

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Deshidrogenación catalítica del alcohol bencílico en fase  
gaseosa para la obtención de benzaldehído y del nuevo  
polímero policencileno**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Arturo Romero Salvador**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326702017

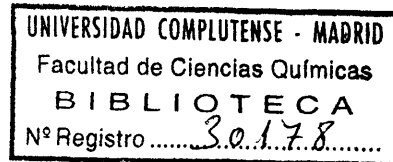
DESHIDROGENACION CATALITICA DEL ALCOHOL BENCILICO EN  
FASE GASEOSA PARA LA OBTENCION DE BENZALDEHIDO Y DEL  
NUEVO POLIMERO POLIBENCILENO

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

ARTURO ROMERO SALVADOR



b2538822  
i38067560

Madrid, febrero de 1973

El presente trabajo de investigación se ha realizado en los laboratorios de la Cátedra de Físico-Química de Procesos Industriales, de la que es titular el Profesor Dr. D. Luis Gutierrez Jodra y bajo la dirección del Dr. D. José Corella Tudanca, a quienes agradezco profundamente las facilidades, consejos y enseñanzas que me han proporcionado.

Igualmente quiero expresar a los Organismos Oficiales del Ministerio de Educación y Ciencia y del Plan de Desarrollo mi reconocimiento por su ayuda económica que ha permitido la ejecución del mismo.

# I N D I C E

		<u>Página</u>
1.	INTRODUCCION.	1
1.1.	Deshidrogenación catalítica de alcoholes.	1
1.1.1.	Deshidrogenación de alcohol ben <u>en</u> cíclico.	2
1.2.	Posibles catalizadores de deshi <u>dro</u> genación de alcoholes.	7
1.2.1.	Catalizadores utilizados en la deshidrogenación de alcoholes.	11
1.3.	Estudio del catalizador de cobre.	15
1.4.	Cinética de las reacciones hete <u>ro</u> géneas catalíticas.	23
1.4.1.	Elección del tipo de reactor.	23
1.4.1.1.	Reactor de lecho fijo diferencial e integral.	29
1.4.2.	Etapas en las reacciones hetero <u>gé</u> neas catalíticas.	31
1.4.2.1.	Etapas difusionales.	32
1.4.2.1.1.	Difusión externa.	33
1.4.2.1.2.	Difusión interna.	38
1.4.2.2.	Etapas químicas.	45
1.4.3.	Interpretación de resultados.	47
1.4.3.1.	Obtención de la ecuación empírica.	50
1.4.3.2.	Obtención de la ecuación mecanís <u>ti</u> ca.	52
1.5.	Envenenamiento del catalizador.	54
1.5.1.	Ecuación de desactivación.	56

	<u>Página</u>	
1.5.1.1.	Ecuación de desactivación basada en el tiempo.	56
1.5.1.2.	Ecuación de desactivación basada en la cantidad de carbón depositado.	64
1.5.2.	Tipo de la reacción de envenenamiento.	71
1.5.3.	Ecuación cinética de la reacción de envenenamiento.	72
2.	APARATO PARA DESHIDROGENAR EL ALCOHOL BENCILICO.	79
2.1.	Sistema de alimentación.	79
2.2.	Precalentador-reactor.	82
2.3.	Sistema de recogida de productos de reacción.	85
2.4.	Sistema de calefacción y control de temperatura.	86.
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	88
3.1.	Métodos de análisis.	88
3.1.1.	Análisis de los productos de la reacción de deshidrogenación.	88
3.1.1.1.	Precipitación del benzaldehído con 2-4-DNFH.	89
3.1.1.2.	Determinación del benzaldehído por espectroscopia ultravioleta.	93
3.1.1.3.	Determinación del caudal de hidrógeno.	95
3.1.2.	Análisis de los productos de la reacción de deshidratación.	98
3.1.3.	Análisis de otros productos posibles.	100
3.1.4.	Análisis del cobre en los catalizadores.	101
3.2.	Preparación de los catalizadores.	105
3.3.	Propiedades de los catalizadores.	111

	<u>Página</u>
3.4.	Desarrollo de un experimento. 112
4.	ELECCION DEL CATALIZADOR. 114
4.1.	Ensayos previos. 114
4.1.1.	Efecto de la difusión externa. 115
4.1.2.	Influencia de la difusión interna. 118
4.2.	Comparación de los diversos catali- zadores. 118
4.2.1.	Estudio del soporte y porcentaje de cobre en el catalizador. 118
4.2.1.1.	Catalizadores soportados en piedra pómez. 119
4.2.1.2.	Catalizadores soportados en amianto. 119
4.2.1.3.	Catalizadores soportados en sílice. 123
4.2.1.4.--	Comparación de los soportes. 125
4.2.2.	Efecto de la adición de cromo. 126
4.2.3.	Catalizadores de níquel y de plata. 129
4.3.	Estudio de algunas variables de pre- paración del catalizador A-20-0. 131
4.3.1.	Temperatura de calcinación. 131
4.3.2.	Reducción previa del catalizador. 133
5.	ESTUDIO CINETICO DE LA DESHIDROGENA- CION DEL ALCOHOL BENCILICO. 138
5.1.	Influencia de la difusión externa. 138
5.2.	Influencia de la difusión interna. 139
5.3.	Etapas químicas superficiales. 145
5.3.1.	Experimentos con reactor diferencial (Método de velocidades iniciales). 145
5.3.1.1.	Determinación de las constantes ciné- ticas. 149

	<u>Página</u>	
5.3.1.2.	Determinación de la energía de activación.	155
5.3.2.	Experimentos con reactor integral.	156
5.3.2.1.	Cálculo de la velocidad de reacción.	162
5.3.2.2.	Determinación de las constantes cinéticas.	165
5.3.2.3.	Determinación de la energía de activación.	177
5.3.3.	Comparación de los resultados obtenidos en el reactor diferencial con los obtenidos en el integral.	180
6.	CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA DEL DEPOSITO CARBONOSO.	182
6.1.	Separación por solubilidad diferencial.	184
6.2.	Análisis por espectroscopía.	186
6.2.1.	Espectroscopia infrarroja.	186
6.2.2.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	188
6.3.	Propiedades de los polímeros.	190
6.4.	Condiciones de obtención del polibencileno.	190
6.5.	Interpretación de la formación del polímero.	196
7.	ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR.	203
7.1.	Estudio del efecto de algunas variables en el envenenamiento.	203
7.1.1.	Influencia del tamaño de partícula.	203
7.1.2.	Influencia de la temperatura.	206
7.1.3.	Influencia de otras variables.	210

		<u>Página</u>
7.2.	Ecuaciones cinéticas de envenenamiento del catalizador.	211
7.2.1.	Deducción de las posibles ecuaciones cinéticas.	213
7.2.2.	Aplicación de los resultados obtenidos con el reactor diferencial a las ecuaciones deducidas.	220
7.2.3.	Comprobación de la ecuación propuesta.	228
8.	RESUMEN Y CONCLUSIONES.	230
8.1.	Resumen.	230
8.2.	Conclusiones.	232
9.	NOMENCLATURA.	236
10.	BIBLIOGRAFIA.	241

## 1.- INTRODUCCION

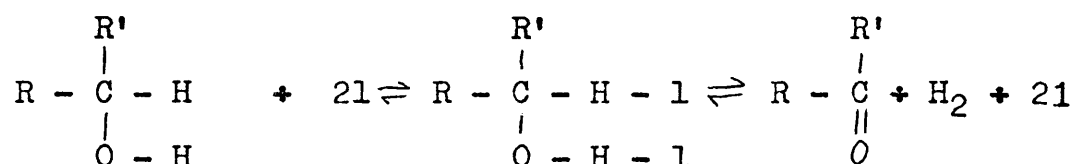
### 1.1.- Deshidrogenación catalítica de alcoholes.-

La deshidrogenación de alcoholes tiene como finalidad la obtención del aldehído si el alcohol es primario, o de la cetona si el alcohol es secundario. Una forma de llevar a cabo estos procesos es en fase gaseosa por medio de un catalizador sólido. Entre las características que se observan en los trabajos realizados sobre la deshidrogenación de diversos alcoholes, destaca la ausencia o la pequeña importancia de las reacciones secundarias. Aunque estos procesos tienen la desventaja de utilizar una materia prima de elevado coste (alcohol), la ausencia de reacciones secundarias, con la consiguiente pureza de productos (aldehído o cetona), hace que sean industrialmente atractivos, como lo demuestra el hecho del gran número de trabajos realizados sobre la deshidrogenación de alcoholes.

Como generalmente la reacción de deshidrogenación de los alcoholes se lleva a cabo a presión atmosférica, la temperatura de ebullición del alcohol determina el límite inferior de la temperatura de trabajo. El límite superior de temperatura oscila entre 200 y 400 °C, ya que a temperaturas superiores comienzan a tener importancia las reacciones secundarias de deshidratación y craqueo para muchos de los alcoholes.

Para este tipo de proceso se han utilizado una gran variedad de catalizadores como se estudiará en un apartado posterior.

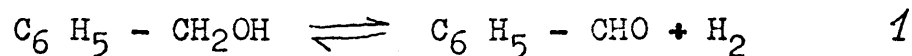
Balandin (1,2) encontró que las ecuaciones de deshidrogenación de alcoholes transcurren mediante la formación de un complejo entre el alcohol y el catalizador:



Pudiendo ser R' un radical (alcohol secundario) o hidrógeno (alcohol primario). También se ha encontrado que la etapa controlante es la reacción química en uno o dos centros activos, determinado por la ecuación mecanística de velocidad, algunas de las cuales se enumeran en la Tabla 1, habiendo sido obtenidas por diversos autores y con diferentes alcoholes.

#### 1.1.1.- Deshidrogenación del alcohol bencílico.-

La deshidrogenación del alcohol bencílico tiene lugar según la siguiente ecuación estequiométrica:



El interés industrial de la reacción reside en la obtención de benzaldehído, producto utilizado como inter

medio en la síntesis de compuestos farmacéuticos. Además, el interés académico de su estudio radica en que por una parte no ha sido apenas estudiada, y por otra en que en principio se pensó que no tenía reacciones secundarias y que al ser una reacción del tipo simple, tendría una ecuación cinética sencilla que permitiese hacer posteriormente estudios sobre los aspectos ingenieriles del diseño de reactores, tales como tipo de flujo o circulación, etc.

El benzaldehído puede obtenerse a partir de varios productos aromáticos mediante una gran variedad de procesos.

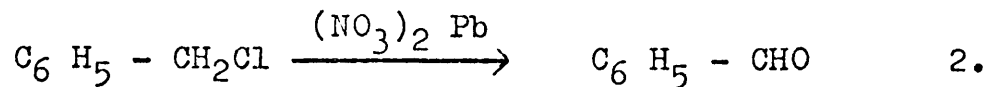
Actualmente el benzaldehído se obtiene en escala industrial por dos procedimientos: uno es la oxidación directa del tolueno con aire sobre catalizadores de óxidos de uranio, molibdeno y otros metales, a elevadas temperaturas y tiempos de contacto cortos (6), el otro es la sustitución en la cadena por cloración del tolueno a cloruro de bencilideno y subsiguiente hidrólisis a benzaldehído (7).

En operaciones a pequeña escala, se han empleado también los siguientes métodos:

- 1.- Oxidación en fase líquida de tolueno con  $MnO_2$  y  $SO_4H_2$  (8).
- 2.- Oxidación directa del cloruro de bencilo.

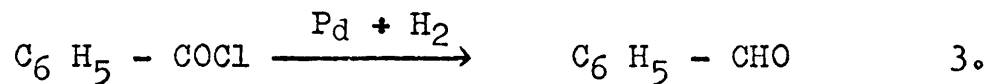
TABLA 1.- ECUACIONES MECANISTICAS DE LA REACCION DE DESHIDROGENACION  
DE ALCOHOLES

Reacción	Ecuación cinética	Etapa controlante	Cita
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO} + \text{H}_2$	$r = \frac{k (P_A - P_B P_H / K)}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$	Reacción superficial en un centro, hidrógeno adsorbido.	3
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CHO} + \text{H}_2$	$r = \frac{k P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$	Reacción superficial en un centro, hidrógeno adsorbido.	4
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{H}_2$	$r = \frac{k K_A (P_A - \frac{P_B P_H}{K_{eq}})}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_H P_H + K_W P_W)^2}$	Reacción superficial en dos centros.	5



3.- Reducción electrolítica del ácido benzoico.

4.- Reducción del cloruro de benzoilo por el método de Rosenmund:



5.- Mediante la síntesis de Gatterman - Koch.-



También se ha obtenido el benzaldehído en trabajos de laboratorio por

6.- Oxidación del alcohol bencílico con oxígeno en contacto con platino (9).

7.- Oxidación del alcohol bencílico con sales céricas (10).

8.- Deshidrogenación del alcohol bencílico con N-cloro succinimida (11).

9.- Oxidación del alcohol bencílico con el ácido nítrico (12).

10.- Oxidación del bencílico con el picolinato de plata (13).

Ya se ha indicado en el apartado 1 que la deshi

drogenación catalítica de alcoholes se caracteriza por la pequeña importancia de las reacciones secundarias; por con siguiente, la deshidrogenación del alcohol bencílico debe permitir obtener el benzaldehído con elevado rendimiento y selectividad.

Lipka (14), Cubberley (15) y Balandin (31) han utilizado la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico como procedimiento para obtener benzaldehído, sin dar la ecuación cinética ni el mecanismo de la reacción.

Cubberley (15) sólo estudió las propiedades termodinámicas de la reacción utilizando un catalizador de cobre y óxido de magnesio en un intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 300 °C.

Lipka (14) utilizando un catalizador de cobre soportado en piedra pomez estudió el efecto de los compuestos clorados en el envenenamiento del catalizador entre 260 y 320 °C a presión atmosférica, obteniendo un rendimiento máximo de 85,7 % a 300°C para una velocidad espacial de 1,33 lit.alc/lit. catal.hr.

Balandin (31) llevó a cabo la deshidrogenación de varios alcoholes aromáticos, entre ellos el bencílico, con catalizadores de cobre sin soportar.

## 1.2.- Posibles catalizadores de deshidrogenación de alcoholes.

Según lo comentado en el apartado anterior, la deshidrogenación del alcohol bencílico es una reacción poco estudiada y para la cual no sólo no se ha fijado el catalizador óptimo, sino que además y en principio no se conocía el tipo de catalizadores adecuados. Por ello, a continuación se bosquejan las líneas de cómo se abordó el problema de conocer el tipo de catalizador apropiado.

Actualmente no puede predecirse con exactitud cuál de los posibles catalizadores de una determinada reacción es el más adecuado. Sin embargo, existen ciertas bases o teorías que permiten seleccionar una serie de catalizadores para cada tipo de proceso químico y que han sido recopiladas en un reciente simposio celebrado en Moscú (16). Estas teorías se basan en el factor geométrico del catalizador y de la molécula reaccionante, en el factor electrónico del catalizador y en las condiciones oxidantes o reductoras en que transcurre el proceso.

Las reacciones de deshidrogenación tienen lugar en un medio reductor (alcohol e hidrógeno) por lo cual sólo lo pueden utilizarse como catalizadores aquellos sólidos estables en dicho medio. Asimismo, las deshidrogenaciones son procesos de oxidación-reducción, por lo cual sólo aquellos sólidos que tengan una estructura atómica tal

que su capa de valencia esté incompleta podrán utilizarse como catalizadores.

Los metales y óxidos metálicos que cumplen las dos condiciones anteriores y que son catalizadores en potencia de esta reacción se citan en la Tabla 2.

La elección del catalizador más adecuado, entre todos los anteriores, para la deshidrogenación del alcohol bencílico, requeriría el conocimiento de las fuerzas de enlace y disposición geométrica de los distintos sólidos y de la molécula de alcohol bencílico, lo cual cae fuera de nuestra línea de trabajo.

La determinación del material catalítico activo no es suficiente, ya que un gran número de catalizadores, a pesar de ser muy activos, no cumplen los requisitos mecánicos (dureza, resistencia térmica, etc.) exigibles para su utilización en escala industrial. Asimismo, muchos de ellos tienen pequeña superficie específica y experimentan un rápido descenso de la actividad con el tiempo de utilización (envenenamiento). Para subsanar estos inconvenientes se utilizan los catalizadores en forma soportada. Los soportes permiten aumentar la superficie específica de los catalizadores, mejorar las características mecánicas y aumentar su vida haciéndoles más resistentes al envenenamiento (17).

TABLA 2.- POSIBLES CATALIZADORES DE LA DESHIDROGENACION DEL  
 ALCOHOL BENCILICO

Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si
K	Ca	V	Cr
Rb	Sr	Ti	Mn
		Sc	Fe
		Y	Co
		Zr	Ni
		Nb	Cu
		Hf	Ru
		Ta	Rh
		La	Pd
		Ba	Ag
		Sr	Cd
		Y	Cd
		Zr	Au
		Nb	Pt
		Hf	Ir
		Ta	Os
		La	Re
		Ba	Hg
		Sr	Pb
		Y	Bi
		Zr	Sn
		Nb	Sb
		Hf	Tc
		Ta	Sc
		La	As
		Ba	Ge
		Sr	As
		Y	P
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	
		Y	
		Zr	
		Nb	
		Hf	
		Ta	
		La	
		Ba	
		Sr	

Para seleccionar un determinado soporte es preciso tener en cuenta que algunos de ellos pueden catalizar por sí mismos determinadas reacciones. Así, por ejemplo, la alúmina como soporte de un catalizador de deshidrogenación de alcoholes puede catalizar la reacción de deshidratación. Esta deshidratación es la reacción secundaria más importante de los procesos de deshidrogenación, por lo que la elección del soporte estará condicionada por su capacidad deshidratante.

La deshidratación de los alcoholes puede ser intramolecular (la molécula de agua procede de una sola molécula de alcohol) o intermolecular (la molécula de agua se forma a partir de dos moléculas de alcohol). Para que exista deshidratación intramolecular es necesario que el alcohol de partida tenga hidrógeno en posición  $\alpha$  con respecto al grupo hidróxilo.

El alcohol bencílico no tiene hidrógeno en posición  $\alpha$  por lo que la única posibilidad de deshidratación es intermolecular. La deshidratación intramolecular es energéticamente y estéricamente más factible que la deshidratación intermolecular, por lo que cabe esperar que no se produzca la reacción secundaria de deshidratación, y por ello para deshidrogenar el alcohol bencílico pueden utilizarse en principio, soportes ácidos (sílice, alúmina, etc).

Los catalizadores suelen tener un tercer componente llamado promotor. La utilización de promotores permite mejorar las características del catalizador augmentando su actividad, selectividad, resistencia al envenenamiento, resistencia mecánica, etc.

La predicción del efecto de un determinado promotor es imposible en la actualidad, por lo que la utilización o no de los promotores se basa más en resultados experimentales que en consideraciones teóricas.

#### 1.2.1.- Catalizadores utilizados en la deshidrogenación de alcoholes.-

En el apartado anterior se han analizado los posibles catalizadores y soportes para la reacción de deshidrogenación de alcoholes. Teniendo en cuenta la dificultad que entraña una predicción teórica aproximada del catalizador más adecuado, se consideró que un estudio bibliográfico sobre los catalizadores utilizados en la deshidrogenación de diferentes alcoholes, de propiedades más o menos semejantes al alcohol bencílico, proporcionaría mucha luz sobre el tema y dejaría reducido el número de los posibles catalizadores a unos pocos, de los cuales la elección del óptimo se haría experimentalmente.

El resumen de la bibliografía consultada se mues

tra en la tabla 3 donde se enumeran algunos de los catalizadores utilizados para deshidrogenar diferentes alcoholes.

Se observa que los catalizadores se han utilizado, tanto en forma de óxidos metálicos como en forma metálica y estos últimos tanto soportados como sin soportar. Los óxidos metálicos utilizados como catalizadores ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}$ , ...) son estables en condiciones reductoras. Los catalizadores en forma metálica se han utilizado principalmente soportados, siendo los soportes del tipo de superficie específica baja o intermedia: piedra pómez, amianto, kieselgur, etc.). En alguna ocasión (30) se han utilizado soportes ácidos de elevada superficie específica.

A pesar del elevado número de catalizadores distintos para las reacciones de deshidrogenación de alcoholes, el metal más utilizado como catalizador ha sido el cobre debido posiblemente a que su acidez es inferior a la de otros metales como níquel y plata (23). Por ello, en el presente trabajo se eligió el cobre como elemento catalítico por ser el más utilizado para la deshidrogenación de otros alcoholes y además por ser el único catalizador que había sido utilizado anteriormente (14-15) para deshidrogenar el alcohol bencílico. A pesar de ello, como se verá en un apartado posterior, se estudian también otros catalizadores en estado metálico (plata y níquel).

TABLA 3.- CATALIZADORES UTILIZADOS EN LA DESHIDROGENACION  
DE ALCOHOLES

ALCOHOL	CATALIZADOR	ESTUDIO REALIZADO	REFERENCIA BIBLIOGRAFICA
Isopropanol	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZnO	Ecuación cinética y mecanismo	18
Isopropanol	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ecuación cinética y mecanismo	18
Cicloexanol	Fe - Zn	Estudio cinético	19
Butanol	S Zn-P. Pomez	Estudio del catalizador	20
Isopropanol	MnO	Ecuación cinética	21
Isopropanol	Cu - Sopoite	Ecuación cinética	22
Butanol-2	Ni - grafito	Estudios de equilibrio	23
Butanol-2	Cu - grafito	Estudios de equilibrio	23
Metanol	Cu		24
Metanol	Cu	Efecto de la temperatura de precipitación	25
Metanol	Cu	Efecto de los agentes precipitantes	26
Butanol	Cu-Amianto	Comparación de catalizadores y estudio cinético	27

TABLA 3.- (Continuación)

ALCOHOL	CATALIZADOR	ESTUDIO REALIZADO	REFERENCIA BIBLIOGRAFICA
Butanol	Cu - P. Pomez	Comparación de catalizadores	27
Etanol	Cu-Amianto, Co, Cr	Estudio cinético	28
Etanol	Cu-Sopor-Prom	Comparación de catalizadores	29
Cicloexanol	Cu-Sílice	Comparación de catalizadores	30
Alcohol bencílico	Cu-ZnO-P. Pomez	Estudio de equilibrio	15
Alcohol bencílico	Cu - P. Pomez	Efecto de compuestos clorados	14
Butanol	Cu-Ni-Kieselgur	Estudio del catalizador	32
Alcoholes alifáticos	Cu-P. Pomez-Prom	Estudio del catalizador	33

### 1.3.- Estudio del catalizador de cobre.

Una vez seleccionado el tipo de catalizador surge el problema de las condiciones de su preparación. En la preparación del catalizador de cobre pueden seguirse muchas variantes, tales como: sal de partida y su concentración, temperatura de impregnación, temperatura y tiempo de calcinación, agente precipitante, temperatura y tiempo de reducción, etc.

Para conocer y seleccionar las diferentes condiciones de las diversas etapas de que consta la preparación del catalizador de cobre se realizó un estudio bibliográfico que se resume en la tabla 4, y del que pueden sacarse las siguientes conclusiones:

La sal de cobre más utilizada para obtener el catalizador ha sido el nitrato de cobre hidratado. También se han utilizado carbonato de cobre, bicarbonato de cobre y acetato de cobre.

La preparación de los catalizadores sin soportar se realiza siempre por precipitación; puede utilizarse el método de precipitación o el de impregnación para preparar los catalizadores soportados.

El método de precipitación es idéntico para los catalizadores soportados y para los catalizadores sin so-

TABLA 4.- PREPARACION DE CATALIZADORES DE COBRE

Catalizador	Material catalítico de partida	Soporte	Método de preparación	Calcinación	Reducción	Ref bib
Cu	Cu-metal y CuO	--	Precipitación a 80°C con NaOH al 30%	---	---	
Cu-Prom	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu-3H <sub>2</sub> O	--	Precipitación con NH <sub>3</sub> al 28%	A la llama	Con alcohol	
Cu	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu-3H <sub>2</sub> O	--	Precipitación con NH <sub>3</sub> entre 10-90°C	4 hr a 220°C	Con CH <sub>3</sub> OH, 190-210°C	
Cu-Cr	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu y (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cr	--	Precipitación con CO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	---	---	
Cu-Cr-Ba	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu, 3H <sub>2</sub> O, de Ba y Cr	--	id. id.	A 230 °C	---	
Cu	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu -3H <sub>2</sub> O	--	Precipitación con NaOH o NH <sub>4</sub> OH	A 200°C en N <sub>2</sub>	---	
Cu	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu	--	Precipitación con CO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	---	---	
Cu-Cr	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca y Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>2</sub>	--	Precipitación con NH <sub>4</sub> OH a 25°C	50 min a 350°C	---	

continúa ...

TABLA 4.- (Continuación)

Catalizador	Material catalítico de partida	Soporte	Método de preparación	Calcinación	Reducción	Referencia bibliográfica
Cu-Kieselgur -Prom.	$\text{CO}_3\text{Cu}$	Kieselgur	Precipitación			
Cu-Kieselgur ZnO	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$	Kieselgur	Precipitación con $\text{CO}_3\text{K}_2$	A 530 °C en aire	Corriente $\text{H}_2$	
Cu-Kieselgur -Ag	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$	Kieselgur			Corriente $\text{H}_2$	
Cu-Kieselgur -Co	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$	Kieselgur	Precipitación con $\text{CO}_3\text{K}_2$	20 hr a 480°C	Corriente $\text{H}_2$ (200°C)	
Cu-Kieselgur	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$	Kieselgur	Precipitación con NaOH	--	Corriente $\text{H}_2$ (300-360°C)	
Cu-Amianto	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$	Amianto	Impregnación	A 400 °C	Con alcohol	
Cu-Amianto	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$	Amianto	Precipitación- -Impregnación	--	id. id.	
Cu-Amianto- -Prom.	$(\text{CO}_3)\text{Cu}$	Amianto	Precipitación- $\text{CO}_3$ ( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub>	--	id. id.	
Cu-Ni-Kieselgur	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$	Kieselgur	Precipitación en $\text{CO}_3\text{K}_2$	--	Con $\text{H}_2$ a 300°C	
Cu-P. Pómez	$(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Cu}$	P. Pómez	--	--	In situ	

continúa ...

TABLA 4.- (Continuación)

Catalizador	Material catalítico de partida	Soporte	Método de preparación	Calcinación	Reducción	Referencia bibliográfica
Cu-P. Pómez	$(NO_3)_2Cu$	P. Pómez	Impregnación	400 °C	Con alcohol	3
Cu-P. Pómez	$CO_3Cu$	P. Pómez	Precipitación con $CO_3(NH_4)_2$	---	id. id.	3
Cu-P. Pómez-Ba	$(NO_3)_2Cu \cdot 6H_2O$	P. Pómez	Impregnación a 80 °C	330-350°C	---	4
Cu-P. Pómez, Cr-Ba	$(NO_3)_2Cu$	P. Pómez	Precipitación con $NH_4OH$	---	---	4
Cu-P. Pómez-Prom	$CuO$	P. Pómez	Impregnación	800 °C	---	4
Cu-Sílice	$(NO_3)_2Cu$	Gel de sílice	---	---	Con hidrógeno	5
Cu-Sílice	$(NO_3)_2Cu \cdot 3H_2O$	$SiO_3Na_2$	---	1,5 hr. a 600 °C	---	8
Cu-Sílice	$(NO_3)_2Cu$	Gel de sílice	---	400 °C	Con alcohol	3
Cu-Sílice	$(NO_3)_2Cu$	id.	Impregnación	---	Con hidrógeno	5

portar. Este método se basa en la obtención del hidróxido de cobre por precipitación de la sal de cobre con sustancias alcalinas, tales como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ , etc. En distintos trabajos se observa que una determinada sal de cobre ha sido precipitada con diversas sustancias alcalinas, lo cual indica que la sal de cobre no condiciona el uso de un determinado agente precipitante. Ahora bien, el catión del hidróxido alcalino puede quedar ocluido en el catalizador y actuar como promotor o como veneno, por consiguiente no se puede afirmar a priori cual de los agentes precipitantes es el más adecuado.

La precipitación del hidróxido de cobre se ha realizado a diversas temperaturas, si bien, la temperatura más utilizada es  $80^\circ\text{C}$ . En la deshidrogenación del metanol (36) se observó que la temperatura de precipitación modificaba la actividad del catalizador, encontrándose dos máximos en la actividad catalítica para las temperaturas de  $22^\circ\text{C}$  y  $85^\circ\text{C}$ .

El otro método de preparación de catalizadores, válido únicamente cuando se utilizan soportes, es el de impregnación. Este método consiste en poner en contacto el soporte con una disolución de la sal de cobre. Por evaporación del disolvente queda el cobre en forma de sal sobre el soporte. Con este método, una variable que afecta a la actividad y vida del catalizador es el número de impregnaciones, ya que cuanto mayor número de veces se rea-

liza la impregnación, la deposición de la sal es tanto más uniforme.

Las siguientes etapas en la preparación del catalizador son comunes para ambos métodos, el de precipitación y el de impregnación.

Para eliminar el disolvente ocluido en el interior de los poros del catalizador se seca el hidróxido de cobre (catalizadores obtenidos por precipitación) o la sal de cobre (catalizadores obtenidos por impregnación). Las temperaturas de secado suelen variar entre 100 y 120 °C.

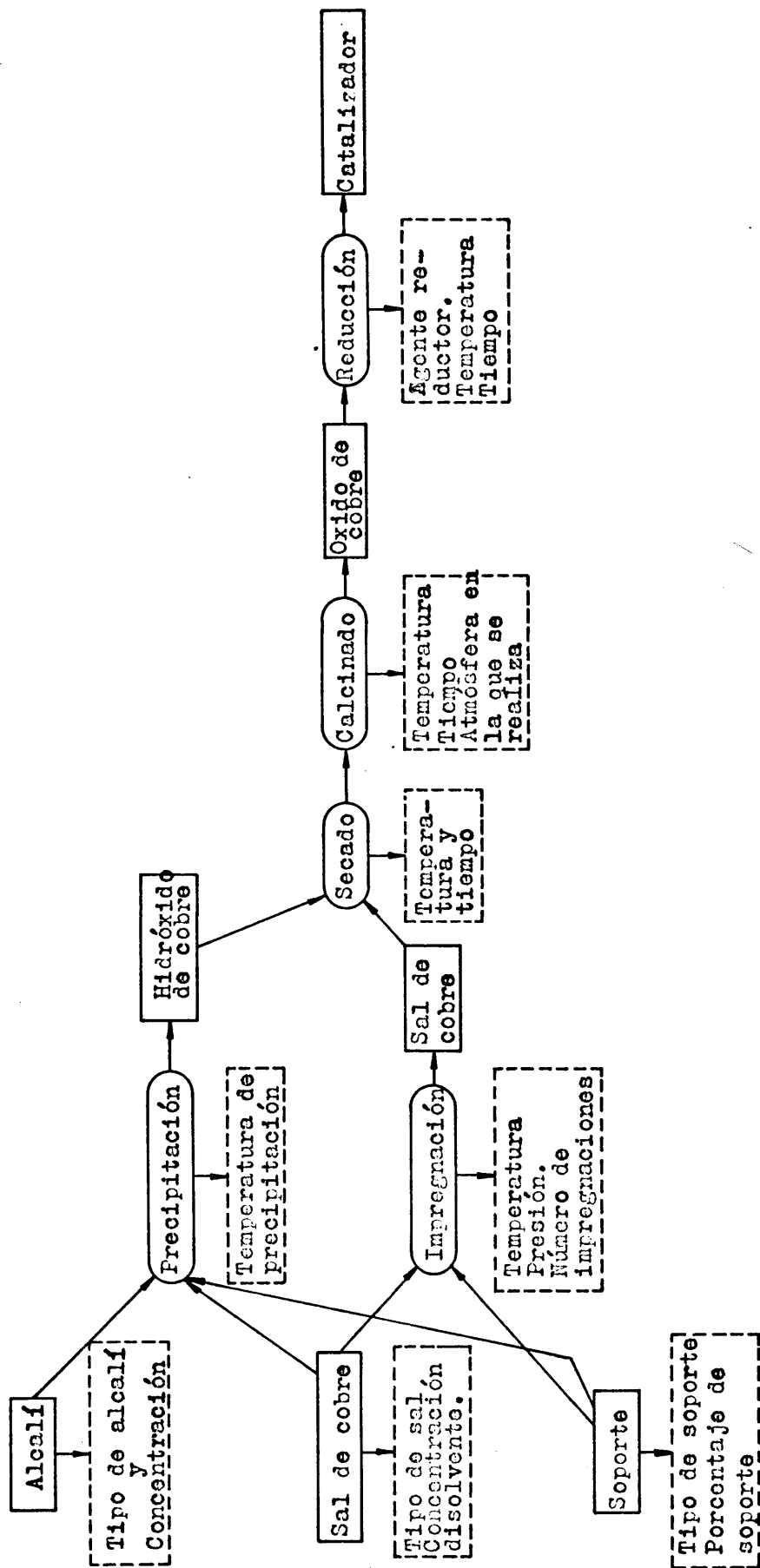
Por calefacción del hidróxido o de la sal de cobre se obtiene el óxido de cobre. Las condiciones en que se efectúa la calcinación varían mucho de unos autores a otros. Puede decirse que la calcinación es la etapa de preparación del catalizador de cobre en que se observa una mayor disparidad de condiciones, no conociéndose claramente la temperatura óptima de calcinación y requiriendo este punto una mayor investigación experimental.

La última etapa en la preparación del catalizador de cobre es la reducción del óxido de cobre a cobre metálico. La reducción del óxido de cobre se ha efectuado con hidrógeno (43, 45, 50, 51), ó con el propio alcohol (35). La temperatura a que se efectúa la reducción oscila entre 200 y 500°C. Cuando se reduce el óxido de cobre con

el alcohol se puede originar un craqueo de la molécula con el consiguiente envenenamiento del catalizador y falseamiento de los resultados posteriores. Este envenenamiento del catalizador puede evitarse reduciendo con una corriente de hidrógeno.

Existen, por tanto, un gran número de variantes para la preparación de catalizadores de cobre. En la figura 1 se esquematiza las distintas etapas a seguir en la preparación de los catalizadores soportados. Asimismo, se indican las principales variables que afectan a la actividad y vida del catalizador.

FIGURA 1.- ESQUEMA DE LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE COBRE.



#### 1.4.- Cinética de las reacciones heterogéneas catalíticas.-

Uno de los objetivos de este trabajo es la obtención ó deducción de la ecuación cinética de la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico, para lo cual es necesario disponer de un reactor adecuado. Sabido es también la complejidad de las reacciones heterogéneas catalíticas. Por ello, a continuación se van a analizar someramente los puntos principales en que se debe basar todo estudio cinético de este tipo de reacciones, para así abreviar en un capítulo posterior las etapas seguidas en la experimentación y en la interpretación de los resultados. Asimismo, a continuación se analizará el tipo de reactor más idóneo para el estudio cinético y las condiciones que debe cumplir.

##### 1.4.1.- Elección del tipo de reactor.

Para estudiar la cinética de una reacción heterogénea catalítica no es aconsejable, en principio, la utilización de un reactor discontinuo, a pesar de haberse utilizado en algunos casos, ya que no permite distinguir si el descenso de la velocidad de reacción con el tiempo es debido al envenenamiento del catalizador ó al agotamiento de los reactivos. Además, y debido al pequeño movimiento relativo entre el gas y el sólido, la difusión de los gases en el exterior de las partículas, a través de la capa límite, sería una resistencia apreciable.

Tampoco el reactor tipo tanque agitado es el -  
más adecuado debido, aparte dificultades mecánicas, a la  
dificultad práctica que entraña el conseguir que el flujo  
sea de mezcla perfecta (52).

Las características peculiares del reactor tubu-  
lar hacen que sea éste el más adecuado y por tanto el más  
utilizado para el estudio de la cinética de las reacciones  
heterogéneas catalíticas.

Para que los datos obtenidos en un reactor tubu-  
lar sean fidedignos es necesario que cumpla tres condicio-  
nes:

- a) Que sea isoterma.
- b) Que el flujo sea de pistón.
- c) Que funcione en estado estacionario.

La no isothermicidad del reactor puede aparecer al  
tener la necesidad de intercambio calorífico con el exte-  
rior para compensar el efecto calorífico de la propia reac-  
ción.

Los gradientes de temperatura en el reactor cata-  
lítico ocasionan la imposibilidad práctica de una correc-  
ta interpretación de los resultados, debido a la dependen-  
cia exponencial de la velocidad de reacción con la tem-  
peratura. Asimismo, la conversión a la salida del reactor

no corresponderá a una temperatura determinada, sino a una temperatura media de las existentes en el lecho. La existencia ó no de gradientes de temperatura depende del tipo de reactor tubular (lecho fijo ó lecho fluidizado).

Por otra parte, para aplicar el balance de materia al reactor correspondiente para la interpretación de los resultados, es necesario el conocimiento del tipo de flujo con que circula el fluído a través del reactor. Como ya se ha indicado anteriormente el reactor más adecuado para la obtención de datos cinéticos en reacciones catalíticas heterogéneas es el reactor tubular. Si éste es de lecho fijo, la circulación de los gases es próxima al flujo de tipo de pistón. Para caracterizar las pequeñas desviaciones del flujo de pistón, uno de los modelos más utilizados es el modelo de dispersión, desarrollado por Levenspiel y Bischoff.

El modelo de dispersión tiene un solo parámetro denominado módulo de dispersión ( $D/uL'$ ), que varía con la intensidad de dispersión desde cero (flujo de tipo de pistón) hasta infinito (flujo de mezcla perfecta). La aplicación de este modelo se reduce al cálculo del módulo de dispersión. Cuando el valor de este módulo es inferior a 0,005 puede considerarse que el fluído circula con flujo de tipo de pistón.

El cálculo de  $D/uL'$  puede hacerse a partir de la

información de trazadores ó bien conociendo el número de Peclet longitudinal del reactor.

A partir de la información obtenida con trazadores mediante la técnica de estímulo-respuesta se puede conocer la varianza de la función de distribución de edades a la salida del recipiente (curva E). Cuando la circulación de fluido se desvie poco del flujo de tipo de pistón, la varianza de la curva E es igual al inverso del módulo de dispersión.

El módulo de dispersión ( $D/uL'$ ) también se puede calcular a partir del número de Peclet y el factor geométrico del reactor, de acuerdo con la expresión:

$$\frac{D}{u L'} = \frac{D}{u d_p} \frac{d_p}{L'} \quad 5.$$

El número de Peclet se puede conocer sin necesidad de determinar el coeficiente de dispersión longitudinal ( $D$ ), ya que existen gráficos (53) que permiten calcularlo a partir del número de Reynolds y el de Schmidt. Este método aventaja al anterior en que no requiere experimentación con trazadores.

El reactor tubular catalítico puede ser de dos tipos principales: lecho fijo y lecho fluidizado.

En el reactor de lecho fijo el régimen de circulación del fluido puede aproximarse con bastante exactitud al de flujo de tipo de pistón, siempre que se realicen los experimentos en condiciones tales que el módulo de dispersión sea inferior a 0,005. Desde el punto de vista de obtención e interpretación de datos experimentales en laboratorio, ésta es la mayor ventaja del lecho fijo sobre el lecho fluidizado; en el lecho fijo se puede trabajar de forma que los gases circulen con flujo de pistón y aplicar por tanto los balances de materia correspondientes. Por el contrario en el lecho fluidizado si no se toman especiales precauciones, el flujo no es de tipo de pistón, ya que hay algo de mezcla y cierta cantidad de cortocircuito por las burbujas. Por ello en este reactor es necesaria la aplicación de modelos teóricos de flujo, técnica laboriosa y poco aplicada todavía.

El reactor de lecho fluidizado es isotérmico y por ello es más adecuado que el de lecho fijo cuando se trata de estudiar la cinética de un proceso de elevado calor de reacción, ya que, aún tomando las debidas precauciones tendentes a conseguir la isothermicidad del reactor, en el lecho fijo existirán gradientes de temperatura importantes. Por el contrario, el lecho fijo es más adecuado que el fluidizado para aquellos procesos cuyo calor de reacción no sea elevado, ya que pueden eliminarse prácticamente los gradientes de temperatura y ha-

cerle isoterma.

La reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico no tiene un calor de reacción elevado (12 Kcal/mol), por lo que el reactor de lecho fijo será más adecuado que el de lecho fluidizado. El tamaño de partícula del catalizador impone asimismo la elección del tipo de reactor, ya que un tamaño de partículas elevado significa el empleo de un lecho fijo.

Para conseguir la isothermicidad en el reactor de lecho fijo se debe diluir el catalizador sólido (disminuye los gradientes radiales de temperatura) y rodear al reactor con una carcasa metálica (que minimice los gradientes axiales en la pared del reactor).

La dilución del catalizador con un sólido inerte a la reacción aumenta el volumen del lecho, para un peso dado del catalizador, con lo cual aumenta la superficie de intercambio de calor y disminuye el calor generado en el lecho por unidad de volumen, reduciendo así los gradientes de temperatura. Esta dilución del catalizador con inerte, al aumentar la longitud del reactor, disminuye el módulo de dispersión ( $D/uL$ ), con la consiguiente aproximación del flujo de los gases al de pistón ideal. Sin embargo, hay que evitar una dilución excesiva del catalizador, ya que puede producirse una circulación de una parte de la corriente de los gases en cortocircuito, desviándose enton-

ces el flujo de la idealidad.

El estudio de la variación de la conversión de los gases a la salida del reactor con la dilución del sólido puede hacerse mediante modelos teóricos, de los cuales, los más utilizados son: el modelo de mezcla, el modelo exagonal y el modelo tubular (54).

#### 1.4.1.1.- Reactor de lecho fijo diferencial e integral.

El reactor de lecho fijo puede utilizarse para el estudio de una reacción de dos formas diferentes:

Reactor diferencial, en el cual la velocidad de reacción permanece constante a lo largo del mismo.

Reactor integral, en el que la velocidad de reacción varía con la longitud del reactor.

Ambas formas de utilizar el reactor dan buenos resultados en los estudios cinéticos y no se puede afirmar que un tipo sea más adecuado que el otro, ya que cada uno presenta una serie de ventajas sobre el otro, si bien, el reactor diferencial sólo puede utilizarse cuando se disponga de métodos de análisis suficientemente precisos.

Pueden enumerarse las siguientes diferencias entre el reactor diferencial y el integral.

a) En el reactor diferencial la velocidad de reacción se obtiene directamente por el cociente entre la variación de conversión y  $W/F$ , mientras que en el integral se obtiene como magnitud derivada a partir de las curvas experimentales de conversión del gas a la salida del reactor frente al tiempo espacial.

b) Las pequeñas variaciones de conversión que se obtienen con un reactor diferencial ocasionan que el calor generado en el reactor sea muy pequeño y por consiguiente no existirán en él gradientes apreciables de temperatura, aún no tomando las precauciones indicadas anteriormente para lograr la isothermicidad en los reactores de lecho fijo. Por el contrario, en el reactor integral se producen gradientes longitudinales y transversales de temperatura si no se toman las precauciones indicadas anteriormente.

c) Para conseguir que el reactor sea diferencial, el peso de catalizador necesario, exceptuando aquellos casos en que el catalizador es poco activo, es muy pequeño, y lo mismo ocurre con la altura del lecho catalítico, por lo que la posibilidad de cortocircuito será elevada y la circulación del gas, en un reactor diferencial, se desviará del flujo de pistón. Si bien el módulo de dispersión puede hacerse menor como se indicó anteriormente, diluyendo el catalizador, una dilución excesiva para conseguir un módulo de dispersión pequeño, puede traducirse

también en un cortocircuito de la corriente gaseosa.

#### 1.4.2.- Etapas en las reacciones heterogéneas catalíticas.

Para que las moléculas de reactivos presentes en la corriente de fluido lleguen al catalizador, reaccionen y los productos de reacción se encuentren presentes en la corriente de fluido deben ocurrir los siguientes pasos ó etapas:

- Difusión a través de la película de fluido que rodea al catalizador.

- Difusión del reactante a través de los poros del catalizador.

- Quimiadsorción de los reactantes en los centros activos.

- Reacción química de las moléculas quimiadsorbidas.

- Desorción de los productos adsorbidos en los centros activos.

- Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.

- Difusión de los productos a través de la película de fluido que rodea al catalizador.

Las dos primeras y las dos últimas etapas son procesos físicos de difusión, por el contrario las tres etapas intermedias son procesos químicos. La ecuación de velocidad de una reacción debe corresponder a una de las etapas químicas y por consiguiente su obtención deberá realizarse cuando los procesos físicos no controlen, esto es: cuando éstos sean más rápidos que los químicos, ya que en caso contrario la ecuación de velocidad sería igual a la velocidad de difusión.

A continuación se analizan los métodos a seguir, para determinar las condiciones en las cuales los procesos físicos son más rápidos que los químicos, y por tanto, al estar en serie con los químicos, no controlan el proceso global.

#### 1.4.2.1.- Etapas difusionales.

Para determinar correctamente la ecuación cinética de una reacción heterogénea es necesario que las propiedades del fluido (presión y temperatura) en el interior de los poros sean las mismas que las del fluido en el seno de la corriente gaseosa. Esto ocurrirá cuando se trabaje en condiciones en que las etapas físicas no controlen. Analicemos, pues, dichas etapas para poder determinarlas y así realizar correctamente la investigación cinética.

#### 1.4.2.1.1.- Difusión externa.

Para un proceso que transcurre por medio de un catalizador y en unas condiciones de operación (temperatura, presión parcial de reactivos a la entrada del reactor y tiempo espacial) fijas, el espesor de la película de fluido que rodea el catalizador dependerá de la velocidad lineal con que los gases atraviesen el catalizador, de forma que el espesor de dicha capa será tanto más pequeña cuanto mayor sea la velocidad de trabajo.

La resistencia que encuentran los gases para difundirse a través de la capa límite puede conocerse realizando experimentos en los cuales se varía únicamente la velocidad lineal con que los gases atraviesan el catalizador. Para aquellos ensayos en los cuales la conversión no dependa de la velocidad lineal, la difusión externa, al estar en serie con la siguiente etapa, no es una resistencia apreciable en el proceso. Para establecer la temperatura a que deben realizarse estos ensayos es preciso tener en cuenta que los procesos químicos tienen una mayor dependencia con la temperatura que los físicos, por lo que será tanto más probable que controlen estos procesos físicos cuanto mayor sea la temperatura. Por consiguiente, para la determinación de la zona en que controla la difusión externa, los experimentos deben realizarse a la temperatura más alta de las programadas para el estudio de las etapas químicas.

Por otra parte, cuando no se dispone aún del catalizador óptimo y es necesaria la comparación entre distintos catalizadores, éstos deben ser analizados en condiciones tales que no controle más que la actividad intrínsica del catalizador, sin que controle la difusión externa. La aplicación del método anterior, para la determinación de la influencia de la difusión externa, en esta primera etapa de investigación, requeriría un gran número de experimentos; por ello, es muy útil el disponer de un método que permita conocer exacta y brevemente el efecto de la difusión externa, a partir tan solo de un dato de velocidad de reacción. Este método se basa en el cálculo de la presión de la interfase gas-sólido para compararla con la existente en el seno del fluido.

Cálculo de la presión en la interfase gas-sólido.-

Operando en estado estacionario, cuando controla la difusión externa, la velocidad de reacción es igual a la velocidad de difusión, por lo que la ecuación correspondiente tendrá la forma:

$$(-r_A) = k_G a_e (P_A - P_{Ai}) \quad 6.$$

En la ecuación 6 se introduce el término  $a_e$  para que la velocidad de reacción puede venir dada en la forma intensiva por la base más deseable para las reacciones catalizadas por sólidos (unidad de peso de catalizador).

