

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Deshidratación de alcoholes en fase gaseosa, catalizada por
sistemas ortofosfato de aluminio-alumina**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan Manuel Campelo Pérez

DIRECTOR:

José María Marinas Rubio

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE QUIMICA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326698905

T1
S47
CDM

DESHIDRATACION DE ALCOHOLES,
EN FASE GASEOSA, CATALIZADA
POR SISTEMAS ORTOFOSFATO DE
ALUMINIO-ALUMIN A

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro33946.....

MEMORIA

que para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

b16333901
i37570821

presenta

JUAN MANUEL CAMPELO PEREZ

MADRID, JULIO 1977

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. José M^a Marinas Rubio por su constante colaboración en la dirección de este trabajo.

Agradezco asimismo a los Profs. Drs. D. Rafael Pérez A. Ossorio y D. José Luis Soto Cámara, su ayuda prestada como Directores del Departamento de Química Orgánica, en cuyos laboratorios se ha llevado a cabo la parte experimental de esta Memoria.

Y a todas aquellas personas que con su ayuda han hecho posible su realización.

INDICE

OBJETIVOS DE LA TESIS	9
I.- ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION DE DESHIDRACION DE ALCOHOLES	13
I.1.- INTRODUCCION.	15
I.2.- DESHIDRATAACION EN FASE HOMOGENEA	16
2.1.- Deshidratación con ácidos minerales fuertes	16
2.2.- Deshidratación a través de ésteres	20
2.3.- Deshidratación en disolventes apróticos	21
2.4.- Deshidratación con reactivos halogenantes	22
2.5.- Otros agentes de deshidratación	23
I.3.- DESHIDRATAACION EN FASE GASEOSA	24
I.4.- DESHIDRATAACION UTILIZANDO CATALIZADORES SOLIDOS	25
4.1.- Tipos y selectividad de catalizadores	25
4.2.- Procesos secundarios en la deshidratación de alcoholes	30
4.3.- Determinación de la actividad catalítica	31
4.4.- Mecanismos de eliminación	34
4.5.- Estereoquímica de la β -eliminación de agua en alcoholes e intermedios de reacción de la misma	36
II.- PLAN DE TRABAJO	39
III.- SINTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES	43
IV.- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES	59
IV.1.- ESTRUCTURA DE SOLIDOS POROSOS	61
1.1.- Superficie específica	63

1.2.- Volumen de poros	65
1.3.- Forma, Tamaño y Distribución de Poros	66
IV.2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL	70
2.1.- Dispositivo experimental . . .	70
2.2.- Técnica operatoria	72
a) Calibrado del Espacio muer to	72
b) Determinación de las Isoter mas de adsorción-desorción.	74
c) Determinación de Superficie específica	97
d) Determinación del Tamaño y Distribución de poros . . .	105
V.- ACIDEZ SUPERFICIAL DE SOLIDOS POROSOS . . .	117
V.1.- INTRODUCCION GENERAL	119
V.2.- PROCEDIMIENTOS GENERALES DE VALORA- CION	121
V.3.- VALORACION EN MEDIOS NO ACUOSOS. . .	123
3.1.- Fundamentos teóricos	123
3.2.- Metodología experimental . . .	125
V.4.- ACIDEZ DE LOS SOLIDOS POROSOS OBJETO DE ESTUDIO	127
VI.- REACCIONES DE DESHIDRATAACION DE ALCOHOLES .	129
VI.1.- INTRODUCCION	131
VI.2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL	136
2.1.- Dispositivo experimental . . .	136
2.2.- Catalizadores utilizados . . .	138
2.3.- Método operatorio.	141
2.4.- Análisis de los productos de reacción	142

VI.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA DESHIDRATACION DE CICLOHEXANOL.	147
VI.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA DESHIDRATACION DE 1-HEXANOL . . .	165
VII.- DESACTIVACION DE CATALIZADORES	201
VII.1.- DESACTIVACION Y ENVENENAMIENTO DE CATALIZADORES DE CONTACTO.	203
VII.2.- DESACTIVACION DEL CATALIZADOR POR DEPOSICION DE CARBON, EN FUNCION DEL TIEMPO, EN LA REACCION DE DESHIDRATA CION DE CICLOHEXANOL	212
VII.3.- ENVEJECIMIENTO DE LOS SISTEMAS ORTO- FOSFATO DE ALUMINIO-ALUMINA EN REAC- CIONES DE DESHIDRATACION DE 1-HEXA- NOL.	220
3.1.- Nomenclatura de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmi na envejecidos	220
3.2.- Isotermas de Adsorción-Desor- ción de los catalizadores de- sactivados	221
3.3.- Superficie específica de los catalizadores desactivados	227
3.4.- Tamaño y distribución de poros de los catalizadores desactiva dos.	229
3.5.- Acidez superficial de los cata lizadores desactivados	241
VII.4.- ACCION DE AGENTES QUIMICOS SOBRE LA DESHIDRATACION DE ALCOHOLES.	243
4.1.- Acción de agentes químicos de carácter básico, en la reacción de deshidratación de ciclohexa nol.	243

4.2.- Acción de agentes químicos áci <u>dos</u> y básicos en la reacción de deshidratación de 1-hexanol.	246
VIII.- CONCLUSIONES	253
IX.- BIBLIOGRAFIA	263

OBJETIVOS

DE LA

TESIS

Las Investigaciones realizadas en esta Memoria, forman parte de un amplio Plan de Investigación, iniciadas por Marinas y col. con el fin de utilizar los ortofosfatos de aluminio "claro transparentes" y sistemas relacionados al campo de los procesos orgánicos tipo Friedel y Crafts - en su más amplia acepción - con los reaccionantes orgánicos en fase gaseosa.

Las posibilidades son insospechadas. En efecto su aplicación abarca desde el craqueo de petróleos y esterificación, a las transposiciones bencidínica o de Fries y la síntesis de indoles de Fisher. En la actualidad existe una tendencia a sustituir estos procesos que, clásicamente han sido realizados en fase líquida, por fase gaseosa.

Los objetivos que, previamente nos trazamos fueron:

a) Síntesis de sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina que mejorasen las propiedades químico-texturales de los ortofosfatos de aluminio puros, con vistas a su utilización a procesos referibles al Friedel y Crafts. En la bibliografía no existe nada al respecto.

b) Estudio de la textura de sus sistemas porosos, y de su acidez total y número de centros ácidos. Estas varia

bles conforman, en gran medida los aspectos estéricos y eléctricos, respectivamente, de la reacción, en fase gaseosa, objeto de estudio.

c) Aplicación de los sistemas más idóneos sintetizados, al estudio de la deshidratación de un alcohol lineal: 1-hexanol y otro cíclico: el ciclohexanol.

d) Estudio de la reacción subsiguiente de isomerización de posición, Z - E y esqueleto de las olefinas resultantes de la deshidratación. Este aspecto, de gran importancia industrial por las implicaciones que a la Industria Petroleroquímica presentan, complementarían otras realizadas por nuestro Grupo en el campo del craqueo y refinado de petróleos.

e) Finalmente se ha pretendido estudiar el envenenamiento y desactivación de los catalizadores, bien por deposición de carbón, o por agentes químicos, y la subsiguiente regeneración de los mismos.

Creemos que, en gran medida, se han cumplido los objetivos propuestos y, especialmente, que hemos abierto una ancha ruta en la investigación de la Catálisis Orgánica de Contacto, pues las consecuencias que de aquí se extraen pueden extrapolarse a otras muchas reacciones orgánicas que precisan catalizadores de este tipo.

I

ESTUDIO TEORICO

DE LA REACCION DE

DESHIDRATACION DE

ALCOHOLES

I.1.- INTRODUCCION

Probablemente la deshidratación de alcoholes constituya el procedimiento más conocido y utilizado para la obtención de alquenos. El proceso puede realizarse bien en condiciones heterogéneas utilizando catalizadores sólidos: sílice, alúminas, fosfatos de aluminio, etc. y haciendo pasar sobre ellos los alcoholes en fase gaseosa, o bien en fase homogénea. En este caso, la reacción puede realizarse en condiciones fuertemente básicas únicamente si los hidrógenos en β de los alcoholes se encuentran activados por grupos fuertemente electroatrayentes, generalmente un grupo carbonilo o una insaturación carbono-carbono.

En condiciones ácidas, el proceso admite una gran variedad de catalizadores que convierten al grupo OH en un buen grupo eliminable (OH_2^+ , OHX^+ , etc) y crean sobre el resto de la molécula alcohólica el correspondiente carbocatión. Algunos catalizadores ácidos como el H_3PO_4 , Cl_2SO , H_3BO_3 , etc. comienzan esterificando al alcohol para, seguidamente, y dependiendo de las condiciones de reacción, experimentar una eliminación bimolecular, unimolecular o interna de forma cíclica, conduciendo al correspondiente producto de deshidratación. En la actualidad existen excelentes revisiones (1, 2, 3) e incluso libros de texto sobre procesos de eliminación (4) en que aparecen recopilados los principales datos bibliográficos sobre la deshidratación que nos ocupa, tanto en fase homogénea como heterogénea.

A continuación, vamos a exponer, brevemente, algunas observaciones importantes sobre la deshidratación en fase homogénea y heterogénea revisando algunos de los catalizadores más utilizados y el mecanismo general de deshidratación.

I.2.- DESHIDRATAACION EN FASE HOMOGENEA

2.1. DESHIDRATAACION CON ACIDOS MINERALES FUERTES

Muchos alcoholes se pueden deshidratar en soluciones acuosas que contienen ácidos de Brönsted o Lewis, siguiendo la regla de Saytzev, que conduce al alqueno más estable (5). El que se siga esta regla no debe ser considerado como una prueba evidente de que el mecanismo de deshidratación transcurre a través de carbocationes, pues en las condiciones de reacción el alqueno menos estable, resultado de la eliminación tipo Hofmann, suele isomerizarse rápidamente.

Estudiando la hidratación de alquenos, proceso contrario a la deshidratación de alcoholes, y aplicando el principio de reversibilidad microscópica, se pueden sacar interesantes consecuencias sobre el mecanismo de deshidratación.

Clásicamente se ha aceptado que la deshidratación de alcoholes y la hidratación de olefinas transcurren a través de carbocationes, pero el descubrimiento (6) de que existen cationes carbenio, tricoordinados (cationes clásicos) y carbonio, tetra o pentacoordinados (cationes no clásicos) ha modificado recientemente la interpretación mecanística de muchas deshidrataciones.

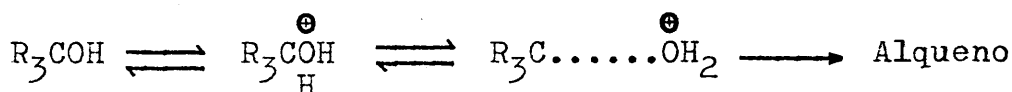
En la serie alquílica de alcoholes la velocidad de deshidratación sigue el orden:

alcohol terciario > alcohol secundario > alcohol primario

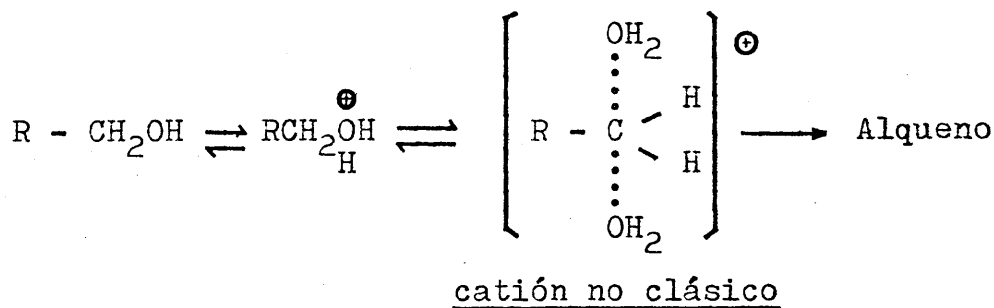
habiéndose observado transposiciones de esqueleto típicas de procesos que transcurren a través de carbocationes (7, 8).

Los estudios isotópicos muestran que la deshidratación de alcoholes terciarios transcurre a través de "carbocationes impedidos" ("encumbered carbonium ion") o solvatados. El término "carbocatión impedido" se utiliza para aquellos intermedios de reacción que poseen carácter carbocatiónico, pero en los que existen interacciones apreciables entre el centro de carácter cationico y los grupos entrantes y salientes.

Esquemáticamente este hecho se puede representar en la forma:

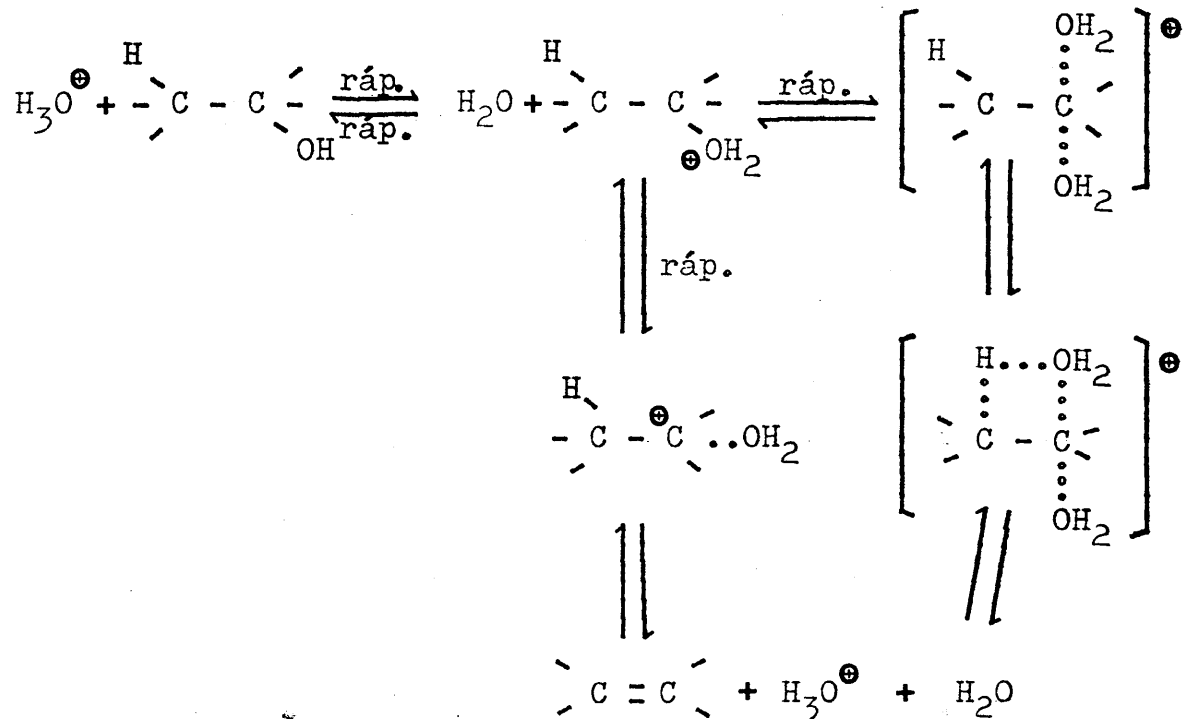


En los alcoholes primarios, la deshidratación transcurre a través de intermedios simétricamente solvatados o por reacciones de desplazamiento directo. Conforme se indica en el esquema adjunto se puede formar un catión carbonio pentacoordinado, mucho más estable que el carbenio primario clásico:

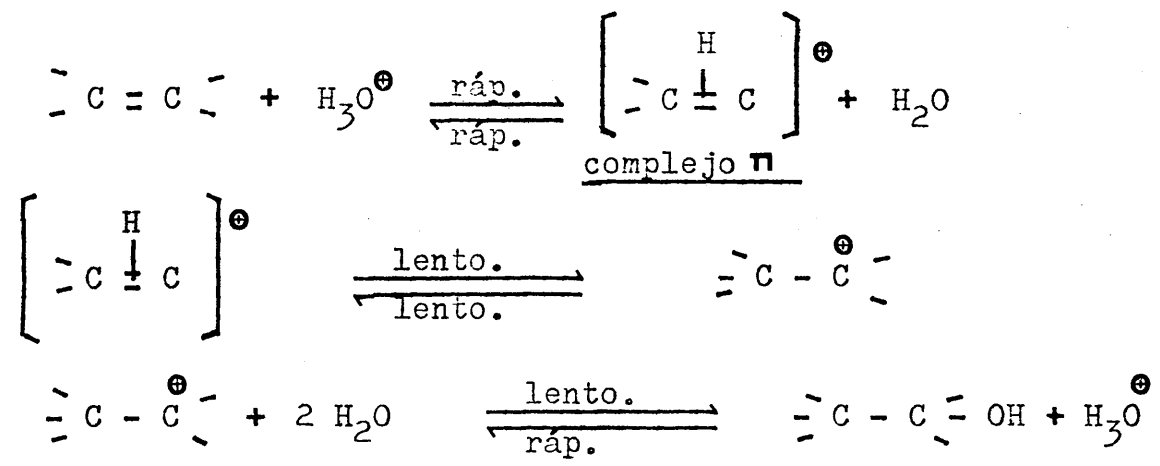


En el caso de alcoholes secundarios, se puede seguir uno u otro mecanismo, dependiendo de la estabilidad del carbocatión, que en potencia, aparezca como intermedio, de forma que los estados de transición varían entre los dos extremos correspondientes a los alcoholes primarios y secundarios, respectivamente.

De acuerdo con lo anteriormente comentado, se puede dar el siguiente esquema para la deshidratación de alcoholes:



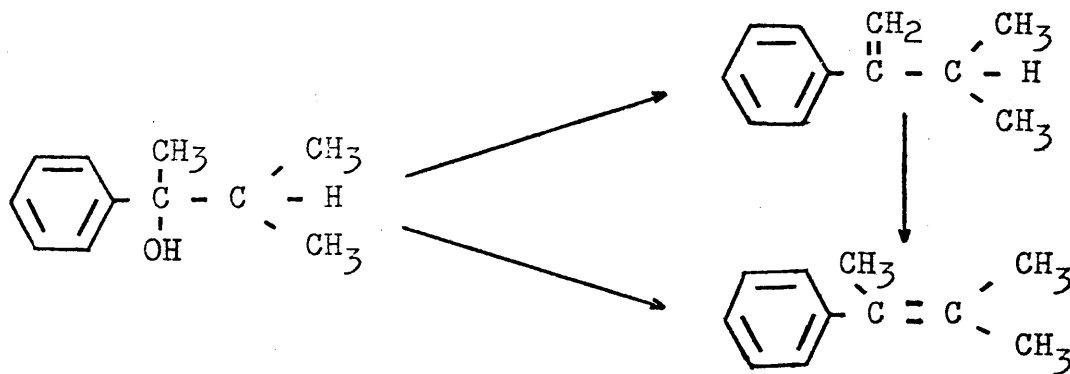
Algunos autores han postulado que la deshidratación de alcoholes y el proceso de hidratación de alquenos, transcurren a través de un complejo π que, seguidamente, evoluciona a un catión carbonio clásico, según el siguiente esquema:



La postulación de un complejo π puede explicar la formación preferente del cis-2-buteno sobre el trans-2-buteno, en la deshidratación de 2-butanol con ácido sulfúrico (9), e inclu

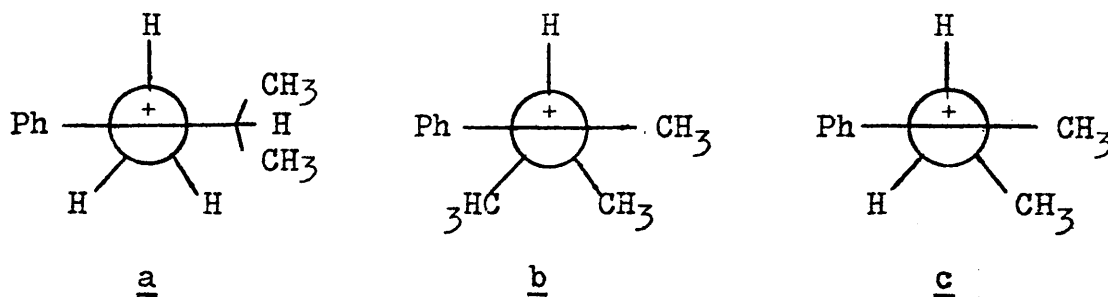
so Noyce y colaboradores han presentado pruebas de la existencia de π -complejos utilizando la ecuación de Hammett (10), pero una exposición más detallada cae fuera del ámbito de nuestra idea.

Otro hecho a tener en cuenta en las reacciones de hidratación de alquenos es la existencia de impedimentos estéricos. Así, en la deshidratación de 2-fenil-3-metil-2-butanol con una mezcla de ácido sulfúrico-acético en relación 20:80, a 50°C, únicamente se obtiene el alqueno de Hofmann: 3-metil-2-fenil-1-buteno que, posteriormente se isomeriza en las condiciones de reacción para producir el alqueno más estable: el producto de Saytzev (12). La velocidad de deshidratación es 100 veces superior a la de isomerización. Es evidente que en una reacción que transcurre a través de carbocationes, la velocidad de deshidratación se incrementa notablemente por el efecto electroatrayente de grupos unidos al núcleo aromático. Kieboon y col. atribuyen la formación del alqueno menos estable en la deshidratación inicial a efectos estéricos.



La pérdida de un protón, con la consiguiente formación de un doble enlace, exige un solapamiento máximo de los orbitales sp^3 del enlace carbono-hidrógeno con el orbital vacío del carbocatión. Las fuerzas de repulsión de Van der Waals entre el grupo 3-metilo y los hidrógenos en orto del núcleo bencénico (conformación b) hace a esta conformación menos favorecida que la representada en a. En la conformación c las fuerzas de

Van der Waals en que interviene el grupo arilo, son las mismas tanto para los productos de Hofmann como de Saytzev, y el 2-fenil-2-butanol se deshidrata para producir exclusivamente el cis-2-fenil-2-buteno, demostrando que interviene más bien un control termodinámico que estérico en la desaparición del carbocatió.



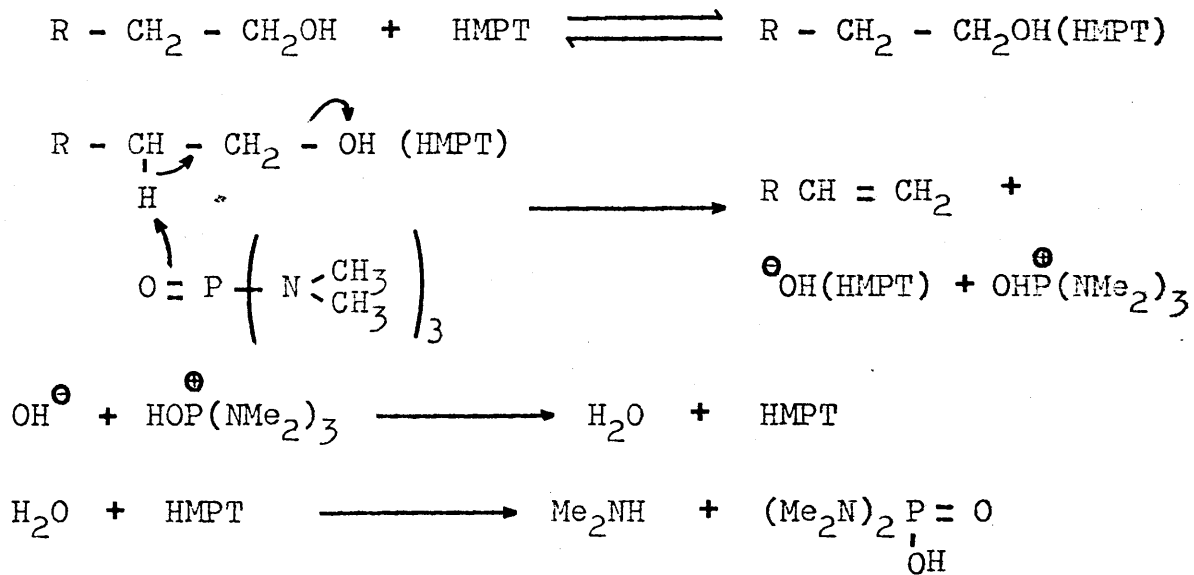
2.2. DESHIDRATACION A TRAVES DE ESTERES

Un gran número de reactivos ácidos efectúan la deshidratación de alcoholes despues de convertir, previamente, a éstos en esteres. Quizás el ejemplo más conocido lo constituya la deshidratación de etanol con ácido sulfúrico, que transcurre a través de sulfato de hidrógeno y etilo que, posteriormente, se transforma en éter dietílico y etileno (13).

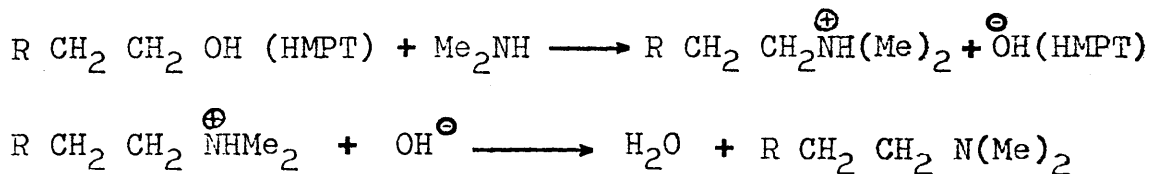
En este caso la formación del ester es más rápida que su descomposición, con lo que se puede aislar este intermedio. Sin embargo, para alcoholes más sustituidos la formación del ester puede ser un proceso más lento que su descomposición, produciéndose carbocationes relativamente estables. En tales casos, no se puede demostrar diréctamente que se forme un ester como intermedio, pero su existencia puede ser deducida si se comparan los productos de deshidratación con los de descomposición del ester, preparado por otro camino, y se combina con los conocimientos deducidos a partir de la velocidad de esterificación de un alcohol de estructura semejante al que nos ocupa, pero que no pueda deshidratarse.

2.3. DESHIDRATAACION EN DISOLVENTES APROTICOS

La gran afinidad de algunos disolventes apróticos por el agua, los convierte en agentes efectivos de deshidratación. Entre los reactivos más utilizados en este sentido se encuentran el dimetilsulfóxido (14, 15) y más recientemente (16) la hexametilfosfortriamida que permite, con temperaturas ligeramente superiores (220 - 240 °C) a con dimetilsulfóxido, convertir en alquenos a los alcoholes primarios y secundarios alifáticos. El proceso, cuyo mecanismo aparece esquematizado a continuación, parece que se inicia complejando al alcohol la hexametilfosfortriamida (HMPT).



La dimetilamina formada, da lugar a la reacción secundaria de formación de aminas terciarias dimetiladas que, además llevan el resto hidrocarbonado del alcohol primario que se trata de deshidratar, conforme se indica a continuación:

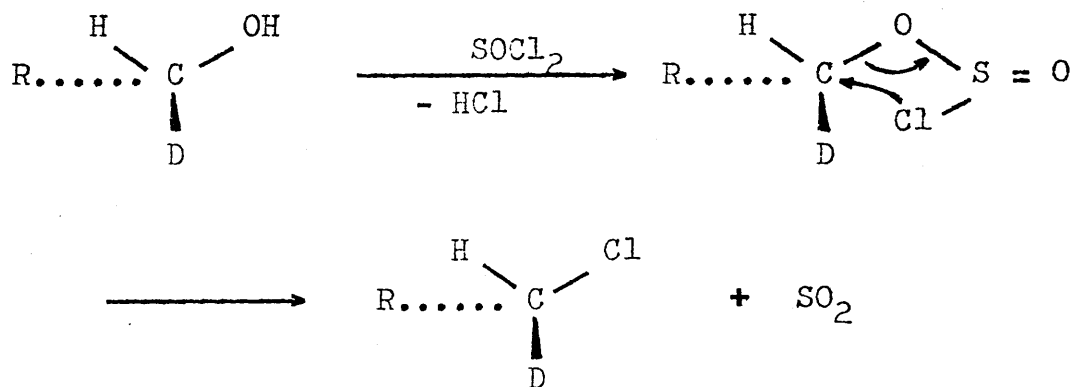


Los alcoholes secundarios se deshidratan más rápidamente que los primarios y, además, no originan aminas.

2.4. REACTIVOS HALOGENANTES

Para efectuar el proceso de deshidratación de alcoholes se ha utilizado cierto número de agentes halogenantes, como tetrafluoruro de azufre, oxiclorigo de fósforo-piridina, clorigo de tionilo, clorigo de tionilo-piridina, etc. El último sistema (17) es uno de los reactivos más conocidos y utilizados, pudiendo transcurrir la eliminación via ester o via clorigo de alquilo. Además, el proceso transcurre unimolecularmente, catalizado por bases o mediante descomposiciones pirolíticas, lo que le confiere un formidable aspecto de posibilidades mecanísticas.

Aunque la reacción con clorigo de tionilo, via alquilo clorigosulfitos primarios, es un ejemplo clásico de reacción S_Ni , que transcurre con retención de la configuración:



Los clorigosulfitos secundarios se descomponen a los correspondientes clorigos a través de carbocationes solvatados, con retención completa en dioxano, pero con inversión en tolueno (18). La piridina activa a los intermedios carbocatiónicos produciéndose a veces transposiciones en considerable extensión (19).

2.5. OTROS AGENTES DE DESHIDRATAACION

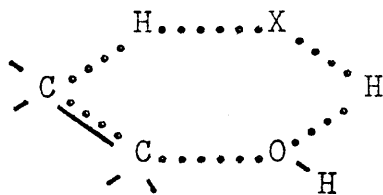
Resulta muy difícil enunciar otros agentes utilizados en la deshidratación de alcoholes, de los que no damos bibliografía por ser muy abundante. Existen obras que enumeran a los principales e indican, de forma esquemática, sus mecanismos de actuación. En este sentido cabe destacar la obra de L. F. Fieser y M. Fieser (20) que, comenzada a publicar en 1967, va actualizándose conforme lo requieren las circunstancias.

Entre estos reactivos citaremos el ácido bórico (cuya acción parece transcurrir por descomposición pirolítica del correspondiente ester borónico), el ácido p-toluénsulfónico, el ácido fórmico, el isocianato de fenilo, el iodo, el trifluoruro de boro, pentóxido de fósforo, ácido naftalensulfónico, sulfato ácido de potasio en anhídrido acético, etc.

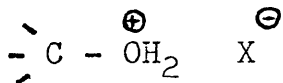
I.3.- DESHIDRATACION EN FASE GASEOSA

Algunos alcoholes primarios y secundarios, como etanol, n-propanol, n-butanol, etc. experimentan, a elevada temperatura, eliminaciones pirolíticas para producir, exclusivamente, productos de deshidrogenación (21,22). Por el contrario otros alcoholes como el t-butílico y t-pentílico se deshidratan cuantitativamente (23,24, 25), siguiendo una cinética de primer orden y no viéndose afectada por adición de agua o de inhibidores radicálicos. Esto, y otros hechos comprobados parecen estar de acuerdo con un proceso que transcurre a través de cuatro centros.

La pirólisis en fase gaseosa de muchos alcoholes alifáticos, en presencia de haluros de hidrógeno como catalizadores parece estar de acuerdo con un estado de transición de seis centros:



equivalente al que se da en la pirólisis de esteres, o a un par iónico:



I.4.- DESHIDRATACION UTILIZANDO CATALIZADORES SOLIDOS

Eligiendo de forma adecuada el catalizador sólido y controlando la temperatura, los alcoholes pueden ser deshidratados, de forma unimolecular, a alquenos; bimolecularmente, a éteres y deshidrogenados a compuestos carbonílicos. Por otra parte el control de las propiedades texturales, acidez total y número y fuerza de los centros ácidos permite, reducir al mínimo, en muchos casos, las reacciones secundarias de isomerización de las olefinas obtenidas.

4.1. TIPOS Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

La primera revisión sistemática acerca de catalizadores sólidos es debida a Sabatier (26) autor que, en 1965, compendia de forma magnífica en su obra "Catalysis, Then and Now" (27) todo lo que existía al respecto hasta la fecha de publicación. Por ser las alúminas los catalizadores más utilizados son las que presentan una más abundante bibliografía. Herman Pines y Joost Manassen (1) han estudiado de forma casi exhaustiva el mecanismo de deshidratación de diferentes alcoholes sobre alúmina. Su revisión abarca los distintos tipos de alúminas aplicables al proceso, los procesos secundarios de isomerización, el curso estérico de la deshidratación y las formas de deshidratación de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios.

Anteriormente J.C. Balaceanu y J.C. Jungers (28) publicaron un magnífico trabajo en el que afirman que "la des

hidratación de etanol utilizando alúmina y en el intervalo de temperatura de 260-400°C, se compone de dos etapas consecutivas: la deshidratación de etanol a éter y la descomposición de éste a alcohol y etileno. En estas reacciones se han determinado las características cinéticas. En estas condiciones de reacción, la deshidratación directa de etanol a etileno, no presenta más que un papel secundario. Esta conclusión está de acuerdo con los resultados obtenidos en la deshidratación de metanol, i-propanol y n-butanol. A partir de la variación de la velocidad de descomposición del éter en presencia de agua ha sido posible deducir los valores de los coeficientes de adsorción de estas sustancias".

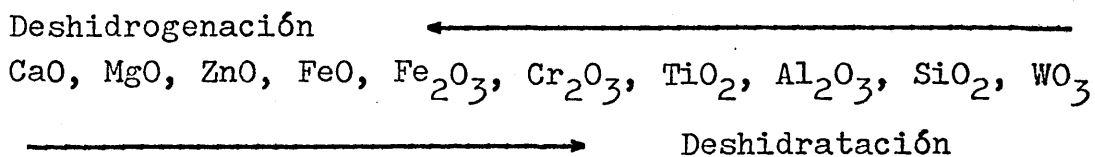
Los cambios texturales y de acidez de los catalizadores, así como la forma de preparación influyen de forma decisiva en el predominio de la deshidratación uni o bimolecular, deshidrogenación e isomerización. En general, el proceso de deshidrogenación se favorece a expensas de la deshidratación de alcoholes primarios y secundarios cuando se logra aumentar el tamaño de los cristales, y decrecer su superficie específica y volumen total de poros. Estos hechos hacen pensar que la deshidrogenación es una reacción superficial, mientras que la deshidratación se produce en los poros del catalizador. El agua, al formar hidratos con la superficie del catalizador puede reducir su actividad frente a la deshidratación. Sin embargo, como sucede en muchos procesos referibles al Friedel y Crafts (29), se precisa de trazas de agua o de hidroxilos superficiales para que los catalizadores sean capaces de deshidratar. Se ha comprobado que muchos catalizadores precisan de un periodo de inducción (30) antes de comenzar a ser agentes activos frente a la deshidratación.

Aparte de las alúminas se han utilizado otra pléyade de compuestos como catalizadores de deshidratación: sulfato cálcico (31); alúmina-fluoruro de hidrógeno (32); alúmina modificada por acción del amoníaco (33); sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

(34, 35); cromo-alúmina (36); diferentes sulfatos metálicos (37); óxidos metálicos, (38); sistemas a base de óxidos de boro-alúmina (39); zeolitas solas (40) o conteniendo cationes metálicos (41); óxidos de torio ("torina") sólos (42) o impregnados o tratados con amoníaco (43); silicatos bifuncionales (44); óxidos mixtos de aluminio y de níquel y derivados de los mismos (45); diferentes fosfatos de calcio y bario (46), etc.etc.

Las deshidrataciones pueden efectuarse tanto en lechos fijos como en fluidizados, y en muy diferentes condiciones de reacción.

Se ha comprobado (38) que, en el caso de los óxidos metálicos, la actividad frente a la deshidrogenación se incrementa con el carácter iónico del enlace metal-oxígeno de los mismos, mientras que la actividad deshidratante disminuye. Se gún esto se puede establecer la siguiente escala:



La superficie de los óxidos metálicos presenta los siguientes grupos:

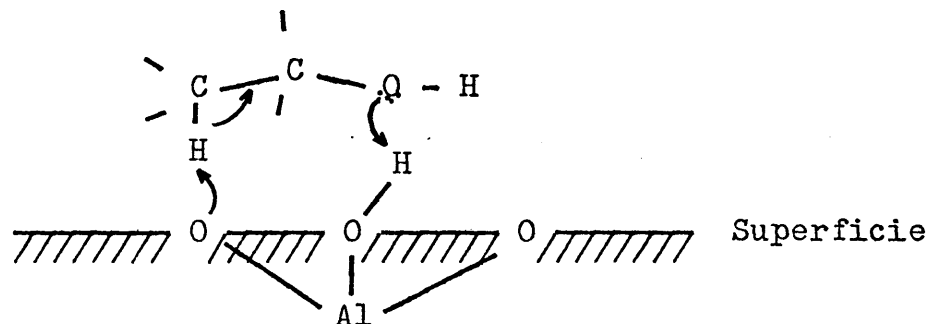
- a) Grupos hidroxilos
- b) Iones oxígeno
- c) Iones metálicos incompletamente coordinados, que pueden actuar como centros ácidos de Lewis

Si se quiere comprender y controlar la actividad catalítica en procesos de deshidratación, es preciso conocer la misión de cada uno de estos centros.

En cuanto a la naturaleza de los centros que actúan en el proceso y en las reacciones competitivas se han realizado muy diversos estudios (47, 48, 49), habiéndose sugerido que en la deshidratación actúan tanto centros ácidos como básicos (33, 34, 35, 50, 51). Para esta aseveración se han basado en el hecho de que la adsorción de tetracianoetilo sobre catalizadores de alúmina y de sílice-alúmina hace decrecer la actividad deshidratante de los mismos. Asimismo se ha envenenado a los catalizadores con piridina, iones Na^+ y perileno, llegándose a conclusiones semejantes.

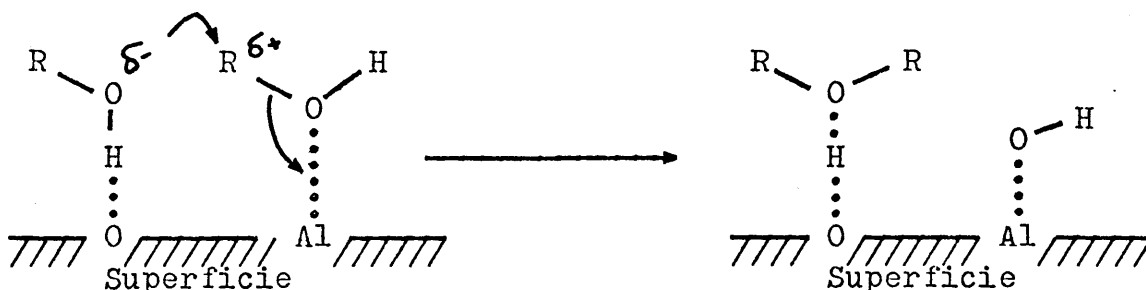
Alúminas altamente purificadas conducen generalmente a alquenos isomerizados; este proceso secundario puede evitarse envenenando de forma selectiva los centros ácidos de Lewis con aminas (33, 52). No obstante, la actividad deshidratante de los catalizadores así modificados se modifica en poca extensión, lo que hace pensar que en la deshidratación no se precisa de centros ácidos de Lewis, actuando los grupos hidroxilo superficiales como centros ácidos.

Por otra parte los iones oxigenados considerados como centros básicos en la acción deshidratante de la alúmina, pueden ser eliminados por envenenamiento con tetracianoetilo (50). Aceptando el hecho de que en la deshidratación intervienen centros ácidos y básicos, se puede postular el siguiente mecanismo:



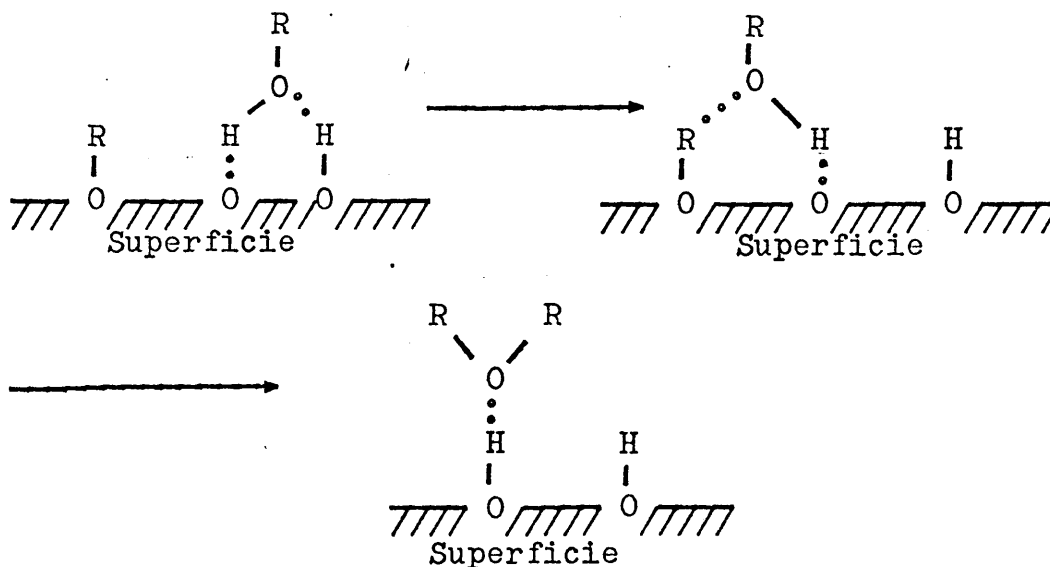
En la deshidratación de etanol sobre alúmina, la velocidad de formación de la eliminación bimolecular, que con

duce a éter dietílico, puede reducirse envenenando al catalizador con piridina (53). Parece que los centros ácidos de Lewis intervienen en la formación del éter; sobre la superficie del catalizador se forma un alcóxido que es alquilado por una segunda molécula de etanol (49, 53).



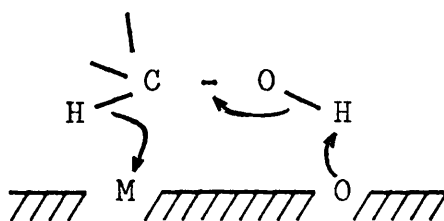
Existen trabajos sobre cinética de deshidratación bimolecular de alcoholes que parecen estar de acuerdo con este mecanismo (54).

Puede pensarse en otro mecanismo en el que intervienen en menor grado los grupos hidroxílicos de la superficie (55).



4.2. PROCESOS SECUNDARIOS EN LA DESHIDRATACION DE ALCOHOLES

Ya se ha comentado que uno de los procesos competitivos más importantes en la eliminación de agua de los alcoholes es la deshidrogenación, en el caso de que el catalizador soporte óxidos metálicos. Parece ser que el proceso (56) transcurre con transferencia de un ión hidruro a un átomo de metal incompletamente coordinado, produciéndose por otra parte un H^+ por acción de un centro básico.



Otro proceso, ya comentado, que suele producirse generalmente con toda clase de catalizadores es la isomerización de alquenos. Existen bastantes citas bibliográficas que hacen referencia a la forma de evitar estas isomerizaciones. Entre ellas destaquemos a la síntesis de 1-olefinas, prácticamente sin transponer, con óxidos de thorio (57, 58).

En el caso de que existan ciclos aromáticos próximos a los centros de deshidratación, pueden producirse migraciones de aquellos (59). Asimismo, han sido objeto de investigación los procesos de formación (52), expansión (60) y contracción de ciclos (61), habiéndose observado que el incremento en la expansión de ciclos está relacionado con el grado de desactivación de los catalizadores de alúmina utilizados. Incluso en el caso del ciclohexanol y con catalizadores formados por ciertas montmorillonitas (62), se producen hidrocarburos cíclicos condensados.

4.3. DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

La actividad catalítica, frente a procesos de deshidratación y deshidrogenación de alcoholes, puede hacerse atendiendo a las características texturales o tipo de semi-conductividad de los compuestos utilizados como catalizadores (36). Asimismo se ha correlacionado la actividad catalítica con la acidez superficial de los catalizadores. En la parte experimental de esta Memoria, al hablar de la determinación de la acidez de nuestros compuestos se verán, brevemente, alguno de los procedimientos más importantes de determinación de aquella. Uno de los más importantes recurre a la valoración con indicadores coloreados que forman complejos con los centros ácidos (48,63, 64, 65) y que, en principio, permite tanto la valoración de la acidez total como el número y fuerza de los centros ácidos (64). Incluso se han determinado las propiedades químicas de ciertos catalizadores, especialmente alúminas, por medio de indicadores coloreados (66)

En las determinaciones en medios no acuosos por medio de indicadores coloreados se puede valorar tanto la acidez como la basicidad de los compuestos sólidos objeto de estudio, lo que hace que, continuamente aparezca bibliografía que estudia la "fuerza ácida o básica de la constante de Hammett, H_o " (67).

Otro procedimiento de valoración de acidez de los catalizadores recurre a la quimisorción de vapores básicos (68, 69, 70) que si bien presenta el grave inconveniente de la eliminación de la adsorción física, permite determinar la acidez a una temperatura igual o parecida en que se utilizará el catalizador.

Existen otros muchos métodos de determinación de acidez superficial de catalizadores: intercambio deuterio-hi

drógeno (71), adsorción cromatográfica de vapores básicos (72), etc.

Asimismo se ha correlacionado el tipo y número de determinadas funciones químicas, principalmente grupos -OH (73, 74) valorados con cloruro de tionilo, con la actividad catalítica, frente a reacciones de eliminación, de varios compuestos sólidos.

Muchos de los procedimientos reseñados no permiten distinguir entre la naturaleza Brönsted o Lewis de los centros valorados.

Recientemente este problema ha sido resuelto, en muchos casos, con la ayuda de técnicas espectroscópicas. No vamos a hacer una exposición exhaustiva sobre el tipo de valoraciones de las que existen ya revisiones bibliográficas casi completas. Sólo, y a título de ejemplo daremos cuenta de algunos trabajos realizados recientemente en este campo.

Peri (75) detecta, por espectroscopia I.R. la presencia de centros ácidos de Brönsted y de Lewis en ortofosfatos de aluminio. Mori y col (76) ponen de manifiesto, por adsorción de n-butilamina y determinación I.R. de la especie adsorbida, que la fortaleza de los centros ácidos se incrementa con la disminución del contenido de alúmina en sistemas sílice-alúmina. Morrow y col. (77) por quimisorción de amoníaco sobre sílice y posterior valoración I.R. detecta la presencia de enlaces Si-NH₂, que producen una banda a 932 cm⁻¹. Bourne y col. (78) ponen de manifiesto que los átomos de aluminio que presentan diferentes alrededores en un soporte de sílice muestran diferentes propiedades ácidas. Estos materiales pueden ser previamente caracterizados por estudios I.R. de piridina adsorbida y comprobados por adsorción de benceno y craqueo de t-butilbenceno. Deo y col. (79) por estudios infrarrojos de diferentes alcoholes secundarios ad-

sorbidos sobre γ -alúmina tratada con hidróxido sódico ha de tectado la presencia de cuatro especies adsorbidas:

a) Formando enlaces entre el hidrógeno alcohólico y los grupos hidroxílicos superficiales de la γ -alúmina.

b) Estructuras tipo alcóxido quimisorbidas sobre cen tros de Lewis

c) Una estructura con enlace parcialmente doble que, por desorción da lugar a una olefina

d) Especies tipo carboxilato, estables aún a altas temperaturas.

Recientemente la resonancia magnética del protón, la espectroscopía por efectos Mössbauer, la espectroscopía foto electrónica de rayos X (ESCA) (80), la espectroscopía Auger etc. etc. son otras tantas técnicas utilizadas para el estudio de los catalizadores y de su actividad frente a diferentes procesos químicos.

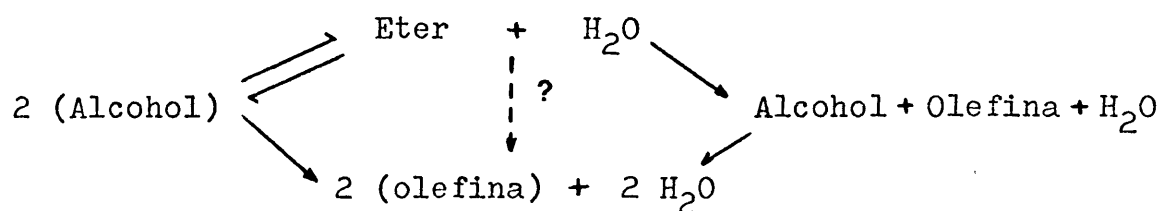
Recientemente Bianchi (81) ha puesto a punto, dentro de la espectroscopía I.R. de moléculas adsorbidas sobre cata lizadores, una nueva técnica que permite el registro del espectro de la molécula adsorbida, únicamente. La resonancia paramagnética electrónica (82) y la Resonancia Magnética Nuclear de C - 13 (83) también se han utilizado en estudios so bre catálisis.

Las técnicas que pudiéramos llamar térmicas: desorción térmica programada, análisis térmico diferencial, etc. ya tienen algunos años de "vida de utilización" (80) en el campo de la catálisis.

Finalmente indicaremos que, a veces, se han estudiado reacciones concretas para el estudio de la acidez de los catalizadores. Así Garcia de la Banda y col. recurren a la esterificación de determinados ácidos con alcoholes (84), Pines y Col. (48) a la isomerización de alquenos; J.P. Damon y col. (85) al estudiar la deshidratación de 4-metil-2-pentanol sobre una serie de catalizadores encuentran una correlación entre la naturaleza de los centros ácidos y la actividad isomerizante de aquellos. Como veremos en la parte experimental de esta Memoria, en nuestro caso, también se ha encontrado una correlación entre actividad frente a la deshidratación de alcoholes y la acidez de ortofosfatos de aluminio y sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina utilizados como agentes deshidratantes.

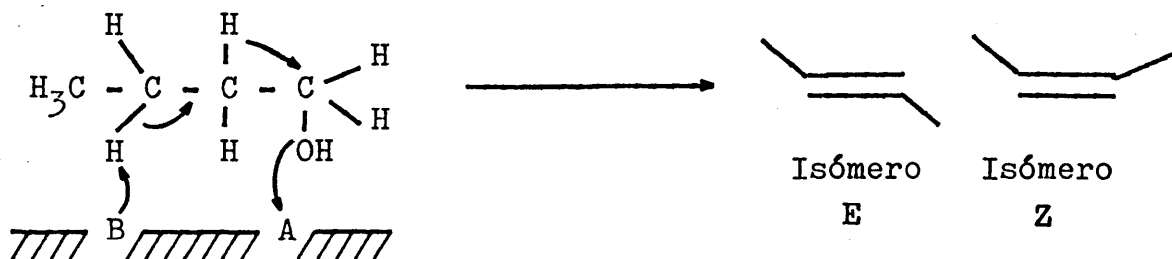
4.4. MECANISMOS DE ELIMINACION

Si tenemos en cuenta que la deshidratación de alcoholes puede seguir un curso unimolecular que conduce a olefinas, o bimolecular que conduce a éteres, se comprenderá que sea objeto de polémica si estos procesos se producen de forma paralela o consecutiva. En la actualidad parece prevalecer el criterio de Balaceanu y Jungers que proponen (28) un esquema paralelo-consecutivo de reacción:

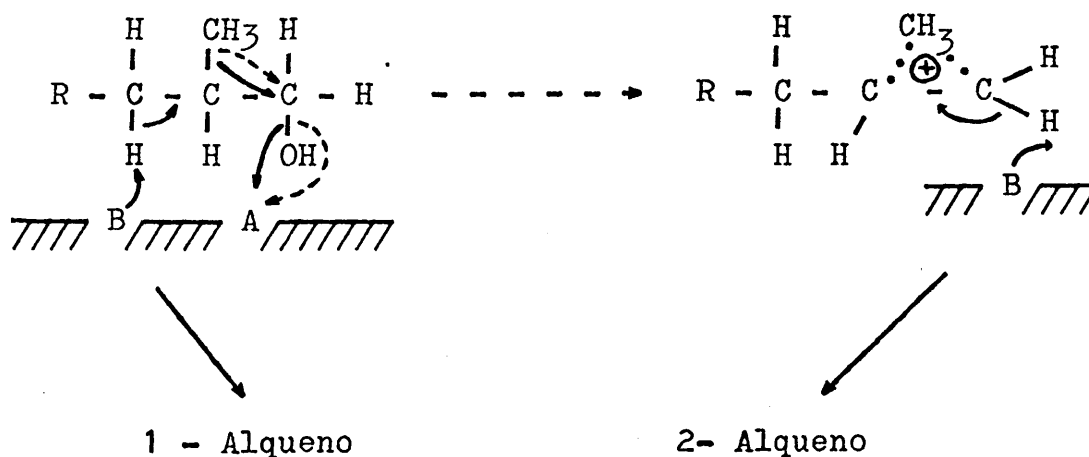


Por otra parte, en el proceso de deshidratación de alcoholes, suele producirse un proceso primario de eliminación, seguido de otros secundarios, a veces: transposición del doble enlace formado, expansión y contracción de ciclos

(como ya se dijo al principio de esta Parte Teórica) e incluso, en el caso del ciclohexanol, pueden producirse dismutaciones. En el caso de la deshidratación de n-butanol, se producen pequeñas cantidades de Z y E-2-butenos, como resultado de una γ -eliminación, seguida de transposición, conforme se indica en el esquema adjunto, donde A y B representan centros ácidos y básicos, respectivamente:



A veces se observa que el proceso de deshidratación de alcoholes (86) transcurre a través de carbocationes alcohólico tetracoordinados (no clásicos) lo que explica que los catalizadores menos ácidos y, que por lo tanto poseen menor actividad deshidratante, originan la mayor isomerización del esqueleto hidrocarbonado. En la secuencia siguiente se esquematiza lo anteriormente dicho:



Conviene indicar que, en el caso del etanol, estudios realizados con $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ (31) indican que la α -eliminación,

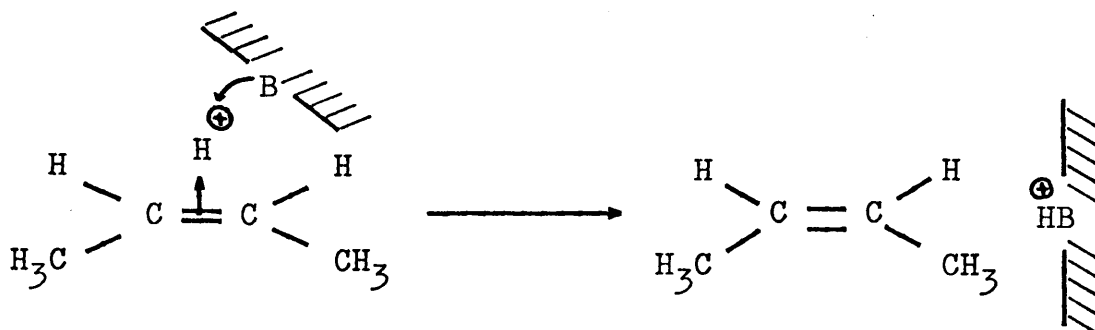
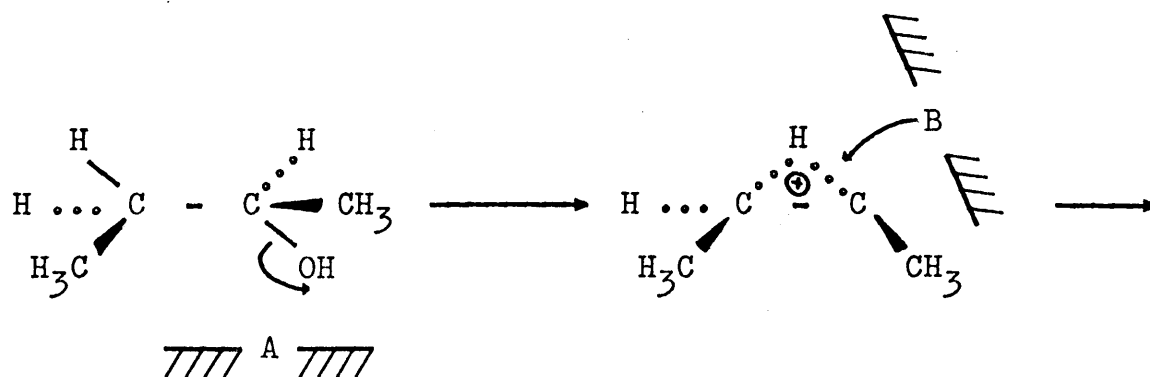
compitiendo con la β -eliminación que es la que predominantemente se produce en los alcoholes, es responsable del 25% del proceso.

4.5. ESTEREOQUIMICA DE LA β -ELIMINACION DE AGUA EN ALCOHOLES E INTERMEDIOS DE REACCION DE LA MISMA.

Salvo las eliminaciones pirolíticas, en fase gaseosa, que son de forma α o concertadas, la eliminación β tiene lugar de forma antiperiplanar. La explicación más intuitiva para este fenómeno hace referencia (87, 88) al hecho de que intervienen en el proceso centros ácidos y básicos situados en las paredes opuestas de las cavidades del sistema poroso. Según esto el catalizador, con sus centros activos ácido-básicos, actúa como un pseudo-disolvente.

En lo que se refiere a la orientación del doble enlace, en la bibliografía existen ejemplos en los que se siguen tanto la regla de Hofmann como la de Saytzev. En la deshidratación de 2-butanol sobre alúmina, se obtiene únicamente las olefinas más sustituidas (las de Saytzev), observándose un predominio del E-alqueno (trans-alqueno) sobre el Z (cis-alqueno), (89).

Sin embargo en la deshidratación en fase homogénea, (utilizando H_2SO_4 , por ejemplo), se observa un ligero predominio del isómero Z. La obtención del isómero menos estable es explicable partiendo del hecho de que el proceso transcurre a través de complejos π y es sabido que los cis- π -complejos son más estables que los trans- π -complejos. El esquema del proceso sería:



Cuando se utilizan catalizadores de Thorio, la deshidratación de 2-hidroalcanos conduce a los alquenos terminales, siguiendo la regla de Hofmann (57). Esto es explicable suponiendo un mecanismo de eliminación cíclico, en el que el alcohol forma un verdadero ciclo sobre el catalizador. Las interacciones de no enlace, debidas a fuerzas de Van der Waals entre el alcohol y el catalizador, son menores en el caso de formarse el 1-alqueno (figura a) que los 2-alquenos cis o trans (figuras b y c).

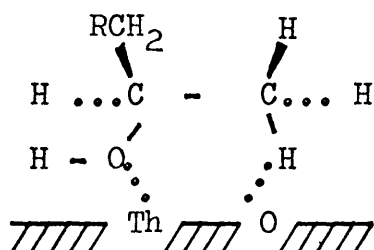


Figura a

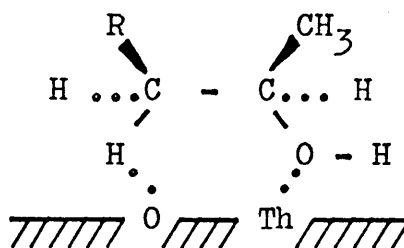


Figura b

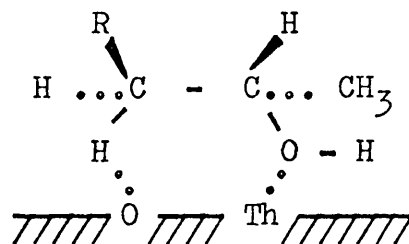


Figura c

En lo que se refiere al tipo de eliminación en el proceso de deshidratación de alcoholes en fase heterogénea, el número de trabajos sobre cinética, resulta impresionante. Asimismo se han correlacionado las velocidades de deshidratación con la ecuación de Taft. Cae fuera del alcance de esta Memoria hacer una revisión exhaustiva al respecto. Unicamente indicaremos que Pines y Manassen (1), utilizando catalizadores de alúmina llegan a la conclusión de que los alcoholes terciarios reaccionan a través de carbocationes tricoordinados (clásicos) libres; los secundarios a través de intermedios que poseen un carácter carbocatiónico más o menos desarrollado y, los primarios via eliminación concertada. De una u otra forma parece comprobado que el concepto de "transición de estado variable" aplicado a eliminaciones en solución, puede extenderse a procesos sobre catalizadores sólidos.

II

PLAN DE TRABAJO

En base a los antecedentes bibliográficos precedentes y siguiendo una línea de trabajo ya iniciada en este Departamento por J.M. Marinas (65), que ha puesto de manifiesto la aplicación de los ortofosfatos de aluminio tipo Kearby (90) a un conjunto de procesos orgánicos que abarcan desde el craqueo de fracciones petrolíferas (91) a la deshidratación de alcoholes (92), alquilación de fenoles (93), reacciones de esterificación (94) o transposiciones catiónicas (95), nos ha parecido de gran interés el empleo de sistemas catalíticos binarios, en los que intervengan dichos ortofosfatos, como catalizadores para la reacción de deshidratación de alcoholes.

Las distintas etapas seguidas en el estudio de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina utilizados como catalizadores de deshidratación de alcoholes, se especifican a continuación.

1º.- Síntesis de diversos sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, variando las condiciones de floculación, cantidades relativas de ambos componentes, medios en los que tiene lugar dicha floculación, y tratamientos posteriores de los sistemas porosos obtenidos, a fin de obtener sistemas, óptimos desde el punto de vista textural y de acidez, útiles para el proceso que nos ocupa.

2º.- Determinación de las propiedades texturales de los catalizadores, a saber: superficie específica, naturaleza, tamaño y distribución de poros.

3º.- Medida de la acidez superficial y del número de centros de diferente "fuerza ácida", utilizando diversos métodos.

4º.- Ensayos de deshidratación de diferentes tipos de alcoholes y análisis de los productos de reacción mediante técnicas cromatográficas. En el proceso, en principio, se dan las cuatro reacciones competitivas de deshidratación unimolecular, deshidratación bimolecular, isomerización de posición o esqueleto y deshidrogenación del alcohol al correspondiente oxocompuesto.

