M.A.; SHUIKIN, N.I.: Khim. Nauk 1451-6 (1960).
Chem. Abs. 448 b (1961).
- (48) POPOV, M.A.; SHUIKIN, N.I.: Khim. Nauk. 645-8 (1961).
Chem. Abs. 23325 g (1961).
- (49) DANTON, J.; WIMMER, K. (Badische Anilin und Soda Fabrik):
P. Alem. 1098941 (1961). Chem. Abs. P27058 (1961).
- (50) POPOV, M.A.; SHUIKIN, N.I.: Khim. Nauk. 1855-8 (1961).
Chem. Abs. 9958 e (1962).
- (51) NOVAK, F.I.; ZAKIROV, N.S.; KRYUKOV, Yu. B.; BOSHKIROV,
A.N.: Neftekhimiya 2, 297-301 (1966). Chem. Abs. 3740 c
(1966).

- (52) KRYUKOV, Yu. B.; BOSHKIROV, A.N.; ZAKIROV, N.S.; NOVAK, F.I.: Doklad. Akad. Nauk. 170, (4), 852-4 (1966). Chem. Abs. 37395 w (1967).
- (53) POPOV, M.A.; STADORUB, N.P.: Zh. Prikl. Khim. 40, (3), 697-8 (1967). Chem. Abs. 43404 k (1967).
- (54) GRISHIN, G.A.; MITINA, S.B.; KRYUKOV, Yu. B.; NOVAK, F.I.; BASHKIROV, A.N.: Neftekhimiya 13, (5), 729-32 (1973). Chem. Abs. 80: 95164 v (1974).
- (55) BAYON, A.: Tesis Doctoral Univ. Madrid (1974).
- (56) UENO, A.; ONISHI, T. y TAMARU, K.: Trans. Faraday Soc. 67, 3585 (1971).
- (57) FIGUERAS, F.; NOHL, A.; De MOURGES, L.; TRAMBOUZE, Y.: Trans. Faraday Soc. 67, 1155 (1971).
- (58) ZANDERIGHI, L.; GRECO, A.; CARRA, P.: J. Cat. 33, 3 (1974).
- (59) KRAUSE, A.: Bull. Acad. Serbe. Sci. Arts., Cl. Sci. Math., Nat., Sci. Nat. 51 (13) 113 (1974). Chem. Abs. 81: 176990 j (1974).
- (60) AIGUEPERE, J.; TEICHNER, S.J.: J. Cat. 2, 359. (1963).
- (61) FONTANA, P.; GUT, G.: Chimie 28, (5), 238-9 (1974).
- (62) AGRONOMOV, A.E.: Estestvem Nauk. 1, 109 (1951). Chem. Abs. 4341 g (1952).

- (63) JABROVA, G.M.: J. Chim. Phys. 51, 769 (1954).
- (64) RHOMER, R.; RAULT, M.: Mem. Pres. Soc. Chim. 1, 872-75 (1958).
- (65) GARCIA DE LA BANDA, J.F.; HERNANDEZ. J.: An. R. Soc. E. Quim. y Fis. 115 (1958).
- (66) HECKLSBERG, L.F.; CLARK, A.; BAILEY, G.C.: J. Phys. Chem. 60, 559-61 (1956).
- (67) ROHMER, R.; BLANCHARD, M.L.: Men. Prest. a la Soc. Chim. 1, 879-83 (1958).
- (68) ROHMER, R.; AVRILLON, R.: Mem. Prest. a la Soc. Chim. 1, 875-79 (1958).
- (69) SHEKTER, A.B.; MOSHKOVSKII, Yu. Sh.: Doclady Akad. Nauk. 89, 1075-7 (1953). Chem. Abs. 9372 c (1955).
- (70) PERRY, J.H. "Chemical Engineer Handbook" 4° ed, sec 3, Mc Graw-Hill, Kogakusha (1963).
- (71) HOUGEN, O.A.; WATSON, K.M.; RAGATZ, R.A. "Chemical Progress Principles" 2° ed, 2, 1004-13, John Wiley and Sons, New York (1959).
- (72) WINNACKER, K.; WEINGAERTNER, E. "Tecnologia Química" II Ed. Gustavo Gili SA, Barcelona (1925).
- (73) PERRY, J.H. "Chemical Engineers Handbook" Mc Graw-Hill Kogakusa, 4° ed. (1963).