Los términos  $(-r_A)$ ,  $a_e$  y  $P_A$  que aparecen en la expresión 6, se determinan experimentalmente, ó bien son un dato de operación, por lo que el cálculo de la presión en la interfase ( $P_{Ai}$ ), se reduce al cálculo del coeficiente de transferencia de materia ( $k_G$ ). A continuación se analiza el modo de calcularlo.

El coeficiente de transferencia de materia entre el gas y el sólido en un lecho fijo se calcula por la correlación de los datos experimentales mediante los módulos adimensionales de Sherwood, Reynolds y Schmidt.

Experimentalmente, se ha observado que  $k_G$  es proporcional al coeficiente de difusión elevado a dos tercios, es decir, inversamente proporcional a  $S_c^{2/3}$ . Chilton y Colburn (55) propusieron la siguiente forma de correlacionar los datos de transferencia de materia.

$$j_D = \frac{k_G P}{G_M} S_c^{2/3} = f(Re) \quad 7.$$

La función que liga  $j_D$  con el módulo de Reynolds depende del tipo de sistema y del tipo de fluido que circula por el mismo. Cuando el sistema es un lecho fijo, la función más utilizada es la dada por de Acetis y Thodos (56); sin embargo, Thodos en un trabajo posterior (57) recomienda el uso de la siguiente expresión:

$$j_D \xi = \frac{0,357}{Re^{0,359}} \quad 8.$$

Expresión válida para gases que circulen por lechos fijos con un Reynolds comprendido entre 3 y 2000. Conociendo el número de Reynolds y el valor de la viscosidad ( $\xi$ ) se puede conocer, mediante la expresión anterior, el valor de  $j_D$ .

Una vez conocido el valor de  $j_D$ , se calcula el coeficiente de transferencia de materia despejándolo de la expresión 7:

$$k_G = j_D \frac{G_M}{P} \frac{D_{Am}^{2/3} \rho^{2/3}}{\mu^{2/3}} \quad 9.$$

Los términos que figuran en la expresión 9, son datos experimentales ó magnitudes calculables. Así, el mejor método para estimar los coeficientes de difusión no tabulados es mediante la expresión (58):

$$D_{AB} = \frac{0,001858 T^{3/2} [(M_A + M_B) / M_A M_B]^{1/2}}{\Omega_D \sigma_{AB}^2 P} \quad 10.$$

La integral de colisión ( $\Omega_D$ ) está tabulada en función de  $k_B T / \xi'$  y el cálculo de  $k_B T / \xi'$  de un gas se puede realizar mediante la expresión:

$$\frac{k_B T}{\xi'} = 1,30 \frac{T}{T_c} \quad 11.$$

Asímismo:

$$\sigma = 1,18 v_b^{1/3} \quad 12.$$

Tanto la temperatura crítica ( $T_c$ ) como el volúmen molar a la temperatura de ebullición ( $v_b$ ) pueden calcularse por el método de contribución de grupos (59).

Las constantes de fuerza para difusión en sistemas binarios  $\xi'_{AB}$  y  $\sigma_{AB}$ , se pueden hallar mediante las siguientes expresiones:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad 13.$$

$$\xi'_{AB} = \sqrt{\xi'_A \xi'_B} \quad 14.$$

Mediante este procedimiento se puede calcular el coeficiente de difusión para cualquier sistema de dos componentes.

En la deshidrogenación del alcohol bencílico el componente A se difunde en una mezcla de gases, por lo que debe aplicarse la siguiente expresión para el cálculo del coeficiente de difusión:

$$D_{Am} = (1 - Y_A) \left( \sum_{j=2}^m \frac{Y_j}{D_{Aj}} \right)^{-1} \quad 15.$$

#### 1.4.2.1.2.- Difusión interna.

Para que la gran superficie interna de los catalizadores se utilice eficazmente, los reactantes deben difundirse desde la superficie de la partícula hasta el interior de los poros, estableciéndose un gradiente de concentraciones, de forma que la superficie interna de la partícula está en contacto con un fluido que tiene una concentración de reaccionantes más baja que la del fluido exterior. Por ello, la velocidad de reacción global en toda la partícula de catalizador, si ésta es isoterma, es menor que la que habría sin limitaciones de transferencia de materia.

La magnitud de los gradientes de concentración en los poros del catalizador, se pone de manifiesto mediante el factor de eficacia de difusión en los poros ( $\eta$ ), definido como el cociente entre la velocidad de reacción actual en toda la partícula ( $r$ ) y la velocidad de reacción calculada en las condiciones del exterior de la partícula ( $r_s$ ).

Cuando el factor de eficacia es igual a la unidad, la difusión interna no es la etapa controlante. Si el factor de eficacia es menor ó mayor (únicamente posible en reacciones exotérmicas) que la unidad, la difusión interna es una resistencia apreciable en el proceso global.

La expresión matemática del factor de eficacia se obtiene al resolver simultáneamente las ecuaciones correspondientes a la reacción química, al balance de materia de los reaccionantes, que se difunden hacia el interior de la partícula porosa, y al balance de calor. La resolución general de estas tres ecuaciones, para reacciones con cinéticas complicadas y teniendo en cuenta el cambio de número de moles de los gases a causa de la reacción química, es muy complicado y todavía no está resuelto, por lo que el cálculo del factor de eficacia suele reducirse a un caso simplificado, introduciendo después las correcciones oportunas, correspondientes a los gradientes de temperatura, ecuaciones cinéticas complejas y variaciones del número de moles.

Así, para una partícula de catalizador esférica, de radio  $R'$ , cuando la temperatura es constante en toda la partícula, la difusión de reaccionantes y productos en la estructura porosa puede representarse por la primera ley de Fick, la reacción es irreversible y de primer orden, el factor de eficacia viene dado por la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{1}{\phi_s} \left( \frac{1}{\tanh 3\phi_s} - \frac{1}{3\phi_s} \right) \quad 16.$$

Siendo  $\phi_s$  el módulo de Thiele:

$$\phi_s = \frac{R'}{3} \sqrt{\frac{k C_c C_A^{n-1}}{D_e}} \quad 17.$$

El factor de eficacia puede calcularse por diferentes procedimientos, según el número de datos disponibles de velocidad de reacción para distintos tamaños de partícula. A continuación se analizan tres métodos para calcular el factor de eficacia.

Cuando se puede utilizar el catalizador con diferentes tamaños de partícula (más de dos), el mejor método para calcular el factor de eficacia consiste en determinar la velocidad de reacción para los distintos tamaños de partícula. El factor de eficacia será la unidad a partir del tamaño de catalizador que dé lugar a la misma velocidad de reacción ( $r_0$ ) que los tamaños inferiores. Para el resto de los tamaños, el factor de eficacia será el cociente entre la velocidad de reacción para el tamaño considerado y la velocidad de reacción cuando el factor de eficacia es la unidad, es decir:

$$\eta = \frac{r_1}{r_0} \quad 18.$$

Cuando se dispone de datos de velocidad de reacción para dos tamaños de partícula de catalizador, el factor de eficacia puede calcularse sin necesidad de conocer el orden de la reacción ni el coeficiente de difusión efectivo ( $De$ ).

El procedimiento que se debe seguir es el siguiente: Sean  $R'_1$  y  $R'_2$  los radios de los dos tamaños de

partículas para las cuales se ha determinado las velocidades de reacción  $r_1$  y  $r_2$ , respectivamente.

Teniendo en cuenta la definición del factor de eficacia (ecuación 18), el cociente de las velocidades de reacción para los dos tamaños será:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad 19.$$

Asímismo de la definición del módulo de Thiele:

$$\frac{\phi_{s2}}{\phi_{s1}} = \frac{R'_2}{R'_1} \quad 20.$$

Teniendo en cuenta la relación entre el factor de eficacia y el módulo de Thiele (ecuación 16) para ambos tamaños de partícula, se dispone de cuatro ecuaciones para determinar cuatro incógnitas ( $\phi_{s1}$ ,  $\phi_{s2}$ ,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ), - que pueden resolverse fácilmente por métodos iterativos.

Cuando se dispone de datos de velocidad de reacción para un sólo tamaño de partícula, es necesario calcular el factor de eficacia a partir del módulo de Thiele - (ecuación 16). Este módulo contiene la constante intrínseca de velocidad, cuyo valor, en este punto de la investigación, puede desconocerse. Por ello es conveniente utilizar un nuevomódulo que contenga el dato de velocidad de -

reacción en lugar de la constante intrínseca de velocidad. Este nuevo módulo se representa por  $\bar{\phi}$  y se le suele llamar módulo de Thiele modificado, siendo su valor:

$$\bar{\phi} = \eta (3\phi_s)^2 = \frac{R^2 \rho_c}{D_e} \left( - \frac{1}{W} \frac{dN}{dt} \right) \frac{1}{C_S} \quad 21.$$

Para conocer  $\bar{\phi}$  basta conocer la densidad y el ra dio del catalizador, un valor de la velocidad de reacción, la concentración de reactivo en la superficie del catalizador y el coeficiente de difusión efectiva.

El cálculo de  $\bar{\phi}$  tiene dos restricciones:

a) Sólo sirve para reacciones de orden  $n$ , lo - cual no es conocido a priori, y por ello este método dá el factor de eficacia con sólo un cierto grado de seguridad.

b) El coeficiente de difusión efectiva viene da- do por el producto entre el coeficiente de difusión ordinaria ó de Knudsen, según el caso, y la porosidad de la par- tícula dividido por el factor de tortuosidad ( $\tau$ ). Este - factor de tortuosidad, tabulado para diversos catalizado- res, introduce errores en el cálculo del coeficiente de difi fusión y por consiguiente en el factor de eficacia.

Una vez determinado el módulo  $\bar{\phi}$ , puede calcular- se el factor de eficacia, ya que éste (58) es función de - dicho módulo.

El cálculo del factor de eficacia por cualquiera de los dos últimos métodos se realiza a partir de unas ecuaciones cuya deducción precisa unas suposiciones que no son ciertas para todas las reacciones. Por ello, para determinar el factor de eficacia con exactitud es necesario introducir índices correctores. Estos factores tienen en cuenta los gradientes internos de temperatura, la posibilidad de utilizar ecuaciones de velocidad mecanísticas y el cambio del número de moles en el transcurso de la reacción.

A continuación se analiza la forma de introducir cada uno de estos índices.

a) Gradientes internos de temperatura. Cuando la partícula no es isotérmica el factor de eficacia viene dado en función de tres parámetros: el módulo de Thiele ( $\phi$ ) y los parámetros  $\gamma$  y  $\beta$ , definidos como:

$$\gamma = \frac{E}{RT_S} \quad 22.$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_S}{K_e T_S} \quad 23.$$

El factor de eficacia se encuentra representado en gráficas en función de estos tres parámetros (58), por lo que una vez conocidos éstos, el cálculo del factor de -

eficacia es inmediato.

b) Ecuaciones mecanísticas.- Cuando la velocidad de reacción se expresa por una ecuación del tipo de Langmuir-Hisemwold, el factor de eficacia se obtiene en función de diversos módulos que dependen de los coeficientes estequiométricos, constantes de equilibrio, de quimiadsorción, etc. Existen gráficas (58) dónde el factor de eficacia está representado en función de dichos módulos, por lo que conociendo éstos el cálculo del factor de eficacia es inmediato.

c) Cambio de volúmen en la reacción. La influencia de un aumento de volúmen en los gases reaccionantes, como es el caso de la deshidrogenación del alcohol bencílico, en el factor de eficacia se tiene en cuenta con el índice de cambio de volúmen ( $\theta'$ ). Para una reacción del tipo:



el índice  $\theta'$  se define como:

$$\theta' = (2-1) Y_{AS} \qquad 25.$$

Con el que puede ya calcularse (58) la corrección que ha de introducirse en el factor de eficacia, debido al cambio de número de moles en la reacción.

Una vez calculado el factor de eficacia para diversos tamaños de partícula de catalizador, los experimentos cinéticos deben realizarse con un tamaño de partícula igual ó inferior a aquél para el cual el factor de eficacia es la unidad.

#### 1.4.2.2.- Etapas químicas.

Trabajando a una velocidad lineal de gas y un tamaño de partícula para las cuales las etapas difusionales son despreciables, las medidas de velocidad de reacción serán las correspondientes a las etapas químicas.

La relación de la velocidad de reacción con las presiones parciales de los componentes y la temperatura, ésto es la ecuación cinética, puede expresarse mediante ecuaciones mecanísticas ó ecuaciones empíricas.

Las ecuaciones empíricas son similares a las utilizadas para expresar la velocidad de las reacciones homogéneas, es decir, cada uno de los reactivos involucrados en la ecuación cinética tiene un orden de reacción sin necesidad de introducir términos de adsorción. Estas ecuaciones empíricas no son válidas para todas las reacciones ya que en algunos casos se encuentra que la constante específica de velocidad de reacción varia con la presión y con la composición. Pero, para aquellas reacciou

nes en las que las ecuaciones empíricas se ajustan bien a los datos experimentales, su utilización para diseñar el reactor dá tan buenos resultados como una ecuación mecánica.

Las ecuaciones de velocidad mecánicas involucran un coeficiente cinético, un gradiente de concentraciones respecto del equilibrio y términos de adsorción de algunos componentes sobre el catalizador.

En la deducción teórica de las ecuaciones mecánicas se deben seguir las siguientes etapas:

- a) Suponer un mecanismo de reacción.
- b) Considerar que una de las etapas químicas es la más lenta estando las dos restantes en equilibrio.
- c) Deducir, de acuerdo con las hipótesis de Langmuir-Hisemwold, la ecuación de velocidad para la etapa más lenta.

De acuerdo con este procedimiento se obtienen tres ecuaciones mecánicas para cada uno de los mecanismos supuestos.

Así, para la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico:



- 47 -

las ecuaciones correspondientes a los mecanismo más probables, en principio, se indican en la tabla 5, en la que - asimismo se indican las ecuaciones de velocidad inicial.

Para la obtención experimental de las ecuaciones mecanísticas se requiere una gran precisión de las medidas en el laboratorio, a pesar de lo cual para el diseño del reactor no ofrecen más garantías que las ecuaciones empíricas.

#### 1.4.3.- Interpretación de resultados.

En función de las consideraciones anteriores, - para estudiar la cinética de la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico en fase gaseosa se eligió el reactor de lecho fijo. Los datos necesarios para obtener la ecuación de velocidad pueden proceder de este tipo de reactor empleado como diferencial o integral por lo que - antes de analizar la forma de interpretar dichos datos es necesario conocer la información que proporciona cada uno de los reactores y la experimentación necesaria para obtenerla.

En el reactor diferencial se deben hacer series de experimentos, a la misma temperatura, en los que se varíe la composición de la alimentación (constituída por - mezclas de los diversos reaccionantes y productos) para -

TABLA 5.- ECUACIONES MECANISTICAS DE LA REACCION  $A \rightleftharpoons B + H$

Etapa controlante	Ecuación mecanística	Ecuación mecanística de velocidades iniciales
Adsorción de alcohol en un centro (B adsorbido)	$r = \frac{k K_A (P_A - P_B P_H/K)}{1 + K_H P_H}$	$r_0 = k K_A P_A$
Reacción superficial en un centro (H adsorbido)	$r = \frac{k K_A (P_A - P_B P_H/K)}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$	$r_0 = \frac{k K_A P_A}{1 + K_A P_A}$
Desorción de hidrógeno en un centro	$r = \frac{k K_A (P_A - P_H P_B/K)}{P_B (1 + K_A P_A + K_A K (P_A/P_B))}$	$r_0 = \text{cte.}$
Adsorción de alcohol en dos centros	$r = \frac{k K_A (P_A - P_H P_B/K)}{1 + K_H K_B P_H P_B + K_H P_H + K_B P_B}$	$r_0 = k K_A P_A$
Reacción superficial en dos centros	$r = \frac{k K_A (P_A - P_B P_H/K)}{(1 + K_A P_A + K_H P_H + K_B P_B)^2}$	$r_0 = \frac{k K_A P_A}{(1 + K_A P_A)^2}$

TABLA 5.- (Continuación)

Etapa controlante	Ecuación mecanística	Ecuación mecanística de velocidades iniciales
Desorción de hidrógeno en dos centros	$r = \frac{k K_A (P_A - P_H P_B / K)}{P_B (1 + K P_A + K_A K (P_A / P_B) + K_B P_B)}$	$r_0 = \text{cte.}$
Adsorción de alcohol en un centro (H adsorbido)	$r = \frac{k K_A (P_A - P_B P_H / K)}{1 + K_B P_B}$	$r_0 = k K_A P_A$
Reacción superficial en un centro (B adsorbido)	$r = \frac{k K_A (P_A - P_B P_H / K)}{1 + K_A P_A + K_H P_H}$	$r_0 = \frac{k K_A P_A}{1 + K_A P_A}$
Desorción de aldehído en un centro	$r = \frac{k K_A (P_A - P_B P_H / K)}{P_H (1 + K_A P_A + K_A K P_A / P_H)}$	$r_0 = \text{cte.}$
Desorción del aldehído en dos centros	$r = \frac{k K_A (P_A - P_H P_B / K)}{P_H (1 + K_A P_A + K_A K (P_A / P_H) + K_H P_H)}$	$r_0 = \text{cte.}$

obtener datos de velocidad de reacción a diversas concentraciones. En cada experimento se obtiene directamente un valor de velocidad de reacción al dividir la variación de la conversión entre la entrada y salida del reactor por la relación  $W/F$  (gr. de catalizador.hr./mol (alimentado)). (De esta forma se obtienen diversos datos de velocidad de reacción a diferentes presiones parciales de los componentes de la reacción).

En el reactor integral se deben realizar diversos experimentos, manteniendo constante la composición de los gases a la entrada del reactor y variando el cociente  $W/F$ . Con los resultados experimentales puede trazarse la curva conversión del gas a la salida frente a  $W/F$ , a partir de la cual se obtiene, al derivar, la velocidad de reacción. La utilización de mezclas de distinta composición en la alimentación sólo es necesario cuando se quieren conocer los valores de las constantes de adsorción de los distintos componentes.

#### 1.4.3.1.- Obtención de la ecuación empírica.

A partir de los datos obtenidos en un reactor integral puede obtenerse la ecuación empírica de velocidad por dos métodos: el integral y el diferencial. Si los datos proceden de un reactor diferencial sólo puede aplicarse el método diferencial.

Para la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico:



la ecuación empírica tendrá la forma general:

$$(-r_A) = f(kC) \quad 26.$$

El método diferencial es útil cuando la ecuación 26 sea de variables separables  $k = f(C)$  ya que la representación del logaritmo de la velocidad de reacción frente al logaritmo de  $f(C)$  dará una recta cuando la ecuación cinética sea consistente con los datos. Si dicha representación no es lineal es necesario considerar otro mecanismo.

La aplicación del método diferencial a la ecuación 26 cuando no pueden separarse las variables es laborioso, ya que es necesario utilizar el procedimiento de mínimos cuadrados ó el iterativo de diferencias finitas. Aunque el análisis parcial de la ecuación de velocidad (Método de aislamiento de variables, exceso ó velocidades iniciales) simplifica el problema, es necesario confirmar los resultados realizando experimentos en los que intervengan todas las variables.

Para aplicar el método integral es necesario tener en cuenta la ecuación del balance de materia para el

reactor de lecho fijo con flujo de pistón:

$$W/F = \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{(-r_A)} \quad 27.$$

ó bien en función de la conversión:

$$W/F = \int_{X_E}^{X_S} \frac{dX}{k.f(X)} \quad 28.$$

Al integrarse tomando como límites los valores de la conversión a la entrada y a la salida del reactor, se obtiene una relación lineal entre  $W/F$  y una función de las conversiones a la entrada y a la salida. Si, al sustituir los valores experimentales de  $W/F$ ,  $X_S$  y  $X_E$  en la ecuación integrada del balance de materia, la relación entre  $W/F$  y la función de las conversiones es lineal, los órdenes supuestos para los diversos componentes son los correctos. Si no se dá tal linealidad es necesario suponer otros valores para los órdenes de reacción.

#### 1.4.3.2.- Obtención de la ecuación mecanística.

El método integral no es utilizable para obtener ecuaciones mecanísticas, por la dificultad que entraña realizar la integración de la ecuación 27, cuando la velocidad de reacción viene dada por una de las ecuacio-

nes reseñadas en la tabla 5.

El método a seguir (83) es el siguiente:

a) Seleccionar una de las distintas ecuaciones mecanísticas (tabla 5) y transformarla en una expresión del tipo:

$$y = a + bP_A + cP_B + d P_H \quad 29.$$

en que y es una función de la velocidad de reacción y del gradiente de presiones.

b) Ajustar por mínimos cuadrados la ecuación anterior y calcular los valores de los coeficientes a, b, c y d. A partir de estos coeficientes determinar los valores de las constantes de la ecuación de velocidad supuesta. Si alguna de estas constantes es negativa ó nula la ecuación no es válida.

c) Las ecuaciones mecanísticas para las que se obtuvieron valores positivos de las constantes se ajustan a los datos experimentales y son, por tanto, válidas en principio. Aquella ecuación que proporcione valores de W/F más próximos a los W/F experimentales será la ecuación de velocidad correcta.

Para no tener que probar todos los posibles me

canismos por el procedimiento anterior, es aconsejable la utilización del método de velocidades iniciales que permite eliminar gran número de las posibles ecuaciones enumeradas en la tabla 5. Este método se basa en medir las velocidades de reacción cuando no se introducen productos en la alimentación y se obtienen conversiones pequeñas (inferiores al 10%). Al anularse los términos que contienen presiones parciales de los productos, las ecuaciones de la tabla 5 se simplifican considerablemente (última columna, tabla 5). Aquellos mecanismos cuyas ecuaciones de velocidad iniciales no se ajusten a los resultados experimentales pueden eliminarse, quedando por tanto como posibles solo aquéllos mecanismos cuyas expresiones de velocidad inicial se ajustan a los resultados experimentales.

#### 1.5.- Envenenamiento del catalizador.

En la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico a benzaldehído se observó que la actividad de los catalizadores disminuye con el tiempo de experimentación.

La disminución de actividad que experimenta un catalizador con el transcurso del tiempo de operación, puede deberse a un cambio de estructura del catalizador ó a una deposición de veneno sobre el catalizador. Por ser este último el que se va a presentar en esta reacción, se

va a centrar la atención únicamente sobre el descenso de actividad debido a los venenos.

Por veneno de un catalizador se entiende toda sustancia que disminuye la actividad y que se encuentra en los reactivos ó se produce por la reacción.

Los venenos pueden diferenciarse por la manera en que operan y existen muchos trabajos (60-62) que listan los venenos específicos y los clasifican en grupos.

Si el veneno se introduce con la alimentación, el envenenamiento puede evitarse si el objetivo es un estudio cinético purificando los reactivos ó si se trata - de un proceso industrial, eliminando las impurezas parcialmente hasta conseguir el óptimo económico considerando los costes de separación y los costes ocasionados por la pérdida de actividad del catalizador. Esta facilidad con que puede eliminarse ó disminuirse este tipo de envenenamiento es la causa de que haya sido poco estudiado - (63-66).

Por otra parte, cuando las reacciones orgánicas se llevan a cabo, por medio de un catalizador, a elevadas temperaturas, se producen reacciones secundarias - que dan lugar a una deposición de residuos orgánicos (corrientemente denominados coque ó carbón) sobre los centros activos del catalizador con el consiguiente descenso de la actividad catalítica.

Cuando se produce un envenenamiento del catalizador es muy conveniente poder llegar a obtener la ecuación de desactivación de los catalizadores. Para ello se han propuesto diversas teorías a partir de las cuales se deducen dichas ecuaciones ó bien permiten calcular la constante específica de velocidad de la reacción de envenenamiento. Asimismo, se han propuesto y comprobado diversas ecuaciones empíricas que relacionan el descenso de actividad con la cantidad de carbón producida a lo largo del tiempo.

A continuación se analizan las etapas que deben seguirse en el estudio del envenenamiento de los catalizadores según algunas de dichas teorías.

#### 1.5.1.- Ecuación de desactivación.

Se pueden considerar dos tipos de ecuaciones de desactivación: una cuya variable independiente es el tiempo y otra cuya variable es la cantidad de residuo carbonoso formado.

##### 1.5.1.1.- Ecuación de desactivación basada en el tiempo.

Analizando la variación de la actividad catalítica con el tiempo y manteniendo constantes las condiciones de operación, diversos autores han obtenido las ecuaciones

ciones indicadas en la tabla 6.

La variable dependiente de todas estas ecuaciones es la actividad de catalizador que unas veces está basada en la velocidad de reacción y otras en la conversión, proporcionada por el catalizador, siendo el tiempo la variable independiente. En la tabla 7 se indican las ecuaciones que relacionan la concentración de carbón en el catalizador con el tiempo.

De la tabla 6 pueden deducirse las siguientes observaciones:

- Las constantes de las diversas ecuaciones - pueden calcularse fácilmente mediante una representación lineal haciendo uso de transformaciones sencillas.

- Las funciones con exponente negativo sólo - son aplicables en un cierto intervalo de tiempo, ya que a tiempo cero, con ellas se obtendrá una actividad infinita.

- Estas ecuaciones no dan información acerca de la influencia de la temperatura en la desactivación siendo su conocimiento muy importante para el funcionamiento y optimación de los reactores comerciales.

Para estudiar la ecuación cinética de una reacción catalítica en la que se envenena el catalizador es

TABLA 6.- ECUACIONES DE DESACTIVACION OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE

Forma del descenso de actividad	Sistema	Ecuaciones	Referencia
LINEAL	Craqueo de etileno	$X = X_0 - \beta_1^t$	80
	Hidrogenación en fase líquida con Pt del ácido crotonico		66
	Obtención de p-H <sub>2</sub> catalizada con tungsteno. (Veneno O).		67
EXPONENCIAL	Hidrogenación de etileno con cobre (veneno CO)	$X = X_0 \text{ EXP } (-\beta_2 t)$	68
	Deshidrogenación de parafinas con alumina-cromo		69
HIPERBOLICA	Deshidrogenación con ciclohexano con alumina-platina.	$1/X = 1/(X_0 + \beta_3 t)$ $(X_0 - X_{\infty}) / (X - X_{\infty}) = 1 + \beta_4 t$	70
	Hidrogenación de isobutileno con níquel		71
POTENCIAL CON EXPONENTE NEGATIVO.	Craqueo catalítico de gasoil en fase vapor	$r = A t^{-\beta_5}$ ( $\beta_5 = 0,57$ )	72

TABLA 7.- VARIACION DE LA CONCENTRACION DE CARBON CON EL TIEMPO

SISTEMA	ECUACION		REFERENCIA
Craqueo del gasoil	$C_C = A_C t^\gamma$	$(0.38 < \gamma < 0.5)$	74
Aromatización de ciclohexano	$C_C = A_C t^\gamma$	$(\gamma = 0.55)$	75
Craqueo de gasoil	$C_C = A_C t^\gamma$	$(\gamma = 0.44)$	76
Craqueo de cumeno	$C_C = A_C t^\gamma$	$(\gamma = 0.5)$	77
Craqueo de hidrocarburos aromáticos.	$C_C = A_C t^\gamma$	$0.44 < \gamma < 0.97$	78
Craqueo de etileno	$C_C = A_C t^\gamma$	$\gamma = f(T)$	79

necesario expresar la velocidad de reacción en función - de las condiciones de operación (temperatura, presión y composición) y del grado de envenenamiento del catalizador. Por consiguiente la velocidad de reacción tendrá la siguiente forma:

$$(-r_A) = f (\text{Condiciones de operación, historia del catalizador}) \quad 30.$$

La forma más sencilla de expresar la ecuación 30 es como el producto de dos factores: uno dependiente de las condiciones de operación y otro de la historia - del catalizador:

$$(-r_A) = f' (\text{condiciones de operación}) \cdot f'' (\text{historia del catalizador}) \quad 31.$$

A pesar de que la ecuación 31 pudiera no ser - siempre válida, Levenspiel (73) indica que en primera - aproximación es válida para cualquier sistema.

La actividad del catalizador en las condicio- nes de operación  $(T_1, P_1)$  a tiempo de experimentación  $t_1$ , se define como el cociente entre la velocidad de reac- - ción a tiempo  $t_1$ , y la velocidad de reacción a tiempo ce ro, es decir:

$$a (T_1, P_1, t_1) = \frac{(-r_A) (T_1, P_1, t_1)}{(-r_A) (T_1, P_1, 0)} \quad 32.$$

Esta definición es válida para todo proceso de desactivación independientemente de que la ecuación de velocidad sea ó no separable. En el caso de que la ecuación de velocidad sea separable, la actividad puede expresarse como una función de la historia del catalizador.

$$a = f'' (\text{historia del catalizador}) \quad 33.$$

por lo que se puede estudiar el término correspondiente a la historia del catalizador independientemente de las condiciones de operación.

Una vez desglosado en la velocidad de reacción el efecto de las condiciones de operación de la actividad intrínseca y momentánea del catalizador, el paso siguiente es relacionar la actividad con el tiempo (Ecuaciones de la tabla 6). Teniendo en cuenta que para las reacciones cuya ecuación de velocidad es separable (ecuación 31), la función de la historia del catalizador es igual a la actividad (ecuación 33), la ecuación de la velocidad para la desactivación será:

$$- \frac{da}{dt} = f'' (T, P, a) \quad 34.$$

La forma más sencilla de la ecuación 34 es la siguiente:

$$- \frac{da}{dt} = f_1''' (T) \cdot f_2''' (P) \cdot f_3''' (a) \quad 35.$$

ecuación en la que pueden examinar independientemente los efectos de la temperatura, presión parcial y actividad.

Según Levenspiel (73) por semejanza con las ecuaciones de velocidad de las reacciones homogéneas, los términos correspondientes a la temperatura y a la presión parcial, pueden expresarse de la siguiente forma:

$$f_1''' (T) = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad 36.$$

$$f_2''' (P) = \prod_{j=1}^S P_j^{\nu_j} \quad 37.$$

Del mismo modo la mejor forma de expresar el término correspondiente a la actividad es una función potencial:

$$f_3''' (a) = a^m \quad 38.$$

Donde m es el llamado orden de desactivación (73) y puede ser determinado experimentalmente, ya que manteniendo constantes la temperatura y la presión parcial la ecuación 35 se transforma en:

$$-\frac{da}{dt} = \text{cte} \cdot a^m \quad 39.$$

Integrando esta ecuación para diferentes valores de m, se obtienen las ecuaciones de desactivación de-

terminadas experimentalmente (tabla 6). Al realizar la integración de la ecuación 39 es preciso tener el cuenta - que el límite inferior es la actividad inicial del catalizador a tiempo de experimentación igual a cero ( $a_0$ ). Los valores de  $m$  que permiten obtener las ecuaciones de la tabla 6 son los siguientes:

$m = 0$  Descenso de actividad lineal

$m = 1$  Descenso de actividad exponencial

$m = 2$  Descenso de actividad hiperbólica

$m = \frac{cte+1}{cte}$  Descenso de actividad potencial  
con exponente negativo ( $-cte.$ ).

La validez de este método se basa en la posibilidad de la separación de variables en la ecuación de desactivación (ec. 34), ya que si la ecuación no es separable no permite el estudio de la influencia de las distintas variables.

A pesar del gran interés práctico de este método, ya que permite relacionar la variación de la actividad con el tiempo en función de la temperatura, concentración, e historia del catalizador, no proporciona ninguna información acerca del mecanismo íntimo del envenenamiento.

Para hallar este mecanismo íntimo de envenena-

miento es necesario conocer, en primer lugar, la estructura química del veneno formado y el tipo de reacción que - lo origina y posteriormente la ecuación cinética de dicha reacción, la cual permitirá establecer las condiciones en las cuales la reacción secundaria de envenenamiento sea - lenta. El siguiente paso sería encontrar una relación entre la velocidad de la reacción secundaria de envenenamiento y el descenso de actividad.

La aplicación de este último tratamiento exige un cambio en el planteamiento del problema, siendo necesario postular dos ecuaciones cinéticas, la principal y la de envenenamiento, en lugar de una, y resolverlas simultáneamente (lo que se hará en el apartado 1.5.3.).

1.5.1.2.- Ecuación de desactivación basada en la cantidad de carbón depositado.

Es una tendencia bastante generalizada relacionar el descenso de la actividad catalítica con la cantidad de coque formada en el catalizador. Se han propuesto diversas funciones para correlacionar ambas variables. -- Las principales se enumeran en la tabla 8, en la cual, la actividad ( $a'$ ) se define como el cociente entre la constante específica de velocidad de la reacción principal a un tiempo  $t$  y la constante específica de velocidad de la reacción principal a tiempo cero (es decir  $a' = \frac{k}{k_0}$  ).



TABLA 8.- ECUACIONES DE DESACTIVACION

Tipo de ecuación	Ecuación propuesta	Referencia
Lineal	$a' = 1 - C_c/C_\infty$	80
	$a' = 1 - \alpha_1 C_c$	81
	$a' = 1 - \alpha_1 C_c$	82
Exponencial	$a' = \text{Exp} ( - \alpha_2 C_c )$	99
	$a' = \text{Exp} ( - \alpha_2 C_c )$	81
Hiperbólica	$a' = 1/(1 + \beta_1 C_c)$	99
	$a' = 1/(1 + \beta_1 C_c)$	81

$$\frac{d C_c}{dt} = k_{co} a' C_A \quad 44.$$

Dividiendo la ecuación 43 por  $Q C_{Ao}$  se tiene

$$1 = \frac{C_A}{C_{Ao}} + a' \frac{C_A}{C_{Ao}} \frac{W}{Q} (k_o + k_{co}) \quad 45.$$

introduciendo las dos variables siguientes:

$$\phi'_A = C_A / C_{Ao} \quad 46.$$

$$Z = (k_o + k_{co}) W / Q \quad 47.$$

la ecuación 45 se convierte en

$$1 = \phi'_A + Z \phi'_A \cdot a' \quad 48.$$

Asímismo, introduciendo la variable  $\theta$ , definida como

$$\theta = k_{co} C_{Ao} t \quad 49.$$

como derivando

$$d \theta = k_{co} C_{Ao} dt \quad 50.$$

$$dt = \frac{d \theta}{k_{co} C_{Ao}} \quad 51.$$

y llevando a la ecuación 44

$$\frac{dC_c}{d\theta} K_{CO} C_{AO} = K_{CO} a' C_A \quad 52.$$

simplificando y utilizando la ecuación 46

$$\frac{dC_c}{d\theta} = a' \phi'_A \quad 53.$$

Despejando ( $Z a'$ ) de la ecuación 48 se obtiene

$$Z a' = \frac{1 - \phi'_A}{\phi'_A} \quad 54.$$

Esta expresión permite conocer la variación de  $a'$  con la cantidad de carbón. Para ello es necesario suponer una función de la actividad con la cantidad de coque y sustituirla en la ecuación 54, con lo que se obtiene una relación entre  $(1 - \phi'_A / \phi'_A)$  y  $C_c$ . Cuando los resultados experimentales cumplan dicha relación, la función supuesta para relacionar la actividad con la cantidad de coque será la correcta. En caso contrario, es preciso suponer otra forma de la función.

A continuación se analiza un caso particular.

Suponiendo que la relación entre la actividad y

la cantidad de carbón es lineal:

$$a' = 1 - \alpha C_c \quad 55.$$

se obtiene, al sustituir la ecuación 55 en la 54:

$$\frac{1 - \phi_A'}{\phi_A'} = Z - Z \cdot \alpha \cdot C_c \quad 56.$$

Si la ecuación 55 es correcta, la representación de  $(1 - \phi_A') / \phi_A'$  frente a la cantidad de coque ( $C_c$ ) debe de ser una línea recta cuya pendiente es  $(-Z\alpha)$ , y su ordenada en el origen  $Z$ . Por tanto, a partir de los parámetros característicos de la recta se obtienen los valores de  $Z$  y  $\alpha$ .

Una vez conocida la relación entre la actividad y la cantidad de coque, el paso siguiente es determinar la constante específica de velocidad de la reacción de envenenamiento ( $K_{CO}$ ).

Para ello, se sustituye en la ecuación 53 el valor de  $a'$  dado por la ecuación 55 y el de  $\phi_A'$  a partir de la ecuación 56, obteniéndose:

$$\frac{d C_c}{d\theta} = \frac{1 - \alpha C_c}{1 + Z (1 - \alpha C_c)} \quad 57.$$

Al integrar esta expresión tomando como límite

$$C_c = 0 \text{ para } \theta = 0$$

se obtiene:

$$Z C_c - \frac{1}{\alpha} \ln (1 - C_c) = K_{CO} C_{A0} t \quad 58.$$

Ya se ha visto anteriormente la forma de calcular  $Z$  y  $\alpha$ . Por consiguiente el primer miembro de la ecuación 44 es una cantidad conocida y su representación frente al tiempo de experimentación dará una recta de ordenada en el origen (cero) y pendiente ( $K_{CO} C_{A0}$ ). A partir del valor de la pendiente de esta recta y de la concentración inicial de reactivo ( $C_{A0}$ ), se obtiene la constante específica de la reacción de envenenamiento ( $K_{CO}$ ).

Asimismo, este método permite calcular la constante específica de velocidad de la reacción principal ( $k$ ). Para ello basta sustituir en la ecuación 47 los valores de  $Z$ ,  $K_{CO}$  y  $W/Q$ .

Como se puede deducir de lo expuesto anteriormente, la utilización de este método para estudiar las reacciones en las que se envenena el catalizador exige realizar los ensayos en un reactor diferencial y medir la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador y la concentración del gas a la salida del reactor en función del

tiempo, por lo cual el método más adecuado es el empleo de la termobalanza.

Esta teoría puede aplicarse a reactores integrales utilizando los balances de materia correspondientes. - El procedimiento a seguir es semejante al dado para reactores diferenciales, si bien las ecuaciones finales son mucho más complejas.

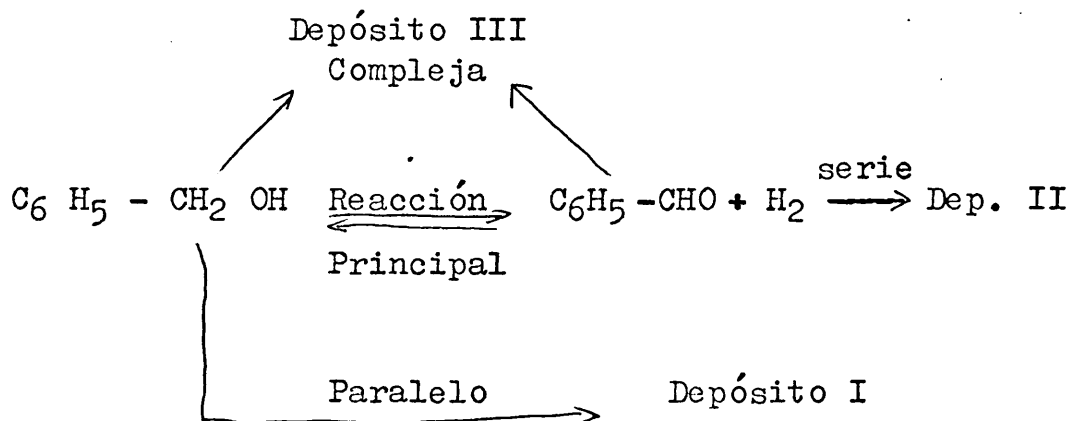
#### 1.5.2.- Tipo de la reacción de envenenamiento.

Cuando la desactivación del catalizador se debe a una reacción parásita de la principal con formación de un depósito sólido sobre el catalizador, el conocimiento de la estructura de este depósito permite predecir en muchos casos los reactivos que dan lugar a tal deposición y por tanto el tipo de reacción que ha tenido lugar.

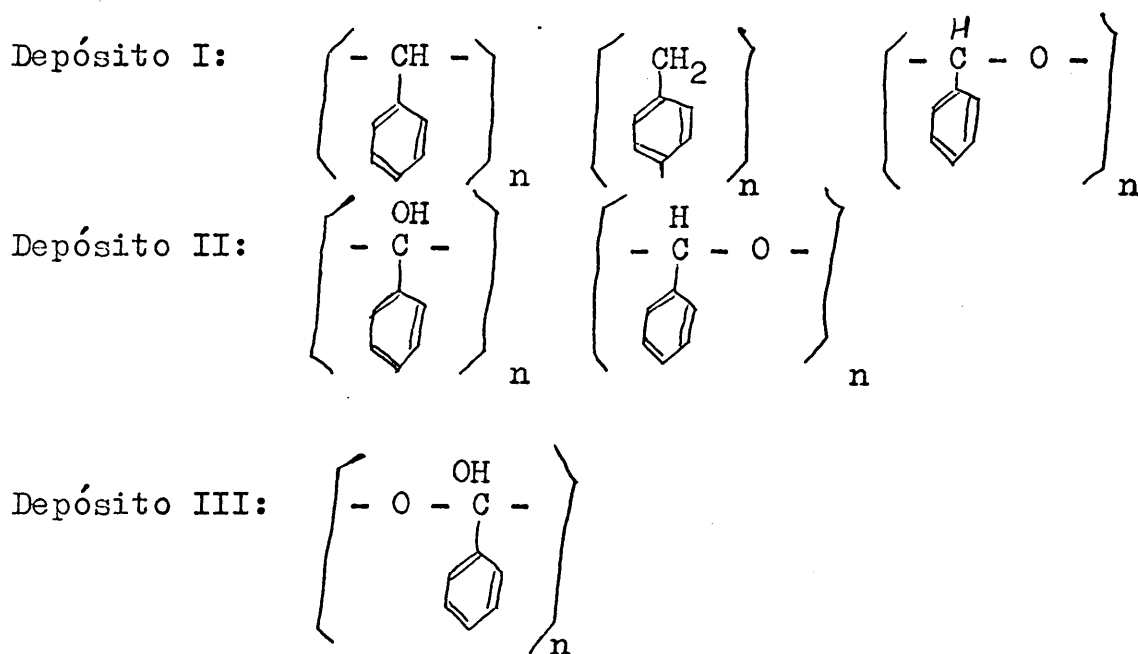
El primer paso para la caracterización del depósito es su separación del catalizador, lo cual se puede conseguir por disolución del depósito ó del catalizador. - Una vez separado el depósito orgánico del catalizador, se deben aplicar los métodos de análisis necesarios (análisis elemental, espectroscopía, cromatografía, etc) para obtener la máxima información posible acerca de la estructura de dicho depósito.

El siguiente cuadro resumen las distintas posibi

lidades de envenenamiento en la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico:



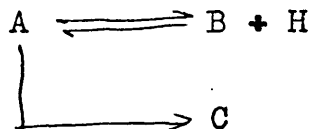
Posibles estructuras de los depósitos:



1.5.3.- Ecuación cinética de la reacción de envenenamiento.

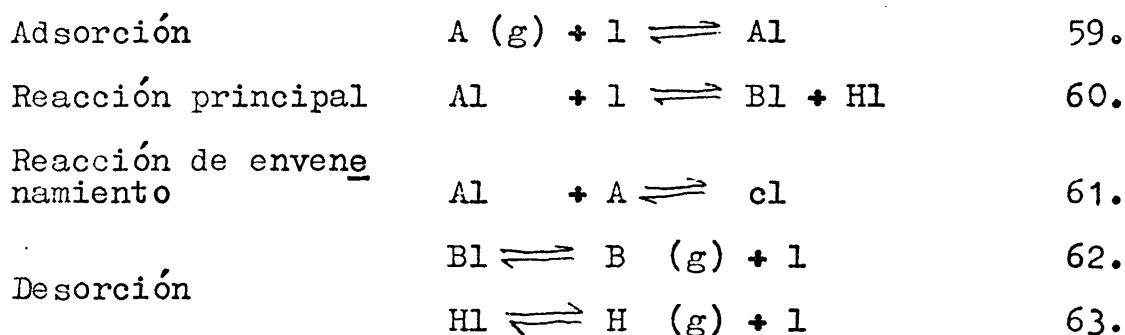
Considérese el caso particular en que la desactivación del catalizador tiene lugar por medio de una reac-

ción en paralelo, de acuerdo con el siguiente esquema:



El procedimiento a seguir va a consistir en de sarrollar las ecuaciones de velocidad para las distintas etapas de un mecanismo supuesto. A partir de la ecuación de velocidad de la reacción de envenenamiento se va a - obtener una relación entre la actividad del catalizador y el tiempo, relación que se deberá cumplir si el meca- nismo supuesto es el correcto, y de la cual se obtendrá la constante específica de la reacción de envenenamiento sin necesidad de determinar la cantidad de coque en fun- ción del tiempo.

Se vá a mostrar el procedimiento a seguir para un mecanismo del siguiente tipo:



Considerando que las etapas de adsorción y desor- ción están en equilibrio, las respectivas constantes de -

equilibrio vendrán dadas por:

$$K_A = \frac{C_{A1}}{P_A C_1} \quad 64.$$

$$K_B = \frac{C_{B1}}{P_B C_1} \quad 65.$$

$$K_H = \frac{C_{H1}}{P_H C_1} \quad 66.$$

La concentración de centros activos totales L será:

$$L = C_{A1} + C_{c1} + C_{B1} + C_{H1} + C_1 \quad 67.$$

De acuerdo con las hipótesis de Langmuir-Hisemwold, la velocidad de la reacción de envenenamiento será:

$$r_c = \frac{d C_{c1}}{dt} = k_{c1} P_A C_{A1} \quad 68.$$

Sustituyendo  $C_{A1}$  por su valor deducido de la ecuación 64 se obtiene:

$$r_c = k_{c1} K_A P_A^2 C_1 \quad 69.$$

Sustituyendo los valores de  $C_{A1}$ ,  $C_{B1}$  y  $C_{H1}$  deducidos de las ecuaciones 64, 65 y 66, en la ecuación 67 se obtiene:

$$L = K_A P_A C_1 + C_{c1} + K_B P_B C_1 + K_H P_H C_1 + C_1 \quad 70.$$

Al despejar en la ecuación 70,  $C_1$

$$L - C_{cl} = (K_A P_A + K_B P_B + K_H P_H + 1)C_1 \quad 71.$$

y sustituir este valor en la ecuación 69, se obtiene que la velocidad de envenenamiento viene dada por:

$$\frac{d C_{cl}}{dt} = k_{cl} \frac{P_A^2 K_A (L - C_{cl})}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_H P_H} \quad 72.$$

Reagrupando variables:

$$\frac{d C_{cl}}{L - C_{cl}} = k_{cl} K_A \frac{P_A^2}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_H P_H} dt \quad 73.$$

Al integrar la ecuación 73 entre los límites:

$$t = 0 \quad C_{cl} = 0$$

$$t = t \quad C_{cl} = C_{cl}$$

se obtiene:

$$\frac{L - C_{cl}}{L} = \text{Exp} \left[ - \int_0^t \frac{k_{cl} K_A P_A^2}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_H P_H} dt \right] \quad 74.$$

Llamando factor de vacancia ( $f$ ) al cociente entre los centros activos no envenenados ( $L - C_{cl}$ ), y los centros activos totales ( $L$ ), la ecuación de velocidad de la reacción

principal, (ecuación 60), según el mecanismo indicado anteriormente, que se cumplirá a cualquier tiempo, suponiendo que controla la reacción química en dos centros activos, será la siguiente:

$$(-r_A) = k \frac{K_A(P_A - P_B P_H/K) L f}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_H P_H)^2} \quad 75.$$

Cuando el catalizador no esté envenenado, es decir: cuando se comienza la reacción, la concentración de veneno  $(C_{cl})$  es cero, el factor de vacancia será la unidad y la velocidad de reacción, será:

$$(-r_A)_0 = k \frac{K_A(P_A - P_B P_H/K) L}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_H P_H)^2} \quad 76.$$

Dividiendo  $(-r_A)$  entre  $(-r_A)_0$  se obtendrá:

$$(-r_A)/(-r_A)_0 = f = \text{Exp} \left[ - \int_0^t \frac{k_{cl} K_A P_A^2}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_H P_H} dt \right] \quad 77.$$

Expresión que relaciona el descenso de actividad con el tiempo.