5º.- Estudio de la desactivación, de los sólidos porosos utilizados, por deposición de carbón, mediante técnicas diversas.

6º.- Estudio del envenenamiento químico de dichos catalizadores originado por sustancias orgánicas básicas nitrogenadas en la reacción de deshidratación de alcoholes.

III

SINTESIS Y NOMENCLATURA

DE CATALIZADORES

Una vez vista la aplicación de los ortofosfatos de aluminio tipo Kearby (90) a una serie de procesos orgánicos, ya comentados en el Plan de Trabajo, como complementos a estas investigaciones hemos comenzado el estudio de la aplicación de sistemas catalíticos bicomponentes, en los que intervengan dichos ortofosfatos.

Se ha elegido a la γ -alúmina, como componente adicional a los ortofosfatos por ser uno de los compuestos más usados y estudiados en una serie de eliminaciones orgánicas.

En base a esto, se ha procedido a la síntesis de estos sistemas variando condiciones de reacción, proporciones relativas de ambos componentes, medios de floculación y diferentes tratamientos posteriores, con el propósito de obtener los datos suficientes, en los que a propiedades texturales y de acidez se refiere. Esto nos permite elegir el/los sistemas más idóneos desde el punto de vista de la catálisis de contacto aplicada a la reacción que nos ocupa.

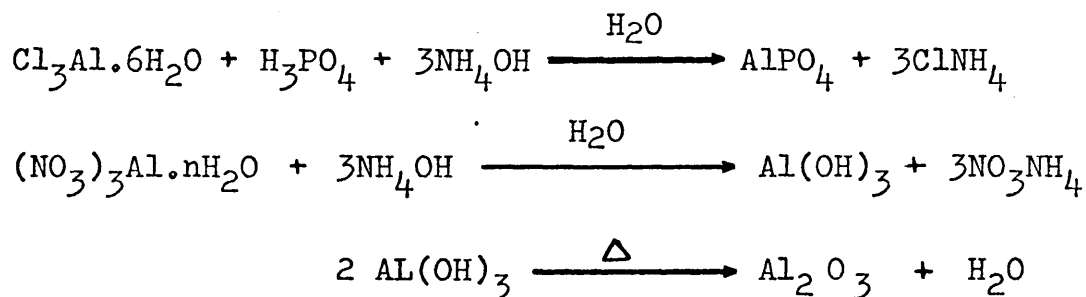
El hecho de que los sistemas sintetizados vayan a ser utilizados en procesos de deshidratación de alcoholes, preferentemente, hace que el estudio de sus propiedades texturales y de acidez resulte drástico, ya que como hemos visto en la Parte Teórica de ésta Memoria, en este tipo de reacciones compiten los procesos de deshidratación unimolecular, que conduce a olefinas; bimolecular, a éteres; isomerización de las olefinas obtenidas y deshidrogenación de los alcoholes a los correspondientes oxocompuestos. Por otra parte, en general, el proceso de deshidrogenación se favorece, a expensas de la deshidra-

tación, en alcoholes primarios y secundarios, cuando se logra aumentar el tamaño de los cristales y decrecer su superficie es pecífica y volumen total de poros. Asimismo, la isomerización de las olefinas obtenidas, suele realizarse sobre centros muy á cidos.

El primer paso en nuestro estudio es la elucidación del procedimiento óptimo de síntesis, para lo cual hemos de fijar de antemano las cantidades relativas de los componentes en el sistema. Para ello, se ha fijado inicialmente una relación 1:1 en peso, y a partir de ella se han variado las condiciones de síntesis, con el fin de obtener el procedimiento de obtención que conduzca a mejores sistemas bicomponentes.

Con el fin de abaratar al máximo el catalizador, se ha utilizado un medio amoníacal, pese a que los ortofosfatos ob tenidos en medios de oxiranos (65) presentan características químico-texturales más eficientes.

En esencia, el procedimiento de obtención es el de co precipitación de los elementos constitutivos del sistema, según el esquema de reacciones siguiente:



En base al sistema mencionado anteriormente, se han ensayado dos procedimientos de obtención diferentes. En el pri mero, se precipitan ambos compuestos por adición de hidróxido amónico al medio ácido (que contiene asimismo nitrato de alumi ni o) que proporciona el ácido ortofosfórico al 85% necesario para la precipitación completa del ortofosfato de aluminio (Sistema CF2).

En un segundo procedimiento se han precipitado por separado los constituyentes del sistema. Por una parte se ha obtenido el hidróxido de aluminio; separadamente la mezcla de cloruro de aluminio hexahidratado y ácido ortofosfórico (necesario para la formación del ortofosfato de aluminio) se ha llevado a un pH tal que ligeras adiciones de hidróxido amónico provocan la precipitación del ortofosfato. Seguidamente ésta disolución y la que contiene el hidróxido de aluminio se han mezclado y homogeneizado perfectamente, precipitando totalmente el ortofosfato por adición de hidróxido amónico (Sistema CF1).

Una vez determinadas las características texturales y de acidez* de los dos sistemas se puede comprobar que los geles del tipo CF1 son más idóneos que los del tipo CF2. Esto nos llevó a adoptar el procedimiento de obtención por precipitación separada.

Una vez optimizado el procedimiento de síntesis se ha procedido a variar las cantidades relativas de los componentes del sistema; se han variado estas en dos diferentes proporciones ortofosfato de aluminio-alúmina, 1:3 y 3:1 en peso. Así, se obtienen dos nuevos sistemas denominados CF3 y CF4, respectivamente.

Cada uno de estos sistemas se ha dividido en tres fracciones que denominaremos, generalmente, A, B y C (así tendremos geles CF2A, CF3B, CF4C, etc.) y cuyo significado es el siguiente:

* El procedimiento de cálculo seguido en la determinación de las características texturales y de acidez se desarrollará ampliamente en las partes IV y V de esta Memoria, dedicadas al estudio de los sistemas porosos presentes en los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina.

TABLA I

Características texturales y de acidez de los sistemas orto fosfato de aluminio-alúmina obtenidos en medio amoniacal.

(a pH final de 6)

SISTEMA	S _{esp.} m ² /g	V _a /g. ml/g	ΣV _p ml/g	$\bar{d}_{m\acute{a}x.}$ A	Acidez (meq/g) frente a:		
					pK _a =6,8	pK _a =3,3	pK _a =2,8
CF1 A	306	258	0,42	29,6	1,03	0,81	0,69
CF1 B	243	199	0,32	*	0,94	0,78	0,66
CF1 C	242	194	0,31	29,6	0,88	0,75	0,68
CF2 A	306	169	0,28	18,2	1,00	0,88	0,74
CF2 B	109	121	0,20	21,1	0,27	0,15	**
CF2 C	66	38	0,09	13,2	**	**	**
CF3 A	279	165	0,27	18,2	0,59	0,58	0,55
CF3 B	241	203	0,34	24,9	0,46	0,44	0,41
CF3 C	148	96	0,16	13,2	0,21	0,17	0,14
CF4 A	268	232	0,39	24,9	1,01	0,84	0,74
CF4 B	294	349	0,59	29,6	1,02	0,85	0,77
CF4 C	272	257	0,44	21,1	1,03	0,85	0,76

* No presenta ningún máximo.

** El indicador no adquiere la coloración correspondiente a la forma ácida.

Fracción A: El gel se seca directamente en estufa durante 24 horas, a 100-110°C, siendo calcinada a continuación, durante 3 horas a 650°C.

Fracción B: El gel se lava con alcohol isopropílico varias veces, se filtra a la trompa y se seca en estufa a la temperatura habitual, siendo calcinada durante 3 horas a 650°C.

Fracción C: El gel se macera con alcohol isopropílico durante 15 días, se filtra a la trompa y se somete al mismo tratamiento térmico que la fracción B.

En la Tabla I se muestran las propiedades químico-texturales y de acidez obtenidas para los diferentes sistemas.

A la vista de los datos reseñados en la Tabla I, se puede concluir que el sistema más idóneo para nuestro proceso de deshidratación, que requiere, como hemos visto anteriormente, superficies específicas y volúmenes totales de poros elevados, es el CF4B, que aunque tiene una superficie específica ligeramente menor que la mayor de todas (dentro del error experimental) supera ampliamente a todos los demás en cuanto a volumen acumulado de poro se refiere y su $\bar{d}_{\text{máx.}}$ se encuentra entre los mayores de todas las series.

Por otra parte, desde el punto de vista de acidez superficial, dicho sistema, presenta frente a Rojo Neutro ($pK_a = 6,8$), p-Dimetilamino azobenceno ($pK_a = 3,3$) y p-Amino azobenceno ($pK_a = 2,8$) valores máximos.

Se puede mencionar el hecho interesante de que todos los sistemas de la serie CF4 muestran una acidez total prácticamente idéntica y la misma fuerza relativa de sus centros ácidos.

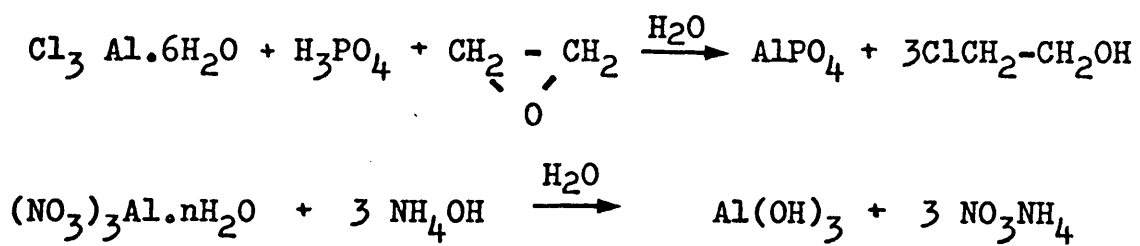
Por lo apuntado anteriormente, se ha elegido como sis

tema más idóneo el CF₄B, y por tanto, se ha seleccionado una relación ortofosfato de aluminio-alúmina de 3:1 como constitución de los sistemas.

En un paso posterior se ha pretendido mejorar las propiedades catalíticas, en procesos catiónicos orgánicos, de los sistemas obtenidos en medio exclusivamente amoniacal.

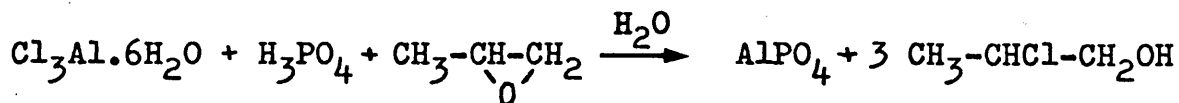
El hecho ya mencionado, de que los ortofosfatos de aluminio obtenidos en medios de oxiranos presentan características químico-texturales más eficientes, nos ha llevado a la obtención de sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina en medios de óxido de propileno y de etileno y en medios mixtos constituidos por oxiranos y amoníaco, tomando como base los datos obtenidos en el caso de la precipitación en medio amoniacal. Así, pues, se ha partido en todos los casos de una relación ortofosfato de aluminio-alúmina de 3:1, se han variado los medios de floculación y, en algún caso, las condiciones de síntesis, aunque el procedimiento de obtención se ha ajustado totalmente al inicial, salvo en aquellas facetas en que el oxirano no se comporta de la misma forma que el amoníaco; con todo, nos hemos propuesto el estudio de las propiedades químico-texturales y su variación según se modifique el medio de floculación y las condiciones de síntesis.

El procedimiento de obtención, al igual que en el caso de un medio amoniacal, está basado en la precipitación separada de los constituyentes del sistema y se puede esquematizar en las siguientes reacciones, en el caso de utilizar óxido de etileno:





En el caso del óxido de propileno, la primera reacción toma la forma:



En principio se intentó precipitar el hidróxido de aluminio con ambos oxiranos, lo que no fue factible, por lo que se optó por seguir precipitando dicho componente del sistema por adición de amoníaco; así, se han ensayado, en el caso del óxido de propileno, tres procedimientos de obtención diferentes:

1º.- Deposición del ortofosfato sobre el hidróxido de aluminio previamente formado.

2º.- Precipitación del hidróxido de aluminio sobre el ortofosfato de aluminio ya formado, (Serie CBP1).

3º.- Adición de hidróxido de aluminio sobre un medio en el que se ha iniciado la floculación del ortofosfato de aluminio por la adición del óxido de propileno, completándose la precipitación de aquel por agregación de hidróxido amónico a la mezcla (Serie CBP2).

El primer procedimiento fue desechado por resultar antieconómico, debido a la gran cantidad de óxido de propileno que se requiere para precipitar totalmente el ortofosfato de aluminio.

Se ha observado que por el tercer procedimiento se llega a sistemas que presentan mayor acidez total, superficie específica, volumen acumulado de poro y $\bar{d}_{\text{máx}}$ de los mismos que con el segundo método.

Estos hechos nos han llevado a la elección del tercer procedimiento por considerarle óptimo.

Utilizando óxido de etileno, se ha seguido, en esencia, este método de obtención, pero con dos ligeras variantes:

a) Precipitación final del ortofosfato de aluminio por adición de amoníaco a la mezcla (Serie CB1).

b) Precipitación del mismo con óxido de etileno (Se rie CB2).

Las diferencias observadas, en cuanto a propiedades texturales y de acidez se refiere, nos han llevado a la elección del primero de los métodos.

En la Tabla II se muestran las propiedades texturales y de acidez que presentan las cuatro diferentes series de compuestos sintetizados, y en los que las letras A, B y C tienen el mismo significado que en el caso de precipitación en medio amoniacal.

A la vista de los datos que aparecen en la Tabla II se deduce que los sistemas obtenidos por adición de hidróxido de aluminio a un medio en el que se ha iniciado la floculación del ortofosfato con óxido de propileno (Serie CBP2), seguida de precipitación total con amoníaco, son los que presentan mejores características texturales y de acidez frente al proceso en que van a ser utilizados. Dentro de esta misma serie, el sistema CBP2 B, lavado con alcohol isopropílico, resulta ser el más idóneo en lo que se refiere a volumen total de poros, $\bar{d}_{\text{máx}}$ de los mismos y acidez; sin embargo, la superficie específica más elevada la presenta el sistema CBP2 A, que no ha sido lavado con alcohol isopropílico.

TABLA II

Características texturales y de acidez de los sistemas orto fosfato de aluminio-alúmina obtenidos en medios oxiránicos.

SISTEMA	S _{esp.} m ² /g	V _a /g. ml/g	ΣV _p ml/g	$\bar{d}_{m\acute{a}x.}$ A	Acidez (meq/g) frente a:		
					pK _a =6,8	pK _a =3,3	pK _a =2,8
CBP1 A	250	183	0,29	24,9	0,92	0,83	0,77
CBP2 A	349	340	0,56	21,1	1,23	1,11	0,98
CBP2 B	310	530	0,85	46,6	1,24	1,10	0,99
CBP2 C	300	425	0,69	46,6	1,19	1,08	0,99
CB1 A	294	308	0,50	29,6	1,13	0,93	0,74
CB1 B	294	340	0,53	36,3	1,13	0,93	0,77
CB2 A	136	141	0,23	24,9	0,49	0,43	0,40
CB2 B	265	233	0,38	24,9	0,59	0,45	0,40

En lo que se refiere a los sistemas en cuya obtención interviene óxido de etileno, los que presentan mejores características texturales y de acidez, son los obtenidos en un medio mixto oxirano-amoníaco (Serie CB1) y, dentro de éstos, los lavados con alcohol isopropílico, sistema CB1 B. Esto ya sucede con óxido de propileno-amoníaco, aunque este último medio conduce a propiedades mejores.

En todos los casos estudiados, el lavado con alcohol isopropílico (Serie B) hace aumentar el volumen acumulado de poro, hecho ya comprobado con los ortofosfatos de aluminio puros, gelificados en diferentes medios (65).

La estabilidad térmica de todos los sistemas estudiados parece ser muy elevada, permaneciendo constante en el intervalo 400-1000°C, lo que se ha podido establecer efectuando los correspondientes análisis termogravimétricos.

Una vez que se ha procedido a la síntesis de estos sistemas y que se han estudiado sus características texturales y de acidez, hemos seleccionado los sistemas que nos han parecido más convenientes como catalizadores en la deshidratación de alcoholes.

Se han elegido tres sistemas, cada uno de ellos perteneciente a un medio de floculación distinto; los CF₄ B , CBP2 C y CB1 A obtenidos en un medio amoniacal y un medio mixto amoniacal-óxido de propileno y óxido de etileno, respectivamente.

Una vez seleccionados los sistemas a utilizar, se procedió a su síntesis en mayor escala (unos 400 g.) con el fin de comprobar si se conservaban las características texturales y de acidez, respecto a los correspondientes sistemas obtenidos en menor cantidad (unos 15 g.). En general se conservan todas las propiedades, salvo la del volumen acumulado de poros, lo cual es atribuible a la dificultad de homogeneización del medio.

Los sistemas elegidos CF₄B, CBP2C y CB1A han sido simplificados en su nomenclatura siendo denominados CF, CBP y CB, respectivamente. Se sigue así un sistema paralelo al descrito por Marinas (65) utilizando ortofosfatos de aluminio puros.

La síntesis de estos sistemas se describe, detalladamente, a continuación.

SISTEMA CF

Una mezcla de 736 g de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 2350 ml de agua destilada se agita energicamente y se enfría a 0°C. A continuación se le añade una solución acuosa de amoníaco en pequeñas porciones, con agitación energética para mantener el pH del seno de reacción lo más homogéneo posible; esta adición se prosigue hasta la completa precipitación del hidróxido de aluminio.

Por otra parte, una mezcla de 594 g de $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2500 ml de agua destilada y 174 ml de H_3PO_4 (del 85%) se agita energicamente y se enfría a 0°C. Se agrega seguidamente una solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones, con agitación continua hasta alcanzar un pH de 4, en el que el fosfato de aluminio, inicialmente precipitado, no se redissuelve en el medio de reacción.

Se mezclan y homogeneizan ambas soluciones, continuándose la adición de hidróxido amónico hasta total precipitación del fosfato de aluminio.

El gel se deja en reposo durante toda la noche. El pH final de las aguas madres es 5,8-6,0. Se lava varias veces con alcohol isopropílico, y se seca en estufa 24 horas a 100-110°C, siendo calcinado seguidamente durante 3 horas a 650°C.

SISTEMA CB

La primera parte de su síntesis coincide exactamente con la del sistema anterior.

Una mezcla de 594 g de $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1000 ml de agua destilada y 174 ml de H_3PO_4 (del 85%) se agita enérgicamente y se enfría a 0°C . Se agregan seguidamente, y en pequeñas porciones, 400 ml de óxido de etileno, con lo que la masa de reacción va avanzando en viscosidad conforme avanza la adición. Una vez terminada esta, se mezcla y homogeneiza con la solución anterior de hidróxido de aluminio, continuando con la adición de una solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones, hasta la completa precipitación del fosfato de aluminio.

El gel se abandona en reposo durante 24 horas, siendo el pH final de las aguas madres de 5,8-6,0. Se seca en estufa 24 horas a $100-110^\circ\text{C}$ y se calcina, seguidamente, durante 3 horas a 650°C .

SISTEMA CBP

Su síntesis coincide totalmente con la del sistema CB, con la única salvedad de que en lugar de añadir 400 ml de óxido de etileno, se utilizan 1000 ml de óxido de propileno.

Una vez obtenido dicho gel, se abandona en reposo durante la noche, se macera con alcohol isopropílico durante 15 días; se filtra a la trompa y se somete al mismo tratamiento térmico que los sistemas anteriores, si bien se prosigue su calcinación un cuarto de hora más a 700°C .

También se han sintetizado ortofosfatos de aluminio en diferentes medios de floculación, y la misma alúmina que va a formar parte de los sistemas a fin de observar la influencia de estos componentes del sistema por separado, en la reacción de deshidratación de alcoholes. El procedimiento de obtención, en lo que se refiere a los ortofosfatos de aluminio, es, en e-

sencia, el seguido por Marinas (65), aunque se han introducido ligeras modificaciones.

FOSFATO F

Se mezclan 495 g de cloruro de aluminio hexahidratado, 2085 ml de agua destilada y 145 ml de ácido ortofosfórico (del 85%). Se agita la disolución hasta la formación de una mezcla homogénea y se enfría a 0°C. A continuación, se agrega una solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones, con agitación enérgica a fin de mantener el pH lo más homogéneo posible en la masa de reacción. El gel comienza a precipitar a un pH de 4 siendo total la precipitación a 6,2.

El gel se abandona en reposo durante toda la noche, se lava con alcohol isopropílico, se seca 24 horas en estufa a 100-110°C y se calcina a 650°C durante 3 horas.

FOSFATO B

Se obtiene en las mismas condiciones descritas por Kearby (90): 308 g de cloruro de aluminio hexahidrato, 478 ml de agua destilada y 84,8 ml de ácido ortofosfórico (del 85%) se agitan y enfrían a 0°C. Se añaden, en el intervalo de una hora, 300 ml de óxido de etileno, en pequeñas porciones, agitando la mezcla continuamente.

La masa de reacción se va haciendo cada vez más viscosa según se adiciona el oxirano. Cuando concluye esta, el gel se abandona en reposo 24 horas, al cabo de las cuales la mezcla de reacción precipita, floculando por completo.

El gel se lava varias veces con alcohol isopropílico, se seca en estufa 24 horas (100-110°C) y se calcina durante 5 horas a 650°C.

ALUMINA L

Una mezcla de 500 g de $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ y 1500 ml de agua destilada se agita enérgicamente y se enfría a 0°C. A continuación, se añade una solución acuosa de amoníaco, en pequeñas porciones, con agitación enérgica a fin de mantener el pH del seno de reacción lo más homogéneo posible; esta adición se prosigue hasta la completa precipitación del hidróxido de aluminio.

El gel se deja en reposo durante toda una noche (el pH final de las aguas madres es de 6,0). Se lava varias veces con alcohol isopropílico, se seca en estufa durante 24 horas a la temperatura habitual, y se calcina, seguidamente, durante 3 horas, a 650°C.

IV

ESTUDIO DE LAS

PROPIEDADES TEXTURALES

DE LOS CATALIZADORES

IV.1.- ESTRUCTURA DE SOLIDOS POROSOS

Es suficientemente conocida la gran importancia que presentan los sólidos porosos, tanto a nivel industrial como de investigación. La aplicabilidad de los mismos radica, esencialmente, en los fenómenos de adsorción (96) relacionados con su sistema poroso. En éste destacan una serie de parámetros que, en esencia, pueden reducirse a cuatro:

- 1.- Superficie específica (se suele expresar en m^2/g)
- 2.- Volumen acumulado de poros, ΣV_p , expresado en ml de un determinado gas adsorbido por gramo de sólido adsorbente.
- 3.- Diámetro medio de poros, \bar{d} , expresado, generalmente, en A.
- 4.- Función de tamaño y distribución de poros, $\frac{dV_p}{d\bar{d}} = f(\bar{d})$, expresada en $ml/g/A$.

Estos parámetros pueden determinarse por una serie de procedimientos entre los que destacan, aparte de las medidas de adsorción ya citadas, scattering de rayos X de bajo ángulo (97), microscopía óptica y electrónica (98), medidas de permeabilidad, tanto de gases como de metales líquidos (99), microscopía iónica (100), cromatografía de gases (101), espectroscopía fotoacústica (102), etc., etc.

Entre estos procedimientos, siguen destacando, quizás por ser los primeramente utilizados, los relacionados con la adsorción física isoterma. En esta adsorción, el volumen adsorbido por el sólido depende de la presión de equilibrio del gas. Realizando las correspondientes isotermas de adsorción-desorción de un determinado gas, a baja temperatura para evitar la adsorción química, se puede llegar a determinar todos los parámetros que definen la estructura porosa del sólido problema.

En la Tabla III aparece esquematizada una selección de las principales isotermas de adsorción física o química y sus campos de aplicación.

TABLA III
Selección de isotermas de adsorción

NOMBRE	ECUACION ISOTERMA	APLICACION
LANGMUIR	$V/V_m = b \cdot p / (1 + b \cdot p)$	Quimisorción y Adsorción física
FREUNDLICH	$V = K \cdot p^{1/n} \quad (n > 1)$	Quimisorción y Adsorción física
HENRY	$V = K' \cdot p$	Quimisorción y Adsorción física
SLYGIN-FRUMKIN	$V/V_m = 1/a \cdot \ln C_0 \cdot p$	Quimisorción
BRUNAUER, EMMETT Y TELLER (B.E.T.)	$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$	Adsorción física en multicapas

donde:

V: Volumen adsorbido.

V_m : Volumen monocapa; volumen requerido para cubrir la superficie del adsorbente con una capa monomolecular de adsorbato.

p: Presión de equilibrio.

p_0 : Presión de saturación del adsorbato líquido utilizado.

Otros símbolos son constantes.

Generalmente, y esto es así en nuestro caso, las medidas de adsorción se efectúan a la temperatura del nitrógeno líquido y como adsorbato se utiliza igualmente nitrógeno.

1.1. SUPERFICIE ESPECIFICA

Se define la superficie específica de un sólido poroso como el número de m^2 que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de catalizador.

Varios son los métodos que se utilizan para determinar la superficie específica de sólidos porosos, destacando entre todos los basados en medidas de adsorción de gases (103); ya que el grado de aplicabilidad, a catalizadores heterogéneos, de otros métodos es muy inferior a los basados en la adsorción de gases.

Desde el punto de vista fundamental, las técnicas de adsorción de gases se basan en determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa sobre la superficie a medir. Si ésta expresa el número de moléculas y si se conoce (o se puede estimar) el área ocupada por cada molécula, se puede estimar el área superficial del sólido.

Las interpretaciones teóricas de las curvas experimentales se pueden realizar con base a diferentes teorías, entre las que destacan la de Langmuir (104) y la de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) (105).

Si bien la aplicación de la Teoría de Langmuir puede facilitar el valor de V_m , volumen de adsorbato adsorbido en monocapa, la Teoría B.E.T. ofrece más seguridad para la estimación del área superficial de un sólido. Estos autores admiten en su teoría que las fuerzas activas presentes en la condensación de vapores, son las responsables de los enlaces de adsorción en multicapa. Relacionando la velocidad de condensación de las moléculas de un gas sobre una película ya adsorbida, con la velocidad de evaporación de dicha película y considerando un número infinito de capas superpuestas se llega a una ecuación que, en forma lineal, puede expresarse por:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \frac{p}{p_0} \quad (\text{IV.1})$$

La capacidad específica de formación de monocapa, V_m , sobre el adsorbente se puede calcular a partir de la ecuación (IV.1) ya que se puede demostrar matemáticamente que en una recta obtenida a partir de dicha ecuación, representando $p/V(p_0-p)$ frente a p/p_0 , V_m es el recíproco de la suma de la pendiente y la ordenada en el origen.

Para la mayoría de los sistemas, la ecuación B.E.T. es aplicable en el intervalo de p/p_0 entre 0,05 y 0,35.

Una vez determinado V_m y, teniendo la definición de superficie específica, mencionada al principio de este apartado, es fácil determinar ésta. Mediante diversas suposiciones Brunauer, Emmett y Teller llegan, utilizando nitrógeno como adsorbato, a la ecuación (IV.2):

$$S_{\text{BET}} = 4,38 \frac{V_m}{\text{masa sustancia (g.)}} \quad (\text{IV.2})$$

La accesibilidad de los gases reaccionantes a la superficie específica de un determinado catalizador, es muchas veces, un factor determinante de la eficiencia catalítica de aquel.

Pocos son los sólidos catalíticos cuya superficie es energéticamente homogénea, en el sentido de que todos los centros de adsorción son equivalentes. Si estos sólidos pudieran prepararse, su actividad sería proporcional a la superficie expuesta a los gases a adsorber.

Una de las últimas aplicaciones de las medidas de áreas superficiales, ha sido la predicción del envenenamiento catalítico. Si, con el uso continuado, la actividad decrece más rápidamente que el área superficial, se puede sospechar que se trata de un envenenamiento, mientras que si un decremento en la actividad va acompañado de uno en la superficie, indica que se trata de una desactivación térmica.

1.2. VOLUMEN DE POROS

La superficie específica no es de ningún modo la única propiedad física que determina la extensión tanto de la adsorción, como de la reacción química. Igualmente importante, especialmente para catalizadores no metálicos, es la estructura porosa que, aunque contribuye al área superficial total, puede ser considerada como un factor relativamente independiente.

Suma importancia presenta el volumen de poros cuya

determinación puede llevarse a cabo mediante diversos procedimientos entre los que destacan las permeametrías de mercurio y helio (99) y los basados en medidas de adsorción (103, 104, 105).

En el caso de los procedimientos basados en medidas de adsorción, objeto de nuestro estudio, el volumen total de poros, se calcula a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción, determinando el volumen de un gas adsorbido a la presión de saturación que, generalmente, es nitrógeno, ya que conduce a resultados más satisfactorios.

En estas condiciones, si el tamaño de los poros no es excesivamente grande, el volumen de estos por gramo de adsorbente, se puede calcular a partir de la expresión (IV.3):

$$V_p = \frac{V_s \cdot M}{M_v \cdot d_A} \quad (\text{IV.3})$$

donde:

V_s : Volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente.

M_v : Volumen molecular.

M : Peso molecular del gas.

d_A : Densidad de la fase adsorbida; suele tomarse como la del adsorbato (tomado a la misma temperatura) según la Teoría B.E.T.

1.3. FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS

Estas características resultan fundamentales por depender de ellas los fenómenos de difusión que hacen que las moléculas de los reaccionantes accedan a los denominados "centros activos" del sólido poroso que actúan como catalizadores en un

proceso determinado. Asimismo estas características son las responsables de la difusión de los productos.

La determinación de estas características, en nuestro caso, se han realizado a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre los sólidos objeto de estudio, operando a la temperatura del nitrógeno líquido.

No vamos a analizar en detalle el procedimiento seguido para el cálculo del volumen total de poros y la distribución de los mismos. Únicamente indicaremos que su cálculo se basa en la Ecuación de Kelvin (96).

En cuanto a la forma de los poros el problema se complica por el hecho de que la mayoría de los sólidos no presentan estructuras porosas simples y homogéneas.

La elección de un modelo de poro correcto depende de cómo se pueden ajustar los datos experimentales de adsorción a una estructura porosa de una configuración geométrica general, de tal forma, que la superficie específica y el volumen de poro se describan adecuadamente.

Ya que el tratamiento cuantitativo del sistema poroso exige fijar de antemano la estructura fundamental, se han desarrollado diferentes tipos de estructuras que, en general, se resumen en tres tipos fundamentales: cilíndricos, "ink-bottle" (cuello de botella) y "slit-shaped" (platos paralelos). El primer problema que nos surge en nuestro estudio es el de la elección del sistema poroso a considerar. Esta elección se puede efectuar conforme a dos posibles criterios:

1.- De acuerdo con los criterios de Lippens, Linsen y de Boer (103, 106), nacidos del análisis detallado de las isothermas de adsorción-desorción.

a) Poros cilíndricos o "ink-bottle"

$$S_{\text{CUM}}^{\text{ADS}} = S_{\text{BET}} \quad S_{\text{CUM}}^{\text{DES}} > S_{\text{BET}}$$

b) Poros "slit-shaped"

$$S_{\text{CUM}}^{\text{DES}} = S_{\text{BET}} \quad S_{\text{CUM}}^{\text{ADS}} < S_{\text{BET}}$$

Los símbolos S_{BET} , $S_{\text{CUM}}^{\text{ADS}}$ y $S_{\text{CUM}}^{\text{DES}}$ indican, respectivamente, la superficie obtenida por el método de Brunauer, Emmett y Teller (105) y las superficies acumuladas por adsorción y de sorción que resultan de las isothermas correspondientes.

2.- De acuerdo al criterio de Barrett y col. (107) nacido del análisis detallado del ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción.

Tanto Barrett y col. como de Boer y col. (106, 108), independientemente, pretenden obtener, por diferentes procedimientos, una imagen de los poros presentes en el sólido. Suponen que la diferencia existente entre dichos ciclos de histéresis está determinada por la forma de los poros y dividen los ciclos de histéresis de las isothermas en cinco tipos fundamentales.

Investigaciones realizadas anteriormente en nuestro Departamento (65) indican de modo concluyente que la elección de un modelo determinado para el tratamiento matemático del sistema poroso, no constituye una condición crítica por lo que respecta a los ortofosfatos de aluminio.

Debido a lo apuntado anteriormente, nuestra investigación se basa en el procedimiento de Innes (109) modificado por Lippens, Linsen y de Boer (103) para poros "slit-sha-

ped", utilizando como datos de referencia los que suministra la rama de desorción por cuanto el equilibrio termodinámico es más perfecto, en la mayor parte de los casos, en los esta dos que representan dichas ramas, aunque la elección de la rama de la isoterma está influenciada también por el modelo escogido.

IV.2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El sistema utilizado en la determinación de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina que, en sus aspectos fundamentales, coincide con los descritos en la bibliografía (110) se indica esquemáticamente en la Figura 1. Está construido en vidrio "pyrex" de 8 mm de diámetro interno, excepto en las zonas capilares cuyo diámetro es de 2 mm.

El vacío, en el interior del aparato, se efectúa mediante un sistema de bomba rotatoria y difusoria de mercurio que permite llegar a 10^{-4} - 10^{-5} mm; su medición, se lleva a cabo mediante un detector electrónico Pirani-Penning. El nitrógeno utilizado en todas las experiencias ha sido de alta pureza y carente totalmente de humedad.

Desde la bureta de gases, S, destinada al almacenamiento y medida del gas, éste puede trasladarse al tubo portamuestras -y viceversa- mediante una bomba Toppler T. Sobre el portamuestras E, se ha soldado un bulbo esférico con una placa filtrante de vidrio poroso que evita la proyección a la línea, de la muestra en estudio. A fin de reducir al mínimo el espacio muerto, el tamaño del portamuestras debe elegirse de tal modo que el sólido llene casi por completo su bulbo. La constancia del espacio muerto se consigue, por otra parte, mediante el manómetro diferencial J.

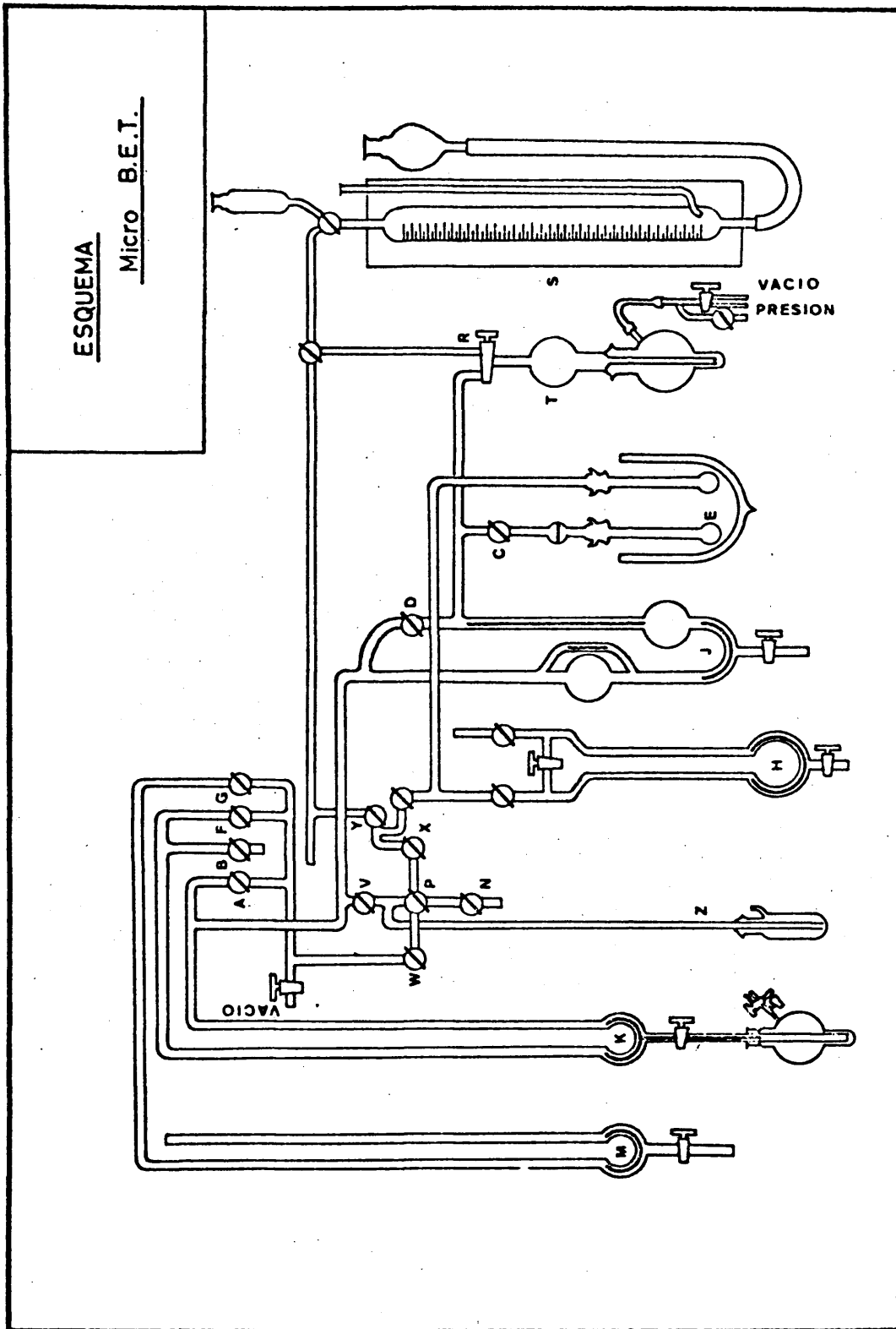


Figura 1
Esquema del aparato de adsorción "Micro-B.E.T."

El portamuestras se introduce en un vaso Dewar con nitrógeno líquido, hasta una altura previamente fijada, que se ha de mantener constante a lo largo de toda la experiencia. Pese a esto, si el portamuestras no posee tubo capilar, los vapores de nitrógeno enfrían en exceso el tubo de unión a la línea y se obtienen adsorciones falsas, demasiado elevadas por contracción del gas contenido en el espacio muerto.

Mediante el manejo, en sentido conveniente, de las llaves W, V, P, X, N, Y se iguala la presión en la parte izquierda del manómetro diferencial, con la existente en el interior del portamuestras. Dicha presión puede trasladarse, por otra parte, al manómetro K, para su lectura. La presión en el portamuestras viene dada por la suma de las señaladas por K y J si se ha fijado de antemano el punto cero de ambas. Las lecturas se realizan con una precisión de 0,05 mm mediante una escala y su correspondiente nonius, provisto de un sistema óptico corrector de paralelaje.

2.2. TECNICA OPERATORIA

a) Calibrado del espacio muerto

El espacio muerto (volumen ocupado por el gas en contacto con la muestra y que no es adsorbido por ella) del portamuestras y de la conducción entre el manómetro J y la Toppler, se calcula evacuando previamente el gas contenido en éstos por conexión a la línea de alto vacío a través de las llaves A y F. Cuando la presión alcanza 10^{-3} mm se sumerge el portamuestras en nitrógeno líquido hasta una altura prefijada y, desde la bureta S, mediante la bomba T y la llave R se introduce en el portamuestras un volumen conocido de helio. El exceso de éste gas se devuelve a la bureta a través de la bomba Toppler, mediante la llave R.

Al introducir el gas en el portamuestras, el correspondiente aumento de presión provoca un descenso del nivel de mercurio en la rama derecha del manómetro diferencial J; mediante las llaves correspondientes, se igualan de nuevo ambas ramas y la lectura se traslada así al manómetro K.

Si p_k (mm de Hg) representa la lectura en K y la diferencia entre ambas ramas en J, es igual a p_j (positiva si el nivel de la rama derecha supera al cero original y negativa en caso contrario), la presión, p , en el portamuestras viene dada por: $p = p_k - p_j$ (mm de Hg)

Ya que el espacio muerto se define como el volumen de gas (en condiciones normales) que, en las condiciones de operación, produce una presión de 1000 mm de Hg en el tubo portamuestras desgasificado, si se han introducido V ml (C.N.) de gas, se cumple que:

$$V = 0,001 \cdot p \cdot V_d \quad (\text{IV.4})$$

Este calibrado con helio (gas no adsorbible) realizado por nosotros evita, de una parte, el considerar la densidad real de la sustancia y, de otra, el error que se deriva de considerar el nitrógeno como gas perfecto.

Seguidamente, se indican de forma esquemática, aplicado al sistema CBP virgen (sin utilizar en ninguna reacción) los cálculos que se deben efectuar para el cálculo del volumen muerto.

TABLA IV
Cálculos para el calibrado del espacio muerto
(Sistema CBP virgen)

P_K mm Hg	P_j mm Hg	$P_k - P_j$ corr.	Bureta mls.	V_{He} mls.	$V_{He} (C.N)$ mls.
0			143,95	0,00	0,00
99,8	-0,6	98,8	146,30	2,35	2,01
214,0	0,3	213,4	149,20	5,25	4,49
348,6	-0,6	347,8	152,50	8,55	7,30
493,8	-0,2	491,6	156,00	12,05	10,29
652,8	-2,0	652,2	159,75	15,80	13,49

Sustituyendo estos datos en la ecuación (IV.4) podemos calcular el valor de V_d .

$$\begin{array}{ll}
 2,01 = 0,001 \cdot 98,8 \cdot V_d & V_d = 20,34 \\
 4,49 = 0,001 \cdot 213,4 \cdot V_d & V_d = 21,04 \\
 7,30 = 0,001 \cdot 347,8 \cdot V_d & V_d = 20,99 \\
 10,29 = 0,001 \cdot 491,6 \cdot V_d & V_d = 20,93 \\
 13,49 = 0,001 \cdot 652,2 \cdot V_d & V_d = 20,68
 \end{array}$$

$$V_d \text{ medio} = 20,68$$

b) Determinación de las isothermas de adsorción-desorción.

En las medidas realizadas para la determinación de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido, se opera de forma análoga a la descrita para determinar el espacio muerto.

La muestra de catalizador se desgasifica previamente a alto vacío durante 6-8 horas, a la temperatura ambiente. Adoptando el criterio de Lippens, Linsen y de Boer (110), se considera alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción cuando la presión en el manómetro diferencial J no varía más de 0,1 mm de Hg por minuto.

Si V es el volumen de nitrógeno introducido en el portamuestras, p_k la lectura en K, p_j la de la presión diferencial y M la masa del catalizador, el volumen V_a (en C.N.) de gas adsorbido por gramo de sólido, en nuestras condiciones de operación viene dado por la siguiente expresión:

$$V_a = \frac{1}{M} \left(V - \frac{p_k - p_j}{1000} \cdot V_d \right) \quad (\text{IV.5})$$

Seguidamente, aplicado asimismo al sistema CBP virgen, se esquematiza el sistema de recogida y tabulación de datos y el procedimiento de cálculo.

Las distintas columnas de las Tablas V y VI (en las que se recopilan los valores necesarios) poseen el significado siguiente:

(1).- Lecturas del manómetro K. Fijada la posición del cero en las ramas, contiene la diferencia entre ambas, una vez corregida la posición del cero.

(2).- Corrección de las ramas del manómetro diferencial J. Se sigue el convenio de signos ya comentado en el caso de la determinación del espacio muerto.

(3).- Presión total (corregida) en el portamuestras. La corrección por la dilatación térmica del mercurio se realiza dividiendo $p_k - p_j$ por 25 y restando 0,1 mm por cada múltiplo de 25, ajustando por defecto o por exceso al valor más proximo.

T A B L A V
R A M A D E A D S O R C I O N

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
P_K (mm.Hg)	P_J (mm.Hg)	$P_K - P_J$ corr.	P/P_0	BURETA (ml.)	V_{N_2} (ml.)	$V_{N_2}(CN)$ (ml.)	V_M (ml.)	$V_{ad.}$ (ml.)	$V_{ad/g}$ (ml/g)
				125,95	74,05	64,38			
42,4	2,5	39,7	0,056	134,50	65,50	56,95	0,83	6,60	62,15
103,8	5,5	97,9	0,138	137,80	62,20	54,08	2,06	8,24	77,59
166,4	2,0	163,7	0,232	141,00	59,00	51,29	3,44	9,65	90,87
241,0	5,7	234,4	0,332	144,30	55,70	48,43	4,92	11,03	103,86
291,2	0,3	289,7	0,410	147,15	52,85	45,95	6,08	12,35	116,29
365,6	11,5	352,7	0,499	150,75	49,25	42,82	7,41	14,15	133,24
405,9	1,5	402,8	0,570	153,75	46,25	40,21	8,46	15,71	147,93
466,6	5,5	459,3	0,650	157,75	42,25	36,73	9,65	18,00	169,49
514,0	3,1	508,9	0,720	162,20	37,80	32,86	10,69	20,83	196,14
568,0	7,5	558,3	0,790	167,00	33,00	28,69	11,72	23,97	225,71
607,6	1,5	606,7	0,859	173,62	26,38	22,93	12,74	28,71	270,34
648,0	5,9	639,5	0,905	178,00	22,00	19,13	13,43	31,82	299,62
677,6	6,0	668,9	0,946	181,80	18,20	15,52	14,05	34,51	324,95
706,0	16,0	719,1	1,017	186,80	11,20	9,74	15,10	39,54	372,31

T A B L A V I

R A M A D E D E S O R C I O N

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
P_K	P_J	$P_K - P_J$ corr.	p/p_0	BURETA	V_{N_2}	$V_{N_2} (CN)$	V_M	$V_{ad.}$	V_{ad}/g
(mm.Hg)	(mm.Hg)	(mm.Hg)		(ml.)	(ml.)	(ml.)	(ml.)	(ml.)	(ml/g)
706,0	16,0	719,1	1,017	188,80	11,20	9,74	15,10	39,54	372,31
663,6	1,5	659,5	0,993	185,00	15,00	13,04	13,85	37,39	353,01
629,0	6,5	633,0	0,696	181,95	18,03	15,69	13,29	35,40	333,33
605,6	8,0	610,7	0,864	178,50	21,50	18,69	12,82	32,87	309,51
580,8	2,0	576,5	0,816	174,00	26,00	22,60	12,11	29,67	279,38
547,6	0,5	544,9	0,771	169,80	30,20	26,26	11,44	26,68	251,22
505,2	3,0	506,2	0,716	164,80	35,20	30,60	10,63	23,15	217,98
459,0	3,5	460,6	0,652	160,35	39,65	34,47	9,67	20,24	190,58
405,0	13,0	416,3	0,589	156,00	44,00	38,25	8,74	17,39	163,75
347,0	2,5	348,1	0,493	150,50	49,50	43,04	7,31	14,03	132,11
290,6	1,0	290,4	0,411	147,22	52,78	45,89	6,10	12,39	116,67
213,3	0,0	212,5	0,301	143,25	56,75	49,34	4,46	10,58	99,62
146,6	3,5	149,5	0,211	140,25	59,75	51,95	3,14	9,29	87,48
78,0	2,0	75,7	0,107	136,57	63,43	55,15	1,59	7,64	71,94
22,6	1,5	24,0	0,034	132,25	66,75	58,03	0,50	5,85	55,08

(4).- Presiones relativas en cada punto de la isoterma. Se obtienen dividiendo los valores de la columna (3) por la presión de saturación (p_0); muy próxima a la presión atmosférica, generalmente; se puede determinar mediante un termómetro de gases (oxígeno, nitrógeno, etc.) generalmente introducido en el vaso Dewar que contiene el nitrógeno líquido.

(5).- Volumen que ocupa el mercurio de la bureta de gases en cada punto de la isoterma.

(6).- Volumen ocupado (en las condiciones de la experiencia) por el nitrógeno existente en la bureta S, después de cada equilibrio de adsorción o desorción. Se obtiene restando del volumen total de la bureta (en nuestro caso 200 ml) la cifra correspondiente de la columna (5).

(7).- Contiene los volúmenes (ml) de la columna (6), reducidos a condiciones normales, supuesto el comportamiento del nitrógeno, como de un gas perfecto.

(8).- Volúmenes en condiciones normales del gas en contacto con la muestra y que no es adsorbido por ella. Se calcula multiplicando el espacio muerto V_d (en nuestro caso 21,0) por los valores de la columna (3) y dividiendo el producto por mil. El espacio muerto V_d se calcula suponiendo una presión de 1000 mm Hg en el interior del portamuestras.

(9).- Volumen total de gas (C.N.) que ha adsorbido el sólido, calculado después de cada punto de adsorción. Se determina por diferencia entre las columnas (7) y (8).

(10).- Volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de sustancia. Se obtiene dividiendo los valores de la columna (9) por el peso de la muestra.

El trazado de las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados, figuras 2 a 14, se ha efectuado representando los valores del volumen adsorbido por gramo, V_a , frente a la presión relativa p/p_0 .

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina así como los de la alúmina y ortofosfato de aluminio, por separado, presentan una gran dispersión, si se tienen en cuenta los cinco tipos de isotermas de la clasificación de Brunauer (Figura 15)

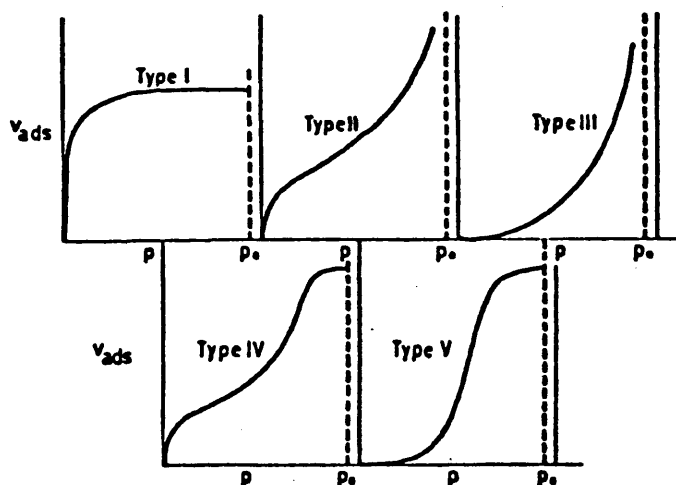


Figura 15
Tipos de Iso^{ter}mas de Adsorción
(Según de Boer)

Si comenzamos con los sistemas obtenidos por coprecipitación en un medio amoniacal, los compuestos o sistemas CF1A, CF1C, CF2A, CF2B, CF3A, CF4A, CF4B y CF4C, se pueden agrupar, con suficiente aproximación en el cuarto tipo de la clasificación (figura 15), correspondiente a la existencia de