- (74) SIGGIA, H.; KERVINSKI, I.R.: Anal. Chem. 23, 117-18 (1951).
- (75) CHILTON, T.C.; COLBURN, A.P.: Ind Eng. Chem. 26, 1183 (1934).
- (76) PETROVICH, L.J.; THODOS, G.: Ind. Chem. Fund. 7, 274, (1934).
- (77) SATTERFIELD, Ch. N.; SHERWOOD, T.K. "The Role of Diffusion in Catalysis". Addison-Wesley Publishing Comp. Inc. London (1963).
- (78) HENRY, J.P.; CHANNAKESAVAN, B.; SMITH, J. M.: A.I.Ch.E. J. 7, 10 (1961).
- (79) BOKHOVEN, C.; VAN REAYEN, W.: J. Phys. Chem. 58, 471 (1954).
- (80) VILLET, R.H.; WILHELM, R.H.: Ind. Eng. Chem. 53, 837 (1961).
- (81) GILLILAND, E.R.; BADDOUR, R.F.; ENGEL, H.H.: A.I.Ch.E. J. 4, 90 (1958).
- (82) KAMMERMEYER, K.; RUTZ, W.A.: Chem. Eng. Prog. Symp. Sr. 55, 24, 163 (1959).
- (83) JOHNSON, M.F.; KREGER, W.E.; ERICKSON, H.: Ind. Eng. Chem. 47, 127 (1955).

- (84) WAKAO, N.P.; SELWOOD, P.W.; SMITH, J.M.: A.I.Ch.E.J. 8, 478 (1962).
- (85) SHINOBU, M.; SMITH, J.M.: A.I.Ch.E.J. 8, 2, 217 (1962).
- (86) CURRIE, J.A.: Brit. J. Appl. Phys. 11, 318 (1960).
- (87) KUNII, D.; LEVENSPIEL, O.: "Fluidization Engineering" John Wiley and Sons. Inc. (1969).
- (88) OTERO, A.R.; CORELLA, J.: An. R. Soc. E. Quím. y Fis. 67, 1207 (1971).
- (89) LEVA, M.: "Fluidization", Mc GrawHill Booc Co. New York (1959).
- (90) WHITEHURST; D.H.; JOHNSON, J.B.: Anal. Chem. 27, 550-52 (1957).
- (91) Catalogo Perkin Elmer, G.C.; 100-S.
- (92) ROHRSCHENEIDER, L.: J. Chromatog. 22, 6 (1966).
- (93) FUSON, R.: "Reactions of Organic Compounds" John Wiley New York (1962).
- (94) LAURENT, P.: Ann. 21, 130 (1837).
- (95) LACH, R.: Monatsh, 9, 695 (1888)
- (96) WINANS, C.F.: J. Am. Soc. 61, 3566 (1939).

- (97) BURWELL, R.L. (Jr); LONER, C.J.: Publicaciones previas al III Congreso Internacional de Catálisis, I, 50, Amsterdam (1964).
- (98) KURIACOSE, J.C.; SASTRI, M.V.C.: Publicaciones previas al III Congreso Internacional de Catálisis, I, 27, Amsterdam (1964).
- (99) GARCIA DE LA BANDA, J.F.: "Coloquio sobre Química Física de Procesos en Superficies Sólidas" (XXV aniversario del C.S.I.C.) 255-276, Libreria Científica Medinaceli, Madrid.
- (100) GERASIMOVA, G.F.; KEIER, N.P.; ISOENCO, L.I.: Kinet. Katal. 14, (5), 1239-45 (1973). Chem. Abs. 30915 w (1974).
- (101) CHUVYLKIN, N.D.; ZHIDOMIROV, G.M.; KAZANSKII, V.B.: Kinet. Katal. 14, (6), 1579-80 (1973). Chem. Abs. 79: 145762 r (1973).
- (102) VISWANATHAN, B.; SASTRI, M.V.C.; SRINIVASAN, V.: Z. Phys. Chem. Neue Folge 79, 216 (1972).
- (103) UMA, R.; KURIACOSE; J.C.: Z. Phys. Chem. 89, (1-4), 216-20 (1974).
- (104) TAKEZAWA, N.; HANAMAKI, Ch.; KOBAYASHI, H.: J. Cat. 38, (1), 1017109 (1975).

- (105) RAO, U.R.; KUMAR, R.; KULOOR, N.R.: Ind. Eng. Chem. Process and Development, 8, 1, 9-16 (1969).
- (106) FRANCKAERTS, J.; FROMENT, G.F.: Chem. Eng. Sci. 19, 807-818 (1964).
- (107) JODRA, L.G.; BAYON, A.; CORELLA, J.: An. R. Soc. E. Quím. Fis. 68, 1449 (1972).
- (108) JODRA, L.G.; ROMERO, A.; BAYON, A.: An. R. Soc. E. Quím. Fis., en prensa.