Aplicación práctica para determinar  $k_{cl}$  y  $K_A$ .

Si los experimentos se realizan con un reactor diferencial, se tendrá:

$$P_B = P_H = 0 \quad Y \quad P_A = \text{cte con el tiempo}$$

con lo cual, la expresión (77) se transforma en:

$$(-r_A)/(-r_A)_0 = f = \text{Exp} \left[ \frac{-k_{c1} K_A P_A^2}{1 + K_A P_A} \int_0^t dt \right] = 78.$$

tomando logaritmos

$$\ln \frac{(-r_A)}{(-r_A)_0} = \frac{-k_{c1} K_A P_A^2}{1 + K_A P_A} \cdot t \quad 79.$$

En cada experimento cinético se conoce  $(-r_A)_0$  y  $(-r_A)$ , a distintos tiempos, manteniéndose constante la presión parcial de A. Como  $k_{c1}$  y  $K_A$  tienen valores constantes a cada temperatura, la representación de  $\ln (-r_A)/(-r_A)_0$  frente al tiempo, dará una línea recta de pendiente:

$$- (k_{c1} \cdot K_A P_A^2) / (1 + K_A P_A)$$

Haciendo diversos experimentos variando la presión inicial de A, se obtendrá para cada presión parcial estudiada el valor de la pendiente, haciendo uso de la ecuación 79, y teniendo en cuenta que el significado de la pendiente es:

$$\text{Pend} = - \frac{k_{c1} K_A P_A^2}{1 + K_A P_A} \quad 80.$$

para que los valores de las constantes  $k_{c1}$  y  $K_A$  sean positivos, es necesario que la pendiente de la recta de la ecuación 78 sea negativa.

La ecuación 80 se puede poner en forma lineal, de la siguiente manera:

$$\frac{P_A^2}{- \text{Pend}} = \frac{1}{k_{c1} K_A} + \frac{P_A}{k_{c1}} \quad 81.$$

Representando, según la ecuación 81,  $[P_A^2 / - \text{Pend}]$  frente a la presión parcial de A ( $P_A$ ), se obtendrá una recta de pendiente  $1/k_{c1}$  y ordenada en el origen  $1/k_{c1} K_A$ , determinándose así los valores de  $k_{c1}$  y  $K_A$ .

Si el mecanismo de reacción propuesto no es el correcto, los resultados experimentales no se ajustarán a la ecuación 79, y por tanto no se obtendrá una línea recta.

## 2. APARATO PARA DESHIDROGENAR EL ALCOHOL BENCILICO

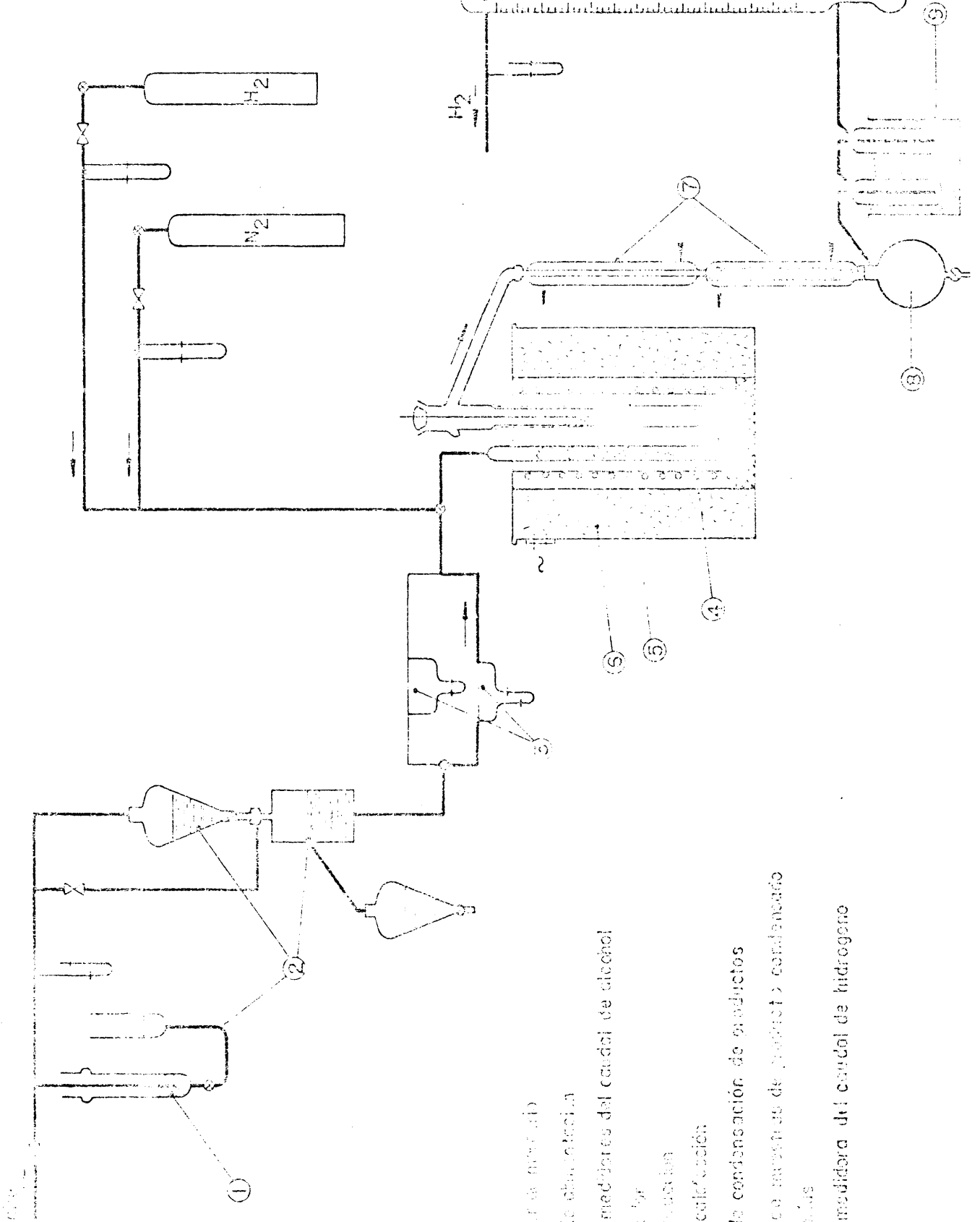
El esquema de la instalación montada y utilizada para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico se representa en la figura 2. En la instalación puede apreciarse cuatro partes fundamentales:

- Sistema de alimentación.
- Precalentador-reactor.
- Sistema de recogida de productos de reacción.
- Sistema de calefacción y control de temperatura.

### 2.1.- SISTEMA DE ALIMENTACION

El sistema utilizado para la alimentación del alcohol bencílico permite mantener constante el caudal durante cada experimento y proporcionar caudales de alcohol comprendidos entre 30 y 500 cm<sup>3</sup> alcohol (liq)/hora, sin necesidad de efectuar ninguna modificación.

La constancia del caudal en cada experimento se logra manteniendo fijas la presión y altura de líquido en el recipiente de alimentación, comunicado por medio de una llave de tres pasos con dos capilares en posición horizontal. La presión en dicho recipiente de alimentación se mantiene constante introduciendo aire comprimido a una pre-sión fija gracias a un borboteador de mercurio. El reci -



- 1 - Botella de agua mineral
- 2 - Sistema de obtención de alcohol
- 3 - Caudales medidores del caudal de alcohol
- 4 - Proveedor de  $Hy$
- 5 - Zona de reacción
- 6 - Horno de calcificación
- 7 - Sistema de condensación de productos
- 8 - Horno de calcificación de productos de alcohol y condensado
- 9 - Tratamiento de agua
- 10 - Columna medidora del caudal de hidrogeno

piente A lleva instalado un rebosadero que mantiene constante la altura del líquido, ya que desde el recipiente B, se introduce un caudal superior al necesario para el experimento, rebosando el resto por la tubuladura lateral.

La variación del caudal de un experimento a otro se logra manteniendo diferentes presiones (variando la altura del borboteador de mercurio) en el recipiente de alimentación ó utilizando uno ú otro capilar ó la combinación de ambos.

Se mide la pérdida de carga del líquido al atravesar el capilar mediante un manómetro diferencial unido a la entrada y salida del capilar.

Los capilares fueron previamente calibrados a temperatura ambiente, pero, al no encontrarse los capilares - termostatizados, la variación de la temperatura ambiente - daba lugar a que el caudal teórico, deducido de la recta de calibrado a temperatura ambiente, fuera distinto del caudal real. Para evitar este error en las medidas de los caudales de alimentación se colocaron los capilares alejados - del horno y se dispuso una llave de dos posiciones en la - conducción de entrada al precalentador, que permitía des - viar la corriente de fluido en el período previo a la realización de un experimento y efectuar la medida del caudal real.

El nitrógeno de pureza 99 % era introducido en la entrada del precalentador a través de una conducción de polivinilo, en la que se insertaron una válvula de aguja y un diafragma medidor calibrado por desplazamiento de burbuja.

La instalación del hidrógeno, de pureza 99,9 %, era semejante a la del nitrógeno y se encontraba colocada en paralelo.

## 2.2.- PRECALENTADOR-REACTOR.

El precalentador y el reactor son de vidrio Pyrex (inactivo para esta reacción) y van colocados en un sólo horno con dos resistencias independientes.

El sistema de alimentación va unido al precalentador mediante una boca esmerilada.

En el precalentador, lleno de anillos Rasching de vidrio, se evapora el alcohol y los gases alcanzan la temperatura necesaria para su entrada al reactor. Este, en los primeros experimentos iba introducido en un cilindro soldado al precalentador, lográndose el cierre mediante bocas esmeriladas. Posteriormente, se modificó este diseño, de forma que el precalentador y el reactor formaban una sola pieza, con lo que se favorecía la transmisión de calor

(figura 3). Todos los ensayos cinéticos se realizaron con este último tipo de reactor.

La zona de reacción era un tubo que llevaba soldada en la parte inferior una placa de vidrio para soportar el catalizador y distribuir homogéneamente el gas; en la parte superior tenía una boca esmerilada por donde se introducían unas sondas termométricas, al mismo tiempo que permitía la carga y descarga del catalizador.

El lecho catalítico se rodeó con una carcasa de cobre para conseguir una distribución uniforme de temperaturas. La salida de los gases tenía lugar por medio de una tubuladura lateral del reactor, unida mediante una rótula con el sistema de condensación.

Se utilizaron reactores de tres tamaños diferentes: (23, 21 y 17 mm de diámetro interno). Los reactores de 23 y 21 mm de diámetro fueron utilizados en los experimentos con lecho fijo integral.

Para operar con un lecho diferencial se utilizó un reactor de 17 mm de diámetro, ya que con este tamaño se conseguían pequeños módulos de dispersión sin necesidad de una dilución excesiva del catalizador (Apartado 1.4.1).

La zona superior del reactor, situada fuera del

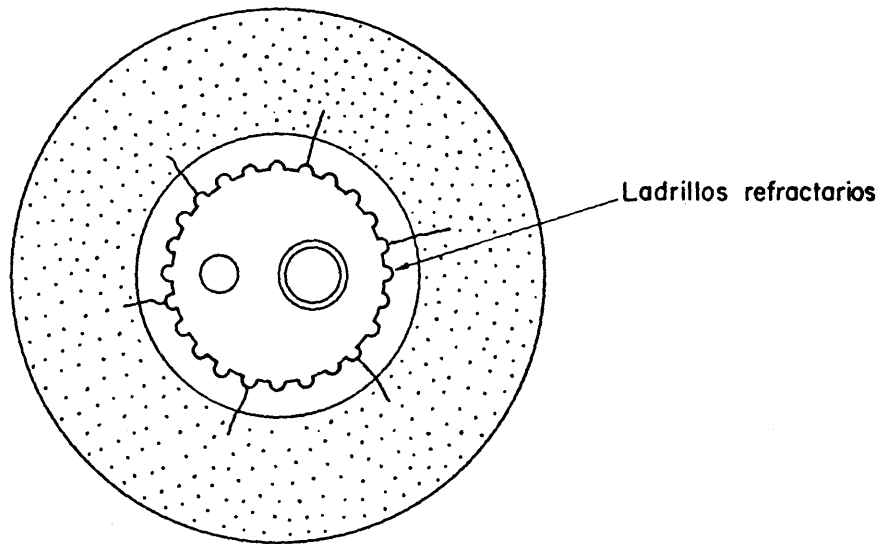
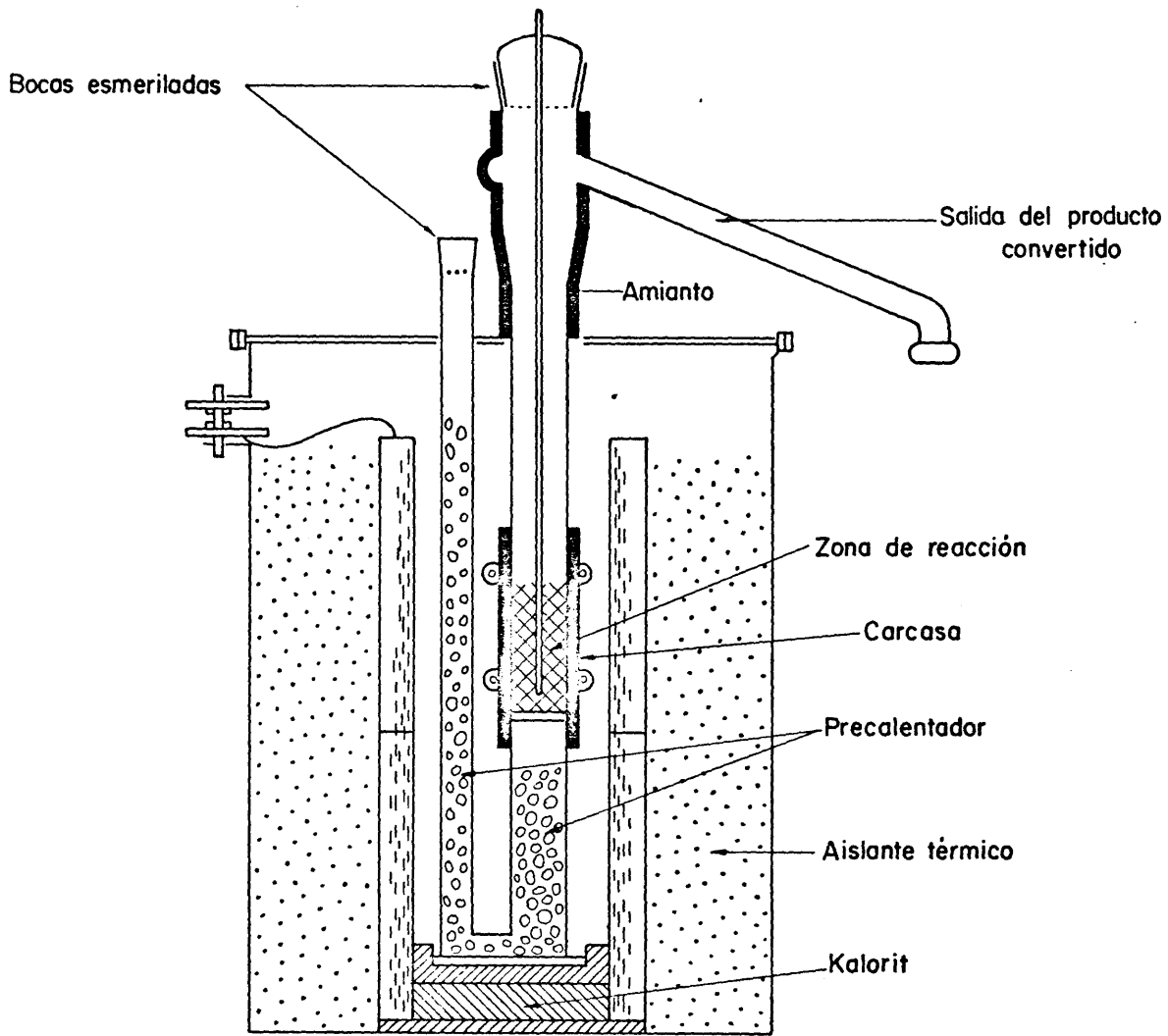


FIGURA 3.- Esquema del horno, precalentador y reactor

horno de calefacción, estaba aislada térmicamente mediante con una cinta de amianto y llevaba un ensanchamiento - en forma de bolsa a la altura del orificio de salida de - los gases para evitar que los productos condensados cayeran sobre el catalizador. Con este mismo fin y para mayor seguridad se colocaban anillos Rasching encima del catalizador.

### 2.3.- SISTEMA DE RECOGIDA DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.

Los gases que salen del reactor atraviesan un - refrigerante de serpentín de 50 cm de largo, y posteriormente un refrigerante recto de 40 cm de longitud. Los productos de reacción condensados caen en un recipiente con dos tubuladuras, una en la parte inferior y otra en la superior (fig. 2).

La tubuladura inferior está comunicada por medio de una llave con el exterior y permite extraer muestras - del líquido.

Los productos no condensados abandonan el reci - piente de recogida por la parte superior del mismo y son - conducidos a dos frampas frías (frascos lavadores rellenos de viruta de cobre sumergidos en baño de hielo) para lo - grar que sólo quede hidrógeno en la corriente gaseosa. En algunos experimentos se intercaló un borboteador de agua -

de barita para detectar la presencia de CO<sub>2</sub>, con resultado negativo.

Una conducción suficientemente larga permite a los gases alcanzar la temperatura ambiente para ser introducidos en una columna graduada de 2 cm de diámetro interno equipada con un termómetro de mercurio (0 - 50 °C) y un tubo en U para medir presiones.

Este sistema permitía conocer el caudal de hidrógeno desprendido por desplazamiento de una pompa de jabón, así como la presión y la temperatura a que se efectuaba la medida.

#### 2.4.- SISTEMA DE CALEFACCION Y CONTROL DE TEMPERATURA.

Aunque la utilización de dos hornos independientes, uno para el precalentador y otro para el reactor, parece más ventajoso al permitir un control independiente de la temperatura, tiene el inconveniente de que ambos tubos (precalentador y reactor) deberían estar soldados para evitar juntas y cierres en una zona de elevada temperatura, lo que representaría grandes dificultades para la carga y descarga del catalizador.

Por ello, el sistema utilizado es de un sólo horno para calentar el precalentador y el reactor. Este horno

lleva tres anillos cerámicos en cuyos canales hay dos resistencias independientes, una próxima al reactor y la otra al precalentador. De esta forma pueden calentarse independientemente el precalentador y el reactor.

La medida de temperatura se realiza con un termómetro de resistencia de platino introducido mediante una sonda de vidrio en el centro del lecho catalítico. Este termómetro va unido a un pirómetro que permite apreciar variaciones de temperatura inferiores a 1 °C. Asimismo, y sólo en algunos experimentos, se medía la temperatura mediante termopares de cromel-alumel en diversos puntos del lecho catalítico y en la cara externa del reactor para comprobar su isothermicidad.

El control de temperatura se consigue mediante dos potenciómetros de 0 á 220 voltios, conectados a cada una de las dos resistencias.

### 3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1.- METODOS DE ANALISIS.

Para realizar simultáneamente el estudio de la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico y el estudio del envenenamiento de los catalizadores fué necesario disponer, además de los métodos de análisis de benzaldehído, de técnicas que permitiesen conocer la estructura del depósito carbonoso formado en el catalizador, así como la variación de la cantidad de cobre en el catalizador. Como se verá en un apartado posterior ambos factores son la causa del envenenamiento del catalizador. A continuación se describen los distintos métodos de análisis utilizados en este trabajo.

##### 3.1.1.- Análisis de los productos de la reacción de deshidrogenación.

La reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico dá lugar a benzaldehído e hidrógeno; por consiguiente ambos serán los productos que es preciso analizar ó medir para determinar la velocidad de dicha reacción.

Dada la gran facilidad con que se envenena el catalizador en esta reacción es necesario un método de análisis que permita determinar la conversión del alcohol bencílico

lico en función del tiempo, instantáneamente y de manera -  
continua. Por otra parte, la aplicación del método de velo -  
cidades iniciales exige el empleo de un procedimiento de -  
análisis de gran precisión. Por ello, fué necesario poner  
a punto los métodos de análisis que se describen a conti -  
nuación.

### 3.1.1.1.- Precipitación del benzaldehído con 2-4 DNFH.

La 2-4 dinitrofenilhidracina (2-4 DNFH) reaccio -  
na con los compuestos que tienen en su molécula, el grupo  
carbonilo, perdiendo una molécula de agua y formando la -  
2-4 dinitrofenilhidrazona (2-4 DNFHA).

Donnally (84) analizó la influencia de la con -  
centración, temperatura y tiempo en la precipitación del  
benzaldehído con la 2-4 DNFH y dió un método para conse -  
guir una precipitación cuantitativa.

Siguiendo las directrices dadas por Donnally se  
ha utilizado el siguiente método de análisis:

Un  $\text{cm}^3$  de la mezcla de reacción (aldehído y al -  
cohol bencílico) se diluye con agua destilada a un litro,  
agitando hasta que se disuelva la fase orgánica. Se colo -  
can 10  $\text{cm}^3$  de la disolución anterior sobre un erlenmeyer  
de 200  $\text{cm}^3$  sumergido en un baño de hielo. De una disolu -  
ción saturada de 2-4 DNFH á 0 °C, se toman 25  $\text{cm}^3$  y se -

añaden sobre la disolución colocada en el erlenmeyer. A esta mezcla de reacción, sumergida en hielo, se la deja reaccionar durante una hora. El precipitado formado se filtra, bién con papel de filtro previamente tarado ó en filtro Gooch, y se lava dos veces con ácido clorhídrico 2 N y otras dos veces con agua. El precipitado obtenido se seca durante varias horas a 80 °C, ó bién, a temperatura ambiente sobre sulfúrico durante varias horas.

Para preparar la disolución saturada de 2-4 DNFH se calienta a ebullición 2 gramos de dicho compuesto sólido en 300 cm<sup>3</sup> de ClH 2N, hasta obtener una disolución sin precipitado. Se deja enfriar lentamente durante un período superior a 12 horas, con el fin de que precipite perfectamente la 2-4 DNFH sobrante.

Se ha observado que no conviene enfriar rápidamente en hielo, puesto que primero aparece un precipitado de rápida formación, de aspecto esponjoso y color amarillo vivo, y otro segundo precipitado al cabo del tiempo de color rojizo y aspecto granuloso. Este segundo precipitado puede dar lugar a errores por exceso.

Siguiendo el método anteriormente descrito con muestras patrón de benzaldehido, se han obtenido los valores que se indican en las tablas 9 y 10. De los resultados de ambas tablas se deduce que este método permite determinar la cantidad de aldehido presente en la mezcla de reac-

TABLA 9.- ANALISIS DE BENZALDEHIDO CON 2-4 DNFH

Tiempo de reacción: 1 hora

Filtración con papel de filtro

Ensayo N°	cm <sup>3</sup> de aldehido en la mezcla patrón	Peso de 2-4 DNFHA (gr)	cm <sup>3</sup> de aldehido analizado	Error %
1	0,4	0,0110	0,39	2,5
2	0,2	0,0054	0,19	5
3	0,5	0,0149	0,53	6
4	0,6	0,0158	0,56	6,7
5	0,8	0,0215	0,76	5
6	0,7	0,0197	0,70	-
7	0,3	0,0082	0,29	3,3

TABLA 10.- ANALISIS DE BENZALDEHIDO CON 2-4 DNFH

Tiempo de reacción: 1 hora

Filtración con Filtro  
Gooch

Ensayo nº	cm <sup>3</sup> de aldehido en la mezcla patrón	Peso de 2-4 DNFHA (gr)	cm <sup>3</sup> de aldehido analizado	Error %
1	0,2	0,0056	0,20	-
2	0,4	0,0117	0,38	5
3	0,6	0,0172	0,61	1,7
4	0,7	0,0192	0,68	2,8
5	0,5	0,0147	0,52	4
6	0,8	0,0216	0,77	3,7

ción con un error siempre inferior al 7 %. Asimismo, se observa que la precisión del método no depende del uso de papel de filtro ó filtros Gooch en el proceso del filtrado. La utilización de filtros Gooch no precisa la separación del precipitado, por lo que se ha elegido este método de filtrado en lugar de utilizar papel.

Conviene también anotar que este método no es aconsejable (85) cuando el porcentaje de aldehído en la muestra a analizar es inferior al 15 %.

### 3.1.1.2.- Determinación del benzaldehído por espectroscopía ultravioleta.

El benzaldehído contenido en alcohol bencílico puede analizarse cuantitativamente (85) midiendo la absorbancia de la mezcla a 283 mm, ya que en esas condiciones la absor**ba**ncia del alcohol bencílico es despreciable frente a la del benzaldehído.

El aparato utilizado fué un espectrofotómetro Beckman Modelo DU con células de cuarzo de 4 cm de longitud.

Se ensayaron diversos intervalos de concentraciones hasta conseguir una concentración de la mezcla alcohol y aldehído, para la cual se cumpliera la ley de Beer.

Como diluyente de la muestra, compuesta por aldehído y alcohol, se utilizó una mezcla equivolúmetrica - de metanol (Merck) y agua destilada, obteniéndose resultados positivos para concentraciones de  $0,2 \cdot 10^{-4}$  á  $5 \cdot 10^{-4}$  -  $\text{cm}^3$  aldehído/ $\text{cm}^3$  de diluyente.

Con ésto, el método seguido para calibrar el espectrofotómetro fué el siguiente:

- Se preparan varias muestras compuestas de alcohol bencílico y benzaldehído, con cantidades de éste - desde el 2 al 80 % en volúmen.

- De la muestra anterior se toma un  $\text{cm}^3$  y se - añade sobre  $20 \text{ cm}^3$  de diluyente, agitando hasta homogeneización. Una vez conseguida una disolución homogénea, se toma un  $\text{cm}^3$  y se añade a un recipiente que contiene  $20 \text{ cm}^3$  de diluyente.

- De esta última disolución se toman:

1,5  $\text{cm}^3$  (si la cantidad de aldehído en la - muestra está comprendida entre 2 y 15 %)

1  $\text{cm}^3$  (si la cantidad de aldehído está com - prendida entre 15 y 40 %)

0,5  $\text{cm}^3$  (si la cantidad de aldehído está com prendida entre 40 y 80 %).

añadiéndose sobre  $20 \text{ cm}^3$  de diluyente, con lo cual se dis pone de la mezcla con concentraciones adecuadas para efecec

tuar las medidas de absorbancia en el espectrofotómetro.

En la figura 4 se representa la absorbancia de la mezcla, preparada como se ha indicado anteriormente, en función de la concentración de aldehído en la muestra original. Se representa únicamente el intervalo de concentraciones de 2 a 15 % de aldehído, ya que este método de análisis sólo se utilizaba en los experimentos con reactor diferencial, en los que la conversión era pequeña. Para los experimentos con conversiones elevadas y por tanto mayor cantidad de benzaldehído en las muestras, se utilizaba el método de la 2-4 DNFH.

Este método tiene un error comprendido entre el 3 y 5 %, es de manejo sencillo, rápido de operación y la preparación de las mezclas por sucesivas diluciones evita un excesivo gasto de metanol.

### 3.1.1.3.- Determinación del caudal de hidrógeno.

La medida del caudal de hidrógeno desprendido en la reacción permite conocer la conversión del alcohol bencílico de forma instantánea. Cuando no existen reacciones secundarias, ó bién, se dan en una pequeña proporción respecto a la principal, la conversión viene dada por el cociente entre el número de moles de hidrógeno formado y el número de moles de alcohol bencílico alimentados. Con

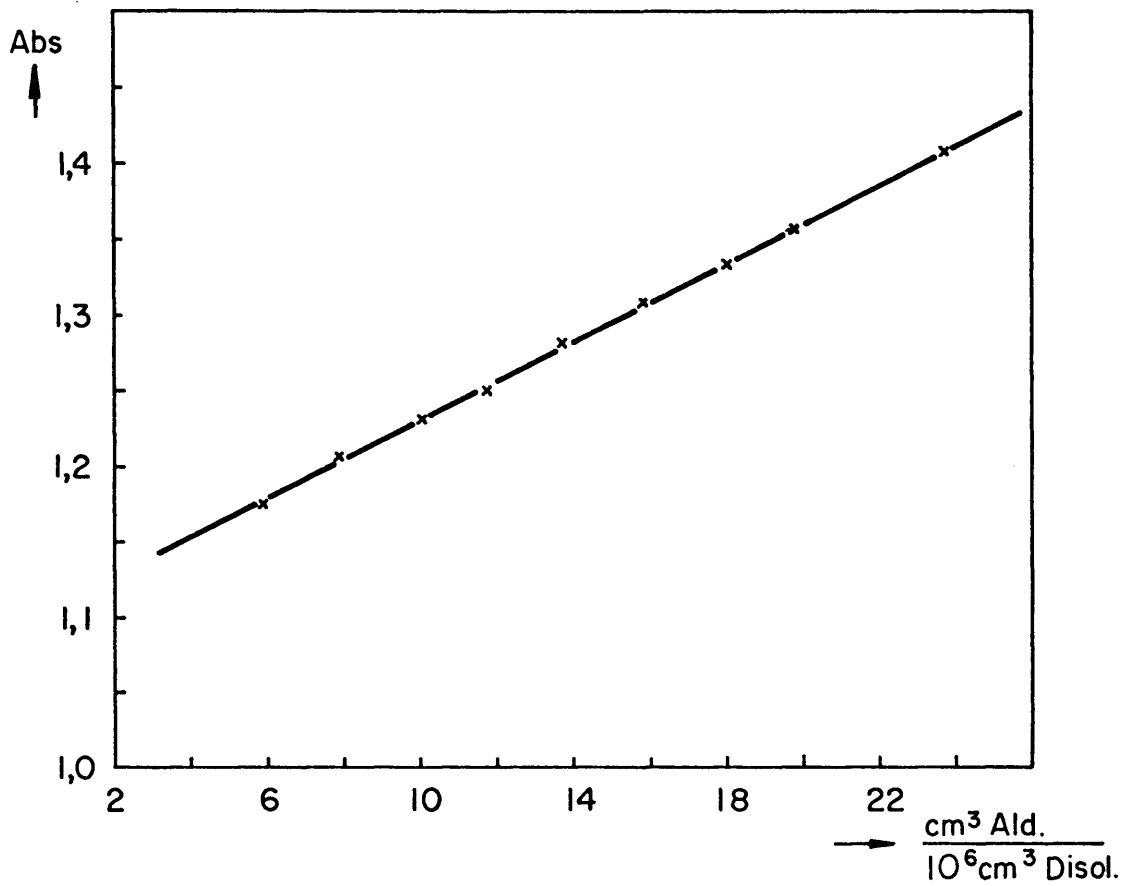


FIGURA 4.- Absorbancia de las mezclas vs. concentración de benzaldehido.

ello, se obtiene que midiendo el caudal de H<sub>2</sub>, la conversión viene dada por la expresión

$$X = \frac{h. S. PM 273 P'}{t_h \rho'_A Q' .T.760. 22'4} \quad 82$$

Mediante un cronómetro se conoce el tiempo ( $t_h$ ) que tarda el hidrógeno en desplazar una pompa de jabón a través de una columna graduada una determinada longitud - ( $h$ ). La presión y temperatura a que se efectúa la medida se determina mediante un barómetro, un manómetro y un termómetro, colocados éstos al final de la columna graduada.

El error del método se debe a tres causas fundamentales:

- Error de paralaje cometido al seguir visualmente la pompa de jabón, tanto mayor, cuanto menos uniforme sea el desprendimiento del hidrógeno. Este error puede atenuarse midiendo alturas grandes de la columna.

- Error en la medida del caudal de alcohol bencílico alimentado (3 % como máximo).

- Error debido al desprendimiento de gases distintos al H<sub>2</sub> que atraviesen sin licuar el sistema de alimentación.

### 3.1.2.- Análisis de los productos de la reacción de deshidratación.

Como se mostrará en un apartado posterior, simultáneamente a la reacción de deshidrogenación, tiene lugar en pequeña proporción la reacción de deshidratación. El producto resultante de esta reacción parásita resultó ser un polímero, por lo que su caracterización requiere el conocimiento de su estructura química, de su peso molecular y de su configuración en el espacio. Dado el gran interés que para posteriores estudios puede tener dicho polímero, se utilizaron los siguientes métodos de análisis para determinar la estructura química del polímero:

#### Espectroscopia infrarroja.-

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 121. Debido a la extrema dificultad de disolver las muestras, se empleó la técnica de pastillado con bromuro potásico.

A partir de la información obtenida por este procedimiento se puede deducir en el residuo sólido objeto de análisis la presencia ó ausencia de oxígeno, dobles enlaces, grupos aromáticos y, caso de existir, si son mono- ó disustituidos, grupos alifáticos, etc.

## Espectroscopia RMN.-

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer. Como disolventes se utilizaron dimetilsufoxiado y tetracloruro de carbono.

Mediante esta técnica se conoce el tipo de hidrógenosexistentes en la macromolécula y la relación entre los distintos tipos de hidrógenos.

## Espectroscopia Ultravioleta.-

Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro Beckman Modelo DU. Con los resultados obtenidos se puede conocer la presencia ó ausencia de dobles enlaces y el tipo de los mismos.

Las propiedades del polimero que se consideran más interesantes fueron el punto de fusión y el peso molecular. Las técnicas utilizadas para su determinación fueron las siguientes:

### Punto de fusión:

La determinación del punto de fusión se realizó en un bloque Gallenkamp y en una termobalanza Mettler, en atmósfera de nitrógeno.

Peso molecular.-

Mediante osmometría de presión de vapor

### 3.1.3.- Análisis de otros productos posibles.-

Con los datos obtenidos del estudio preliminar de la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico, se consideró que, aparte de los residuos sólidos indicados en el apartado 3.1.2, podrían producirse en condiciones extremas, los siguientes productos secundarios: 1-2 difeniletanol, ácido benzoico, alcohol p-fenilbencílico y agua. Asimismo, también se consideró que, debido al craqueo térmico, podrían producirse los siguientes compuestos: benceno, metano, metanol, dióxido de carbono y aldehído metílico.

Los espectros infrarrojos de las muestras de reacción no presentaron las bandas correspondientes a los derivados disustituídos, ni ninguna otra banda adicional, por lo que tanto el 1-2 difenil-etanol como el alcohol p-fenilbencílico no se forman en cantidades observables.

Al atravesar los gases el borboteador de agua de barita no se forma ningún precipitado, lo que indica la ausencia de dióxido de carbono entre los productos de reacción. Asimismo, no fué detectado por destilación de la mezcla reaccionante ninguno de los productos con punto de ebullición.

llición inferior a 100 °C. El único subproducto detectado fué el agua procedente unas veces de la deshidratación - intermolecular ó de la reducción del catalizador. Las pequeñas cantidades formadas no aconsejaron su análisis.

#### 3.1.4.- Análisis del cobre en los catalizadores.-

Ante la posibilidad de que los catalizadores experimentasen pérdidas de cobre, tanto en el proceso de su preparación como en el transcurso de la reacción, fué necesario disponer de un método de análisis cuantitativo de cobre.

Los métodos basados en valoraciones volumétricas de oxidación-reducción por yodometrías, valoraciones con oxalato, etc., se desecharon por su laboriosidad y por el gran número de factores que pueden alterar su exactitud.

El análisis espectroscópico de soluciones amonia cales además de ser un método rápido y sencillo, había proporcionado anteriormente (86) resultados satisfactorios.

El cobre bivalente forma con el amoníaco el complejo tetramincúprico que absorbe radiación a una longitud de onda de 580 m $\mu$  (87). Para comprobar si a esta longitud de onda se cumple la ley de Beer, se prepararon disoluciones patrón de 0,0 a 0,6 gramos de cobre por litro de disolución, a partir de  $(NO_3)_2Cu \cdot 3H_2O$  y de amoníaco. Como re-

ferencia se utilizó una disolución de 5 cm<sup>3</sup> de NH<sub>4</sub>OH concentrado en 100 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O destilada. En la figura 5 se representa la absorbancia obtenida en un espectrofotómetro Beckman, modelo DU en función de la concentración de cobre de las distintas disoluciones patrón, observándose que se cumple la ley de Beer en todo el intervalo de concentraciones.

Para disolver el cobre metálico u óxido de cobre presentes en los catalizadores se ha utilizado el ácido nítrico por la mayor facilidad con que se realiza el ataque.

Para separar el cobre del soporte se calienta el catalizador con ácido nítrico concentrado a ebullición durante un minuto, con lo que se disuelve todo el cobre, ya que el soporte recupera su color original. Por filtración se obtiene una disolución ácida que contiene el cobre en forma de nitrato.

Para formar el complejo tetramincúprico se neutraliza la disolución ácida que contiene el cobre. La neutralización por adición directa de hidróxido amónico e hidróxido sódico no dió los resultados apetecidos. El hidróxido amónico producía humos blancos, molestos para el operador. El hidróxido sódico daba lugar a la formación de hidróxido cúprico. El procedimiento adoptado fué la evaporación de la disolución, sin llegar a sequedad (si se evaporara hasta la eliminación total del disolvente, el residuo -

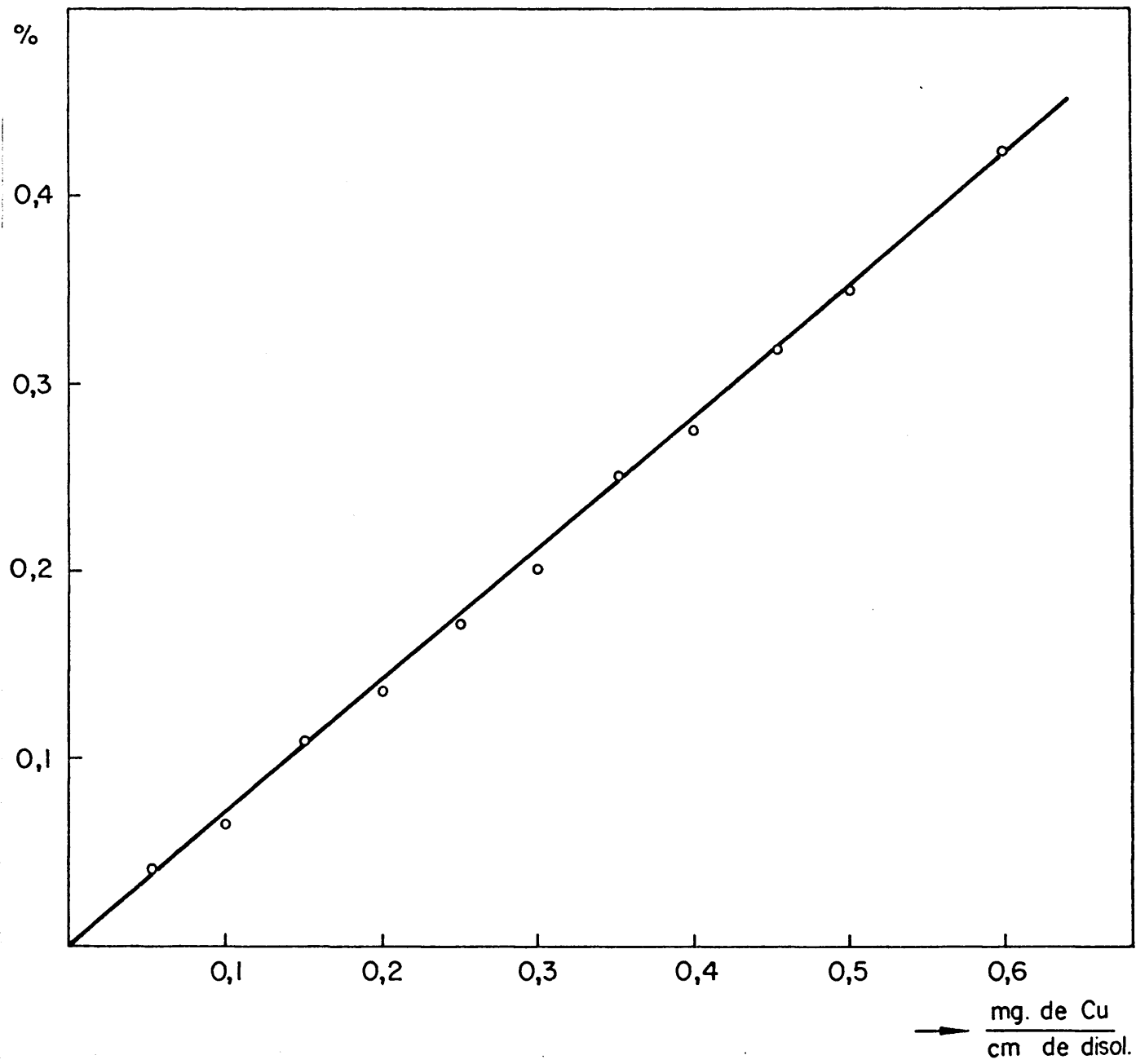


FIGURA 5 .- Absorbancia del cobre.

sólido formado no es soluble en agua en el caso de algunos catalizadores) y posterior adición de hidróxido amónico hasta un pH de 5,5.

Al determinar la cantidad de cobre en los catalizadores siguiendo este método, se observó que los soportados en amianto tenían un comportamiento diferente a los soportados en sílice y piedra pómez, ya que al adicionar hidróxido amónico para conseguir un pH de 5,5, se obtenía un precipitado blanco, posiblemente de sales básicas, con el que había que repetir el proceso, para no obtener errores por defecto.

Los catalizadores después de utilizados pueden ir acompañados de residuos orgánicos aromáticos que con el ácido nítrico se oxidan dando ácido benzoico, el cual da color amarillo a la disolución. Para evitar el error introducido por esta nueva coloración, que perturbaría el espectro, se calcinaron los catalizadores a 350 °C durante dos horas, comprobándose posteriormente que se obtenían soluciones incoloras.

A partir de los resultados anteriores se estableció el siguiente procedimiento de preparación de las muestras:

A un determinado peso de catalizador (el correspondiente para conseguir las concentraciones de cobre antes

indicadas) se añaden 10 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico concentrado, se calienta a ebullición durante un minuto, se separa el soporte por filtración y se evapora la disolución casi a sequedad. Se añaden 50 cm<sup>3</sup> de agua y se ajusta el pH a - 5,5 con hidróxido amónico concentrado por medio de un pH-metro, después se añaden 5 cm<sup>3</sup> de NH<sub>4</sub>OH concentrado y se diluye con agua hasta 100 cm<sup>3</sup> filtrando posteriormente pa ra eliminar impurezas.

Todos los filtrados deben hacerse sobre placa filtrante de porcelana para asegurar la nitidez de la disolución, ya que pueden formarse pequeñas cantidades de - hidróxido cúprico coloidal, que atravesaría otros sistemas de filtrado.

### 3.2.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

Se han preparado dos tipos de catalizadores: soportados y sin soportar:

a) Los catalizadores de cobre sin soportar fueron preparados a partir de (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cu . 3H<sub>2</sub>O utilizando - tres agentes precipitantes: NH<sub>4</sub>OH, NaOH y KOH.

Para efectuar la precipitación de Cu (OH)<sub>2</sub> se - dispuso de un matraz de tres bocas equipado con un agita - dor, un embudo de goteo y un termómetro de mercurio. En el

matraz termostataado se colocaba una disolución acuosa al 10 % de  $(\text{NO}_3)_2 \text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Cuando esta disolución tenía una temperatura de 80 °C se comenzaba la adición mediante el embudo de goteo, de la disolución acuosa al 10 % del agente precipitante. Una vez finalizada la adición se continuaba la agitación durante media hora.

El precipitado obtenido, una vez filtrado, se secó 4 horas a 105 °C y posteriormente se calcinó durante 4 horas a 400 °C.

Los catalizadores obtenidos con los tres agentes precipitantes citados, no tenían una resistencia mecánica suficiente, por lo que no era aconsejable su utilización.

b) Para la preparación de los catalizadores soportados se utilizaron tres tipos de soportes: piedra pómez, amianto y sílice.

El amianto (Panreac) y la sílice (Merck) utilizados no necesitaban ningún tratamiento previo a su utilización como soportes; sin embargo, la piedra pómez de partida estaba impurificada con cuarzo, por lo que fué necesario purificarla, mediante segregación en un lecho fluidizado continuo (88), debido a las diferentes densidades del cuarzo y la piedra pómez.

Para ello se montó el aparato de la figura 6. La separación se efectuaba cargando el lecho con partículas de un estrecho intervalo de tamaños y fluidizando a velocidades lineales ligeramente inferiores a la mínima de - completa fluidización (89). Alimentando al lecho con piedra pómez impurificada, se obtenía por el rebosadero superior piedra pómez pura, mientras que la parte inferior del lecho se iba enriqueciendo en impurezas. Cuando éstas alcanzaban la mitad del lecho se sangraban por el rebosadero inferior. Con el fin de limpiar los poros de las partículas de la piedra pómez purificada, se la trató a ebullición con un volúmen aproximadamente doble de ácido nítrico concentrado hasta que el volúmen de líquido se redujo a la mi tad. Se decantó el ácido nítrico, se lavó el soporte con agua a ebullición hasta la ausencia de nitratos y se secó a 200 °C durante 10 horas.

Después de estos tratamientos las partículas de piedra pómez suelen disgregarse disminuyendo de tamaño, - por lo que era necesario tamizar nuevamente para obtener el tamaño de partícula deseado.

La etapa siguiente en la preparación del catali zador es la adición del componente activo al soporte. Entre los dos métodos posibles (figura 1) se seleccionó el de impregnación, porque daba lugar a una deposición más - uniforme que el método de precipitación.