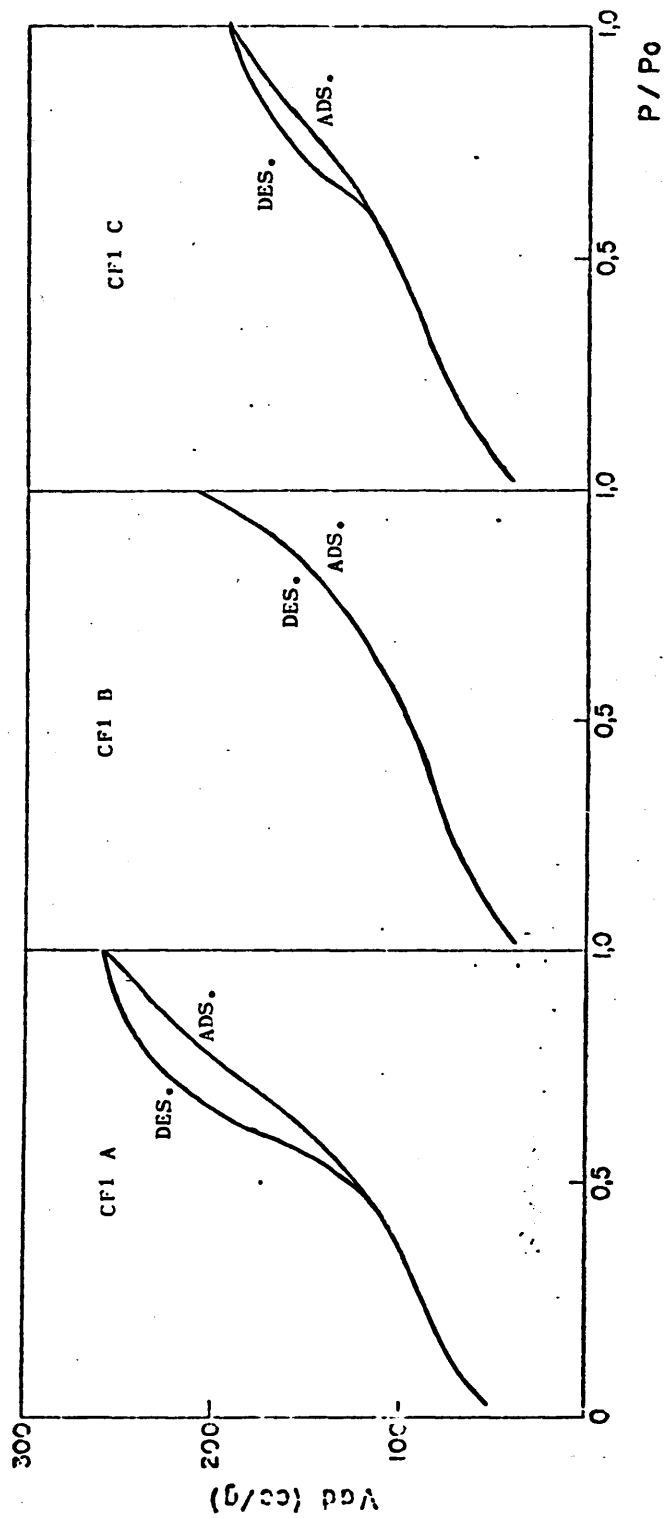


Figura 2

Isotermas de Adsorción-Desorción de los sistemas de la Serie CF1

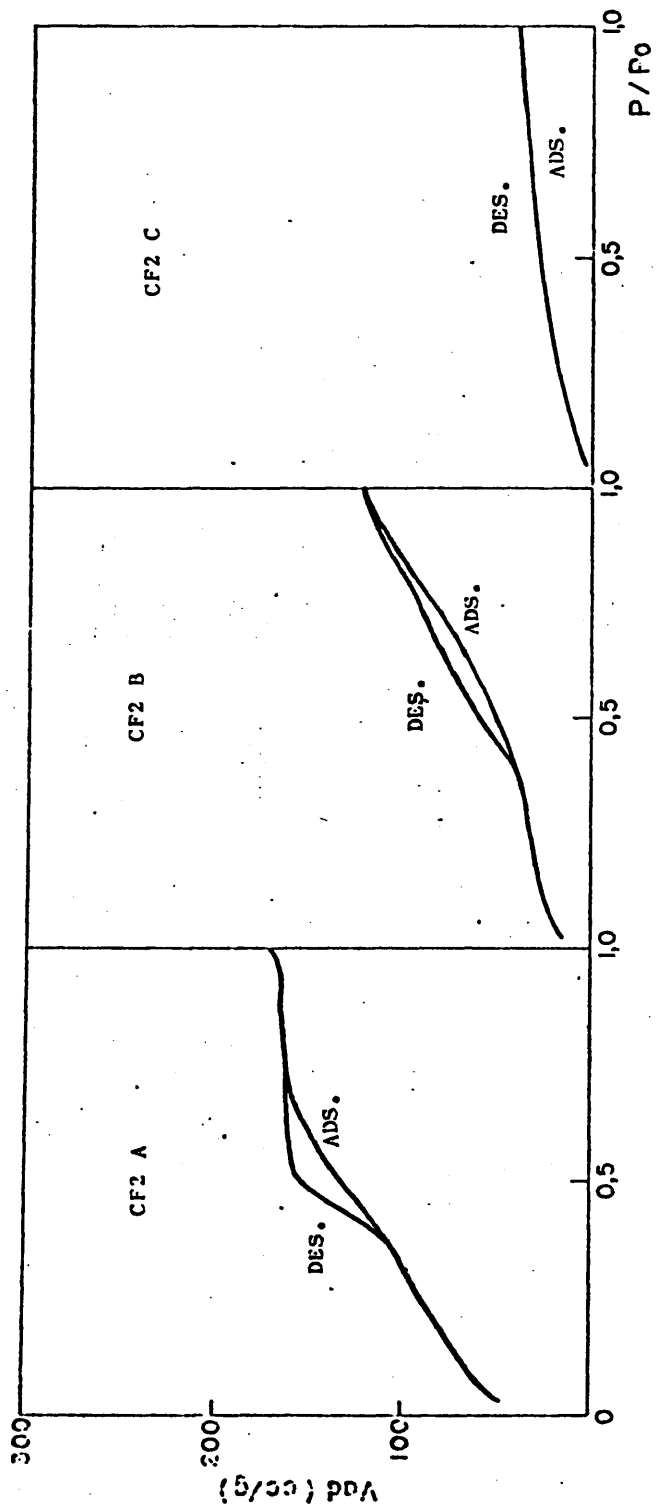


Figura 3

Isotermas de Adsorción-Desorción de los sistemas de la Serie CF2

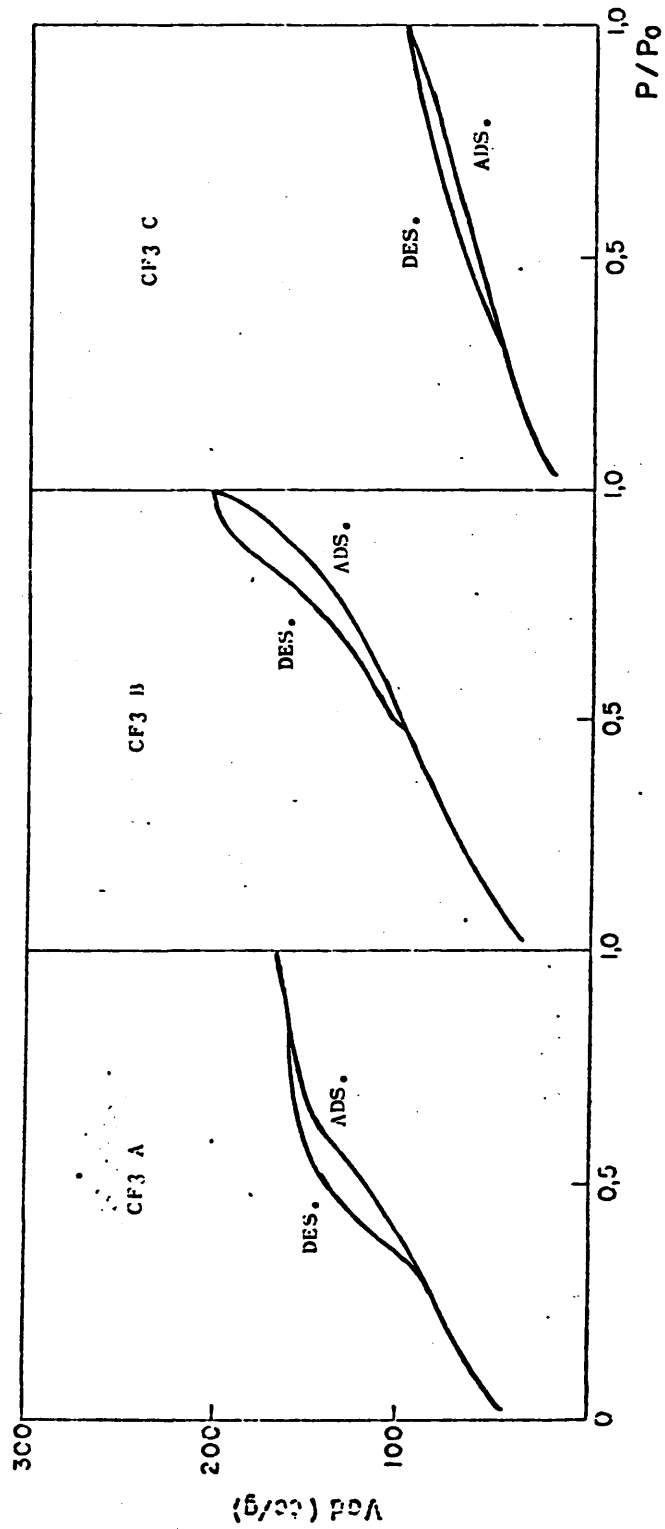


Figura 4

Isotermas de Adsorción-Desorción de los sistemas de la Serie CF3

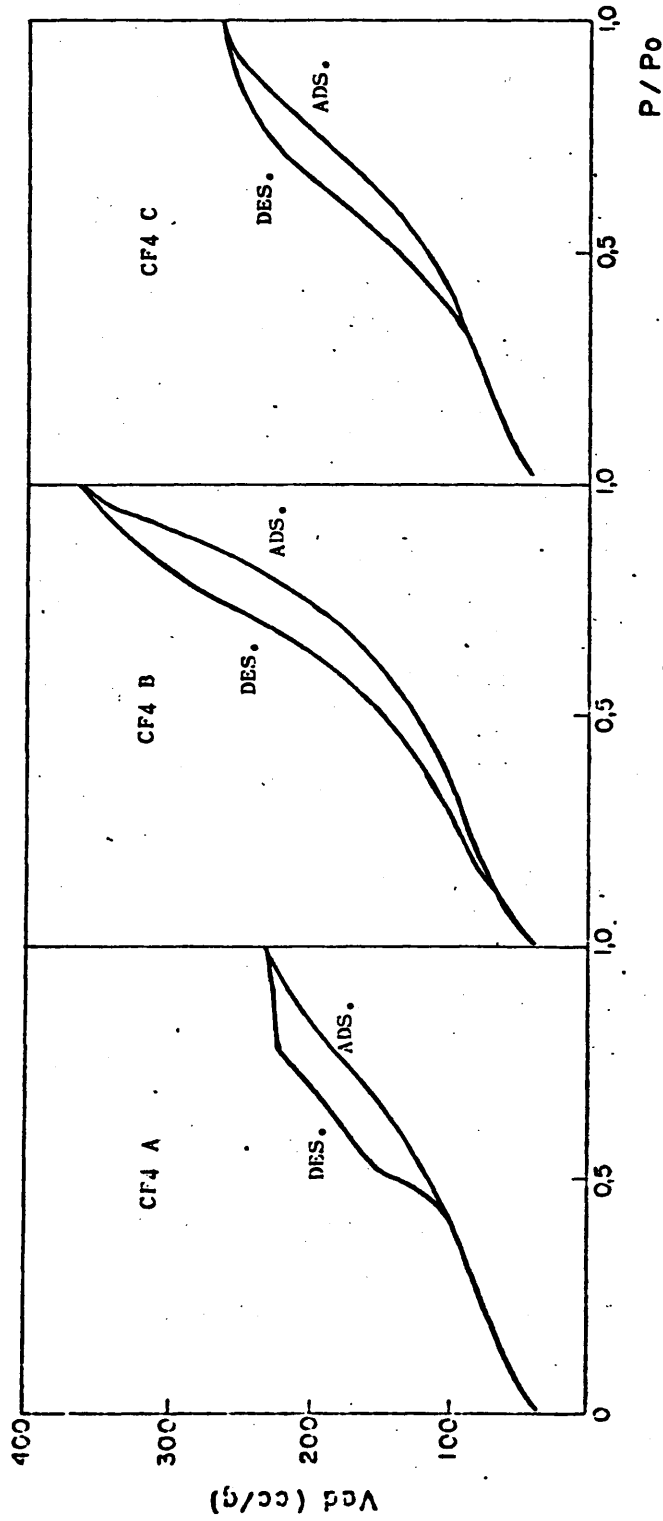


Figura 5

Isotermas de Adsorción-Desorción de los sistemas de la Serie CF4

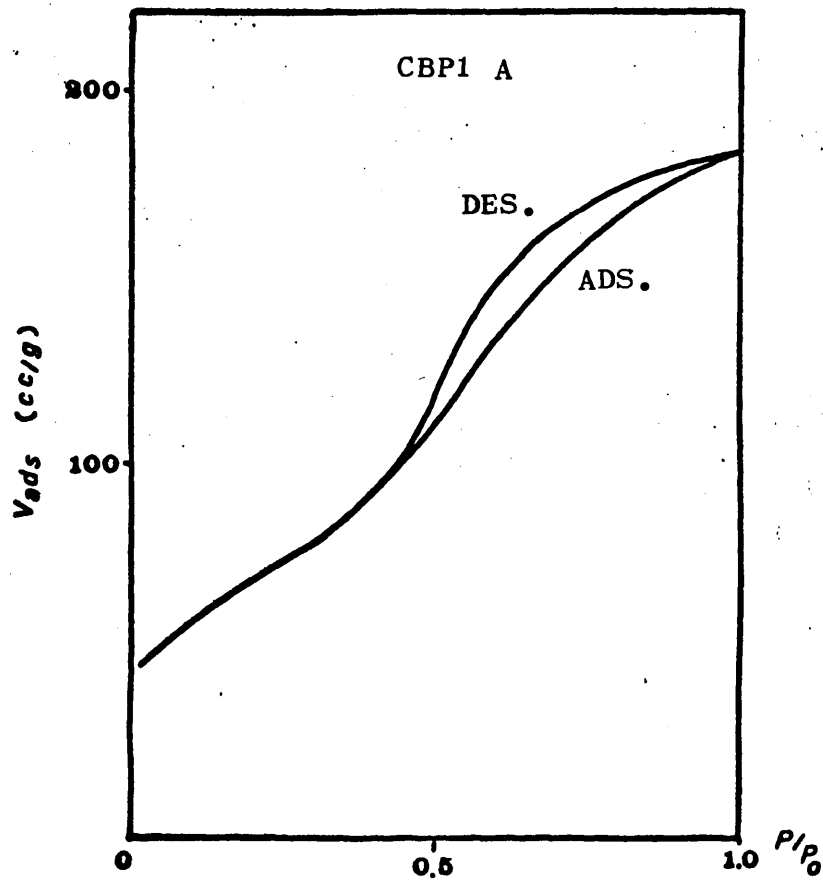


Figura 6

Isoterma de Adsorción-Desorción del Sistema CBP1

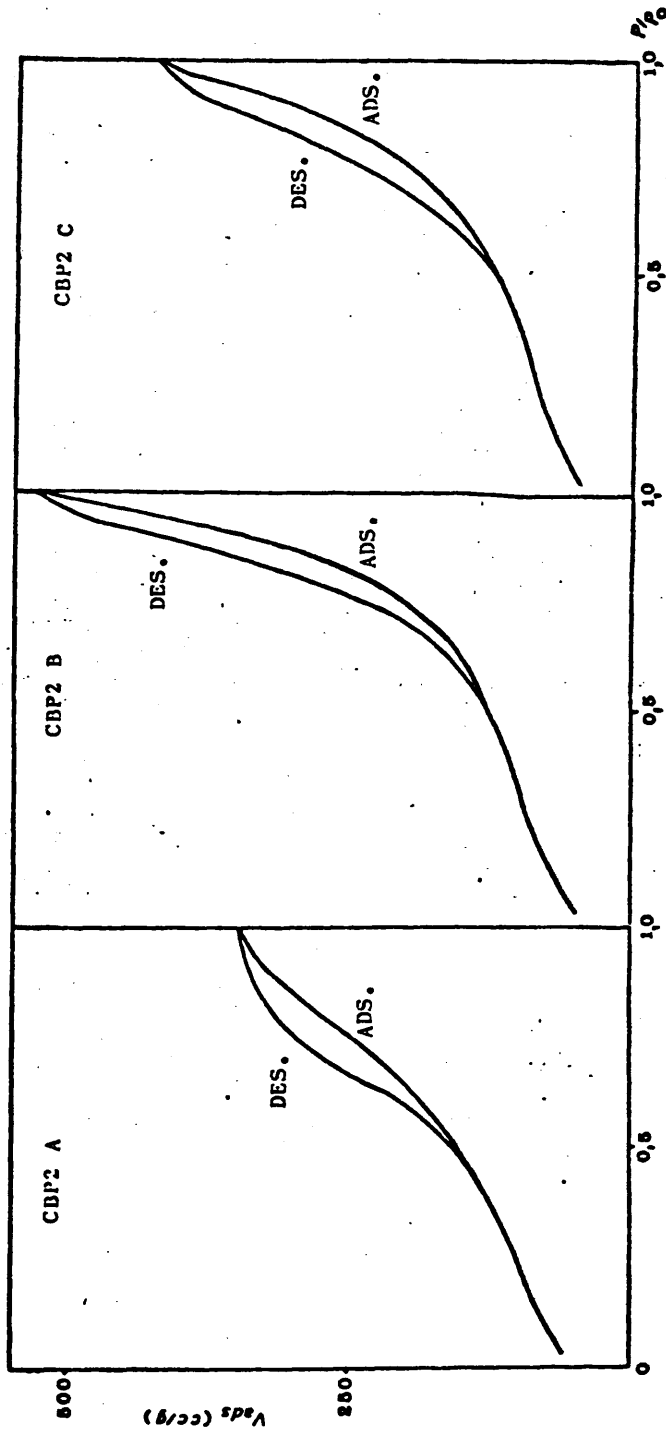


Figura 7

Isotermas de Adsorción-Desorción de los sistemas de la Serie CBP2

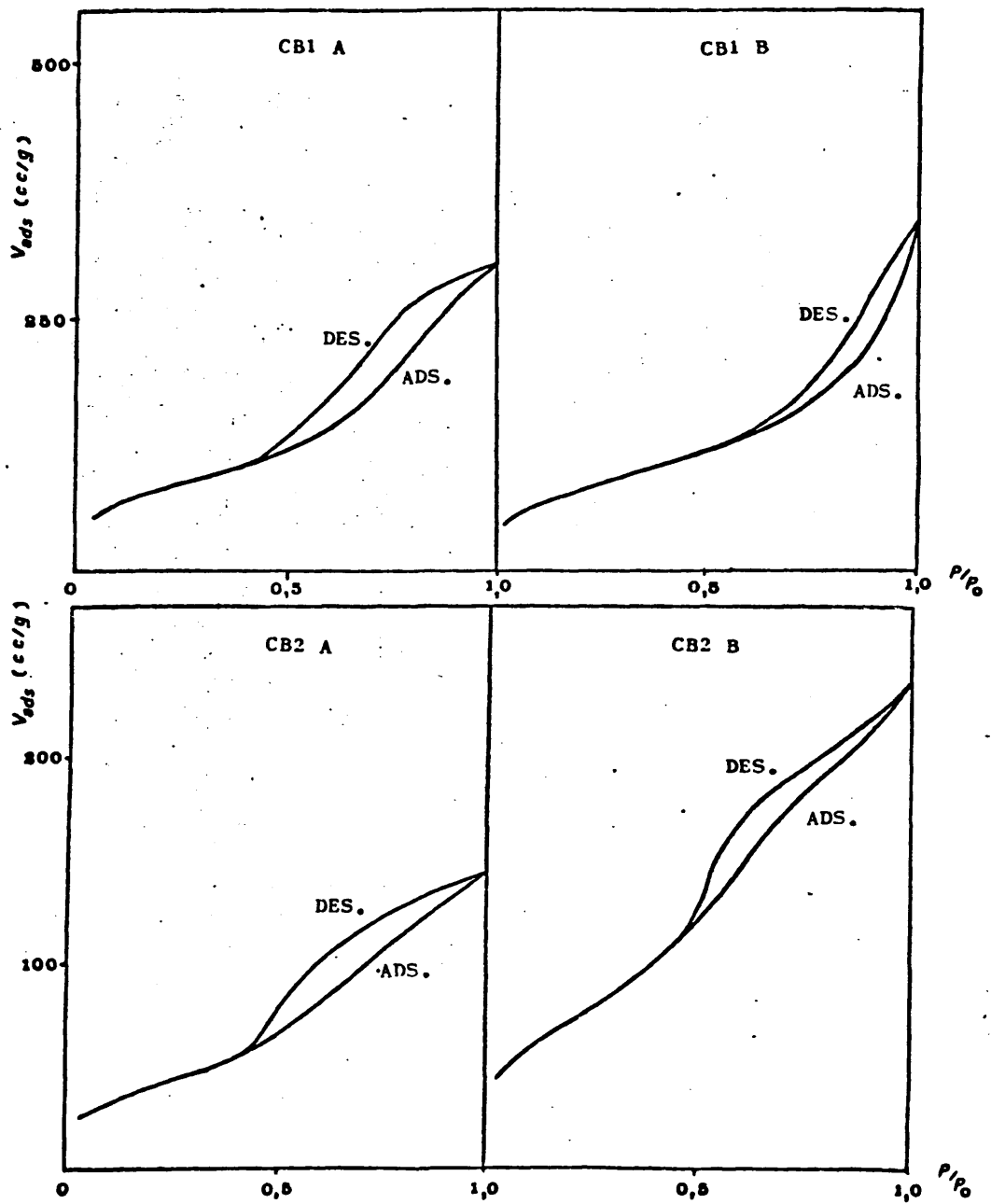


Figura 9

Isotermas de Adsorción-Desorción de los sistemas
de las Series CBI y CB2

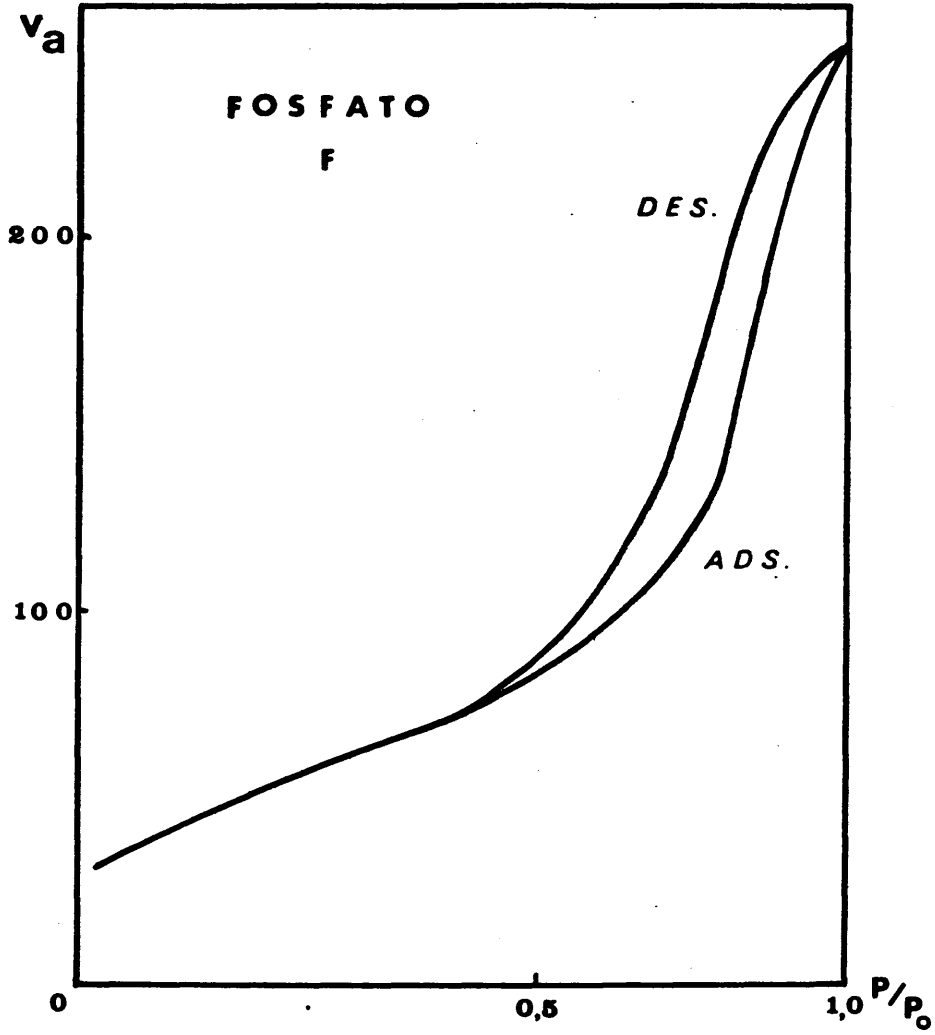


Figura 9
Isoterma de Adsorción-Desorción
(Catalizador F)

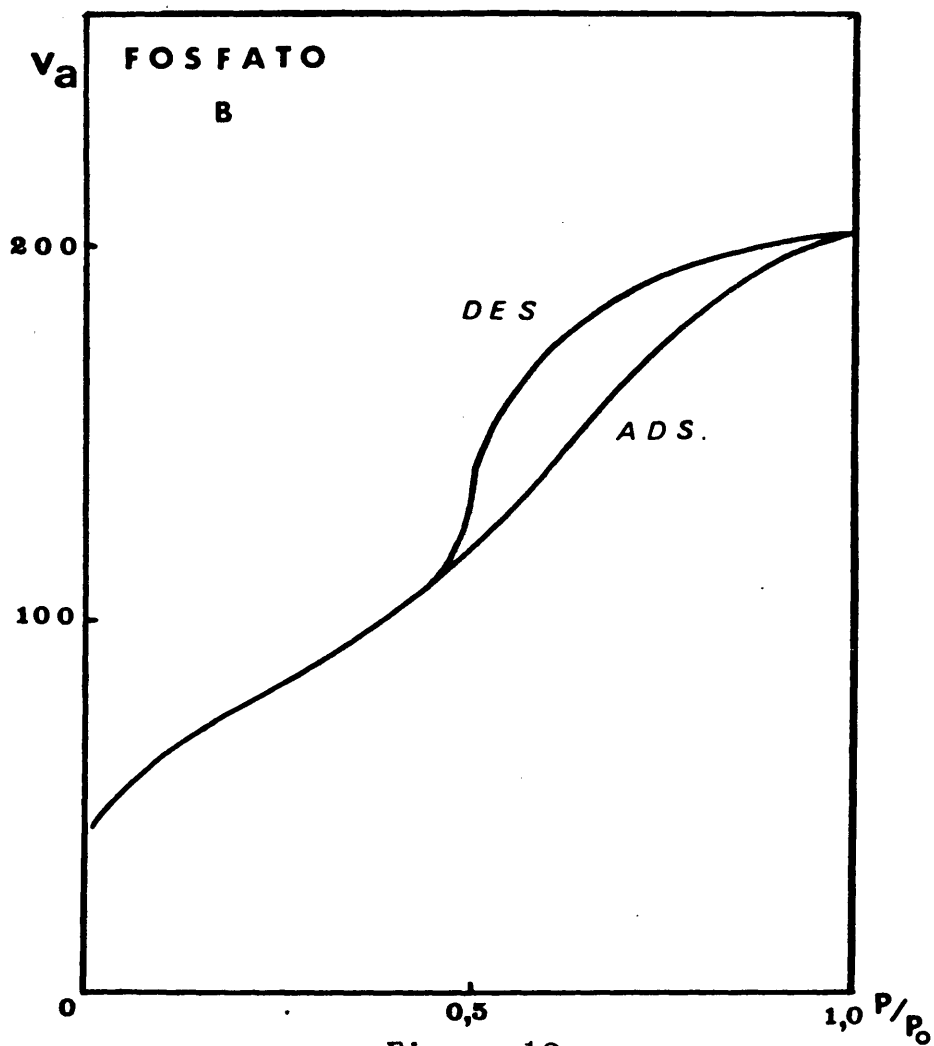


Figura 10
Isoterma de Adsorción-Desorción
(Catalizador B)

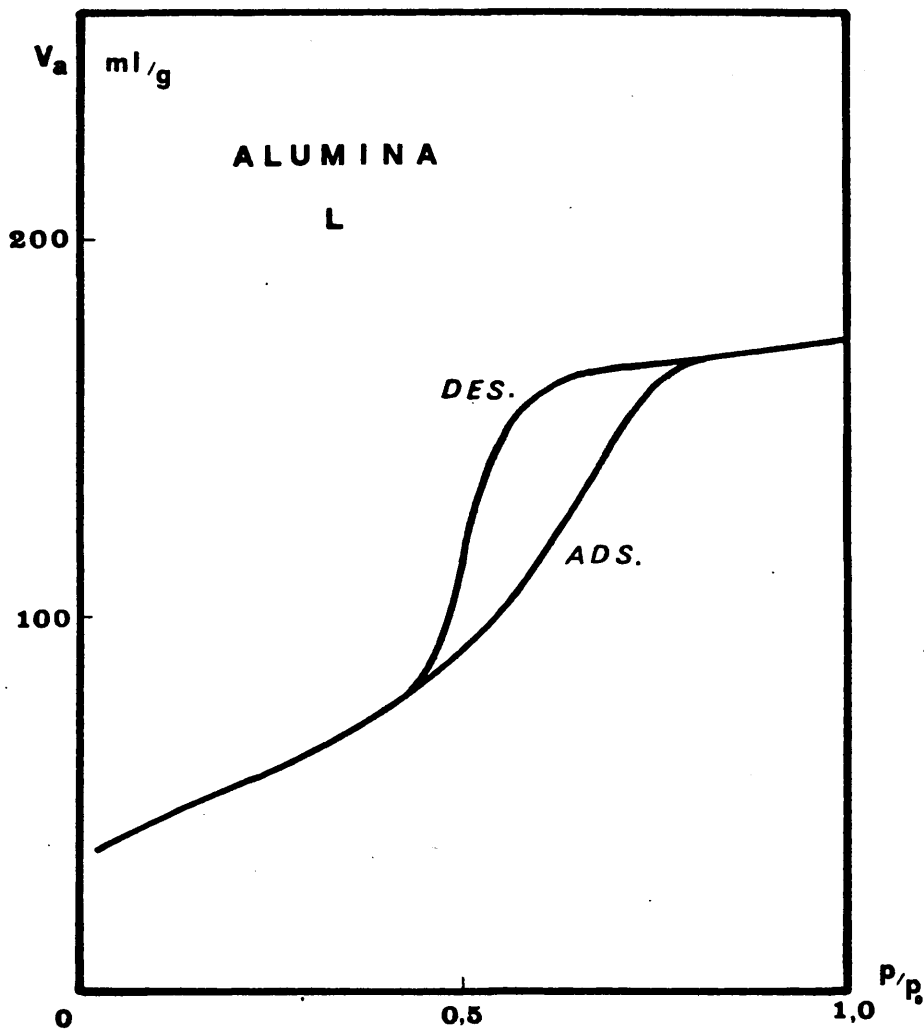


Figura 11
Isoterma de Adsorción-Desorción
(Catalizador L)

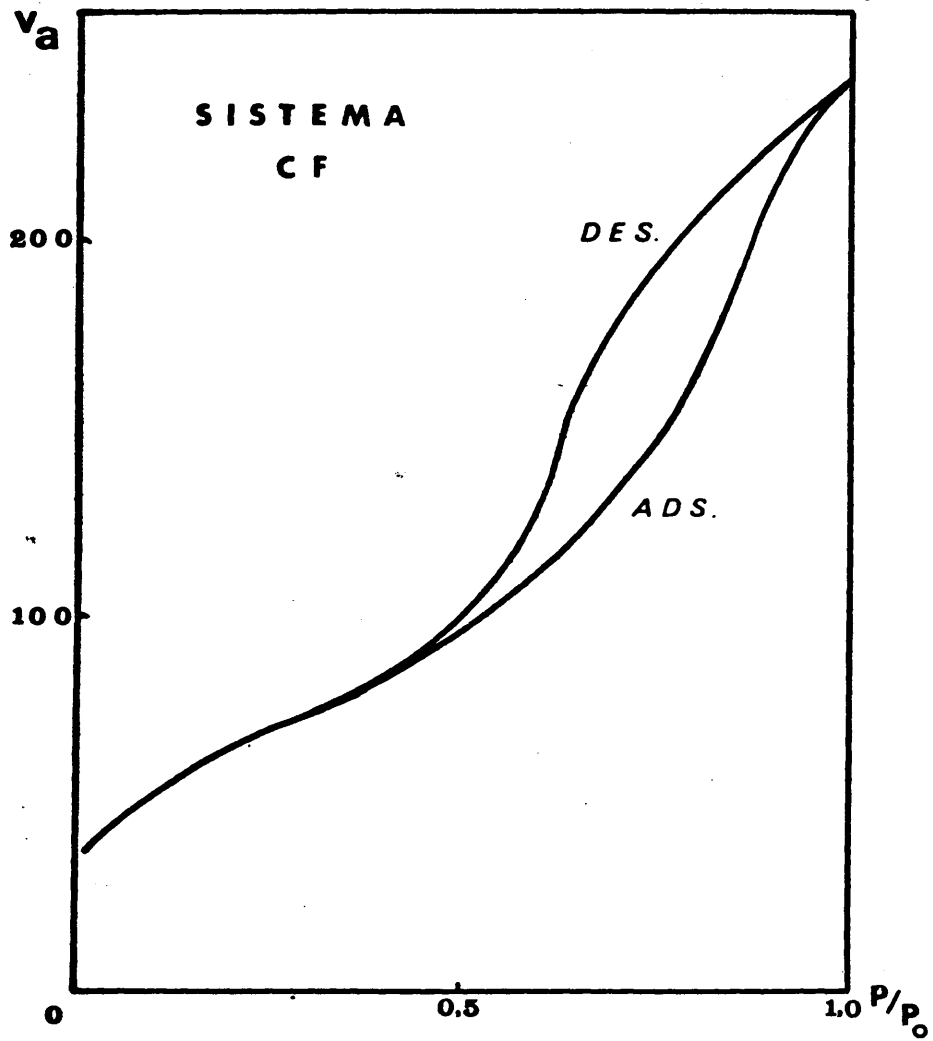


Figura 12
Isoterma de Adsorción-Desorción
(Catalizador CF)

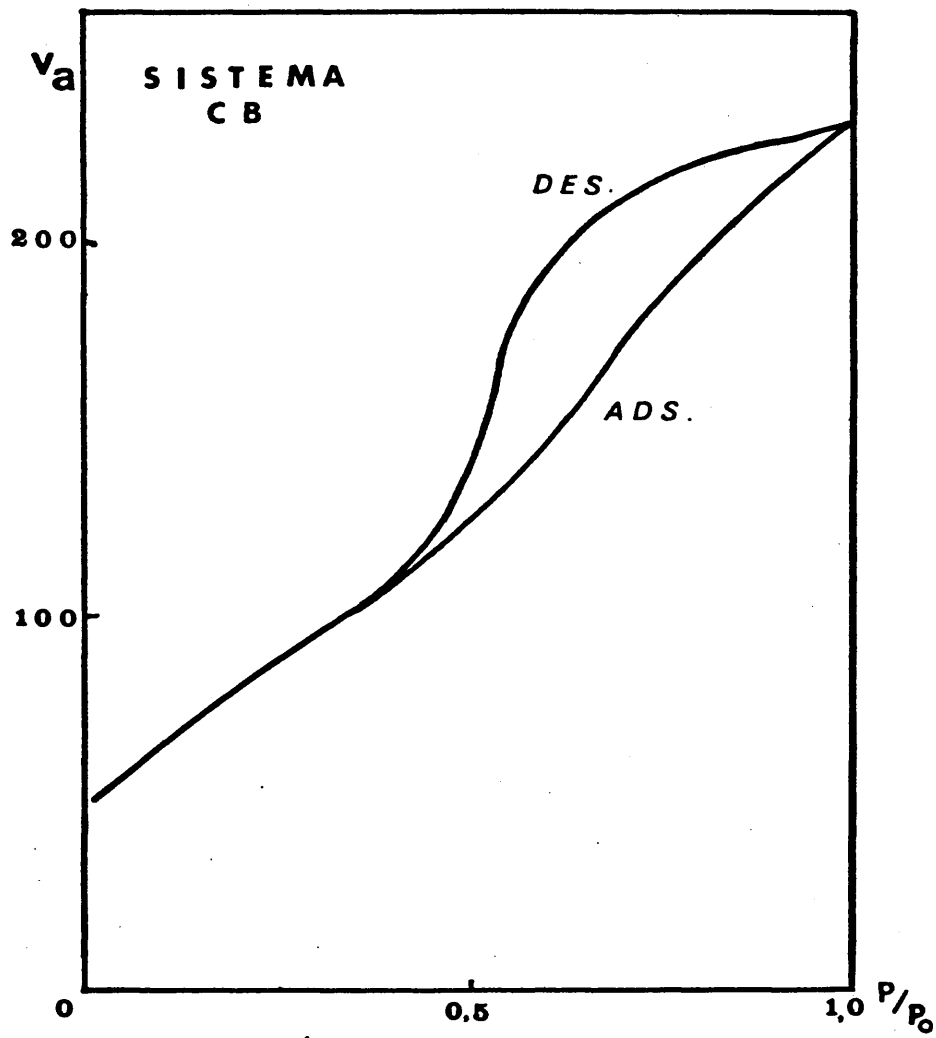


Figura 13
Isotherma de Adsorción-Desorción
(Catalizador CB)

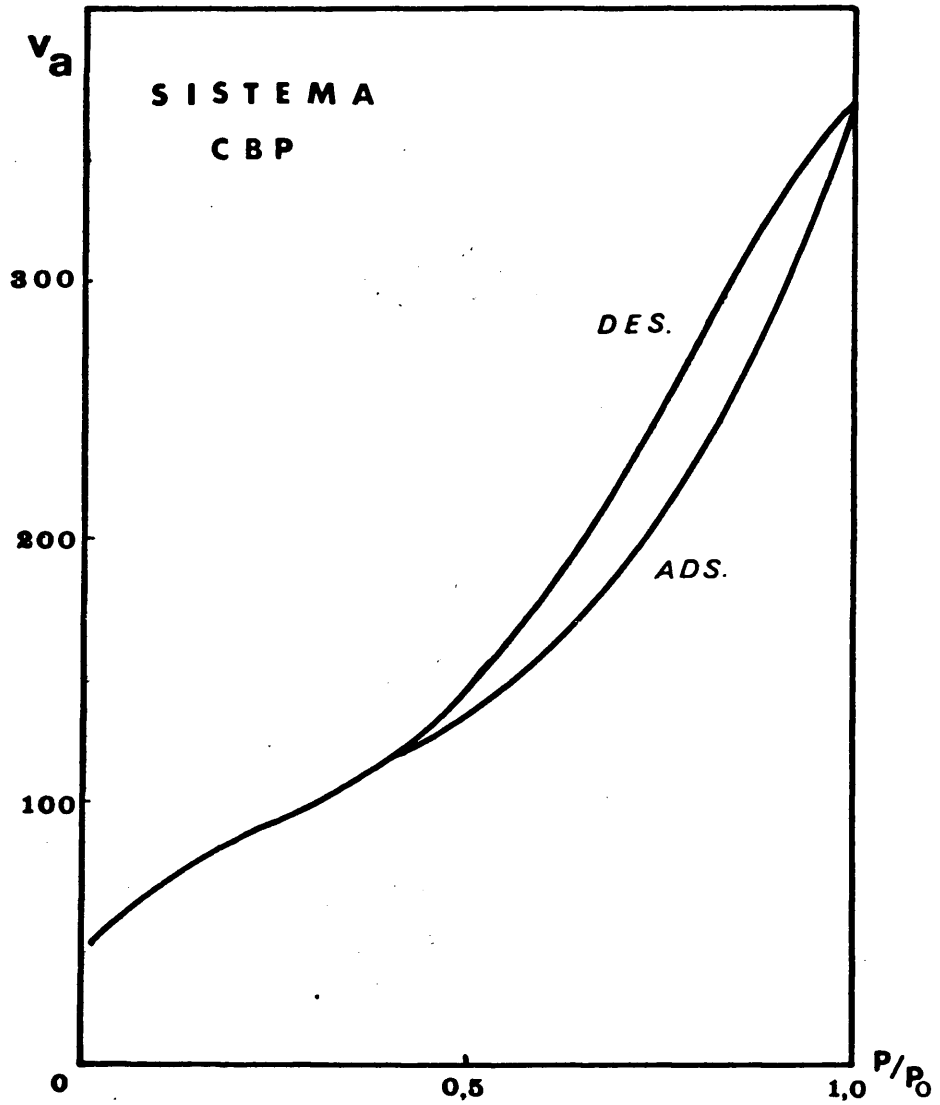


Figura 14
Isotherma de Adsorción-Desorción
(Catalizador CBP)

macro y mesoporos.

En la figura representativa de la isoterma (Figura 16), se pueden distinguir cuatro partes bien diferenciadas: la primera porción, 1, hasta el denominado punto "B", se va completando una monocapa, comportándose el catalizador en el intervalo de presión relativa (p/p_0) correspondiente, como una superficie libre.

En la porción representada por 2, se produce la adsorción en multicapas y, en la 3, que en nuestro caso está reducida al mínimo, se tiende a la saturación de los poros.

En algunos sólidos aparece, al final de la isoterma otra porción, representada por 4, originada por la presencia de superficies externas considerables, generalmente debidas a poros muy grandes, superiores a 200 Å. La gran magnitud de estos poros hace que se comporten, prácticamente, como superficies libres.

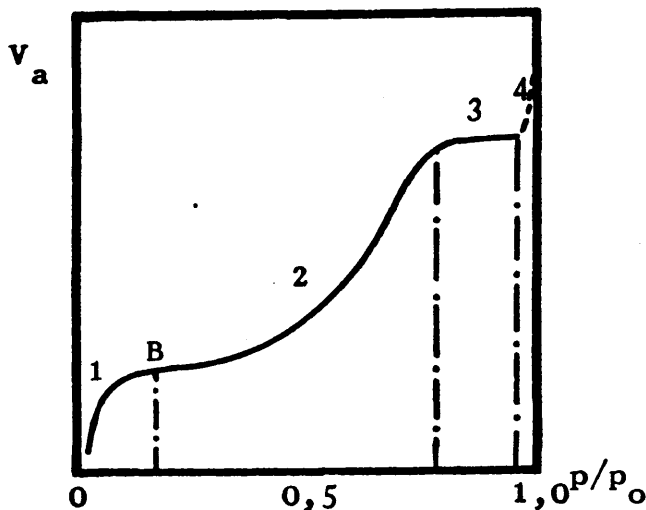


Figura 16
Isoterma de Adsorción

La isoterma de adsorción de la alúmina, L, presenta, a partir de una presión relativa de 0,85 el peldaño 3, correspondiente a la saturación.

Los sistemas CF1B y CF3B, pueden agruparse en el segundo tipo de la clasificación por no presentar rama 3 de saturación, siendo por lo tanto asintótica la correspondiente isoterma a presiones relativas unidad. Finalmente, CF2C y CF3C, presentan una isoterma del tipo I, correspondiente a la existencia en los sólidos, de microporos. En este caso, al ser los poros suficientemente pequeños, basta una monnoca pa para llenarlos del todo. Tenemos, así el modelo de Langmuir, que es un caso especial del de B. E. T. La ecuación re presentativa de la isoterma se obtiene dando un valor de $n=1$, a la ecuación generalizada de B. E. T. en la que existen n capas adsorbidas. Se llega a sí a:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c (p/p_0)}{1 + c (p/P_0)} = \frac{b.p}{1 + b.p} \quad (\text{IV.6})$$

La isoterma, como la de Langmuir, posee un tramo horizontal de saturación correspondiente a una monocapa completa, que da diréctamente V_m , puesto que en la ecuación anterior (IV.6), a presiones relativas altas, V/V_m , tiende a 1.

Sin embargo, la heterogeneidad de los poros puede dar lugar, como en el caso CF3C, a un pequeño ciclo de histé resis. En la bibliografía este tipo de sólidos no es muy corriente.

En el caso de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina obtenidos en medios oxiránicos:CBP1A, CBP2A, CBP2B, CBP2C, CB1A, CB1B, CB2A y CB2B, las isotermas de adsorción de todos ellos, se ajustan, con mayor o menor aproximación, al tipo IV de la clasificación, aunque el peldaño de satura-

ción se alcanza a valores muy próximos a la presión relativa unidad (por encima de 0,95).

Los ciclos de histéresis de las isotermas de los sistemas CF1A, CF1C, CF3A, CF3B, CF4A, CF4B y CF4C, sin corresponder, exáctamente, a ninguno de los tipos descritos por de Boer (Figura 17), son semejantes al tipo A, que corresponde a poros cilíndricos ideales abiertos por sus extremos, con porciones capilares ligeramente ensanchadas, o bien a poros "ink boottle" (cuello de botella) con cuellos estrechos y cuerpos no excesivamente anchos.

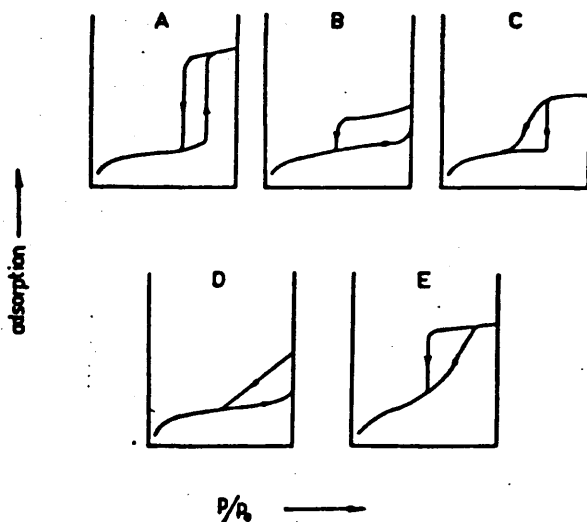


Figura 17
Ciclos de histéresis básicos
(según de Boer)

Los sistemas CF1B y CF2C no presentan ciclo de histéresis. Por otra parte, los sistemas CF2B y CF3C presentan un ciclo de anchura mínima, siendo por lo tanto muy parecidos a los CF1B y CF2C.

El sistema CF2A y la alúmina pura, utilizada en nuestros sistemas, poseen un ciclo de histéresis prácticamente idéntico al del tipo E de la clasificación de de Boer. Esto corresponde a la existencia de un sistema de poros semejante a los correspondientes a los del tipo A de la clasificación, pero en estos poros las dimensiones responsables de la rama de adsorción, presentan una distribución muy heterogénea. Por el contrario, las dimensiones responsables de la rama de desorción son de tamaño igual o muy semejante.

Generalmente las isothermas de adsorción-desorción del tipo E están asociadas con la existencia de poros "ink boottle", aunque no está exclusivamente restringido a esta clase de poros.

En lo que se refiere a todos los sistemas sin tetizados en medios oxiránicos, la forma del ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción es la misma en todos ellos y puede involucrarse en el tipo A de la clasificación de de Boer. Esta forma coincide con la de los ortofosfatos de aluminio puros tipo Kearby sintetizados en los mismos medios oxiránicos que los sistemas.

Como ya hemos mencionado en el apartado anterior, ha sido muy discutido en la bibliografía (103) el hecho de que si para la determinación del sistema poroso de un sólido, debe recurrirse a la rama de adsorción o desorción de su correspondiente isoterma de adsorción física y qué sistema de computación debe seguirse. Existen, al respecto, los modelos de poros cilíndricos y poros de hendidura o "slit-shaped". Nuestro equipo de investigación ya puso de manifiesto, y nosotros lo hemos comprobado con los sistemas que nos ocupan, que la elección de modelos apenas influye en los resultados finales.

Debido a lo apuntado anteriormente, en esta Memoria se ha adoptado el modelo de "slit-shaped", utilizando como datos de referencia los que suministra la rama de desorción por cuanto el equilibrio termodinámico es más perfecto,

c) Determinación de las superficies específicas

Tomando como base las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido, se procede al cálculo de las superficies específicas, aplicando la Teoría de Brunauer, Emmett y Teller, mencionada anteriormente, a presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,35.

Como ejemplo de aplicación del método, vamos a considerar la determinación de la superficie específica del catalizador CBP virgen, basándonos en los datos obtenidos en la realización de la isoterma de adsorción. Fijándonos en ésta última (Tabla V) y debido a que se requiere, para el cálculo de dicha superficie, la representación de $p/V(p_0-p)$ frente a p/p_0 , los valores hallados se procesan conforme se indica en la tabla VII.

TABLA VII

Cálculo de $p/V(p_0-p)$ para el Catalizador CBP virgen

p mm Hg	p_0-p mm Hg	V_a mls	$V(p_0-p)$ ml.mm Hg	$p/V(p_0-p)$ (ml) ⁻¹	p/p_0
39,7	667,0	6,60	4402,2	0,009	0,056
97,9	608,8	8,24	5016,5	0,019	0,138
163,7	543,0	9,65	5239,9	0,031	0,232
234,4	472,3	11,03	5209,5	0,045	0,332

La representación gráfica de estos valores conduce a una recta, representada en la Figura 18, cuyas pendiente y ordenada en el origen son:

Pendiente	0,1279 (ml) ⁻¹
Ordenada en el origen	0,0019 (ml) ⁻¹

El volumen de nitrógeno necesario para completar la monocapa (V_m), viene dado por la expresión:

$$\check{V}_m = \frac{1}{\text{pend.} + \text{ord.}} = \frac{1}{0,1279 + 0,0019} = 7,70 \text{ ml.}$$

La transformación de este volumen en unidades de área (m^2/g de catalizador), se realiza según la ecuación (IV.2); siendo la masa del catalizador, en nuestro caso, 0,1062 g, se tiene:

$$S_{\text{esp.}} = \frac{4,38 \cdot 7,70}{0,1062} = 318 \text{ m}^2/\text{g}$$

En las Figuras 19 a 23, se muestran las rectas obtenidas para la determinación de las superficies específicas de los restantes catalizadores utilizados en esta Memoria, y en la Tabla VIII, se indican las superficies específicas de los mismos.

Los datos consignados en dicha Tabla VIII, son valores medios de varias medidas, que se reproducen con un error inferior al 4%, en todos los casos.

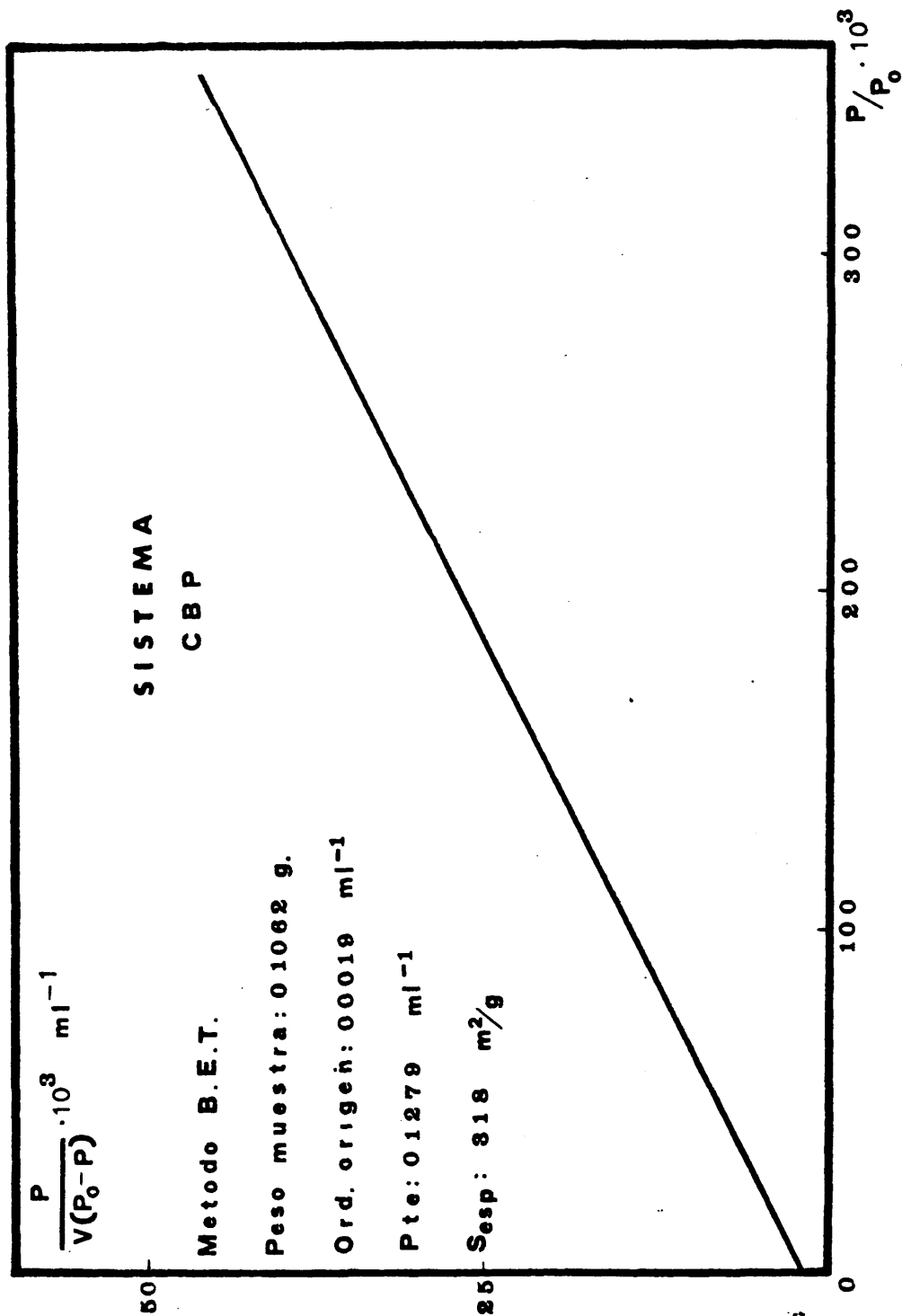


Figura 18

Superficie especifica del Catalizador CBP

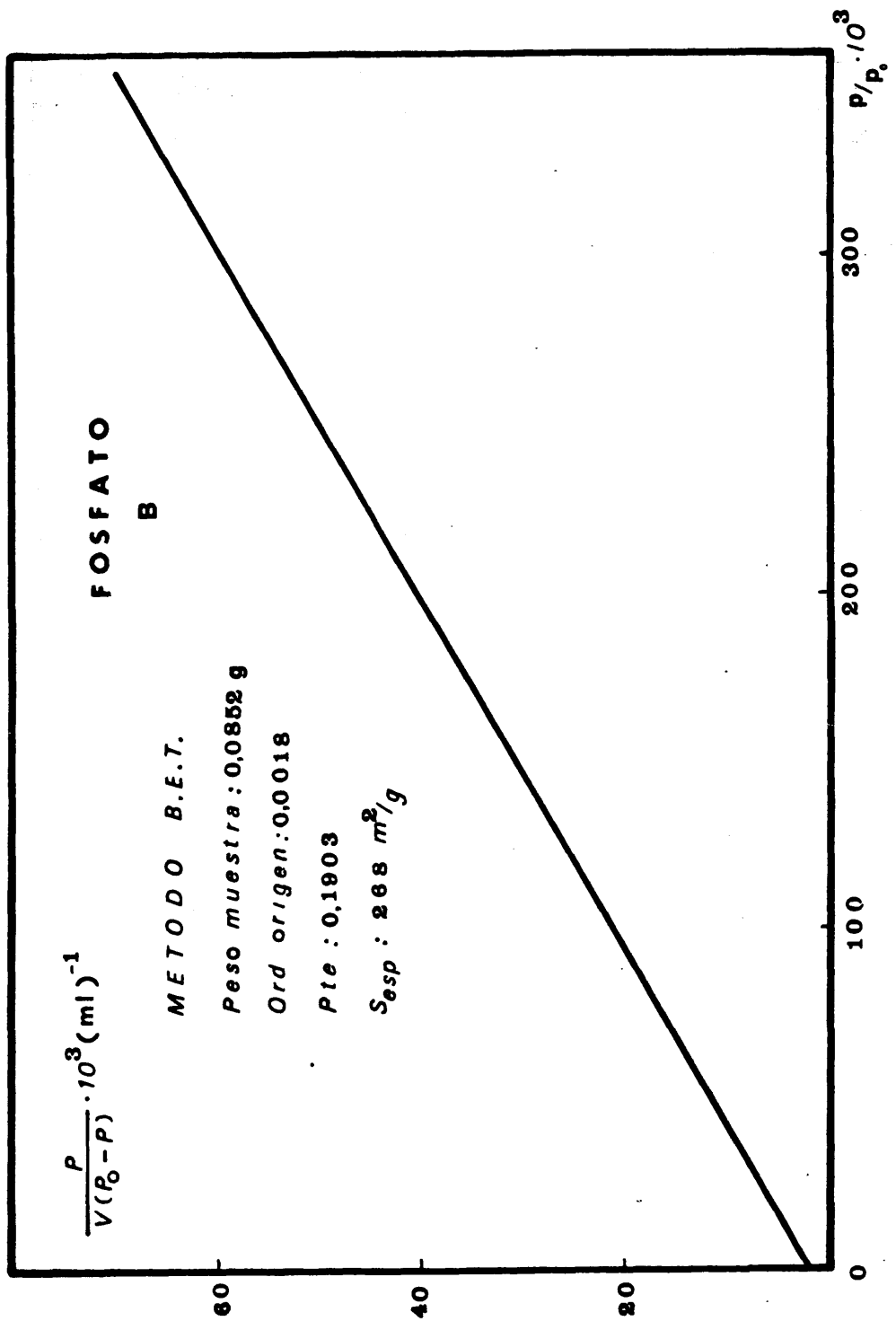


Figura 19

Superficie específica del Catalizador B

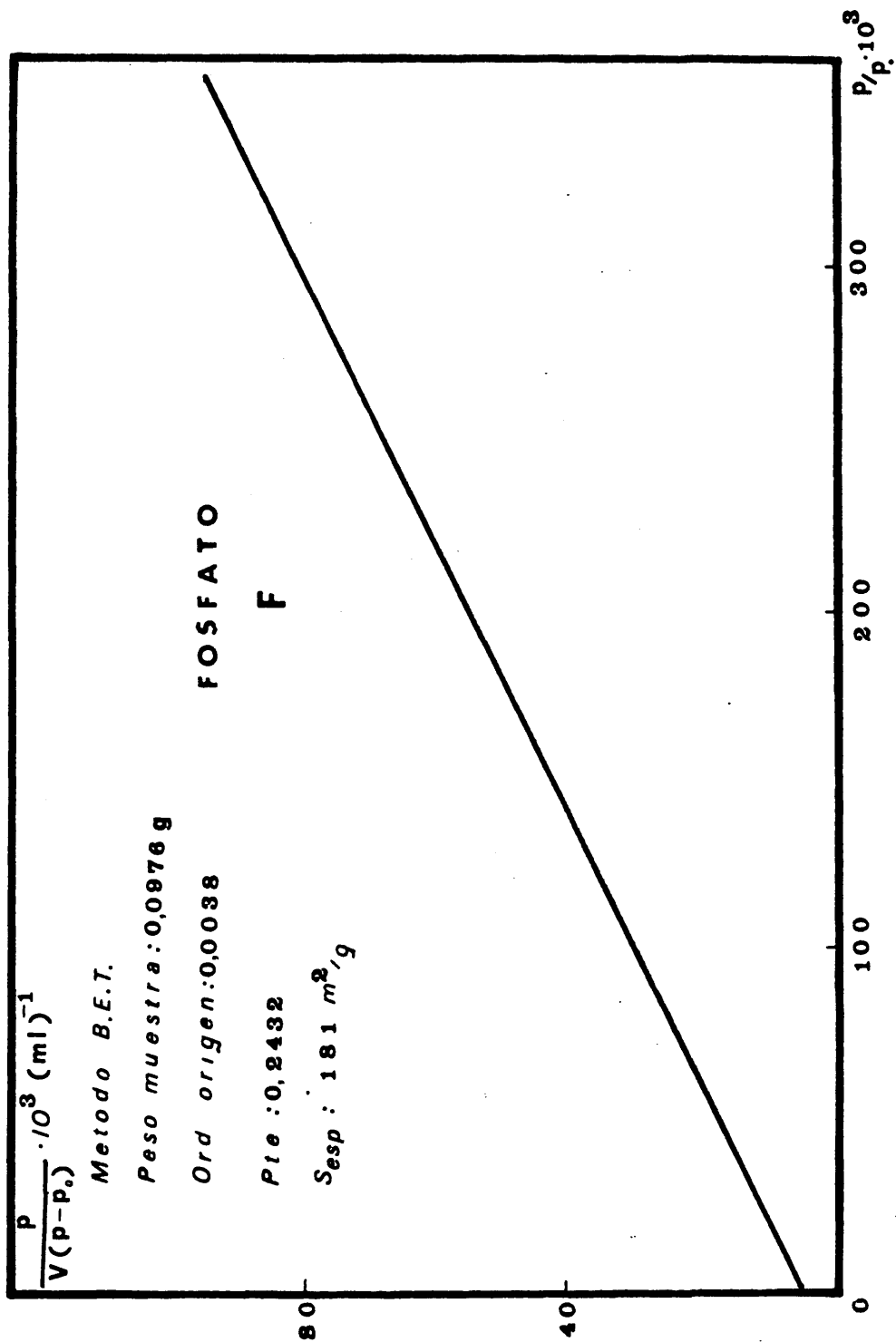


Figura 20

Superficie específica del Catalizador F

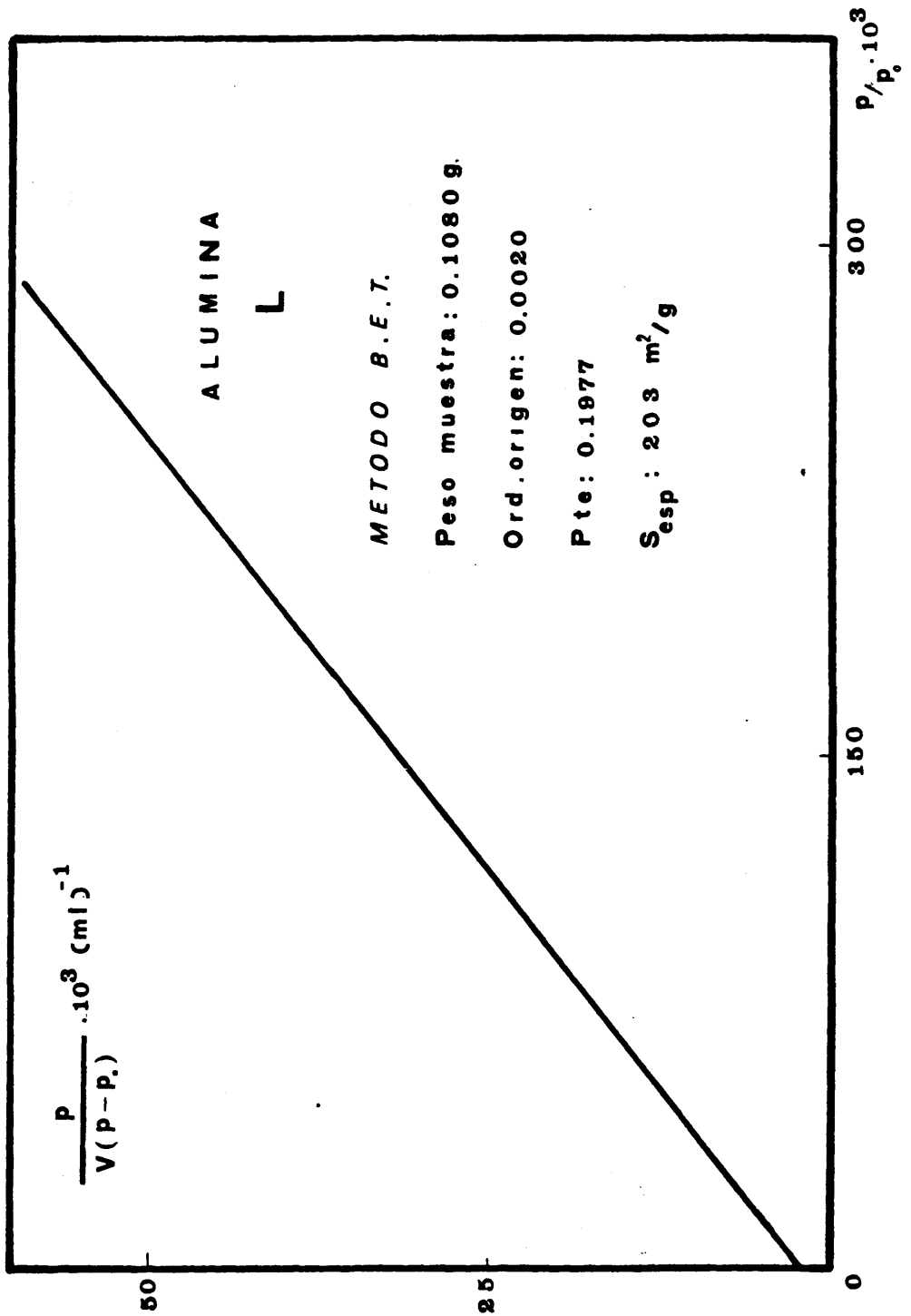


Figura 21

Superficie específica del Catalizador L

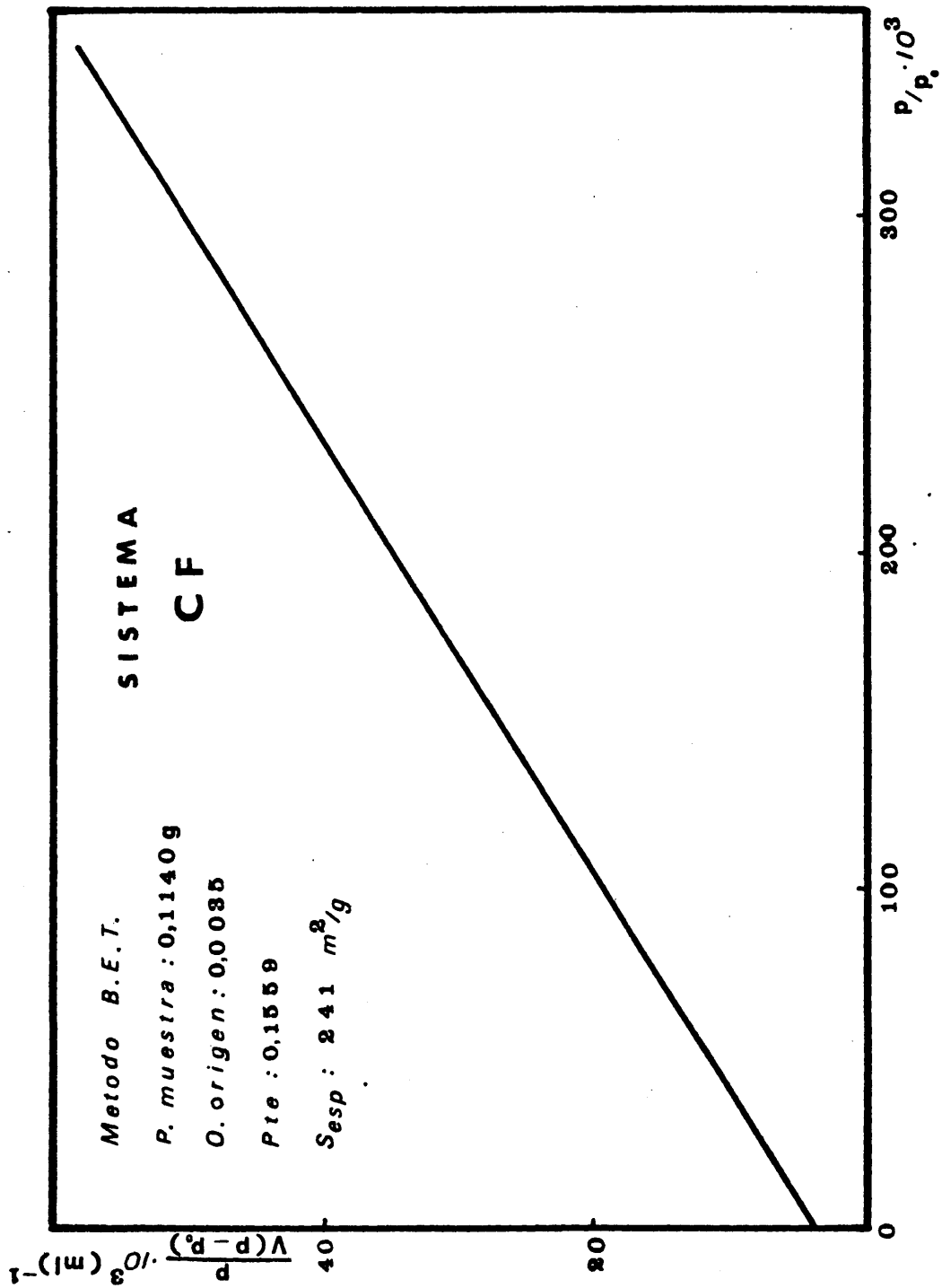


Figura 22

Superficie específica del Catalizador CF

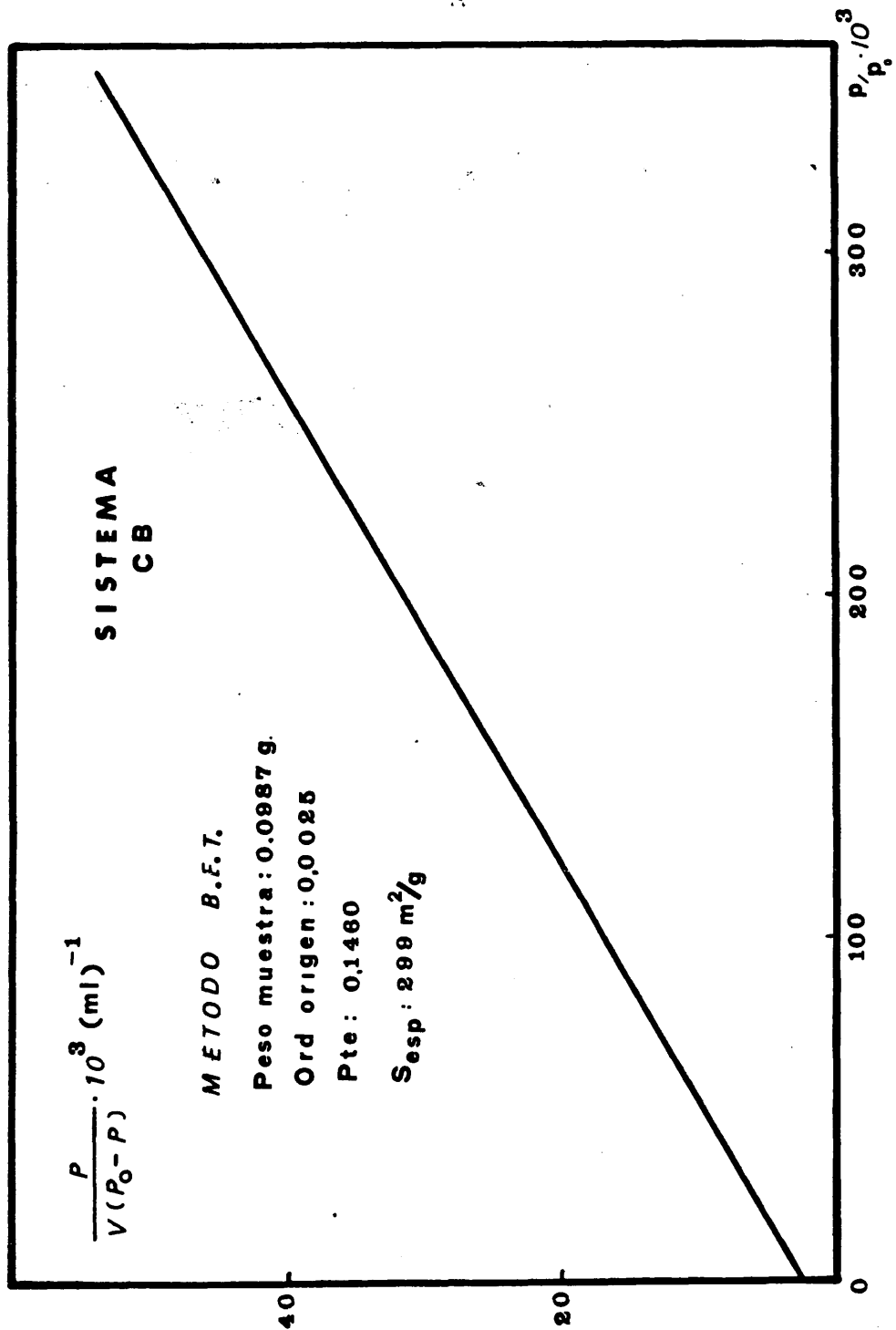


Figura 23

Superficie específica del Catalizador CB

TABLA VIII

Superficie específica de los Catalizadores
utilizados en nuestra Memoria

CATALIZADOR	SUPERFICIE ESPECIFICA (m ² /g)
F	179
B	268
CF	240
CB	299
CBP	318
L	203

d) Determinación del tamaño y distribución de poros.

Con base en las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido, se ha procedido al cálculo del tamaño y distribución de los volúmenes de poros, adoptando como base de computación los poros "slit-shaped".

En la Tabla IX se indican los cálculos efectuados para su determinación exacta, a partir de la rama de desorción, para el catalizador CBP virgen. Las distintas columnas poseen el siguiente significado:

COMPUTACION DEL SISTEMA POROSO DEL CATALIZADOR CBP SEGUN EL MODELO DE POROS "SLIT-SHAPED"
 TABLA IX

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
P/P_0	d (A)	V_{ads} (ml/g)	V_{liq} (ml)	ΔV (ml)	\bar{d} (A)	$\Delta V \cdot R$ (ml)	$c \cdot R \cdot \Delta t \cdot S_p \cdot 10^4$ (ml)	V_p (ml)	ΣV_p (ml)	$S_p \cdot \frac{2V_p}{10^4 \cdot \bar{d}}$ m ² /g	ΣS_p m ² /g	Δt	R	Δd	$C = \frac{\Delta V_p \cdot R}{c \cdot \Delta t \cdot R}$ c=0,80	$\frac{\Delta V_p \cdot 10^4}{\Delta d}$
1,000		368,0	0,5693													
0,925	19,20	367,0	0,5677	0,0016	3800	0,0016		0,0016		0,01	0,01	0,67	1,011			0,01
0,955	667	366,0	0,5662	0,0015	793	0,0016		0,0016	0,0032	0,04	0,05	1,16	1,053	1253		0,06
0,975	113	365,0	0,5647	0,0015	456	0,0016		0,0016	0,0048	0,07	0,12	1,13	1,090	254		0,12
0,965	301	363,8	0,5628	0,0019	324	0,0021		0,0021	0,0069	0,13	0,21	1,53	1,120	112		0,50
0,925	230	362,0	0,5600	0,0028	251	0,0032		0,0032	0,0101	0,25	0,50	1,37	1,115	63	1,333	0,86
0,915	197	360,0	0,5569	0,0031	206	0,0036		0,0036	0,0137	0,35	0,85	0,88	1,170	41	0,875	1,35
0,925	170	359,0	0,5538	0,0031	176	0,0037	0,0001	0,0036	0,0173	0,41	1,20	0,63	1,192	27	0,539	2,05
0,925	149	355,0	0,5492	0,0046	151	0,0044	0,0001	0,0043	0,0217	0,56	1,80	0,56	1,214	21	0,578	3,57
0,915	133	352,0	0,5445	0,0047	137	0,0058	0,0001	0,0057	0,0274	0,83	2,60	0,50	1,230	16	0,525	5,80
0,905	120	348,0	0,5384	0,0061	124	0,0077	0,0001	0,0076	0,0350	1,22	3,87	0,46	1,257	13	0,491	12,25
0,89	97,7	334,0	0,5167	0,0217	106	0,0277	0,0004	0,0273	0,0623	5,15	9,00	1,00	1,275	22,3	1,085	34,41
0,80	61,4	276,0	0,4270	0,0897	64,4	0,1273	0,0024	0,1249	0,1872	38,79	47,81	2,19	1,410	36,3	2,611	64,32
0,72	45,0	238,0	0,3527	0,0743	46,6	0,1139	0,0084	0,1055	0,2927	45,27	93,06	1,35	1,533	16,4	1,759	92,19
0,64	35,4	188,0	0,2908	0,0619	36,3	0,1013	0,0128	0,0885	0,3812	48,76	141,84	0,99	1,637	9,6	1,378	108,31
0,55	28,9	156,0	0,2413	0,0495	29,6	0,0861	0,0157	0,0704	0,4516	47,57	189,41	0,75	1,740	6,5	1,109	110,57
0,48	24,3	132,0	0,2042	0,0371	24,9	0,0681	0,0173	0,0508	0,5024	40,85	230,26	0,585	1,837	4,6	0,913	95,86
0,40	20,7	114,0	0,1764	0,0278	21,1	0,0542	0,0196	0,0346	0,5370	32,71	262,97	0,515	1,918	3,6	0,853	63,00
0,32	17,8	102,0	0,1578	0,0186	18,2	0,0388	0,0206	0,0182	0,5552	20,08	283,05	0,44	2,085	2,9	0,780	61,65
0,24	15,2	90,5	0,1400	0,0178	15,5	0,0395	0,0235	0,0160	0,5712	20,68	303,73	0,44	2,220	2,6	0,830	61,39
0,16	12,9	80,0	0,1238	0,0162	13,2	0,0389	0,0248	0,0141	0,5853	21,39	325,11	0,40	2,404	2,3	0,817	43,40
0,08	10,4	68,0	0,1052	0,0186	10,8	0,0490	0,0382	0,0108	0,5961	20,09	345,20	0,525	2,637	2,5	1,175	

(1).- Presiones relativas correspondientes a la "pa
red de separación" de poro seleccionada.

(2).- Paredes de separación de poros elegidas. En
el dominio de presiones relativas altas se han tomado pequeñas
variaciones para lograr una representación correcta.

(3).- Volúmenes de nitrógeno adsorbido (en Condicio
nes Normales), obtenidos a partir de la rama de desorción.

(4).- Volúmenes de nitrógeno, en estado líquido, ad
sorbidos por el catalizador. Se obtienen multiplicando los va
lores de la columna anterior por el factor de conversión que
nos suministra dichos volúmenes en mililitros ($f=0,001547$).

(5).- Volúmenes de líquido desorbidos entre cada
dos valores consecutivos de la presión relativa contenidos en
la columna (1).

(6).- Valores medios de la pared de separación to
mados de los datos suministrados por de Boer y col.

(7).- Producto, $\Delta V \cdot R$, de los valores contenidos
en las columnas (5) y (14).

(8).- Producto, $c \cdot \Delta t \cdot R \cdot \Sigma S_p \cdot 10^4$, de las mag
nitudes correspondientes a las columnas (12) y (16).

(9).- Diferencias entre los valores contenidos en
las columnas (7) y (8). La sustracción del factor de correc
ción, $c \cdot \Delta t \cdot R \cdot \Sigma S_p \cdot 10^4$, no es necesaria para $d > 238A$,
valor a partir del cual coinciden las columnas (7) y (9).

(10).- Volumen acumulado de poros (ΣV_p) obtenido
por adiciones sucesivas de los términos de la columna (9).

(11).- Area de los poros que poseen una \bar{d} determinada. Se obtiene aplicando la expresión:

$$S_p = \frac{2 \cdot V_p \cdot 10^4}{\bar{d}}$$

El valor aparece expresado en m^2 .

(12).- Superficies acumuladas de poros, calculadas por repetidas adiciones de los valores de la columna (11).

(13).- Incremento de la capa monomolecular adsorbida.

(14).- Valores de la constante R, calculados mediante la expresión:

$$R = \frac{\bar{d}^2}{(\bar{r}_k + \Delta t)^2}$$

donde (\bar{r}_k) es el radio medio de la Ecuación de Kelvin

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2 \sigma \cdot V \cdot \cos \tau}{\bar{r}_k \cdot R \cdot T}$$

en la que \bar{d} es la distancia media de separación deducida de la expresión:

$$\bar{d} = \bar{r}_k + 2t$$

(15).- Contiene los incrementos en la pared de separación entre dos valores consecutivos de la misma tabulados en la columna (2).

(16).- Contiene los productos $C = c \cdot \Delta t \cdot R$, asignando a c un valor de 0,85.

(17).- Valores de $\Delta V_p / \Delta d$, utilizados en la representación diferencial de los volúmenes de poros. Los valores de ΔV_p se obtienen por diferencia entre dos términos consecutivos de la columna (10).

En la figura 24 se representa la curva diferencial de distribución de poros del catalizador CBP virgen, deducida de las isothermas de desorción.

En la figura 25 se representa la curva de volumen acumulado de poros del catalizador CBP virgen, obtenido a partir de las isothermas de desorción.

En las figuras 25, 26, 27, 28 y 29, se representan las curvas integral y diferencial de distribución de poros de los catalizadores utilizados en esta Memoria. Todos los cálculos se han basado en la rama de desorción de la isoterma.

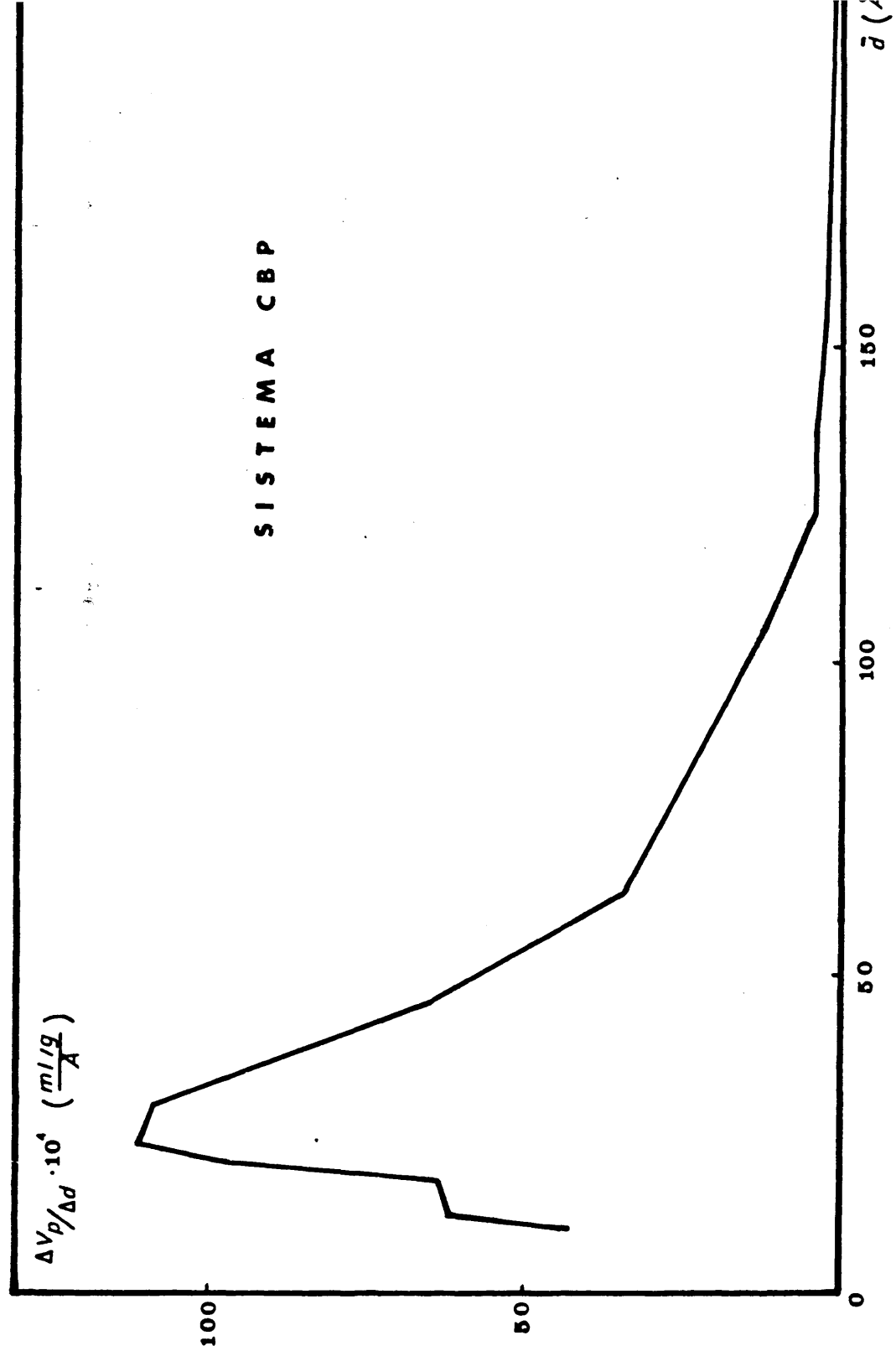


Figura 24
Curva de Distribución de poros
Catalizador CBP

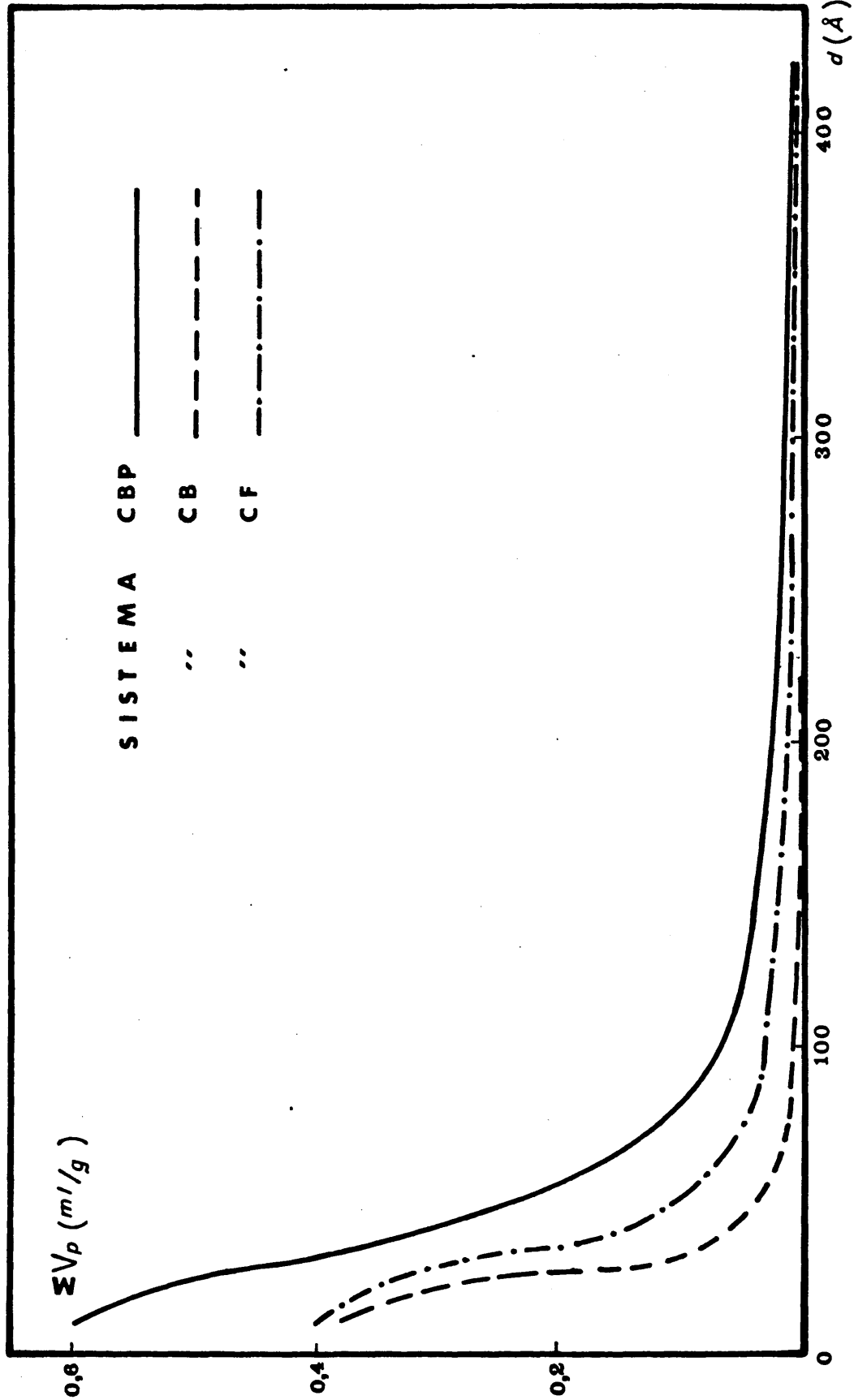


Figura 25

Curva de Volumen acumulado de poro
Catalizadores CBP, CB y CF

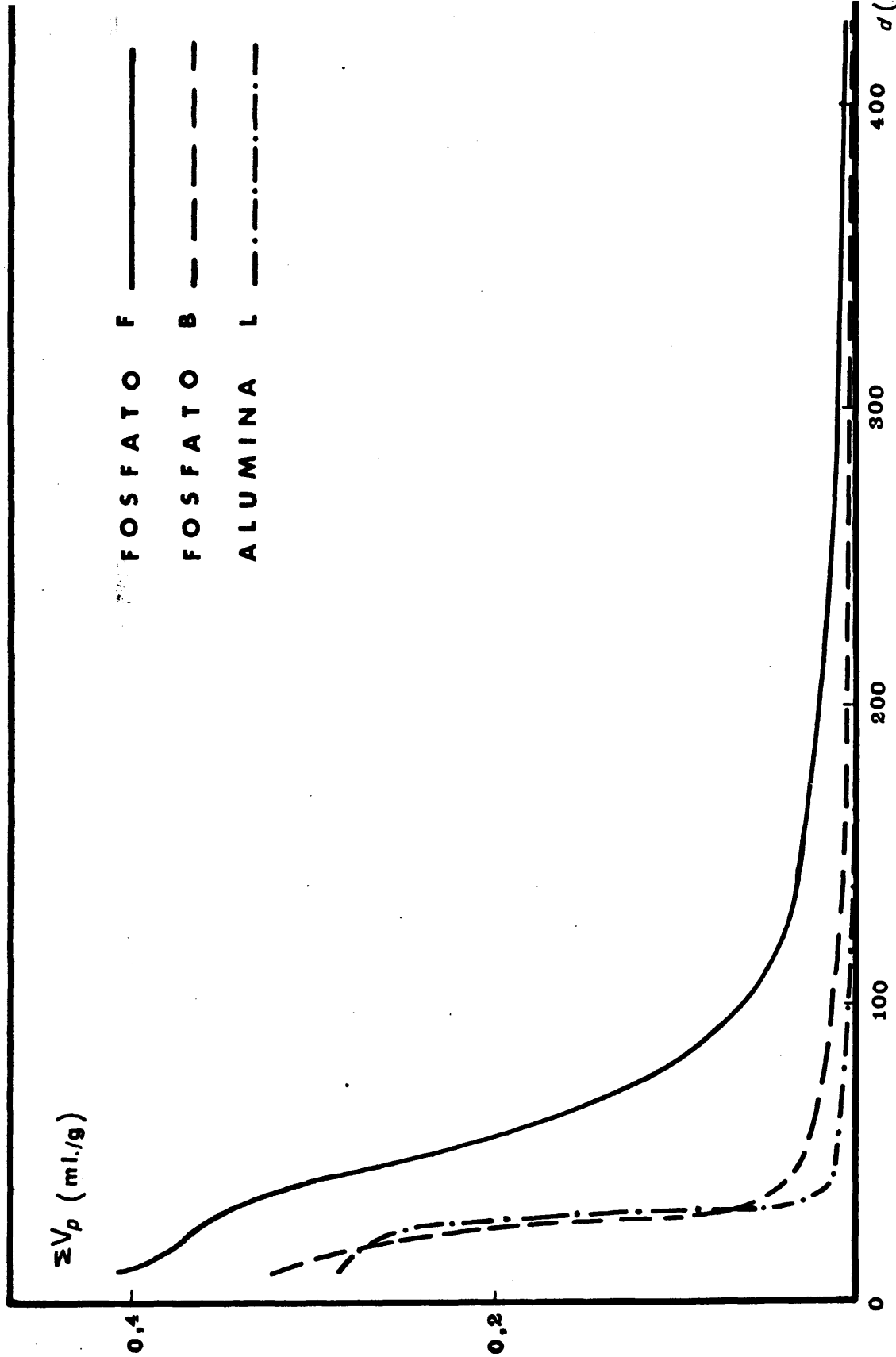


Figura 26

Curva de Volumen acumulado de poro
 Catalizadores F, B y L

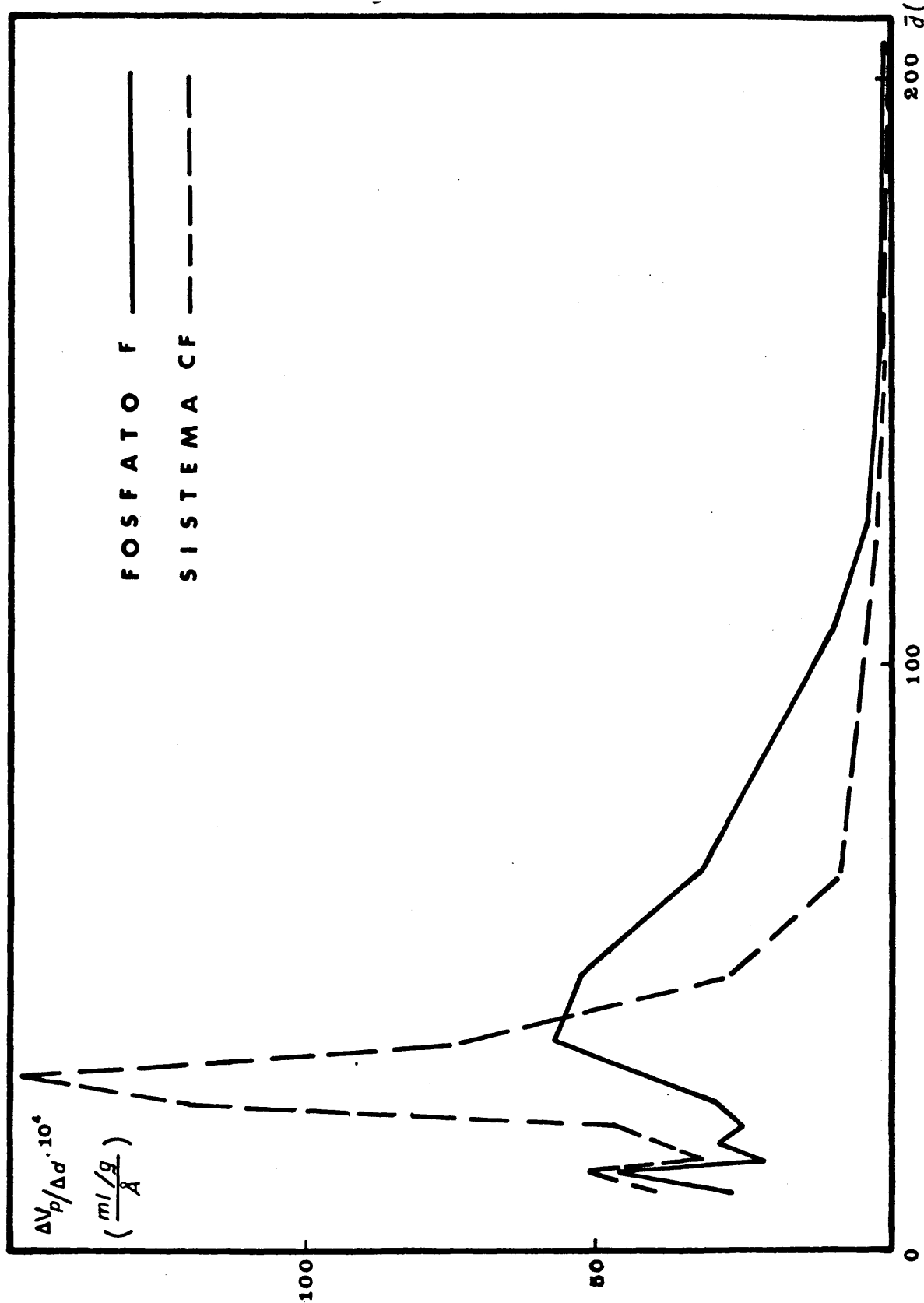


Figura 27
 Curva de Distribución de poros
 Catalizadores F y CF

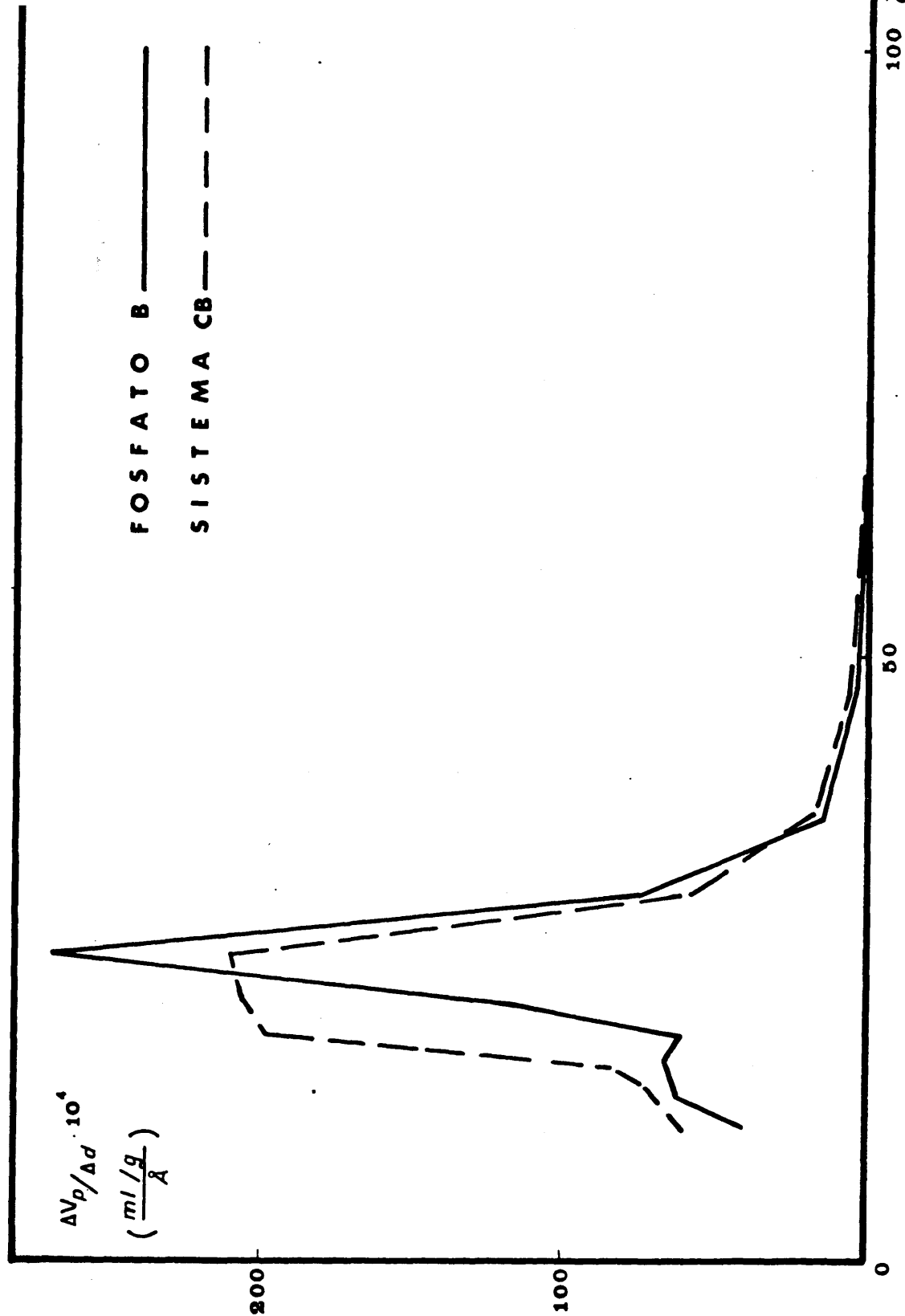


Figura 28
 Curva de Distribución de poros
 Catalizadores B y CB

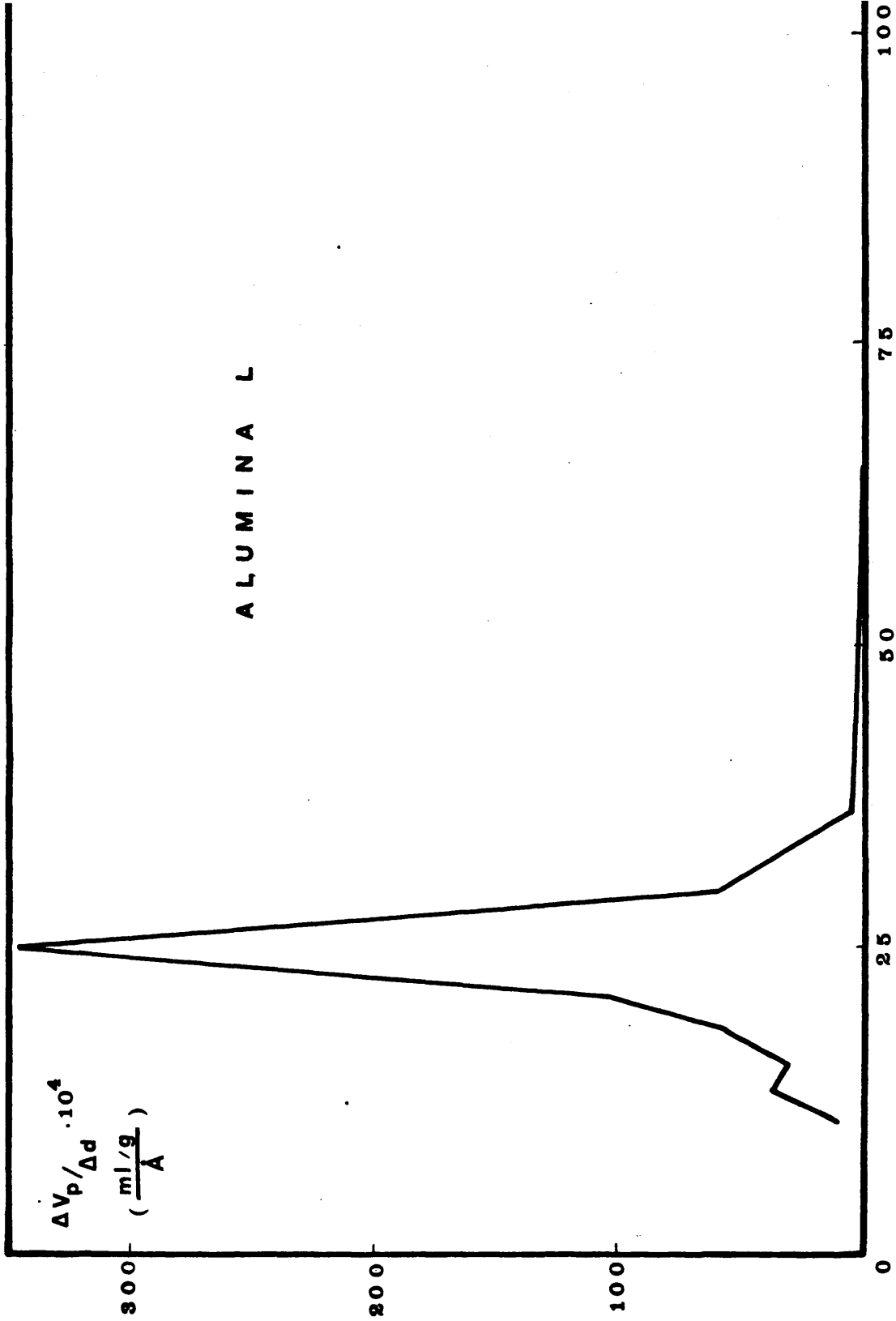


Figura 29
 Curva de Distribución de poros
 Catalizador L

V

ACIDEZ SUPERFICIAL

DE SOLIDOS POROSOS

V.1.- INTRODUCCION GENERAL

El hecho de que la deshidratación de alcoholes a o lefinas y la consiguiente isomerización de éstas está en inti ma relación con las propiedades ácido-base de los catalizadores que las gobiernan, es lo que ha dado un interés especial al estudio de la acidez superficial de estos compuestos. Por lo general, los centros de baja acidez muestran solamente una actividad deshidratante, por el contrario, los centros de fuerte acidez favorecen grandemente la isomerización.

Como ya hemos mencionado en la Parte Teórica, se ha sugerido que en la deshidratación actúan tanto centros áci dos como básicos. Para tal aseveración, se han basado en el hecho de que la adsorción de tetracianoetileno sobre catalizadores de alúmina, hace decrecer la actividad deshidratante(50) de los mismos. Asimismo, se han envenenado a los catalizadores con piridina. iones N_2 y perileno, llegándose a conclusiones semejantes.

El proceso secundario de isomerización se puede evit ar envenenando selectivamente los centros ácidos de Lewis con aminas; no obstante, la actividad de los catalizadores mo dificados de esta forma varía en poca extensión. Esto hace pensar que en la deshidratación no es necesaria la presencia de dichos centros, actuando, como tales centros ácidos, los grupos hidroxílicos superficiales.

Recientemente se ha encontrado que la selectividad de la reacción está ligada a su mecanismo. La deshidratación sobre alúmina implica una eliminación antiperiplanar de agua; por el contrario, una deshidratación selectiva sobre óxido de torio conduce a una eliminación sinperiplanar (42, 43).

Se puede establecer una relación entre la acidez del catalizador y su actividad isomerizante; estudios realizados al respecto muestran que en algunos casos es difícil encontrar tal correlación, particularmente cuando se varía la naturaleza del catalizador (111).

Por otro lado, la introducción de promotores, generalmente halógenos (fluor o cloro), en cantidades variable, permiten modificar controladamente la acidez. De esta forma, se puede asignar la naturaleza del centro ácido a cada función del catalizador: deshidratación sin-antiperiplanar, isomerización sin-antiperiplanar, migración del doble enlace, ruptura de la cadena carbonada y modificación de esqueleto.

Todos estos hechos, hacen que la determinación de la acidez superficial de nuestros catalizadores sea de vital importancia en cuanto a su acción en el proceso que nos ocupa.

V.2.- PROCEDIMIENTOS GENERALES DE VALORACION

El concepto de acidez superficial surge para justificar la aparición de ciertas sustancias producidas en procesos catalíticos, que sólo se explicarían suponiendo la creación de carbocationes como intermedios de reacción.

La exácta explicación de las propiedades de una "Superficie ácida" implica la determinación de muy diversos factores, entre los que se incluyen la fuerza ácida de sus centros, número de éstos por unidad de superficie o por unidad de masa de sólido y su naturaleza (centros Brönsted o Lewis). Esto no es fácil de conocer en profundidad, si bien en los últimos años han aparecido gran número de trabajos en que se analizan total o parcialmente estos factores (11, 112).

Para Walling (113), la fuerza ácida de un sólido se define como la capacidad de su superficie para convertir una base adsorbida (B) en su correspondiente ácido conjugado (BH⁺), y que es expresable mediante la función de Hammett, H₀ :



$$H_0 = -\lg (a_{H^+} \cdot f_B / f_{BH^+}) = pK_{BH^+} - \lg (C_{BH^+} / C_B) \quad (V.1)$$

donde a es la actividad protónica; C_B y C_{BH^+} son las concentraciones de B y BH respectivamente y f_B y f_{BH^+} son los coeficientes de actividad correspondientes.

Por otra parte, el número de centros activos presentes sobre la superficie del catalizador suele expresarse como número de centros o miliequivalentes, por unidad de peso o de superficie; esto es, como densidad superficial de centros ácidos.

Existe una gran cantidad de procedimientos para determinar tanto la fuerza ácida como la densidad superficial de centros ácidos de los catalizadores sólidos: procedimientos basados en la adsorción de indicadores coloreados (114, 115), métodos espectrofotométricos (116), adsorción-desorción de sustancias básicas en estado gaseoso (117, 118), calorimétricos (119), determinaciones a través de reacciones de envenamiento del catalizador (120), técnicas de intercambio de deuterio-hidrógeno (121), valoraciones en medios acuosos (122, 123), métodos espectroscópicos (124), método de reacciones indicadoras (47, 125), valoraciones en medios no acuosos (63, 64,65,66), etc.

Entre todos los procedimientos antes mencionados, hemos elegido para nuestras determinaciones las valoraciones en medios no acuosos, debido a su sencillez y a la información que proporcionan, lo cual les hace muy útiles en trabajos de investigación. Este aspecto será analizado más detalladamente en el siguiente apartado.

V.3.- VALORACION EN MEDIOS NO ACUOSOS

3.1. FUNDAMENTOS TEORICOS

Este método, introducido originalmente por Tamele (126) y Benesi (64), fue posteriormente modificado. Puede ser descrito brevemente: una pequeña cantidad de sólido predeshidratado (para eliminar el agua retenida) es introducido en un disolvente anhidro y unas gotas de un indicador de Hammett, de pK_a apropiado para la valoración. Después de adsorbido el indicador, que adquiere el color de su forma ácida, se inicia la adición de una base previamente valorada. La cantidad de base necesaria para producir el cambio de color en el indicador adsorbido, nos informa sobre los centros ácidos presentes en la superficie del catalizador. De esta forma valoramos los centros cuya acidez es igual o inferior al pK_a del indicador empleado. Utilizando indicadores con distintos valores de pK_a es posible la valoración de centros de distinta fuerza ácida, con lo que podemos obtener una imagen de la distribución de centros, de distinta "fortaleza ácida" sobre la superficie del catalizador.

El procedimiento admite modificaciones en lo que se refiere a disolventes y/o bases valorantes utilizables.

Matsuzaki y col. (127) han estudiado los efectos de algunas variables sobre el resultado de la valoración. Han observado que la cantidad de indicador añadida afecta al resultado sólo si es inferior a una cantidad mínima, mientras

que el tiempo de valoración afecta sólo si es menor de 50 horas, pudiendo acortarse éste si el sólido se utiliza finamente pulverizado. La causa principal de error estriba en la presencia de trazas de agua en el medio, que exaltan, extraordinariamente los valores obtenidos para la acidez.

Quizás la técnica más eficaz sea la desarrollada por Bertolacini (128) que utilizando un generador ultrasónico, acorta extraordinariamente, los tiempos en los que se alcanza el equilibrio.

Otra fuente de error, pero en un grado mucho menor, radica en la apreciación del punto de viraje del indicador.

En base a éste método, pero en el sentido de valorar la posible basicidad (número de centros básicos) y fuerza básica (habilidad de los centros básicos para convertir un ácido adsorbido en su base conjugada), se ha desarrollado recientemente un método que recurre a la utilización de ácido benzoico o ácido acético como reactivo valorante y a una serie de indicadores de diferentes constantes de Hammett (67). Por éste método se pueden determinar fuerzas básicas relativamente débiles, que no era posible por otros procedimientos utilizados en épocas precedentes.

Este método sólo es aplicable cuando el sólido no tiene centros ácidos en los que $H_0 \leq pK_{IH}$, es decir, cuando el indicador no adquiere la coloración de su forma ácida. El cambio en el color se toma como punto final de la valoración. El ácido requerido para tal valoración nos dá una medida del número de centros básicos sobre la superficie.

En nuestro caso, se ha procedido a determinar la acidez superficial de los catalizadores empleados en esta Memoria.

3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Reactivo utilizado

Se ha empleado como base valorante n-butilamina (Merck) destilada sobre hidróxido potásico para eliminar las trazas de agua, a concentración 0,0405 N en benceno rigurosamente anhidro.

Indicadores

Se han utilizado los indicadores de Hammett contenidos en la Tabla X. Los productos comerciales de pureza analítica se recrystalizaron de etanol hasta punto de fusión constante.

TABLA X

Indicadores utilizados en la determinación de la fuerza de los centros ácidos.

INDICADORES	pK _a	COLORACION	
		Forma ácida	F. básica
Rojo Neutro	6,80	Roja	Amarilla
p-Dimetilamino azobenceno	3,30	Roja	Amarilla
p-Aminoazobenceno	2,80	Roja-anaranjada	Amarilla

Método operatorio

Se introduce en un matraz de 20 ml, la muestra de catalizador previamente pesada, una vez seca; se agregan 5 ml de benceno anhidro y una o dos gotas del indicador pertinente.

El sistema se agita mecánicamente. Al adsorberse el indicador, sobre la superficie del sólido aparece la coloración ácida, que alcanza su máxima intensidad a los veinte minutos de agitación. Se inicia, a continuación, la adición de base valorante con ayuda de una micropipeta -en porciones de 0,05 ml- agitando el matraz durante unos veinte minutos despues de cada adición. El punto final se advierte cuando desaparece completamente el color ácido de la superficie del catalizador.

V.4.- ACIDEZ DE LOS SOLIDOS POROSOS EN ESTUDIO

En la Tabla XI se resumen los valores obtenidos en la determinación de la acidez, por valoración en medios no acuosos, de los distintos catalizadores sintetizados.

TABLA XI

Fuerza relativa de los centros ácidos presentes en los diferentes catalizadores

CATALIZADOR	Acidez (meq/g) frente a:		
	Rojo neutro	p-Dimetilamino azobenceno	p-Aminoazo benceno
F	1,01	0,82	0,76
B	1,07	0,94	0,86
CF	1,03	0,87	0,78
CB	1,09	0,91	0,79
CBP	1,19	1,07	0,97
L	0,19	*	*

* El indicador no adquiere la coloración correspondiente a la forma ácida.

En la Tabla anterior puede apreciarse, en el caso de sistemas, que los obtenidos en medio oxiránico muestran un incremento en la acidez superficial con respecto a los sintetizados en un medio exclusivamente amoniacal. Dicha acidez es máxima cuando el medio está constituido por óxido de propileno. Esto sucede, asimismo, con los ortofosfatos de aluminio puros gelificados en amoníaco o en medio oxiránico (Fosfatos F y B).

En cuanto a la alúmina L es preciso observar que no posee centros ácidos de constante de Hammett, H_0 , inferior a 6,8.

Es de hacer notar que si bien el sistema CB supera al fosfato B en superficie específica, volumen total de poro y \bar{d} de los mismos, presenta una acidez total y distribución de centros ácidos (determinados por el método de Benesi) semejante a éste.

V I

REACCIONES DE

DESHIDRATACION

DE ALCOHOLES

VI.1.- INTRODUCCION

La deshidratación de alcoholes sobre catalizadores sólidos, especialmente alúminas, ha sido ampliamente estudiada, principalmente en el caso de alcoholes de bajo peso molecular.

En la bibliografía hay discrepancia en cuanto al mecanismo de deshidratación, pues parece suficientemente comprobado que éste depende tanto del tipo de catalizador como del alcohol utilizado, así como de las diferentes condiciones bajo las que se han efectuado las distintas reacciones. En efecto, dependiendo de estas variables, pueden o no producirse isomerizaciones de esqueleto, de posición de dobles enlaces y estereoisomería Z - E en el caso de llegarse a olefinas centrales.

En general, se acepta un mecanismo en el que la formación de olefina es por adsorción del alcohol sobre un centro ácido del catalizador, a través del átomo de oxígeno del grupo hidrofílico del alcohol; la ruptura del enlace C - O, polarizado por la adsorción del alcohol, y la abstracción de un β -hidrógeno por un nucleófilo, parece ser que se efectúa de una forma concertada.

La formación del éter lleva aparejada la interacción de una segunda molécula de alcohol con la ya adsorbida, mediante una reacción de desplazamiento nucleófilo sobre el carbono α del alcohol adsorbido sobre el centro ácido.

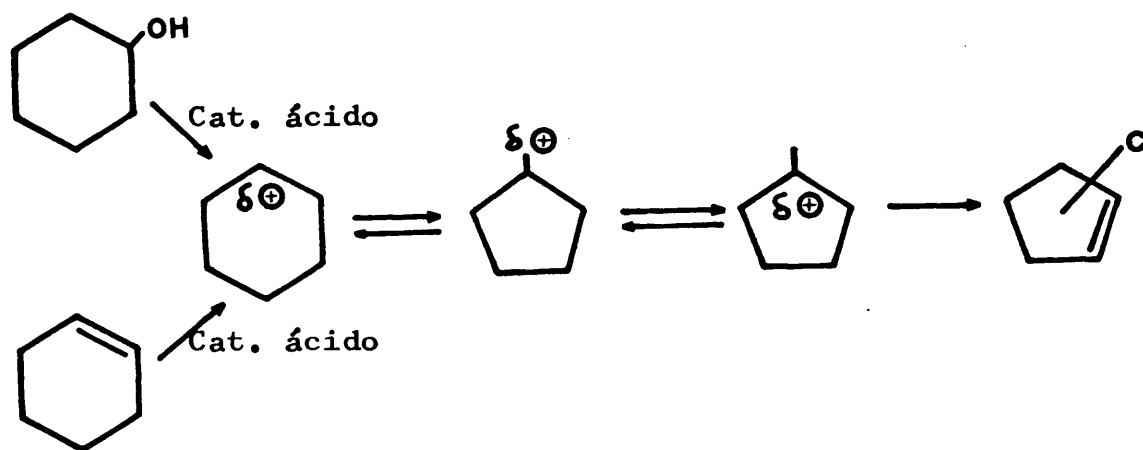
Tanto una reacción como otra, son superficiales interviniendo igualmente centros básicos. La existencia de estos centros se ha comprobado por envenenamiento con tetra-ciano-etileno, que inhibe el proceso de deshidratación.

El hecho de que ambas reacciones sean superficiales hace que las características texturales y de acidez del catalizador utilizado, así como la temperatura a la que se realiza la reacción, sean las responsables del predominio de uno u otro producto de deshidratación y de la subsiguiente isomerización del alqueno inicialmente obtenido. Estas variables tienen, igualmente, una gran contribución en la orientación del doble enlace olefínico así como de posibles transposiciones de esqueleto.

Siguiendo la línea de trabajo iniciada en éste Departamento, en cuanto a la deshidratación de alcoholes con ortofosfatos de aluminio se refiere, hemos acometido el estudio de dicha reacción de deshidratación utilizando sistemas binarios, en que uno de sus componentes es el citado ortofogfato de aluminio. De esta forma, se ha procedido al estudio de la deshidratación catalítica de alcoholes, en fase gaseosa, con sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina.

Se han elegido dos tipos diferentes de alcoholes para dicho estudio; uno de esqueleto cíclico, ciclohexanol, y otro, primario, de cadena lineal, 1-hexanol. En ambos casos, los productos a que pueden dar lugar tanto en los procesos primarios como secundarios, pueden ser fácilmente analizados.

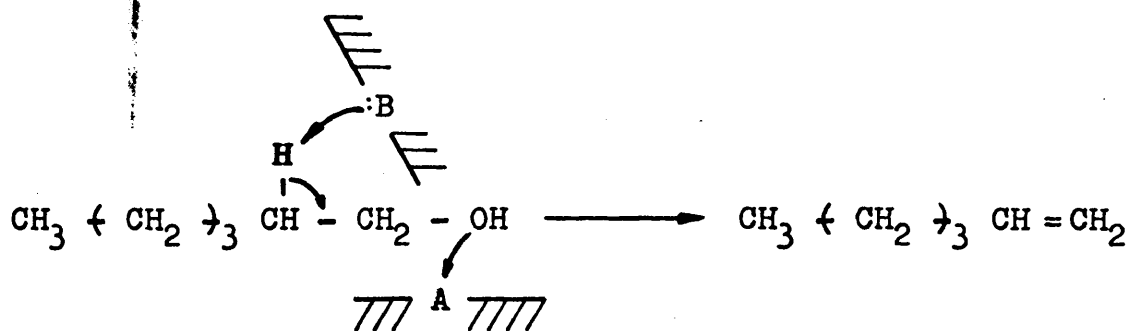
En el caso del ciclohexanol, se ha propuesto que la reacción de deshidratación transcurre por un proceso carbocatiónico, a través de carbocationes clásicos (cationes alque-nio) tanto para la deshidratación como para la isomerización de las olefinas formadas en dicho proceso de deshidratación (48, 129, 130, 131), existiendo un equilibrio entre el carbo-catión ciclohexilo y otros carbocationes en los que aparece un esqueleto ciclopentagonal:



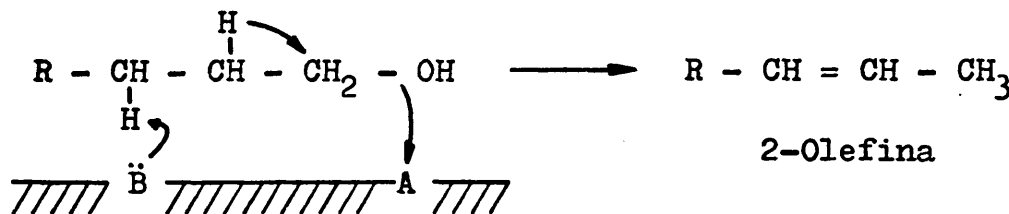
Aparte de la reacción propiamente dicha, hemos estu-diado el efecto de las diferentes variables de reacción so-bre los procesos competitivos de contracción del esqueleto cíclico y de desproporción de ciclohexeno, a benceno y ciclo-hexano.

En el caso de alcoholes de cadena lineal y, particu-larmente, cuando se trata de alcoholes primarios, que es el caso que nos ocupa, se han propuesto, principalmente dos ti-pos de mecanismos: un proceso de tipo ácido tanto para la deshidratación de alcoholes como para la isomerización de o-lefinas (132) y un proceso concertado, que incluye una trans-eliminación de los elementos del agua, en el que participan

tanto centros ácidos como básicos (49, 133) llegándose al final, a mezclas, en equilibrio, de olefinas isómeras.



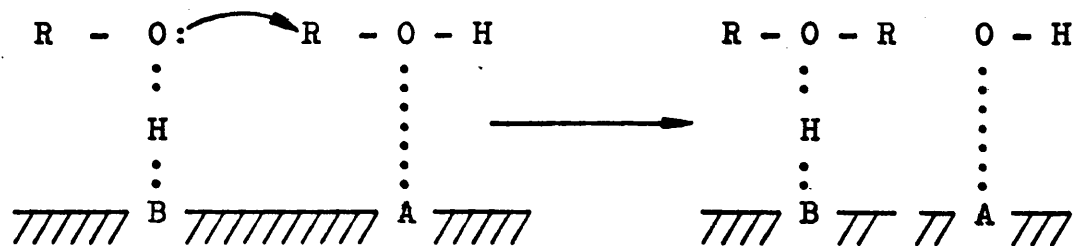
La formación de 2-olefinas, a partir de alcoholes primarios, se puede explicar por una δ -eliminación ayudada por asistencia anquimérica de un β -hidrógeno.



La formación de 3-olefinas puede explicarse de un modo similar.

En la formación del éter intervienen dos moléculas de alcohol, cada una de ellas adsorbida sobre un tipo de centro distinto. La quimisorción de la molécula de alcohol sobre el centro ácido polariza positivamente el átomo de carbono que soporta el grupo alcohólico, mientras que la quimisorción sobre el centro básico incrementa la nucleofilia del oxígeno de la molécula de alcohol. Esta última puede efectuar un desplazamiento nucleófilo sobre el átomo de carbono

positivamente polarizado del alcohol adsorbido sobre el centro ácido, para formar el éter. En consecuencia, la formación del éter puede ser visualizada como una reacción de desplazamiento nucleófilo.



Igualmente, se produce la readsorción del producto de deshidratación, produciéndose migraciones del doble enlace e isomerizaciones de esqueleto, dependiendo de la fortaleza de los centros ácidos, estructura de las olefinas producidas y condiciones experimentales (134).

VI.2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El aparato utilizado en las reacciones de deshidratación, aparece esquematizado en la Figura 30, consta de una bureta graduada A con una prolongación tubular; una alargadera B que permite la entrada de gases en el sistema. El reactor está constituido por un tubo en U de 24 cm de longitud y 1,5 cm de diámetro externo y lleva acoplado un termopar que permite conocer en cada instante la temperatura existente en el interior del lecho catalítico. Posee, asimismo, una alargadera, D, aislada térmicamente del exterior por un cordón de amianto y en la cual condensan parcialmente los productos de reacción; por último posee un colector de productos líquidos, E, que según el tipo de experiencia, se encuentra sumergido bien en un baño de nitrógeno líquido o bien en uno de hielo-sal; dicho colector E, está unido mediante un sistema de llaves a un dispositivo de vacío.

Todo el conjunto está construido en vidrio Pyrex. El tubo de reacción va introducido en un horno cilíndrico de la firma Herón, con dispositivo automático de regulación de temperatura, de 15 amperios y 220 voltios, cuya temperatura máxima alcanzable es de 1200°C.

En el caso de utilizar cantidades de catalizador supe

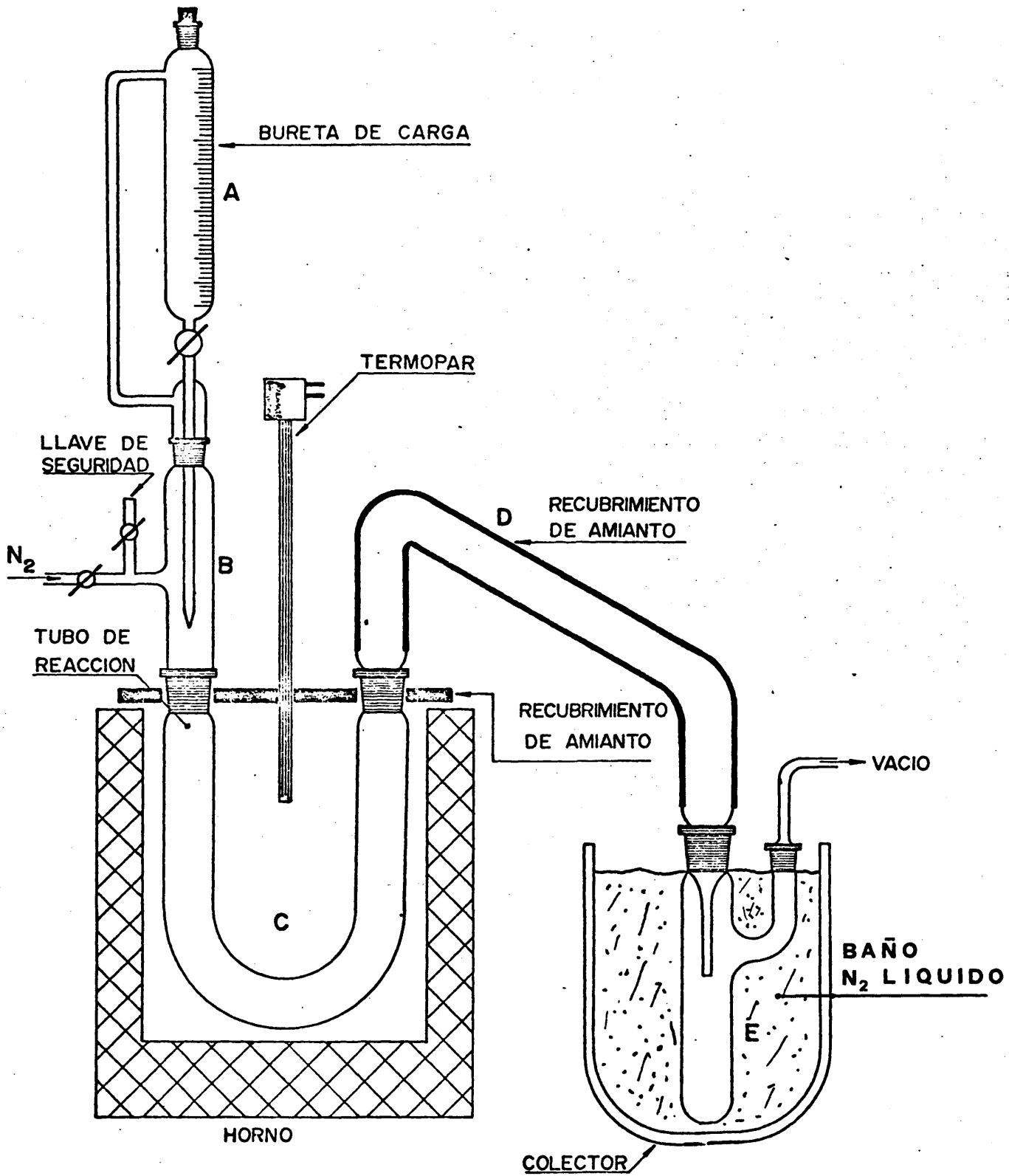


Figura 30

Aparato de determinaciones a microescala

riores a 30 gramos, es preciso recurrir a un sistema tipo B.E.T. con entrada de la carga por la parte superior del reactor (65) o por su parte inferior (135).

2.2. CATALIZADORES UTILIZADOS

En la realización de las reacciones de deshidratación de los diferentes alcoholes, se han utilizado seis catalizadores cuya síntesis, propiedades texturales y de acidez se encuentran ampliamente descritas en las partes III, IV y V de esta Memoria.

En la Tabla XII aparecen los valores de las superficies específicas, S_{esp} , volumen acumulado de poro, ΣV_p , $\bar{d}_{\text{máx}}$ de los mismos y acidez superficial determinada por el método de Benesi frente a Rojo Neutro ($\text{pK}_a = 6,8$).

TABLA XII

Resumen de las propiedades texturales y de acidez de los catalizadores utilizados

CATALIZADOR	S_{esp} (m^2/g)	ΣV_p (ml/g)	\bar{d} (Å)	Acidez (meq/g)
F	181	0,40	36,3	1,01
B	268	0,32	24,9	1,07
L	203	0,29	24,9	0,18
CF	240	0,40	29,6	1,03
CB	299	0,38	24,9	1,09
CBP	319	0,60	24,9	1,19

Las curvas de tamaño y distribución de poros, antes de ser sometidos a reacción, se muestran en las figuras 14 a 19. A la vista de éstas y de la Tabla XII se puede deducir que la adición de alúmina al ortofosfato de aluminio hace aumentar la superficie específica del sólido catalítico en cuestión. Este aumento en superficie es más apreciable en el caso de la gelificación en medio amoniacal (Fosfato F y Sistema CF) que en el caso de la gelificación en un medio mixto constituido por amoníaco y óxido de etileno (Fosfato B y Sistema CB). En cuanto a superficie específica se refiere, si bien no hay un incremento tan apreciable en este último caso, sí que lo hay en lo que se refiere al volumen acumulado de poro, mientras que éste no sufre variación en el caso de la gelificación en un medio exclusivamente amoniacal.

Si observamos las figuras 25 y 26 tanto los sistemas CF, CB y CBP, como los ortofosfatos F y B y la alúmina L, poseen una proporción de poros con \bar{d} superior a 100 A que, en ningún caso supera el 10% del total de su sistema poroso.

Por otra parte en el caso de B, L, CF y CB, la mayoría del sistema poroso se encuentra para valores de \bar{d} entre 20 y 40 A (Tabla XII A). Por el contrario, F posee más proporción entre 40 y 100 A. Finalmente el sistema CBP posee, prácticamente, igual proporción, de poros entre 20-40 A y entre 40-100 A.

Estos valores son muy adecuados para las reacciones que nos ocupan, si tenemos en cuenta que los productos de mayor volumen molecular, éter di-n-hexílico, poseen unas longitudes máximas, a escala de Pauling, de 18 A.

TABLA XII A
% de poros según el valor de \bar{d} expresado en A

CATALIZADOR	% de sistema poroso, según el valor de \bar{d} (A)			
	< 20	20-40	40-100	> 100
F	9,4	18,0	59,8	12,8
B	17,5	70,1	8,3	4,1
L	7,0	86,0	3,5	3,5
CF	12,5	53,8	26,2	7,5
CB	21,1	64,4	11,8	2,7
CBP	11,8	38,7	39,5	10,0

En lo que concierne al tamaño medio de poro, éste no sufre apenas variación, apreciándose un leve descenso cuando se trata de la gelificación en un medio exclusivamente a moniacal.

Una vez conocidas las posibles diferencias texturales que se inducen con la adición de alúmina al ortofosfato de aluminio vamos a ver las diferencias existentes entre los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina cuando estos se gelifican en diferentes medios (Sistemas CF, CB y CBP).

Se puede apreciar que el sistema gelificado en un medio mixto de óxido de propileno-amoníaco (Sistema CBP) posee una mayor superficie específica y un volumen y $\bar{d}_{\text{máx.}}$ de poro superior al de los otros sistemas (CF y CB). Por otra parte, aunque con similar volumen acumulado de poro, el sistema obtenido en un medio amoniacal posee menor superficie específica que el sistema CB, obtenido en un medio mixto de amoníaco-óxido de etileno, aunque el tamaño medio de poro

es algo superior en aquel caso.

Por lo que a la acidez superficial se refiere, la adición de alúmina al ortofosfato de aluminio no supone una gran variación, si bien se observa un ligero aumento frente a los distintos indicadores.

En cuanto a la acidez superficial de los ortofosfatos de aluminio-alúmina, el sistema CBP posee una mayor acidez que los otros dos sistemas, frente a todos los indicadores utilizados. Los sistemas CF y CB presentan una acidez total (determinada frente a rojo neutro) prácticamente idéntica y la misma fuerza relativa de sus centros ácidos, frente a indicadores de pK_a comprendido entre 6,8 y 2,8.

2.3. METODO OPERATORIO

Como ejemplo del método operatorio seguido, se describe una medida de la actividad del catalizador frente a un proceso de deshidratación de un alcohol.