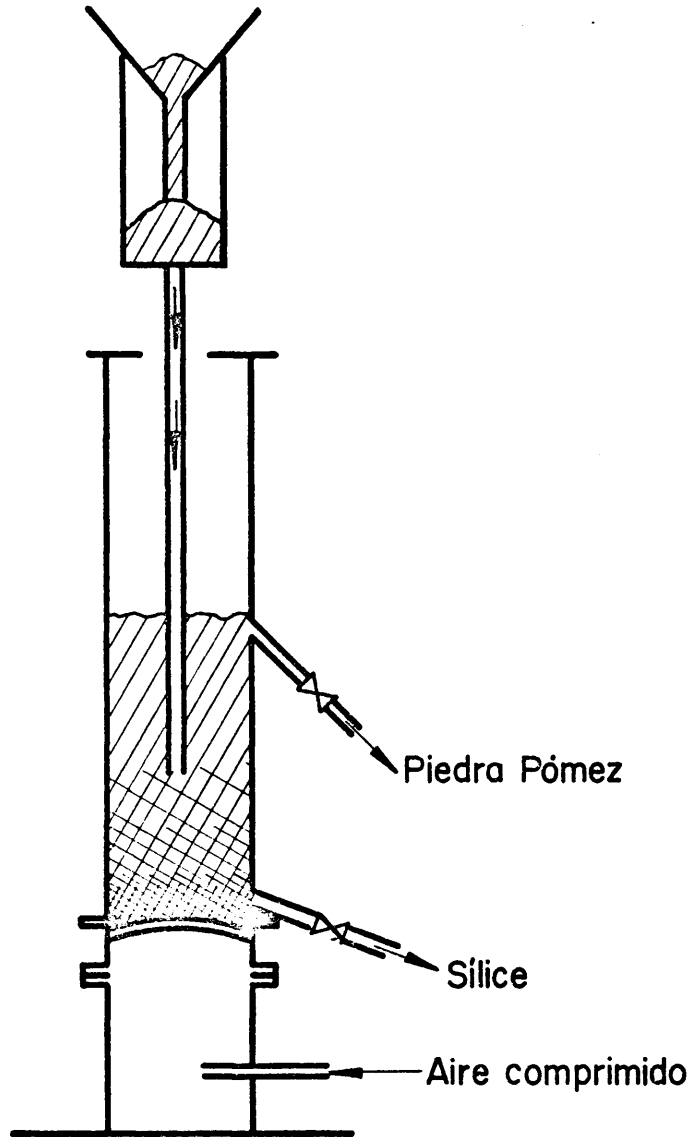


FIG.6 .-ESQUEMA DEL SISTEMA DE PURIFICACION DE LA PIEDRA POMEZ POR SEGREGACION EN LECHO FLUIDIZADO.

El método seguido para la preparación de los catalizadores utilizados en el estudio del soporte y porcentajes de cobre y cromo óptimos, fué el indicado en la figura 1, utilizando las siguientes condiciones:

Sal de cobre de partida	$(\text{NO}_3)_2 \text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Concentración de la disolución de dicha sal	5 % en peso
Temperatura de impregnación	30 °C
Presión de impregnación	6,8 mm de Hg
Número de impregnaciones	2
Temperatura de secado	110 °C
Tiempo de secado	3 hr.
Temperatura de calcinación	400 °C
Tiempo de calcinación	4 hr.
Reducción del catalizador*	Con alcohol

\* En algunos experimentos la reducción del óxido de cobre no fué completa.

Para conseguir que los catalizadores de amianto tuvieran un tamaño y forma definidos, una vez realizada la primera impregnación del soporte con la mitad de la disolución, se le moldeó manualmente para darle el tamaño y forma deseados; se le secó y calcinó para que el catalizador no perdiera su forma al realizar la segunda impregnación. Es decir, mientras que en los catalizadores soportados en sílice y piedra pómez, la segunda impregnación se realiza sobre el producto de la primera, en los catalizadores de -

amianto se realiza sobre el producto de la primera impregnación previamente calcinado. El moldeo manual necesario - para la preparación de catalizadores de amianto no permitía obtener este catalizador con un tamaño inferior a 800 micras.

Siguiendo este procedimiento se prepararon los catalizadores que se indican en la tabla 11.

T A B L A 11

Composición de los catalizadores utilizados en el estudio del soporte y porcentajes de cromo y cobre.

Amianto		Sílice	P. Pómez	
% Cu	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Cu	% Cu	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	--	5	5	
10	0;0,5;1;5;7	7,5	8	
		10	10	0; 0,5
15	--	15	15	
20	--	20	20	
25	--	25	25	

Una vez seleccionado el porcentaje de cobre y cromo y el soporte más adecuado, se estudió la influencia de la temperatura de calcinación y el método de reducción. La preparación de estos catalizadores fué similar a la uti

lizada para preparar los catalizadores de la tabla 11, modificándose únicamente la variable objeto de estudio. La preparación de los catalizadores de níquel y de plata (apartado 4) se realizó en las condiciones que dieron los mejores resultados en el catalizador de cobre.

### 3.3.- PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES.

Se determinó la superficie específica por el método B.E.T. y la densidad de partícula de los catalizadores cuyo contenido en cobre era del 20 %. Los resultados obtenidos para los tres tipos de soportes se enumeran en la tabla 12, donde se indica también el intervalo de tamaños con que fueron utilizados los catalizadores en los ensayos cinéticos.

T A B L A 12

Propiedades de los catalizadores con 20% de cobre

	Soporte		
	Amianto	Sílice	Piedra Pómez
Intervalo de tamaño (micras)	800-2000	200-500	200-500
Superficie específica (m <sup>2</sup> /gr)	10-12	280	4-6
Densidad de partícula con Hg (gr/cm <sup>3</sup> )	1,25	1,3	1,0

Asímismo, se midió la densidad real, con helio, del catalizador de amianto con 20 % de cobre ( $2,3 \text{ gr/cm}^3$ ), de donde se deduce, a partir de esta densidad y de la obtenida con mercurio (tabla 12), un radio medio de poros de  $670 \text{ \AA}$  y una porosidad interna del 46 %.

### 3.4.- DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO.

Una vez colocado el catalizador en el reactor se barre la instalación con nitrógeno, a fin de eliminar el oxígeno ó el hidrógeno (si el catalizador se ha reducido previamente). Manteniendo el paso de nitrógeno se calienta el reactor hasta la temperatura programada para el ensayo. Simultáneamente se calibra el capilar al caudal de alimentación deseado poniendo en comunicación el sistema de alimentación con la atmósfera y variando la altura de mercurio en el borboteador. Es preciso mantener constante durante todo el experimento la pérdida de carga del capilar.

Conseguidos la temperatura programada y el caudal deseado, se cierra la entrada de nitrógeno y se pone en comunicación el sistema de alimentación con el precalentador, anotándose el tiempo a partir de este momento. Para evitar que al evaporarse las primeras gotas de alcohol bencílico se produzca un descenso brusco de la temperatura en el precalentador, se aumenta durante unos instantes el voltaje de salida del potenciómetro correspondiente a la resistencia próxima al precalentador.

Durante el experimento se mantiene constante la temperatura y el caudal de alcohol bencílico mediante los potenciómetros y el borboteador de mercurio respectivamente. El caudal de hidrógeno desprendido se mide varias veces durante el experimento por desplazamiento de la pompa de jabón en la columna graduada. La toma de muestras líquidas se efectúa abriendo la llave del matraz de recogida. Es preciso tener en cuenta también que la medida del caudal de hidrógeno no puede efectuarse inmediatamente después de una toma de muestra del líquido condensado, ya que se obtendrían errores por defecto.

Una vez finalizado el experimento se cierra la llave de unión entre el sistema de alimentación y el precalentador, se desconectan las resistencias eléctricas y se introduce nitrógeno para que desplace los productos de reacción, comprobándose nuevamente el caudal de alcohol bencílico alimentado. Cuando la temperatura del reactor es próxima a la temperatura ambiente se corta el paso de nitrógeno y se extrae el catalizador y los posibles residuos sólidos formados.

A veces, la placa porosa del reactor aparecía manchada de residuos carbonosos debido probablemente al craqueo ó de polimeros de bajo punto de fusión, por lo que se hacía necesario su limpieza para utilizar el reactor en posteriores experimentos. Para este fin se utilizaron disolventes orgánicos (tolueno, benceno, éter, etc.), ó en caso necesario hidróxido sódico concentrado y caliente.

#### 4.- ELECCION DEL CATALIZADOR

En el apartado 1.2.1. se enumeraron los principales catalizadores utilizados en la deshidrogenación de alcoholes y específicamente en la deshidrogenación del alcohol bencílico. Ante la imposibilidad de seleccionar a priori, a partir de los datos bibliográficos, el catalizador más adecuado para esta reacción, se consideró necesario estudiar los diversos soportes, concentraciones de cobre y aditivos citados en bibliografía, con el fin de seleccionar el más adecuado para deshidrogenar el alcohol bencílico.

##### 4.1.- ENSAYOS PREVIOS.

Para comparar los catalizadores es necesario trabajar en condiciones en que no influyan las etapas físicas de difusión. Para conocer el efecto de estas etapas es necesario disponer de un catalizador activo, ya que, en los catalizadores de pequeña actividad pueden controlar las etapas químicas, mientras que en las mismas condiciones, en los de actividad elevada podrían controlar las etapas físicas. Por ello, en los ensayos preliminares se utilizó el catalizador de 10 % de cobre y 0,5 % de óxido crómico soportado en piedra pómez, por ser el catalizador que mejores resultados había proporcionado en la deshidrogenación de otros alcoholes (27).

Los ensayos previos permitieron conocer el tiempo espacial que se debía utilizar e indicaron un considerable envenenamiento del catalizador, particularmente a temperaturas superiores a 300 °C, por lo que se tomó esta temperatura como nivel máximo de operación para los posteriores experimentos.

Para regenerar el catalizador se pasaba sobre él una corriente de aire a 400 °C, durante dos horas, con lo que se recuperaba la mayor parte de su actividad inicial. Se comprobó asimismo que el catalizador resiste al menos 3 regeneraciones.

#### 4.1.1.- Efecto de la difusión externa.-

Por los métodos ordinarios (56) y con la correlación de Petrovic y Thodos (57), descritos en el apartado 1.4.2.1.1, se calcularon las condiciones de interfase del catalizador a 300 °C., 705 mmHg de presión, 2 cm/seg. de velocidad del gas y partículas con 1,6 mm de diámetro. En estas condiciones, el gradiente de presiones del alcohol bencílico entre el fluido y la superficie es de 3 mm Hg, valor muy pequeño respecto a la presión del alcohol en el seno del fluido, sobre todo cuando se emplea alcohol puro e índice de la baja influencia de la difusión externa.

Asimismo, se estudió esta variable experimental-

mente con el catalizador P-10-0,5 en un intervalo de velocidades entre 0,5 y 5 cm/seg. En todos estos experimentos se utilizó catalizador nuevo manteniéndose constantes las siguientes condiciones:

Tiempo espacial	6,73 gr. cat. hr/mol.
Temperatura	300 °C
Diámetro de partícula	-800 + 500 micras
Concentración del alcohol	100 %

En la figura 7 se representa la conversión a la salida del reactor en función del tiempo. Las conversiones fueron obtenidas midiendo el caudal de hidrógeno desprendido. En la figura 8 se representa la conversión en función de la velocidad lineal, a diversos tiempos desde que comenzó la alimentación. De estos resultados puede deducirse que a velocidades superiores a 1 cm/seg. la difusión externa no influye apreciablemente en la reacción.

Asímismo, para comprobar si la difusión externa era la etapa controlante con los catalizadores más activos que el P-10-0,5, se realizó un estudio variando la velocidad lineal entre 1 y 7 cm/seg. con el catalizador que proporcionó la actividad máxima, apartado 5.1. Los resultados obtenidos demostraron que la difusión externa no fué la etapa controlante para ninguno de los catalizadores estudiados.

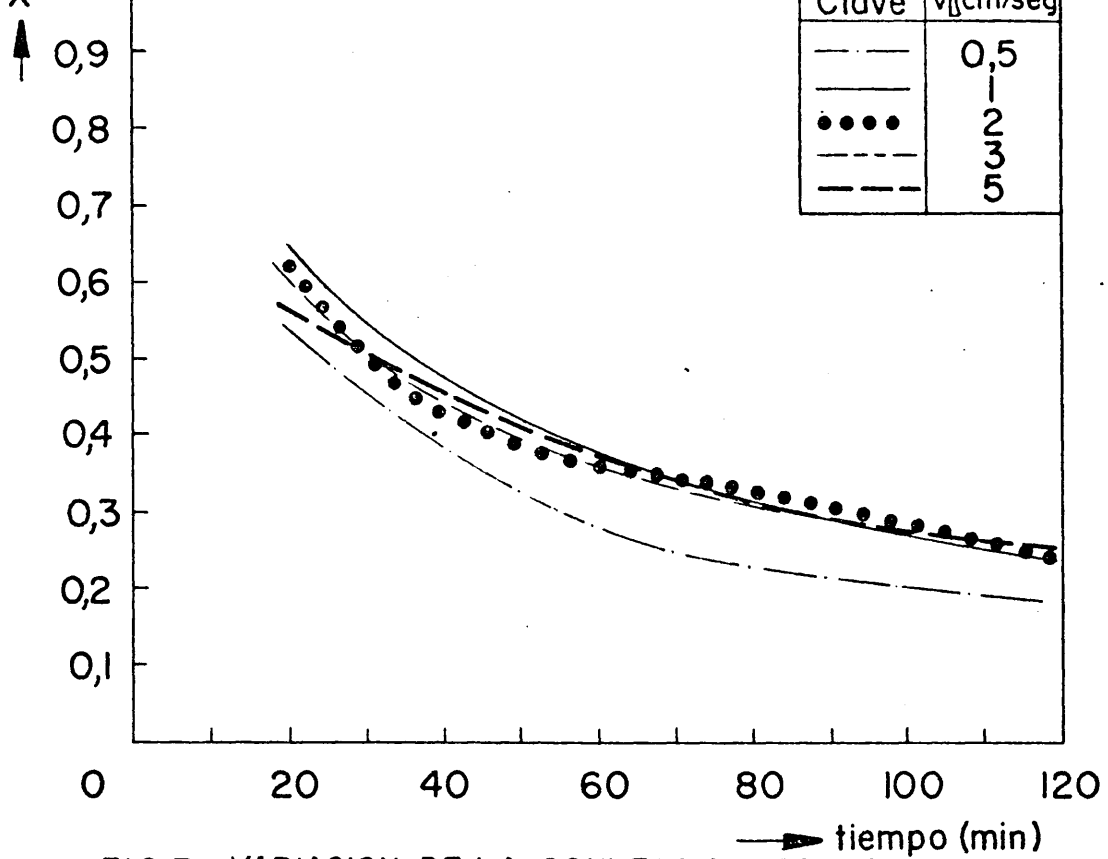


FIG. 7.- VARIACION DE LA CONVERSION CON EL TIEMPO (Parámetro = Velocidad)

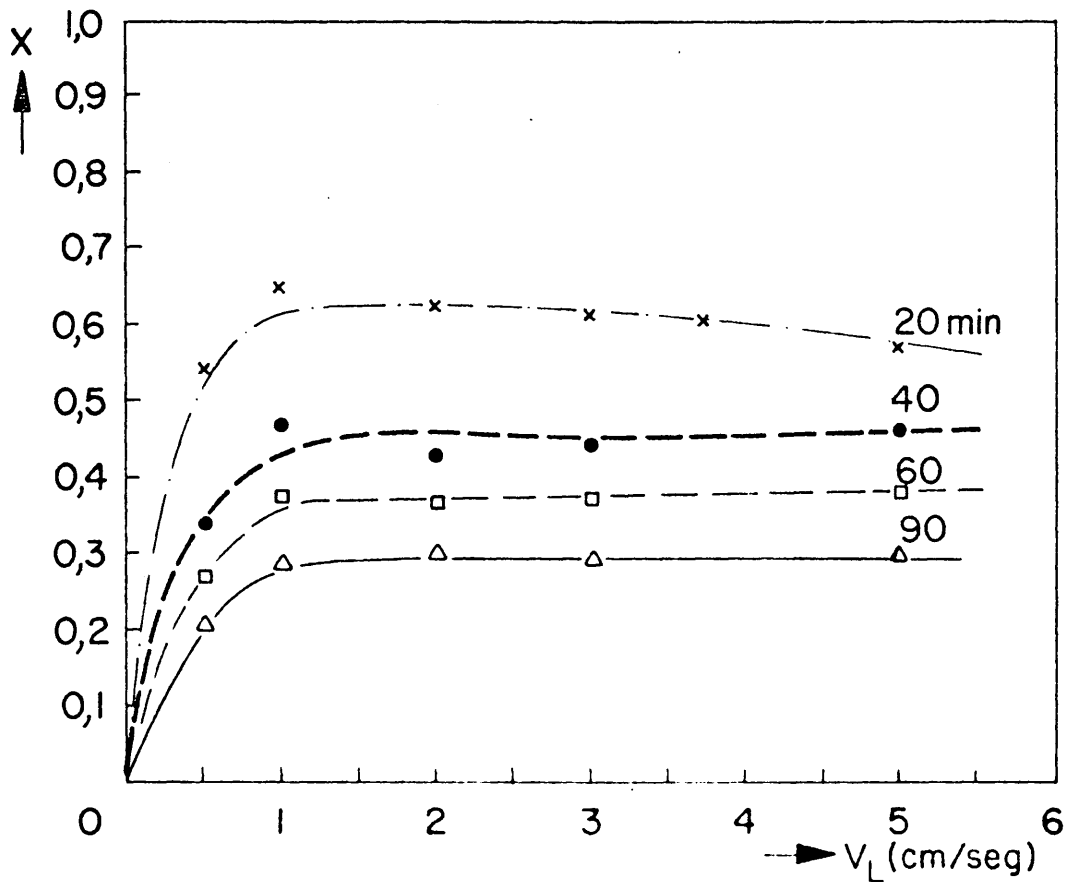


FIG. 8 - INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA A TRAVES DE LA CAPA LIMITE DE GAS.

#### 4.1.2.- Influencia de la difusión interna.-

El estudio de la influencia del tamaño de partículas para cada uno de los catalizadores estudiados hubiera resultado excesivamente largo y costoso; por ello, se decidió estudiar inicialmente la actividad de los catalizadores con un tamaño de partícula lo más pequeño posible y realizar el estudio de la difusión interna con el catalizador de mayor tamaño de partícula: el soportado en amianto. En el apartado 5.2, dónde se analiza esta variable, se observa que para ninguno de los catalizadores estudiados la difusión interna fué la resistencia controlante.

#### 4.2.- COMPARACION DE LOS DIVERSOS CATALIZADORES.

##### 4.2.1.- Estudio del soporte y porcentaje de cobre en el catalizador.-

Para determinar el porcentaje de cobre más adecuado para deshidrogenar el alcohol bencílico se realizaron diversos experimentos en tres tipos de soportes: piedra pómez, amianto y sílice. Todos los experimentos se realizaron a:

Temperatura	300 °C
Tiempo espacial	8,64 gr. cat./mol/hr.
Velocidad lineal	2 cm/seg.

Conc. inicial  
del alcohol

100 % en vol.

La única propiedad variada de unos ensayos a otros fué el tamaño de partícula, por las causas señaladas anteriormente. En los catalizadores, siempre nuevos, introducidos en el reactor, el cobre estaba en forma de óxido.

#### 4.2.1.1.- Catalizadores soportados en piedra pómez.-

En la figura 9 se representa la conversión del alcohol bencílico frente al tiempo en las condiciones ya indicadas, para los catalizadores soportados en piedra pómez con concentraciones de cobre entre el 5 y 25 %, observándose una variación muy irregular de la conversión con el tiempo.

En la figura 10 se representa la conversión inicial frente al porcentaje de cobre en el catalizador; contenidos superiores al 8 % de cobre no aumentan apreciablemente la actividad del catalizador.

#### 4.2.1.2.- Catalizadores soportados en amianto.-

En la figura 11 se representa la variación de la conversión con el tiempo para los catalizadores soportados en amianto con diferentes contenidos en cobre. Todos los -

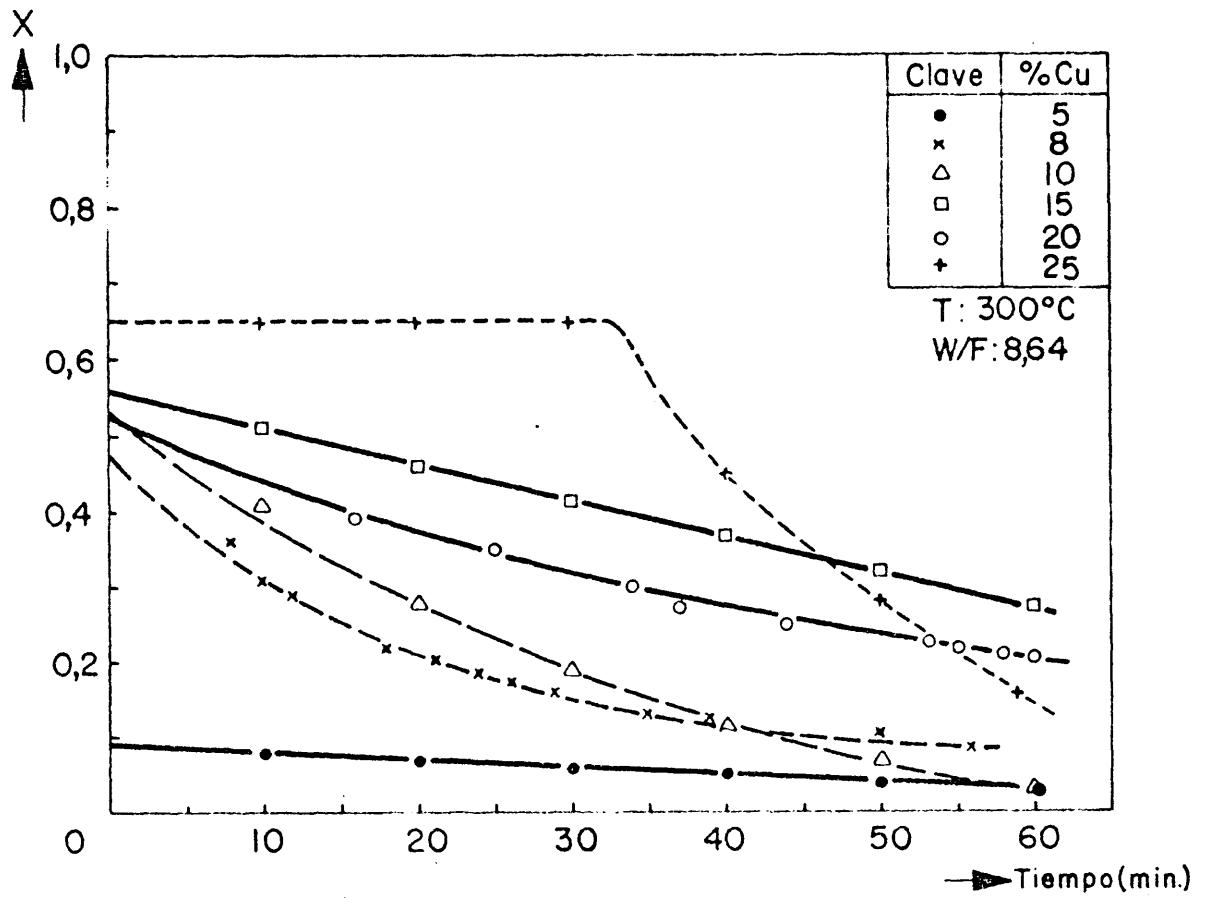


FIG.9 .- CATALIZORES Cu-PIEDRA POMEZ. VARIACION DE LA CONVERSION CON EL TIEMPO

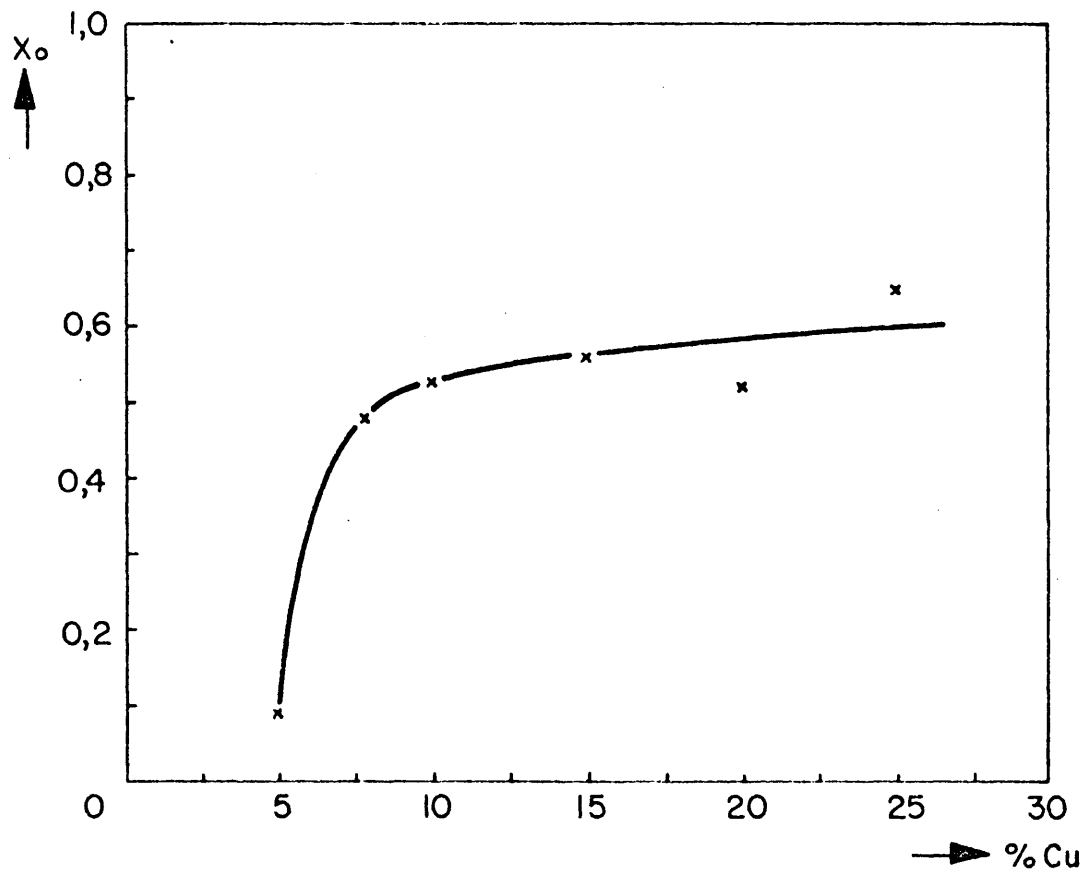


FIG.10.- CATALIZADORES Cu- PIEDRA POMEZ. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE COBRE EN LA ACTIVIDAD.

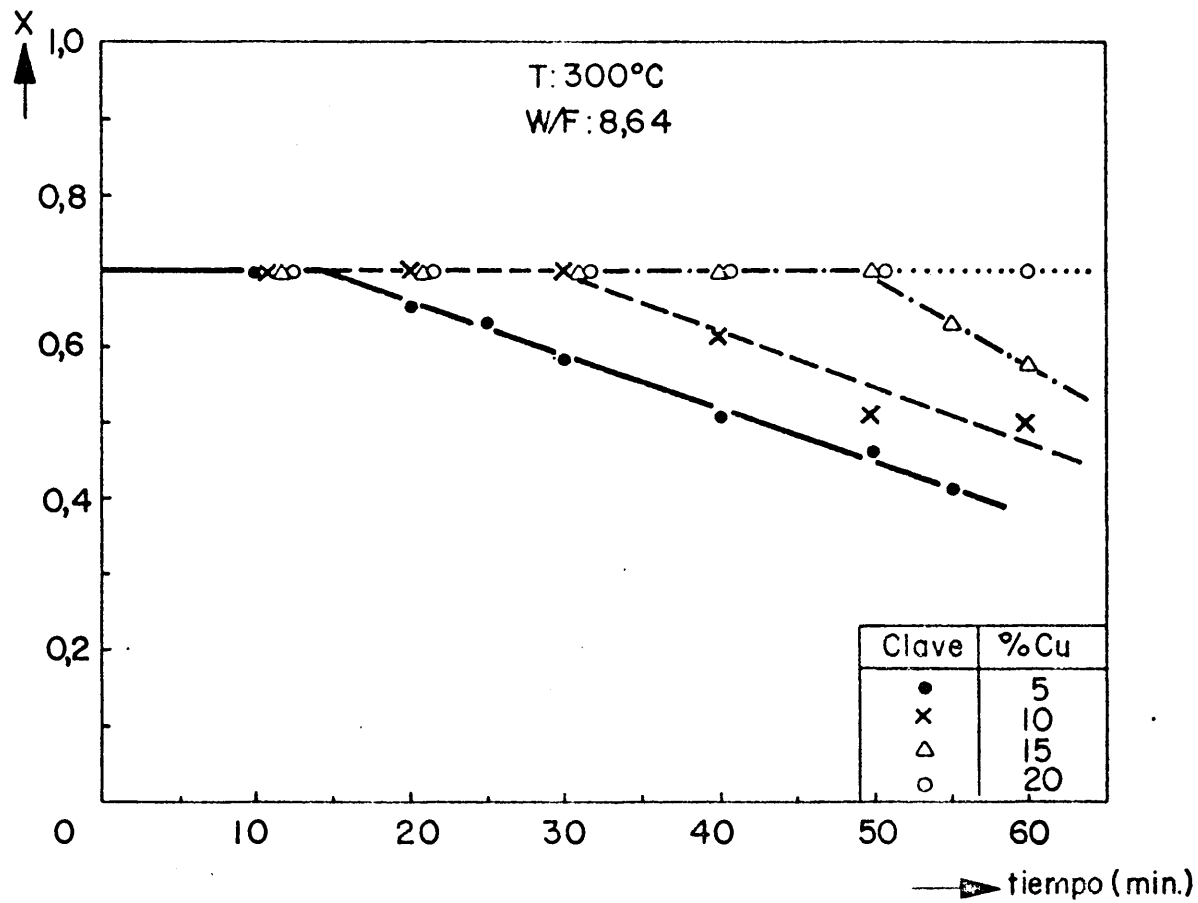


FIG. II.- CATALIZADORES DE Cu-AMIANTO. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE COBRE EN LA CONVERSION.

contenidos de cobre estudiados proporcionan la conversión de equilibrio, si bien el que mantiene más tiempo tal conversión es el del 20 %.

#### 4.2.1.3.- Catalizadores soportados en sílice.-

La variación de la conversión con el tiempo, para los catalizadores soportados en sílice se muestra en la figura 12. Se aprecia en todos ellos una disminución lineal de la conversión con el tiempo. La disminución de actividad, es decir, la velocidad de envenenamiento depende del contenido en cobre del catalizador.

La velocidad de envenenamiento ( $r_f$ ), obtenida a partir de la pendiente de la curva X frente al tiempo, y de la conversión inicial frente al contenido de cobre en el catalizador, figura 13, muestran que la máxima actividad de estos catalizadores se obtiene con contenidos en cobre del 10 al 15 %; concentraciones mayores ó menores proporcionan una menor actividad inicial. Asimismo, se observa en dicha figura que la velocidad de envenenamiento es tanto mayor cuanto mayor es la actividad del catalizador.

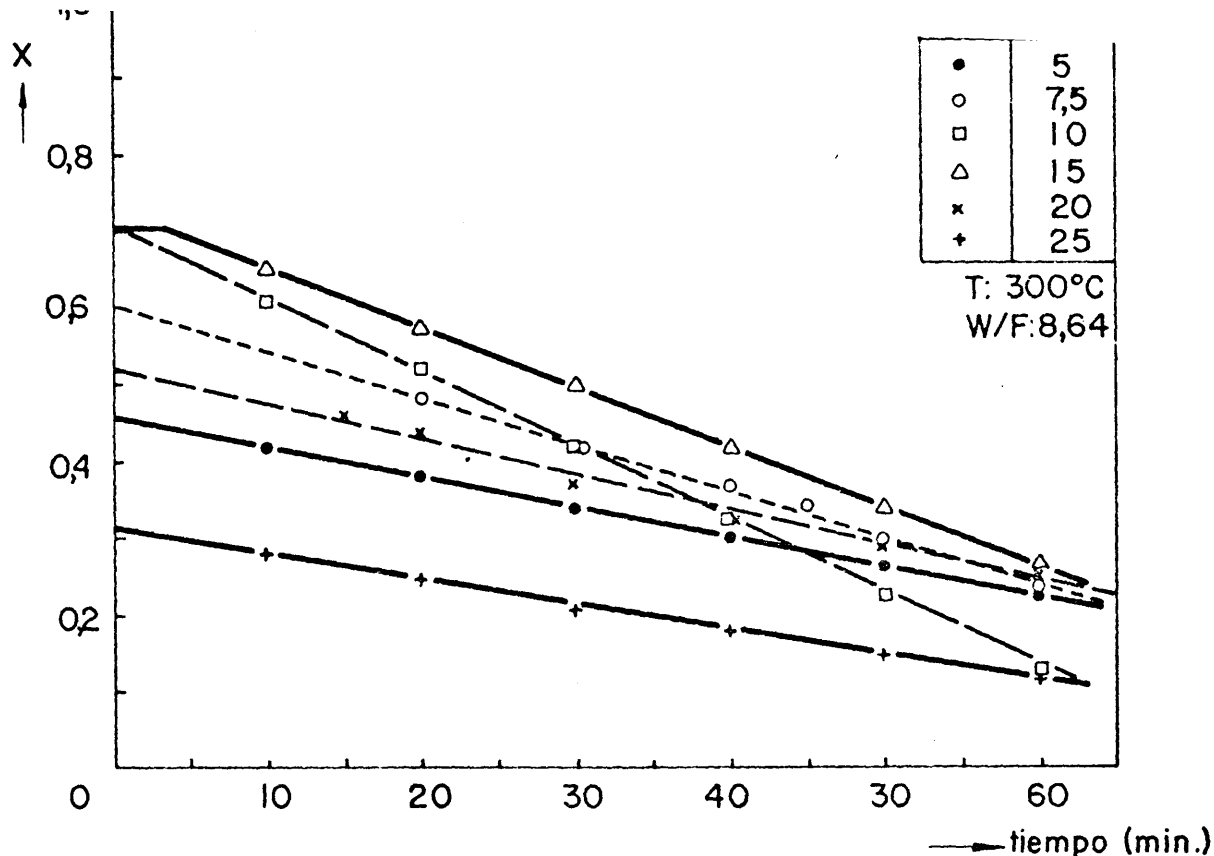


FIG.12.- CATALIZADORES DE Cu-SILICE. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE CÖBRE EN LA CONVERSION

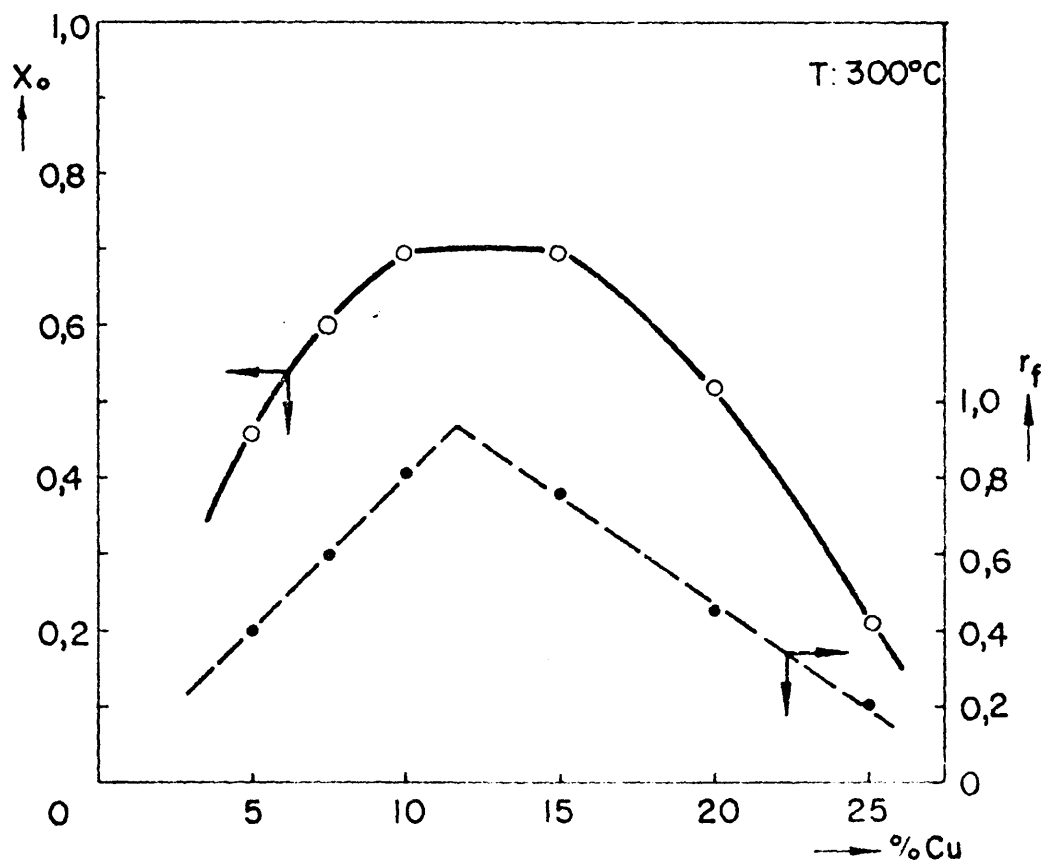


FIG.13.- CATALIZADORES Cu-SILICE. VELOCIDAD DE ENVENENAMIENTO Y CONVERSION INICIALES vs. PORCENTAJE DE CÖBRE

#### 4.2.1.4.- Comparación de los soportes.-

Cuando se utilizaban catalizadores soportados en piedra pómez, las paredes del reactor aparecían al finalizar cada experimento, cubiertas de una fina capa de cobre. El análisis de la cantidad de cobre, según los métodos - expuestos en el apartado 3.1.4, presente en los catalizadores al término de la reacción mostró una considerable - pérdida de cobre, llegando en algunos casos hasta el 50 %. Debido a esta causa, la disminución de la conversión con el tiempo (figura 9) es irregular para los catalizadores - de cobre soportados en piedra pómez, por lo que se desechó el uso de este soporte.

Finalizado cada experimento se observó la presencia de un depósito orgánico sólido en las partículas de catalizador. Este residuo orgánico se forma tanto en los catalizadores soportados en amianto como en los de sílice y piedra pómez, pero la cantidad formada y la forma en que - aparece el depósito en el catalizador depende del tipo de soporte.

En los catalizadores cuyo soporte es sílice, el residuo orgánico aparece depositado de manera uniforme en toda la superficie del catalizador. En los catalizadores de amianto y piedra pómez, el residuo orgánico aparece en forma de grumos, de uno a cuatro milímetros de espesor, pegados a las partículas de catalizador, produciéndose una -

cantidad mayor en los soportados en amianto, pero sin cubrir toda la superficie de la partícula.

La formación del depósito sobre el catalizador - dá lugar a una disminución de superficie y, por tanto, de su actividad, tanto mayor cuanto más uniforme sea su deposición.

La deposición uniforme del residuo orgánico sobre los catalizadores soportados en sílice unía las partículas entre sí, obstruyendo el lecho e impidiendo el paso de los gases reaccionantes. Asimismo, se observó que estos catalizadores eran inactivos al cabo de 1 ó 2 horas, por lo que no se considera apropiado el empleo de la sílice como soporte del catalizador.

De esta forma, desechados los soportes de piedra pómez y sílice, se consideró el amianto como el soporte más adecuado para esta reacción. En cuanto al porcentaje de cobre óptimo con este soporte, si bien todos son muy activos, el del 20 % es el más indicado.

#### 4.2.2.- Efecto de la adición de cromo.-

Para determinar si la adición de cromo aumenta la actividad del catalizador, se estudió el catalizador de - 10 % de cobre sobre amianto con diversos contenidos en cromo. Las condiciones de estos ensayos fueron:

Temperatura	300 °C
Tiempo espacial	10,8 gr.de cat/mol/hr.
Velocidad lineal	4 cm/seg.
Conc. inicial del alcohol	50 % en vol.
Tamaño de partícula	- 2000 + 1250 micras

En la figura 14 se representa la conversión del alcohol bencílico en el momento inicial de la reacción en función del porcentaje de cromo añadido al catalizador - A-10. Sólo se observa un ligero aumento de la actividad - del catalizador con adiciones menores del 1 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otra parte, al finalizar cada experimento, las partículas aparecían pegadas entre sí y con la placa distribuidora del gas y las paredes del reactor por medio de un residuo orgánico amarillo que obturaba el lecho y - obligaba a detener el ensayo al cabo de una hora de funcionamiento.

Estos resultados indican que, si bién el cromo en contenidos inferiores al 1 % aumenta la actividad, au-menta también la cantidad de depósito orgánico sobre el - catalizador y promueve, por tanto, su envenenamiento.

Para conocer mejor el efecto de esta variable y decidir el uso del catalizador de amianto con 20 % de co-bre ó el de amianto con 10 % de cobre y 0,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se hin

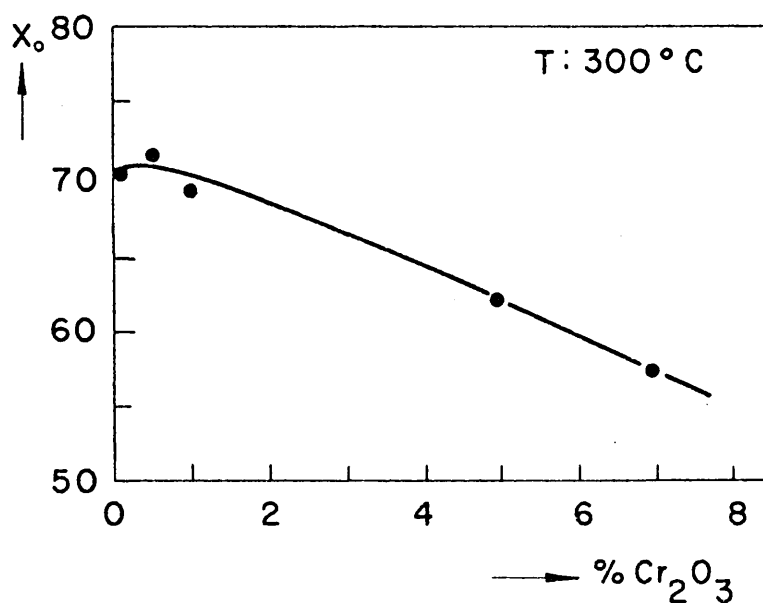


FIG.14.- INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE CROMO EN LA CONVERSION INICIAL DEL CATALIZADOR AMIANTO-10%Cu

cieron diversos experimentos comparativos de estos dos catalizadores variando el tiempo espacial.

En la figura 15 se representan las conversiones del alcohol bencílico a tiempo cero y al cabo de 30 minutos obtenidas con los dos catalizadores indicados. Se observa que si bien el catalizador A-10-O,5 dá una conversión inicial ligeramente superior al A-20-O-R, al cabo de 30 minutos la conversión del primero es menor. Asimismo, la cantidad de depósito orgánico formado en 30 minutos con el catalizador que contiene cromo es cinco veces mayor que la obtenida en 120 minutos de operación con el catalizador que sólo tiene cobre.

Por lo tanto, para la obtención de benzaldehído no es aconsejable la adición de cromo al catalizador.

#### 4.2.3.- Catalizadores de níquel y de plata.-

Para conocer si otros materiales catalíticos se envenenan ó desactivan menos que el cobre se estudiaron los catalizadores de níquel y de plata en las condiciones óptimas del catalizador de cobre, es decir: soportados en amianto y al 20 % y reducidos con hidrógeno. La comparación se efectuó manteniendo fijas las siguientes condiciones de operación:

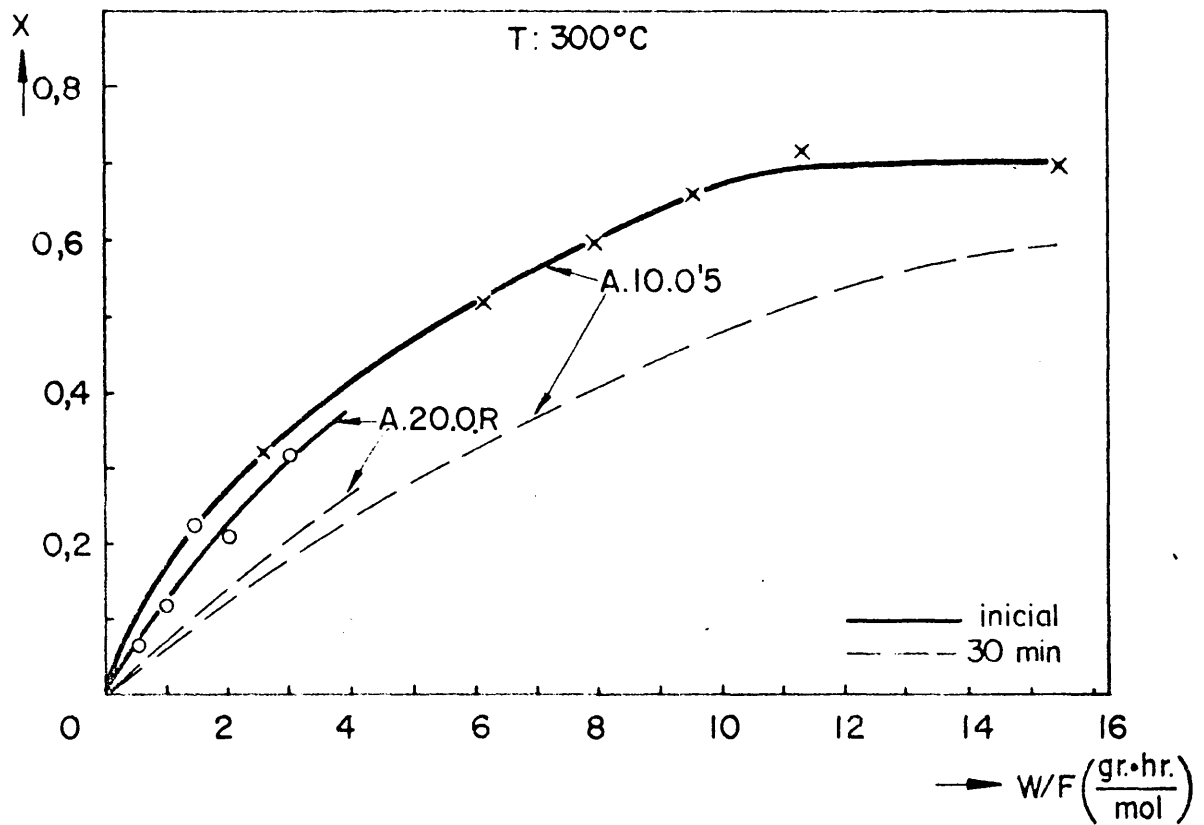


FIG.15 . - COMPARACION DE LOS CATALIZADORES A.10.0,5 y A. 20.0.R

Temperatura :	300 °C
Tiempo espacial :	7,5 gr.cat/mol/hr.
Diámetro de partícula :	-2.000+1.250 micras
Velocidad lineal :	3 cm/seg.
Conc. del alcohol :	100 % en vol.

En la figura 16 se muestran los resultados obtenidos y de ella se deduce que los tres catalizadores tienen el mismo tipo de desactivación y es el cobre el que proporciona la máxima conversión.

#### 4.3.- ESTUDIO DE ALGUNAS VARIABLES DE PREPARACION DEL CATALIZADOR A-20-0.

Una vez comprobado que el catalizador más adecuado era el que contenía 20 % de cobre en amianto, se estudiaron algunas variables de preparación en la actividad y vida del catalizador.

##### 4.3.1.- Temperatura de calcinación.-

Para mejorar el catalizador A-20-0 se estudió la influencia de la temperatura de calcinación entre 300 y 600 °C, teniendo fijas las siguientes variables:

Temperatura :	260 °C
Diámetro de partícula :	-2 + 2,5 mm.

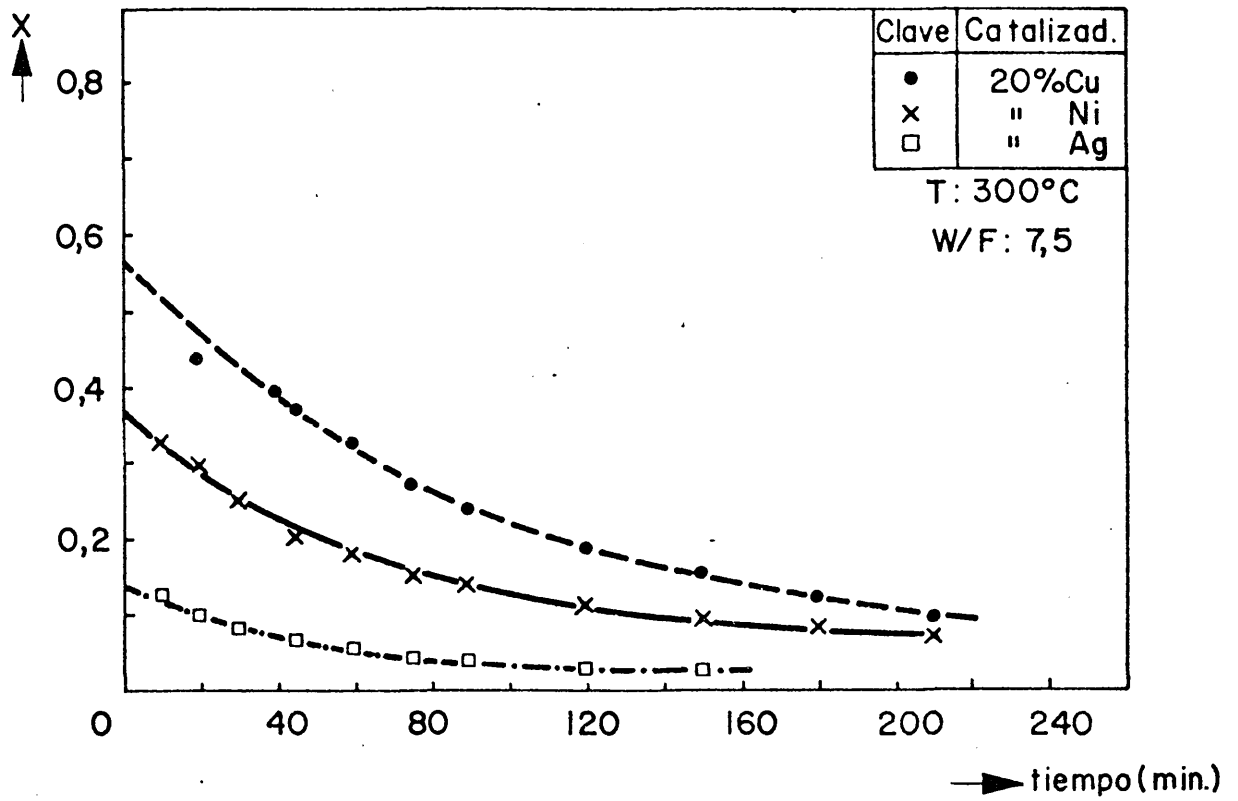


FIG.16 .- EFECTO DEL TIPO DE COMPUESTO ACTIVO EN AMIANTO. CONVERSIONES vs. TIEMPO

Velocidad lineal : 2 cm/seg.  
Conc. del alcohol : 100 % en vol.

En la figura 17 se representa la actividad inicial del catalizador en función de la temperatura de calcinación.

Con un tiempo espacial de 8,5 gr.hr/mol., y temperaturas de calcinación entre 300 y 350 °C. se alcanza la conversión de equilibrio. Por encima de 350 °C la actividad del catalizador disminuye.

Ensayos realizados con un tiempo espacial menor (figura 17) mostraron que la temperatura de calcinación de 350 °C es ligeramente mejor que 300 °C.

Por tanto, calcinando a 350 °C, el catalizador presenta su máxima actividad, pero como con un ligero aumento de esta temperatura disminuye rápidamente su actividad, se consideró que es más conveniente, por seguridad, calcinar a 340 °C, debiendo controlarse cuidadosamente esta temperatura y evitando en cualquier caso sobrepasar los 350 °C.

#### 4.3.2.- Reducción previa del catalizador.-

El catalizador de cobre tiene color negro en su forma oxidada. Al comenzar la reacción, el alcohol lo re-

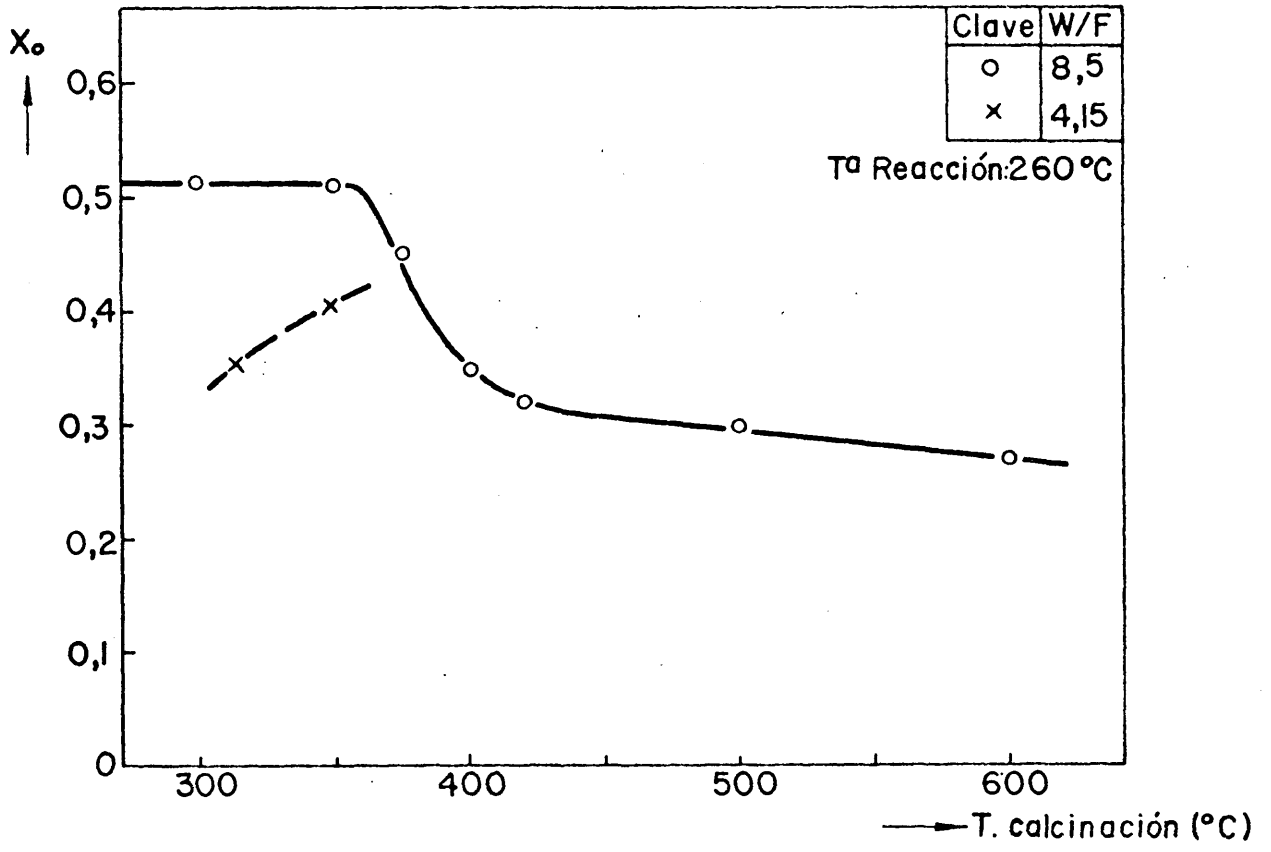


FIG.17.- VARIACION DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR (Amianto - 20 % Cu) CON SU TEMPERATURA DE CALCINACION

duce a cobre metálico, adquiriendo un color rojizo. Esta reducción por el alcohol podría no darse a bajas temperaturas. Por ello y con el fin de que el cobre esté en el mismo estado cuando se trabaje con él a distintas temperaturas, se comparó la actividad del cobre en forma oxidada y reducida. Este último estado se obtenía reduciendo con hidrógeno durante 4 hr. a 340 °C.

Se mantuvieron fijas las siguientes variables:

Temperatura	250 °C
Tiempo espacial	5,14 gr.cat/mol/hr.
Diámetro de partícula	- 2000 + 1250 micras
Velocidad lineal	2 cm/seg.
Conc. del alcohol	100 % en vol.

La figura 18 indica la conveniencia de utilizar al cobre en forma reducida ya que, a pesar de dar conversiones iniciales inferiores, la variación de la conversión con el tiempo es mucho menos acusada.

De todo lo expuesto, se sugiere que el catalizador más adecuado es el del 20 % de cobre en amianto, calcinado a 340 °C y reducido previamente con hidrógeno. Teniendo en cuenta que los catalizadores soportados en amianto no pierden apreciablemente cobre, la disminución de conversión con el tiempo es debida sólo al envenenamiento físico

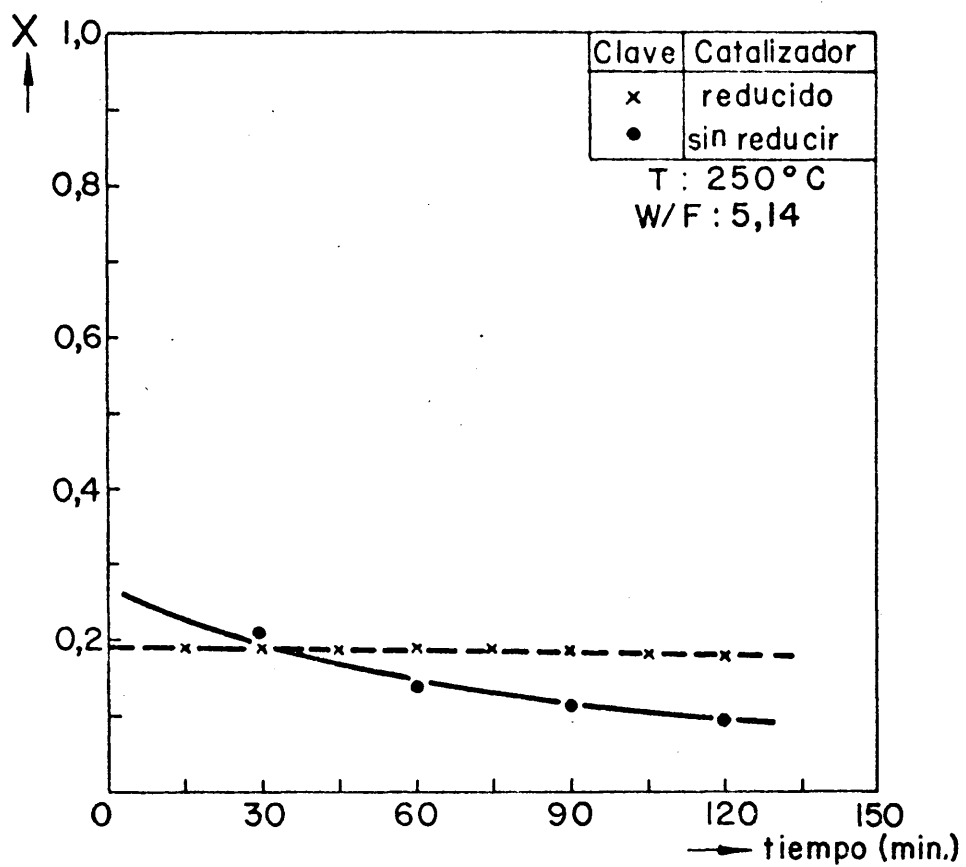


FIG.18.- COMPARACION DEL CATALIZADOR AMIANTO - Cu 20%  
EN FORMA OXIDADA Y REDUCIDA

del catalizador por deposición del residuo orgánico. El conocimiento de la estructura de este polímero permitirá predecir los posibles métodos para llevar a cabo la regeneración del catalizador y las condiciones en que el envenenamiento será mínimo. El estudio de la estructura de dicho polímero se detalla en el apartado 6.



En la figura 19 se representa la conversión inicial en función de la velocidad lineal, observándose que a partir de 2 cm/seg. la etapa de difusión externa no tiene ningún efecto sobre la velocidad del proceso global. Por lo tanto, los experimentos deben efectuarse a velocidades de paso de los gases iguales o superiores a 2 cm/seg.

T A B L A 13

Resultados obtenidos al variar la velocidad lineal

Velocidad lineal (cm/seg)	Conversión			
	t = 0	t=30 min	t=60 min	t=120 min
1	43,5	26	<u>18</u>	5,3
2	48	26	18,5	4,5
3	47	28	19	4
5	53	25	16	7
6	49	26	18	4
7	50	27	16	4

Los resultados obtenidos con el catalizador A-20-0 concuerdan con los calculados a partir del coeficiente de transferencia de materia en el apartado 4.1.1.

## 5.2.- INFLUENCIA DE LA DIFUSION INTERNA

Una vez eliminada la resistencia de difusión externa, la siguiente resistencia que encuentran los gases es su difusión a través de los poros del catalizador. Cuan

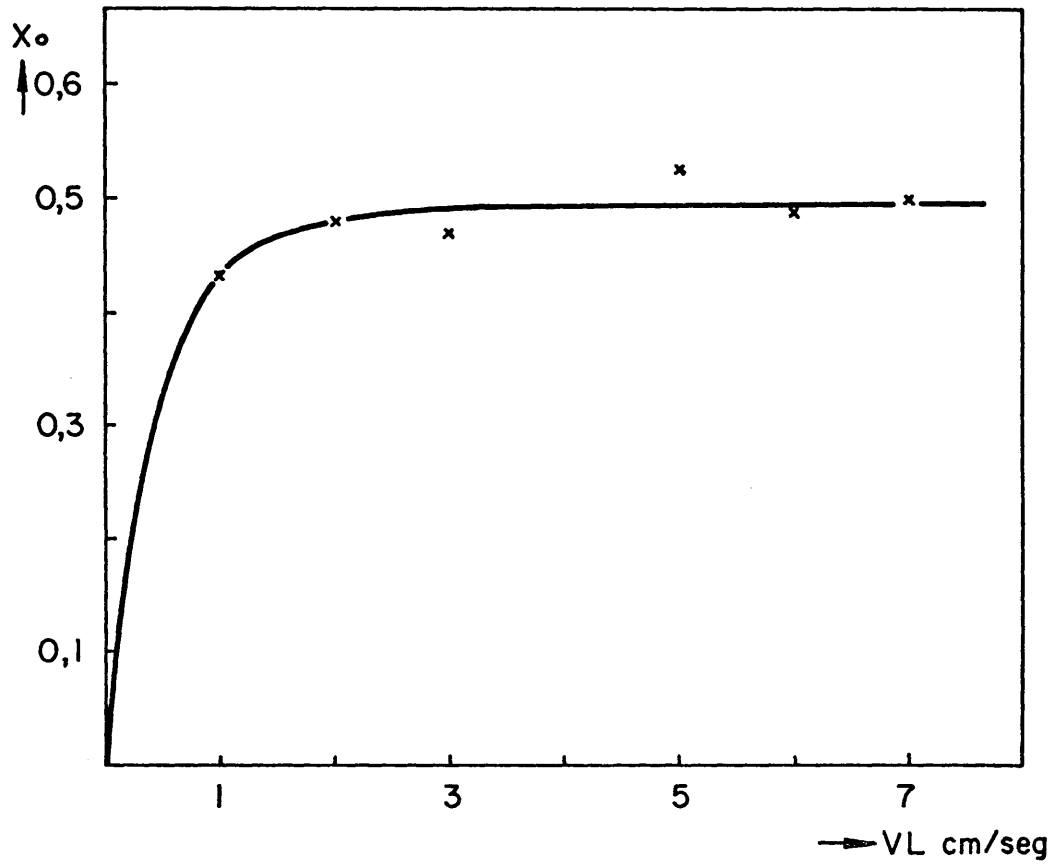


FIGURA 19. - Influencia de la velocidad lineal en la conversión

do se fija el catalizador y las condiciones de operación, la resistencia que encuentran los gases al atravesar los poros depende de la longitud de los mismos.

Como ya se indicó en el apartado 3.2, el método seguido en la preparación de los catalizadores de amianto, impedía obtener tamaños de partícula inferiores a  $800 \text{ \AA}$ , por lo cual, viene impuesto el límite inferior en el estudio de esta variable.

Se realizaron 5 experimentos en las siguientes condiciones:

Temperatura	280° C
Tiempo espacial	6,45 gr.cat.hr/mol
Velocidad lineal	2 cm/seg.

La granulometría se varió entre los intervalos de tamaños de  $-7 + 5 \text{ mm.}$  y  $-1,25 + 0,8 \text{ mm.}$

Los resultados obtenidos en los diferentes ensayos se muestran en la figura 20, en la cual se representa la variación de la conversión con el tiempo. Para todos los tamaños estudiados se obtienen líneas rectas y la pendiente de las mismas varía con el diámetro de las partículas del catalizador. (Esta variación es debida al envenenamiento del catalizador y se analizará en el apartado 7).

Representando la conversión inicial, obtenida por extrapolación a partir de los datos de la figura 20, la conversión en los minutos 60, 120 y 180 frente al diá-

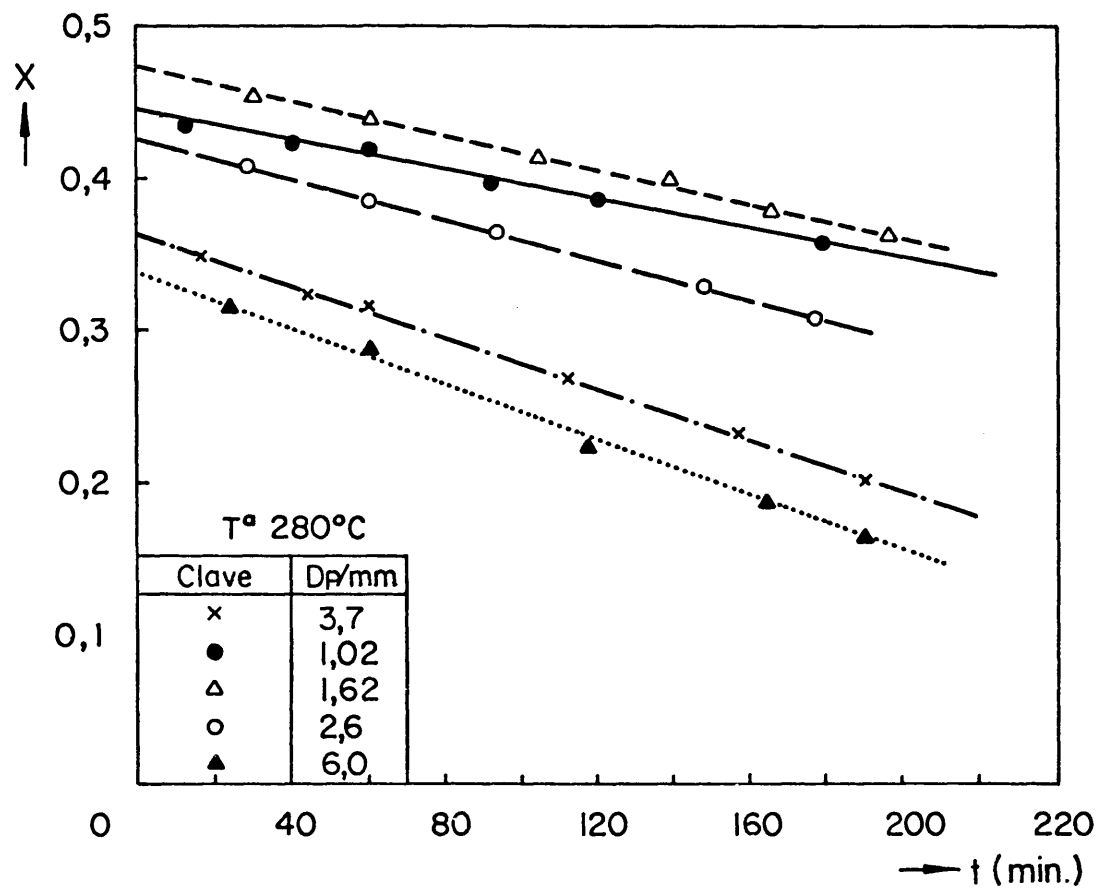


FIGURA 20.- VARIACION DE LA CONVERSION CON EL TIEMPO PARA DIVERSOS TAMAÑOS DE PARTICULAS

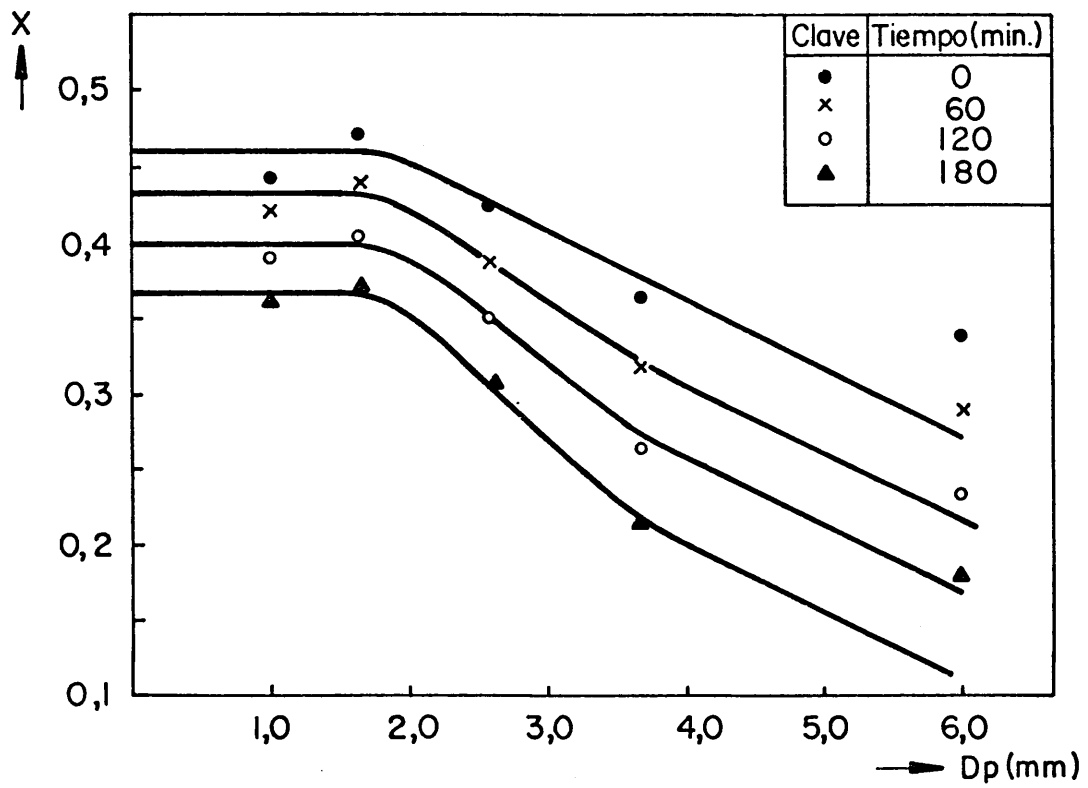


FIGURA 21.- Variación de la conversión con el tamaño del catalizador a distintos tiempos de experiencia.

metro del catalizador se obtiene la figura 21, de la que se deduce que la difusión interna es despreciable para tamaños de partícula inferiores a 2.0 mm. Se observa que los resultados obtenidos cuando el tamaño de catalizador es de 6,0 mm., se desvían de los obtenidos con el resto de los tamaños. Este hecho se debe al método de preparación de los catalizadores, ya que al variar el tamaño del catalizador puede variar el diámetro de los poros y, por tanto, la resistencia de difusión, y en efecto, estos catalizadores presentaban macroporos o grietas que no tenían los de menor tamaño por estar formados por aglomerados de partículas de inferior tamaño.

A partir de las conversiones obtenidas con los distintos tamaños de catalizador se calculó el factor de eficacia de difusión en los poros. El método seguido (90) fue el de tanteo a partir de dos tamaños (apartado 1.4.2.1.2), ya que cabía la posibilidad, al no poder realizarse experimentos con tamaños inferiores a 0,8 mm., de que el factor de eficacia para los tamaños más pequeños estudiados fuera inferior a la unidad.

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla 14.

TABLA -- 14.

Valores del factor de eficacia de difusión en los poros

Intervalo de tamaños (mm)	-1,25+0,8	-2+1,25	-3,2+2	-4,2+3,2
Diámetro medio de partícula (mm)	1,02	1,26	2,6	3,7
Factor de eficacia	1,0	0,94	0,87	0,76

De la figura 21 y de la tabla 14, se deduce que para tamaños iguales o inferiores a 2 mm. el factor de eficacia es próximo a la unidad, por lo cual para estos tamaños la resistencia de difusión interna es despreciable y no controla el proceso.

### 5.3.- ETAPAS QUIMICAS SUPERFICIALES

De los resultados obtenidos en los apartados 5.1 y 5.2, se deduce que el estudio de las etapas químicas superficiales debe hacerse a velocidades lineales mayores de 2 cm/seg. y con tamaños de catalizador menores de 2 mm. Debido a la dificultad de preparar el catalizador con pequeños tamaños, se seleccionó como tamaño más adecuado la fracción comprendida entre -2+1,25 mm. para efectuar el estudio cinético del proceso.

En el estudio cinético de un proceso en que el catalizador se envenena con el tiempo, los datos de conversión inicial deben obtenerse por extrapolación de la curva conversión-tiempo, lo que da lugar a errores. Por ello, se estudió la cinética del proceso en un reactor diferencial y posteriormente en uno integral, con el fin de comprobar la fidelidad de los resultados.

#### 5.3.1.- Experimentos con reactor diferencial (Método de velocidades iniciales.)

Para que el reactor sea diferencial en una reacción con velocidad elevada, como es la deshidrogenación del alcohol bencílico con el catalizador A-20-0, es necesaria

rio utilizar valores bajos del tiempo espacial, lo cual puede conseguirse de dos formas: con pequeños pesos de catalizador o con elevados caudales. La primera solución implica una pequeña altura de lecho catalítico con el consiguiente aumento del módulo de dispersión ( $D/uL'$ ) y desviación del flujo de pistón. La segunda no permite realizar con garantía los experimentos a temperaturas bajas (230-250°C), ya que en estas condiciones una parte de los productos de reacción condensan en la zona superior del reactor y caen en forma líquida sobre el catalizador con el consiguiente falseamiento de los resultados.

La solución adoptada para conseguir un reactor diferencial fue la utilización de un reactor de pequeño diámetro (17 mm. de diámetro interno) y la adición al catalizador de vidrio Pyrex (inerte) del mismo tamaño, consiguiéndose de esta forma pequeños módulos de dispersión sin necesidad de utilizar caudales elevados.

Para variar la presión parcial del alcohol bencílico se alimentó nitrógeno simultáneamente con el alcohol. Las posibles trazas de oxígeno existentes en la corriente de nitrógeno se eliminaron con viruta de cobre a 300°C. Con ello se consiguió variar la presión parcial del alcohol bencílico entre 0,1 atm y la presión atmosférica.

La introducción de nitrógeno en la alimentación, obligaba a utilizar como método de análisis la espectroscopía ultravioleta o la precipitación con 2-4 DNFH y por

consiguiente las medidas de conversión no podían ser instantáneas, sino que correspondían al valor medio en un intervalo de tiempo.

En la elección del catalizador se había observado que el descenso de la conversión con el tiempo era tanto menor cuanto menor fuera la temperatura de trabajo y, por tanto, más precisa la determinación de la conversión inicial. Por ello, se eligió el intervalo de 230 a 280°C para realizar el estudio cinético con el reactor diferencial.

En las tablas 15 y 16 se dan las condiciones experimentales y los resultados obtenidos a 230 y 250°C respectivamente.

Los experimentos a 280°C se realizaron en las siguientes condiciones:

T A B L A 15

Ensayos cinéticos con reactor diferencial a 230°C

Tiempo espacial	: 1,5 gr.cat.h./mol
Granulometría del catalizador:	-2,0 + 1,25 mm
Velocidad lineal	: 7 cm/seg.

% Alcohol	P <sub>Ao</sub> (At.)	Conversión al cabo de			$\frac{-r_{Ao}}{\text{mol alcohol}} \cdot \text{gr. cat. hr.}$
		0 min	30 min	60 min	
20	0,186	0,057	0,059	0,056	0,038
40	0,371	0,062	0,060	0,063	0,0413
60	0,557	0,060	0,060	0,061	0,0400
80	0,743	0,055	0,057	0,056	0,0367

T A B L A 16

Ensayos cinéticos con reactor diferencial a 250°C.

Tiempo espacial : 2 gr. cat. hr/mol

Granulometría del catalizador: 2,0 + 1,25 mm

Velocidad lineal : 5 cm/seg.

% Alcohol	P <sub>Ao</sub> At.	0 min	30 min	60 min	$\frac{-r_{Ao}}{\text{mol. alcohol}} \cdot \text{gr. cat. hr.}$
10	0,0929	0,119	0,11	0,117	0,0595
20	0,1858	0,150	0,14	0,145	0,075
30	0,2786	0,170	0,175	0,16	0,085
50	0,4645	0,086	0,08	0,084	0,043
60	0,5574	0,141	0,13	0,125	0,0705
80	0,7431	0,138	0,14	0,13	0,069
100	0,9284	0,121	0,11	0,105	0,0605

Temperatura	:	280°C
Tiempo espacial	:	1,0 gr.cat.hr/mol
Granulometría de catalizador:		-2 + 1,25 mm
Velocidad lineal	:	10 cm/seg.
Altura del lecho catalítico	:	3 cm.

En la figura 22 se representa la conversión obtenida en función del tiempo para las distintas presiones parciales en los experimentos realizados a 280° C.

En la figura 23 se representan las velocidades iniciales de reacción en función de la presión parcial de alcohol bencílico para las tres temperaturas estudiadas. Se observa que tanto a presiones parciales pequeñas como elevadas, la velocidad de reacción es menor que a presiones intermedias.

#### 5.3.1.1.- Determinación de las constantes cinéticas

Para determinar la constante específica de velocidad de la reacción de deshidrogenación y la constante de adsorción del alcohol bencílico es necesario ajustar las curvas de la figura 23 a una ecuación de Langmuir-Hinselwood de las indicadas en la tabla 5. La forma de las curvas de velocidad de reacción inicial frente a la presión parcial de alcohol dadas en la figura 23 es característica de una ecuación del siguiente tipo:

$$-r_{Ao} = \frac{k K_A P_A}{(1 + K_A P_A)^2}$$

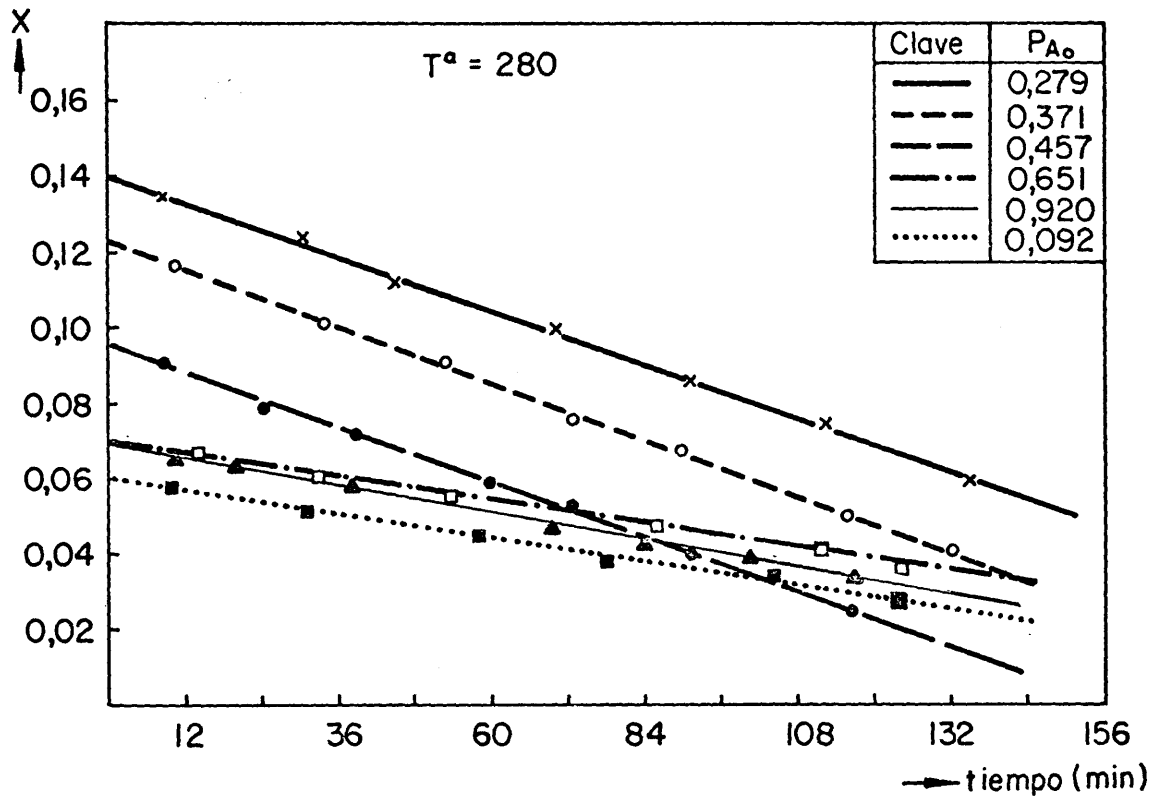


FIGURA 22 .- Representación de la conversión vs. el tiempo (de reacción) a distintas presiones parciales de alcohol bencílico.

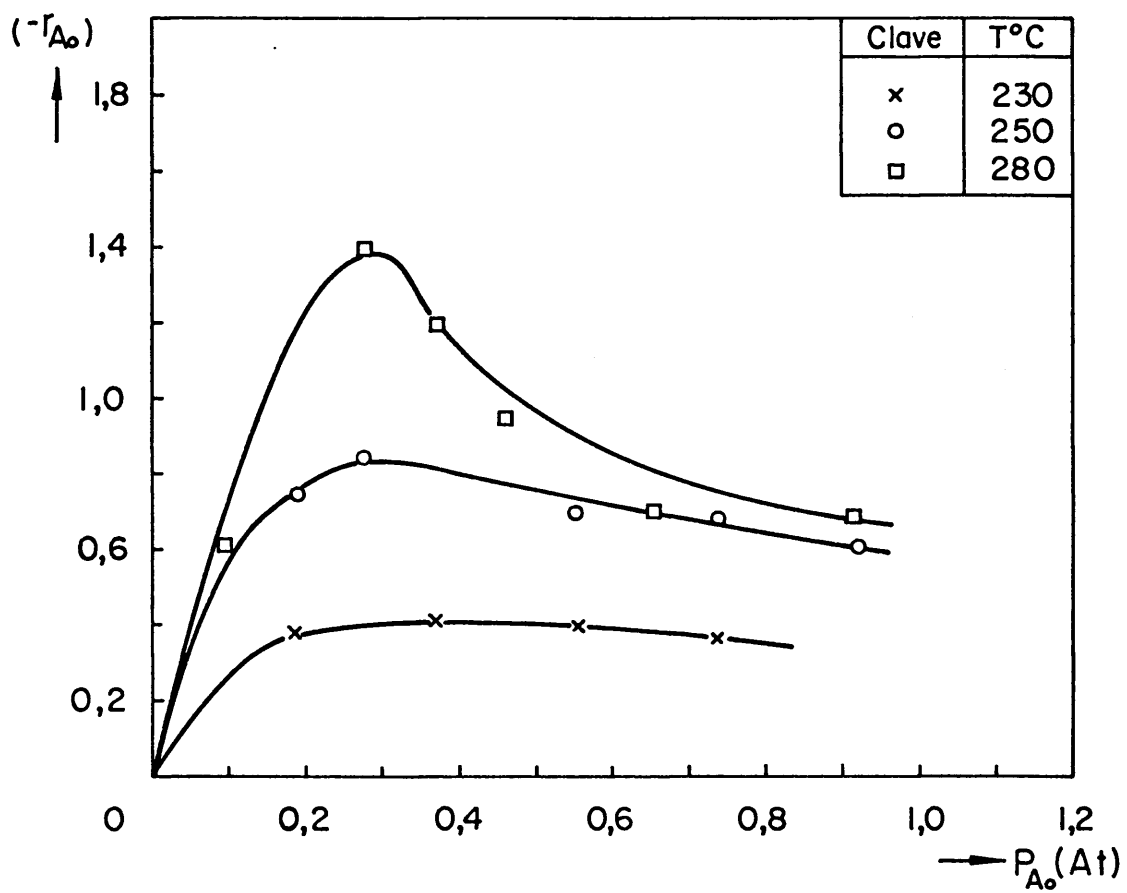


FIGURA 23.- REPRESENTACION DE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCION vs. PRESION PARCIAL DE ALCOHOL BENCILICO

Esta ecuación corresponde a un mecanismo en el que la etapa controlante es la reacción química en dos centros activos y su ecuación de velocidad es:

$$-r_A = \frac{k K_A \left( P_A - \frac{P_B P_H}{K} \right)}{\left( 1 + K_A P_A + K_B P_B + K_H P_H \right)^2} \quad 84$$

Trasponiendo términos en la expresión 83, se obtiene:

$$\sqrt{\frac{P_A}{(-r_{A0})}} = \frac{1}{\sqrt{k K_A}} + \frac{K_A}{\sqrt{k K_A}} P_A \quad 85$$

Los valores experimentales de la velocidad de reacción inicial obtenidos variando la presión parcial del alcohol bencílico, fueron ajustados a la ecuación 85 por el método de mínimos cuadrados. Las ecuaciones obtenidas para cada una de las temperaturas estudiadas se muestran en la tabla 17. Asimismo en la figura 24 se representa  $\sqrt{P_A/r_{A0}}$  frente a  $P_A$  para las tres temperaturas: 230, 250 y 280°C.

#### T A B L A 17

Valores de las pendientes, ordenadas en el origen y coeficientes de correlación de la ecuación:

$$\sqrt{P_A/(-r_{A0})} = \frac{1}{\sqrt{k K_A}} + \frac{K_A}{\sqrt{k K_A}} P_A$$

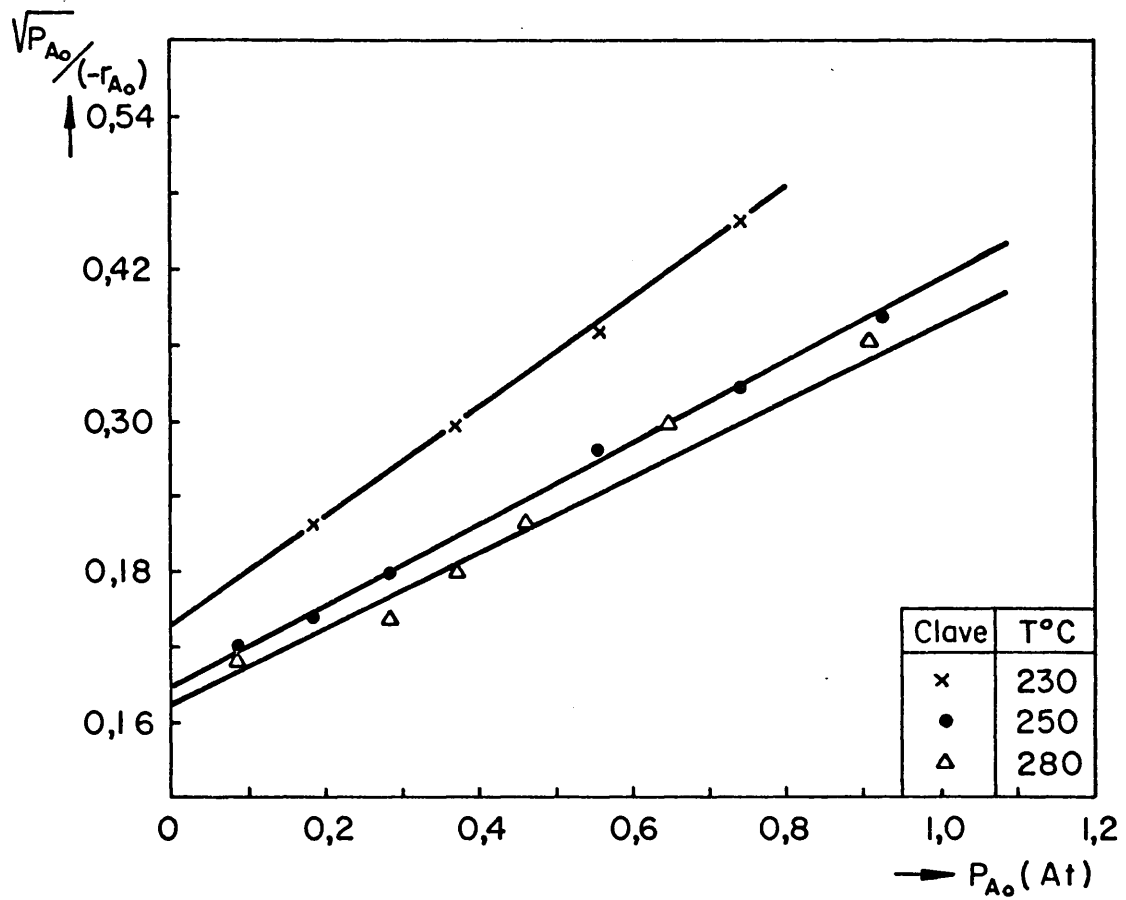


FIGURA 24. - Representación de  $\sqrt{P_{A_0}/(-r_{A_0})}$  vs. la presión parcial de alcohol bencílico.

<u>Temperatura</u>	<u>Pendiente</u>	<u>Ordenada en el origen</u>	<u>Coef. de correlación</u>
230	4,1474	1,3994	0,997
250	3,0675	0,9960	0,998
280	3,2732	0,7082	0,983

De la linealidad de los puntos experimentales, figura 24 y tabla 17, se deduce que el mecanismo supuesto, reacción química en dos centros activos como etapa controlante, puede ser el que se cumpla en la reacción. El coeficiente de correlación en la recta obtenida en los experimentos a 280°C es menor que los coeficientes de correlación de las otras dos rectas. Este descenso del coeficiente de correlación puede deberse a la forma de calcular las velocidades iniciales. Como se indicó en el apartado 5.3, la obtención de la conversión inicial en aquellos experimentos en los cuales el catalizador se envenena, debe hacerse por extrapolación; tal es el caso de los experimentos realizados a 280°C como se observa en la figura 22. Aunque el descenso de conversión con el tiempo, observado experimentalmente, es lineal entre los minutos 10 y 180, podría ocurrir que el descenso de actividad entre los minutos 0 y 10 no fuera lineal y la forma de la curva variara con la presión parcial de alcohol. A pesar de ello, para obtener la conversión inicial, se ha considerado adecuado ampliar la extrapolación lineal de la curva conversión-tiempo.

Se han calculado la constante específica de velocidad ( $k$ ) y la constante de adsorción del alcohol bencílico ( $K_A$ ) sustituyendo los valores de la pendiente y ordenada en el origen para cada una de las temperaturas, tabla 17, en la ecuación 85,

$$\text{Ordenada en el origen: } \frac{1}{\sqrt{k K_A}} \quad 86$$

$$\text{Pendiente: } \frac{K_A}{\sqrt{k K_A}} \quad 87$$

y resolviendo, para cada una de las temperaturas, este sistema de dos ecuaciones. Las soluciones se muestran en la tabla 18.

#### T A B L A 18

Valores de  $k$  y  $K_A$  a 230, 250 y 280°C obtenidos por el método de velocidades iniciales

<u>Temperatura °C</u>	<u>k</u>	<u><math>K_A</math></u>
230	0,162	2,96
250	0,307	3,08
280	0,431	4,62

#### 5.3.1.2.- Determinación de la energía de activación

La constante específica de velocidad está relacionada con la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad 88$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad 89$$

La representación del logaritmo de la constante específica de velocidad frente al inverso de la temperatura se muestra en la figura 25. A pesar de que la recta está obtenida únicamente con tres valores de la constante específica de velocidad, cada uno de estos valores fue obtenido con varios puntos experimentales.

De la pendiente de la recta se deduce un valor de la energía de activación de 13 Kcal/mol.

### 5.3.2.- Experimentos con reactor integral

Un reactor integral opera a una velocidad de reacción variable a lo largo del mismo. La conversión obtenida al final del reactor dependerá del tiempo que permanezcan los gases en contacto con el catalizador. El tiempo de contacto se modificará al variar la relación: peso de catalizador a caudal de alimentación ( $W/F$ ). La variación de este cociente puede lograrse variando  $W$  ó  $F$  y manteniendo constante  $F$  ó  $W$ , respectivamente.

En este trabajo se ha mantenido constante el caudal de alimentación, lo que equivale a fijar la velocidad lineal (para una sección dada del reactor), y se ha variado el peso de catalizador. Para que la desviación del flu

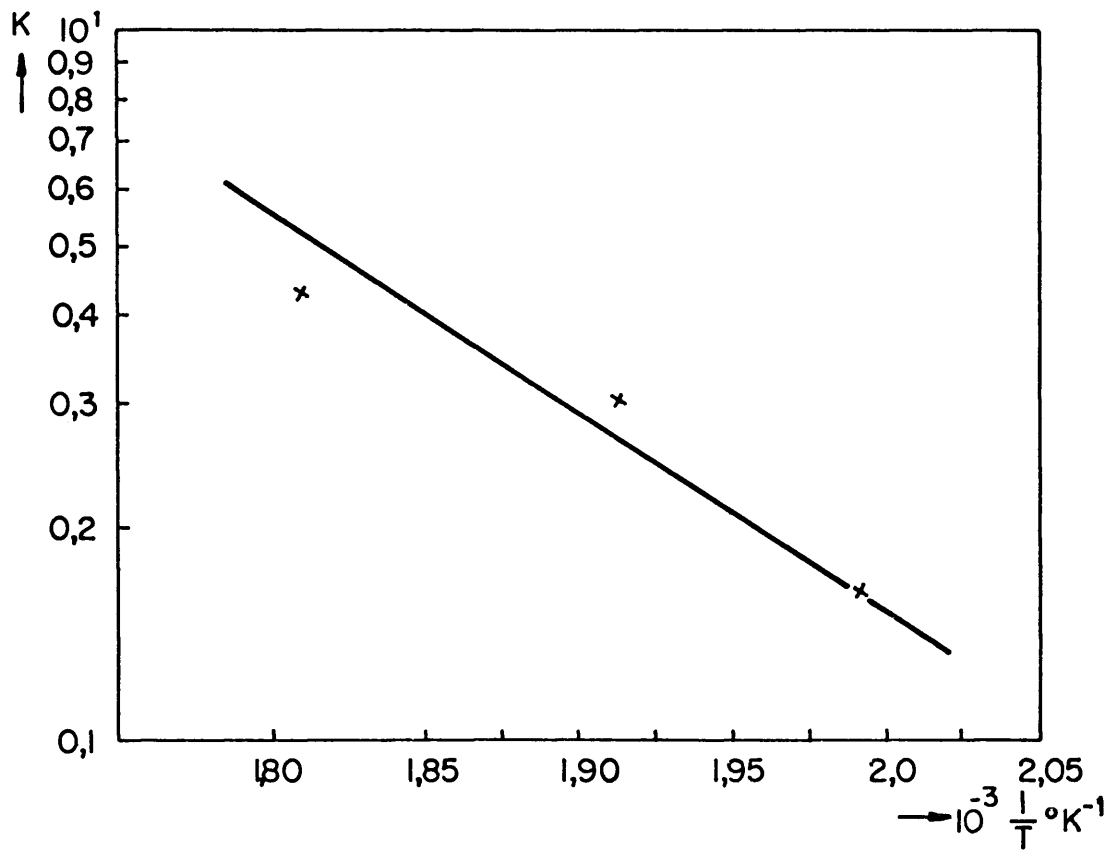


FIGURA 25. - Representación de la constante específica de velocidad VS. el inverso de la temperatura.

jo de pistón no fuera elevada para pequeños pesos, se diluyó el catalizador con vidrio del mismo tamaño, de forma que la altura del lecho catalítico fuera de 3 cm. y por ello D/UL' constante y pequeño.