El catalizador sólido, en forma de polvo convenientemente tamizado, se introduce, diluido en un determinado grado con bolas de vidrio de 6 mm de diámetro, en el tubo de reacción, C, y en la rama unida a la alargadera B -zona de precalefacción y vaporización del líquido- se disponen anillos de vidrio hasta una altura de unos 3 cm.

A continuación se ensamblan las diferentes partes del sistema introduciendo el alcohol en la bureta A, conectándose seguidamente el horno a la red hasta alcanzar la temperatura deseada, tanto en el lecho catalítico como en el reactor. Mientras se alcanza dicha temperatura y una vez que se hace vacío hasta que la presión interior del sistema es de unos 30 mm Hg inferior a la atmosférica, se hace pa-

sar una corriente de nitrógeno de 120 ml/min para secar el catalizador y mantener atmósfera inerte en el interior del aparato.

Se hace pasar seguidamente el alcohol al interior del tubo de reacción a la velocidad deseada, manteniendo la corriente de nitrógeno. Los productos líquidos de deshidratación condensan en D y se recogen en E.

Una vez adicionado todo el alcohol, se mantiene la corriente de nitrógeno un tiempo adicional de unos 15 minutos, con un flujo algo superior, para permitir la recuperación completa de todos los productos de reacción.

2.4. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

En la valoración cualitativa y cuantitativa de los productos líquidos de reacción se ha utilizado un cromatógrafo Hewlett-Packard, modelo 5720 B, provisto de detector de ionización de llama. Las temperaturas del detector y de

TABLA XIII

Columnas gas-cromatográficas

Columnas	Substrato	Soporte	Long(m)	Diam.
A	Polifenileter 5 %	Chromosorb G AW-DMS 80/100	3	1/4 "
B	Escualano 15 %	Chromosorb P 60/80	3	1/4 "
C	Celanesseester* 15 %	Chromosorb W 80/100	3	1/4 "

* Trimetilol propano tripelargonato

la cámara de inyección fueron de 200 y 250°C respectivamente.

Los distintos tipos de columnas utilizadas en nuestra Memoria se encuentran consignadas en la Tabla XIII.

a) Deshidratación de ciclohexanol

Los productos de deshidratación de ciclohexanol han sido analizados en C. G. recurriendo a los tres tipos de columnas consignados en la Tabla XIII. La columna C ha sido utilizada en la separación del ciclohexanol y ciclohexeno, producto primario de deshidratación, a una temperatura isoterma de 180°C y un flujo de gas portador (nitrógeno) de 35 ml/min. En estas condiciones, el orden de salida y el factor de corrección han sido los siguientes:

Ciclohexeno (1,0) , ciclohexanol (1,8)

En el análisis de los productos de isomerización del ciclohexeno, se han utilizado las columnas A y B a una temperatura isoterma de 90 y 80°C respectivamente, utilizándose en ambos casos nitrógeno como gas portador a un flujo de 35 ml/min.

En la columna A no se consigue el análisis completo de los productos de isomerización ya que el 3 y 4-metilciclopenteno aparecen como un único pico. Lo mismo sucede con el 1-metil-ciclopenteno y ciclohexano.

Por tal motivo es necesario el uso de la columna B que nos separa totalmente todos los picos, a excepción del benceno que aparece conjuntamente con el 1-metil-ciclopenteno.

En la Tabla XIV aparecen indicados los tiempos de

retención, expresados en minutos, para cada uno de los diferentes compuestos obtenidos en la deshidratación del ciclohexanol y en la isomerización del ciclohexeno.

TABLA XIV

Tiempos de retención de los diferentes compuestos obtenidos en la deshidratación de ciclohexanol

Compuestos	Tiempos de retención (min.)		
	Columna A	Columna B	Columna C
3-Metil-ciclopenteno	1,9	12,0	
4-Metil-ciclopenteno	1,9	14,2	
1-Metil-ciclopenteno	2,3	16,2	
Ciclohexano	2,3	18,9	
Ciclohexeno	2,8	20,5	3,0
Benceno	3,5	16,2	
Ciclohexanol			6,4

b) Deshidratación de 1-hexanol

Las mezclas de productos de deshidratación de 1-hexanol han sido analizadas utilizando la columna C a una temperatura isoterma de 180°C y un flujo de gas portador (Nitrógeno) de 35 ml/min. En estas condiciones, el orden de salida y el factor de corrección de los productos de deshidratación han sido los siguientes:

Hexenos (1,0) , 1-Hexanol (1,9) , di-n-hexiléter (2,0)

TABLA XV

Tiempos de retención de los diferentes productos
obtenidos en la deshidratación de 1-Hexanol

PRODUCTO	Tiempos de retención (min.)	
	COLUMNA B	COLUMNA C
Hexenos		2,5
1-Hexanol		5,5
di-n-Hexiléter		16,2
3-Metil-1-penteno	9,1	
4-Metil-1-penteno	9,1	
Z-4-Metil-2-penteno	9,8	
E-4-Metil-2-penteno	9,8	
2-Metil-pentano	10,5	
1-Hexeno	11,8	
2-Metil-1-penteno	11,8	
E-3-Hexeno	13,5	
E-2-Hexeno	13,5	
Z-2-Hexeno	14,4	
Z-3-Hexeno	15,6	
Metil-ciclopentano	17,6	

En la separación de los distintos hexenos isómeros se ha utilizado la columna B, en las mismas condiciones que en el caso de la deshidratación del ciclohexanol, aunque la separación no es tan nítida como en aquel caso.

En la Tabla XV aparecen los tiempos de retención, expresados en minutos, para los productos de deshidratación del 1-hexanol.

Como puede apreciarse, en nuestras condiciones de operación, tanto el E-3-hexeno como el E-2-hexeno aparecen como un único pico (idéntico tiempo de retención). Una disminución en la temperatura de la columna conduce a la aparición de un hombro que corresponde al E-3-hexeno. Con tal disminución en la temperatura de la columna, aún a pesar de la no separación de ambos isómeros, se eleva en gran manera el tiempo de retención de los últimos picos a la vez que se produce el ensanchamiento de los mismos.

Debido a que tal separación no conduce a resultados satisfactorios, en este trabajo se hace referencia a la cantidad global de los isómeros E-3-hexeno y E-2-hexeno.

A tiempos de retención prácticamente idénticos aparecen el 1-hexeno y el 2-metil-1-penteno. La separación de estos compuestos es factible en una columna de 6m de Dinonilftalato siguiendo el procedimiento dado por Damon J. P. y Col. (85).

Asimismo, se ha utilizado la técnica de Espectrometría de Masas acoplada a la Cromatografía de Gases con el fin de confirmar dichos productos de reacción. Los espectros de masas se han efectuado en un aparato Variant Mat 7111*.

* Deseo agradecer al Dr. D. A. García Martínez la realización de los espectros de masa necesarios para tal caracterización.

VI.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES EN LA REACCION DE DESHIDRACION DE CICLOHEXANOL

Las diferentes experiencias realizadas, han tenido por objeto el estudio de la influencia de la acidez y textura de los distintos catalizadores en la reacción de deshidratación y subsiguientes reacciones secundarias, a distintas temperaturas de reacción y valores de Tiempo espacial, W/F, expresado en gramos de catalizador/moles de entrada de ciclohexanol en el sistema, por hora.

El estudio se ha iniciado eligiendo un W/F de 90 y se ha variado la temperatura de reacción entre 200 y 500°C a intervalos de 50°C.

En las Figuras 31 a 36 se representan las distribuciones de productos (tanto por ciento en peso de productos líquidos colectados) con los diferentes catalizadores frente a la temperatura de reacción.

Con el fin de observar la contribución térmica al proceso, se han llevado a cabo reacciones en blanco, sin catalizador, tanto de deshidratación de ciclohexanol como de isomerización de ciclohexeno pudiéndose comprobar que prácticamente no existe conversión de ningún tipo a temperaturas inferiores a 500°C. A la temperatura de 500°C el proceso de

deshidratación alcanza un 4% mientras que el de isomerización no supera el 2%.

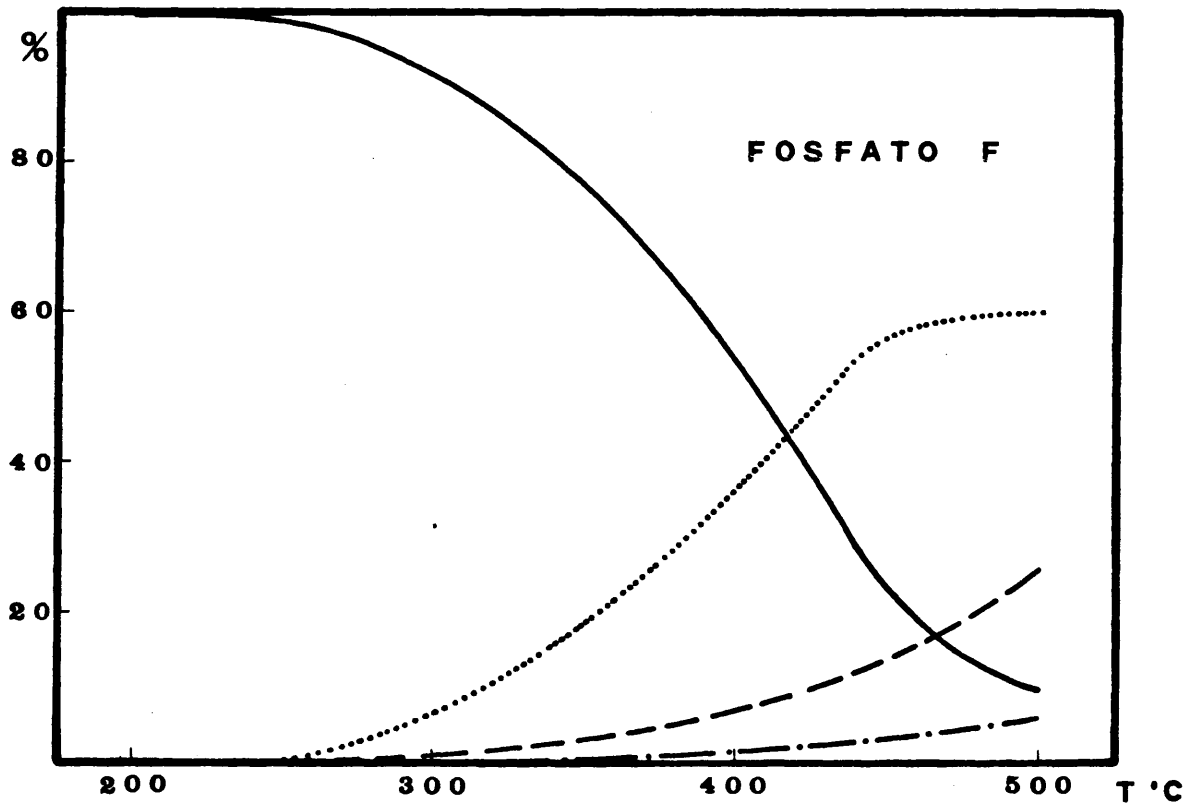
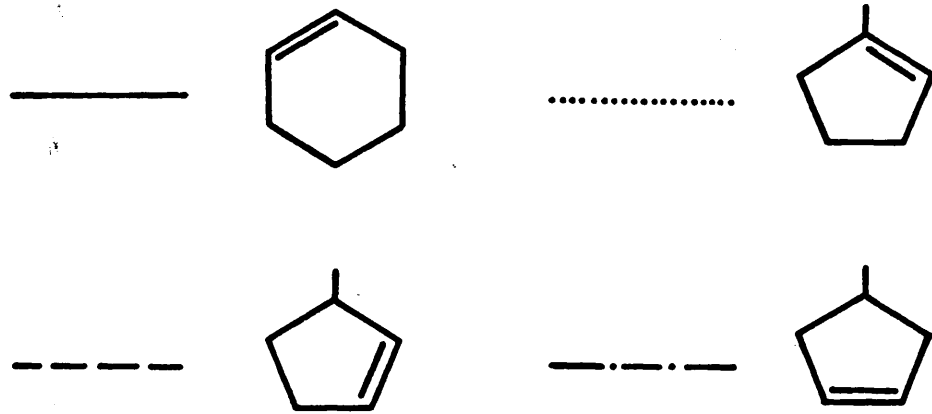


Figura 31

Distribución de productos con la temperatura
(Catalizador F)

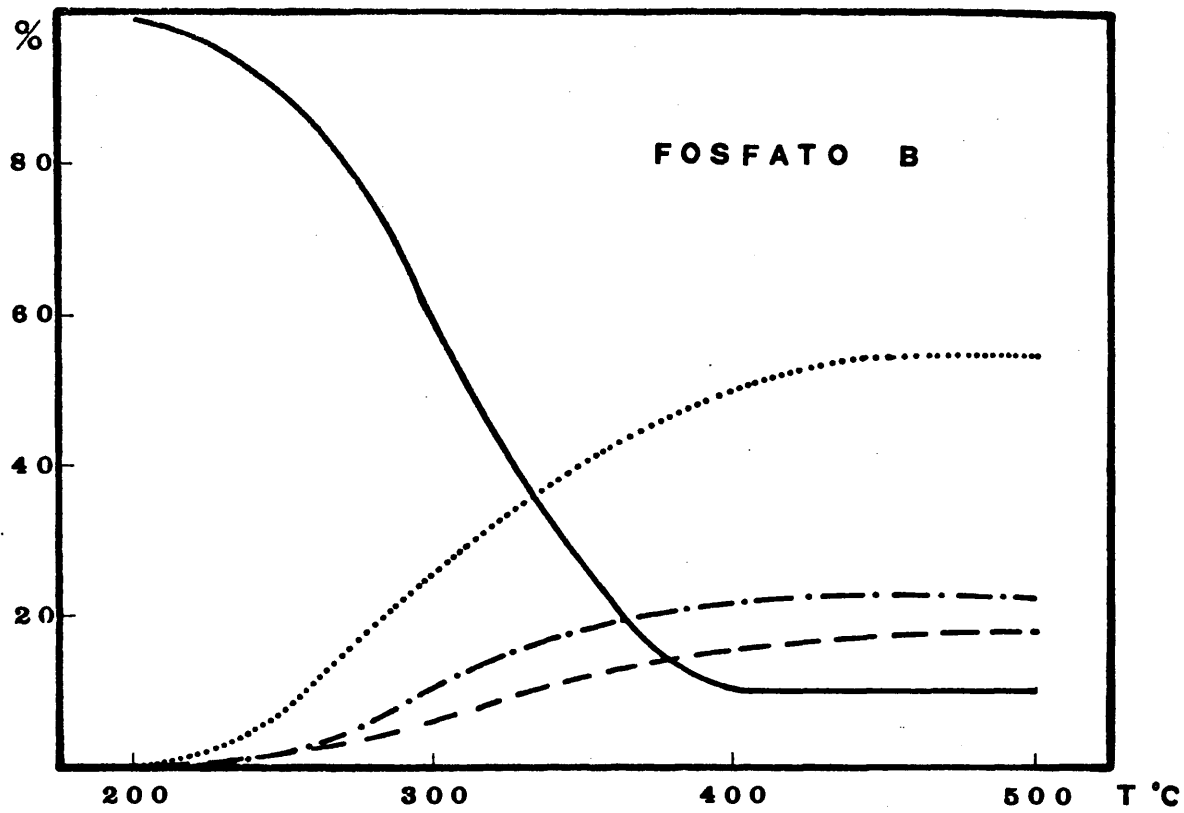


Figura 32

Distribución de productos con la temperatura
(Catalizador B)

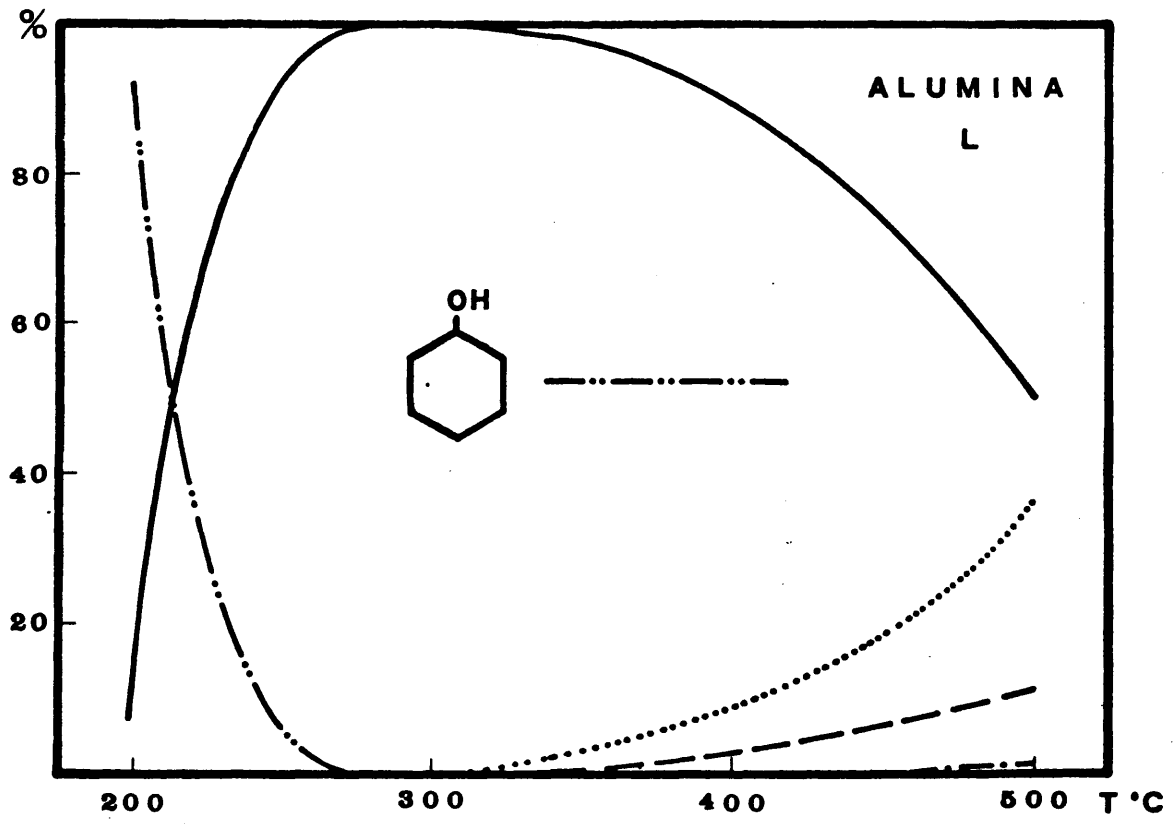


Figura 33

Distribución de productos con la temperatura
(Catalizador L)

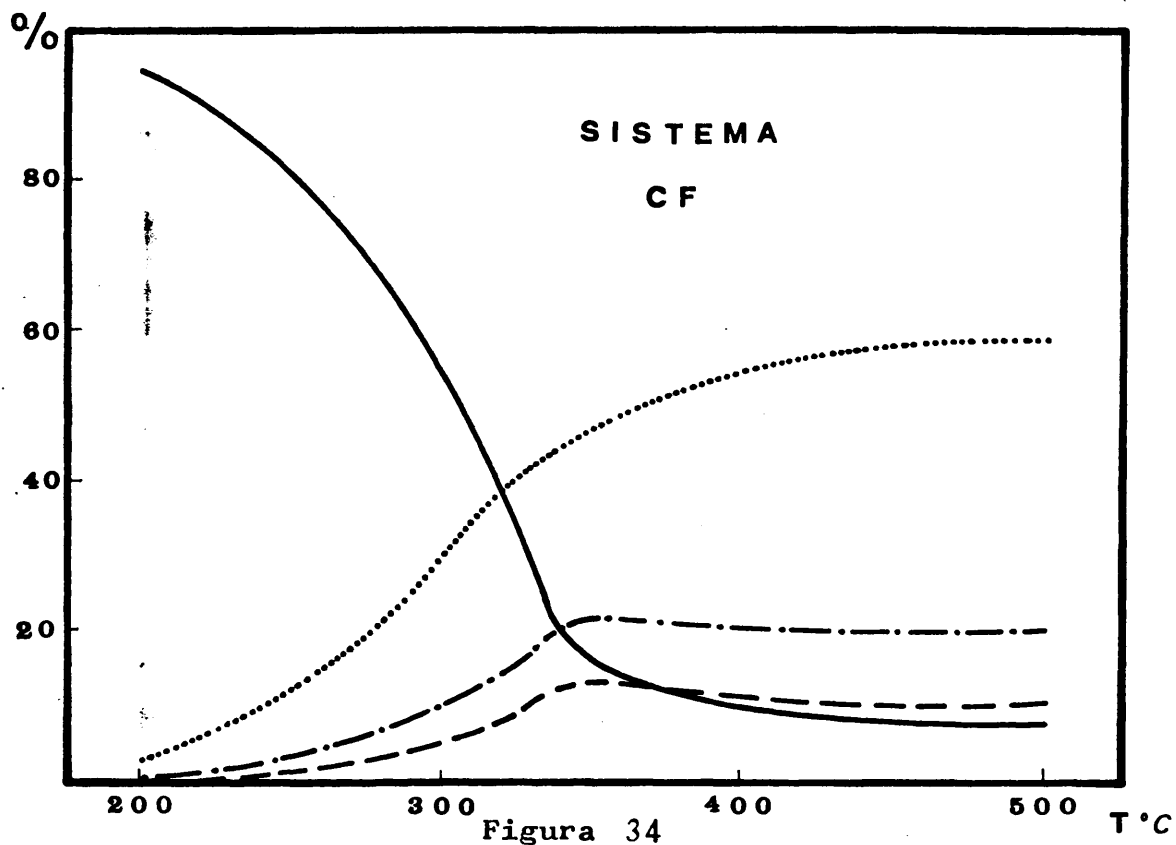


Figura 34
Distribución de productos con la temperatura
(Catalizador CF)

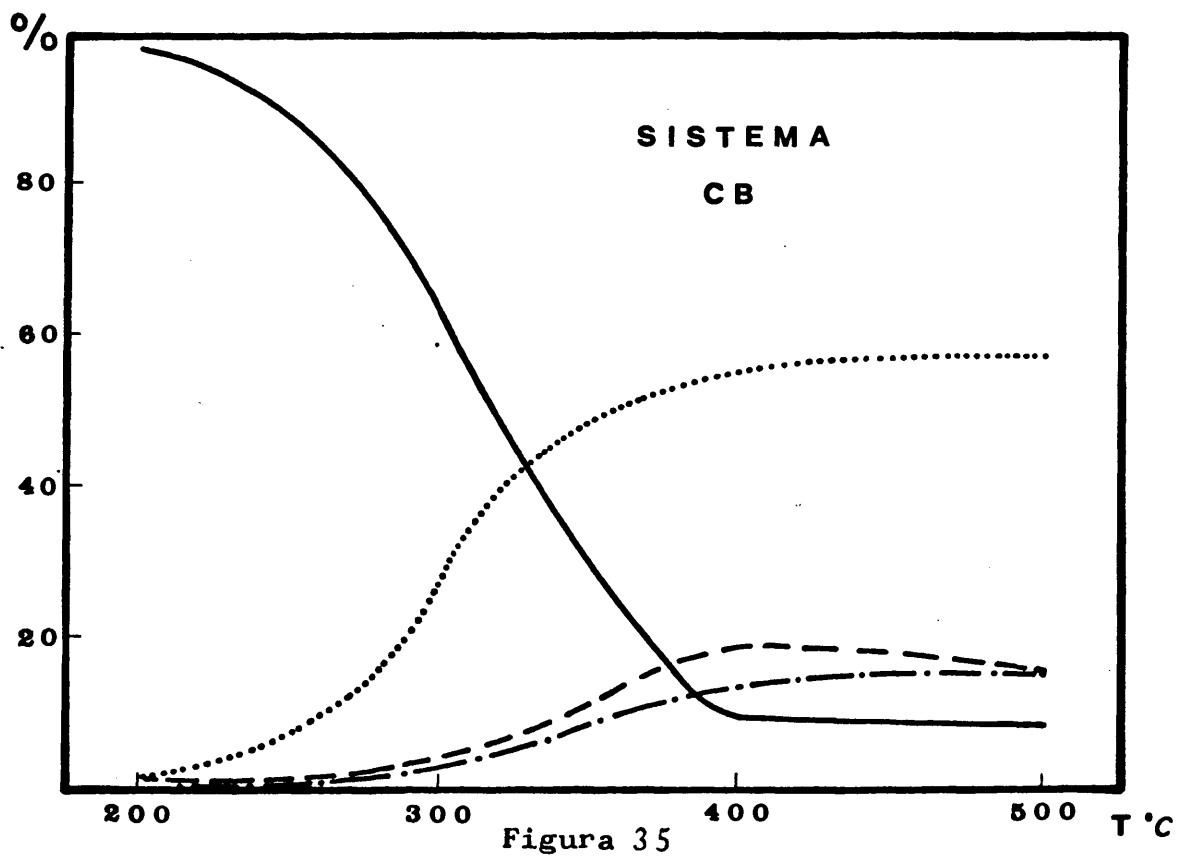


Figura 35
Distribución de productos con la temperatura
(Catalizador CB)

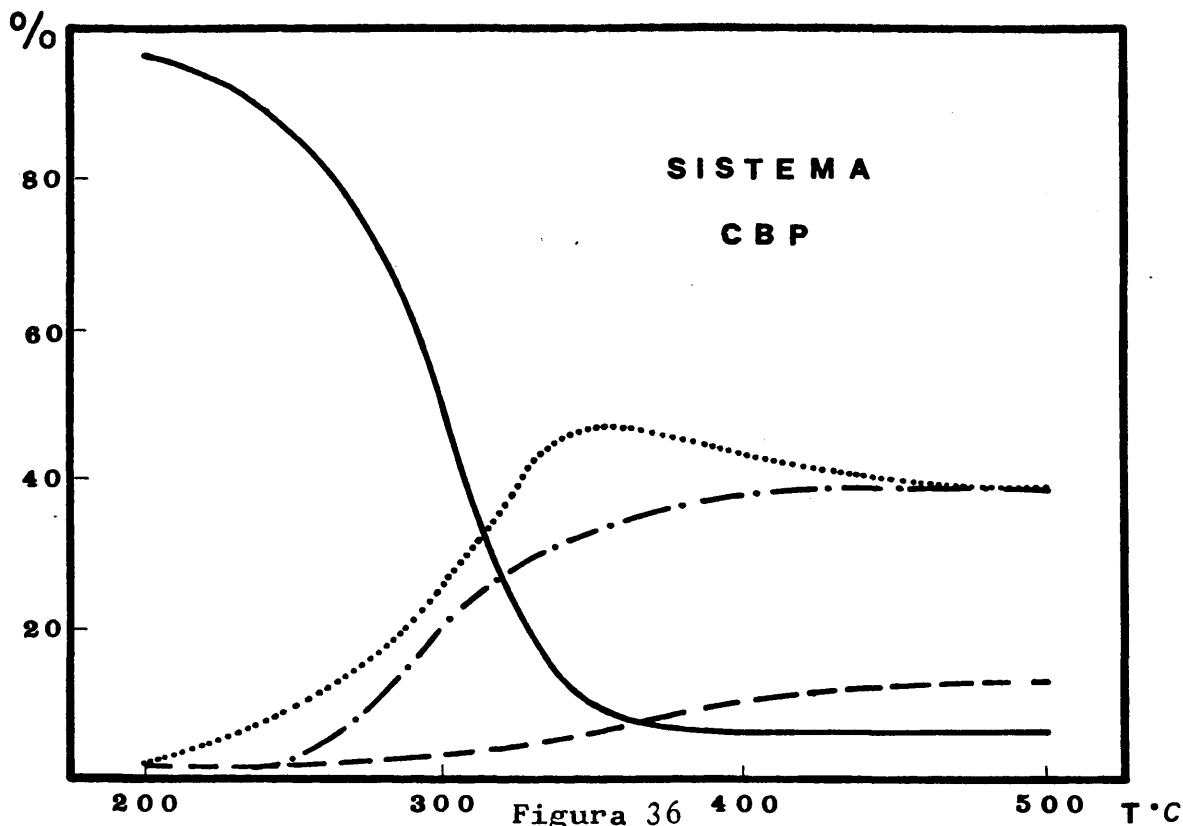


Figura 36
Distribución de productos con la temperatura
(Catalizador CBP)

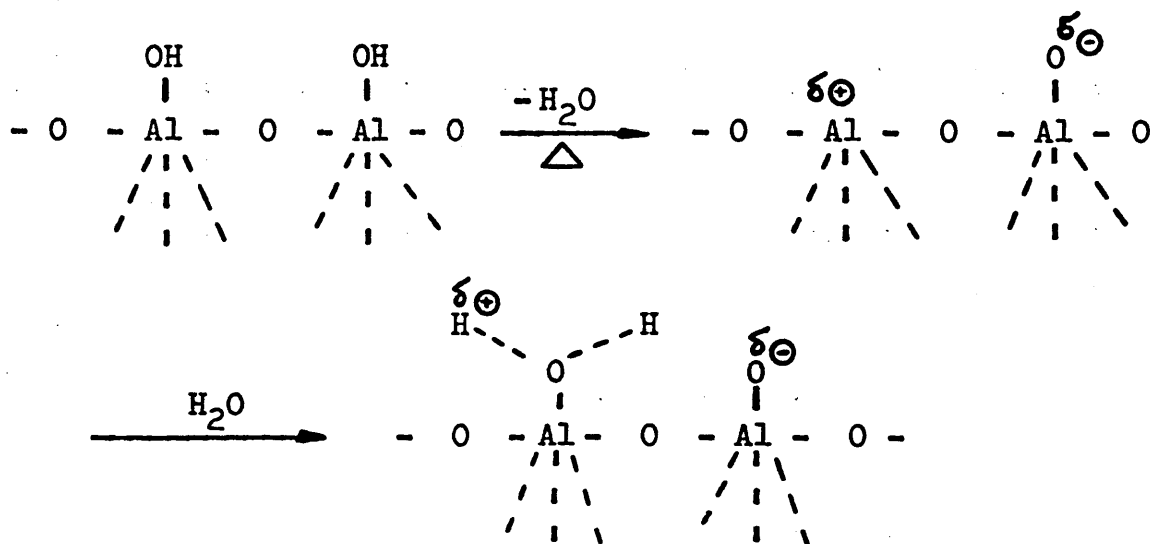
Puede observarse que, en todos los casos a excepción del de la alúmina, L, un incremento en la temperatura de reacción conduce a un aumento en la isomerización del ciclohexeno (producto de deshidratación) a los metil-ciclopentenos isómeros, principalmente a 1-metil-ciclopenteno. Por otra parte, a partir de una temperatura determinada (400°C), un aumento de ésta no implica un aumento en la isomerización del ciclohexeno, si bien se observa una variación en la composición de los metil-ciclopentenos.

De acuerdo con los datos existentes en la bibliografía (136) la relación entre ciclohexeno y los diferentes metil-ciclopentenos en su conjunto, varía muy poco con la temperatura. En efecto a 250°C, existe un 10% de ciclohexeno y un 90% de metil-ciclopentenos, mientras que a 500°C, estos tantos por ciento son 7,5 y 92,5 respectivamente. En las figuras 32, 34, 35 y 36 se vé claramente como la proporción de ciclohexeno sin isomerizar, en el intervalo 400-500°C, oscila entre el 5 y el 10%, aproximadamente.

La proporción de 1-metil-ciclopenteno, en el caso de utilizar los sistemas CF y CB, aumenta con la temperatura de forma continúa, en el intervalo de nuestra operación. Por el contrario, cuando se utiliza el sistema CBP se pasa por un máximo situado a 300°C (Figura 36) a partir de la cual, decrece en favor del 4-metil-ciclopenteno.

En el caso del ortofosfato de aluminio F (Figura 31) es necesaria una temperatura de reacción mayor que en los otros casos, para conseguir conversiones semejantes a las que se obtienen con los restantes catalizadores. No sucede lo mismo con el ortofosfato de aluminio B (Figura 32), en el que el comportamiento frente a la deshidratación es, prácticamente, semejante al de los diferentes sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, situación que está en concordancia con la acidez superficial de uno y otros.

Hay que hacer constar que, en el presente estudio, se ha preferido dar un valor global de la acidez y distribución relativa del número de centros ácidos, incluyendo centros de Brönsted y de Lewis, ya que siempre que existen trazas de agua en el medio de reacción (como es el proceso de deshidratación que nos ocupa) la interconversión entre centros de Brönsted y de Lewis resulta prácticamente inevitable, conforme indica la siguiente secuencia aplicada a la alúmina:



por lo que hemos preferido la valoración de Benesi siguiendo el criterio de Damon y Col. (85).

Una vez aclarado este punto, en la Figura 37 se muestra la variación de la acidez superficial, a_s (meq/g.), de los distintos catalizadores, a excepción de la alúmina, frente al pK del indicador utilizado en la valoración.

En ella se puede observar que los valores de acidez correspondientes al ortofosfato de aluminio F están, en todo momento, por debajo de los valores de acidez de los restantes catalizadores; por el contrario, el ortofosfato de aluminio B muestra unos valores de acidez, frente a los diferentes indicadores utilizados, comparables a los que presenta el sistema CB que, además, están por encima de los correspondientes al sistema CF, pero bastante por debajo de los exhibidos por el sistema CBP.

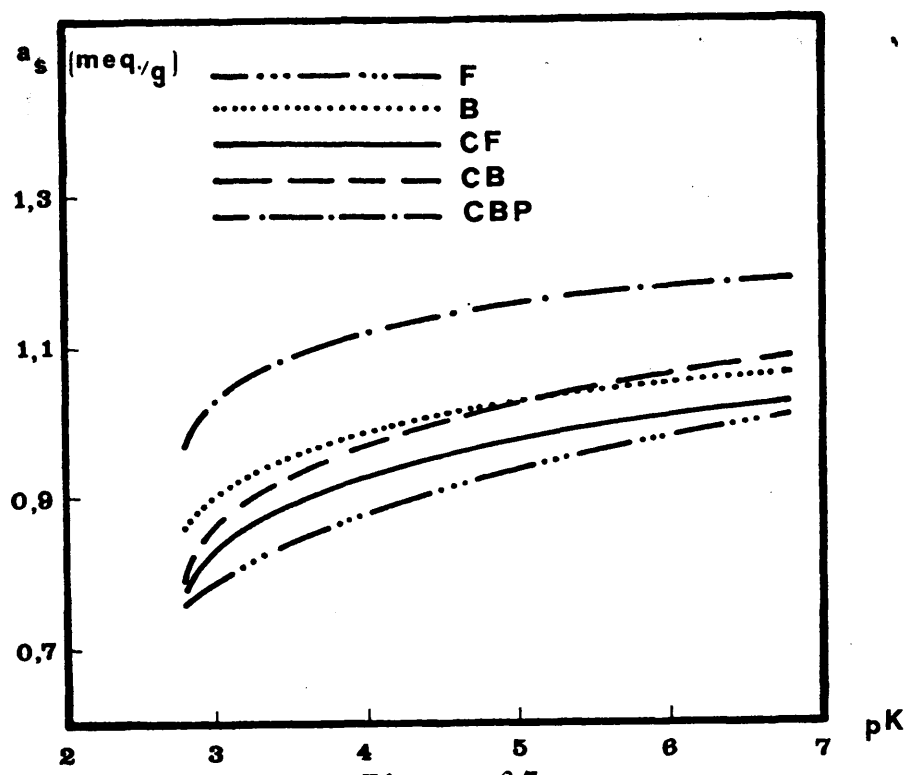


Figura 37
 Variación de la acidez superficial con el pK del indicador utilizado

Si en todos los casos anteriores, se producía la total deshidratación del ciclohexanol a ciclohexeno, bajo todas las temperaturas de trabajo utilizadas, no sucede lo mismo en el caso de la alúmina, en que es necesario alcanzar una temperatura de 300°C para que se produzca esta deshidratación total (Figura 33). Por otra parte, es necesario elevar bastante la temperatura de reacción (450-500°C) para que la alúmina produzca isomerización de esqueleto que, en relación a los otros casos, se da en una extensión bastante menor.

Este hecho no es del todo sorprendente ya que hemos comprobado que el gel de alúmina no presenta un marcado carácter ácido ni en acidez total ni en la fortaleza de sus centros, ya que únicamente es valorable su acidez frente al Rojo neutro (pK = 6,8); dicho carácter ácido es imprescindible

ble para producir isomerización de esqueleto.

Así, pues, debido a su baja acidez superficial, la alúmina es un catalizador de deshidratación y, en ciertos casos, puede producir migraciones de dobles enlaces, si bien es cierto que lo produce en poca extensión ya que éste proceso requiere centros ácidos más fuertes que los necesarios para producir deshidrataciones, debido a la mayor basicidad de los alcoholes con relación a las olefinas.

Estas isomerizaciones secundarias que se dan en gran extensión en el caso de los ortofosfatos de aluminio y sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina y en mucha menor extensión en el caso de la alúmina, pueden ser suprimidas total o parcialmente operando a temperaturas de reacción más bajas (200-250°C en el caso de los ortofosfatos de aluminio y sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina y de 300-350°C en el caso de la alúmina) y/o empleando tiempos de contacto mas cortos, hecho que ha podido ser comprobado transformando ciclohexeno en metil-ciclopentenos isómeros, en las mismas condiciones de trabajo, observándose resultados totalmente análogos. Asimismo, aunque esto supone cambiar realmente el catalizador, las isomerizaciones pueden evitarse basificando al sistema catalítico.

Una vez que se ha observado el comportamiento, frente a la temperatura, de los diferentes catalizadores en la reacción de deshidratación que nos ocupa, se ha variado el tiempo espacial (W/F), manteniendo constante el caudal de entrada de alcohol en el reactor (23 ml/hr.), F, y modificando la cantidad de catalizador, W.

En las Figuras 38 a 43 aparecen representadas las distribuciones de productos frente a los tiempos espaciales, W/F, para los diferentes catalizadores a las temperaturas que se indican.

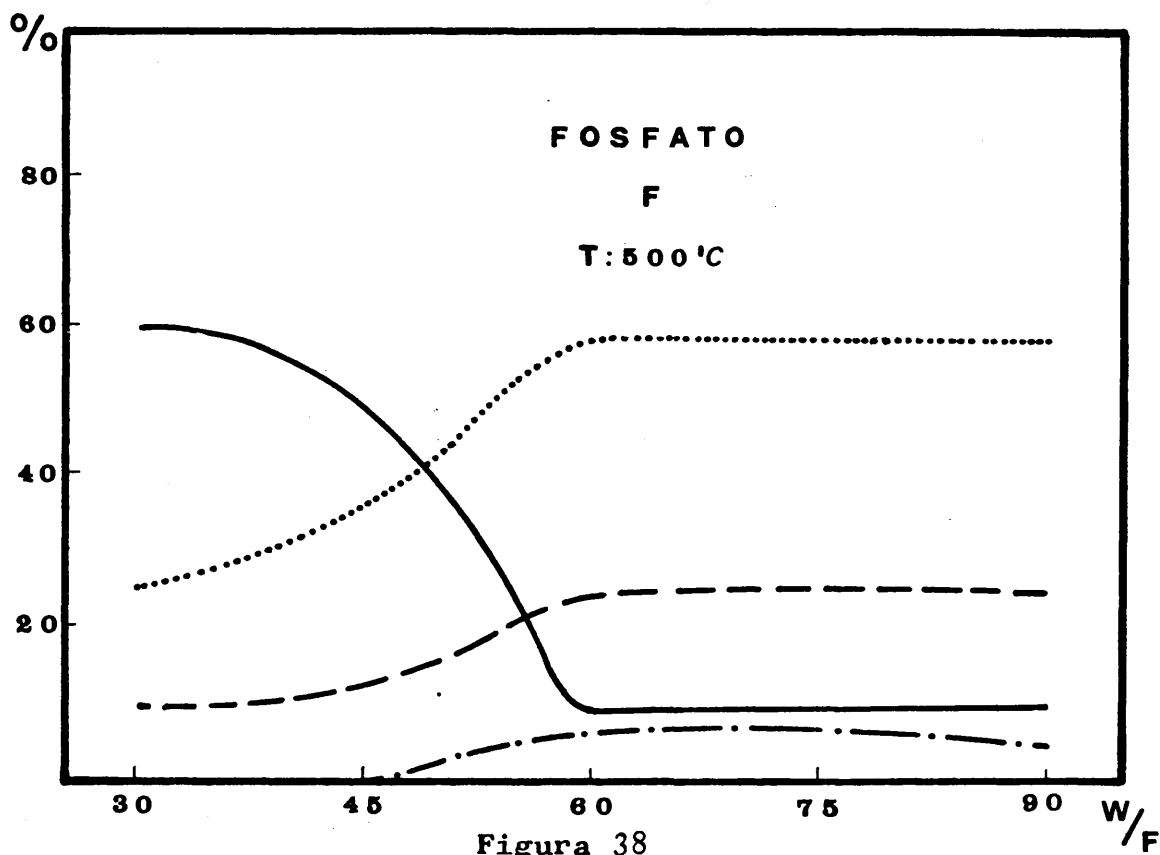
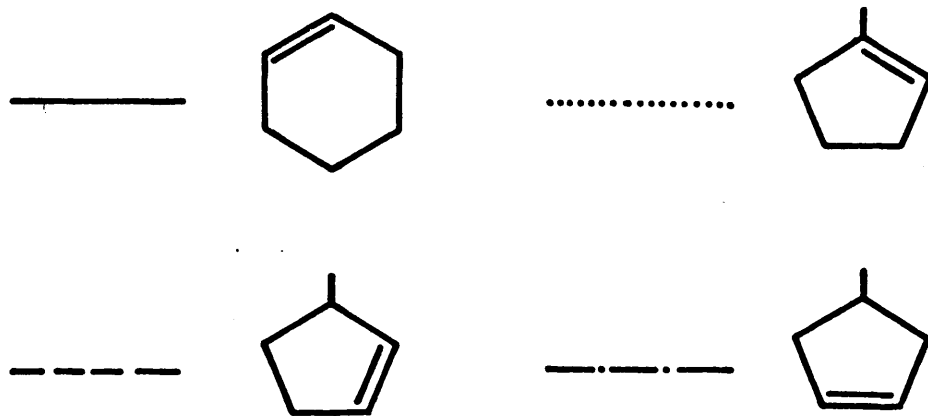


Figura 38
Distribución de productos con el W/F
(Catalizador F)

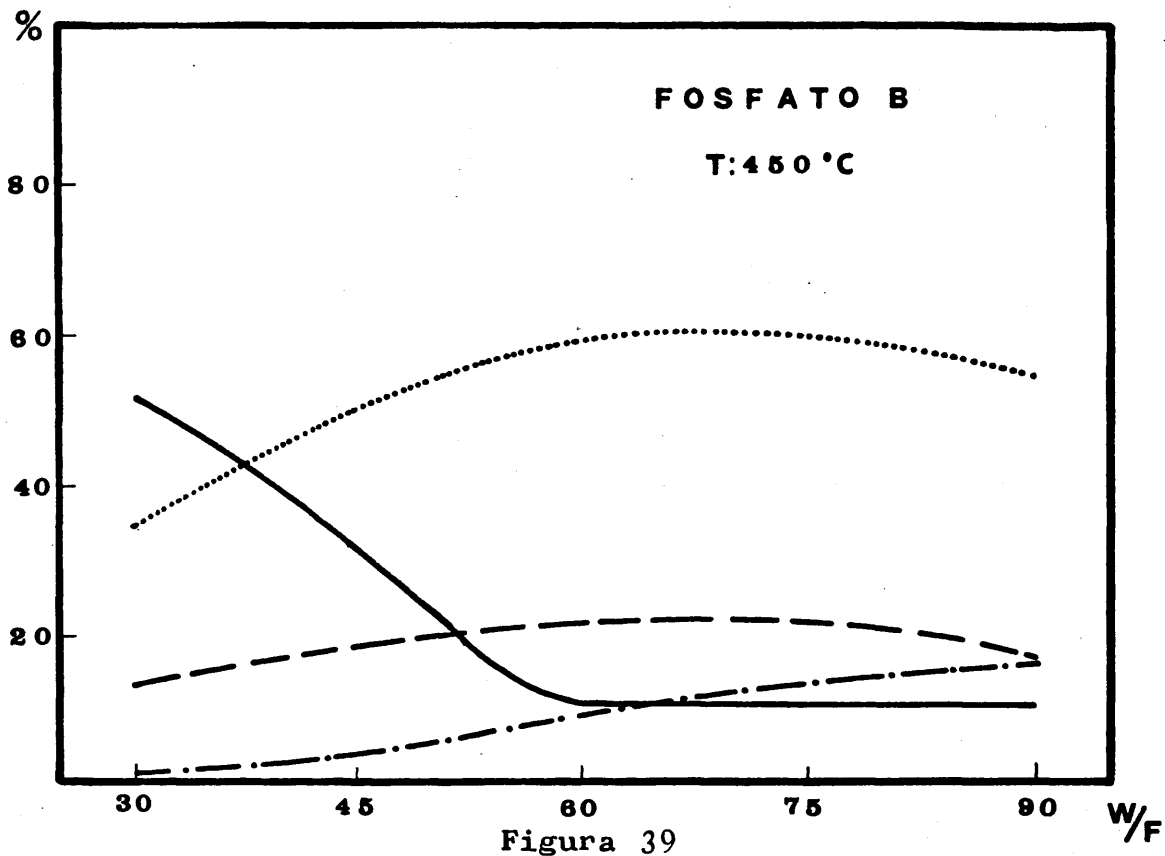


Figura 39
Distribución de productos con el W/F
(Catalizador B)

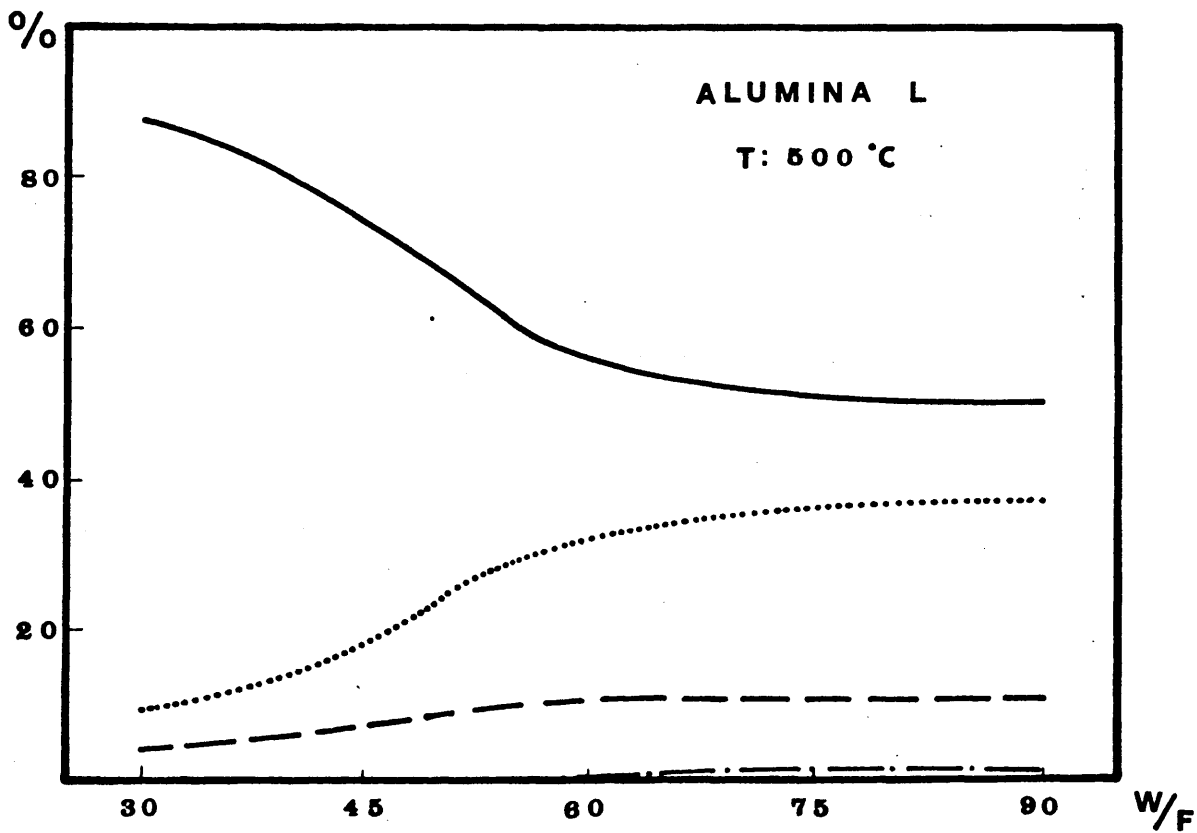
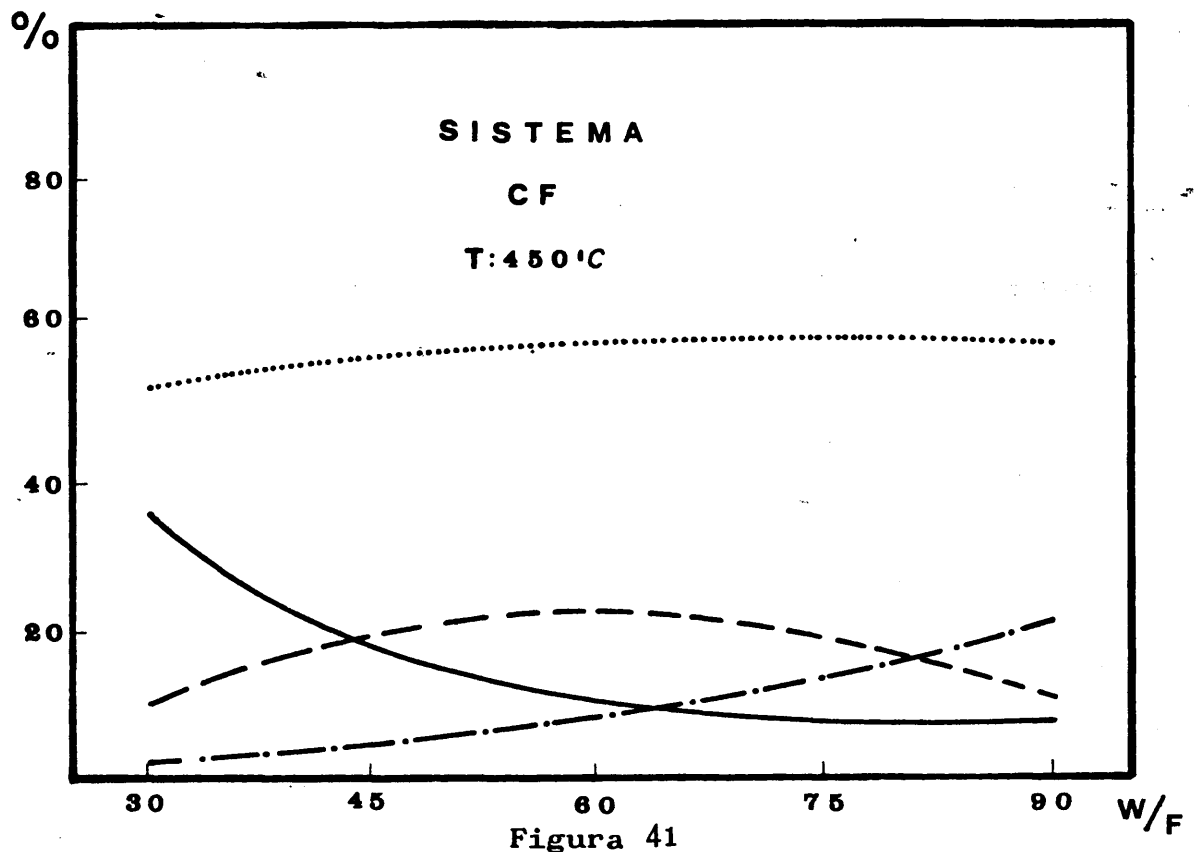
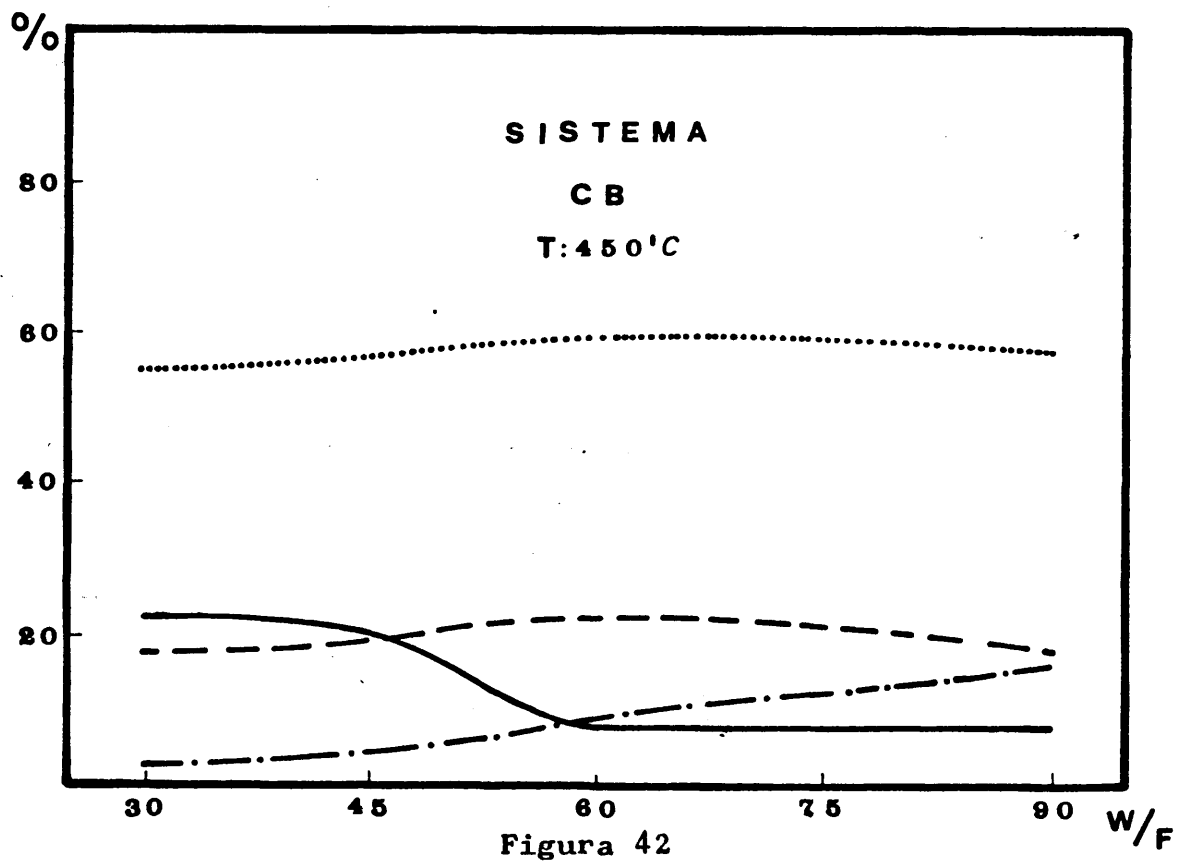


Figura 40
Distribución de productos con el W/F
(Catalizador L)



Distribución de productos con el W/F
(Catalizador CF)



Distribución de productos con el W/F
(Catalizador CB)

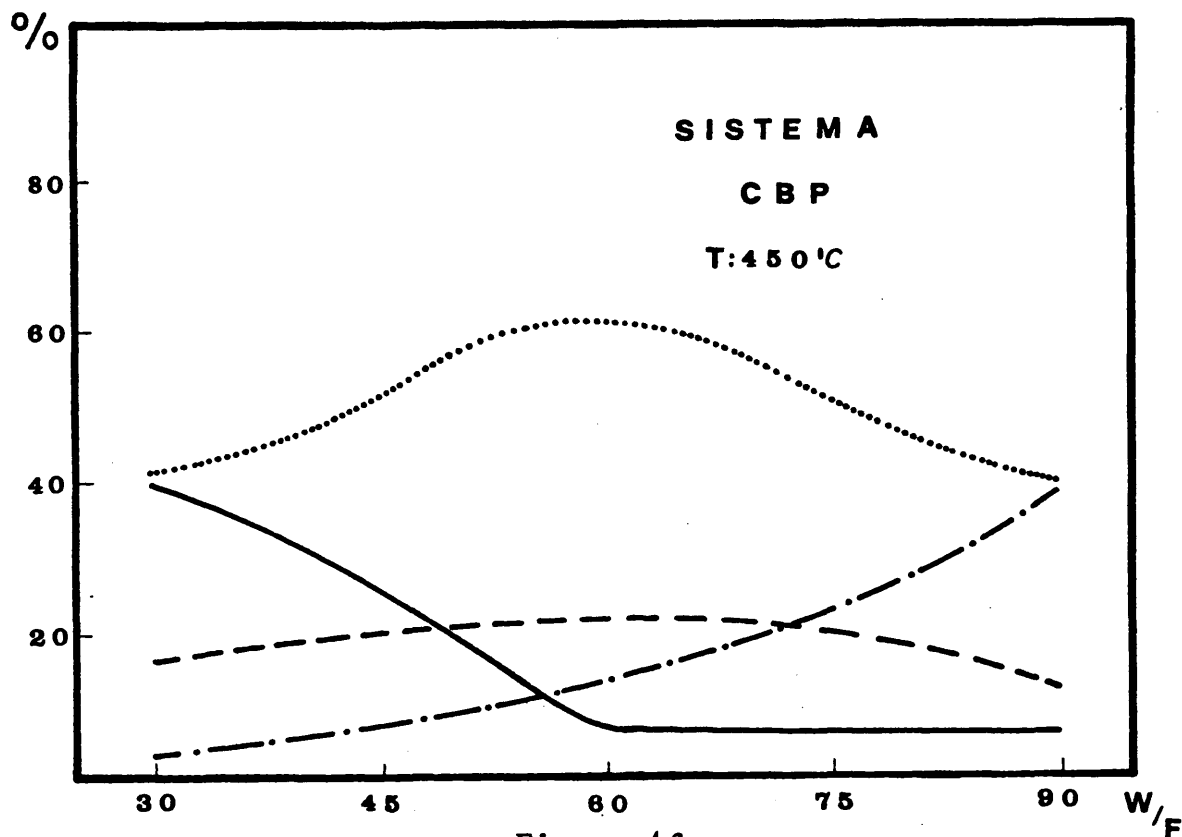


Figura 43

Distribución de productos con el W/F
(Catalizador CBP)

En todos los casos, excepto en el de la alúmina, a partir de un W/F determinado ($W/F = 60$), un aumento en la cantidad de catalizador no implica un incremento en la isomerización del ciclohexeno, si bien se observa una variación en la composición de los metil-ciclopentenos isómeros, que es mas o menos apreciable según el tipo de catalizador y, dentro de un mismo tipo, según los valores de acidez superficial.

Esta variación en la composición de los distintos metil-ciclopentenos isómeros se traduce en una leve disminución de los isómeros 1-metil y 3-metil en favor del 4-metil-ciclopenteno con todos los catalizadores utilizados a excepción del sistema CBP, en que esta variación es bastante más

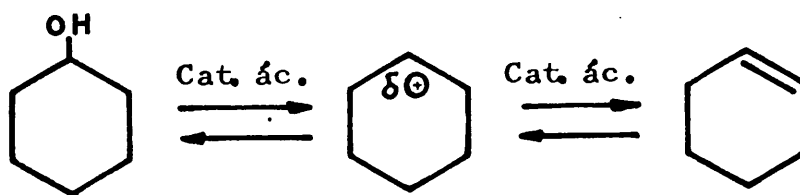
apreciable debido, en su mayor parte, a la mas alta acidez su
perficial mostrada por éste catalizador en relación a los o-
tros.

En el caso de la alúmina (Figura 40) un incremento, por pequeño que sea, en la cantidad de catalizador lleva apa
rejado un aumento de la isomerización de esqueleto, obtenién-
dose en las condiciones de nuestras experiencias, una propor-
ción predominante de 1-metil-ciclopenteno.

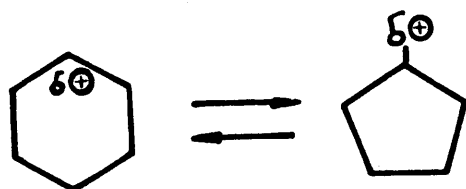
En definitiva, un incremento en la cantidad de ca-
talizador no conduce a mayores conversiones, a partir de un
cierto límite, sino a una serie de isomerizaciones secunda-
rias que conducen a los metil-ciclopentenos.

Para comprobar este hecho, se ha transformado ciclo-
hexeno en metil-ciclopentenos, en las mismas condiciones, ob
servándose resultados totalmente análogos.

Se ha de tener en cuenta que tanto el ciclohexeno,
como el alcohol conducen al mismo carbocación: ciclohexilo

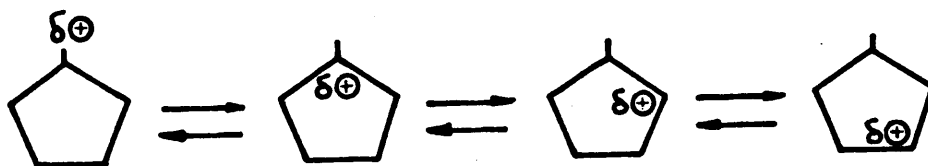


A la vista de los resultados experimentales parece deducirse que a altas temperaturas (y tiempos de contacto elevados) va alcanzandose el equilibrio termodinámico de con
tracción del ciclo:



El proceso puede ser suprimido o minimizado, como es natural, operando a baja temperatura y/o pequeños tiempos de contacto, como hemos mencionado ya anteriormente.

El carbocatión pentagonal originado sufre seguidamente procesos de isomerización:



originándose, en primer lugar, 1 y 3-metil-ciclopentenos. El 4-metil-ciclopenteno es el resultante de un control termodinámico del proceso, y a él se tiende a altas temperaturas y tiempos de contacto elevados. Este hecho está de acuerdo con los datos obtenidos en la bibliografía (61) utilizando sílice impregnada con ácido fosfórico, y otros catalizadores ácidos (137, 138) en el proceso.

Si se eleva la temperatura por encima de 500°C y se aumenta asimismo la velocidad espacial, a pesar de que co

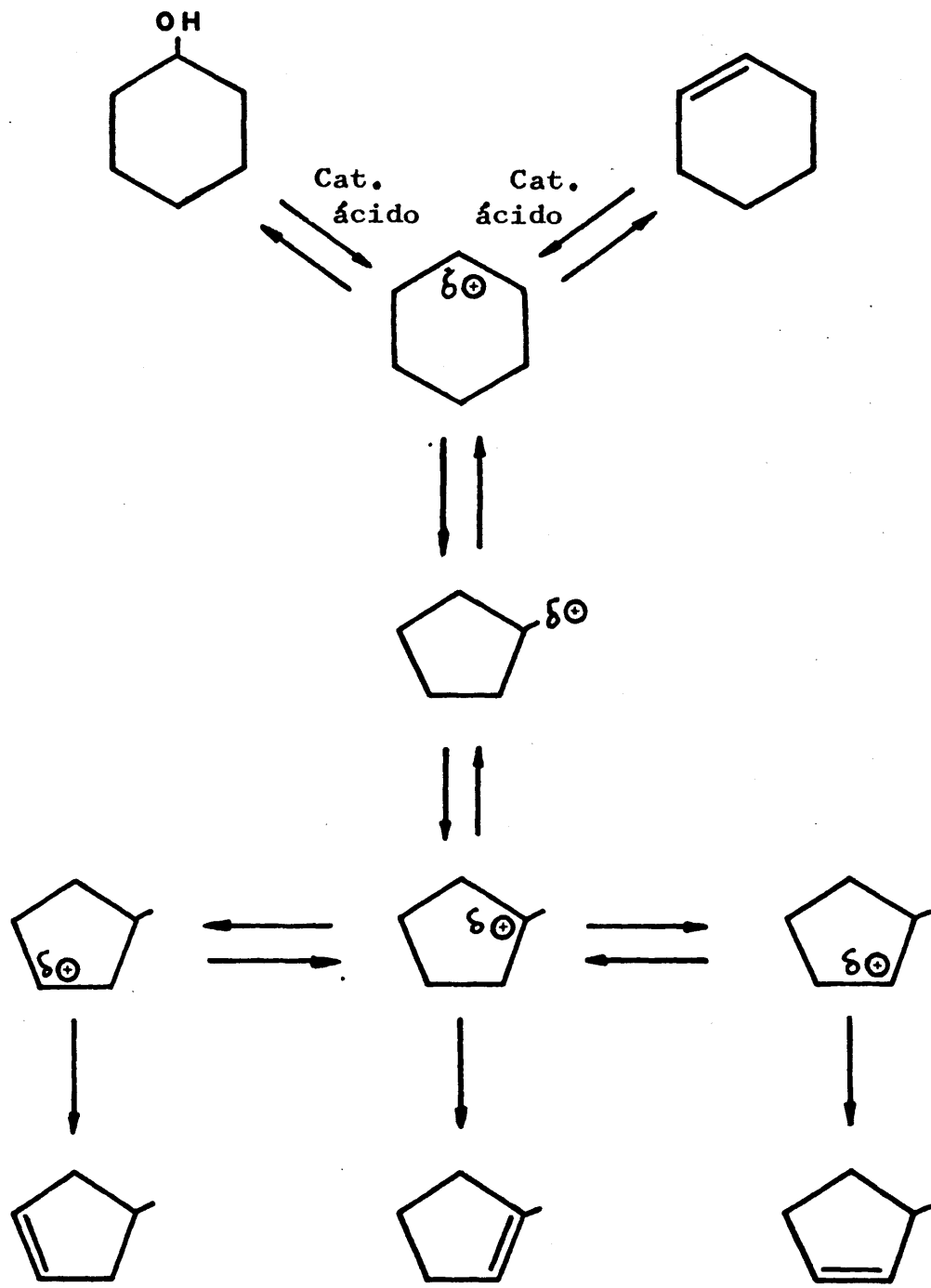
mienza a producirse craqueo de los hidrocarburos en proporción considerable (10-15% sobre productos líquidos colectados), sigue aumentando la proporción de 4-metil-ciclopenteno, Así, por ejemplo, con el sistema CB, a 550°C y un W/F de 120, se llega a un 20%, aproximadamente, de aquel hidrocarburo.

Todos los resultados obtenidos en la reacción de deshidratación del ciclohexanol concuerdan con el mecanismo propuesto tanto de deshidratación como de posterior isomerización del producto de deshidratación, ciclohexeno, a los diferentes metil-ciclopentenos isómeros, que transcurre a través de carbocationes más o menos desarrollados conforme han puesto de manifiesto Pines y Co. (48) por una parte y Musaev y Col. (129, 130, 131) por otra, utilizando diferentes tipos de catalizadores, especialmente alúminas.

El esquema de reacción, aparece desarrollado en la página siguiente.

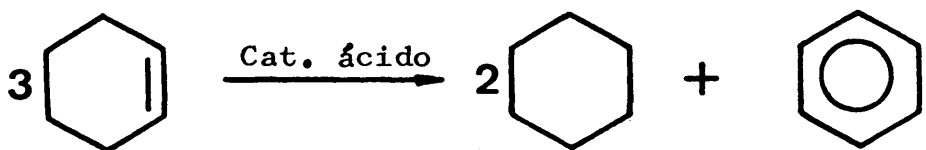
El que el mecanismo de deshidratación sea consecutivo, se ha podido poner de manifiesto realizando ensayos de isomerización tanto de ciclohexeno como de 1-metil-ciclopenteno en las mismas condiciones de operación que las empleadas en la deshidratación del ciclohexanol, ensayos que han conducido a resultados en todo análogos a los que se obtienen por deshidratación del alcohol.

Nuestras investigaciones indican que, en las condiciones de nuestras experiencias, el primer paso es la conversión del ciclohexanol a ciclohexeno. A continuación, ésta olefina se isomeriza a 1-metil-ciclopenteno que, posteriormente va transformándose en 3 y 4-metil-ciclopentenos, siendo más rápido el paso al 3-metil-ciclopenteno. El producto de control termodinámico pareciera ser el 4-metil-ciclopenteno.



Aún cuando en las distribuciones de productos no se encuentran consignados, debido a su excasa entidad, se ha observado, a temperaturas superiores a los 400°C, una ligera desproporción del ciclohexeno a ciclohexano y benceno. Este proceso secundario en ningún momento llega a ser competitivo ya que no supera, en ningún caso, el 4%. En el caso de la alúmina este fenómeno no llega a observarse ni a temperaturas de 500°C, en la que aparecía una cierta isomerización del ciclohexeno a los metil-ciclopentenos.

Dicho proceso de desproporción se puede esquematizar:



proceso que aparece descrito en la bibliografía utilizando otros tipos de catalizadores, especialmente metales soportados (139, 140).

VI. 4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA DESHIDRATACION DE 1-HEXANOL.

Como en el caso del ciclohexanol, hemos iniciado el estudio de la deshidratación de 1-hexanol a fin de comprobar la influencia de la textura y acidez superficial de los distintos catalizadores, a distintas temperaturas de reacción y valores de tiempo espacial, W/F, en la formación tanto del éter, como de los posibles hexenos isómeros.

Al igual que en el caso del ciclohexanol, hemos comenzado el estudio eligiendo un W/F de 90, variando la temperatura de reacción entre 200 y 500°C, a intervalos de 50°C.

Con el propósito de conocer la contribución térmica al proceso, se han llevado a cabo reacciones en blanco, sin catalizador, y se ha podido comprobar que no existe conversión de ningún tipo a temperaturas de reacción inferiores a 450°C, siendo de un 2% a esta temperatura y de un 3% a la temperatura máxima de reacción utilizada por nosotros, esto es, a 500°C.

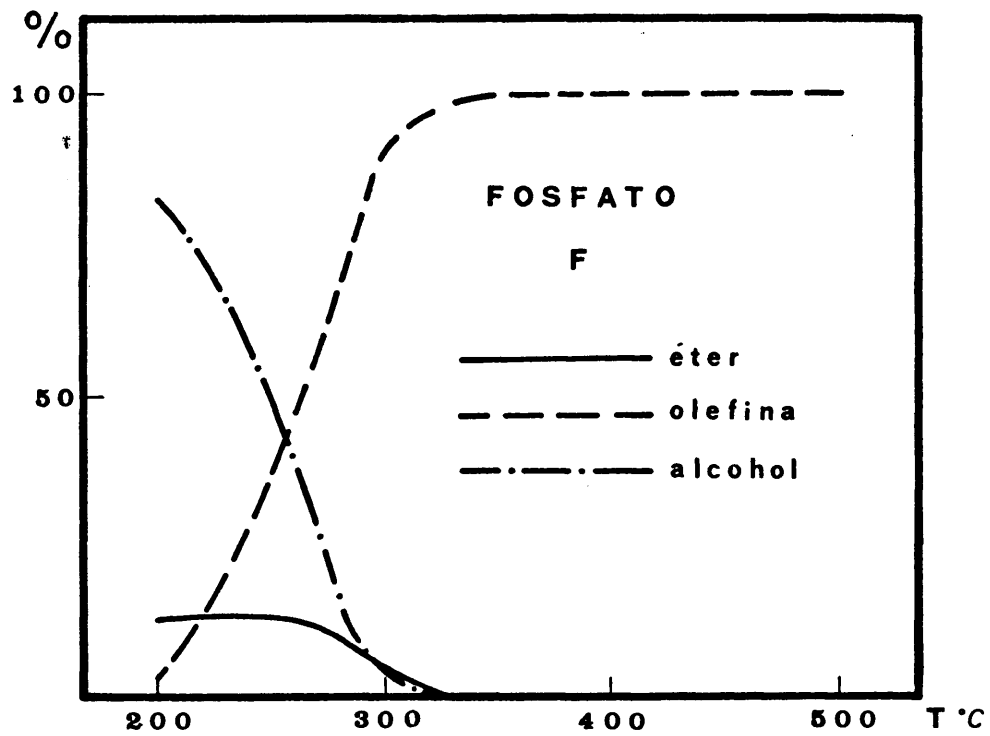


Figura 44

Distribución de productos con la temperatura
1-hexanol (Catalizador F)

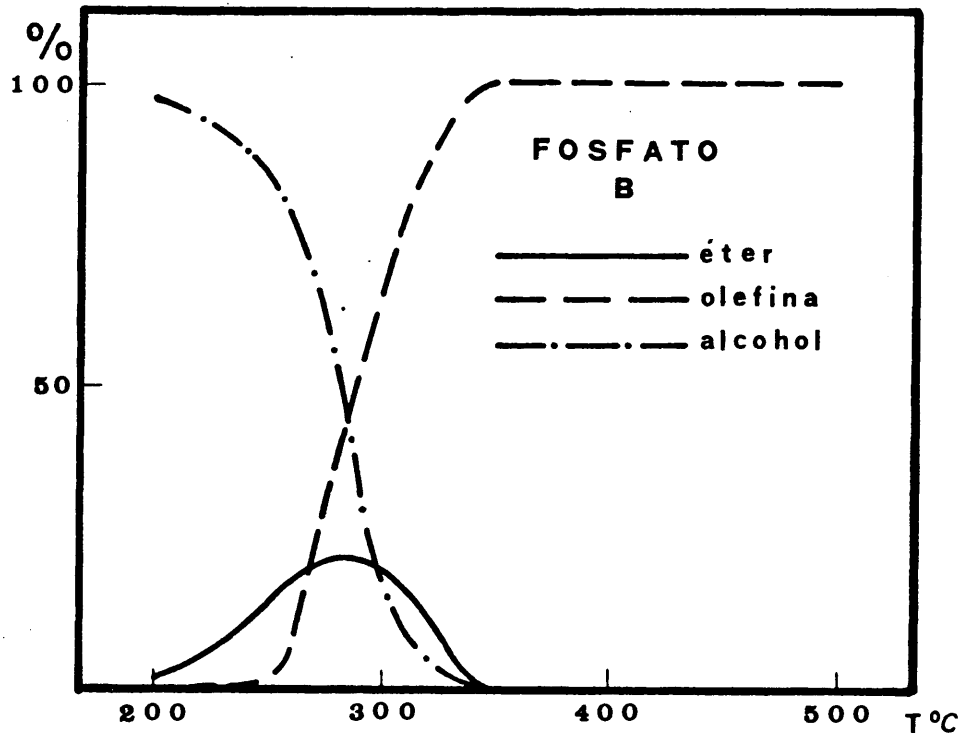
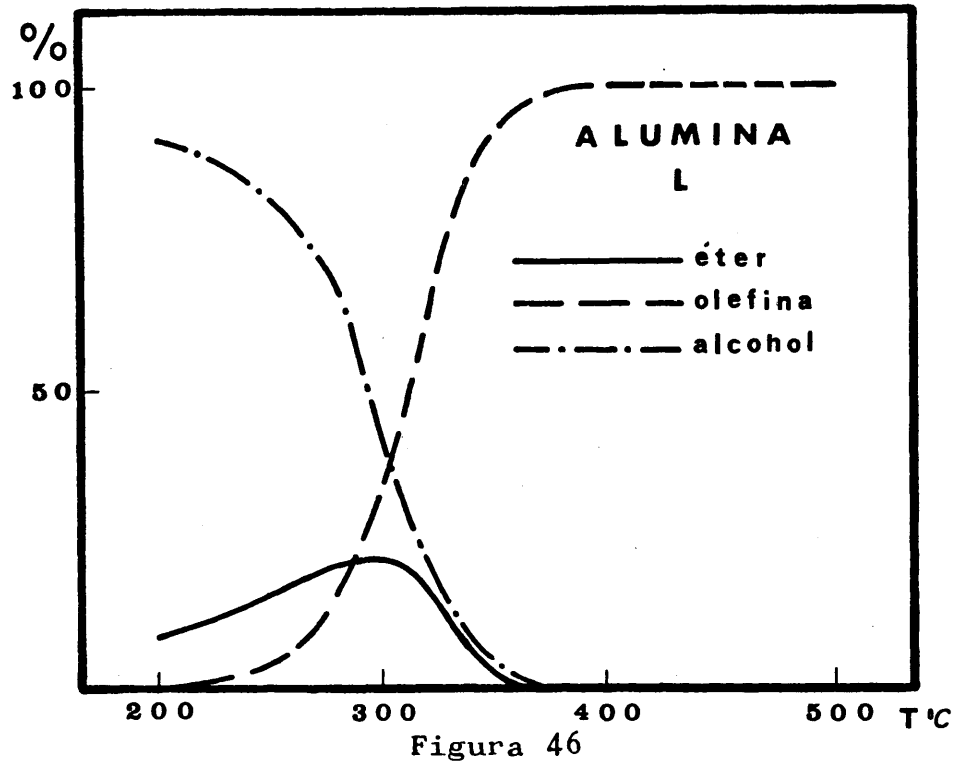
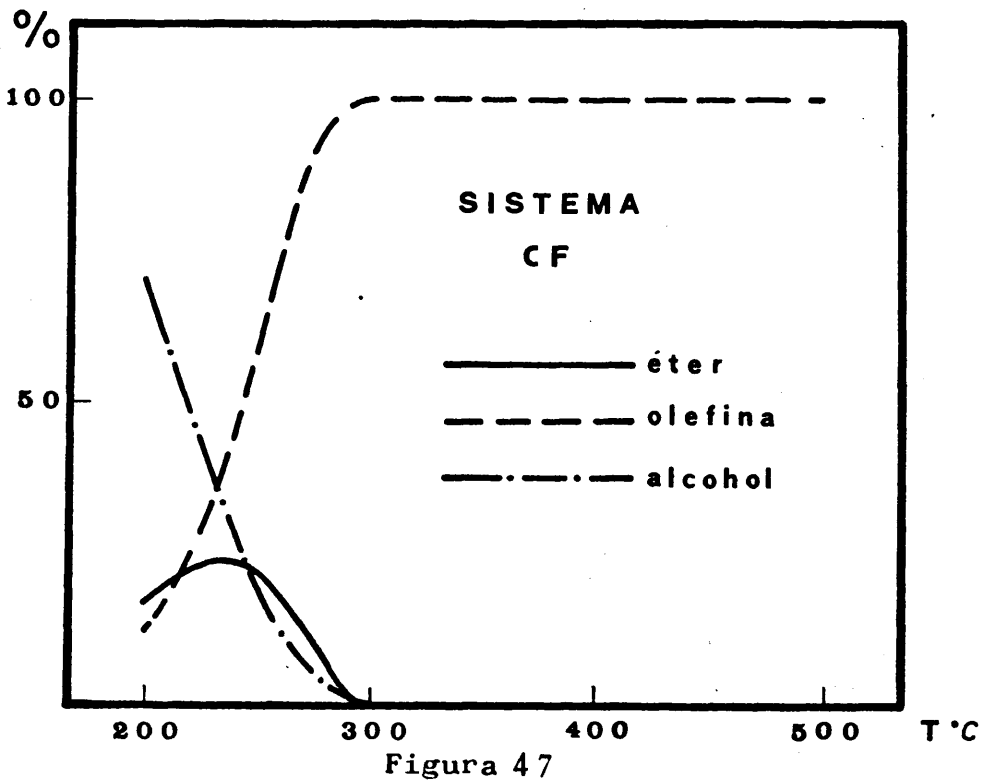


Figura 45

Distribución de productos con la temperatura
1-hexanol (Catalizador B)



Distribución de productos con la temperatura
1-hexanol (Catalizador L)



Distribución de productos con la temperatura
1-hexanol (Catalizador CF)

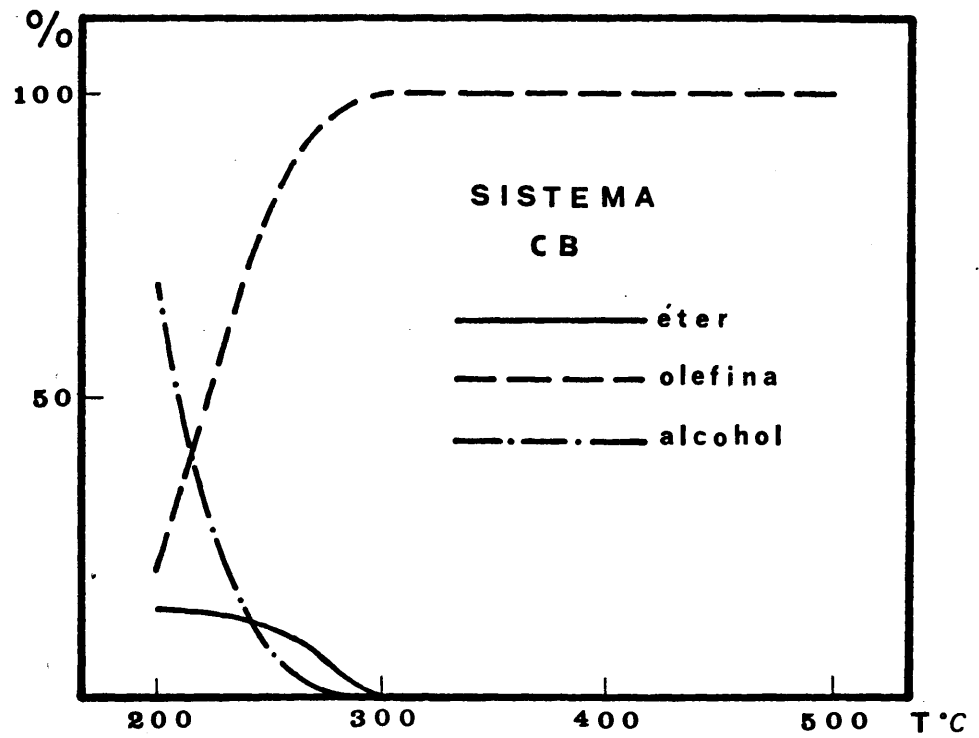


Figura 48

Distribución de productos con la temperatura
1-hexanol (Catalizador CB)

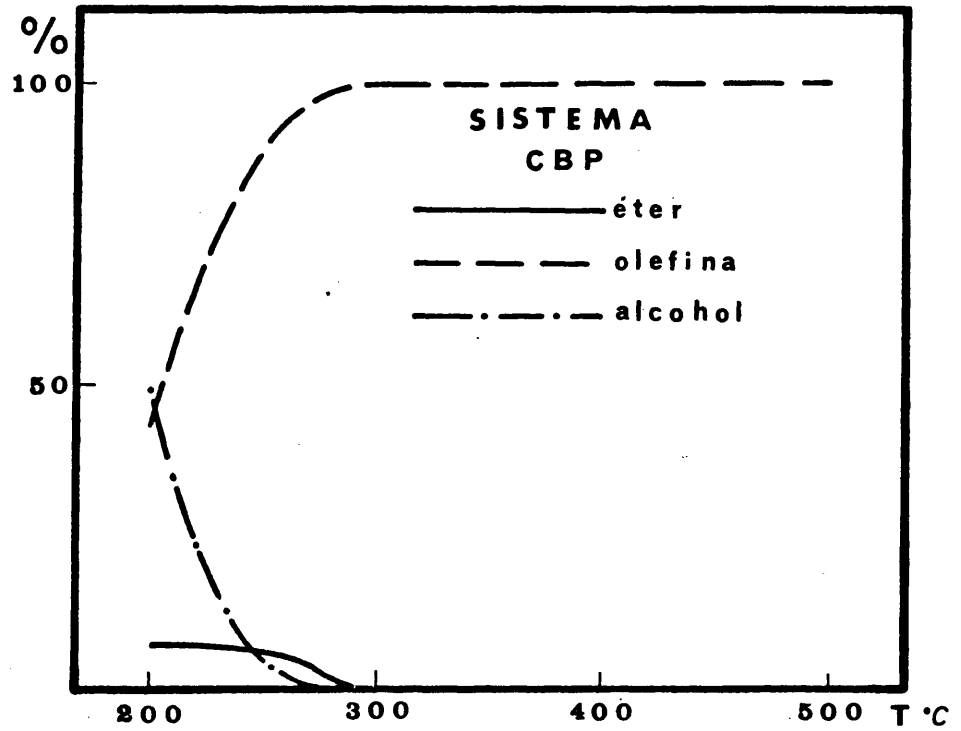


Figura 49

Distribución de productos con la temperatura
1-hexanol (Catalizador CBP)

En las Figuras 44 a 49 aparecen representadas las distribuciones de productos obtenidas (% en peso de productos líquidos colectados) con los diferentes catalizadores, frente a la temperatura; en ellas se hace referencia a la cantidad global de olefinas (sin distinción de isómeros) y de éter formado, así como de alcohol sin transformar.

Se puede observar que la temperatura, a la que la deshidratación es prácticamente cuantitativa, depende del catalizador en cuestión; así, en el caso de los ortofosfatos de aluminio, ésta se encuentra en los 350°C, mientras que en el caso de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, se rebaja a los 300°C. En el caso de la alúmina, es necesario elevar la temperatura de reacción a 400°C para conseguir la total deshidratación del 1-hexanol. Por consiguiente, con la utilización de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina se rebaja la temperatura a la que se produce, prácticamente, de forma cuantitativa la deshidratación del alcohol.

Es de hacer notar, que en el intervalo entre 200 y 350°C, el porcentaje global de hexenos crece regularmente con el aumento de temperatura, mientras que el porcentaje de éter pasa por un máximo situado a diferente temperatura, según el tipo de catalizador de que se trate.

La temperatura de desaparición completa del éter es variable según los casos.

De todo lo expuesto hasta aquí, se puede concluir que es a bajas temperaturas cuando se produce la deshidratación bimolecular del alcohol a éter y que, a medida que se aumenta la temperatura de reacción, se produce una situación de compromiso entre los diferentes procesos que tienen lugar. Por una parte, un aumento en la temperatura de reacción, favorece la deshidratación directa del alco-

hol a las olefinas isómeras, pero por otra, favorece la descomposición del éter, previamente formado, a olefinas y alcohol, siendo predominante el primer proceso de deshidratación directa del alcohol a las distintas olefinas isómeras.

En consecuencia, un aumento en la temperatura de reacción se traduce en un aumento continuo en el porcentaje de olefina y en la desaparición completa del éter.

Con el propósito de profundizar aún más en el proceso que tiene lugar, se han llevado a cabo diferentes ensayos de deshidratación del éter di-n-hexílico en condiciones totalmente análogas a las efectuadas en el caso de la deshidratación del alcohol. Como catalizador se ha utilizado el sistema ortofosfato de aluminio-alúmina gelificado en un medio exclusivamente amoniacal (Sistema CF) variándose la temperatura de reacción entre 200 y 350°C, a intervalos de 50°C, manteniendo un tiempo espacial, W/F, de 90.

En la Figura 50, aparece representada la distribución de productos obtenida (% en peso de productos líquidos colectados). En ella se hace referencia a las cantidades globales de olefinas (sin distinción del tipo de isómero) y de alcohol formado, así como de éter sin reaccionar.

A la vista de ésta figura, se puede observar que el porcentaje global de hexenos isómeros crece regularmente con el aumento de temperatura, mientras que el porcentaje de alcohol permanece, prácticamente, invariable en el intervalo 250-300°C, desapareciendo por completo a 350°C. De forma semejante el porcentaje del éter disminuye regularmente con el aumento de temperatura, hasta hacerse nulo a los 350°C.

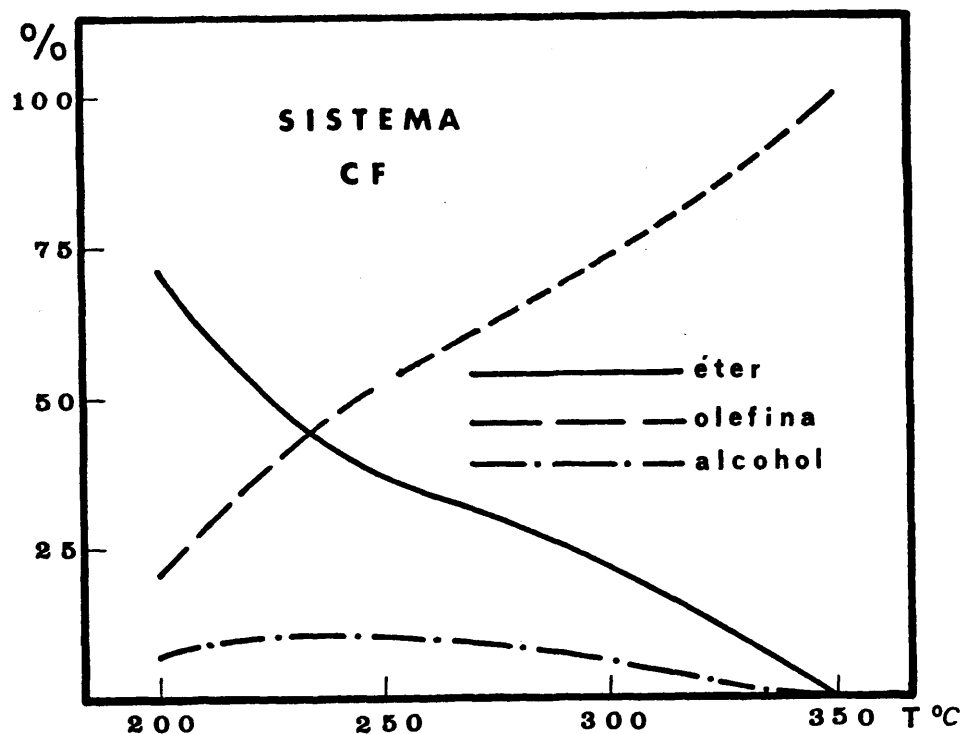


Figura 50

Distribución de productos con la temperatura
éter di-n-hexílico (Catalizador CF)

Esto indica que, el éter se transforma, predominantemente, en olefinas, lo que viene a aseverar que con un incremento en la temperatura de reacción se favorece en gran manera la formación de olefinas, formadas a través tanto del alcohol como del éter.

La acidez del catalizador es de gran importancia, ya que influye grandemente en la extensión en que se va a producir éter u olefinas. En efecto, la formación de éstas, requiere de centros más fuertemente ácidos que los necesarios para la formación del éter. Por tanto, a bajas temperaturas de reacción, el que se trate de un catalizador u otro va a llevar aparejado el que predomine un proceso u otro.

Este extremo es fácilmente comprobable determinando la relación olefina/éter para catalizadores de distinta fortaleza ácida. Los resultados experimentales obtenidos utilizando los distintos sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina como catalizadores, en lo que a la relación olefina/éter se refieren, aparecen consignados en la Tabla XVI.

TABLA XVI

Relación olefina/éter para los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina

TEMPERATURA (°C)	Relación olefina/éter		
	CF	CB	CBP
200	0,7	1,1	5,6
250	2,9	6,6	16,2

A la vista de los datos consignados en la Tabla puede apreciarse un aumento en la relación olefina/éter con el incremento de temperatura lo que está de acuerdo con lo expuesto anteriormente: un aumento en la temperatura de reacción incrementa el proceso de formación directa de las olefinas a la vez que se produce la descomposición del éter formado, o lo que es lo mismo, que la relación olefina/éter crece con la temperatura de reacción.

Tomando como referencia una cualquiera de las dos temperaturas, puede observarse un aumento en la relación olefina/éter según se opere con los sistemas CF, CB o CBP o lo que es lo mismo según aumente la acidez del catalizador en cuestión. Así, pues, se confirma un aumento en la relación olefina/éter con el incremento de la fuerza ácida del

catalizador, lo que asevera que la formación de olefinas requiere centros ácidos más fuertes que la formación del éter.

Esto mismo puede decirse para la conversión total, como se indica en la figura 51, en la que aparece la variación de la conversión total con la naturaleza del catalizador para los diferentes sistemas ortofosfato de aluminio - alúmina.

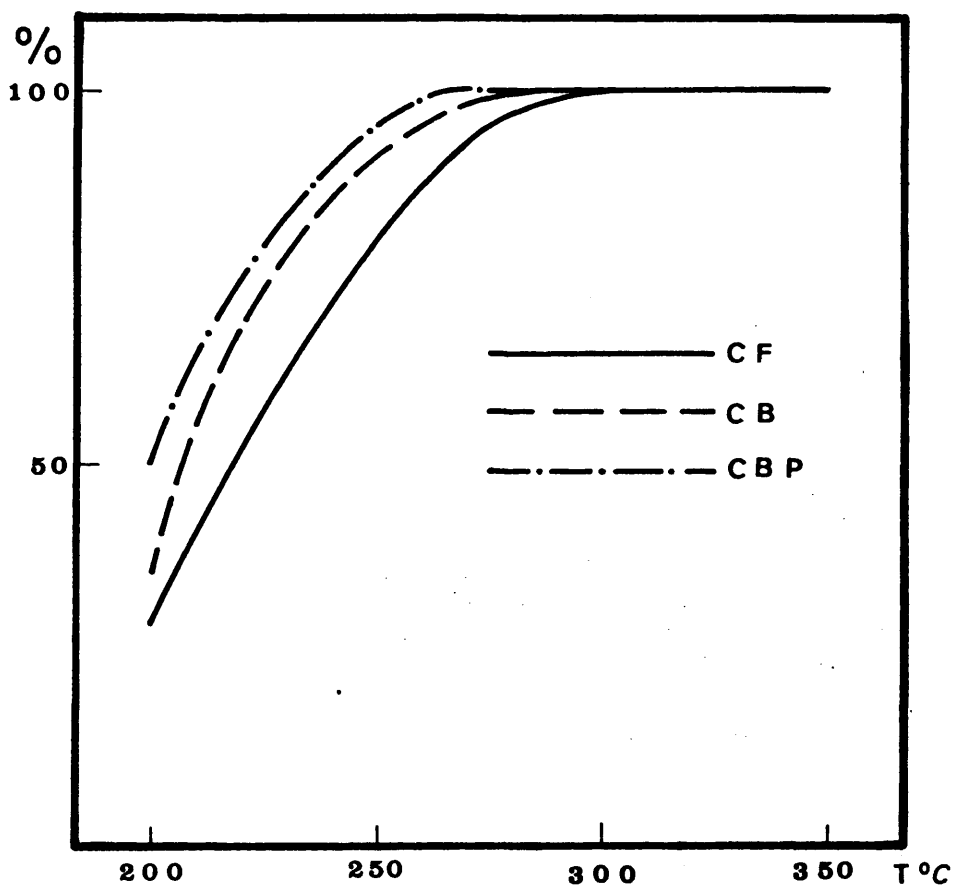


Figura 51

Variación de la conversión total con la naturaleza del sistema utilizado

Como puede apreciarse, la conversión total depende de la acidez del sistema en el intervalo de temperaturas de 200-300°C, a partir del cual la conversión permanece constante e igual al 100%, sea cual sea el sistema de que se trate.

En el intervalo de temperaturas en que la conversión total es función de la acidez del sistema puede apreciarse que un aumento tanto en la acidez total como en la fortaleza de sus centros produce un aumento en la conversión total.

El siguiente paso, una vez estudiado el comportamiento, frente a la temperatura, de los distintos catalizadores, es la variación del tiempo espacial (W/F) que, como en el caso precedente, deshidratación de ciclohexanol, se ha realizado modificando la cantidad de catalizador, W, y manteniendo el caudal de entrada del alcohol, F (moles de alcohol/hora).

Esta variación en el W/F se ha realizado tanto a la temperatura en que el porcentaje de éter es máximo como a la temperatura en que sólo existen olefinas isómeras.

En el primer caso únicamente se ha variado el W/F para el ortofosfato F; la alúmina L y los tres sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina (CF, CB y CBP), mientras que en el segundo caso se ha modificado el W/F para la totalidad de los catalizadores.

En las Figuras 52 a 56 se representan las distribuciones de productos frente a los distintos tiempos espaciales (a bajas temperaturas de reacción) para los diferentes catalizadores, a las temperaturas que se indican. Como en casos anteriores, se hace referencia a la cantidad glo-

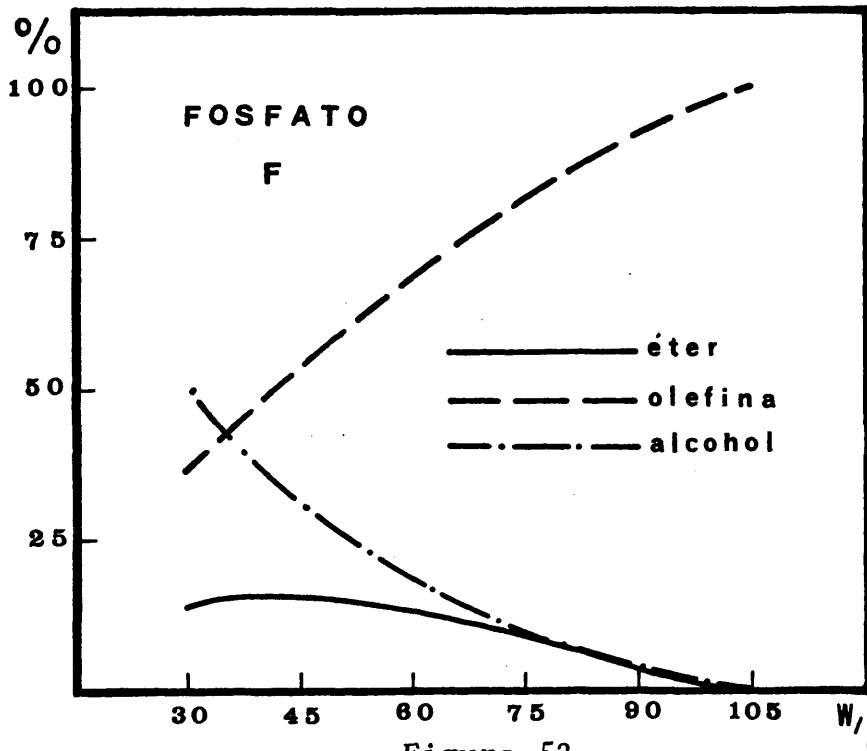


Figura 52

Distribución de productos con el W/F
1-hexanol (Catalizador F)

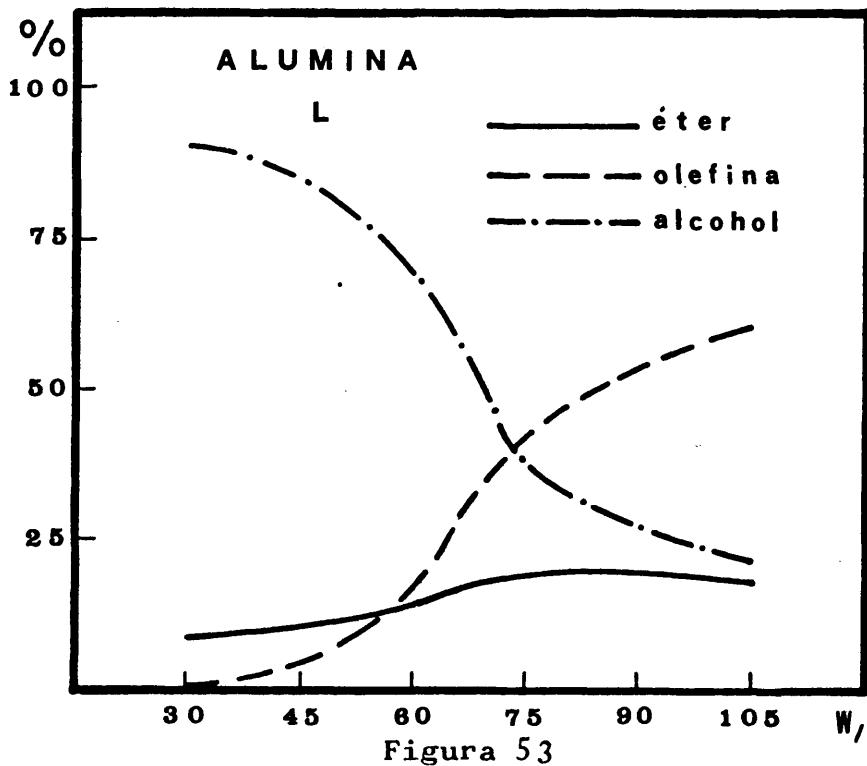
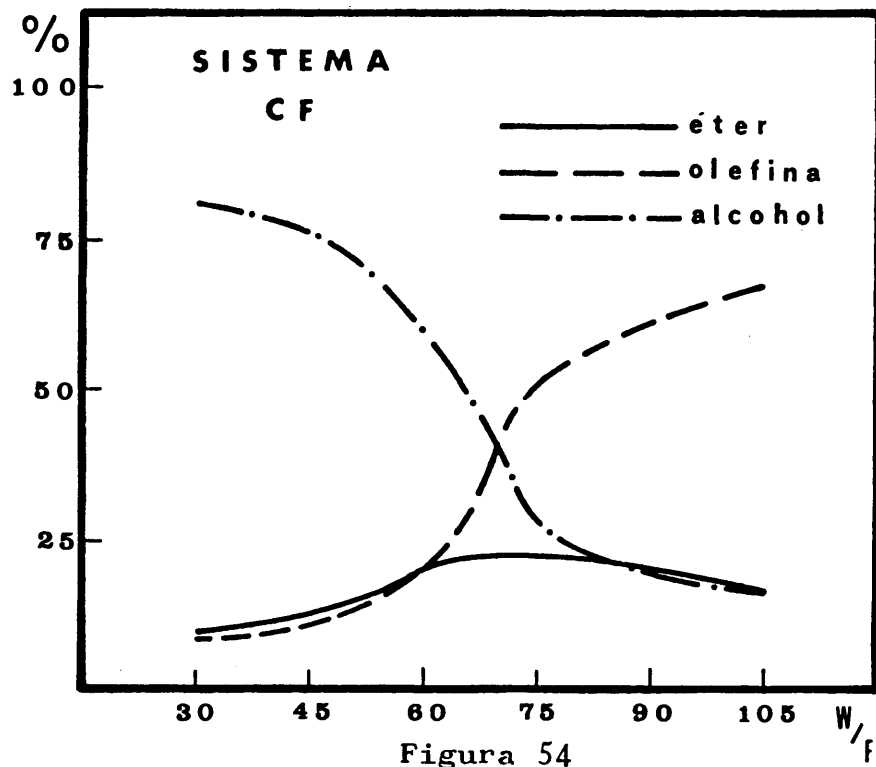
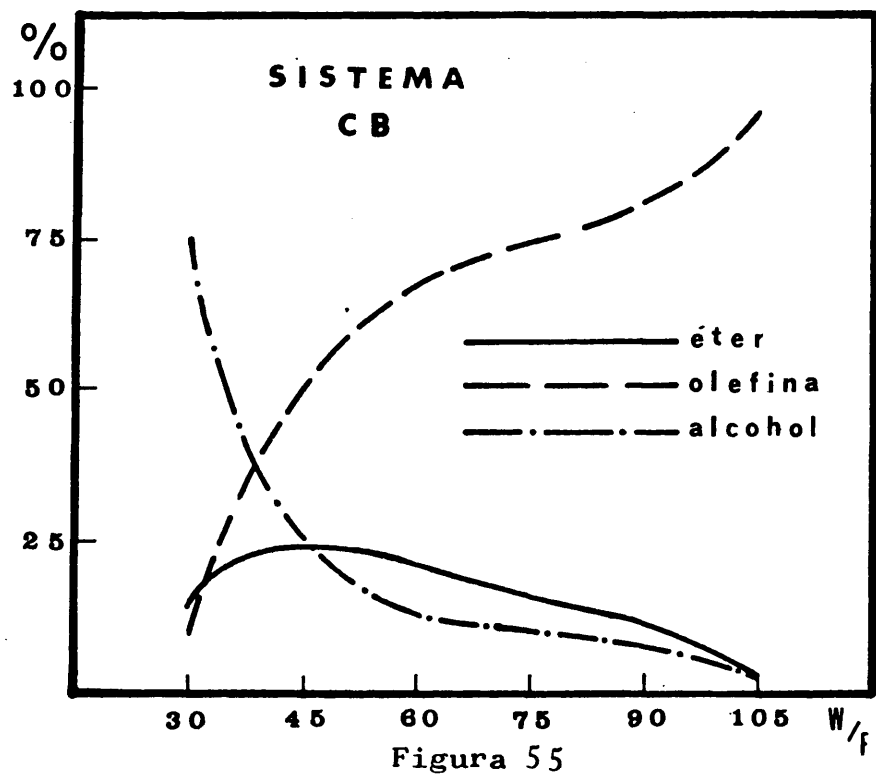


Figura 53

Distribución de productos con el W/F
1-hexanol (Catalizador L)



Distribución de productos con el W/F
1-hexanol (Catalizador CF)



Distribución de productos con el W/F
1-hexanol (Catalizador CB)

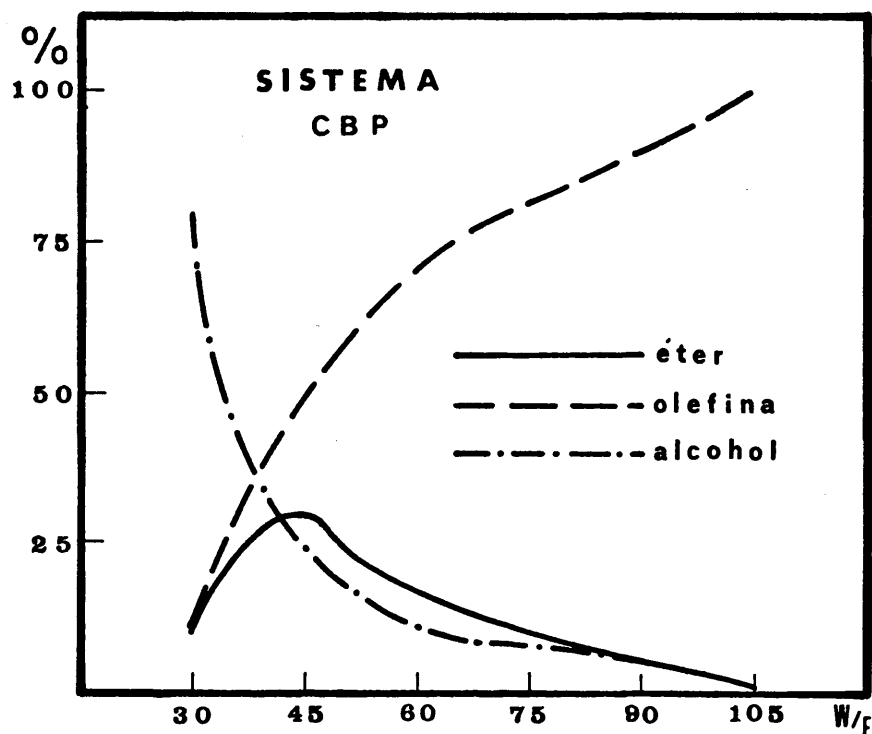


Figura 56

Distribución de productos con el W/F
1-hexanol (Catalizador CBP)

bal de olefinas, éter formado y alcohol sin transformar.

A la vista de las distribuciones de productos consignadas en las anteriores figuras, se pueden constatar comportamientos análogos a los que se obtienen por variación de la temperatura de reacción. Un aumento en la cantidad de catalizador se traduce en un incremento regular del porcentaje global de olefinas, mientras que el porcentaje de alcohol disminuye regularmente, de forma tanto mas acusada cuanto mayor es la acidez del sólido en cuestión.

El porcentaje de éter pasa por un máximo situado a distinto W/F, según la actividad del catalizador.

- 170 -

Cifándonos a los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, en los que la variación del W/F se ha efectuado a la misma temperatura de reacción (250°C), podemos observar que un aumento en la acidez del sistema a utilizar se traduce, aparte de en una más acusada disminución en el porcentaje de alcohol sin transformar, que llega a ser nulo en el caso del sistema CBP (el más ácido de los tres), en una disminución más acusada en el porcentaje de éter.

Así pues, una vez que se ha alcanzado un máximo en el porcentaje del éter, situado a diferente W/F dependiendo de la naturaleza del sistema catalítico utilizado, un aumento en la cantidad de catalizador se traduce en una disminución en dicho porcentaje, disminución que es más acusada, y que incluso llega a anularse, en el caso del sistema CBP (Figura 56).

En el caso del sistema CF (Figura 54), en el intervalo de W/F utilizado, no llega a observarse una disminución notable en el porcentaje del éter, aunque ésta empieza a hacerse patente para un W/F de 105.

Antes de proceder al estudio de la variación del tiempo espacial a aquella temperatura en que únicamente existen olefinas isómeras, vamos a estudiar la distribución de productos en función de la temperatura de reacción, si bien en este caso, a diferencia de los anteriores, haremos referencia a cada olefina concreta obtenida, no al porcentaje global como hasta ahora.

En las Tablas XVII a XXII aparecen los resultados experimentales en lo que se refiere a distribución de productos (% en peso de productos líquidos colectados) obtenidos en la reacción de deshidratación de 1-hexanol utilizando los diferentes tipos de catalizadores, al mantener un

tiempo espacial de 90 (W/F = 90) y variar la temperatura de reacción entre 200 y 500°C, a intervalos de 50°C.

TABLA XVII

Distribución de productos obtenidos en la deshidratación de 1-hexanol sobre Ortofosfato F (W/F = 90)

PRODUCTOS	TEMPERATURA (°C)						
	200	250	300	350	400	450	500
1	-	-	-	1,0	2,6	2,6	3,9
2	-	-	-	2,3	5,2	4,9	6,6
3	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	4,5	6,4	6,9	8,0
5	3,5	23,4	27,7	4,5	4,2	4,1	4,0
6	0,8	9,0	45,0	61,9	52,1	51,1	47,3
7	0,4	4,7	16,7	20,6	17,0	17,5	17,2
8	-	-	0,8	4,3	9,7	9,8	9,9
9	-	-	-	0,9	2,7	3,1	3,1
10	82,5	48,7	4,4	-	-	-	-
11	12,8	14,2	5,4	-	-	-	-

Donde:

- 1.- 4-metil-1-penteno + 3-metil-1-penteno
- 2.- 4-metil-2-penteno (Z + E)
- 3.- 2-metil-pentano
- 4.- 2-metil-1-penteno
- 5.- 1-hexeno
- 6.- E-3-hexeno + E-2-hexeno
- 7.- Z-2-hexeno
- 8.- Z-3-hexeno
- 9.- Metil-ciclopentano
- 10.- 1-hexanol
- 11.- Di-n-hexiléter

En algunos casos concretos, se da la mezcla de productos, bien porque en la bibliografía no existen descritos buenos procedimientos de separación, o porque la laboriosidad del proceso no justifica la realización de la misma. En todos los casos creemos que podemos sacar conclusiones sin llegar a separaciones exhaustivas, máxime teniendo en cuenta que se trata de catalizadores que serán utilizados preferentemente en procesos industriales y que en referencias bibliográficas, no aparece nunca tan detallada la distribución de productos como nosotros la realizamos en esta Memoria

TABLA XVIII

Distribución de productos obtenidos en la deshidratación de 1-hexanol sobre ortofosfato B (W/F = 90)

PRODUCTOS	TEMPERATURA (°C)						
	200	250	300	350	400	450	500
1	-	-	-	0,8	1,6	2,4	3,6
2	-	-	-	1,7	3,3	5,4	7,2
3	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	4,6	6,4	7,4	8,9
5	0,9	1,0	15,8	4,6	4,5	4,2	3,9
6	-	-	33,8	63,4	58,1	52,2	46,4
7	-	-	12,8	20,7	18,6	17,9	16,9
8	-	-	1,0	4,2	6,1	8,7	10,5
9	-	-	-	-	1,4	1,8	2,6
10	97,8	84,8	16,2	-	-	-	-
11	1,3	14,2	20,4	-	-	-	-

TABLA XIX

Distribución de productos obtenidos en la deshidratación
de 1-hexanol sobre alúmina L (W/F = 90)

PRODUCTOS	T E M P E R A T U R A (°C)						
	200	250	300	350	400	450	500
1	-	-	-	-	-	-	1,0
2	-	-	-	-	-	-	1,3
3	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-
5	-	2,9	20,6	50,4	28,7	19,0	12,1
6	-	-	10,5	29,0	51,4	58,5	62,8
7	-	-	5,1	13,3	18,2	20,4	20,2
8	-	-	-	-	1,7	2,1	2,6
9	-	-	-	-	-	-	-
10	91,1	81,4	42,4	4,3	-	-	-
11	8,9	15,7	21,4	3,0	-	-	-

TABLA XX

Distribución de productos obtenidos en la deshidratación
de 1-hexanol sobre sistema CF (W/F = 90)

PRODUCTOS	TEMPERATURA (°C)						
	200	250	300	350	400	450	500
1	-	-	0,5	1,6	3,0	5,0	6,1
2	-	-	0,9	3,7	6,6	10,5	11,1
3	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	5,1	5,4	7,0	9,1	9,7
5	6,2	15,2	4,6	4,5	4,0	3,5	3,4
6	4,2	32,8	68,0	56,9	47,8	38,7	36,4
7	1,8	12,1	18,9	19,4	17,6	14,8	14,7
8	-	-	2,0	7,4	11,0	13,8	14,2
9	-	-	-	1,1	3,0	4,6	4,4
10	70,8	19,5	-	-	-	-	-
11	17,0	20,4	-	-	-	-	-

TABLA XXI

Distribución de productos obtenidos en la deshidratación de 1-hexanol sobre sistema CB (W/F = 90)

PRODUCTOS	T E M P E R A T U R A (°C)						
	200	250	300	350	400	450	500
1	-	-	0,4	0,7	3,1	3,6	4,9
2	-	-	1,0	2,6	7,6	9,0	11,4
3	-	-	0,2	0,5	1,3	2,0	1,0
4	-	-	2,0	2,9	6,9	8,0	8,1
5	4,4	21,5	4,8	4,5	4,1	3,8	3,4
6	8,7	42,9	68,0	53,6	45,6	39,7	33,5
7	3,1	15,4	21,4	19,3	16,0	15,5	15,6
8	-	-	2,2	12,6	12,2	14,4	16,5
9	-	-	-	3,3	3,2	4,0	5,6
10	68,8	8,1	-	-	-	-	-
11	15,0	12,1	-	-	-	-	-

TABLA XXII

Distribución de productos obtenidos en la deshidratación
de 1-hexanol sobre sistema CBP (W/F = 90)

PRODUCTOS	T E M P E R A T U R A (°C)						
	200	250	300	350	400	450	500
1	-	-	-	1,8	2,5	4,6	4,7
2	-	-	1,2	5,3	7,1	11,1	11,5
3	-	-	-	1,5	1,7	1,2	0,8
4	-	-	1,0	5,3	6,7	8,9	9,3
5	13,2	31,5	4,8	4,2	3,8	3,5	3,4
6	22,5	44,6	67,7	50,6	46,8	35,2	33,6
7	6,8	13,2	19,0	17,7	16,2	15,0	13,9
8	-	-	5,4	10,6	11,7	15,6	16,8
9	-	-	0,9	3,0	3,5	4,9	6,0
10	50,0	5,2	-	-	-	-	-
11	7,5	5,5	-	-	-	-	-

Se puede observar que, en todos los casos a excepción del de la alúmina L, a partir de una temperatura de reacción determinada, tiende a establecerse un equilibrio entre los distintos isómeros, apreciándose un aumento en los isómeros de cadena ramificada al aumentar dicha temperatura. La temperatura a la que este proceso tiene lugar depende del tipo de catalizador sólido; así, en el caso de los ortofosfatos de aluminio se encuentra sobre los 400°C, mientras que en el caso de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina se rebaja a los 350°C.

El aumento en el porcentaje de los isómeros de cadena ramificada es tanto más acusado cuanto mayor es la acidez del sólido poroso utilizado como catalizador, de forma semejante a lo que sucede con el porcentaje del 2-3-hexeno, que es máximo en el caso de los sistemas CB y CBP, sistemas que presentan una mayor fortaleza ácida. La diferencia en acidez entre el sistema CB y el CBP también se traduce en un ligero aumento, aunque no es tan apreciable como en el paso del sistema CF al CBP, ya que en este caso la diferencia en acidez es bastante apreciable.

Por tanto, un aumento en la acidez del catalizador utilizado se traduce en una mayor isomerización que, en general, va en beneficio de los isómeros de cadena ramificada.

A fin de obtener más información acerca del mecanismo de reacción, se han llevado a cabo ensayos tanto de isomerización de 1-hexeno como de descomposición del éter, proceso este último que ya hemos comentado anteriormente en conjunto, si bien ahora profundizaremos en lo que se refiere al tipo de isómero que se forma.

En la Figura 57 aparece representada la distribución de las distintas olefinas isómeras obtenidas en la descomposición del éter di-n-hexílico, utilizando como catalizador el sistema CF.

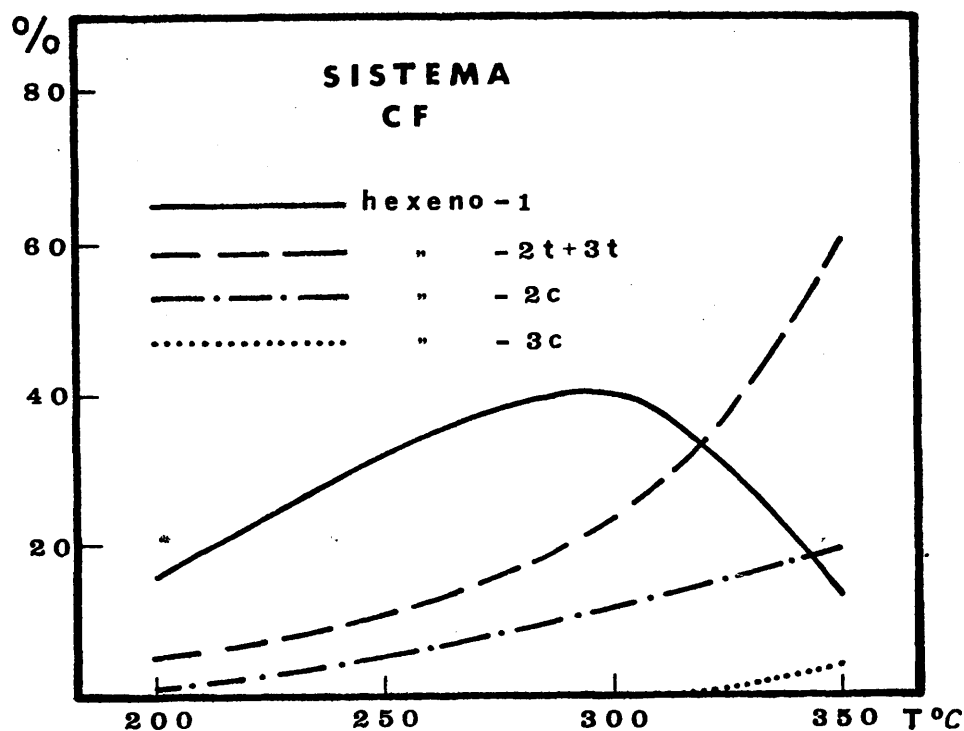


Figura 57

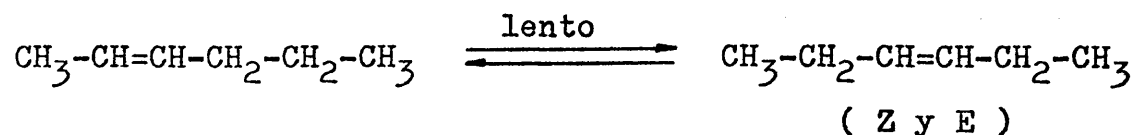
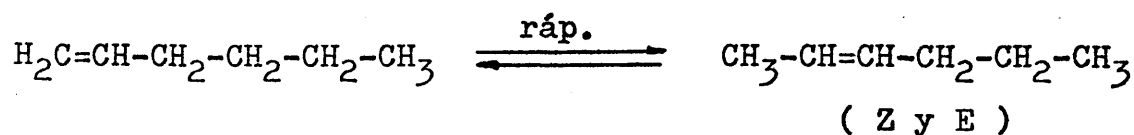
Distribución de olefinas con la temperatura éter di-n-hexílico (Catalizador CF)

A la vista de la figura anterior se puede observar que el producto inicial de descomposición del éter es el 1-hexeno cuya concentración crece regularmente en el intervalo de temperaturas entre 200 y 300°C; a partir de ésta, su concentración decrece rápidamente en favor de las restantes olefinas isómeras, especialmente en favor de los E-2 y 3-hexenos.

En cuanto a los ensayos de isomerización del 1-hexeno se refiere, se han obtenido resultados en todo comparables a los obtenidos en la deshidratación del alcohol, con lo que se puede asegurar que el producto olefínico inicial de deshidratación es el 1-hexeno y a partir del cual se obtienen los diferentes tipos de olefinas isómeras.

En el caso de la alúmina (Tabla XIX), un aumento en la temperatura de reacción, a partir de 350°C, se traduce únicamente en el incremento del tanto por ciento de los isómeros de posición del doble enlace alquénico, no en la proporción de isómeros estructurales o de esqueleto. En efecto la menor acidez superficial total y sobre todo, menor fortaleza de los centros ácidos de la alúmina respecto a los otros catalizadores utilizados, hace que sólo sea factible la isomerización de posición pero no la del esqueleto hidrocarbonado.

De las Tablas XVII a XXII, pueden extraerse otras conclusiones que están de acuerdo con los pocos datos existentes en la bibliografía sobre la isomerización del 1-hexeno (136). En efecto, el paso de 1-hexeno a los 2-hexenos (Z y E) es rápido, mientras que la transformación de los 2-hexenos en 3-hexenos (Z y E) es mucho más lenta:



Por otra parte, en el intervalo de 200-300°C, obtenemos en las condiciones de nuestras experiencias y con todos los catalizadores utilizados capaces de producirlos,

una mezcla de isómeros Z y E del 2-hexeno (E/Z = 2 - 3,5).

En general, la proporción de Z-3-hexeno va creciendo lentamente con la temperatura, ya que como se ha indicado la formación de los 3-hexenos es lenta, al tiempo que decrece la proporción de 2-hexenos (obsérvense las Tablas XVII a XXII). Como es lógico, cuando la proporción de 2-hexenos no varía, tampoco lo hace la de 3-hexenos que se forman a partir de ellos (véase en la Tabla XVII, estas proporciones a 400 y 500°C).

Con los sistemas catalíticos de mayor acidez, CB y CBP, tanto en lo que se refiere a acidez total como a fortaleza de sus centros, podemos observar claramente como a 200°C, ya se ha producido un porcentaje apreciable de Z-2-hexeno. A partir de 300°C, comienza a disminuir la proporción de 2-hexenos a costa de aumentar los 3-hexenos. Según esto los 2-hexenos parecen ser los productos de control cinético, mientras que los 3-hexenos lo son de control termodinámico.

Con mayor lentitud se produce el metil-ciclopentano que, aún con los catalizadores más activos (CB y CBP) sólo alcanza un 6%, a temperaturas de 500°C y tiempos de contacto elevados (W/F = 90).

En lo que se refiere a la proporción de isómeros Z y E de los 2 y 3-hexenos, podemos apreciar, en todas las condiciones, un predominio de los E. Aunque, según los datos existentes en la bibliografía, la proporción

Z-3-hexeno/E-3-hexeno < Z-2-hexeno/E-2-hexeno

a temperaturas entre 200-400°C. De todas formas, nosotros comparamos la proporción de isómeros Z y E de ambas olefinas en su conjunto, observándose en las tablas que el isó-

mero Z del 3-hexeno parece ser el producto de control termo dinámico de los dos estereoisómeros del 3-hexeno. Su proporción crece muy lentamente con la temperatura. Como era de esperar su máxima proporción se obtiene con los catalizadores de mayor acidez y a 500°C. En efecto, los sistemas CB y CBP, a dicha temperatura, dan lugar a un rendimiento de Z-3-hexeno prácticamente idéntico: 16,5 y 16,8 %, respectivamente. El menor rendimiento, en las condiciones dadas se obtiene, como era de esperar, con el catalizador menos ácido: la alúmina L (2,6%).