Se ha estudiado la variación de la conversión con el tiempo espacial (W/F) a tres temperaturas 250, 280 y 300°C.

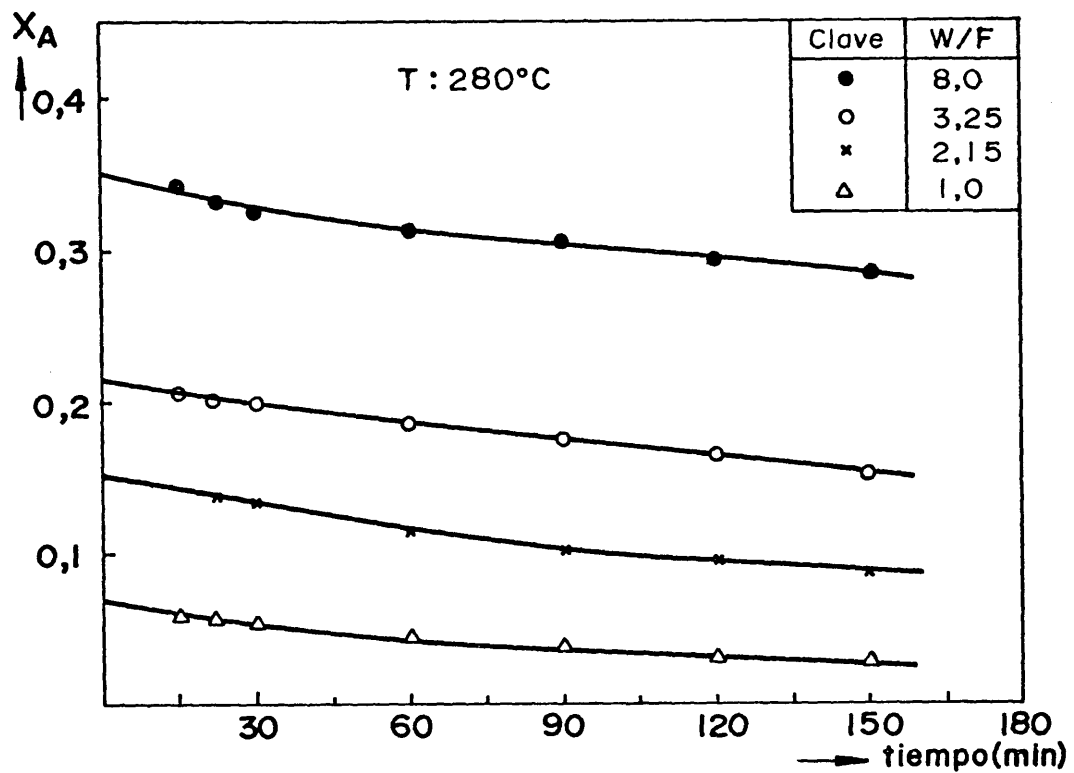
En todos los experimentos realizados se mantuvieron fijas las siguientes condiciones:

Granulometría del catalizador:  $-2 + 1,25$  mm  
Velocidad lineal : 4 cm/seg.  
Concentración de alcohol : 100 %

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 19, y en las figuras 26 y 27.

A 250°C no se observó, tabla 19, que la conversión disminuyera con el tiempo. Por el contrario, a 280°C la conversión disminuye, figura 26, linealmente con el tiempo y a 300°C, figura 27, esta variación es parabólica. La conversión inicial del catalizador en los experimentos realizados a 280 y 300°C se obtuvo por extrapolación de cada una de las curvas conversión frente a tiempo, figuras 26 y 27.

Al representar la conversión inicial frente al tiempo espacial (W/F) se obtienen tres curvas (una para cada temperatura) mostradas en la figura 28.



F FIG.26 — VARIACION DE LA CONVERSION CON EL TIEMPO DE REACCION A 280°C. PARAMETRO: TIEMPO ESPACIAL

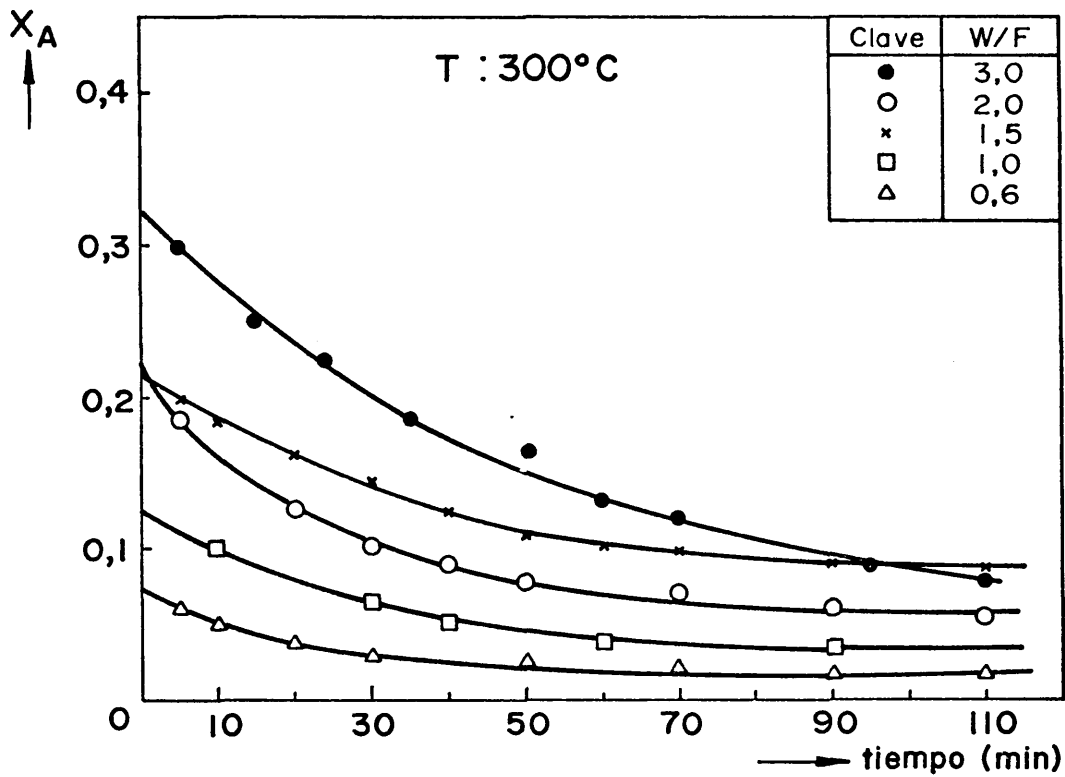


FIGURA. 27.— VARIACION DE LA CONVERSION CON EL TIEMPO DE REACCION A 300 °C  
PARAMETRO: TIEMPO ESPACIAL

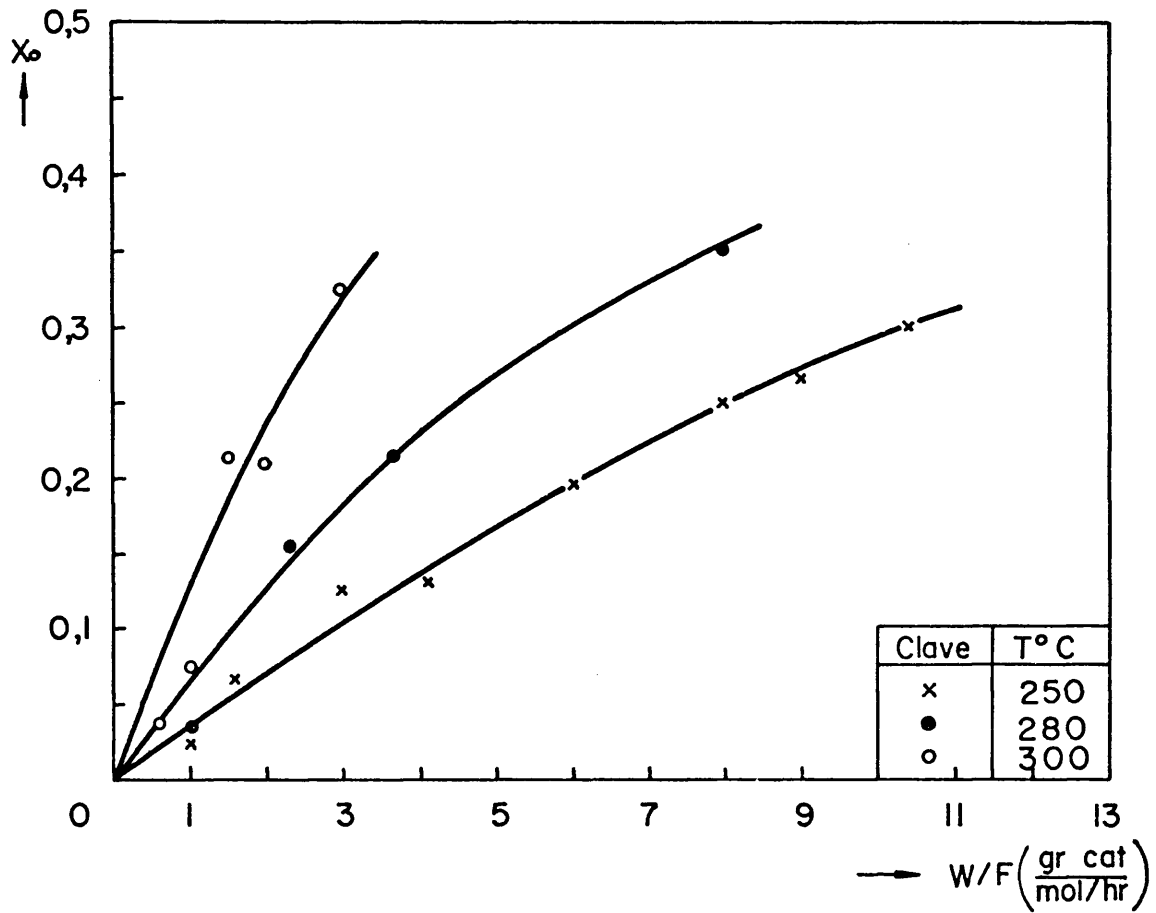


FIGURA 28. - Variación de la conversión con el tiempo espacial a las tres temperaturas estudiadas.

T A B L A 19

Resultados obtenidos a 250°C

W/F	$X_t$			
	t = 0 min	t = 30 min	t = 40 min	t = 60 min
1,0	0,025	0,027	0,025	0,026
1,6	0,068	0,068	0,064	0,068
3,0	0,126	0,12	0,125	0,13
4,05	0,124	0,132	0,129	0,127
6,0	0,195	0,19	0,194	0,196
8,0	0,25	0,24	0,27	0,25
9,0	0,265	0,25	0,26	0,275
10,0	0,30	0,28	0,33	0,30

5.3.2.1.- Cálculo de la velocidad de reacción

Según se vió en el apartado 1.4.3, la velocidad de reacción viene dada por  $\frac{dX_A}{d(W/F)}$ . Cuando se envenena el catalizador es necesario tener en cuenta que la variación de conversión que se debe utilizar en el cálculo de la velocidad de reacción, es la conversión inicial.

Para calcular la velocidad de reacción se ajustaron por mínimos cuadrados las curvas conversión frente a W/F y a ecuaciones del tipo:

$$X = a + b W/F + c (W/F)^2 + \dots + n (W/F)^n \quad 90$$

encontrándose como más adecuada:

$$X = a W/F - b (W/F)^2 \quad 91$$

Las ecuaciones para cada temperatura figuran en la tabla 20.

T A B L A 20

Ecuaciones que relacionan la conversión con W/F.

Temperatura °C	Ecuación
250	$X = 0,03919 (W/F) - 0,00103 (W/F)^2$
280	$X = 0,08124 (W/F) - 0,00479 (W/F)^2$
300	$X = 0,1345 (W/F) - 0,00841 (W/F)^2$

Derivando la ecuación 91 se obtiene:

$$\frac{dX_A}{d(W/F)} = (-r_A) = a - 2 b W/F \quad 92$$

En las tablas 21, 22 y 23 se dan las velocidades de reacción calculadas para los valores de W/F estudiados a 250, 280 y 300°C respectivamente.

Valores de la velocidad de reacción para distintas relaciones W/F a 250°C.

X	0,025	0,068	0,126	0,129	0,195	0,25	0,265	0,30
W/F	1,0	1,6	3,0	4,05	6,0	8,0	9,0	10,4
$(-r_A)$	0,037	0,036	0,033	0,031	0,027	0,023	0,021	0,018

T A B L A 22

Valores de la velocidad de reacción para distintas relaciones W/F a 280°C

X	0,07	0,155	0,215	0,35
W/F	1,0	2,15	3,35	8,0
$(-r_A)$	0,072	0,061	0,049	0,005

T A B L A 23

Valores de la velocidad de reacción para  
distintas relaciones W/F a 300°C.

X	0,075	0,125	0,215	0,21	0,325
W/F	0,6	1,0	1,5	2,0	3,0
(-r <sub>A</sub> )	0,114	0,118	0,101	0,101	0,084

5.3.2.2.- Determinación de las constantes cinéticas

De los experimentos realizados en el reactor diferencial y empleando el método de las velocidades iniciales puede deducirse que el mecanismo que mejor se ajusta a los resultados experimentales es aquel en que la etapa controlante es la adsorción del alcohol bencílico en dos centros activos. Por consiguiente, la primera ecuación que debe estudiarse es la correspondiente a este mecanismo, es decir:

$$(-r_A) = \frac{k K_A \left( P_A - \frac{P_H P_B}{K} \right)}{(1 + K_A P_A + K_H P_H + K_B P_B)^2} \quad 93$$

Como en todos los experimentos realizados se utilizó alcohol bencílico puro como alimentación; las presiones parciales del hidrógeno y del benzaldehído producidas, serán siempre iguales como corresponde a la estequiometría de la reacción. Con ello la ecuación 93 se transforma en:

$$(-r_A) = \frac{k K_A \left( P_A - \frac{P_H^2}{K} \right)}{\left( 1 + K_A P_A + (K_H + K_B) P_H \right)^2} \quad 94$$

Al aplicar la ecuación 94 no podrán conocerse los valores de las constantes de adsorción de los productos ( $K_H$  y  $K_B$ ), sino que únicamente se conocerá la suma de ambos, ( $K_H + K_B$ ).

La ecuación 94 puede escribirse:

$$y = a + b P_A + c P_H \quad 95$$

en que:

$$y = \sqrt{\frac{P_A - P_H^2 / K}{(-r_A)}} \quad 96$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{K_A} k} \quad 97$$

$$b = \frac{K_A}{\sqrt{K_A} k} \quad 98$$

$$c = \frac{K_H + K_B}{\sqrt{K_A} \cdot k} \quad 99$$

Los valores de a, b y c se calculan por mínimos cuadrados, según el sistema de ecuaciones:

$$n \quad a + b \sum P_A + c \sum P_H = \sum y \quad 100$$

$$a \sum P_A + b \sum P_A^2 + c \sum P_A P_H = \sum y P_A \quad 101$$

$$a \sum P_H + b \sum P_A P_H + c \sum P_H^2 = \sum y P_H \quad 102$$

Para resolver el anterior sistema de ecuaciones es necesario conocer los valores de  $P_A$ ,  $P_H$ ,  $(-r_A)$  y  $K$ , para cada uno de los experimentos. Los valores de la velocidad de reacción se calcularon como se indicó en el apartado 5.3.2.1. y la constante de equilibrio de la reacción para cada una de las temperaturas por el método de contribución de grupos (Figura 29).

El cálculo de las presiones parciales de alcohol bencílico y de hidrógeno, se realizó a partir de la presión total y de la fracción molar, teniendo en cuenta que en la reacción se produce un aumento del número de moles, es decir:

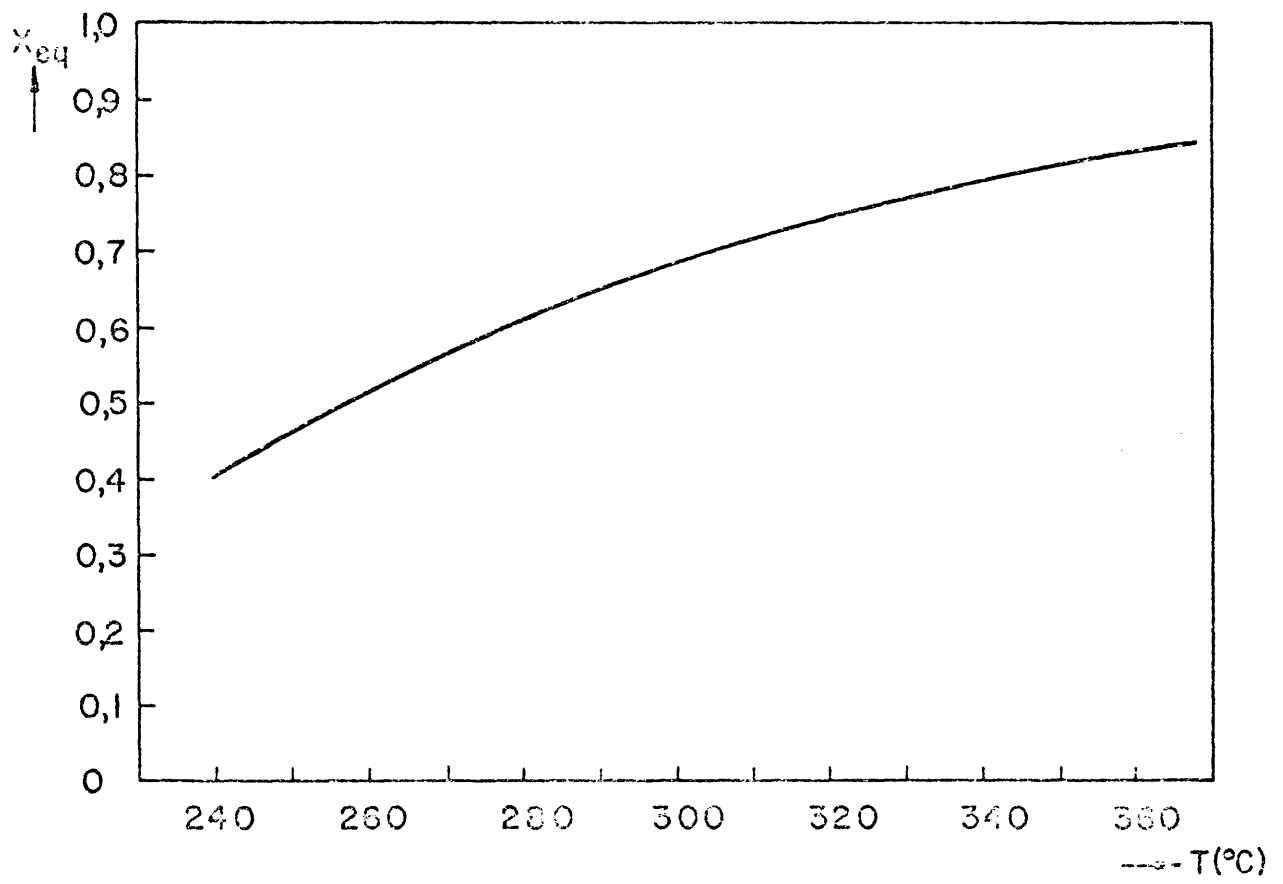


FIG.29 - CONVERSION DE EQUILIBRIO vs. TEMPERATURA

$$P_A = P \quad Y_A = P \frac{1 - X_A}{1 + X_A} \quad 103$$

$$P_H = P_B = P \quad Y_H = P \frac{X_A}{1 + X_A} \quad 104$$

En la tabla 24 se dan los valores de las presiones parciales de alcohol bencílico e hidrógeno de cada uno de los experimentos realizados.

T A B L A 24

Presiones parciales de alcohol y de hidrógeno a las temperaturas estudiadas

Tº 250ºC.

X	0,025	0,068	0,125	0,129	0,195	0,25	0,265	0,30
P <sub>A</sub>	0,808	0,807	0,718	0,714	0,623	0,554	0,537	0,497
P <sub>H</sub>	0,023	0,059	0,103	0,106	0,151	0,185	0,194	0,13

Tº 280ºC

X	0,07	0,155	0,215	0,35
P <sub>A</sub>	0,804	0,677	0,598	0,445
P <sub>H</sub>	0,061	0,124	0,164	0,239

Tº 300ºC

X	0,075	0,125	0,215	0,21	0,325
P <sub>A</sub>	0,796	0,655	0,600	0,603	0,471
P <sub>H</sub>	0,0645	0,0936	0,1643	0,1603	0,2268

Comprobación de la ecuación cinética y cálculo de las constantes a 250ºC.

Sustituyendo en las ecuaciones 100 a 102, los valores de P<sub>A</sub>, P<sub>H</sub>, etc., correspondientes a 250 ºC. se obtienen los siguientes valores de los coeficientes:

$$a = 1,49$$

$$b = 2,98$$

$$c = 7,45$$

Teniendo en cuenta la relación entre los coeficientes (a, b, c) y las constantes cinéticas [k, K<sub>A</sub>, (K<sub>H</sub> + K<sub>B</sub>)] se obtienen los siguientes valores de las constantes:

$$\begin{aligned} k &= 0,225 \\ K_A &= 2,0 \\ K_H + K_B &= 5,0 \end{aligned}$$

Una vez que se conoce la ecuación de velocidad y las constantes cinéticas, es necesario comprobar que dicha ecuación se ajusta a los resultados experimentales. El procedimiento utilizado para efectuar dicha comprobación, fue el siguiente:

Sustituir los valores de las constantes calculadas en la ecuación de velocidad:

$$(-r_A) = \frac{0,45 \left( P_A - \frac{P_H^2}{K} \right)}{(1 + 2 P_A + 5 P_H)^2} \quad 105$$

Expresar el significado de la velocidad de reacción:

$$(-r_A) = \frac{dX_A}{d(W/F)} \quad 106$$

Despejar W/F en la ecuación 106 e integrar la expresión resultante:

$$W/F = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad 107$$

Sustituir en la ecuación 107 la velocidad de reacción por la ecuación de velocidad 105:

$$W/F = \int_0^{X_A} \frac{(1 + 2 P_A + 5 P_H)^2}{0,45 \left( P_A - \frac{P_H^2}{K} \right)} dX_A \quad 108$$

Realizar la integración gráfica de la ecuación 108.

Como límite superior de la integral se toman los diferentes valores de la conversión obtenida experimentalmente, calculándose así diversos valores de  $W/F$ , enumerados en la tabla 25.

T A B L A 25

Valores del tiempo espacial calculado a partir de la ecuación de velocidad propuesta a distintas conversiones.-

X	0,025	0,068	0,126	0,129	0,195	0,25	0,265	0,30
$W/F$ calculado	0,525	1,43	2,9	3,0	5,3	7,9	8,8	10,9

Comparar el valor de  $W/F$  calculado con el utilizado en experimento correspondiente, como se muestra en la figura 30. La línea recta de pendiente la unidad, obtenida en la figura 30, indica que la ecuación propuesta y las constantes calculadas son válidas.

Comprobación de la ecuación cinética y cálculo de las constantes a 280°C.

Operando de la misma forma que en los experimentos realizados a 250°C, se obtienen los siguientes valores de las constantes:

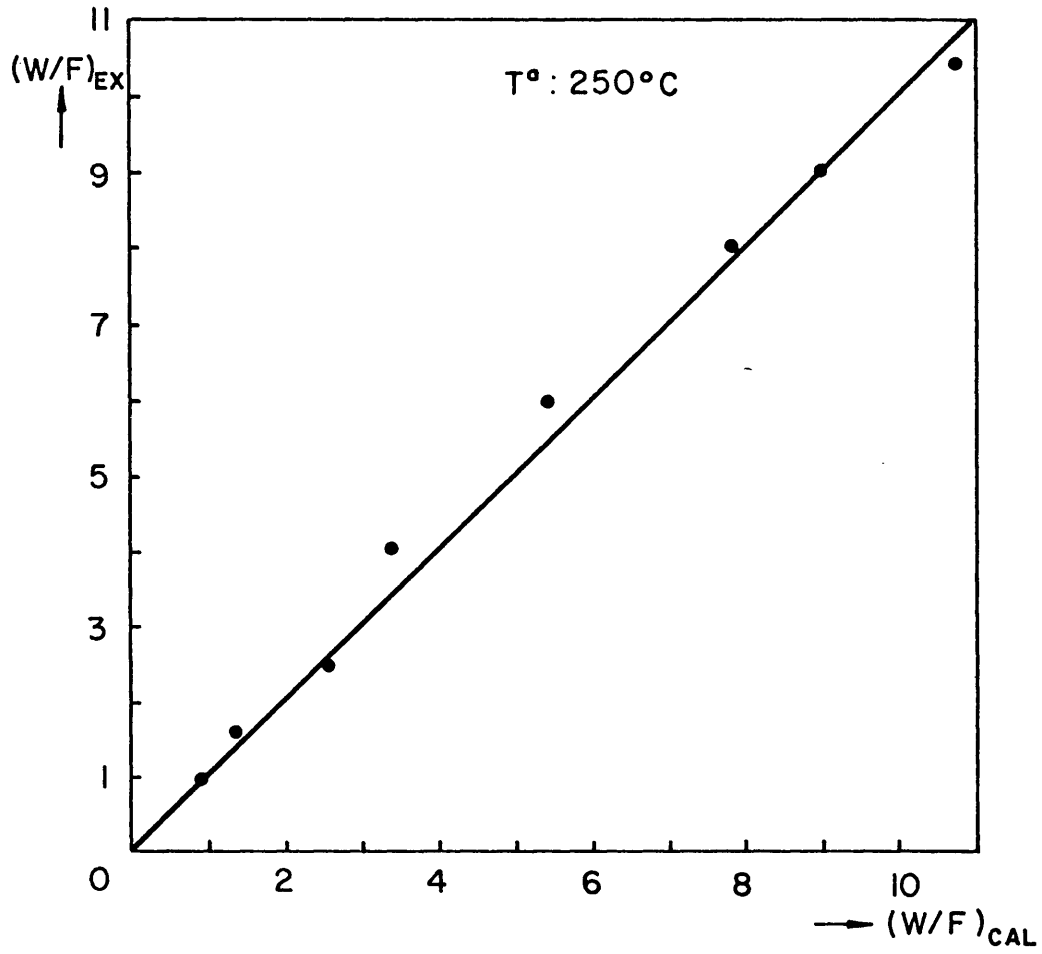


FIGURA 30. - Representación de  $(W/F)$  experimental vs.  $(W/F)$  calculado.

$$\begin{aligned}
 k &= 0,385 \\
 K_A &= 1,48 \\
 K_H + K_B &= 4,0
 \end{aligned}$$

Al sustituir los valores de las constantes calculadas en la ecuación 107, se obtiene:

$$W/F = \int_0^{X_A} \frac{(1 + 1,48 P_A + 4 P_H)^2}{0,57 (P_A - \frac{P_A^2}{K})} dX_A \quad 109$$

Realizando la integración gráfica de la ecuación 109, se obtienen los valores de W/F enumerados en la tabla 26.

T A B L A 26

Valores del tiempo espacial calculado a partir de la ecuación de velocidad propuesta, a distintas conversiones.-

X	0,07	0,155	0,215	0,35
(W/F)CAL	0,91	2,16	3,25	6,9

En la figura 31 se representa el valor de W/F experimental frente a los valores de W/F calculado a partir de la ecuación de velocidad supuesta, observándose que la desviación de los puntos de la recta de 45° es pequeña.

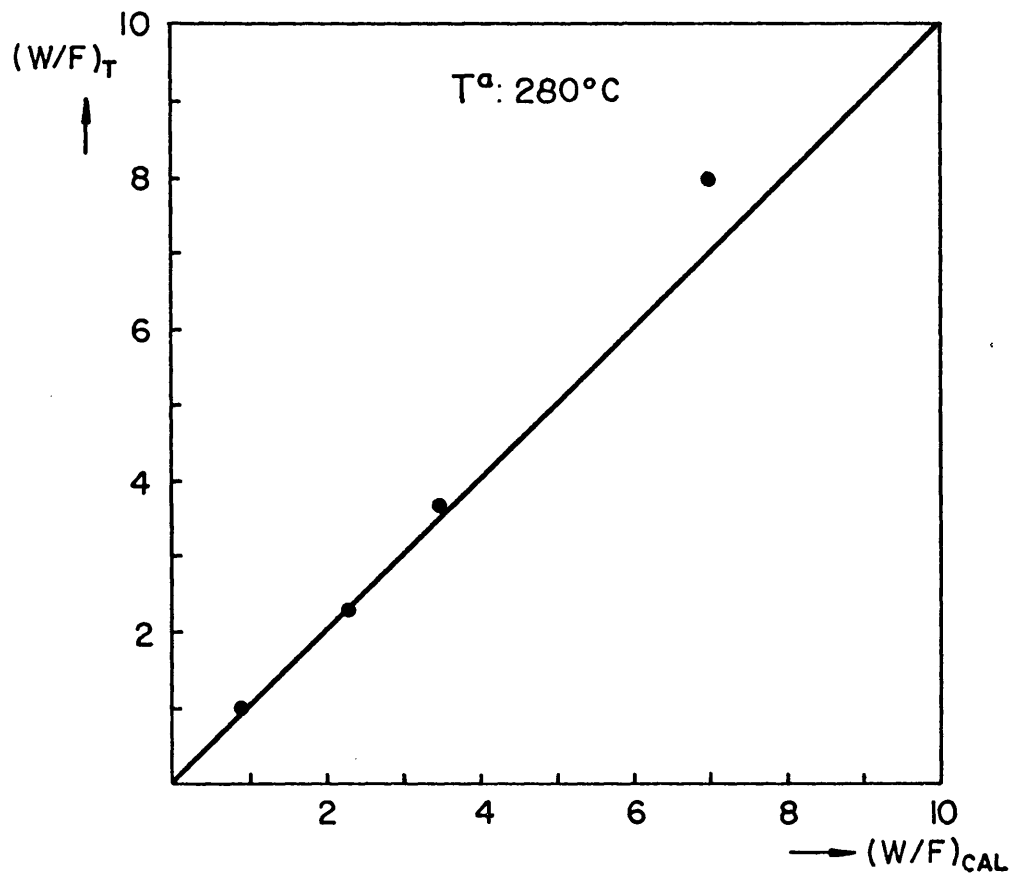


FIGURA 31. - Representación de  $(W/F)$  experimental vs.  $(W/F)$  calculado.

Por consiguiente cuando la temperatura de operación es de 280°C, la suposición de que la etapa controlante es la reacción en dos centros activos puede considerarse correcta.

Comprobación de la ecuación cinética y cálculo de las constantes a 300°C.

A 300°C y operando de la forma que lo indicado a 250 y 280°C, se obtuvieron los siguientes valores de las constantes:

$$k = 0,65$$

$$K_A = 1,2$$

$$K_H + K_B = 3$$

Al representar el inverso de la velocidad de reacción calculada a partir de las constantes anteriores frente a la conversión, se obtuvieron los valores del tiempo espacial indicados en la tabla 27.

T A B L A 27

Valores del tiempo espacial calculado a 300°C.

X	0,075	0,125	0,215	0,21	0,325
(W/F) <sub>CAL</sub>	0,58	1,05	1,74	1,70	3,14

En la figura 32 se observa una buena concordancia entre los valores de los tiempos espaciales experimentales y los calculados teóricamente, por lo que la suposición de que la etapa controlante en la deshidrogenación del alcohol bencílico es la reacción química en dos centros activos, también es correcta a 300°C.

### 5.3.2.3.- Determinación de la energía de activación

En la tabla 28 se enumeran las constantes específicas de velocidad y las constantes de adsorción calculadas a partir de los datos obtenidos con el reactor integral a las tres temperaturas estudiadas.

T A B L A 28

Valores de las constantes cinéticas a las tres temperaturas estudiadas

Temperatura °C	k	K <sub>A</sub>	K <sub>H</sub> + K <sub>B</sub>
250	0,225	2,0	5,0
280	0,385	1,48	4,0
300	0,65	1,2	3,0

En la figura 33 se obtiene una energía de activación de 13 Kcal/mol.

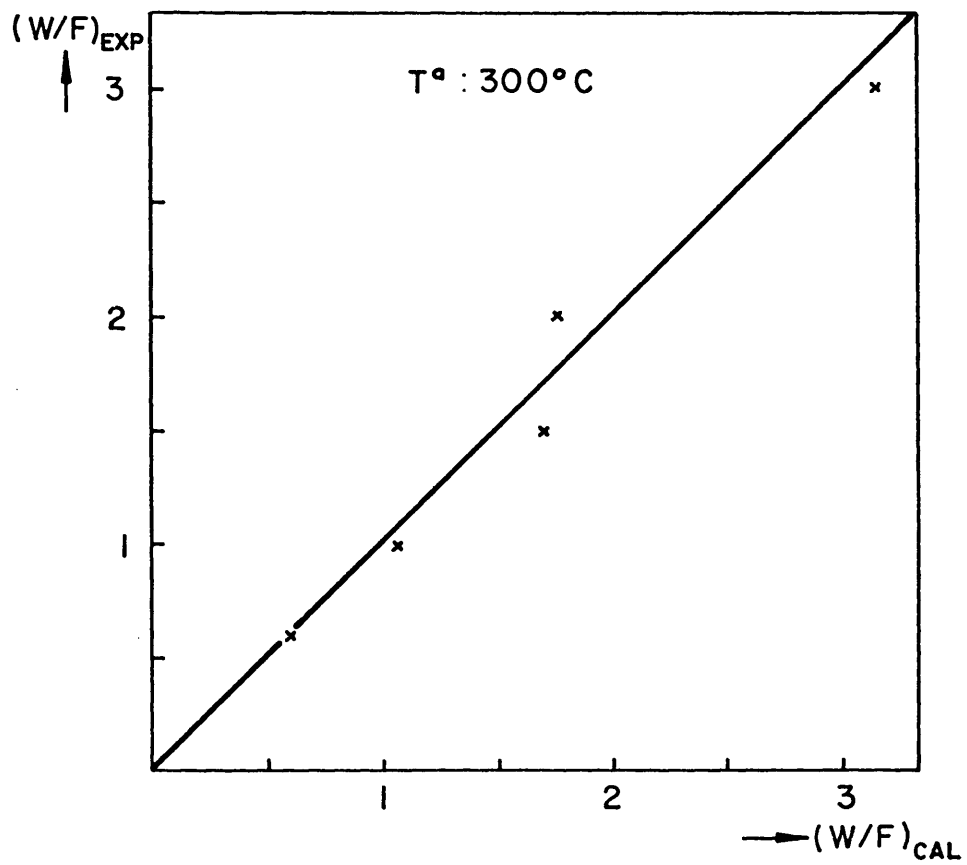


FIGURA 32 . - Representación de  $(W/F)$  experimental vs.  $(W/F)$  calculado.

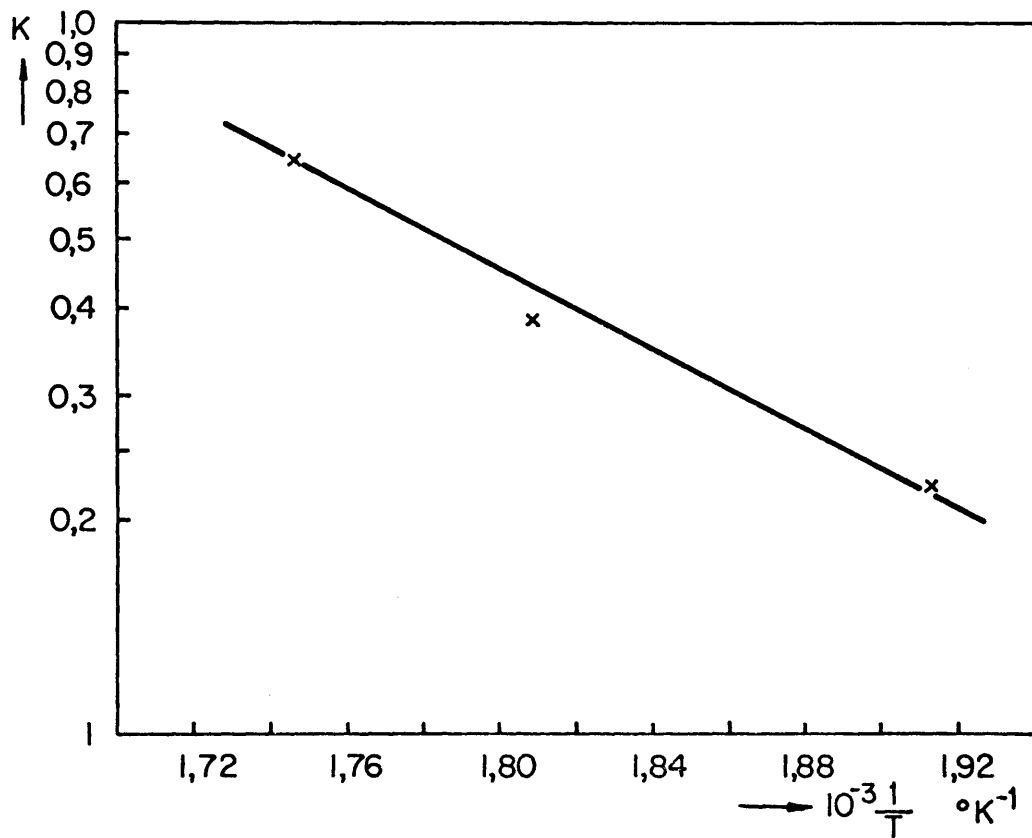


FIGURA 33.- Representación de la constante específica de velocidad VS. el inverso de la temperatura.

5.3.3.- Comparación de los resultados obtenidos en el reactor diferencial con los obtenidos en el integral.

Anteriormente se indicó la necesidad de realizar el estudio cinético en los dos tipos de reactores, ya que, al ser la deshidrogenación una reacción en la cual el catalizador se envenena, es necesario obtener los datos de velocidad de reacción inicial por extrapolación de la curva conversión-tiempo. En la tabla 29 se enumeran los resultados obtenidos con uno y otro tipo de reactor. Se observa que en ambos reactores se ha obtenido la misma ecuación mecanística y la misma forma de variación de la conversión con el tiempo. Los valores de las constantes específicas de velocidad obtenidas con el reactor diferencial, son mayores que las obtenidas con el integral, si bien la discrepancia es inferior al 26%.

T A B L A 29

Comparación entre los resultados obtenidos en el reactor  
diferencial y en el integral.

DATO A COMPARAR		REACTOR DIFERENCIAL	REACTOR INTEGRAL
Ecuación mecanística.		Reacción química en 2 centros activos.	Reacción química en 2 centros activos
K	T = 250°C	0,307	0,225
	T = 280°C	0,431	0,385
K <sub>A</sub>	T = 250°C	3,10	2,0
	T = 280°C	4,62	1,48
E Kcal/mol		13	13
Variación de la conversión con el tiempo	T = 250°C	Nula	Nula
	T = 280°C	Lineal	Lineal

Con las constantes de adsorción del alcohol bencílico, ocurre lo mismo pero la discrepancia es muy superior.

## 6.- CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA DEL DEPOSITO CARBO- BONOSO.

En muchas reacciones orgánicas catalíticas y heterogéneas hay una deposición de residuos carbonosos o de otro tipo sobre las partículas del catalizador que se traduce en una disminución de la actividad del catalizador con el tiempo de reacción.

Este material carbonoso depositado sobre el catalizador suele ser de estructura bastante compleja y de ningún interés práctico, por lo que son muy escasos los intentos realizados para caracterizarlo cuando, además, suele ser difícil separarlo del catalizador. Generalmente, los escasos análisis sobre este residuo se reducen a determinar la presencia de grupos  $-CH_1$ ,  $-CH_2$ ,  $-CH_3$  ó aromáticos sin que generalmente se presente una estructura definida.

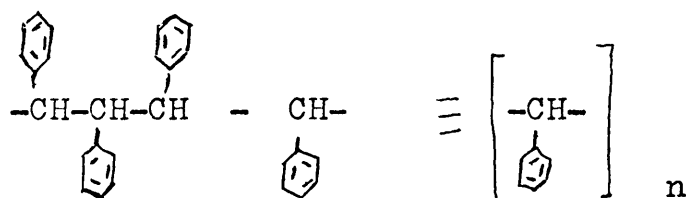
Al estudiar la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico a benzaldehído, se ensayaron numerosos catalizadores de cobre, para elegir el más adecuado (apartado 4). En todos, a  $300^{\circ}C$ , la actividad disminuía acusadamente con el tiempo por deposición de un residuo orgánico amarillento en forma de grumos.

Debido a que la apariencia física del residuo orgánico formado era similar utilizando unos u otros catalizadores, se pensó que este residuo producido podría tener una estructura molecular determinada. Interesaba conocer las variables que determinaban la producción de

tal residuo y si su formación ocurría por una reacción en serie ó en paralelo con la de deshidrogenación para hacer mínimo el envenenamiento del catalizador para la reacción de deshidrogenación.

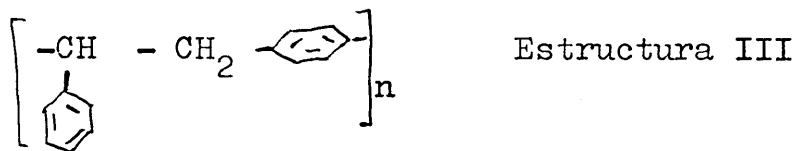
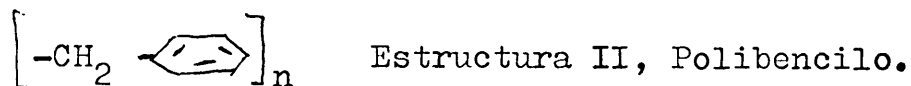
Al intentar disolver dicho residuo, para una somera caracterización, apareció el dato sorprendente de su insolubilidad en los disolventes inicialmente ensayados. Por ello y por tener un punto de fusión superior a 300°C, se tratò de caracterizar el compuesto formado.

La estructura del producto depositado ha resultado ser:



No se ha encontrado en la bibliografía descripción de un compuesto con esta estructura, y se propone de designarlo como polibencileno. Se le considera de gran interés, científico y técnico, especialmente por su estabilidad a altas temperaturas.

En algunas circunstancias, tales como tipo de catalizador ó temperatura, la formación de este polímero va acompañada de la aparición de polimeros de las siguientes estructuras, según se ha determinado por espectroscopia infrarroja:



ya conocidos y que se han obtenido por varios autores, bien con elevada pureza (91-93), bien mezclados (94-98).

#### 6.1.- SEPARACION POR SOLUBILIDAD DIFERENCIAL.-

El primer paso para la caracterización de las muestras obtenidas fue la separación de las diferentes clases de polímeros obtenidos y purificación de éstos.

Como ya se ha dicho anteriormente, se obtienen tres tipos de polímeros que responden a las estructuras I, II y III; todos ellos de colores diferentes: amarillo "canario", ocre y amarillo "paja". Normalmente los compuestos macromoleculares suelen ser incoloros; sin embargo, estos tres polímeros adsorben fuertemente en el visible, como indica su color, tal vez debido a un fenómeno de hiperconjugación del anillo bencénico y el -CH - CH - alifático.

Para separar estas tres sustancias se utilizó el método de solubilidad diferencial. El polímero obtenido en para (estructura II) que tiene una coloración ocre es soluble, entre otros, en benceno y tolueno. Los

otros dos polímeros de color amarillo "canario" (Estructura I) y amarillo "paja" (Estructura III) eran insolubles en casi todos los disolventes orgánicos conocidos, aún cerca de su punto de ebullición: dimetilformida, formamida, tetrahidrofurano, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, sulfuro de carbono, nitrobenzono, clorobenzeno, nitrometano, nitroetano, xileno, etc., y sólo se ha encontrado que los disuelven el 1, 2, 3, 4 tetrahidro naftaleno (tetralina) y el dimetilsulfóxido, a temperaturas elevadas, muy cerca de sus respectivos puntos de ebullición. Para separarlos se empleó tetralina, ya que el polímero de estructura (III) es el más soluble de los dos.

Para su separación y purificación se trató la mezcla con benceno solubilizando el de estructura II; una vez filtrada la solución se precipitó el polímero con metanol y se liofilizó después.

Para separar los dos últimos polímeros se empleó tetralina, a temperatura moderada, disolviéndose el de estructura III, filtrando a continuación, precipitando con metanol secando a vacío. Finalmente, se disolvió el sólido insoluble con tetralina, cerca de su temperatura de ebullición, quedando, sin embargo, restos de un sólido negro que se supuso se trataba del catalizador; se filtró en caliente y se precipitó, con una mezcla muy fría de metanol -agua al 50 % en volumen. Se secó después el polímero así obtenido calentándolo a 80°C, a vacío obteniéndose el polímero de estructura I.

## 6.2.- ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA

### 6.2.1.- Espectroscopia infrarroja

Se determinaron las diferentes estructuras por espectroscopia infrarroja. Los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 621, en pastillas de bromuro potásico.

En la figura 34 se presenta el espectro del polibencileno. La región del espectro comprendida entre los 600 y 900  $\text{cm}^{-1}$  se utiliza corrientemente para detectar las sustituciones del anillo bencénico. Como los máximos aparecen a 692, 720 y 890  $\text{cm}^{-1}$  ello indica una monosustitución aromática. Las bandas a 1595 y 3020  $\text{cm}^{-1}$  detectan la presencia de los CH de la cadena central o alifática. Finalmente, los máximos que aparecen entre 1420 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  son los armónicos del benceno monosustituído. A 3440  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda debida al grupo OH final, que en este caso es poco intensa debido a la pequeña proporción de grupos alcohólicos, uno por macromolécula. También, es interesante señalar la gran absorción que se observa en la zona que va desde los 1800 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

De las bandas del espectro se deduce que la única estructura posible es: I El polibencilo, estructura II, da un espectro parecido, con la única diferencia de que en éste no aparecen las bandas debidas al CH alifático y sí las de los  $\text{CH}_2$ ; además se detecta la bisustitución del anillo bencénico en posición 1,4, es decir, en para, a 805  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica una estructura lineal.