Con los catalizadores más ácidos y, por tanto más activos frente a las reacciones que nos ocupan, los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, en las condiciones más enérgicas: 500°C y W/F de 90, parece que se tiende a la siguiente composición:

- 25-26% de alquenos ramificados
- 6% de metil-ciclopentano
- 1- 2% de 2-metil-pentano
- 4- 5% de 1-hexeno
- 61-64% de estereoisómeros Z y E de los
2 y 3-hexenos

Los ortofosfatos de aluminio tipo Kearby, en las mismas condiciones, tienden a originar la siguiente mezcla de reacción:

- 20% de alquenos ramificados
- 2- 3% de metil-ciclopentano
- 4- 5% de 1-hexeno
- 72-74% de estereoisómeros Z y E de los
2 y 3-hexenos

Finalmente, la alúmina utilizada, mucho menos ac
tiva, da lugar a:

- 2,5% de alquenos ramificados
- 12 % de 1-hexeno
- 85,5% de estereoisómeros Z y E de los
2 y 3-hexenos

Una vez estudiado el comportamiento, frente a la temperatura de reacción, de los diferentes catalizadores en la reacción de deshidratación del 1-hexanol, en lo que se re
fiere a distribución de olefinas isómeras, el siguiente paso en nuestro estudio es la variación del tiempo espacial, W/F, que, como en casos anteriores, se ha llevado a cabo modificando la cantidad de catalizador, W, y manteniendo constante el caudal de entrada de 1-hexanol en el sistema.

En las Tablas XXIII a XXVIII aparecen las distri
buciones de productos frente a los tiempos espaciales, para los diferentes catalizadores, a las temperaturas que se indi
can.

En el caso de los ortofosfatos F y B, la tempera
tura elegida ha sido de 450°C, por haberse comprobado, según vimos anteriormente (Tablas XVII y XVIII), que a esta temperatura los rendimientos globales y selectividades son prácti
camente idénticas que a 500°C, y darse menor proporción de craqueo a 450°C.

Con los catalizadores CF, CB y CBP se ha elegido una temperatura de 400°C, para comprobar que con estos siste
mas se requieren menores temperaturas y cantidades de catali
zador para llegar a distribuciones de productos comparables en todo momento a las obtenidas con los ortofosfatos puros. Por otra parte y al llegar hasta W/F elevados (W/F = 120), a

temperaturas de 450 y 500°C, la proporción de craqueo puede llegar hasta un 20-25%, por lo que conviene bajar la temperatura.

TABLA XXIII

Distribución de productos en la deshidratación de 1-hexanol con el ortofosfato F y diferentes W/F (T = 450°C)

PRODUCTOS	TIEMPO ESPACIAL (W/F)				
	30	45	60	90	120
1	1,7	2,8	3,2	2,6	2,9
2	2,7	5,5	5,8	4,9	6,7
3	-	-	-	-	-
4	3,8	5,0	6,4	6,9	6,8
5	10,7	7,4	5,4	4,1	4,0
6	55,9	51,3	49,1	51,1	49,2
7	19,4	17,8	17,0	17,5	17,0
8	5,0	8,3	10,3	9,8	10,7
9	0,8	1,9	2,8	3,1	2,7
10	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-

TABLA XXIV

Distribución de productos en la deshidratación de 1-hexanol
con el ortofosfato B y diferentes W/F (T = 450°C)

PRODUCTOS	TIEMPO ESPACIAL (W/F)				
	30	45	60	90	120
1	0,9	0,9	1,7	2,4	2,6
2	1,2	1,5	2,8	5,4	5,2
3	-	-	-	-	-
4	4,2	5,7	6,2	7,4	7,8
5	13,8	8,3	4,4	4,2	3,8
6	57,0	59,2	59,8	52,2	51,6
7	20,7	21,2	19,7	17,9	19,1
8	2,2	3,2	4,4	8,7	8,1
9	-	-	1,0	1,8	1,7
10	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-

TABLA XXV

Distribución de productos en la deshidratación de 1-hexanol
con la alúmina L y diferentes W/F (T = 500°C)

PRODUCTOS	TIEMPO ESPACIAL (W/F)				
	30	45	60	90	120
1	1,0	0,9	1,1	1,0	1,7
2	1,2	0,9	1,1	1,3	2,1
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	4,4
5	28,3	26,7	14,7	12,1	7,8
6	49,8	52,0	61,0	62,8	60,9
7	17,7	17,8	19,8	20,2	19,1
8	2,0	1,7	2,3	2,6	4,0
9	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-

TABLA XXVI

Distribución de productos en la deshidratación de 1-hexanol con el sistema CF y diferentes W/F (T = 400°C)

PRODUCTOS	TIEMPO ESPACIAL (W/F)				
	30	45	60	90	120
1	0,7	2,3	2,1	3,0	4,2
2	1,2	4,6	4,5	6,6	8,7
3	-	-	-	-	-
4	5,4	6,5	6,7	7,0	8,4
5	16,3	4,8	4,3	4,0	3,7
6	53,3	53,6	55,3	47,8	41,2
7	17,2	18,2	18,7	17,6	16,5
8	5,8	8,3	6,8	11,0	13,2
9	-	1,8	1,6	3,0	4,1
10	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-

TABLA XXVII

Distribución de productos en la deshidratación de 1-hexanol
con el sistema CB y diferentes W/F (T = 400°C)

PRODUCTOS	TIEMPO ESPACIAL (W/F)				
	30	45	60	90	120
1	1,2	2,1	3,3	3,1	4,3
2	2,8	4,1	7,2	7,6	9,8
3	-	0,7	1,0	1,3	0,8
4	6,0	6,7	7,5	7,2	8,5
5	6,3	4,2	3,9	3,8	3,3
6	60,4	57,5	46,9	45,6	38,2
7	18,2	17,8	15,2	16,0	15,0
8	4,0	5,7	12,1	12,2	15,3
9	1,1	1,4	2,9	3,2	4,8
10	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-

TABLA XXVIII

Distribución de productos en la deshidratación de 1-hexanol
con el sistema CBP y diferentes W/F (T = 400°C)

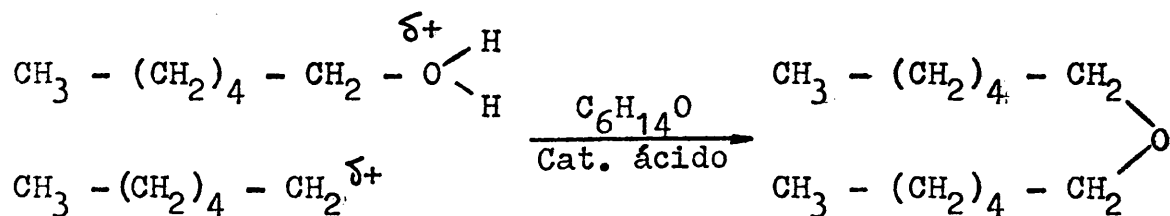
PRODUCTOS	TIEMPO ESPACIAL (W/F)				
	30	45	60	90	120
1	2,0	2,8	2,7	2,5	3,4
2	4,2	6,4	6,3	7,1	9,6
3	0,6	0,6	0,6	1,7	0,8
4	5,5	6,7	7,0	6,7	9,1
5	4,3	4,1	4,0	3,8	3,5
6	58,2	50,0	48,8	46,8	36,2
7	16,5	17,5	17,6	16,2	16,6
8	6,7	9,6	10,4	11,7	14,9
9	2,0	2,3	2,6	3,5	5,9
10	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-

A la vista de las tablas anteriores, se pueden extraer conclusiones análogas a las obtenidas con un incremento de la temperatura en la zona de altas temperaturas. Un aumento en la cantidad de catalizador lleva aparejado un incremento de porcentaje en los isómeros de cadena ramificada, si bien este aumento es poco significativo a partir de un tiempo espacial, W/F, determinado que, en general, coincide en todos los catalizadores, salvo en la alúmina.

Un incremento en la cantidad de catalizador, en el caso de la alúmina, se traduce en una mayor isomerización de posición, no de ramificación, en las olefinas obtenidas.

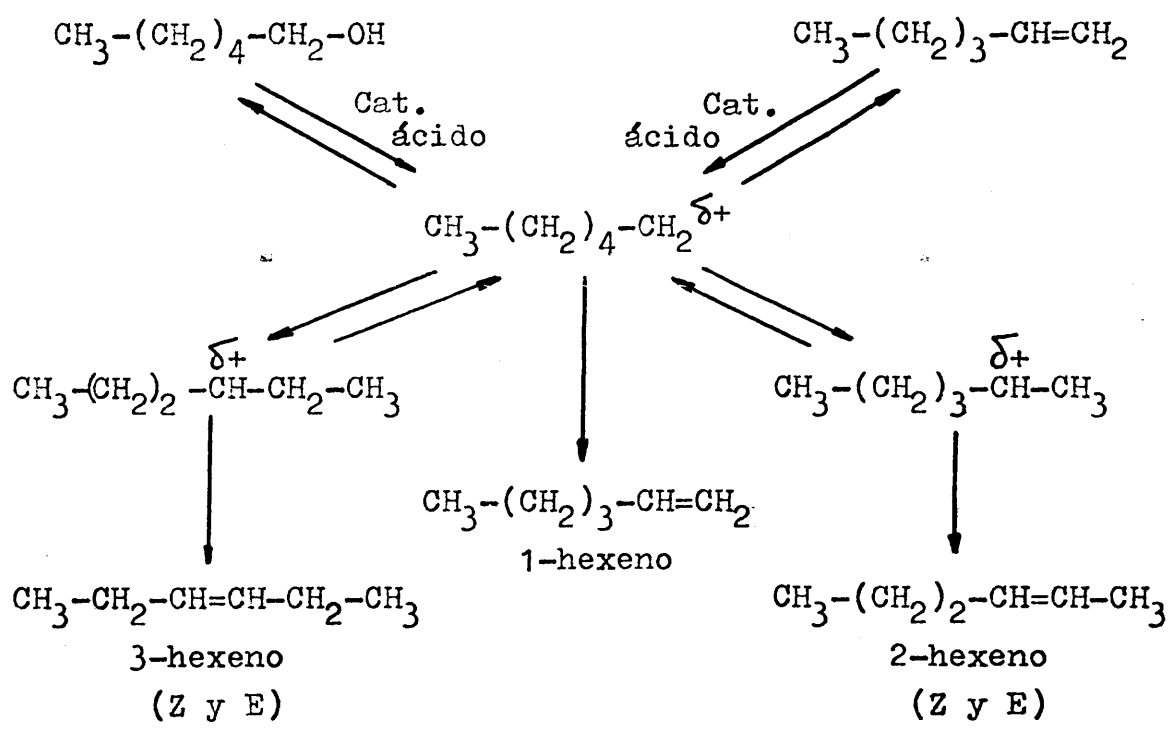
Como consecuencia del conjunto de resultados obtenidos, podemos concluir que el mecanismo de reacción es de tipo ácido, en el que los mismos carbocationes intervienen como intermedios de reacción tanto en la deshidratación del alcohol como en la isomerización de las olefinas, mecanismo que está confirmado por la isomerización de la α -olefina y por la ramificación de la cadena hidrocarbonada, como ya se indicó anteriormente.

La formación del éter di-n-hexílico necesita de la reacción de la molécula activada del alcohol, o de un carbocatión, con otra molécula de alcohol:



Un incremento de la temperatura, eleva la velocidad de descomposición del éter a alcohol y olefina, por lo que, como ya se ha indicado, la concentración de éter, pasa por un máximo, a una temperatura determinada, a partir de la cual decrece.

El proceso de formación de olefinas aparece esquematizado a continuación:



La modificación en el esqueleto hidrocarbónico puede efectuarse, igualmente, tanto a partir de un carbocatión primario como de uno secundario, teniendo en cuenta que a altas temperaturas de reacción se producen

transposiciones de grupos.

Un proceso concertado sólo es admitible, en todo caso, como primer paso de reacción, formación de 1-hexeno, pero no en la formación de las otras olefinas isómeras, que únicamente provienen del proceso de isomerización de la olefina original.

VII
DESACTIVACION

DE

CATALIZADORES



VII.1.- DESACTIVACION Y ENVENENAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE CONTACTO

Existen ciertas sustancias que, añadidas en pequeñas cantidades al sistema reaccionante, son capaces de disminuir o extinguir completamente la actividad del catalizador (141). Estas sustancias reciben el nombre de venenos catalíticos, denominándose envenenamiento del catalizador al fenómeno producido por ellas. Los venenos particularmente fuertes son aquellas moléculas que, al poseer pares de electrones, son capaces de formar enlaces covalentes con las superficies de los catalizadores sólidos. Entre estos compuestos citaremos al amoníaco (142, 143), compuestos nitrogenados orgánicos, especialmente aminas (117, 144, 145, 146, 147), compuestos de azufre (H_2S , S_2C , tiofeno, mercaptanos, etc.) (148, 149), monóxido de carbono (150, 151, 152, 153), diferentes agentes nucleófilos (154), metales y cationes metálicos (155), ácido cianhídrico y derivados, etc. etc. Incluso, en ciertos casos, como sucede en la reacción de isomerización de butenos sobre óxidos de calcio y bario, el oxígeno puede actuar como veneno del proceso, (156).

Alguno de estos venenos, como el monóxido de carbono, amoníaco, aminas, compuestos de azufre, etc. permiten el conocimiento de los centros activos del catalizador considerado, estudiando por diferentes técnicas espectroscópicas las especies adsorbidas provenientes de los venenos, que son fijadas en los diferentes centros activos del catalizador. Se ha observado que, en algunos casos, son compuestos naturales los que envenenan a los catalizadores de contacto. Así Fazli-Khosvochahi y Col. han realizado un magnífico estudio (157) de la influencia de los diferentes tipos de compuestos, muchos de ellos derivados de productos naturales, como porfirinas y asfaltenos, que envenenan a los catalizadores de hidrodeshulfuración.

Muchas veces se utiliza, indistintamente, los términos de inhibición y envenenamiento (158). Realmente son términos similares con la salvedad de que el envenenamiento implica un efecto más drástico sobre la velocidad de reacción, que la inhibición.

El envenenamiento de una reacción puede observarse aun cuando no existan, en presencia del sistema catalítico, nada más que los reaccionantes y productos. Estos últimos pueden bloquear los centros activos del catalizador, reduciendo o deteniendo por completo la velocidad de reacción.

En la mayoría de los casos, el envenenamiento del catalizador se produce como resultado de la adsorción del veneno sobre su superficie. El mecanismo del envenenamiento consiste en el bloqueo de las partes activas del catalizador. Dado que la adsorción puede ser reversible e irreversible, se hace distinción entre el envenenamiento reversible e irreversible. Así, muchos catalizadores de platino se envenenan con monóxido de carbono y sulfuro de carbono, pero al ser introducidos en una mezcla de sustancias puras gaseosas iniciales,

se adsorbe el veneno, restableciéndose la actividad original del catalizador. Lo mismo sucede con los catalizadores de hierro, utilizados en la síntesis del amoníaco, que si bien pierden su actividad al ser tratados con vapor de agua, la recuperan totalmente en cuanto se hace pasar por ellos una mezcla de nitrógeno e hidrógeno que elimina el agua depositada sobre el catalizador.

Como veremos más adelante, la deposición de carbón coquizado sobre los centros activos de un catalizador sólido, en el transcurso de una reacción, lo va desactivando. El catalizador es regenerado total o parcialmente en cuanto se quema este carbón, en presencia de oxígeno.

Los venenos de los catalizadores se fijan en los centros activos de un catalizador sólido, cubriendo, generalmente, una fracción de su superficie activa. Las moléculas de los reaccionantes deben ser ahora transportadas a una parte no envenenada de la superficie, apta para que se produzca la reacción. El resultado es que incrementa la distancia media en que debe difundirse el reaccionante a través de la estructura porosa.

En general, se pueden distinguir dos tipos de envenenamientos (159):

- a) Adsorción homogénea de veneno, con las moléculas del mismo distribuidas por toda la superficie del catalizador.
- b) Envenenamiento selectivo, por el cual una superficie catalítica muy activa se envenena primeramente en su parte exterior, sufriendo un envenenamiento progresivo a través del sistema poroso.

Existen expresiones (160), en uno y otro caso que representan la relación de actividad ,F, entre el poro envenenado y el libre de venenos. No haremos referencia a estas expresiones. Generalmente las primeras porciones de veneno hacen disminuir de una forma brusca, hasta 70-90%, la actividad del catalizador que, seguidamente tiende a adquirir un valor asintótico.

Las isoterms de envenenamiento obedecen, frecuentemente, a una ley exponencial, dada por la expresión:

$$\frac{A_{env}}{A_0} = e^{-\alpha c} \quad (VII.1)$$

donde: A_{env} , actividad del catalizador envenenado
 A_0 , actividad del catalizador puro
 c , cantidad de veneno adsorbida por el catalizador
 α , es el denominado "coeficiente de envenenamiento", que depende de la naturaleza y propiedades del catalizador y de otra serie de parámetros que intervienen en el proceso.

Como regla general, cuando hay presentes en el medio de reacción pequeñas cantidades de veneno, se cumple, con suficiente aproximación, la siguiente relación lineal:

$$\frac{A_{env}}{A_0} = 1 - \alpha c \quad (VII.2)$$

En este caso se sigue un mecanismo de bloqueo simple de los centros activos, por las moléculas de veneno. A grandes concentraciones de este en el medio de reacción, se comienza a adsorber en la superficie no activa, lo que ex

plica que no se aprecie nueva desactivación del catalizador.

En la bibliografía aparecen descritos modelos (161, 162) de envenenamiento según la geometría de las partículas o pastillas del catalizador y del tipo de procesos de que se trate: independiente, paralelos o consecutivos. Existe una bibliografía muy abundante sobre cinéticas de envenenamiento, con citas (163, 164) que pretenden generalizar el problema y utilización de técnicas de pulsos (165) al problema del envenenamiento.

Por otra parte, hay compuestos orgánicos que específicamente desactivan un catalizador, por fijarse de forma irreversible en determinados centros activos o bloquear centros porosos de un determinado tamaño. Entre los muchos ejemplos descritos en la bibliografía, citaremos a la desactivación del negro de platino, por 3-metil-pentano que queda retenido en su red o la de ortofosfatos de aluminio tipo Kearby (166) por acción de tolueno. En este caso, el producto, originado en el craqueo de determinados arenos, se fija fuertemente en los poros de un determinado tamaño (semejante al del hidrocarburo) y hace que se produzca, en considerable extensión, su desactivación.

Asimismo, las técnicas físicas están aportando una ayuda inigualable a la determinación de las causas del envenenamiento químico. Aparte de la espectroscopia I.R., de la que existen innumerables trabajos, el análisis térmico diferencial (167) es una técnica con la que se están logrando extraordinarios resultados, habiendo elucidado entre otros (168, 169) el efecto de la adición de platino a varios óxidos utilizados como catalizadores de oxidación de monóxido de carbono, eteno, etc., así como el envenenamiento de los catalizadores por acción del SO_2 . Las técnicas de microscopia electrónica de "scanning" y el análisis por rayos X, tam

bien han aportado nuevas luces al problema del envenenamiento de los catalizadores. Sin embargo quizás sea con las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica (ESCA) y espectroscopia electrónica de Auger (AES) (170), con las que se están obteniendo resultados más espectaculares en el campo que nos ocupa. Así, por ejemplo, con la espectroscopia Auger (167) se ha podido determinar el envenenamiento de determinados catalizadores de cobre, por acción de pequeñas cantidades de plomo que, sin embargo se deposita sobre la superficie activa del cobre, llegándose a concentraciones de 13 átomos de plomo por cien de cobre. También la técnica ha permitido comprobar que el envenenamiento de ciertos catalizadores de hidrogenación, formados por Pd/ δ -alúmina, y Cr y Mo, como promotores, se envenena con pequeñas muestras de hierro, que llega a cubrir el 90% de los centros activos metálicos y de algunos del propio soporte.

* En el caso de la deshidratación de alcoholes, se ha estudiado ampliamente el efecto que sobre la misma ejercen tanto sustancias ácidas como básicas (49, 171); fundamentalmente se estudia el efecto de adición de una base nitrogenada, y de sustancias ácidas tales como el ácido acético y el fenol.

En general, la adición de una base nitrogenada retarda la reacción de deshidratación en una extensión que depende, tanto de la base, como del catalizador utilizados. El efecto producido por la base está en función de su fortaleza básica, ya que un incremento en ésta se traduce en un mayor retardamiento de la reacción de deshidratación,

De igual forma, se pueden establecer diferencias en cuanto a qué reacción afecta más la adición de la base. Generalmente, las bases nitrogenadas envenenan en mayor grado la formación de olefina que la formación del éter,

ya que el primer proceso requiere centros ácidos más fuertes y estos son los que se envenenan en primer lugar.

El efecto de las bases nitrogenadas en la isomerización de olefinas es bastante más acusado que en el caso de la deshidratación del alcohol; la razón estriba en que la isomerización de olefinas requiere centros más ácidos que los necesarios para la deshidratación de alcoholes que, como hemos visto anteriormente, son los que se envenenan en primer lugar.

El efecto producido por la adición de fenol (la adición de ácido acético produce un efecto similar) se traduce en un aumento en la proporción de olefina mientras que se observa un descenso en la proporción del éter debido por una parte al incremento de la velocidad de descomposición del éter y por otra a que se inhibe su formación.

Hasta aquí hemos tratado, preferentemente, de lo que pudiéramos llamar envenenamiento químico, pero en la mayoría de las reacciones realizadas a alta temperatura y en las que intervienen catalizadores de contacto, se va produciendo una desactivación paulatina de los mismos por deposición de carbón depositado en el transcurso de las experiencias. Este hecho ha llevado consigo el que aparezca en la bibliografía una serie de publicaciones que hace referencia al particular, bien en la forma de regenerar a los catalizadores desactivados por carbón (172, 173), al estudio de las sustancias que preferentemente se carbonizan (174) o a la forma de evitar la deposición de carbón en los catalizadores.

En este sentido, la bibliografía presenta datos en que la eliminación del carbón depositado sobre el catalizador puede efectuarse de forma casi total. Así (175), se ha podido comprobar que en la deshidrogenación del buta-

no, para obtener butadieno, utilizando como catalizadores un sistema Dow B, se producen grandes deposiciones de carbón sobre el lecho catalítico, que causa interrupciones periódicas muy costosas para la industria. Por estudios magnéticos se ha comprobado que pequeñas cantidades de níquel metálico, procedentes del catalizador, descompone a los hidrocarburos en coque e hidrógeno. La adición de sulfuro de hidrógeno a la carga de reacción, en pequeñísimas cantidades (5-12 p.p.m.) "sulfuran" al níquel metálico conforme se va produciendo, y evitan la deposición del carbón.

De una u otra forma, la mayoría de las veces, la única forma de regenerar a un catalizador desactivado por carbón, es quemar a éste en corriente de aire u oxígeno, aunque ello lleva aparejado un tratamiento térmico adicional para el catalizador, con la consiguiente alteración de su textura porosa.

También han sido objeto de estudio las analogías y diferencias existentes entre el envenenamiento de un catalizador por agentes químicos y por deposición de coque (176, 177, 178).

Finalmente, otra forma de desactivación de los catalizadores, se produce por fenómenos de sinterización y fritado. Un tratamiento térmico prolongado puede cambiar la textura del sistema poroso, bien convirtiendo los microporos en macroporos, o, en el caso de catalizadores metálicos soportados, aglomerando a los cristalitos metálicos, restándoles dispersión. Por otra parte, la amplitud de la desactivación del metal soportado no es necesariamente paralela al decrecimiento en la superficie total metálica. Lógicamente, si los centros activos de reacción -por ejemplo los átomos de metales en esquinas o posiciones angulares- son selectivos, es posible que el catalizador vea decrecer

su actividad como resultado de un cambio de la topografía de la superficie metálica, en el caso de un metal soportado, sin que exista un cambio equivalente en la dispersión metálica. La mayoría de las veces, el efecto de sinterización, resulta ser más drástico, en lo que a desactivación se refiere, que el envenenamiento por carbón o agentes químicos. No obstante existen casos en que el envenenamiento químico y el grado de dispersión metálica están relacionados, como sucede con ciertos catalizadores de platino sobre zeolitas al ser envenenados con compuestos de azufre en reacciones de refinado (179).

En otras ocasiones la sinterización tiene un efecto beneficioso en las propiedades catalíticas del compuesto, bien por crear sistemas porosos más aptos o, en el caso de catalizadores metálicos soportados (180), por redispersarse el metal de forma más conveniente. Flynn y Col. (181) han puesto de manifiesto que la adición de una porción presinterizada a determinados catalizadores incrementa la velocidad de sinterización de los mismos.

Hasta aquí hemos expuesto algunas de las principales causas de desactivación de los catalizadores de contacto, aunque en la mayoría de los casos, la misma es el resultado de las tres causas: envenenamiento por carbonización, agentes químicos y sinterización existiendo, además, otras causas aún no determinadas. Esto nos da idea de la complejidad del fenómeno, en su conjunto, uno de los interrogantes más estudiados en el campo de la Catálisis de Contacto.

VII.2.- DESACTIVACION DEL CATALIZADOR POR DEPOSICION DE CARBON, EN FUNCION DEL TIEMPO, EN LA REACCION DE DESHIDRATACION DE CICLOHEXANOL

Los ensayos de desactivación de los distintos catalizadores utilizados, se ha llevado a cabo operando a un tiempo espacial, W/F, de 60 y a una temperatura de reacción de 450°C, empleando el mismo dispositivo experimental descrito en la parte VI.2.1 de esta Memoria, modificado de tal forma, que sea posible la recogida de productos a intervalos regulares de tiempo, con el propósito de estudiar la desactivación del catalizador en función del tiempo de reacción.

En todos los casos, y después de treinta minutos de reacción, la transformación del alcohol es cuantitativa. En este sentido podíamos decir que los catalizadores, salvo la alúmina L, no sufren desactivación apreciable frente al proceso de eliminación. No obstante, por desactivarse los centros más activos, la distribución de productos obtenidos varía con el tiempo de utilización de los catalizadores. En las figuras 58 a 63 aparecen representadas las curvas de distribución de productos, en función de las condiciones experimentales y del catalizador utilizado.

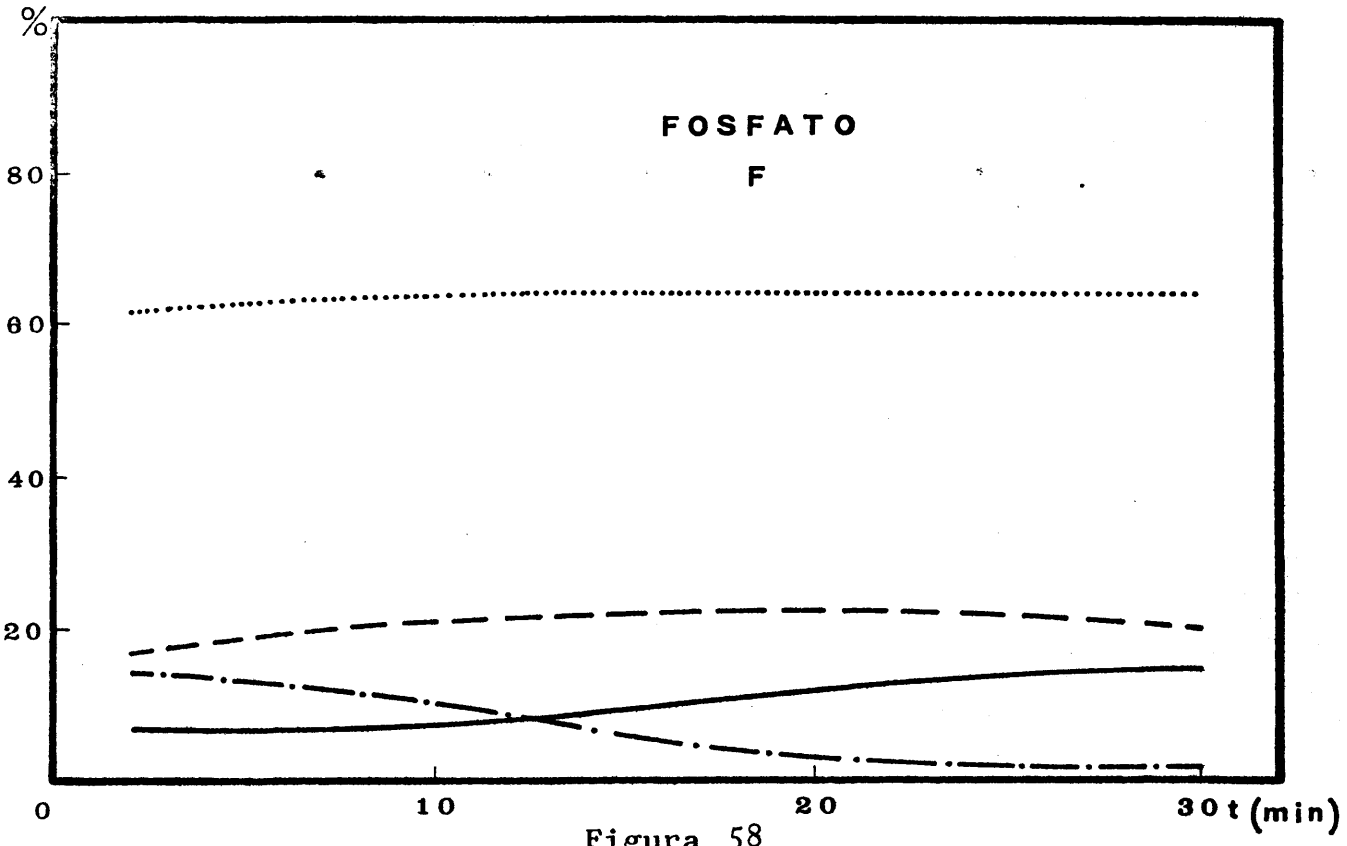
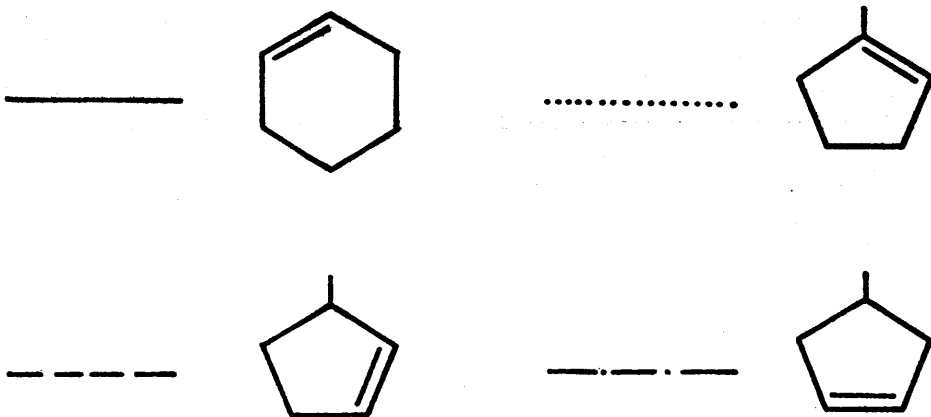


Figura 58

Envenenamiento por carbonización. Catalizador F

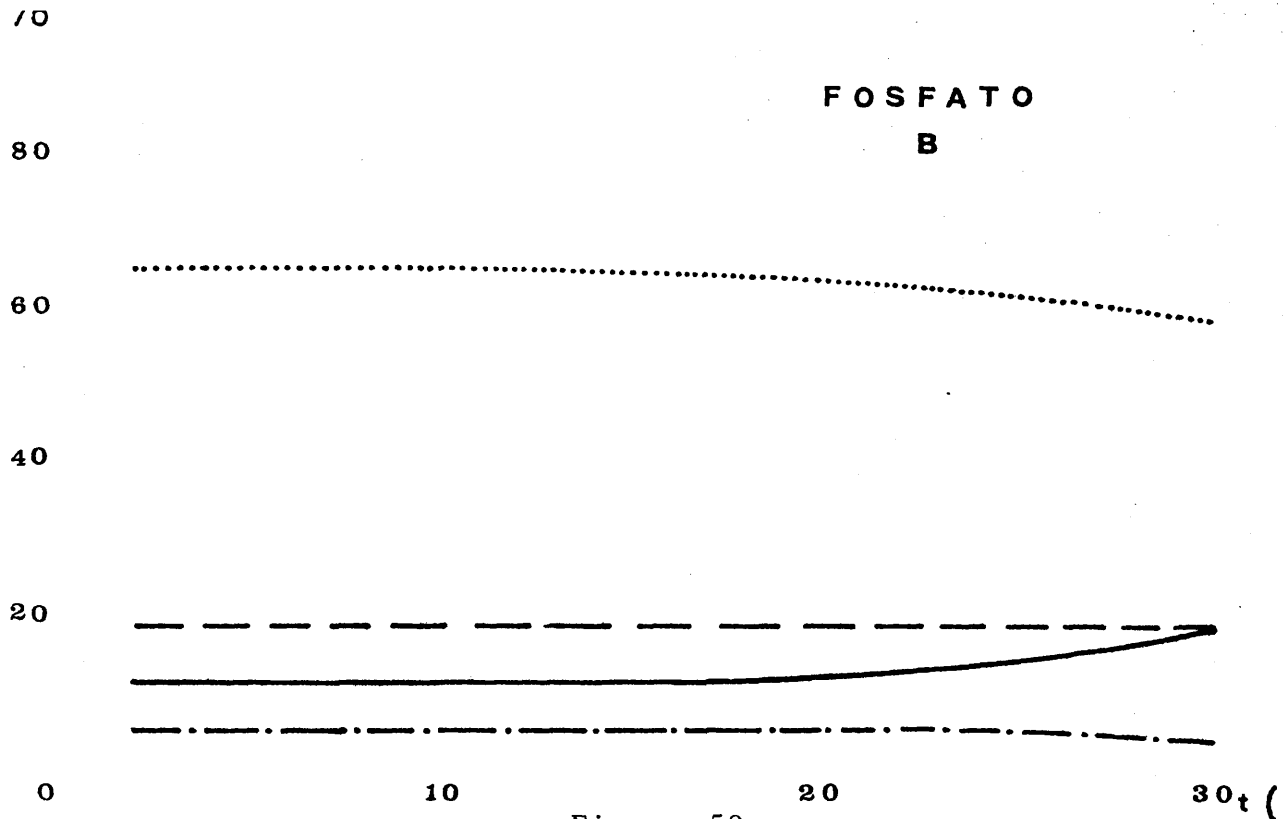


Figura 59

Envenenamiento por carbonización. Catalizador B

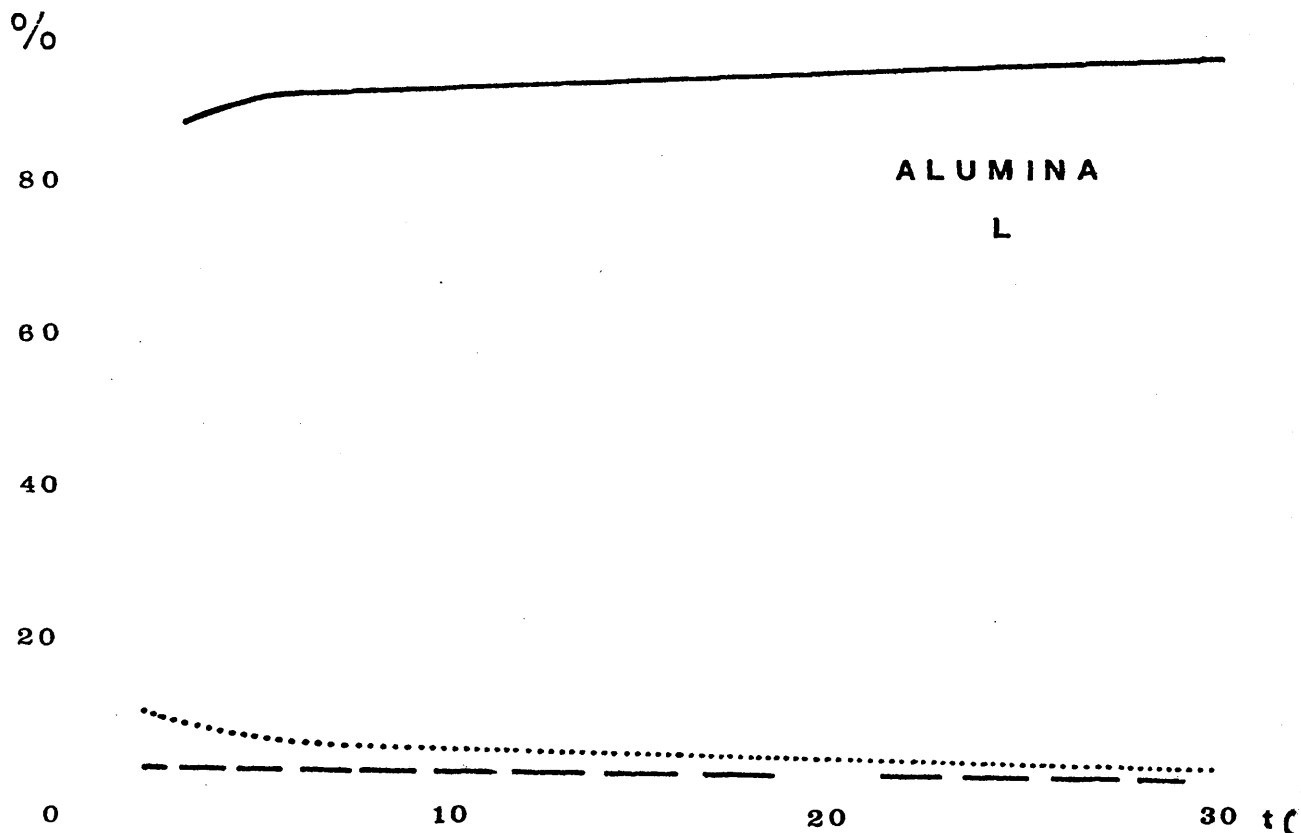
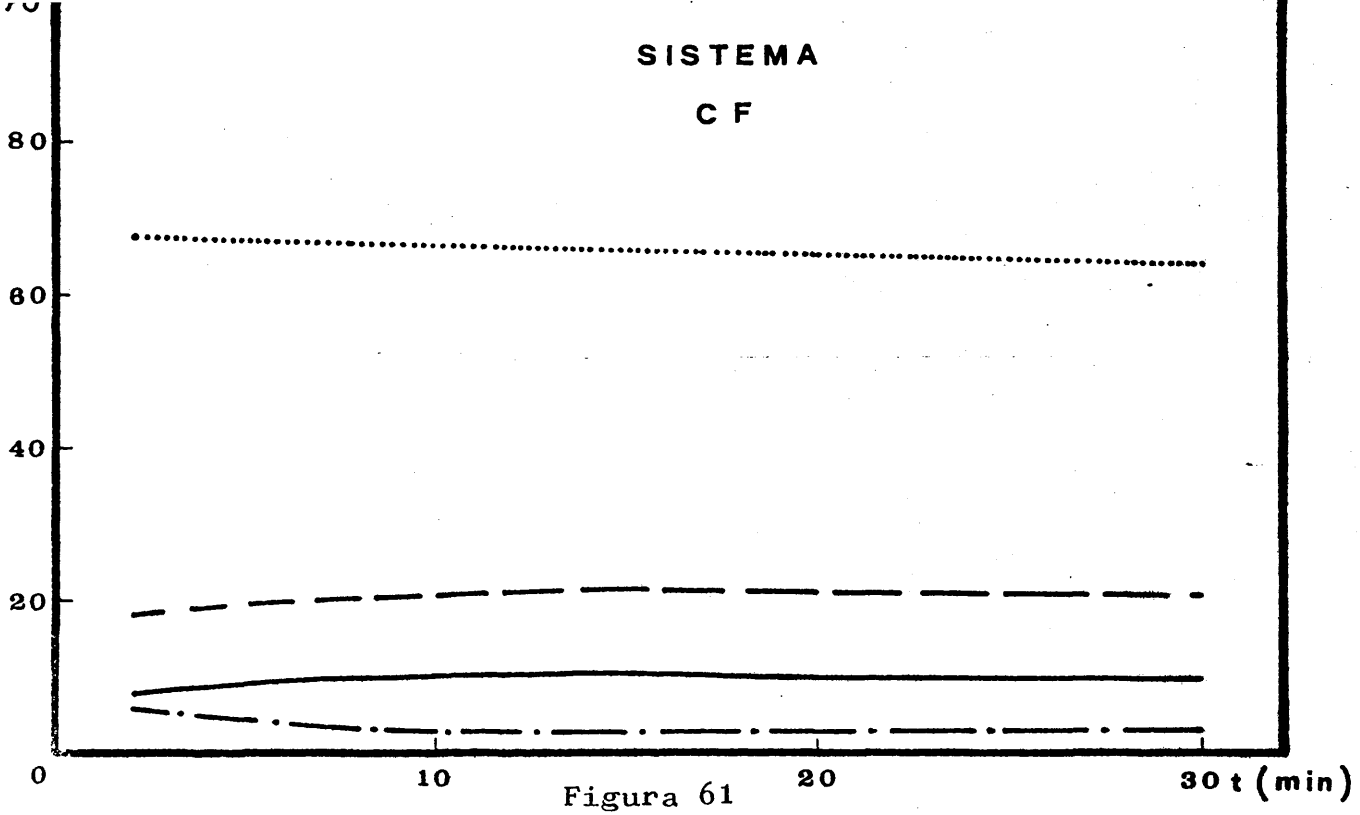
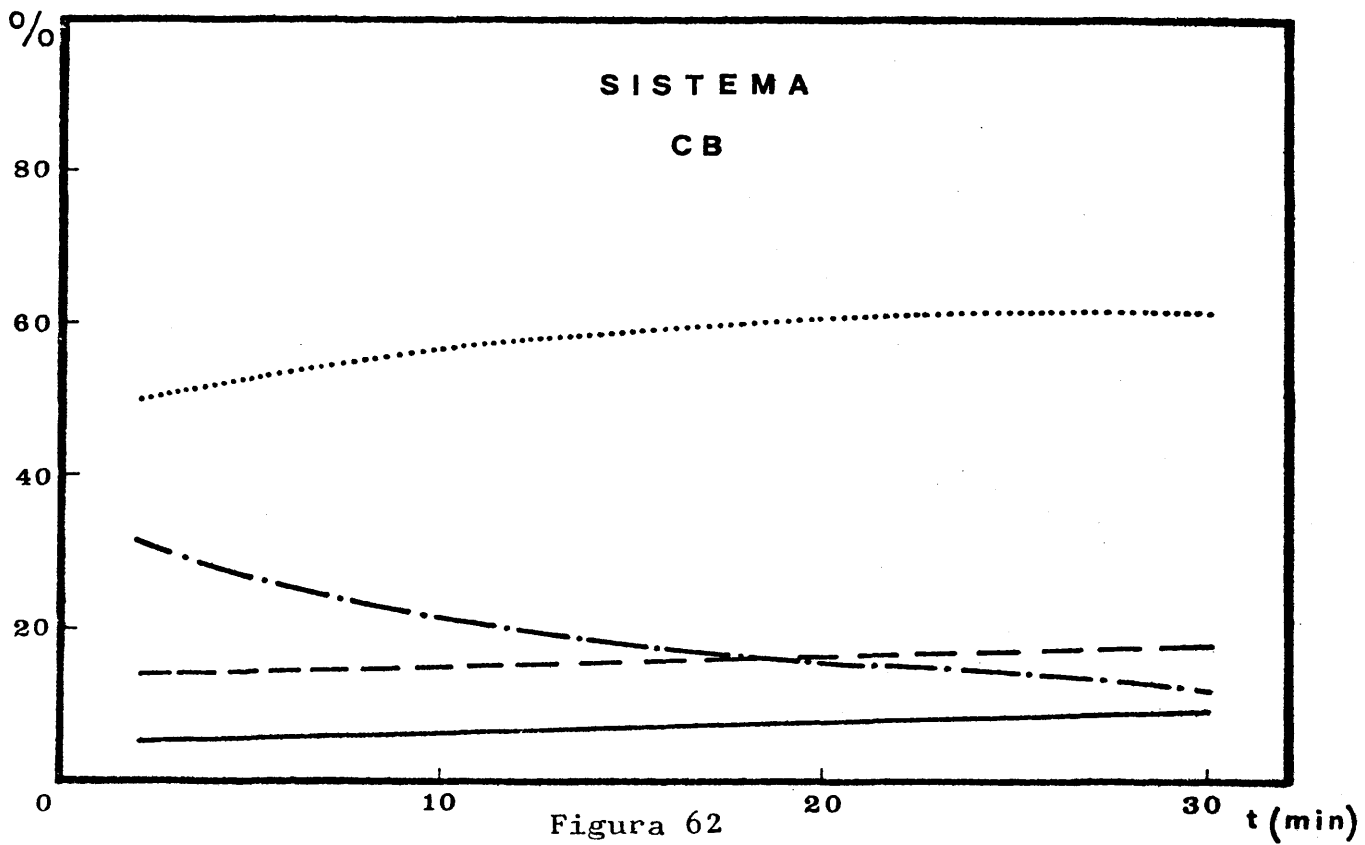


Figura 60

Envenenamiento por carbonización. Catalizador L



Envenenamiento por carbonización. Catalizador CF



Envenenamiento por carbonización. Catalizador CB

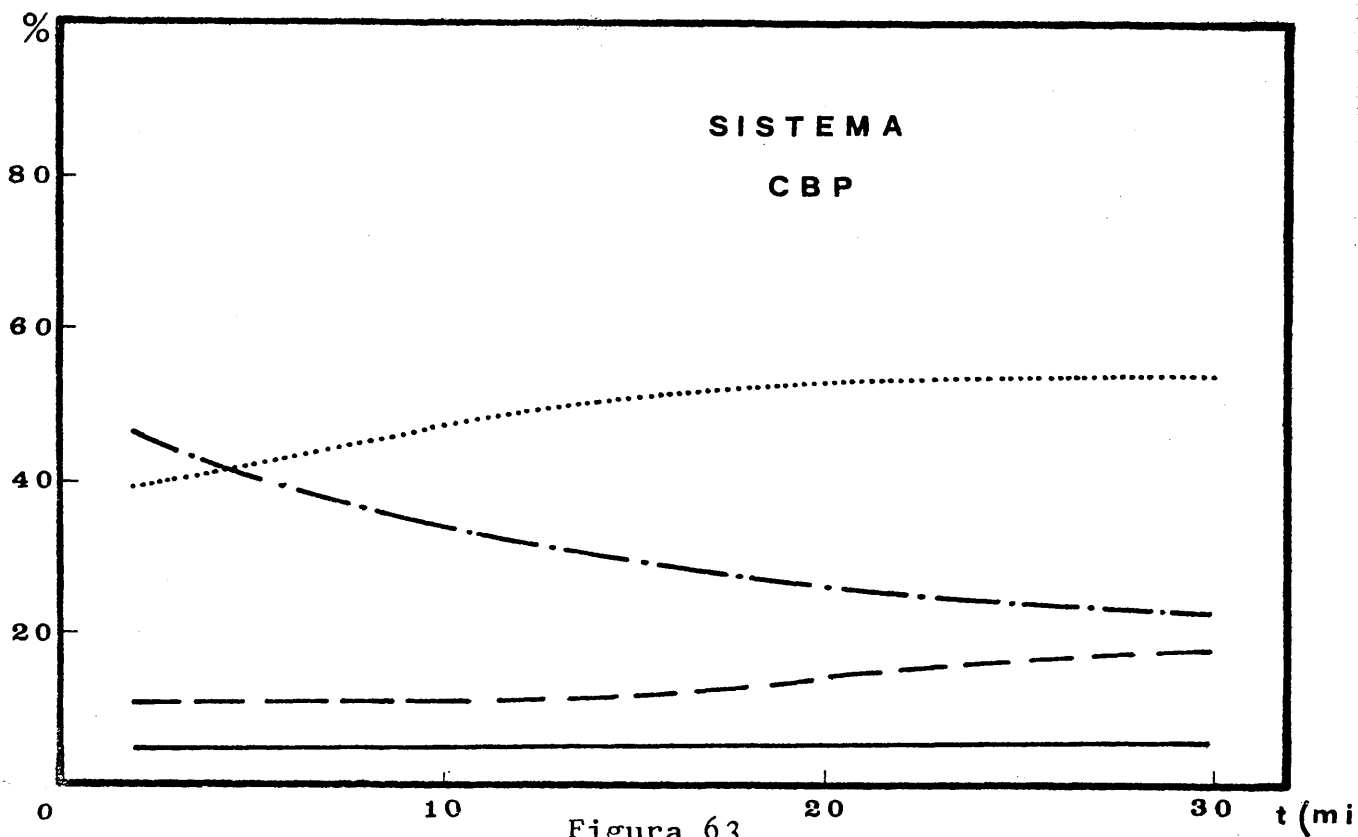


Figura 63
Envenenamiento por carbonización. Catalizador CBP

Como en el caso de los procesos estudiados en la parte VI.3 de esta Memoria, se observa una ligera desproporción de ciclohexeno a ciclohexano y benceno, en todos los casos, a excepción de la alúmina L, y que, por su escasa en tidad, no aparece reseñado en las anteriores figuras.

A la vista de dichas figuras, se pueden observar tres comportamientos más o menos diferenciados según el sólido de que se trate: ortofosfato de aluminio (F y B), alúmina (L) y sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina (CF, CB y CBP)=

En el caso de los ortofosfatos de aluminio, figuras 58 y 59, se puede observar que, mientras permanece

constante la proporción de ciclohexeno, también lo hacen las proporciones de los distintos metil-ciclopentenos isómeros. A partir del instante en el que el porcentaje de isomerización disminuye, es decir, cuando la proporción de ciclohexeno no aumenta, se produce un leve descenso en la proporción de los tres metil-ciclopentenos, siendo más acusado en el caso del isómero 4-metil.

Es interesante el hecho de que es en el caso del ortofosfato B, en el que la proporción de ciclohexeno aumenta a partir de un tiempo de reacción más elevado que en el caso del ortofosfato F, hecho que es explicable debido a su mayor acidez superficial.

En el caso de la alúmina L no debe producirse más que un ligero descenso, poco acusado, ya que debido a su baja acidez y fortaleza relativa de sus centros (sólo valorable frente a rojo neutro), el porcentaje de isomerización debe ser muy pequeño y, por tanto, su variación en función del tiempo de reacción va a ser muy poco sensible debido a su baja entidad en el proceso, que es lo que realmente sucede en nuestro caso (figura 60).

En el caso de los distintos sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, figuras 61 a 63, se vé más claramente la influencia de la acidez superficial en la variación de la distribución de los distintos isómeros con el tiempo de reacción transcurrido. Así el descenso en el 4-metil-ciclopenteno es bastante más acusado en el caso de los sistemas CB y CBP que son, a la vez, los que poseen mayor acidez superficial, mientras que en el caso del sistema CF prácticamente no se observa variación alguna.

Puede observarse, en el transcurso de tiempo de reacción escogido para nuestro estudio, que el porcenta-

je de isomerización del ciclohexeno no sufre variación apreciable siendo, prácticamente idéntico para los tres casos, observándose un cierto incremento en el del sistema CBP que es el que posee una acidez superficial superior.

Si, como hemos comentado anteriormente, el porcentaje de isomerización del ciclohexeno no sufre apenas variación, sí que es visiblemente diferente la proporción de los tres metil-ciclopentenos isómeros. Así, para un mismo tiempo de reacción, dicha proporción de metil-ciclopentenos varía enormemente según el sistema de que se trate. Esta variación está en función de la acidez del sistema, siendo en el caso del sistema CF en el que un aumento del tiempo de reacción no lleva aparejado una variación apreciable en el porcentaje de isómeros, mientras que en el caso de los otros dos sistemas, CB y CBP, tal variación es bastante mas acusada, pasando de un 31 a un 12% la proporción del 4-metil-ciclopenteno, en el caso del sistema CB mientras que en el CBP esta variación va de un 46 a un 23% lo que quiere decir que el efecto de la desactivación por carbón en el transcurso de la reacción es menor en este caso que en aquél, ya que aunque la actividad catalítica es prácticamente idéntica, no lo son así las conversiones a metil-ciclopentenos isómeros que en todo momento son superiores en el caso del sistema CBP.

Por consiguiente, los sistema CB y CBP, debido a su mayor acidez superficial, son los menos susceptibles a la desactivación por deposición de carbón en el transcurso de la reacción de isomerización, si bien este carbón que se va depositando sobre ellos hace variar continuamente la proporción de los metil-ciclopentenos que se producen por isomerización estructural del ciclohexeno.

En la figura 64, se muestra la variación de

la acidez superficial, a_s (meq/g), de los distintos sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, frente al pK del indicador utilizado en la valoración. Puede apreciarse que, en todo momento, la acidez superficial del sistema CBP supera a la de los otros dos sistemas, CB y CF.

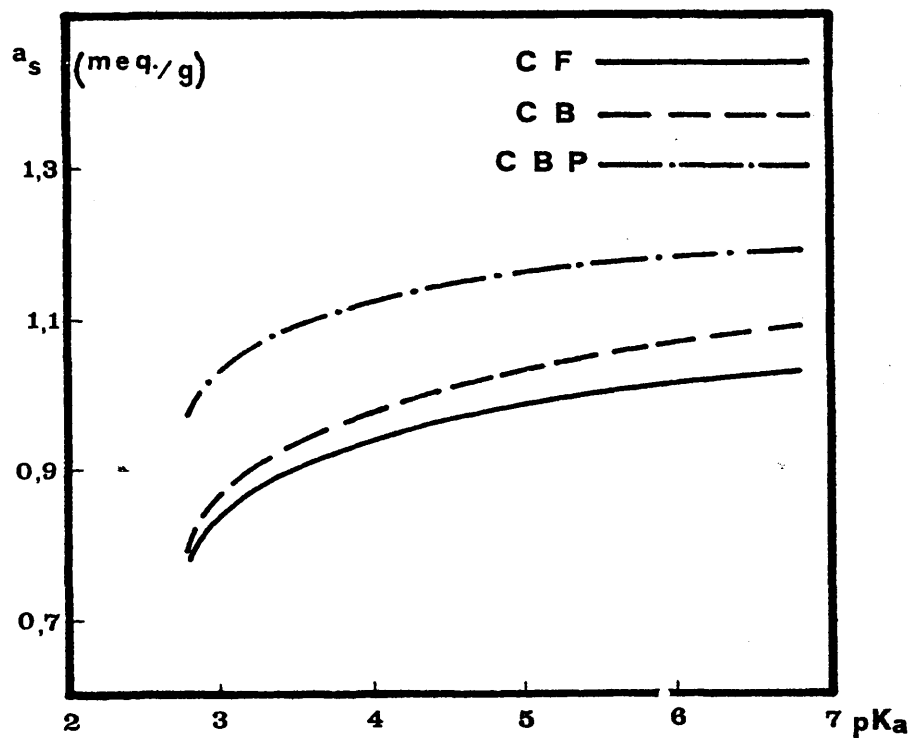


Figura 64

Variación de la acidez superficial
con el pK del indicador utilizado

El sistema CBP, el más ácido de los comentados, es el que sufre una desactivación más lenta, precisando de mayores tiempos de reacción para llegar a una desactivación semejante a la de los otros dos sistemas (CF y CB).

VII.3.- ENVEJECIMIENTO DE LOS SISTEMAS ORTOFOSFATO DE ALUMI
NIO-ALUMINA EN REACCIONES DE DESHIDRATAACION DE 1-
HEXANOL

3.1. NOMENCLATURA DE LOS SISTEMAS ORTOFOSFATO DE
ALUMINIO-ALUMINA ENVEJECIDOS

Se han utilizado tres sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, gelificados en diferentes medios. Estos sistemas, denominados CF (gelificado en un medio exclusivamente amoniaco), CB (en medio mixto óxido de etileno-amoniaco) y CBP (en medio mixto óxido de propileno-amoniaco) han sido utilizados en ocho reacciones y regenerados otras tantas veces. Despues de sufrir este proceso, son denominados CFR, CBR y CBPR, respectivamente.

De igual forma, se ha estudiado en los tres sistemas originales, el envenenamiento por deposición de carbón, en el transcurso de una reacción de deshidratación de 1-hexanol, operando a un W/F de 60 gramos catalizador/moles de 1-hexanol/hora y a una temperatura de 400°C. De esta

forma se obtiene una nueva serie de catalizadores, denominados C, que resultan de someter a los catalizadores originales a un tiempo de reacción aproximado de quince minutos, al cabo de los cuales se deposita sobre los mismos, aproximadamente, un 4% de carbón en peso (referido a peso de catalizador).

La denominada serie A la constituyen los catalizadores de la serie C una vez que han sido regenerados, para eliminar el carbón depositado sobre su sistema poroso.

3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE LOS CATALIZADORES DESACTIVADOS

Se han determinado las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de todos los catalizadores estudiados, a la temperatura del nitrógeno líquido, según el procedimiento de Brunnauer, Emmett y Teller.

Las isotermas de los tres sistemas catalíticos utilizados, antes de ser sometidos a reacción (CF, CB y CBP) se muestran en las figuras 12, 13 y 14. En las figuras 65 a 73 se representan las isotermas de los catalizadores envejecidos (CFR, CFC, CFA, etc.).

Comparando la forma de las isotermas de los catalizadores desactivados con las de los originales, puede apreciarse un ciclo de histéresis prácticamente idéntico, lo que nos indica que la forma de los poros, no ha sufrido alteraciones apreciables, llegándose a las mismas conclusiones que en el Capítulo IV extrajimos de estas isotermas.