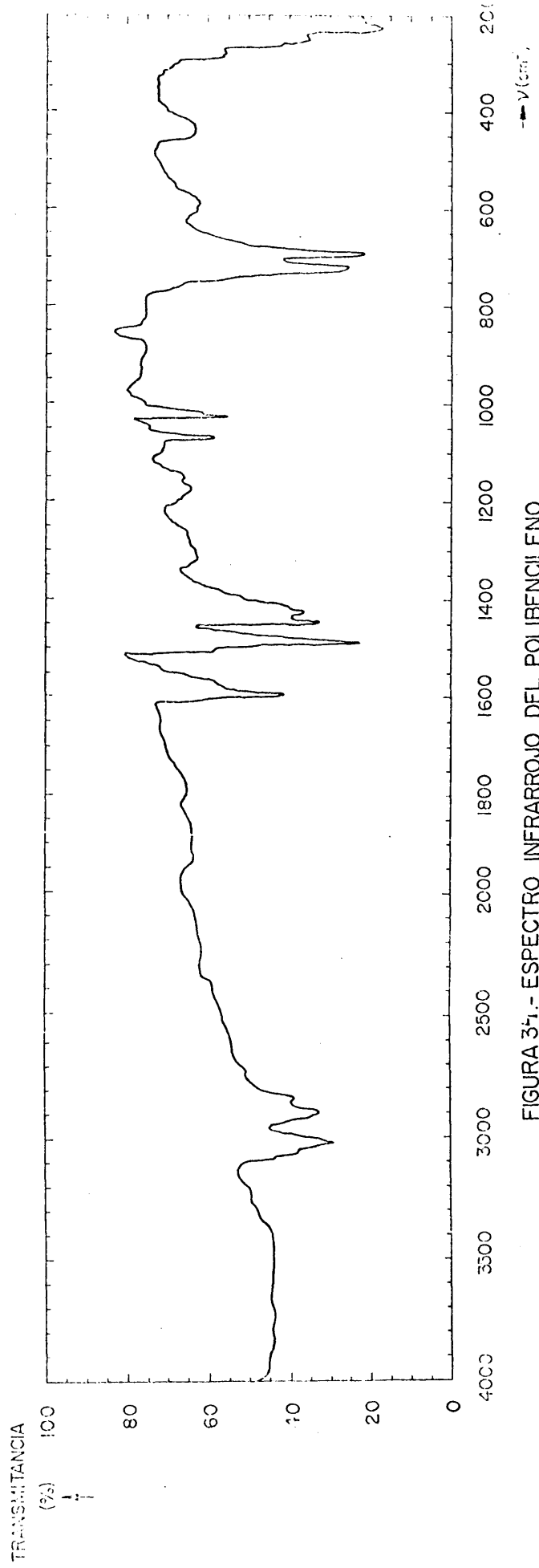


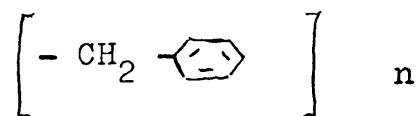
FIGURA 37.- ESPECTRO INFRARROJO DEL POLIBENCILENO

El polímero color amarillo "paja" da todas las bandas obtenidas en los otros dos, lo que indica que se trata de un polímero con la estructura III, o tal vez la de uno ramificado, de estructura muy similar. Lo que sí es evidente es que trata de otro tipo de polímero distinto, ya que el color, solubilidad y apariencia física son diferentes a la de los otros dos. Así, en la región que va desde los 800 a 860  $\text{cm}^{-1}$  muestra una absorción pequeña, lo que indica según Haas (93) la presencia de ramificaciones.

#### 6.2.2.- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

La confirmación total de la estructura I del polímero obtenido se podría realizar utilizando la resonancia magnética nuclear, pero la escasa solubilidad de los productos, únicamente solubles en tetralina y dimetilsulfóxido a altas temperaturas, lo impiden.

Además, los picos del disolvente aparecen en la misma región de los del polímero. Por el contrario, el polímero de estructura II es soluble en benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, etc. Su solubilidad permitió su análisis por R.M.N., utilizando como disolvente tetracloruro de carbono. En la figura 35 se presenta el espectro obtenido donde se observan dos picos, uno a 3,8 y el otro a 6,9 siendo su relación de áreas de 2 a 1 como corresponde a su unidad polimérica.



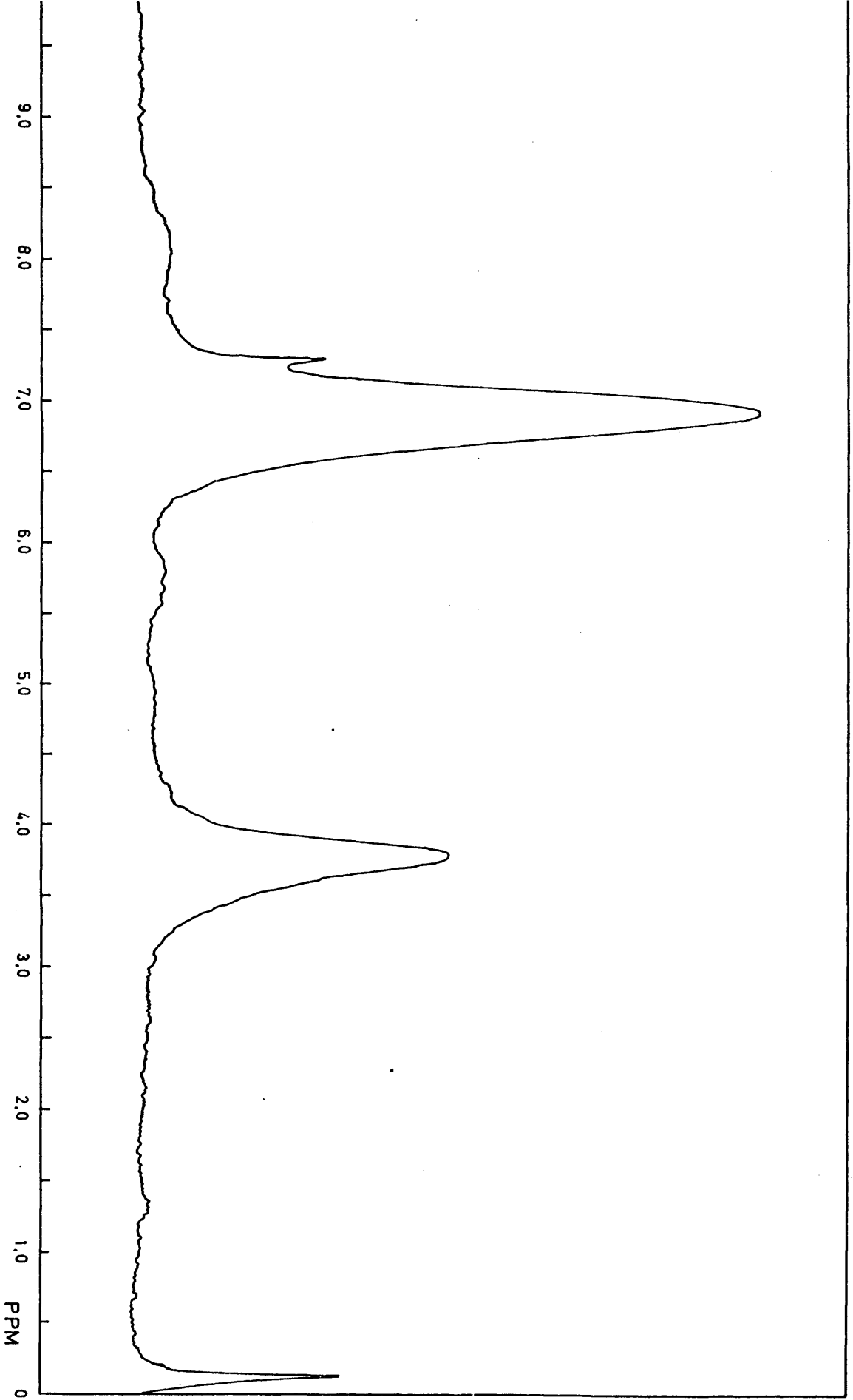


FIGURA 35.- ESPECTRO R.M.N DEL POLIBENCICLO

Este espectro correspondiente al polibencilo ya había sido obtenido por Haas en 1966 (93) y coincide con el mostrado en la figura.

### 6.3.- PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS

Peso molecular.- Se ha observado, que en tetralina y en dimetilsulfóxido aumenta de manera apreciable la viscosidad de la disolución, lo que indica que el grado de polimerización debe ser, lógicamente, elevado. La determinación del peso molecular de las muestras obtenidas utilizando la osmometría de presión de vapor dió unos valores comprendidos entre 5.000 y 50.000

Análisis elemental.- Los contenidos en carbono e hidrógeno, para el polímero de estructura I, encontrados son C, 93,34; H, 6,68, lo que indica efectivamente una fórmula  $C_7H_6$ .

Punto de reblandecimiento.- Se determinó con un bloque de puntos de fusión Gallenkamp y a una presión muy pequeña para evitar el contacto con el oxígeno del aire que podría carbonizarlo. El polímero de estructura I dió un punto de reblandecimiento de  $400 \pm 10$  °C. Este valor fue comprobado con una termobalanza Mettler.

### 6.4.- CONDICIONES DE OBTENCION DEL POLIBENCILENO

Ante el interés mostrado por diversos autores (93 - 98) para obtener el polibencilo y dado que la es-

estructura del polibencileno no había sido caracterizada, se considera necesario resumir las condiciones más favorables para la obtención de unos y otros polímeros.

a) Tipo de soporte del catalizador.- Se han utilizado catalizadores de cobre con porcentajes del 5 al 25% en peso sobre tres tipos de soportes: piedra pómez, sílice y amianto, manteniendo constantes las siguientes condiciones de operación:

Temperatura	300 °C
Tiempo espacial	8,64 gr. cat/mol alc. alim./hr.
Velocidad lineal de paso de gases	2,0 cm/seg.

condiciones que, junto con la densidad variable de los tres soportes, equivalen a un tiempo de residencia del gas en el lecho de 0,7 a 1,0 seg.

No se ha observado una dependencia general de la cantidad de polímero formado con el porcentaje de cobre en el soporte. Sin embargo, el tipo de soporte ejerce una gran influencia en la forma del depósito del polímero sobre el catalizador y en la cantidad y pureza del polibencileno formado. Nuestras apreciaciones, obtenidas con más de cien experimentos, pueden resumirse en la Tabla 30.

T A B L A 3 0

Influencia del soporte en la cantidad y pureza de polibencileno formado

Soporte	Cantidad de polímero formado	Pureza	Tipo de depósito
Piedra pómez	Media	Baja	Grumos
Sílice	Media	Elevada	(Película fina)
Amianto	Elevada	Elevada	Grumos

Los catalizadores con piedra pómez como soporte proporcionan el polibencileno mezclado con los otros dos polímeros citados (estructuras II y III, siendo la cantidad de estos últimos elevada respecto al polibencileno. El soporte de sílice crea una fina capa de polímero que cubre toda la superficie del catalizador desactivándolo rápidamente e impidiendo una mayor formación de polímero. El amianto es el soporte más adecuado para la obtención del polibencileno debido a la peculiar manera de formarse el polímero: en grumos cristalinos que no cubren toda la superficie del catalizador.

b) Temperatura.- La temperatura de operación tiene una doble influencia en cuanto a la formación del polímero. El alcohol bencílico alimentado sólo reduce

apreciablemente el óxido de cobre a cobre a temperaturas iguales o superiores a 300 °C. Operando a esta temperatura, el polímero obtenido con el catalizador del 20% de cobre reducido sobre amianto está constituido por polibencileno. Cuando se opera a temperaturas iguales o inferiores a 280 °C no ocurre tal reducción y el óxido de cobre proporciona un residuo negro sobre el catalizador. De aquí la conveniencia de tener el catalizador de cobre en forma reducida, por lo que previo a su uso se reducía pasando una corriente de hidrógeno durante cuatro horas a 340 °C.

Con el catalizador del 20 % de cobre así reducido se observa que a 250 °C no se produce polímero, a 280°C la cantidad formada es ya apreciable y a 300 °C muy elevada. A 320 °C se craquea parcialmente el alcohol bencílico impurificándose el polímero formado. Por ello, el intervalo óptimo de temperaturas para la obtención de polímero con el catalizador es de 290 - 300 °C.

c) Efecto del cromo como aditivo en el catalizador.- Se estudió el efecto del cromo, con el catalizador del 10 % de cobre sobre amianto, con porcentajes del 0,5 al 7 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Las condiciones constantes de estos ensayos eran:

Temperatura: 300 °C

Tiempo espacial: 10,8 gr, catalizador/mol  
alcohol alim./hr.

Peso del catalizador: 6,0 gr.

Concentración del alcohol  
de entrada: 50%: en volúmen

Con todos los porcentajes de cromo como aditivo se formaba una gran cantidad de polibencileno, que ocupaba los huecos entre las partículas, soldándolas entre sí y con la pared del reactor, de manera que al cabo de una hora de alimentación había que interrumpir el experimento por no poder atravesar los gases el lecho catalítico. Esta manera de formarse el polímero impidió conocer con exactitud la cantidad de polibencileno formado con los distintos catalizadores (2-3 gr, para un peso aproximado de catalizador de unos 6 gr).

La adición de cromo al catalizador promueve un considerable aumento de la formación de polímero en comparación con el catalizador sin cromo, pero la cantidad de polímero formado es muy semejante para los diversos contenidos en cromo de este catalizador.

d) Efecto del tiempo espacial o peso del catalizador presente.- Se varió el tiempo espacial entre 2,6 y 18,3 gr de catalizador/mol alcohol/hr., equivalentes a 1,5 y 10 gr. de catalizador, con caudal constante de la alimentación para hallar la cantidad de polibencileno formado con el catalizador de 10 % de cobre y 0,5 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre amianto. Las condiciones mantenidas constantes en estos ensayos fueron:

Temperatura : 300 °C

Tamaño de partícula :  $-2 \pm 1,25$  mm.

Velocidad lineal : 2 cm/seg.

Duración de cada ensayo : 30 min.

En la figura 36 se representa la cantidad de po

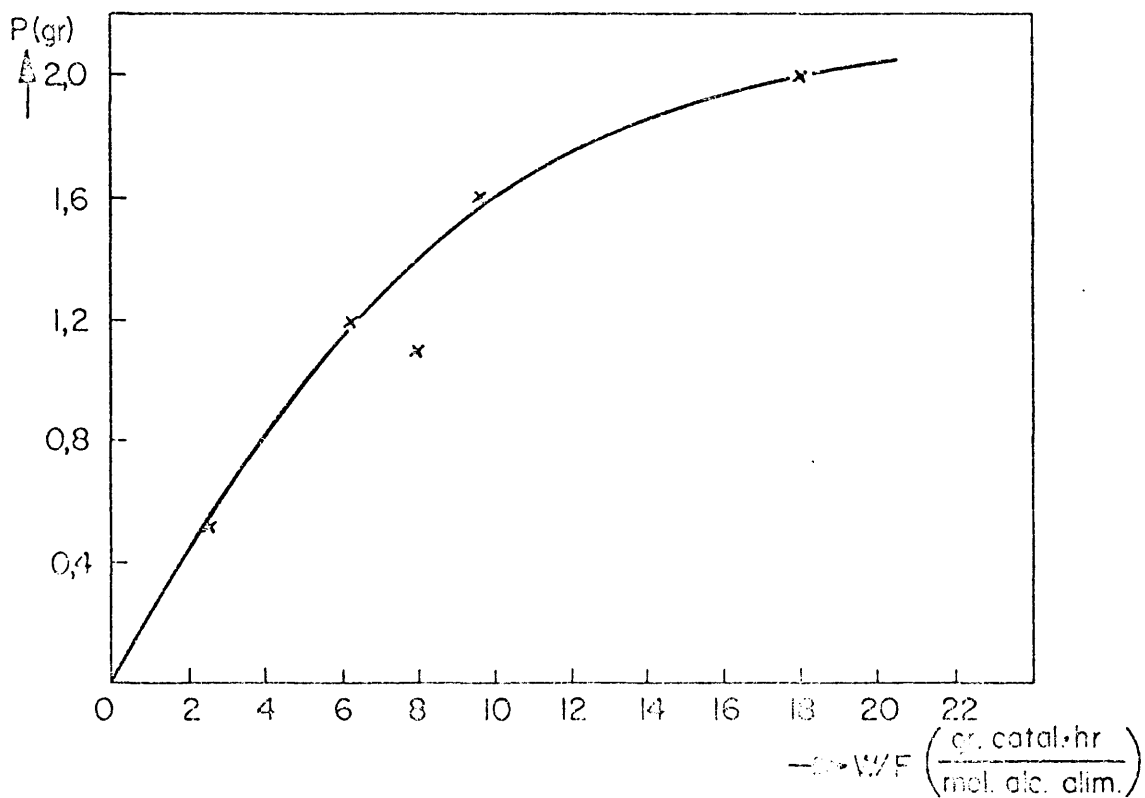


FIGURA 36- PESO DE POLIMERO FORMADO CON EL CATALIZADOR A -10-0,5 vs. Peso catalizador / alcohol alimentado.

límero obtenido en función del tiempo espacial. Se observa que al aumentar el peso del catalizador aumenta la cantidad de polibencileno formado hasta un límite, ya que a tiempos espaciales mayores, todo el alcohol bencílico ha reaccionado para dar benzaldehído y es nula por tanto la concentración de alcohol no formándose más polímero.

Con este catalizador y tiempo espacial 11,2 gr/mol/hr. se trabajó asimismo a otras temperaturas. A 250°C se obtenían 0,05 gr. de polibencileno y a temperaturas superiores a 300 °C se obtuvieron residuos negros carbonosos, confirmando el efecto de la temperatura mostrado anteriormente.

De la comparación de los resultados obtenidos con los diversos catalizadores se deduce que el catalizador más activo de los ensayos para la formación del polímero es el 10 % de cobre y 0,5 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en amianto operando a 300 °C.

#### 6.5.- INTERPRETACION DE LA FORMACION DEL POLIMERO

La formación del polímero sólo puede tener lugar a partir del alcohol bencílico mediante una policondensación dada por la reacción:

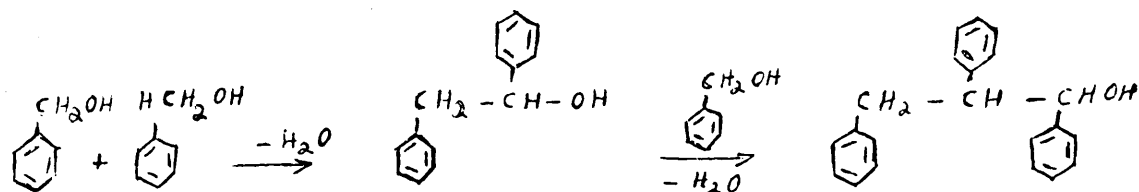




FIGURA 37.- MODELO A ESCALA DE LA MOLECULA DE POLIBENCILENO.

Al construir la escala con el modelo de la molécula, se ha observado que la única posibilidad de colocación de los núcleos bencénicos sobre la cadena alifática es en posición alternada (Figura 37).

Esta reacción de polimerización tendrá lugar en paralelo con la deshidrogenación del alcohol bencílico y como ambas tienen lugar entre un gas (alcohol bencílico) y un sólido (catalizador) seguirán las siguientes etapas:



El que unas moléculas de alcohol se deshidrogenen para dar benzaldehído y que otras se deshidraten para dar el polímero será debido, bien a que el alcohol se adsorba de dos formas diferentes sobre el catalizador o que adsorbiéndose de una única manera pueda reaccionar de dos formas diferentes.

Teniendo en cuenta que los trabajos sobre deshidrogenación de alcoholes indican que las moléculas de alcohol se adsorben en uno (3,4) ó en dos centros activos del catalizador (5), analicemos las posibilidades de formación del polímero.

#### Tipo de Quimiadsorción.-

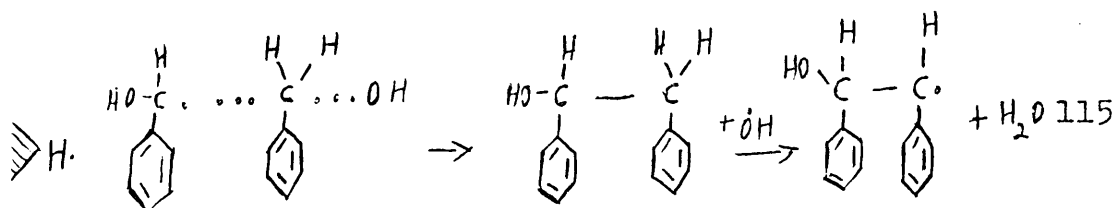
1. Las moléculas de alcohol se adsorben en un solo centro activo.



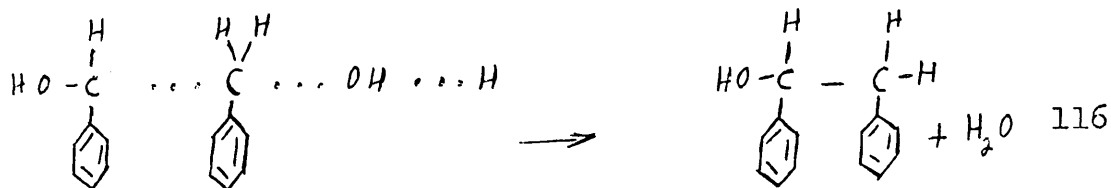
las de alcohol existentes en la corriente gaseosa. Por lo tanto, las formas de reaccionar de cada uno de los posibles radicales, formados por los distintos tipos de quimiadsorción, para dar el polimero, serían las siguientes:

1. Moléculas adsorbidas en un solo centro.

a) Cuando el radical formado es  $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}\text{OH}$  la polimerización tendría lugar de la siguiente forma:



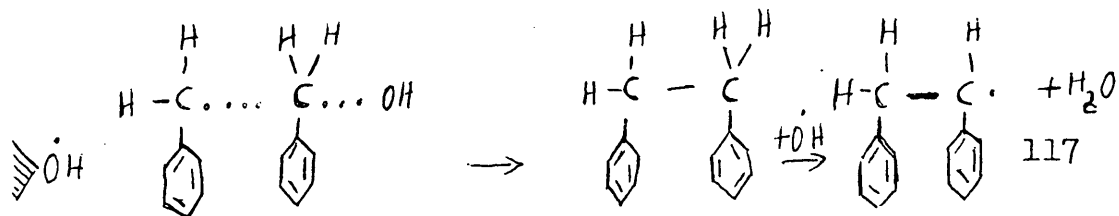
Ya que la otra posibilidad de estabilización de los radicales  $\text{H}\cdot$  y  $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}\text{OH}$  por doble ataque a una molécula de alcohol, mediante la siguiente reacción:



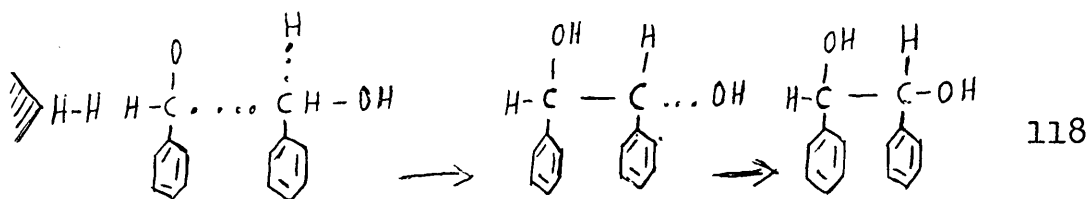
no proporciona radicales libres para propagar la cadena y no puede dar lugar a ningún polímero.

b) Esta posibilidad puede desecharse ya que si el iniciador de la polimerización fuera el  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}\cdot$  daría lugar a un polímero con función oxigenada, con función éter, y en el polimero no se ha detectado.

c) Según este tipo de quimiadsorción, la propagación de la cadena ocurriría de la siguiente forma:



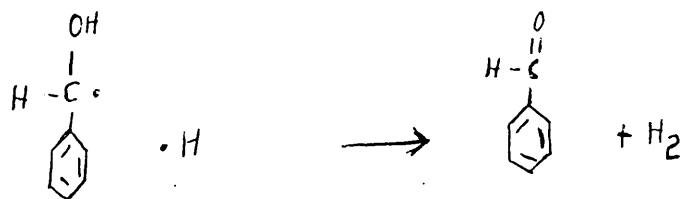
2) La adsorción del alcohol en dos centros daría lugar a una polimerización del siguiente tipo:



siendo muy difícil la propagación de la cadena por desprendimiento del radical OH. Además el radical formado en la reacción 113, formaría instantáneamente el benzaldehído.

Tanto el mecanismo 1 a, como el 1 c, permiten explicar de manera razonable la polimerización del alcohol bencílico. Como simultáneamente con la reacción de polimerización ocurre la deshidrogenación del alcohol bencílico, para que cualquiera de estos mecanismos sea posible, debe permitir que se pueda explicar la reacción de deshidrogenación. Ambos en efecto, permiten tal reacción en paralelo.

Según el mecanismo (1a) la deshidrogenación tendría lugar de la siguiente forma:



119

por lo tanto, según este mecanismo, la etapa de quimiadsorción para los dos procesos en paralelo es la misma (ecuación 114), diferenciándose en la etapa de reacción química (ecuación 115 y 119).

Si la reacción de deshidratación o formación del polímero sigue el mecanismo 1 c, la deshidrogenación puede tener lugar por quimiadsorción del alcohol según las ecuaciones 111, 112 ó 114, con la correspondiente reacción química posterior. Es decir, con este mecanismo ambos procesos de deshidratación y deshidrogenación se diferencian en la etapa de quimiadsorción.

Un punto adicional para discernir entre el mecanismo la y el lc, puede ser la comparación de las actividades de los catalizadores por ambas reacciones. Así, puede suceder que catalizadores de la misma capacidad deshidrogenante, posean distinta capacidad deshidratante, o bien que la capacidad deshidratante de formación de polímero, sea proporcional a la deshidrogenante como parece ser que sucede en la realidad con los catalizadores soportados en amianto y en sílice (figuras 11 y 12).

## 7.- ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR

En el apartado 4 se mostró que todos los catalizadores estudiados se envenenaban, dándose una interpretación acerca de este envenenamiento. Al realizar el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico con el catalizador óptimo, A-20, se observó que la disminución de la actividad con el tiempo dependía de las condiciones de operación. A continuación se muestra la relación entre el descenso de actividad y algunas condiciones de operación.

### 7.1.- ESTUDIO DEL EFECTO DE ALGUNAS VARIABLES EN EL ENVENENAMIENTO.

#### 7.1.1.- Influencia del tamaño de partícula.

En la figura 20 se mostraba la variación de la conversión con el tiempo de experimentación para los distintos tamaños de partícula del catalizador ensayado. La variación es lineal si bien la pendiente de las rectas depende del tamaño de partícula.

En la tabla 31 se dan las pendientes de las rectas ó velocidad de envenenamiento ( $r_f$ ) para los distintos tamaños de partícula, así como la cantidad de polimero formado ( $w_p$ ) con cada uno de los tamaños en

experimentos de la misma duración.

T A B L A 31

Velocidad de envenenamiento ( $r_f$ ) y cantidad de polí-  
mero para los distintos tamaños de partícula.

	Temperatura		280 °C		
	Concentración inicial de alcohol		100 %		
$D_p$ (mm)	1,02	1,62	2,6	3,7	6,0
$r_f$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$9,25 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$
$W_p$ (gr)	0,11	0,28	0,50	0,61	--

Nota.- En el ensayo con diámetro de partícula 6,0 mm no se determinó el peso de polímero ya que una parte de él apareció dentro del catalizador, debido a su mayor macroporosidad (Apartado 5.2).

En la figura 38 se representa la velocidad de envenenamiento,  $r_f$ , y el peso de polímero formado en función del tamaño de partícula del catalizador.

Se observa que tanto la velocidad de envenenamiento como la cantidad de polímero formado aumenta al aumentar el tamaño del catalizador.

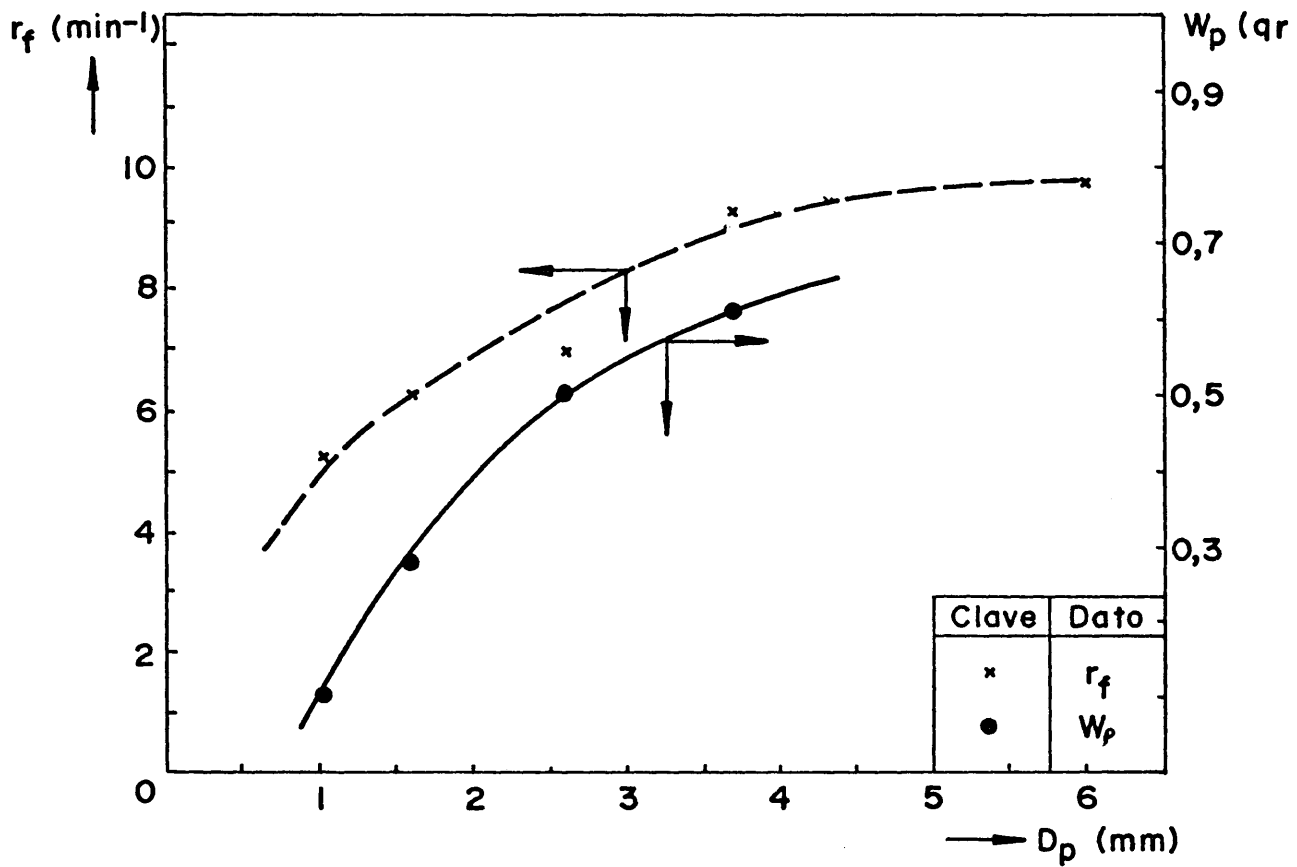


FIGURA. 38.- Velocidad de envenenamiento ( $r_f$ ) y peso de polímero formado vs. Tamaño de partícula del catalizador.

Una posible interpretación del aumento de la velocidad de envenenamiento al aumentar el tamaño de partícula puede encontrarse al considerar que cuanto mayor sea la partícula mayor es el módulo de Thiele, menor el factor de eficacia de difusión en los poros y mayores - los gradientes de la concentración de alcohol bencílico dentro de la partícula. Como el polímero causante del - envenenamiento proviene del alcohol bencílico, se formará en mayor cantidad dónde la concentración del reactante sea alta, esto es, en la zona externa de la partícula. Por consiguiente cuanto mayor sea el tamaño de partícula tanto más tenderá a depositarse en su exterior, inutilizando la superficie interior de la partícula para la reacción principal de deshidrogenación.

De lo anterior se concluye que, partiendo de alcohol bencílico, cuando se desee obtener benzaldehído, se deberán utilizar pequeños tamaños de partícula y si - el producto deseado es el polímero los tamaños deberán - ser elevados.

#### 7.1.2.- Influencia de la temperatura.

Se ha observado que la temperatura es la variable que mayor influencia tiene en el envenenamiento del catalizador, ya que al variar la temperatura cambia cla-

ramente la forma de la variación de la actividad del catalizador con el tiempo. En la tabla 32, se resume el efecto de la temperatura en el envenenamiento del catalizador.

Las diferentes formas que tiene la variación de la conversión, para la reacción de deshidrogenación, con el tiempo, corresponden al efecto de la temperatura en la reacción de deshidratación que origina el polímero ya que, como se mostró anteriormente, éste es el causante del envenenamiento del catalizador de amianto.

T A B L A 32

Efecto de la temperatura en el envenenamiento del catalizador

Temperat. °C	Variación de la conversión con el tiempo	Reactor utilizado	Datos
230	Nula	Diferencial	Tabla 15
250	Nula	Diferencial	Tabla 16
250	Nula	Integral	Tabla 19
280	Lineal	Diferencial	Figura 22
280	Lineal	Integral	Figura 20
280	Lineal	Integral	Figura 26
300	Exponencial	Integral	Tabla 13
300	Exponencial	Integral	Figura 27

Tanto a 230°C como a 250°C el catalizador prácticamente no se envenena, en un tiempo al menos de 2 horas, lo cual demuestra que a estas temperaturas no se forma polímero, como se comprobó en dichos experimentos.

La disminución lineal de la conversión con el tiempo, observada en los experimentos realizados a 280 °C figura 26, corresponde a una ecuación de desactivación - del siguiente tipo (apartado 1.5.1):

$$- \frac{dX_A}{dt} = C = \text{constante} \quad 120$$

ó bien

$$X_A = X_0 - C t \quad 121$$

siendo la constante una función del diámetro de partícula y de la presión parcial de alcohol bencílico.

El polímero obtenido en todos los experimentos realizados a 280°C fué polibencileno (apartado 6); por lo tanto, la velocidad de formación del polibencileno será - proporcional a la velocidad de envenenamiento ( $r_f$ ).

El hecho de que la velocidad de envenenamiento ( $r_f$ ) sea constante con el tiempo, implica que la velocidad de formación del polibencileno es constante con el tiempo.

Esto está en contradicción con la forma de envenamiento del catalizador, ya que si éste se envenena por deposición del polibencileno en la superficie del sólido catalítico se envenenará tanto para la reacción de deshidrogenación, como para la reacción de deshidratación. La explicación más razonable parece ser la siguiente: la formación del polibencileno tiene lugar por radicales libres (apartado 6) y éstos se forman casi exclusivamente en la zona inferior del lecho catalítico (apartado 7.1.3). La altura irá aumentando a medida que se deposita el polibencileno y, por tanto, la velocidad de formación de radicales libres permanecerá constante.

En los experimentos realizados a 300 °C la disminución de la conversión con el tiempo es exponencial (figura 27) y la causa del envenenamiento se debe tanto al polibencileno como al polibencilo (apartado 6).

La forma en que se deposita el polibencilo es distinta a la del polibencileno, ya que mientras el segundo se deposita formando grumos la deposición del primero no es observable a simple vista, aunque se forma en cantidad elevada, lo cual indica una deposición homogénea y uniforme en toda la partícula.

Por consiguiente, el aumento del envenenamiento

del catalizador a 300 °C es debida en parte al aumento de polibencileno formado, pero principalmente a la deposición de polibehcilo. .

### 7.1.3.- Influencia de otras variables.

A partir de los resultados obtenidos en los distintos experimentos reseñados en capítulos anteriores se ha observado que las variables que afectan al envenenamiento, aparte de las enumeradas anteriormente, son las siguientes:

a) Tiempo espacial.- El efecto del tiempo espacial en el envenenamiento del catalizador se muestra en las figuras 26 y 27 dónde se representa la conversión obtenida para la reacción principal de deshidrogenación frente al tiempo para distintos valores del tiempo espacial. A 280°C, figura 26, se observa un ligero aumento del envenenamiento al aumentar W/F, aumento muy acusado a 300 °C (figura 27).

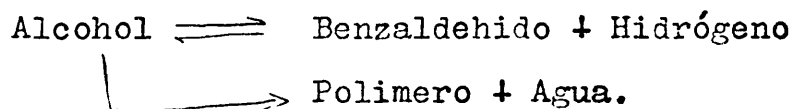
Tal vez esta influencia del tiempo espacial sea indirecta ya que al variar el tiempo espacial varia el tiempo medio de residencia de las moléculas reaccionantes y la concentración media de alcohol bencílico en el lecho y probablemente, sean estos factores los que influyen en el mayor ó menor envenenamiento del catalizador.

b) Altura del lecho catalítico.- Se observó visualmente en todos los experimentos que la deposición de polímero era gradual a lo largo del lecho, siendo mayor la deposición (mayor envenenamiento) en las partículas de catalizador cercanas a la entrada de los gases al reactor, en dónde la concentración de alcohol bencílico es mayor. Esta observación se comprobó con un reactor en el cual la entrada de los gases tenía lugar por la parte superior, es decir en sentido descendente.

Este dato comprueba la idea de que el envenenamiento del catalizador tiene lugar por una reacción en paralelo con la principal, formándose los polimeros causantes del envenenamiento a partir del alcohol bencílico.

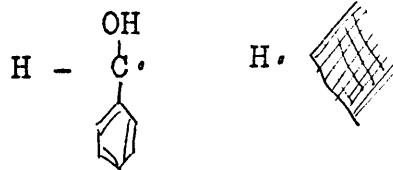
## 7.2.- ECUACIONES CINETICAS DE ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR.

Según se ha demostrado al caracterizar la estructura del residuo orgánico depositado en el catalizador y comprobado con diversas observaciones citadas anteriormente, la formación del residuo orgánico sólo puede tener lugar por medio de una reacción en paralelo con la principal.



En el apartado 6 también se mostró que la formación de dicho polímero sólo podía tener lugar de dos formas ó posibles mecanismos:

a) Todas las moléculas se quimiadsorben por el hidrógeno alifático en un centro activo:



siendo, por tanto, la reacción química la etapa que diferencia el que se produzca una deshidrogenación ó una deshidratación.

b) Unas moléculas se adsorben para deshidrogenar (por cualquier mecanismo) y otras para deshidratar, siendo por tanto esta etapa de adsorción la causante de que unas moléculas se deshidrogenen y otras se deshidraten.

Con los datos experimentales de que se disponen, variaciones de la actividad con el tiempo a diferentes temperaturas, se va a desarrollar una serie de ecuaciones - que relacionen el dato experimental disponible (variación de la conversión con el tiempo) con las constantes cinéticas del proceso de deshidratación.

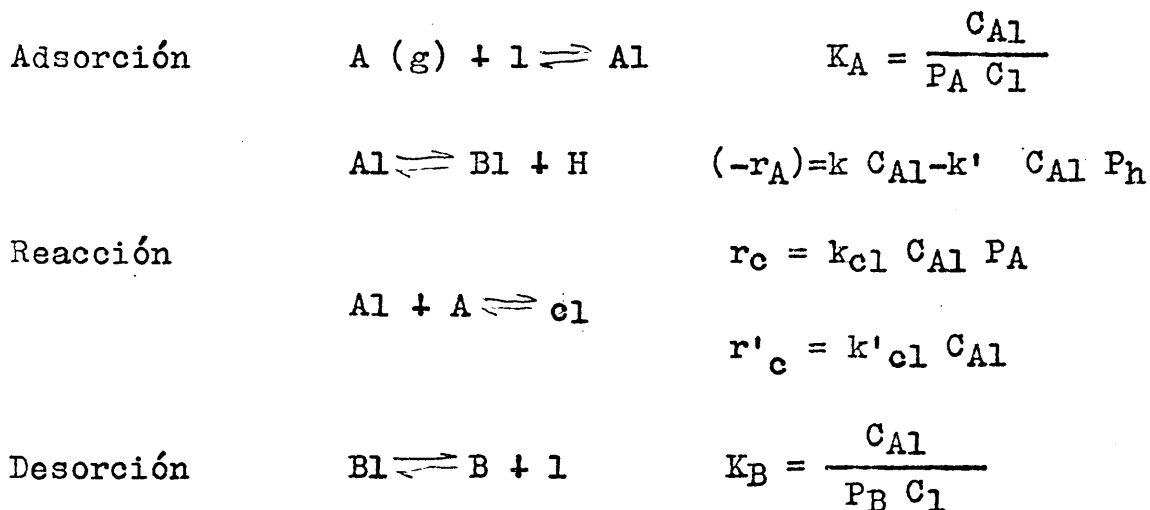
Para ello se van a deducir las expresiones co-

rrespondientes para los dos posibles mecanismos a y b citados anteriormente según el procedimiento analizado en el apartado 1.5.3.

### 7.2.1.- Deducción de las posibles ecuaciones cinéticas.

A continuación se consideran las dos posibilidades:

a) Todas las moléculas se adsorben de la misma forma: por el hidrógeno alifático. Si esta posibilidad fuera correcta, el mecanismo sería contradictorio con el obtenido en el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación, que, como se demostró en el apartado 5, tenía lugar en dos centros. Las ecuaciones de velocidad correspondientes a las distintas etapas serán:



Para la reacción de envenenamiento se han con-

siderado dos posibilidades ( $r_c$  y  $r'_c$ ), una que depende de la concentración de centros activos ocupados ( $C_{A1}$ ) y otra que además, depende de la presión parcial de alcohol.

Operando como se indicó en el apartado 1.5.3., si se parte de:  $r_c = k_{c1} C_{A1} P_A$  122

se tiene:

$$r_c = k_{c1} K_A P_A^2 \frac{L - C_{o1}}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)} \quad 123$$

Si la velocidad de envenenamiento no depende de la presión parcial de A, sino que depende únicamente de la concentración de moléculas de alcohol adsorbidas ( $r'_c = k'_{c1} C_{A1}$ ), la expresión correspondiente será:

$$r'_c = k'_{c1} K_A P_A \frac{L - C_{o1}}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)} \quad 124$$

Sustituyendo y trasponiendo términos en las ecuaciones 123 y 124 se obtiene:

$$1^{\text{er}} \text{ caso} \quad \frac{d C_{c1}}{L - C_{c1}} = \frac{k_{c1} K_A P_A^2}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)} dt \quad 125$$

$$2^{\text{o}} \text{ caso} \quad \frac{d C_{o1}}{L - C_{c1}} = \frac{k'_{c1} K_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)} dt \quad 126$$

Integrando ambas expresiones con los siguientes límites:

$$t = 0 , , C_{c1} = 0$$

$$t = t , , C_{c1} = C_{c1}$$

se obtiene:

$$\text{1er caso } \frac{L - C_{c1}}{L} = \exp - \int_0^t \frac{k_{c1} K_A P_A^2}{1 + K_A P_A + K_B P_B} dt \quad 127$$

$$\text{2º caso } \frac{L - C_{c1}}{L} = \exp - \int_0^t \frac{k'_{c1} K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} dt \quad 128$$

Al cociente  $(L - C_{c1})/L$  se le llamó en el apartado 1.5.3. factor de vacancia (f):

$$f = \frac{\text{Centros activos libres}}{\text{Centros activos totales}} = \frac{L - C_{c1}}{L}$$

La velocidad de la reacción de deshidrogenación en un tiempo (t) cualquiera será el producto del factor - de vacancia por la velocidad de reacción inicial:

$$\frac{(-r_A)}{(-r_A)_0} = f$$

Al sustituir el valor de f para cada una de las expresio- nes se tendrá:

$$\frac{(-r_A)}{(-r_A)_0} = \exp - \int_0^t \frac{k_{cl} K_A P_A^2}{1 + K_A P_A + K_B P_B} dt \quad 129$$

$$\frac{(r_A)}{(-r_{A0})} = \exp - \int_0^t \frac{k'_{cl} K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} dt \quad 130$$

Si al reactor no se alimenta benzaldehído ni - hidrógeno y además el reactor es diferencial, las presiones parciales de los productos (benzaldehído e hidrógeno) son nulas y las presiones parciales de los reactivos (alcohol bencílico) constantes en el lecho, por lo que las expresiones 129 y 130 se transformarán al integrar:

$$\frac{(-r_A)}{(-r_A)_0} = \exp - \frac{k_{cl} K_A P_{A0}^2}{1 + K_A P_{A0}} t \quad 131$$

$$\frac{(-r_A)}{(-r_A)_0} = \exp - \frac{k'_{cl} K_A P_{A0}}{1 + K_A P_{A0}} t \quad 132$$

Por tanto, si fuera correcta la suposición de que todas las moléculas de alcohol bencílico se quimiad-sorben por el hidrógeno alifático tanto para deshidroge-nación como para deshidratación, se debe cumplir la expre-sión 131 ó la 132. Es decir, en este caso la representa-ción del logaritmo neperiano de  $\frac{(-r_A)}{(-r_A)_0}$ , con los datos

obtenidos en un reactor diferencial, frente al tiempo debe proporcionar una línea recta, de pendiente:

$$- \text{Pendiente} = k_{c1} \frac{K_A P_{A0}^2}{1 + K_A P_{A0}} \quad 133$$

si la ecuación de velocidad de la reacción de deshidratación es  $r_c = k_{c1} C_{A1} P_A$ .

Si la ecuación de velocidad de la reacción de deshidratación es  $r_c = k_{c1} C_{A1}$ , la pendiente será:

$$- \text{Pendiente} = k'_{c1} \frac{K_A P_{A0}}{1 + K_A P_{A0}} \quad 134$$

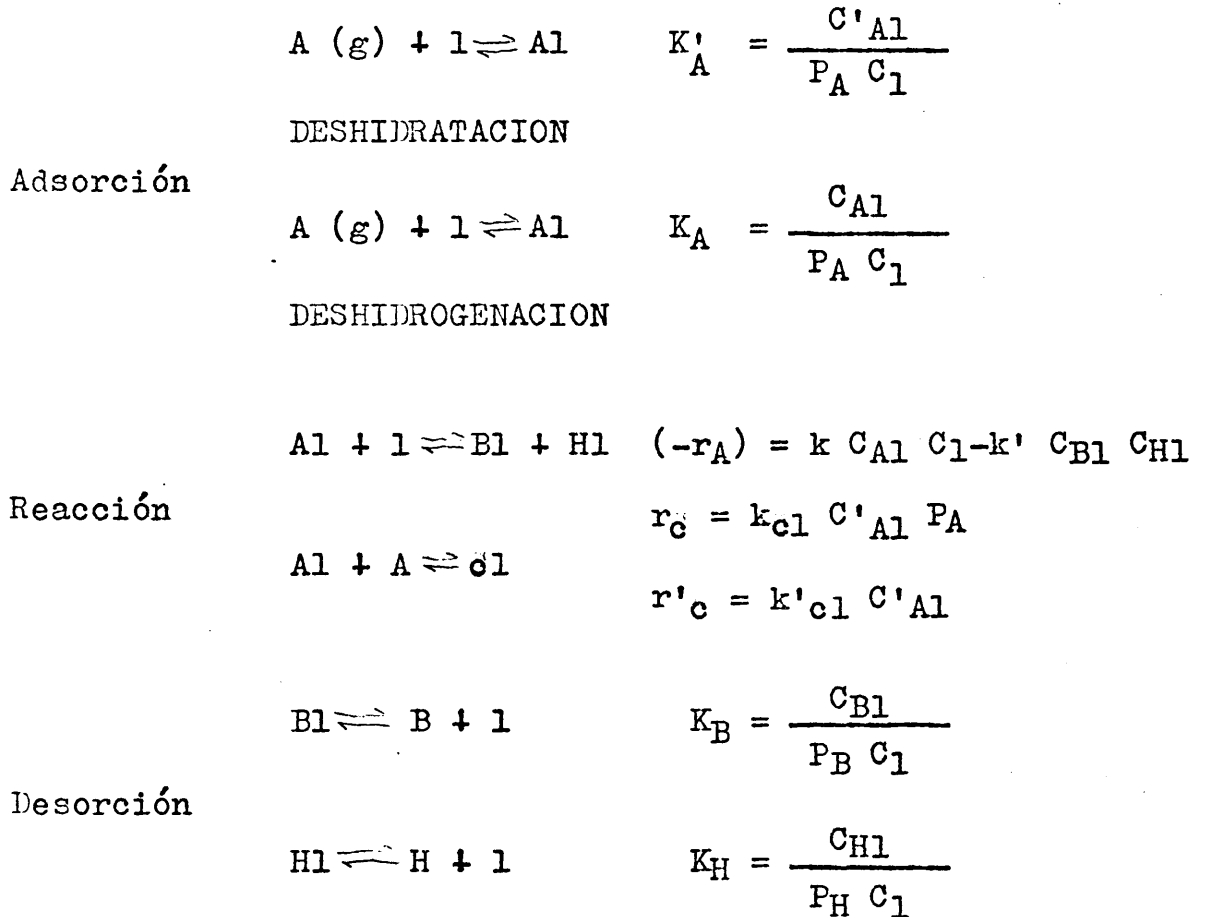
Poniendo las ecuaciones 133 y 134 en forma lineal, se obtiene, respectivamente:

$$\frac{P_{A0}^2}{- \text{Pend.}} = \frac{1}{k_{c1} K_A} + \frac{P_{A0}}{k_{c1}} \quad 135$$

$$\frac{P_{A0}}{- \text{Pend.}} = \frac{1}{k'_{c1} K_A} + \frac{P_{A0}}{k_{c1}} \quad 136$$

Expresiones que deberán cumplirse, si el mecanismo supuesto a es correcto, al variar la presión del alcohol bencílico.

b) El otro mecanismo posible, mecanismo b, admite que las moléculas de alcohol se adsorben de dos formas diferentes, una por el OH y otras en dos centros (deducido por la ecuación cinética-mecanística que sigue la reacción de deshidrogenación), por tanto:



Operando como en el apartado 1.6, cuando  $r_c = k_{cl} C'_{Al} P_A$ , se obtiene:

$$r_c = \frac{k_{cl} P_A^2 K'_A (L - C_{cl})}{1 + K'_A P_A + K_A P_A + K_R P_R + K_H P_H}$$

Si se considera  $r'_c = k'_{cl} C'A_1$  se tendrá:

$$r'_c = \frac{k'_{cl} P_A K'_A (L - C_{cl})}{1 + K'_A P_A + K_A P_A + K_{RPR} + K_H P_H} \quad 138$$

De la misma forma que en el caso anterior se obtienen para el reactor diferencial las siguientes ecuaciones:

$$f = \frac{-r_A}{(-r_A)_0} = \exp \frac{-k_{cl} K'_A P_{A0}^2}{1 + K_A P_{A0} + K'_A P_{A0}} t \quad 139$$

$$f = \frac{(-r_A)}{(-r_{A0})} = \exp \frac{-k'_{cl} K'_A P_{A0}}{1 + K_A P_{A0} + K'_A P_{A0}} t \quad 140$$

Con lo cual, el valor de las pendientes, al representar  $\ln (-r_A)/(-r_A)_0$  frente al tiempo, será:

Para la ecuación 139:

$$\text{- Pendiente} = \frac{k_{cl} K'_A P_{A0}^2}{1 + K_A P_{A0} + K'_A P_{A0}} \quad 141$$

y para la ecuación 140:

$$\text{- Pendiente} = \frac{k_{cl} K'_A P_{A0}}{1 + K_A P_{A0} + K'_A P_{A0}} \quad 142$$

Que puestas en forma lineal dan:

$$\frac{P_{A0}^2}{-Pend.} = \frac{1}{k_{c1} K'_A} + \frac{K_A + K'_A}{k_{c1} K'_A} P_{A0} \quad 143$$

$$\frac{P_{A0}}{-Pend.} = \frac{1}{k'_{c1} K'_A} + \frac{K_A + K'_A}{k_{o1} K'_A} P_{A0} \quad 144$$

7.2.2.- Aplicación de los resultados obtenidos con el reactor diferencial a las ecuaciones deducidas.

De todos los experimentos realizados con un reactor diferencial (a 230, 250, 280 °C), sólo los ensayos correspondientes a 280 °C mostraron una variación de conversión con el tiempo, por lo que serán los únicos datos disponibles para comprobar cuál de las posibles ecuaciones citadas anteriormente es la correcta.

Para los cuatro mecanismos considerados como posibles, el factor de vacancia ( $f$ ) varía exponencialmente con el tiempo (ecuaciones 131, 132, 139 y 140). Por lo tanto, el primer paso para comprobar tales ecuaciones será la representación del  $\ln (-r_A)/(-r_A)_0$  frente al tiempo.

La velocidad de reacción ( $-r_A$ ), a diversos tiempos se ha calculado dividiendo la conversión correspondiente, figura 22, por el cociente  $W/F$  utilizado en los -

experimentos (apartado 5.3.1.). En la tabla 33 se dan los factores de vacancia. En la figura 39 se representa el -logaritmo neperiano de  $(-r_A)/(-r_A)_0$  frente al tiempo para diversas presiones de alcohol; se observa que los puntos se ajustan bastante bien a líneas rectas, a pesar de ello se nota una ligera desviación de la linealidad, desviación que se hace más acusada en la experiencia realizada con alcohol bencílico diluido al 50 % con N<sub>2</sub>. Las pendientes de estas rectas se enumeran en la tabla 34.

Las cuatro ecuaciones deducidas a partir de los mecanismos considerados son:

$$\frac{P_{Ao}^2}{- \text{Pend.}} = \frac{1}{k_{cl} K_A} + \frac{P_{Ao}}{k_{cl}} \quad 135$$

$$\frac{P_{Ao}}{- \text{Pend.}} = \frac{1}{k'_{cl} K_A} + \frac{P_{Ao}}{k_{cl}} \quad 136$$

$$\frac{P_{Ao}}{- \text{Pend.}} = \frac{1}{k_{cl} K'_A} + \frac{K_A + K'_A}{k_{cl} K'_A} P_{Ao} \quad 143$$

$$\frac{P_{Ao}}{- \text{Pend.}} = \frac{1}{k'_{cl} K'_A} + \frac{K_A + K'_A}{k_{cl} K'_A} P_{Ao} \quad 144$$

Por consiguiente, para conocer cuál de ellas se ajusta a los datos experimentales (tabla 34) es necesario re -

T A B L A 33

Valores del factor de vacancia a diversos tiempos para distintas presiones parciales de alcohol bencílico  
 $T^{\circ}: 280^{\circ}C$

$t$ (min)	$(-r_A) / (-r_A)_0$					
	$P_A=0,092$ atm	$P_A=0,279$ atm	$P_A=0,371$ atm	$P_A=0,456$ atm	$P_A=0,651$ atm	$P_A=0,920$ atm
10	0,966	0,96	0,95	0,97	0,96	0,94
20	0,9171	0,92	0,90	0,90	0,92	0,90
30	0,883	0,87	0,85	0,83	0,87	0,85
40	0,833	0,83	0,80	-	-	-
50	0,800	-	0,75	0,73	0,80	0,78
60	0,75	0,75	0,69	0,68	0,75	0,74
70	0,70	0,70	-	0,63	0,73	0,71
80	0,65	-	0,59	-	0,68	0,67
90	-	0,62	0,54	0,53	0,66	0,62
100	0,56	0,57	0,49	0,42	0,61	0,58
110	0,51	0,53	0,45	0,40	0,59	0,55
120	-	0,39	-	-	-	-

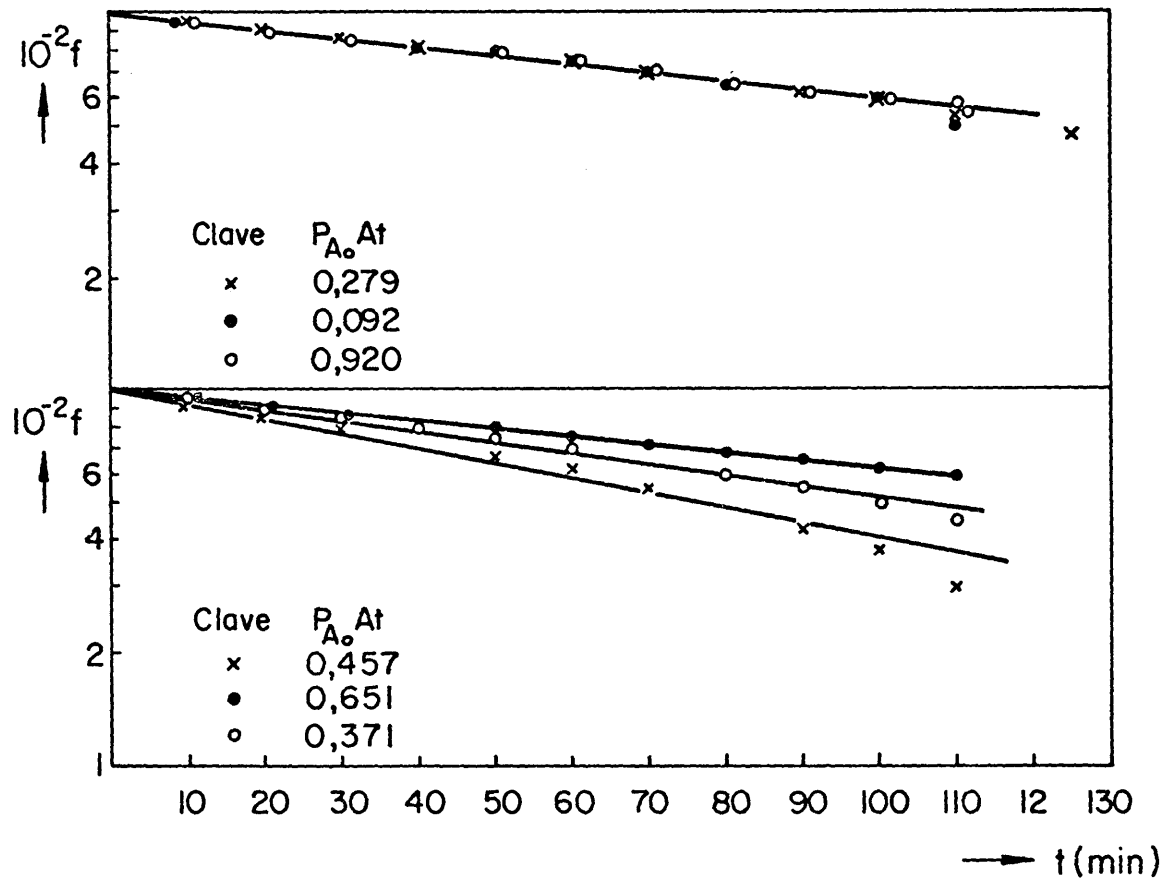


FIGURA 39 - REPRESENTACION DEL FACTOR DE VACANCIA  
 vs. EL TIEMPO DE EXPERIMENTO A 280° C

presentar ( $P_{A_0}^2/-Pend.$ ) frente a  $P_{A_0}$  (ecuaciones 135 y 143) y ( $P_{A_0}/-Pend.$ ) frente a  $P_{A_0}$  (ecuaciones 136 y 146).

La variación de ( $P_{A_0}^2/-Pend.$ ) no es lineal con la presión parcial de alcohol bencílico, figura 40, por lo cual las ecuaciones 135 y 143 no se ajustan a los datos experimentales y por lo tanto no son consistentes sus correspondientes mecanismos. Por el contrario, la variación de ( $P_{A_0}/-Pend.$ ) con  $P_{A_0}$  puede considerarse lineal, figura 41, por lo que, en principio, se considera que este mecanismo es correcto.

A partir de la ordenada en el origen y de la pendiente de la recta de la figura 41, se obtuvieron los siguientes valores de las constantes:

mecanismo a), ecuación 136:

$$k_{c1} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

$$K_A = 55$$

mecanismo b), ecuación 146:

$$k_{c1} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

$$K_A + K'_A = 55$$

El valor obtenido para  $K_A$  mediante la ecuación

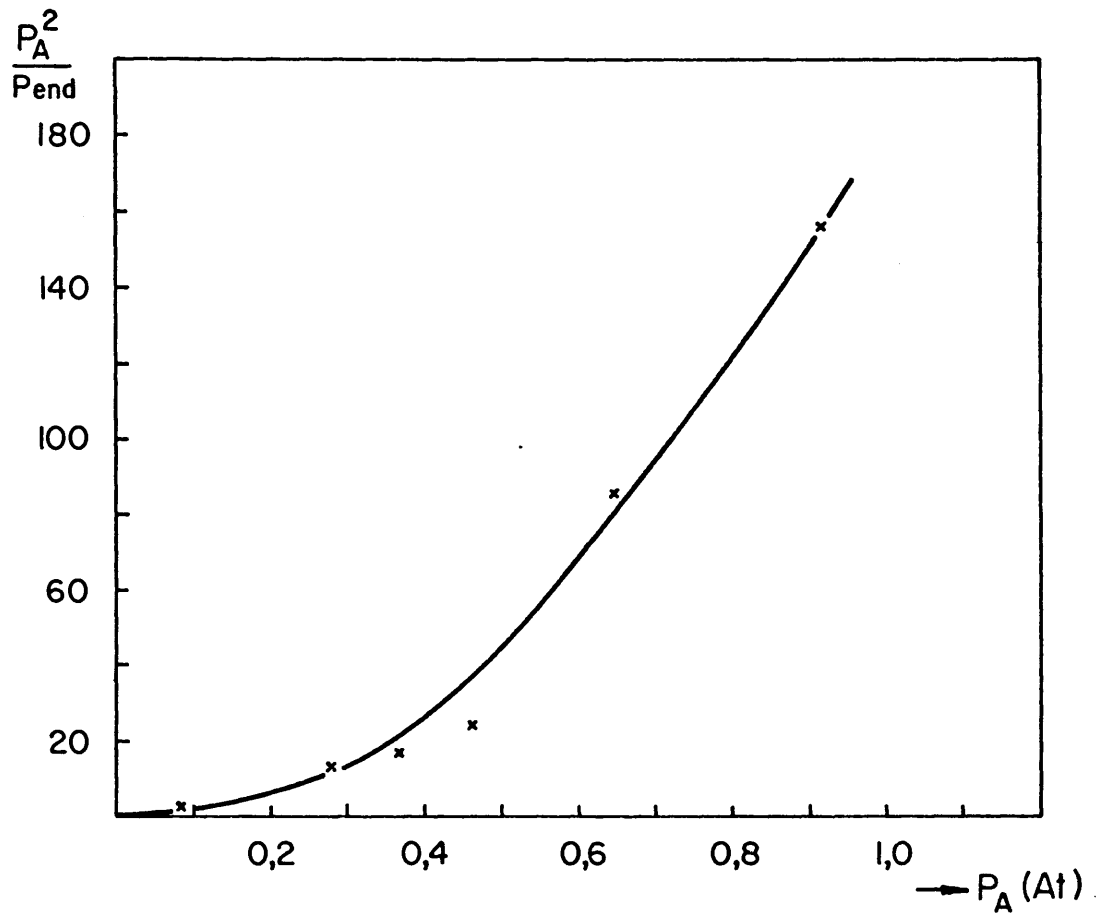


FIGURA 40 .- Representación de  $P_A^2 / P_{end}$  vs.  $P_A$

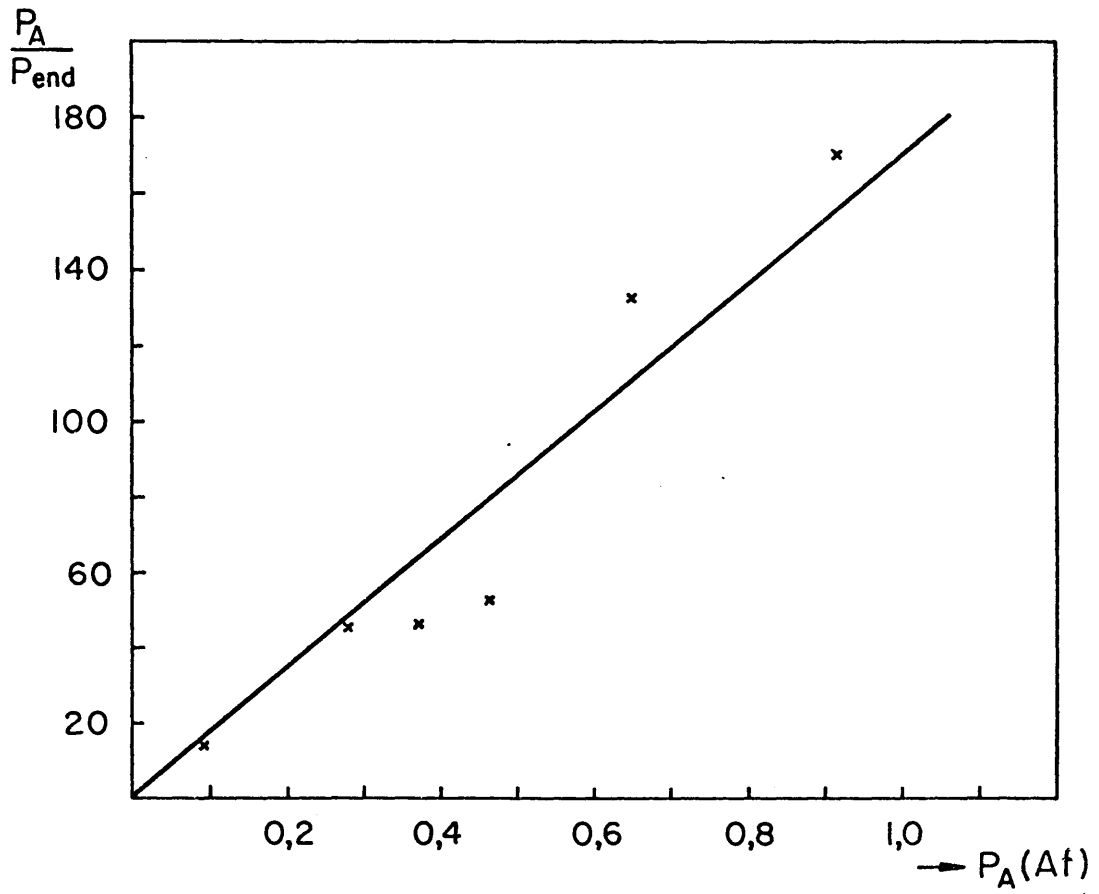


FIGURA 41.- Representación de  $\frac{P_A}{P_{end}}$  vs.  $P_A$

135 es muy distinto al obtenido en el apartado 5.3.1.1., por lo que el mecanismo a puede desecharse.

La ecuación 146 permite conocer la suma de  $K_A$  y  $K'_A$  por lo que para calcular  $K'_A$  es necesario utilizar - el valor de  $K_A$  calculado anteriormente (apartado 5.3.1.1.) De este modo se obtiene:

$$K_A = 4,60$$

$$K'_A = 50,4$$

Admitiendo la linealidad de los puntos de la - figura 41 puede considerarse que la reacción transcurre - de la siguiente forma: Unas moléculas de alcohol se adsorben por el grupo OH para deshidratarse y formar el polímero y otras en dos centros para dar lugar a benzaldehído.

La ecuación de velocidad de la reacción de deshidratación cuando la temperatura es de 280 °C es la siguiente:

$$r_c = \frac{0,30 P_{A0}}{1 + 55 P_{A0}} \quad 145$$

### 7.2.3.- Comprobación de la ecuación propuesta.

Mediante la ecuación 145 se pueden calcular los valores de la velocidad de la reacción de deshidratación para las distintas presiones parciales de alcohol bencílico.

Asímismo, si esta ecuación es correcta, debe predecir la velocidad de la reacción de deshidrogenación a cualquier tiempo. En efecto, despejando  $(-r_A)$  en la ecuación 140 se tiene:

$$(-r_A) = (-r_A)_0 \exp \left( - \frac{k_{c1} K_A P_{A0}}{1 + (K_A + K'_A) P_{A0}} t \right) \quad 146$$

Sustituyendo en la ecuación 146 los valores de las constantes dadas en la ecuación 145:

$$(-r_A) = (-r_A)_0 \exp \left( - \frac{0,30 P_A}{1 + 55 P_A} t \right) \quad 147$$

En la tabla 34 se enumeran los valores de  $(-r_A)$  obtenidos experimentalmente (Tabla 33) y los calculados mediante la ecuación 147 para diversos tiempos. Se observa que la concordancia de valores es buena, por lo que la ecuación 145 es correcta para los datos de un reactor diferencial a 280 °C.

TABLA 34

Comparación de los valores de la velocidad de reacción experimental y la calculada a distintos tiempos y distintas presiones iniciales de alcohol bencílico

T<sub>s</sub> : 280 °C  
Reactor diferencial

P <sub>A0</sub> (At)	0,092		0,279		0,371		0,457		0,651		0,99	
	(-r <sub>A</sub> ) EXP	(-r <sub>A</sub> ) CAL	(-r <sub>A</sub> ) EXP	(-r <sub>A</sub> ) CAL	(-r <sub>A</sub> ) EXP	(-r <sub>A</sub> ) CAL	(-r <sub>A</sub> ) EXP	(-r <sub>A</sub> ) CAL	(-r <sub>A</sub> ) EXP	(-r <sub>A</sub> ) CAL	(-r <sub>A</sub> ) EXP	(-r <sub>A</sub> ) CAL
10	0,058	0,057	0,133	0,133	0,115	0,116	0,092	0,090	0,067	0,066	0,065	0,065
20	0,055	0,055	0,128	0,126	0,109	0,110	0,086	0,086	0,064	0,063	0,062	0,062
30	0,053	0,052	0,121	0,120	0,103	0,104	0,079	0,081	0,061	0,060	0,059	0,059
40	0,050	0,050	0,115	0,114	0,097	0,099		0,077		0,057		
50	0,048	0,048		0,108	0,091	0,094	0,069	0,073	0,056	0,054	0,054	0,054
60	0,045	0,045	0,104	0,103	0,084	0,089	0,065	0,069	0,053	0,051	0,051	0,051
70	0,042	0,043	0,098	0,098		0,085	0,060	0,066	0,051	0,049	0,049	0,049
80	0,039	0,041		0,093	0,072	0,080		0,063	0,048	0,046	0,046	0,046
90		0,040	0,086	0,088	0,066	0,076	0,050	0,059	0,046	0,043	0,043	0,043
100	0,034	0,038	0,08	0,084	0,06	0,072	0,040	0,056	0,043	0,041	0,040	0,040
110	0,031	0,036	0,074	0,080	0,054	0,069	0,038	0,054	0,041	0,039	0,038	0,038

## 8.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 8.1.- RESUMEN

En esta Memoria se informa de los resultados obtenidos al estudiar la deshidrogenación catalítica del alcohol bencílico.

Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica.

Se prepararon y ensayaron catalizadores con contenidos en cobre entre 5 y 25% utilizando como soportes piedra pomez, amianto y sílice. La comparación se efectuó a 300°C W/F de 8,64 gr. catal.hr/mol. y una velocidad lineal de 2 cm/seg, obteniéndose que el mejor de estos catalizadores fue el soportado en amianto con 20% de cobre.

Se estudió el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como promotor del catalizador en contenidos del 0,5 al 7% en peso, observándose que, si bien contenidos inferiores al 1% aumentan la actividad inicial del catalizador, disminuyen su vida por lo cual no es aconsejable su utilización. También se estudiaron catalizadores de níquel y de plata pero su actividad fue inferior a la del catalizador de cobre.

Para mejorar el catalizador de cobre se estudió el efecto de la temperatura de calcinación, 300 y 600°C, y la forma de llevar a cabo la reducción del catalizador, con hidrógeno o con alcohol. Se obtuvieron los mejores

resultados a una temperatura de calcinación de 340°C y cuando la reducción del catalizador se realiza con hidrógeno.

Todos los catalizadores se envenenaban operando a 300°C. y se observó la presencia de un depósito orgánico cuyo aspecto físico varía con el tipo de soporte del catalizador.

Una vez seleccionado el catalizador más conveniente (amianto con 20% de cobre, calcinado a 340°C y reducido con hidrógeno), y teniendo en cuenta que se envenenaba a 300°C se realizó el estudio cinético en un reactor diferencial y en un reactor integral.

Para que las etapas de difusión no fueran las más lentas, se varió la velocidad lineal de los gases al atravesar la placa entre 1 y 7 cm/seg. y el tamaño de partícula entre 1,02 y 6 mm. A velocidades lineales superiores a 2 cm/seg. y tamaños de partícula inferiores a 2 mm., las etapas químicas son las controlantes del proceso.

Se consiguió que el reactor fuera diferencial disminuyendo su diámetro (17 mm) y diluyendo el catalizador con inerte. Con él se realizaron experimentos a 230, 250 y 280°C, y a diversas presiones parciales de alcohol bencílico en cada temperatura. A partir de los datos obtenidos se encontró, por el método de velocidades iniciales, que la etapa controlante es la reacción química en dos centros activos.

Para confirmar los resultados obtenidos en el reactor diferencial, se utilizó un reactor integral con el que se realizaron experimentos a 250, 280 y 300°C. Para cada temperatura se determinó la conversión al variar el cociente W/F y de esta curva se obtuvo la velocidad de reacción a diferentes presiones parciales.

Analizando estos datos por el método de mínimos cuadrados, se obtuvo la ecuación cinética de la deshidrogenación del alcohol bencílico.

El análisis del residuo orgánico sólido que se formaba en el catalizador, dió como resultado un nuevo polímero, polibencileno. Simultáneamente a este polímero se formaban, en algunos casos, otros dos polímeros polibencilo y poli  $\beta$ -fenil-etil-benceno. Se estudiaron catalizadores y condiciones de operación para que su producción fuera máxima, dándose una interpretación empírica de su formación a partir de la deshidratación del alcohol bencílico.

Para estudiar el descenso de actividad que experimentan los catalizadores en el transcurso de la reacción, se revisaron las principales teorías de envenenamiento catalítico. Se aplicó una de ellas a los resultados obtenidos con el reactor diferencial obteniéndose la ecuación de velocidad de la reacción de deshidratación.

## 8.2.- CONCLUSIONES

Como resultado de la investigación desarrollada se llega a las siguientes conclusiones:

- 1.- El catalizador más activo para obtener benzaldehído a partir de alcohol bencílico, es el compuesto de 20% de cobre y 80% de amianto, calcinado a 340°C y reducido con hidrógeno, ya que:
- 1.1.- Los catalizadores de cobre soportados en amianto son más activos que los soportados en piedra pómez y en sílice.
- 1.2.- El porcentaje de cobre óptimo en los catalizadores soportados en amianto es el 20%.
- 1.3.- No es conveniente la adición de cromo al catalizador.
- 1.4.- El cobre es más activo que el níquel y la plata.
- 1.5.- La temperatura óptima de calcinación del catalizador con 20% de cobre y 80% de amianto, es 340°C.
- El catalizador en forma oxidada es más activo, pero se envenena más que en forma reducida, por lo que es conveniente reducirlo con hidrógeno.
- 2.- Del estudio cinético realizado con un reactor diferencial por el método de velocidades iniciales entre 230 y 280°C., se ha obtenido la siguiente ecuación cinética.

$$(-r_{A_0}) = \frac{k_1 K_A P_{A_0}}{(1 + K_A P_{A_0})^2}$$

Ecuación que corresponde a un mecanismo en el que la etapa controlante es la reacción química en dos centros activos.

- 3.- Del estudio cinético realizado con un reactor integral entre 250 y 300°C se ha obtenido la siguiente ecuación cinética:

$$(-r_A)_0 = \frac{K_1 K_A (P_A - \frac{P_H P_B}{K})}{(1 + K_A P_A + (K_H + K_B) P_H)^2}$$

Ecuación que corresponde a un mecanismo en el que la etapa controlante es la reacción química en dos centros activos.

- 4.- La energía de activación de la reacción de deshidrogenación del alcohol bencílico es de 13 Kcal/mol.
- 5.- Se ha hallado y caracterizado un nuevo polímero cuyo punto de reblandecimiento es de 400°C y no se disuelve en la mayor parte de los disolventes conocidos.
- 6.- Se ha hallado un nuevo procedimiento y nuevos catalizadores para obtener polibencilo, polímero de gran interés.
- 7.- Las condiciones más adecuadas para obtener polibencileno a partir de alcohol bencílico, son las siguientes:

Catalizadores soportados en amianto. Adición de cromo al catalizador. Operar entre 290 y 300°C.

Tamaños de catalizador de 1 a 4 mm. Tiempos espaciales elevados.

8.- Las condiciones más adecuadas para obtener polibencilo a partir de alcohol bencílico, son las siguientes:

Catalizadores soportados en amianto

Adición de cromo al catalizador

Operar entre 300 - 340°C.

Tiempos espaciales elevados.

9.- El polímero sólo puede formarse por una reacción de deshidratación intermolecular por lo que el envenenamiento del catalizador tiene lugar por una reacción en paralelo con la principal.

10.- La velocidad de la reacción de deshidratación a 280°C. puede representarse por la ecuación:

$$r_c = \frac{0,30 P_{Ao}}{1 + 55 P_{Ao}}$$

ecuación válida para un reactor diferencial.

## 9.- NOMENCLATURA

A	Alcohol bencílico.
Al	Componente A quimiadsorbido.
a	Actividad del catalizador definida como cociente de velocidades de reacción.
a'	Actividad del catalizador definida como cociente de constantes específicas de velocidad.
a <sub>e</sub>	Superficie externa del catalizador por unidad de peso (cm <sup>2</sup> /gr).
B	Benzaldehido.
Bl	Componente B quimiadsorbido.
C	Concentración (mol/litro).
CA	Concentración del componente A.
CA <sub>0</sub>	Concentración del componente A a la entrada del reactor.
C <sub>s</sub>	Concentración en la superficie.
C <sub>c</sub>	Concentración de carbón en el catalizador.
cl	Componente C quimiadsorbido.
C <sub>l</sub>	Concentración de centros activos libres.
c	Carbón.
D	Coefficiente de dispersión longitudinal (mm <sup>2</sup> /seg).
DAB	Coefficiente de difusión de A en B (cm <sup>2</sup> /seg).
D <sub>Am</sub>	Coefficiente de difusión de A en m (cm <sup>2</sup> /seg).
D <sub>e</sub>	Coefficiente de difusión efectiva (cm <sup>2</sup> /seg).
d <sub>p</sub>	Diámetro de partícula del catalizador (mm).
E	Energía de activación (Kcal/mol).
F	Caudal molar de alimentación (moles/hr).
f	Factor de vacancia.

$G_M$	Velocidad molar (moles/cm <sup>2</sup> hr.).
H	Hidrógeno.
H <sub>1</sub>	Componente H quimiadsorbido.
h	Altura de la columna graduada (cm).
(-ΔH)	Calor de reacción (cal/mol).
j <sub>D</sub>	Función adimensional del número de Reynolds para correlacionar coeficientes de transferencia de materia.
K	Constante de equilibrio.
K <sub>A</sub>	Constante de adsorción del alcohol bencílico.
K' <sub>A</sub>	Constante de adsorción del alcohol.
K <sub>B</sub>	Constante de adsorción del benzaldehido.
k <sub>c1</sub>	Constante específica de velocidad de la reacción de envenenamiento definida como la variación de la concentración del componente c quimiadsorbido.
K <sub>H</sub>	Constante de adsorción del hidrógeno.
K <sub>w</sub>	Constante de adsorción de agua.
k	Constante específica de velocidad.
k <sub>B</sub>	Constante de Boltzmann's.
K <sub>e</sub>	Conductividad térmica efectiva.
k <sub>c</sub>	Constante específica de velocidad de la reacción de envenenamiento, definida como la variación de la concentración de carbón con respecto al tiempo.
k <sub>c0</sub>	Constante específica de velocidad de la reacción de envenenamiento a tiempo cero.
k <sub>G</sub>	Coefficiente de transferencia de materia mol/hr. cm <sup>2</sup> At.
k <sub>0</sub>	Constante específica de velocidad a tiempo cero.
k' <sub>0</sub>	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.
L	Concentración de centros activos libres totales (t = 0).

$L'$	Altura del reactor (mm).
$l$	Centro activo libre.
$M_A$	Peso molecular de A.
$M_B$	Peso molecular de B.
$m$	Orden de desactivación.
$N$	Número de moles.
$n$	Orden de reacción.
$P$	Presión (At).
$P'$	Presión en la columna graduada (At.).
$P_A$	Presión parcial del alcohol bencílico en la corriente de fluido At.
$P_{A0}$	Presión parcial del alcohol bencílico a la entrada del reactor (At.).
$P_{Ai}$	Presión parcial de alcohol bencílico en la interfase (At.).
$P_B$	Presión parcial de aldehído At.
$P_H$	Presión parcial de hidrógeno At.
$P_M$	Peso molecular del alcohol bencílico (gr).
$Q$	Caudal de entrada (litros/hr).
$Q'$	Caudal de alcohol alimentado ( $\text{cm}^3/\text{seg}$ ).
$R$	Constante de los gases (Kcal/mol).
$R'$	Radio de la partícula de catalizador (cm).
$Re$	Número de Reynolds.
$r$	Velocidad de reacción.
$(-r_{A0})$	Velocidad de reacción inicial referida al alcohol bencílico (moles/gr.cat.hr.).
$(-r_A)$	Velocidad de la reacción de deshidrogenación, referida al alcohol bencílico.
$(-r_A)_0$	Velocidad de la reacción de deshidrogenación, referida al alcohol bencílico a tiempo cero.

$r_c$	Velocidad de la reacción de envenenamiento.
$r_f$	Velocidad de envenenamiento definida por la pendiente de la curva $X$ vs $t$ .
$r_o$	Velocidad de reacción cuando no controla el factor de eficacia.
$r_s$	Velocidad de reacción en el exterior de la partícula.
$S$	Sección de la columna graduada ( $\text{cm}^2$ ).
$Sc$	Número de Schmidt.
$T$	Temperatura en $^{\circ}\text{K}$ .
$T_s$	Temperatura en la superficie de la partícula ( $^{\circ}\text{K}$ ).
$T_c$	Temperatura crítica ( $^{\circ}\text{K}$ ).
$t$	Tiempo de experimentación (min.).
$t_h$	Tiempo que tarda el hidrógeno en desplazar una pompa de jabón a través de la columna graduada (seg).
$u$	Velocidad lineal de los gases al atravesar el catalizador (mm/seg).
$V_L$	Velocidad lineal de gases al atravesar la placa (cm/seg).
$V_b$	Volúmen molar a la temperatura de ebullición.
$W$	Peso de catalizador (gr).
$W_p$	Peso de polímero (gr).
$X$	Conversión.
$X_A$	Conversión referida al componente A.
$X_E$	Conversión a la entrada.
$X_S$	Conversión a la salida.
$X_o$	Conversión a tiempo cero.
$X_t$	Conversión a tiempo $t$ .
$X_{\infty}$	Conversión a tiempo infinito.

$Y_A$	Fracción molar del componente A.
$Y_{AS}$	Fracción molar del componente A en la superficie del catalizador.
$Y_H$	Fracción molar del componente H.
$Y_j$	Fracción molar del componente j.
$\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 \beta_5 \beta_6$	A, Parámetros de las ecuaciones de desactivación.
$\gamma, \beta$	Parámetros para tener en cuenta los gradientes internos de temperatura.
$\varepsilon$	Porosidad del lecho.
$\varepsilon'$	Constante de fuerza.
$\eta$	Factor de eficacia.
$\theta'$	Índice de cambio de volumen de la reacción.
$\mu$	Viscosidad de los gases (gr/cm.seg).
$\rho$	Densidad de los gases (gr/cm <sup>3</sup> ).
$\rho'_A$	Densidad del alcohol bencílico líquido (gr/cm <sup>3</sup> ).
$\rho_c$	Densidad del catalizador gr/cm <sup>3</sup> .
$\sigma$	Constante de fuerza.
$\phi_s$	Módulo de Thiele modificado.
$\phi_s$	Módulo de Thiele.
$z$	Factor de tortuosidad.
$\Omega_D$	Integral de colisión.

10.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- BALANDIN, A.A.; Z. Physik. Chem. B2, 289, (1929)
- 2.- BALANDIN, A.A.; Chem. Abs., 3.841 a (1956)
- 3.- FORD, F.E. y PERIMUTTER, D.D.; Chem. Eng. Sci. 19, 371, 1964.
- 4.- RAO, V.R., KUMAR, K. y KULLOOR, N.R.; I. E. Ch. Proc. Des. Dev., 8, (1), 9, 1969.
- 5.- FRANKAERS, J. y FROMENT, G.F.; Chem. Eng. Sci., 19, 807, 1964.
- 6.- KIRK-OTMER, "Encyclopedia of Chemical Technology".
- 7.- KERFANTO, M.; Comp. Rend. 254, 93 (1962)
- 8.- PRATT, E.F.; I. Org. Chem., 26, 2973 (1961)
- 9.- HEYNS, K.; Tetrahedron, 9, 67, 1965.
- 10.- TRAHONOUSKY, W.S.; J. Chem. Soc., 5777, Oct. (1965)
- 11.- GRABB, C.A.; Experientia, 5, 199, (1949).
- 12.- OGATA, Y.; Tetrahedron, 28, 2655, (1966).
- 13.- BACON, R.G.; Proc. Chem. Soc., 305 (1959)
- 14.- LIPKA, B. y JAWORSKA, I.; Chem. Stosowana, 1, 169, (1957).
- 15.- CUBBERLEY, A.H. y MUELLER, M.B.; J. Am. Chem. Soc., 68, 1149, (1946).
- 16.- BALANDIN, A.A. y otros. "Scientific Selection of Catalysis". Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1968.
- 17.- CHURCH, J.M. y JOSHI, H.J.; Ind. Eng. Chem. 43, 1804, 1951.
- 18.- GARCIA DE LA BANDA, J.E.; J. of. Catal. 1, 136, 1962.
- 19.- SANINA, N.L. y SHIKINA, K.I.; Int. Chem. Eng., 399, Julio 1968.
- 20.- BALANDIN, A.A. y BOGDANOVA, O.K.; ZHUR. FIZ. KHIM. 33, 2476, 1959.

- 21.- TOLSTOPYATOVA, A.A. y BALANDIN, A.A.; Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk., 1404, (1956).
- 22.- CAYOL, P. y DORAISWAMY, L.K.; I.E. Ch. Proc. Des. 9, 29, (1970).
- 23.- AMARIGLIO, A. y DUVAL, X.; Bull. Soc. Chem. Frans. 2100 (1966).
- 24.- SEELEG, H. S.; Ind. Eng. Chem. 40, 583, (1948).
- 25.- FROLICH, K., FENSKE, M.R. y QUIGGLE, D.; J. Am. Chem. Soc. 51, 61 (1929).
- 26.- FROLICH, K. y otros; J. Am. Chem. Soc. 51, 187, (1929).
- 27.- RAO, O.R., KUMAR, K. y KULLOOR, N.R.; I. E. Ch. Proc. Des. Devp. 8, 9 (1969).
- 28.- FRANCKAERTS, J. Tesis doctoral, Labov. voor Organische Technische Chemie, Bélgica, 1963.
- 29.- Ger. 1.097.969. (1961).
- 30.- AGRONOMOV, A.E. LI-TANG, L.; Int. Chem. Eng. 2, 236, (1962).
- 31.- BALANDIN, A.A. y TETENI, P.; Doklady Akad Nauk, S.S.S.R. 113, 1090, (1957).
- 32.- Brit, 802. 373. Oct. 22, (1958).
- 33.- U.S. 2, 861. 106. Nov. 18, (1958).
- 34.- NEWTON, R. y DODGE, B. J. Am. Chem. Soc. 55, 4747 (1933).
- 35.- HORNE, W.D.; CANTOR, S.M. y LIGGEL, R.W.; Ind.Eng. Chem. 43, 1804, (1951).
- 36.- FROLICH, K.; FENSKE, M.A. y QUIGGLE, D.; J. Am. Chem. Soc. 51, 61-65, (1929).
- 37.- KEARBY, K.K.; Ind. Eng. Chem. 42, 300, 1950.
- 38.- CONNOR, R.; FOLKERS, K. y ADKINS, H.; J. Am. Chem. Soc. 53, 2021 (1931).
- 39.- IPATIEFF, V.N.; J. Phys. Chem. 43, 440, (1941).
- 40.- CORSON, B.B.; J. Phys. Chem. 45, 431, (1941).
- 41.- RIENER, W.T.; J. Am. Chem. Soc. 71, 1130 (1949)

- 42.- DAVIES, R.R. y HODGSON, H.H.; J. Chem. Soc. 282, (1943).
- 43.- LUKES, R.M. y WILSON, C.L.; J. Am. Chem. Soc., 73. 4790 (1951).
- 44.- ANDERSON, R.B.; Ind. Eng. Chem., 1619 (1947).
- 45.- THONON, C. y JUNGERS, J.C.; Bull. Soc. Chem. Belges. 58, 331, (1949).
- 46.- NOZAKI, F.; J. Chem. Soc. Japon. 68, 1827, 1965.
- 47.- KAWAMOTO, K. J.; Chem. Soc. Japon Pure Chem. Sect. 80, 681 (1959).
- 48.- DUNVAR, R.E.; COOPER, D. y COOPER, R.; J. Am. Chem. Soc. 58, 1053 (1936).
- 49.- BREMMER, J.G.; Discussions Faraday Soc., 8, 79 (1950).
- 50.- HADLEY, D.J.; J. Chem. Soc. 1416 (1954).
- 51.- AGRONOMOV, A.E. y MISHCHENKO, A.P.; Vestn. Mosk. Universiteta, Ser. Khimii, 1, 35, (1960)
- 52.- CARBERRY, J.J. y otros; Ind. Eng. Chem. Fund. 5, 171, (1966).
- 53.- LEVENSEL, O. "Chemical Reaction Engineering" 2<sup>a</sup>. edición. John Wiley, 1972.
- 54.- VAN DER BLEEK, C.M. y col.; Chem. Eng. Soi., 24, 681, 1969.
- 55.- CHILTON, T.H. y COLBURN, A.P.
- 56.- ACETIS de J. y THODOS, G.; Ind. Eng. Chem. 52, 1003, 1960.
- 57.- PETROVIC, L.J. y THODOS, G.; Ind. Eng. Chem. Fund. 7, 274, 1968.
- 58.- SATTERFIELD, Ch. N. y SHERWOOD, T.K.; "The Role of Diffusión in Catalysis". Addison-Wesley, 1963.
- 59.- PERRY, J.H. (ed) "Chemical Engineers Handbook" Mc. Graw-Hill, 1963.
- 60.- BERKMAN, S. MORRELL, J.C. y EGLOFF, G.; "Catalysis (Inorganic and Organic)". Reinhold Publ. Nueva York (1940).
- 61.- GRIFFITH, R.H. "The Mechanism of Contact Catalysis" Oxford University Press, Nueva York, 1936.

- 62.- EMMET, H.P. (ed): "Catalysis" Reinhold, Nueva York, 7 volúmenes (1954).
- 63.- ANDERSON, R.B. y WHITEHOUSE, A.M.; Ind. Eng. Chem. 53, 1011 (1961).
- 64.- ANDERSON, R.B.; J. Catalysis, 1, 393 (1962).
- 65.- WHEELER, A. y REBELL, A.J.; J. Catalysis, 13, 299 (1969).
- 66.- MAXTED, E. B. Advances in Catalysis, 3, 129, (1951)
- 67.- ELEY, D.D. y RIDEAL, E.K.; Proc. Roy. Soc. (London) A 178, 429. 1941.
- 68.- PEASE, R.N. y SIEWART, L.J.; J. Am. Chem. Soc. 47, 1235, 1925.
- 69.- HERINGTON, E.F. y RIDEAL E.K.; Proc. Roy. Soc. London) A 184 434, (1945)
- 70.- GERMAIN, S.E. y MAUREL, R.; Comp. Rend., 247, 1854 (1958).
- 71.- POZZI, A.L. y RASE, H.F.; Ind. Eng. Chem. 50, 1075 (1958).
- 72.- BLANDING. B.; Ind. Eng. Chem. 45, 1187, (1953).
- 73.- SZEPE, S. y LEVENSPIEL, O. "Catalyst Deactivation" Cuarto simposio europeo de Ingeniería de la Reacción Química, Bruselas, sept. 1968. Pergamon, Londres, 1971.
- 74.- VOORHIES, A.; Ind. Eng. Chem. 37, 318, (1954).
- 75.- RUDEKHAUSEN, C.G. y WATSON, C.G.; Chem. Eng. Sci, 3, 110, (1954).
- 76.- CRAWFORD, P.B. y CUNNINGHANY; W.A.; Petr. Refiner, 35, 1, 169 (1950).
- 77.- PRETER, C.D. y LAGO, R.M.; Advances in Catalysis, 8, 293 (1956).
- 78.- EBERLY, P.E.; I.E. Ch. Pra. Des. And Dev., 5, 193, (1966).
- 79.- OZAWA, I. y BISCHOFF, K.B.; I. E. Ch. Pra. Des and Dev., 7, 67, (1968)
- 80.- OZAWA, I. y BISCHOFF, K.B.; I.E. Ch. Pra. Des.and Dev., 7, 72, (1968).

- 81.- MURAKAMI, Y.; Ind. Eng. Chem., 7, 599, (1968).
- 82.- FORMENT, G.F. y BISCHOFF, K.B.; Chem. Eng. Sci, 15 189, (1961).
- 83.- HOUGEN, O.A. y WATSON, K.M., Chemical Process Principles, Vol III, Kinetics y Catalysis, Wiley, Nueva York, 1947.
- 84.- DONNALLY, L.H.; Ind. Eng. Chem. Anal. 5, 91 (1933).
- 85.- REES, H.L. y ANDERSON, D.H.; Analitical Chemistry, 21, 989, (1949).
- 86.- WAHBURN, E.N. y STRACHAN, E.K.; J. Am. Chem. Soc. 35, 681, 119.
- 87.- BROWN, G.H. y SALLEO, E.M. "Cuantitative Chemistry: Photometric Methods". 449-563. Prentice Hall (1967).
- 88.- OTERO, A.R. y CORELLA, J.; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, 67, 1207, 1971.
- 89.- CORELLA, J. y OTERO, A.R.; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, 67, 1212, 1971
- 90.- SMITH, J.M. "Chemical Engineering Kinetics" 2<sup>a</sup>. edición. Mc. Graw-Hill, Nueva York, 1970.
- 91.- KENNEDY, J.P. e ISAACSON, R.B.; J. Macromolecular Chem., 1 (3), 541, (1966).
- 92.- SHRINER, R.L. y BERGER, A.; J. Org. Chem. 6, 305, (1941).
- 93.- HAAS, H.C., LIVINGTON, O.I. y SAUNDERS, M.; J. Polymer Sci., 15, 503, (1955).
- 94.- DERMER, O.C. y HOPPER, E.; J. Am. Chem. Soc., 63, 3525, 1941.
- 95.- WATANABE, S.; Kayaku to Kogyo (Tokyo), 38, 219 (1964).
- 96.- MOORE, J.E.; Polymer Preprints. 203, abril (1964).
- 97.- MARAVIGNA, P. MONTACIDO, G.; Ann. Chim. (Roma), 54 217 (1964)., idem, 61, 7112 (1964).
- 98.- IOVU, M.; Rev. Chem. (Bucharest), 14, 385, (1963); idem., 60, 4263, (1964).
- 99.- HAYNES, H.W.; Chem. Eng. Sci, 25, 1615, (1970).