Por otra parte, en general, el volumen de nitrógeno adsorbido disminuye en el caso de los catalizadores de-

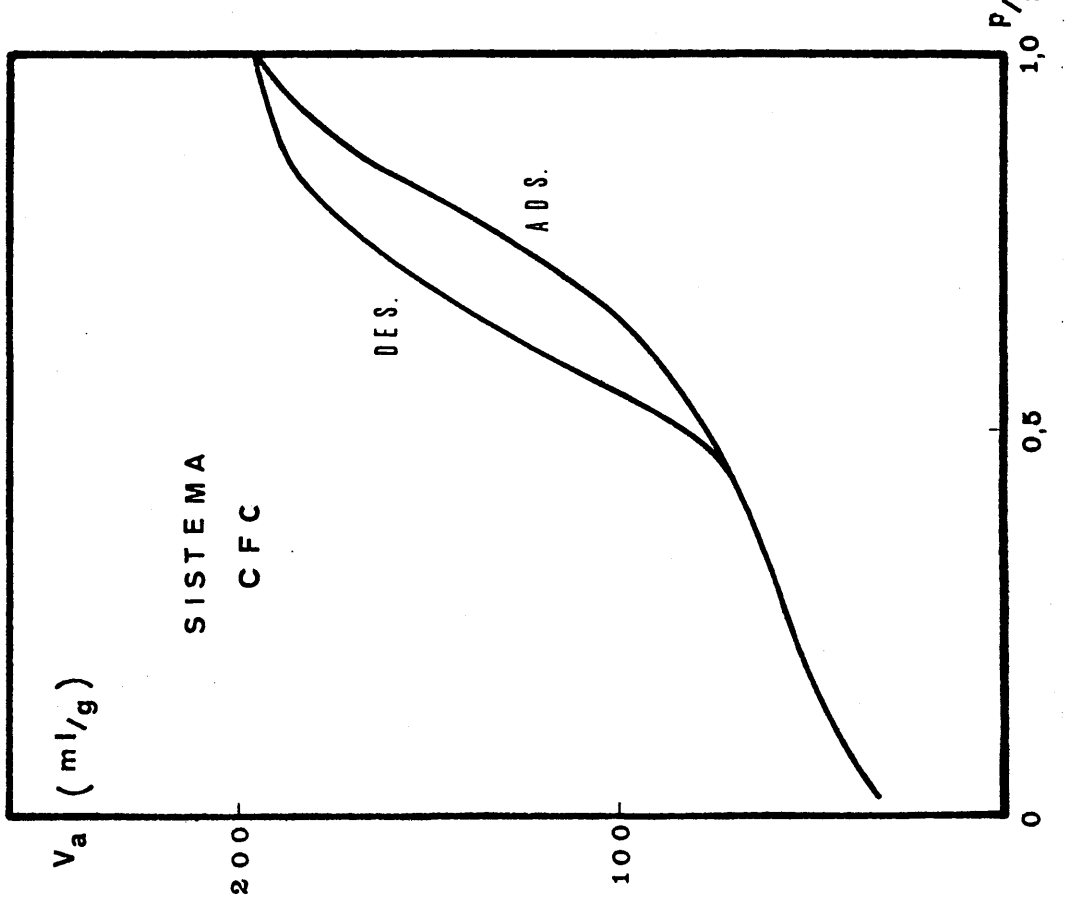
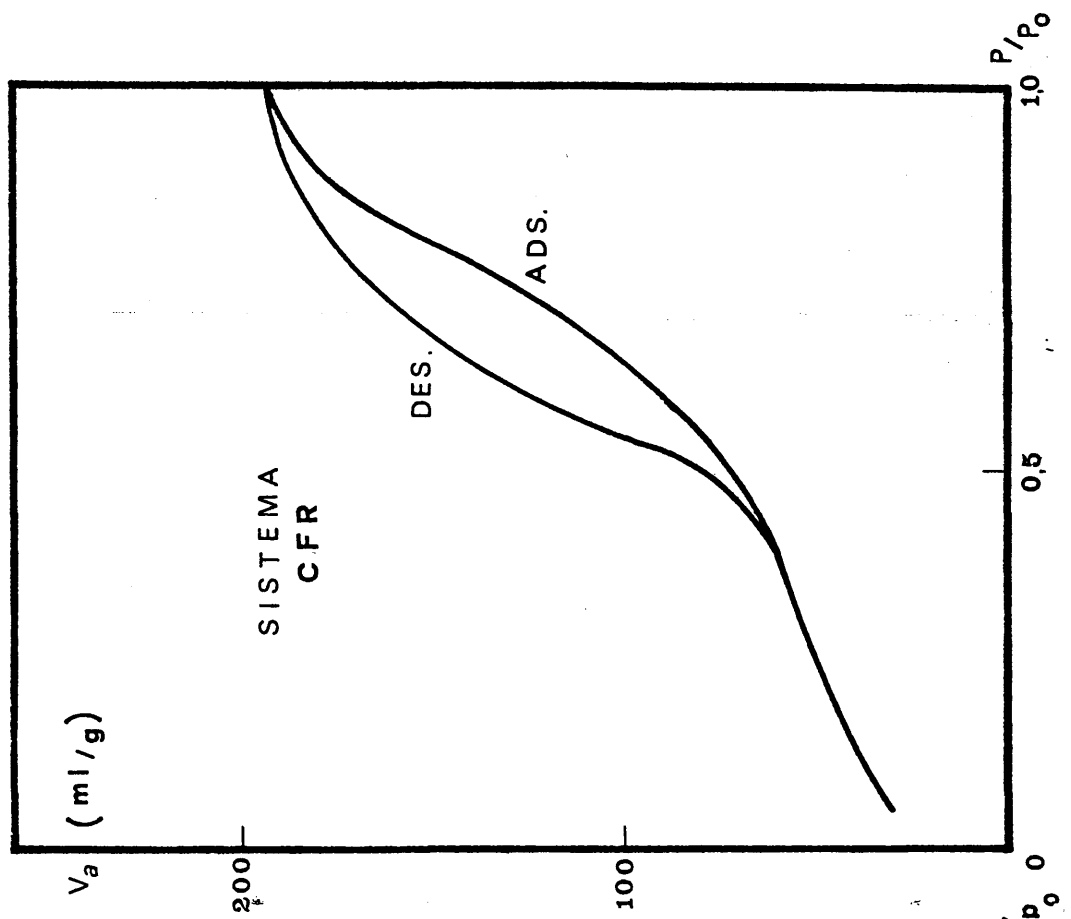
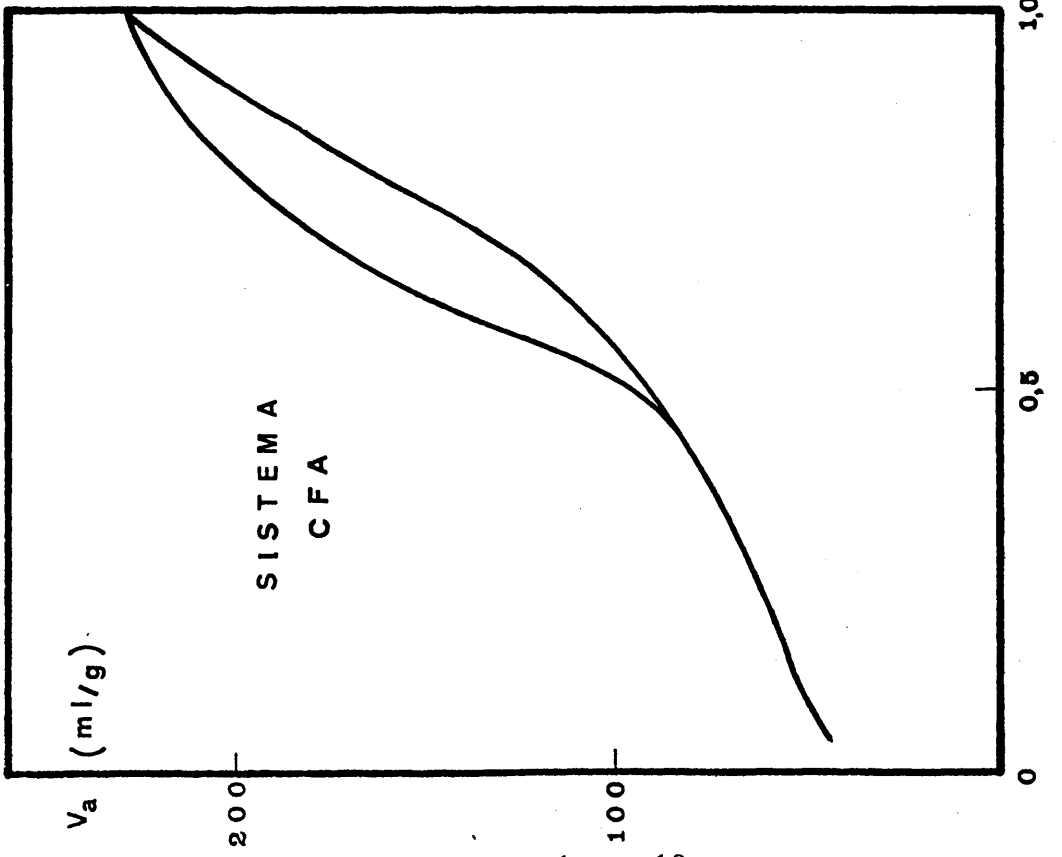
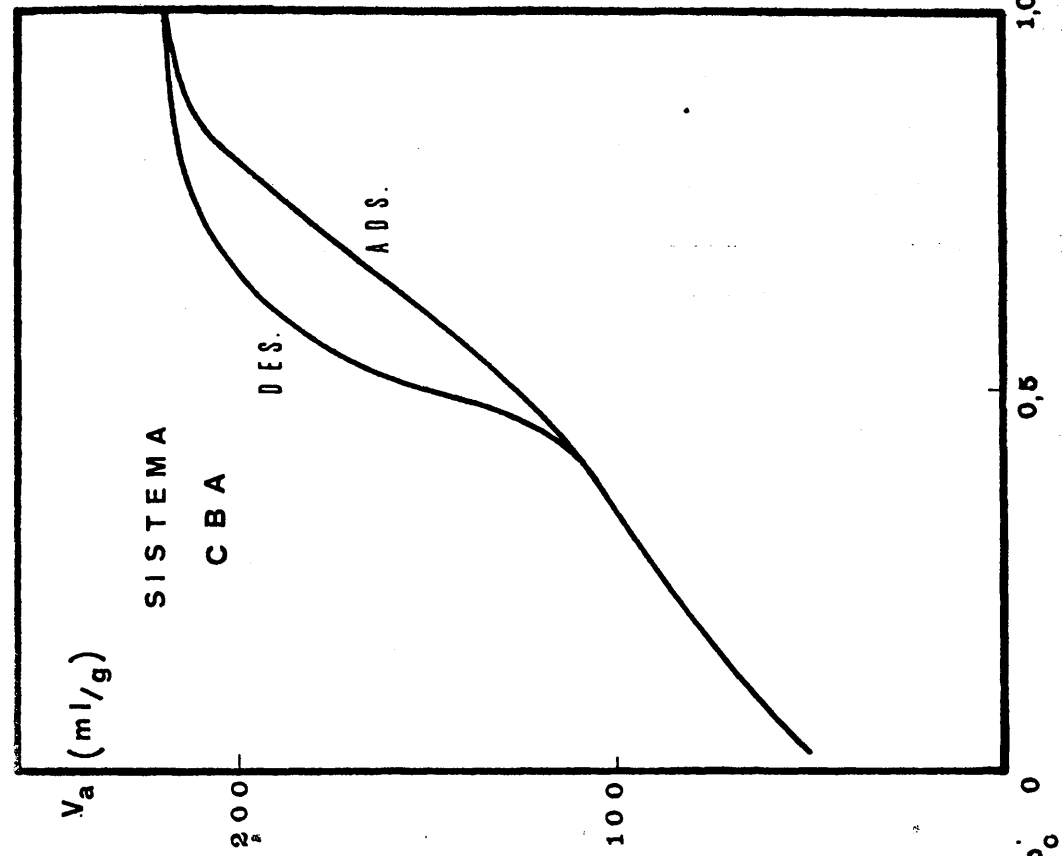


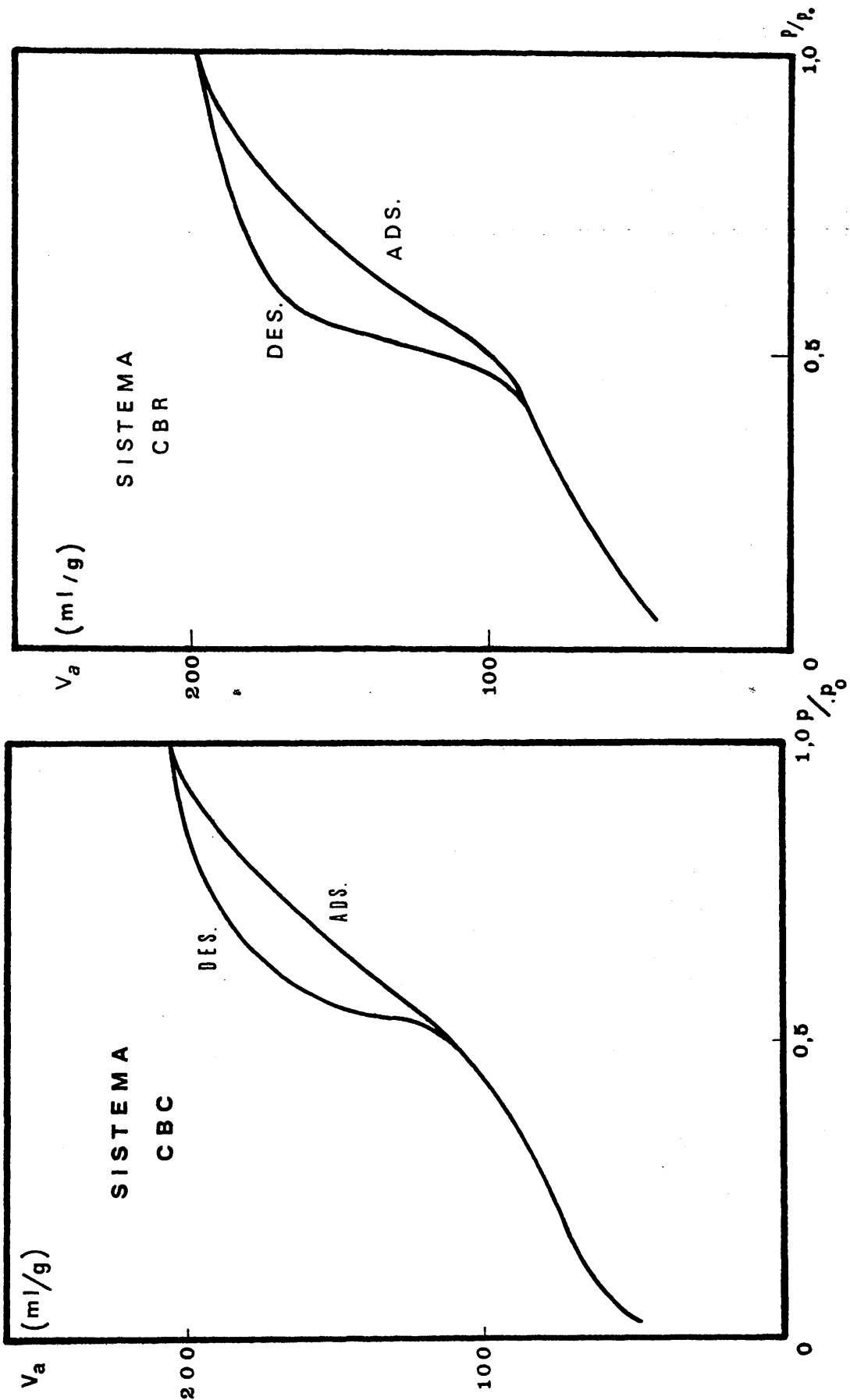
Figura 65 y 66

Isotermas de Adsorción-desorción de los sistemas CFC y CFR



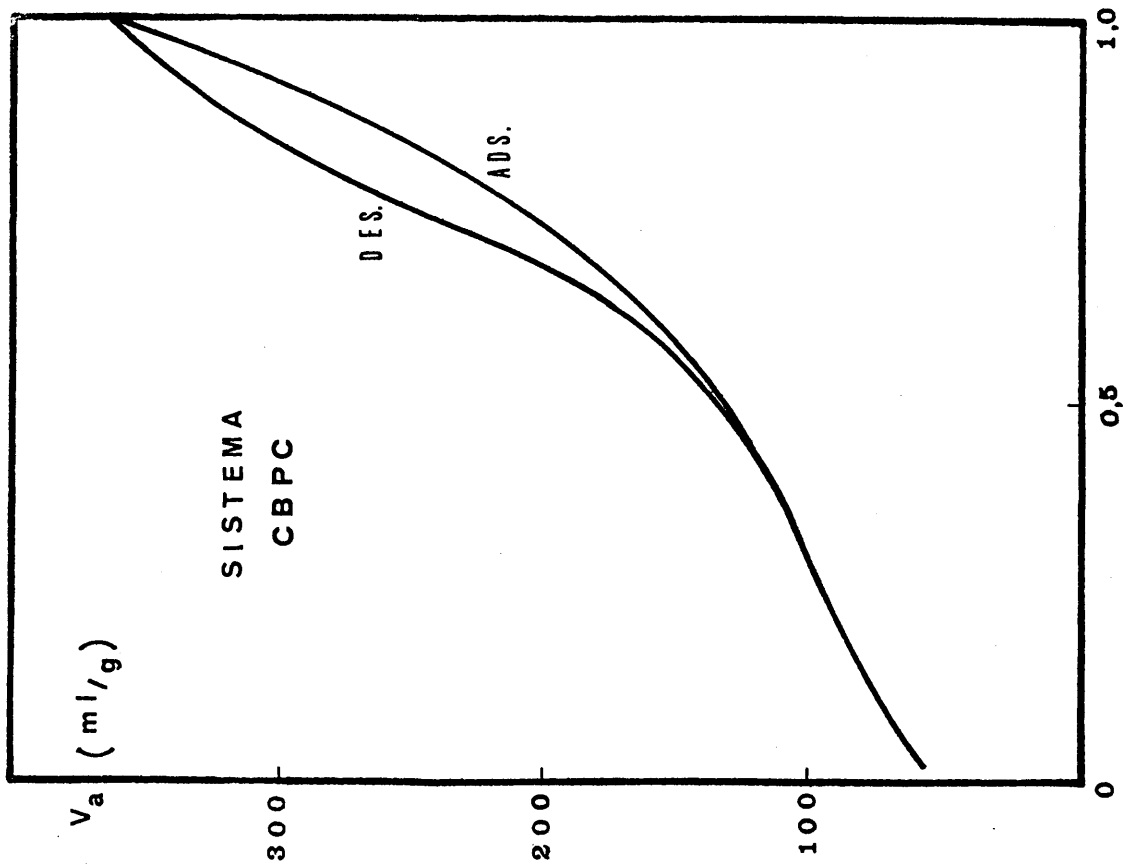
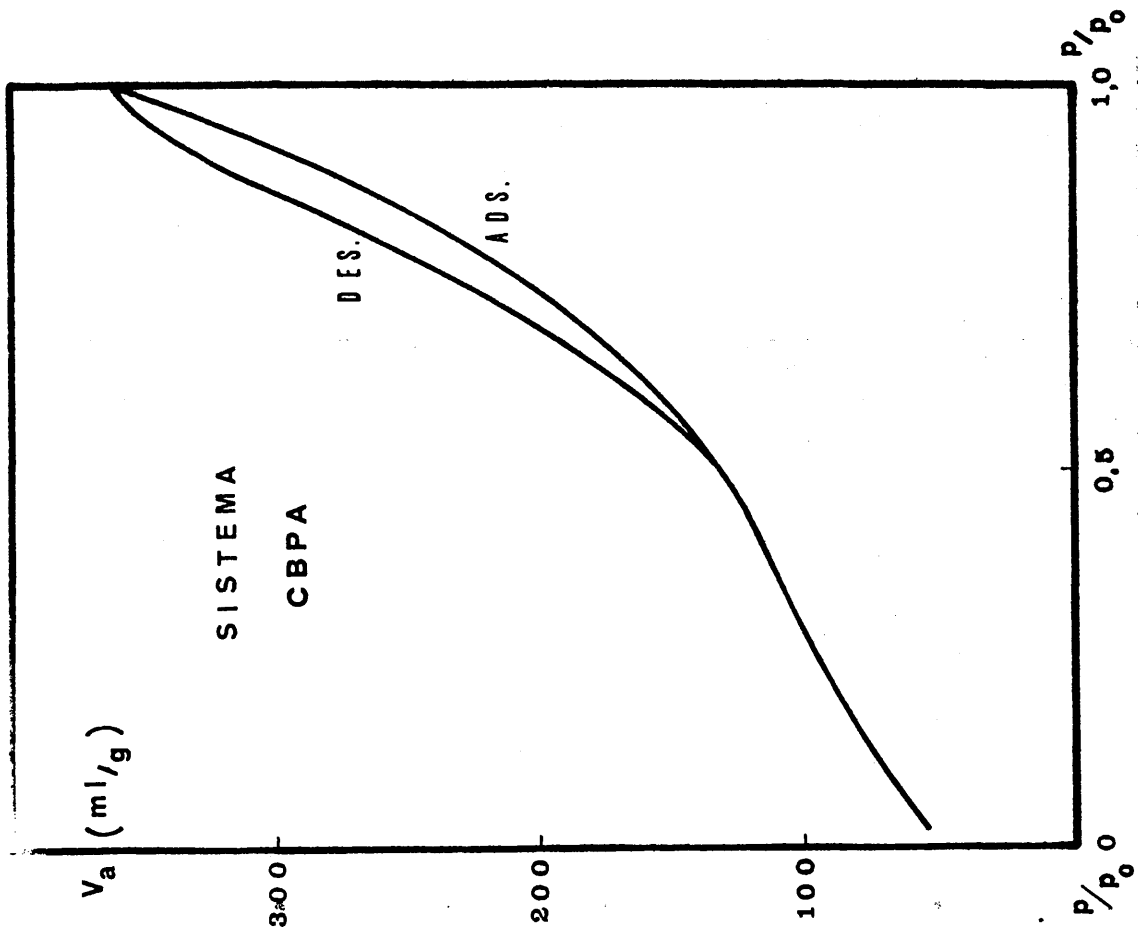
Figuras 67 y 68

Isotermas de Adsorción-desorción de los Sistemas CFA y CBA



Figuras 69 y 70

Isotermas de Adsorción-desorción de los sistemas CBC y CBR



Figuras 71 y 72

Isotermas de Adsorción-Desorción de los Sistemas CBPC y CBPA

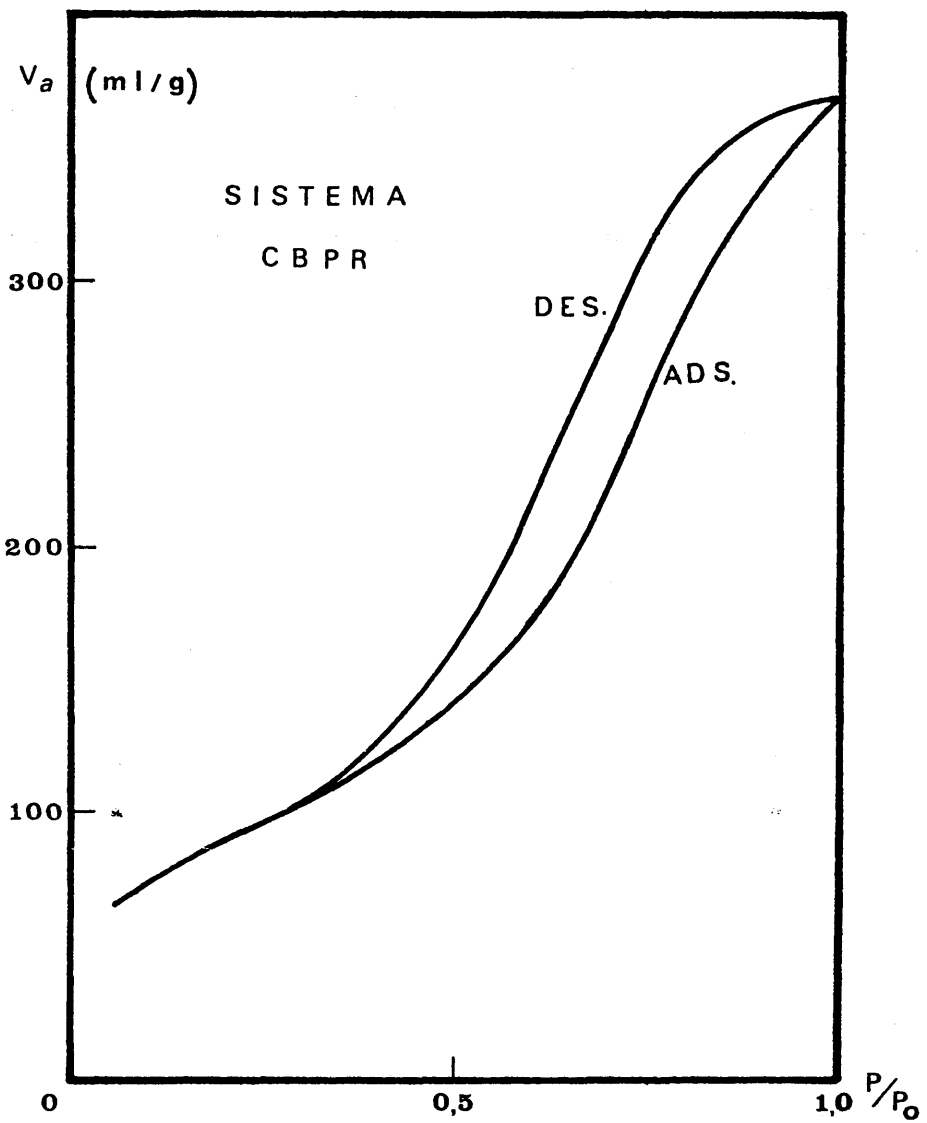


Figura 73

Isoterma de Adsorción-desorción del Sistema CBPR

sactivados, salvo para el sistema CBP.

3.3. SUPERFICIE ESPECIFICA DE LOS CATALIZADORES DESACTIVADOS

A partir de las ramas de adsorción de las isoterma en el intervalo de presiones relativas $0 \leq p/p_0 \leq 0,35$, se han calculado, de acuerdo con la Teoría de Brunnauer, Emmett y Teller (B.E.T.), las superficies específicas de los catalizadores desactivados.

En la Tabla XXIX se muestran los valores obtenidos:

TABLA XXIX
Superficie específica de los Catalizadores desactivados

CATALIZADOR	SUPERFICIE ESPECIFICA (m ² /g)
CF	240
CFC	186
CFA	219
CFR	170
CB	299
CBC	271
CBA	294
CBR	257
CBP	319
CBPC	320
CBPA	320
CBPR	318

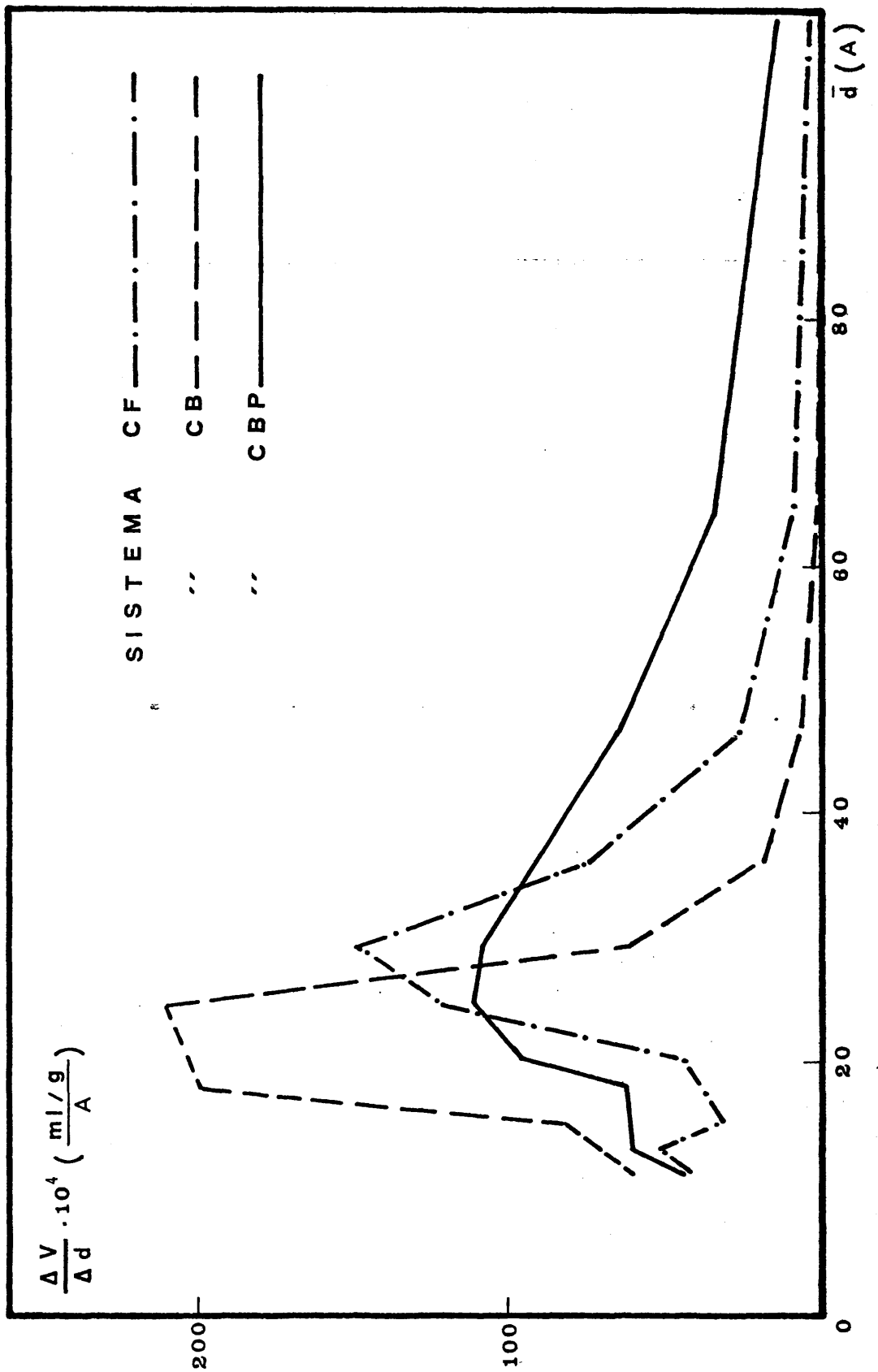


Figura 74

Curvas de distribución de poros de los sistemas antes de la reacción

Se puede observar un descenso de la superficie específica de los sistemas, variable según la naturaleza de los mismos.

Así, en el caso del sistema CF se observa un mayor descenso que en el caso de los otros dos sistemas, CB y CBP. Dentro de estos últimos, se puede apreciar que el descenso en superficie específica es más acusado en el caso del sistema CB, mientras que en el caso del sistema CBP el descenso que se observa se encuentra dentro del error experimental inherente al método de cálculo.

3.4. TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS DE LOS CATALIZADORES DESACTIVADOS

En la figura 74 se muestran las curvas de tamaño y distribución de poros de los tres sistemas, calculados según el modelo "slit-shaped" (platos paralelos) antes de ser sometidos a reacción. Puede apreciarse que el sistema CF, a pesar de tener menor superficie específica que el sistema CB, posee poros de mayor tamaño que éste. El sistema CBP presenta una distribución de poros mas amplia que la de los otros dos sistemas, siendo a la vez el que presenta una mayor superficie específica.

Comparando las curvas de tamaño y distribución de poros de los catalizadores CF, CFC, CFA y CFR (figura 75) se puede apreciar una variación en el sistema poroso con el empleo continuado en procesos de deshidratación. Tal variación consiste en una disminución en el porcentaje de los poros de mayor tamaño, al igual que ocurre con los poros de \bar{d} inferior a 18 Å. Esto nos lleva a pensar que parte de los poros pequeños ($\bar{d} < 18\text{Å}$) se han perdido por deposición

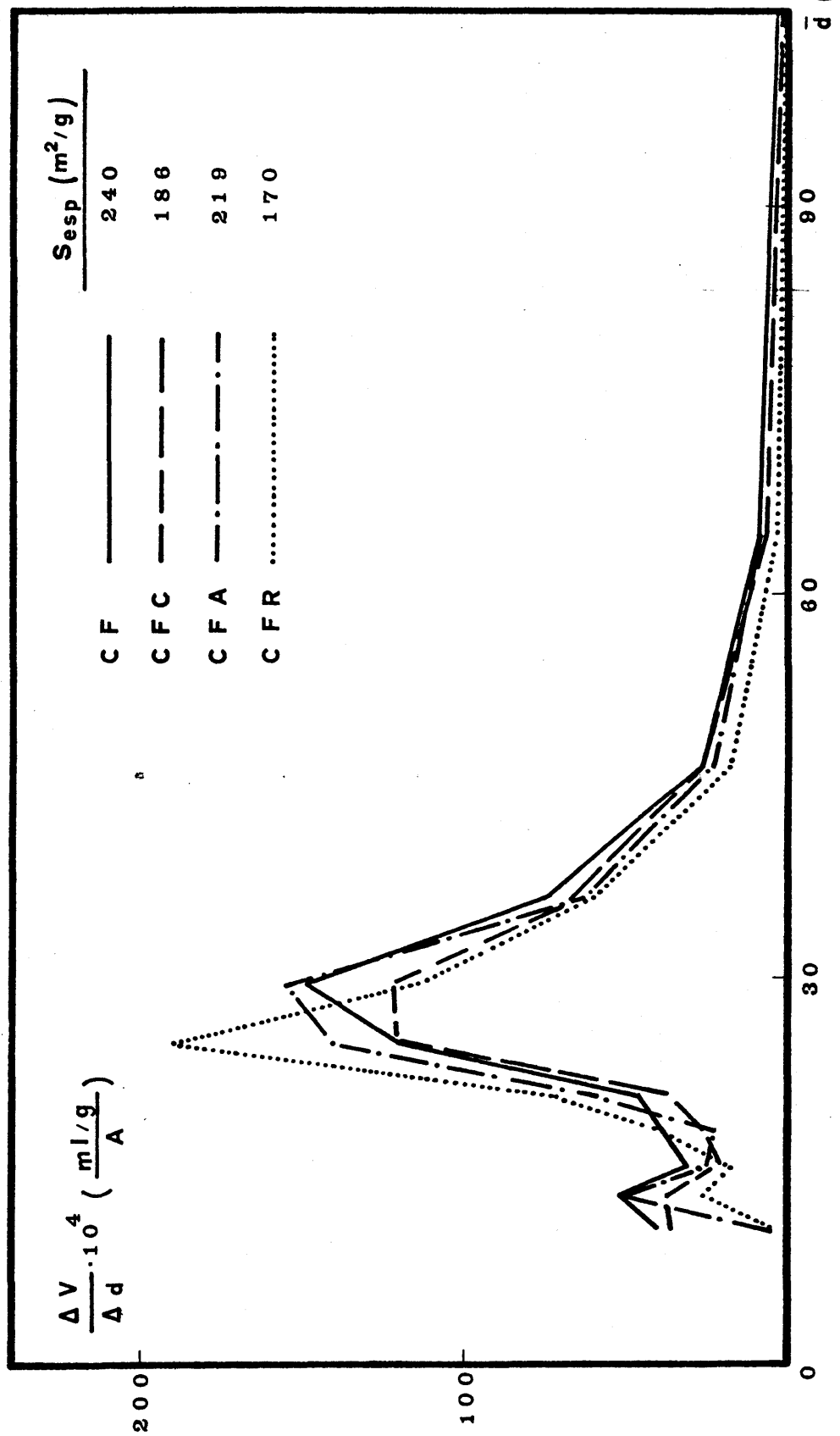


Figura 75

Curvas de distribución de poros del sistema CF en diversos grados de envejecimiento

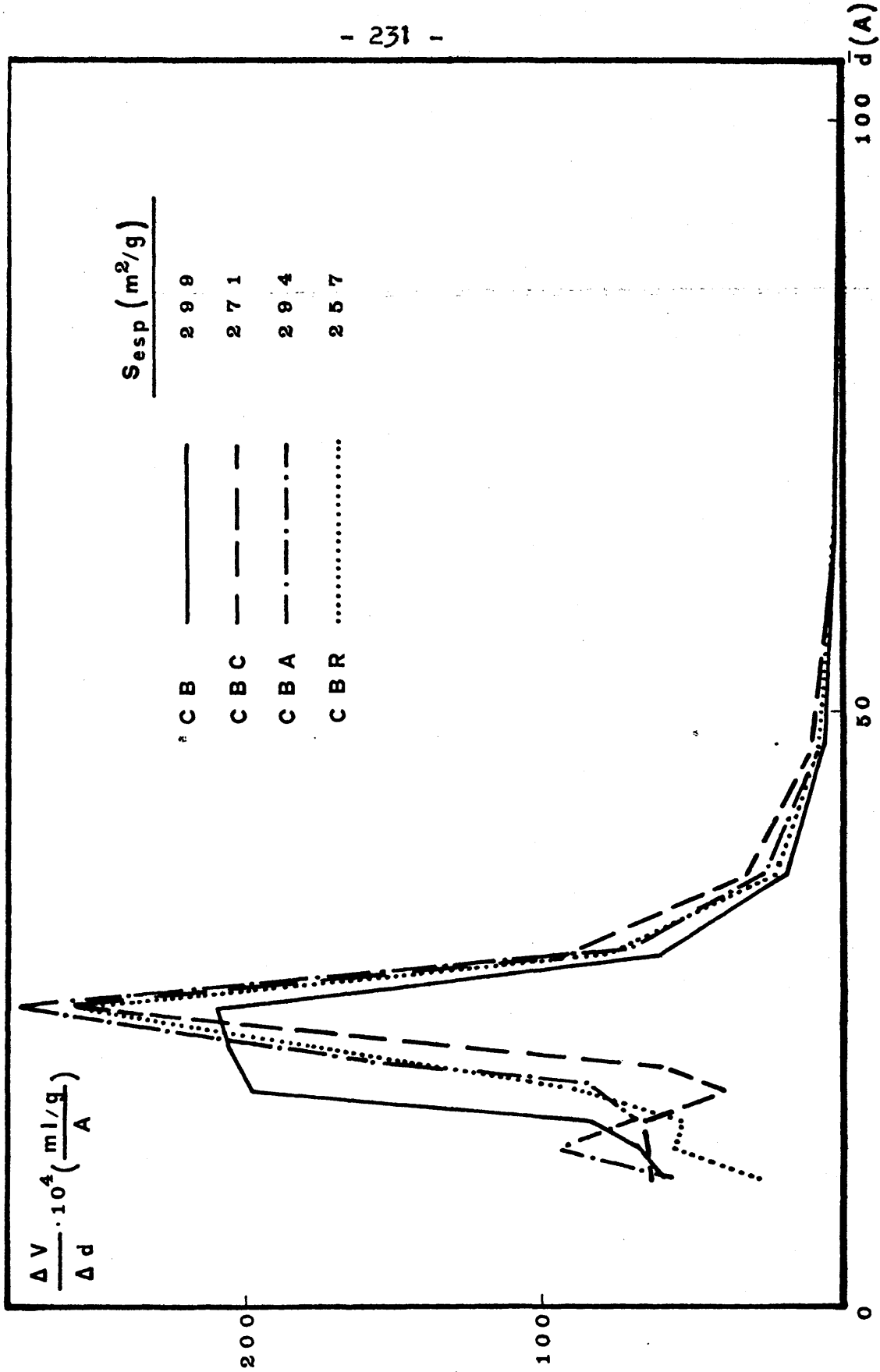


Figura 76

Curvas de distribución de poros del Sistema CB
en diversos grados de envejecimiento

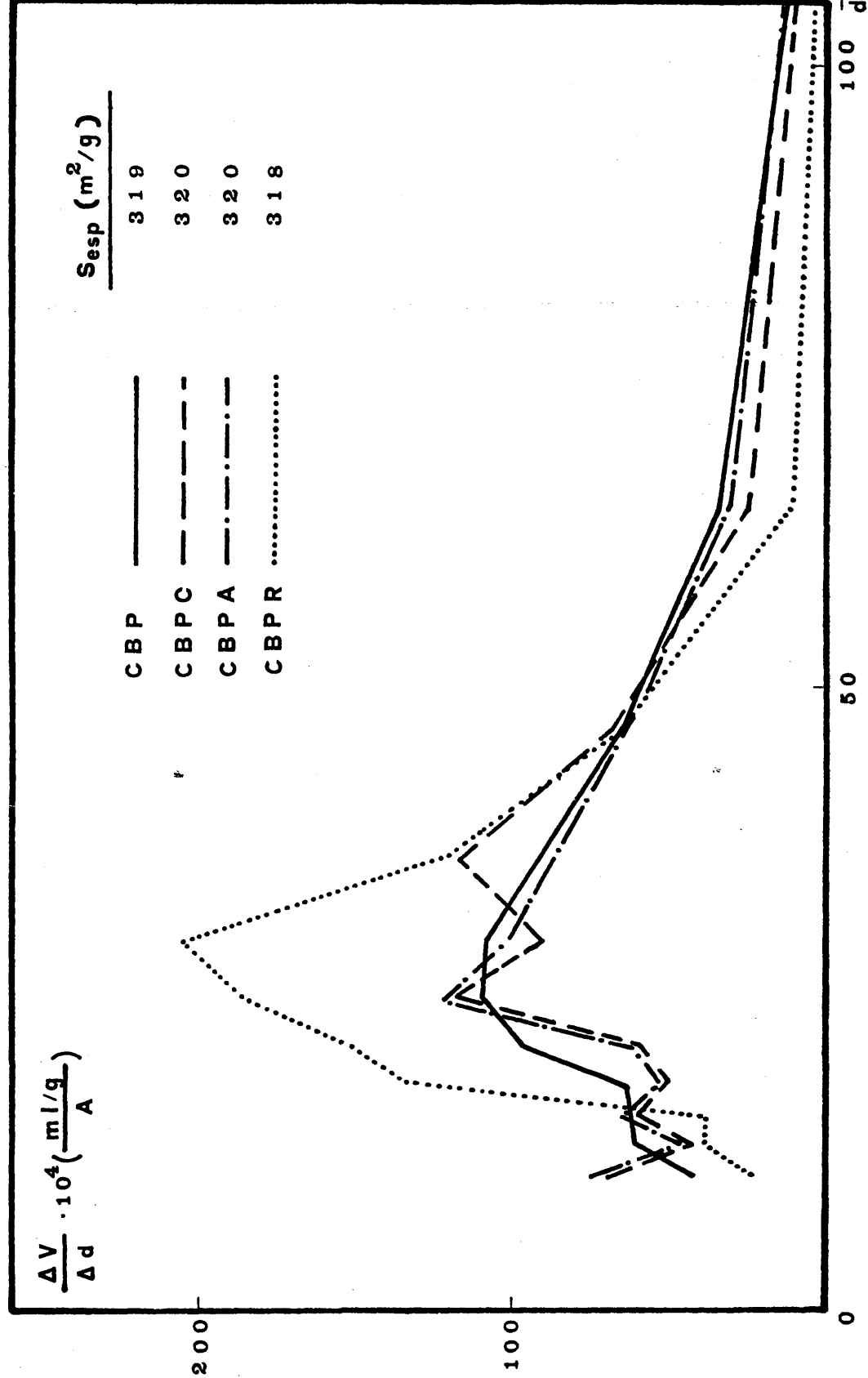


Figura 77

Curvas de distribución del poros del Sistema CBP en diversos grados de envejecimiento

de carbón y tratamiento térmico y que los poros grandes han disminuido en tamaño por la misma razón.

Una situación parecida se produce en las otras dos series de catalizadores, si bien se pueden observar ciertas diferencias entre ellas. Se puede apreciar que en el caso de los catalizadores pertenecientes al sistema CB (figura 76) la disminución en el porcentaje de los poros pequeños es bastante más apreciable no siéndolo tanto en el caso de los poros grandes ya que, prácticamente, no se observa variación.

En el caso de los catalizadores pertenecientes al sistema CBP (figura 77) se observa una tendencia similar al caso anterior, si bien aquí, es menos acusada.

* En los tres casos se puede apreciar una tendencia a establecer un único tamaño de poro, tendencia que es muy acusada en el caso de los sistema CF y CB mientras que en el caso del sistema CBP dicho tamaño se centra en una zona mas amplia (20-40 A).

En lo que a volumen acumulado se refiere, cu ya variación aparece en la Tabla XXX, sucede algo muy similar a lo observado con las superficies específicas; dentro de una misma serie, se puede apreciar que el descenso en el volumen acumulado es tanto más acusado si se trata del sistema CF, CB o CBP, siendo este último sistema en el que, prácticamente, no se aprecia variación alguna, ya que si bien es cierto que en el transcurso de una reacción dicho volumen acumulado disminuye ligeramente, tambien lo es el hecho de que despues de una serie de reacciones, no sólo al canza el valor original sino que incluso se aprecia un lige ro aumento, aunque tanto un valor como otro se encuentran dentro del error experimental inherente al método de cálculo.

TABLA XXX

Volumen acumulado de poro de los catalizadores
desactivados

CATALIZADOR	VOLUMEN ACUMULADO DE PORO (ml.)
CF	0,40
CFC	0,32
CFA	0,37
CFR	0,33
CB	0,38
CBC	0,33
CBA	0,36
CBR	0,34
CBP	0,59
CBPC	0,58
CBPA	0,58
CBPR	0,62

Por lo general, se produce una disminución en los parámetros característicos que con respecto a la catálisis definen a un sólido poroso, descenso que, en el intervalo de reacciones elegido en nuestro estudio, no es apreciable en el caso del sistema CBP.

En la Figura 78 se muestran las curvas de tamaño y distribución de poros de los tres sistemas, después de su utilización en ocho reacciones (Serie R). Puede apreciarse que con el uso continuado en reacciones la diferencia existente en superficie específica entre el sistema CF y CB se hace aún más patente, si bien ya no se diferencian

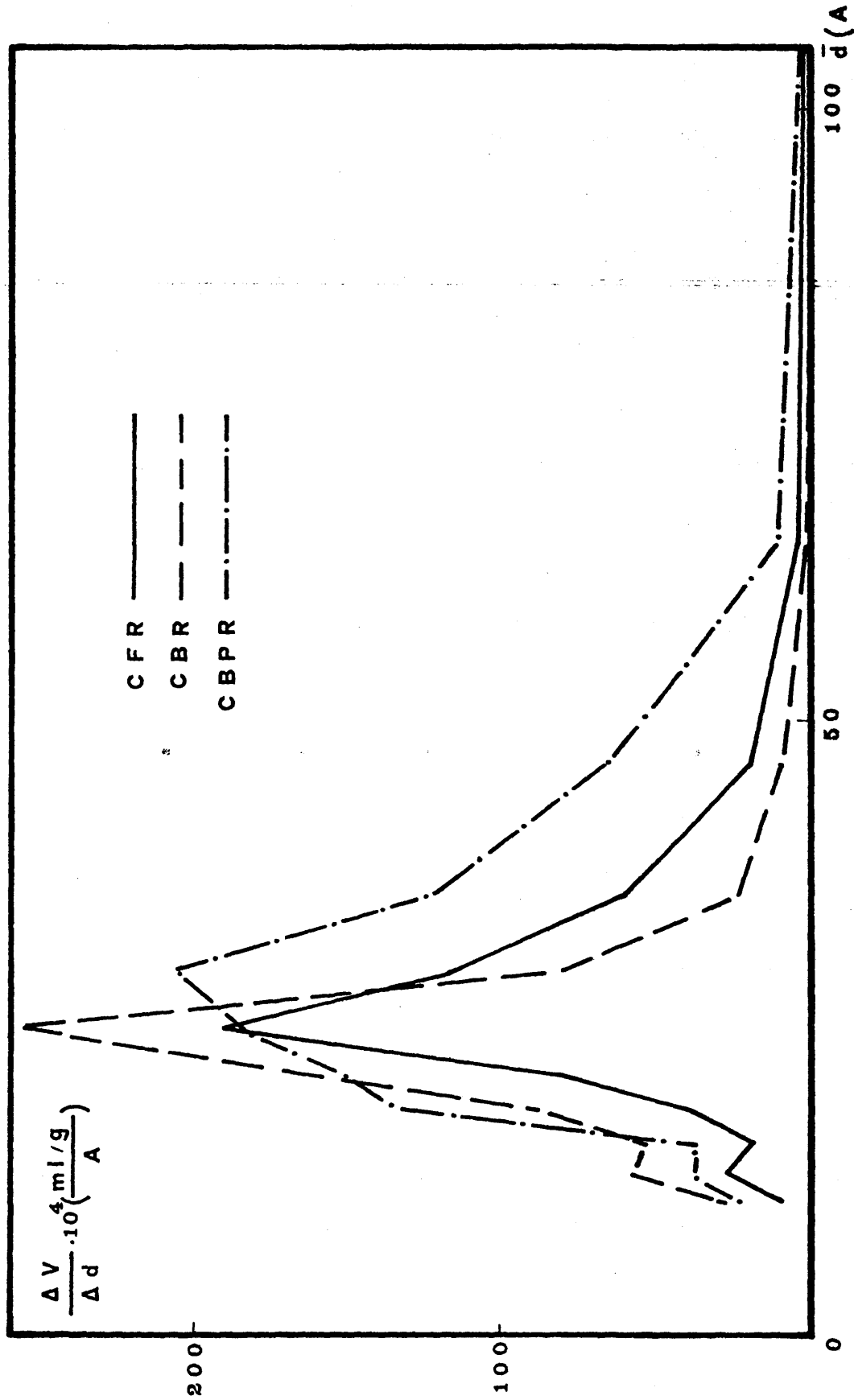


Figura 78

Curvas de Distribución de poros de los Sistemas CFR, CBR y CBPR.

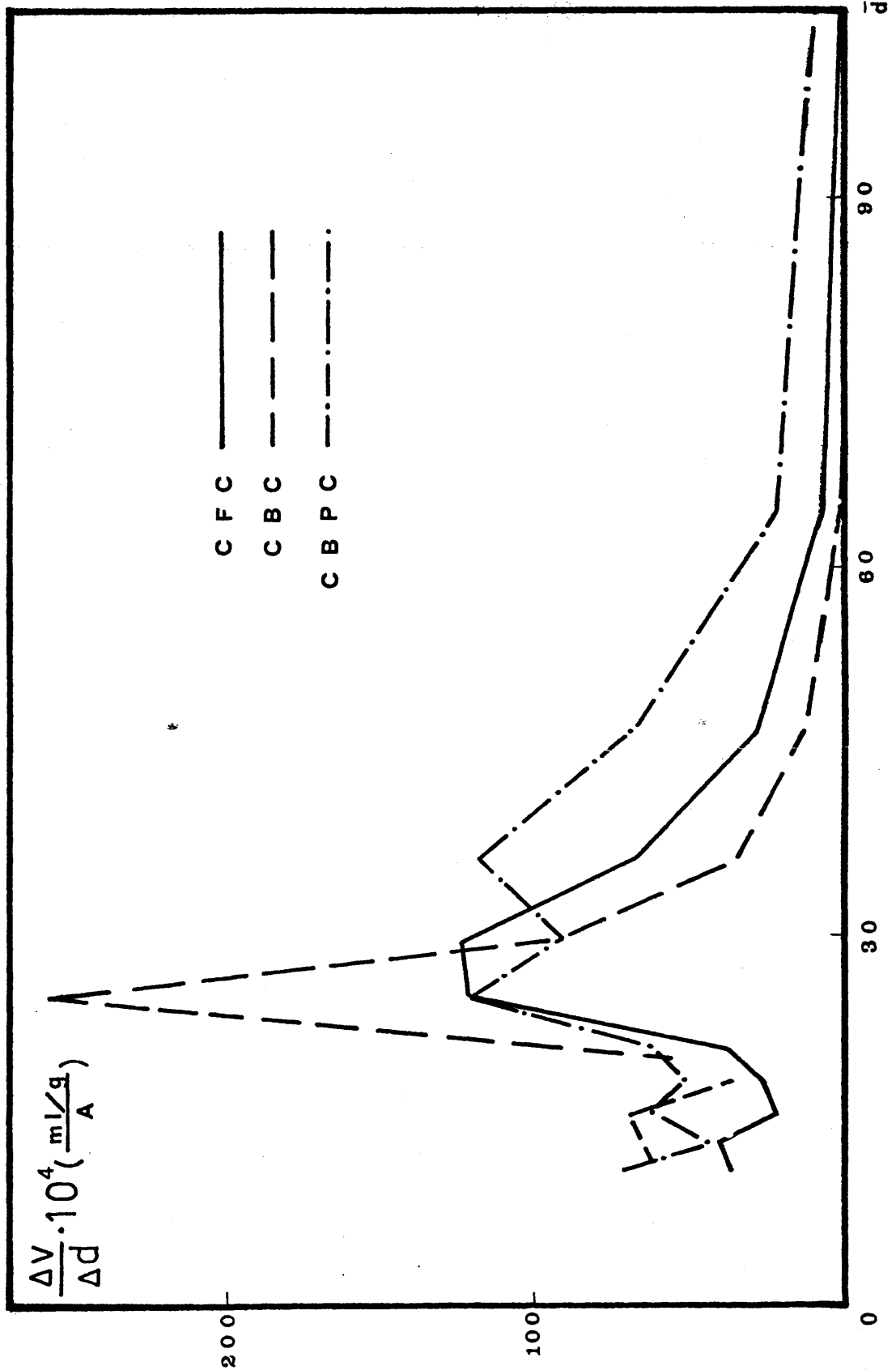


Figura 79

Curvas de Distribución de poros de los Sistemas CFC, CBC y CBPC.

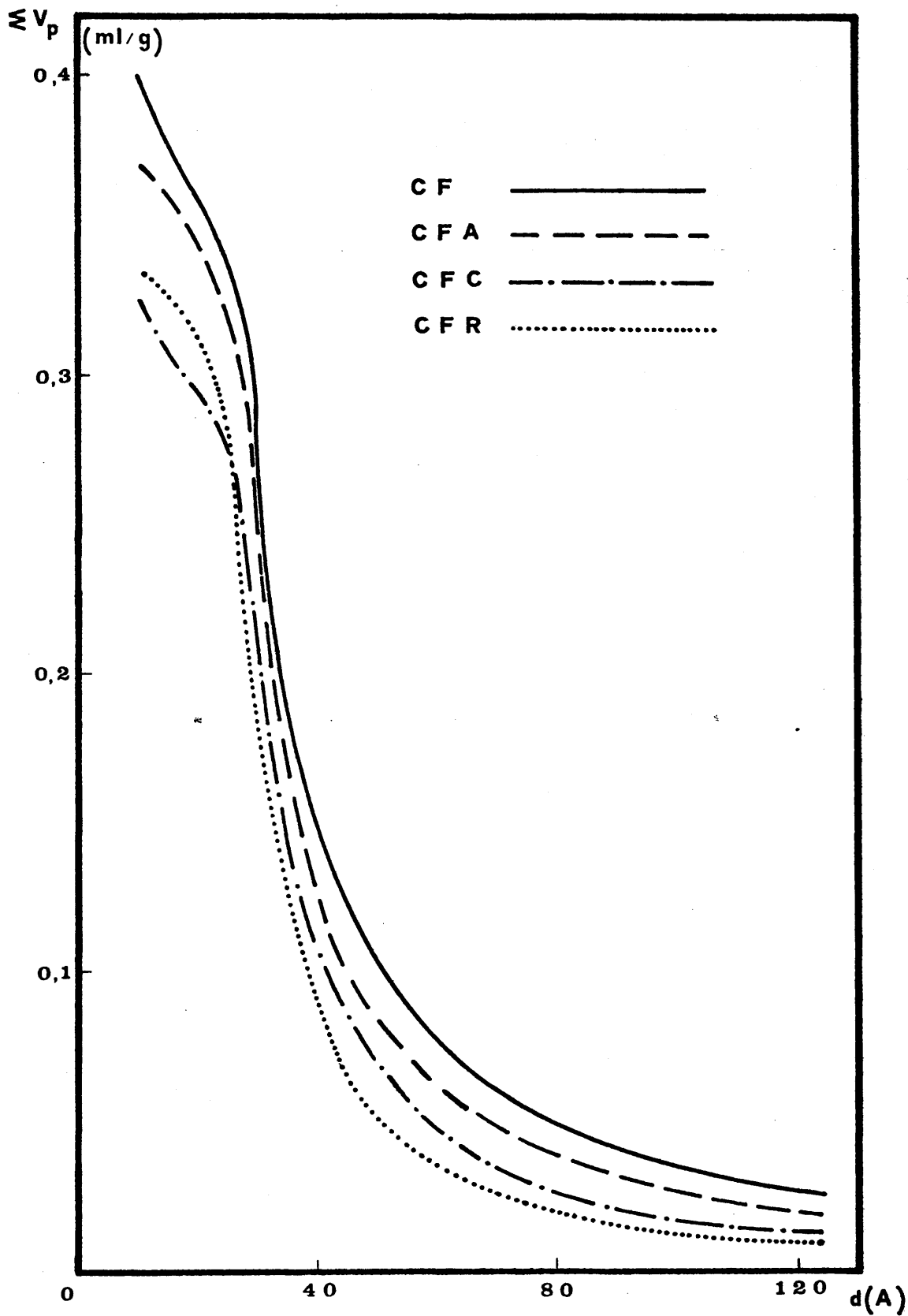


Figura 80

Curvas de Volumen acumulado de poro del Sistema CF
en diversos grados de envejecimiento

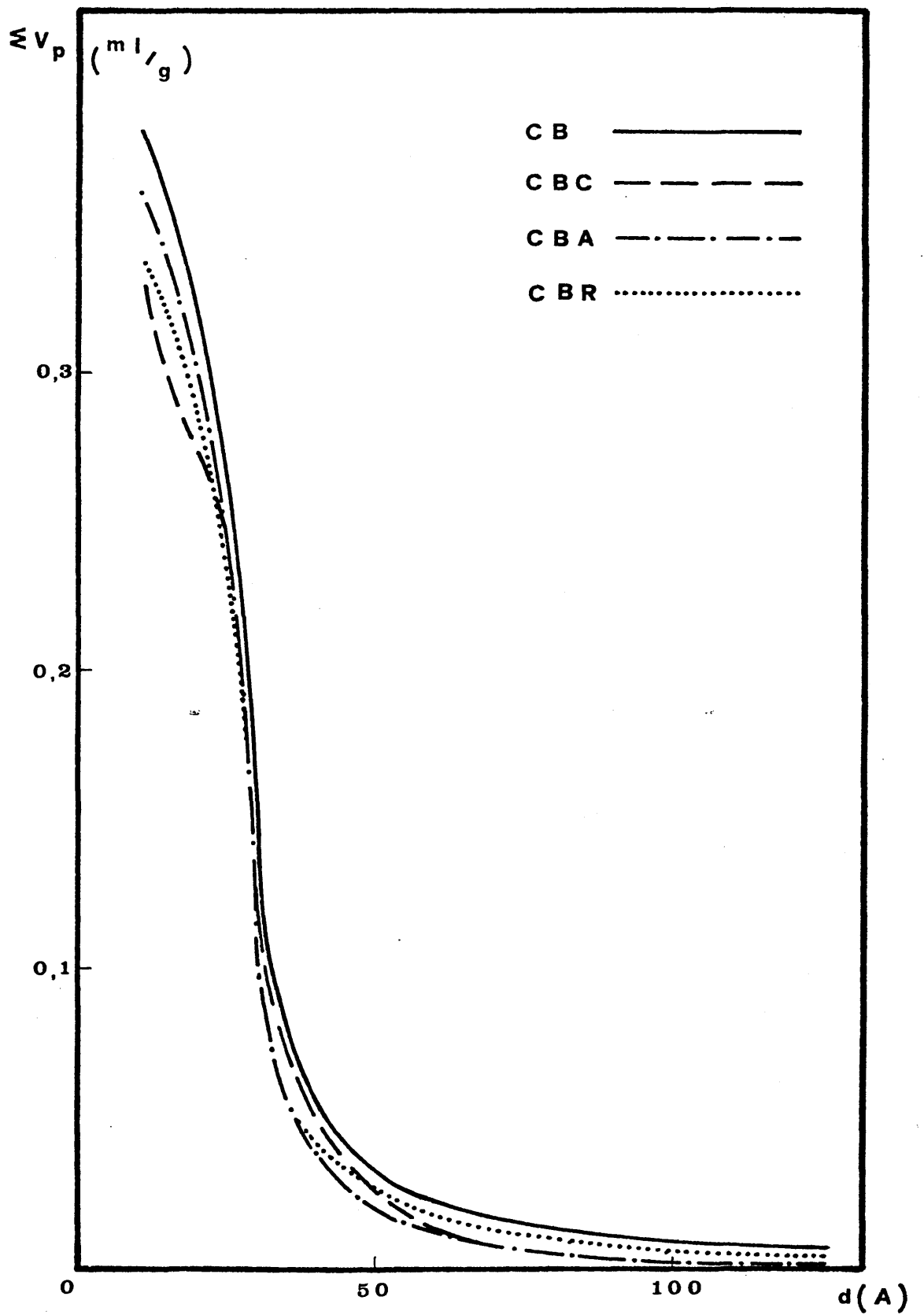


Figura 81

Curvas de Volumen acumulado de poro del Sistema CB en diversos grados de envejecimiento

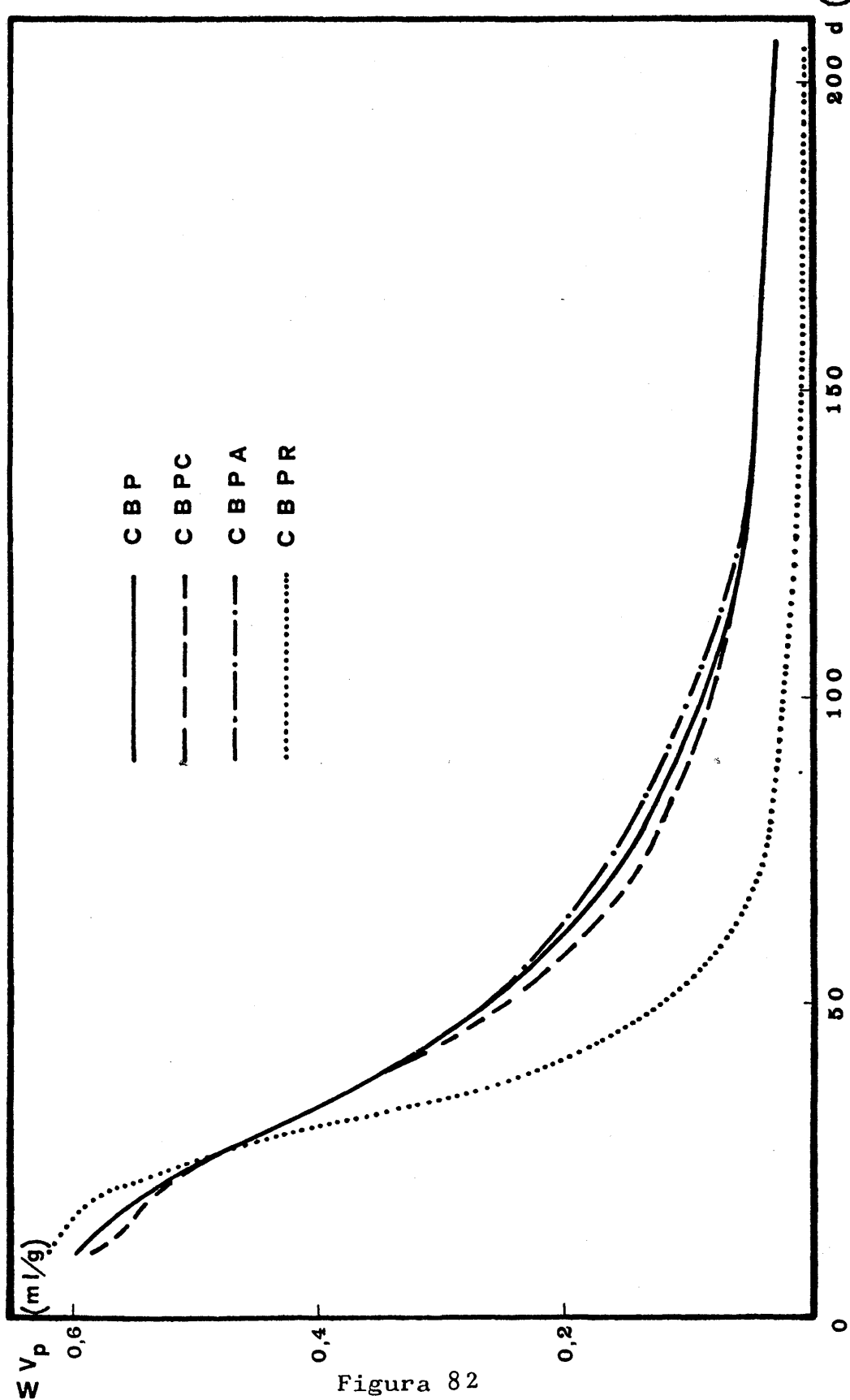


Figura 82

Curvas de Volumen acumulado de poro del Sistema CBP en diversos grados de envejecimiento

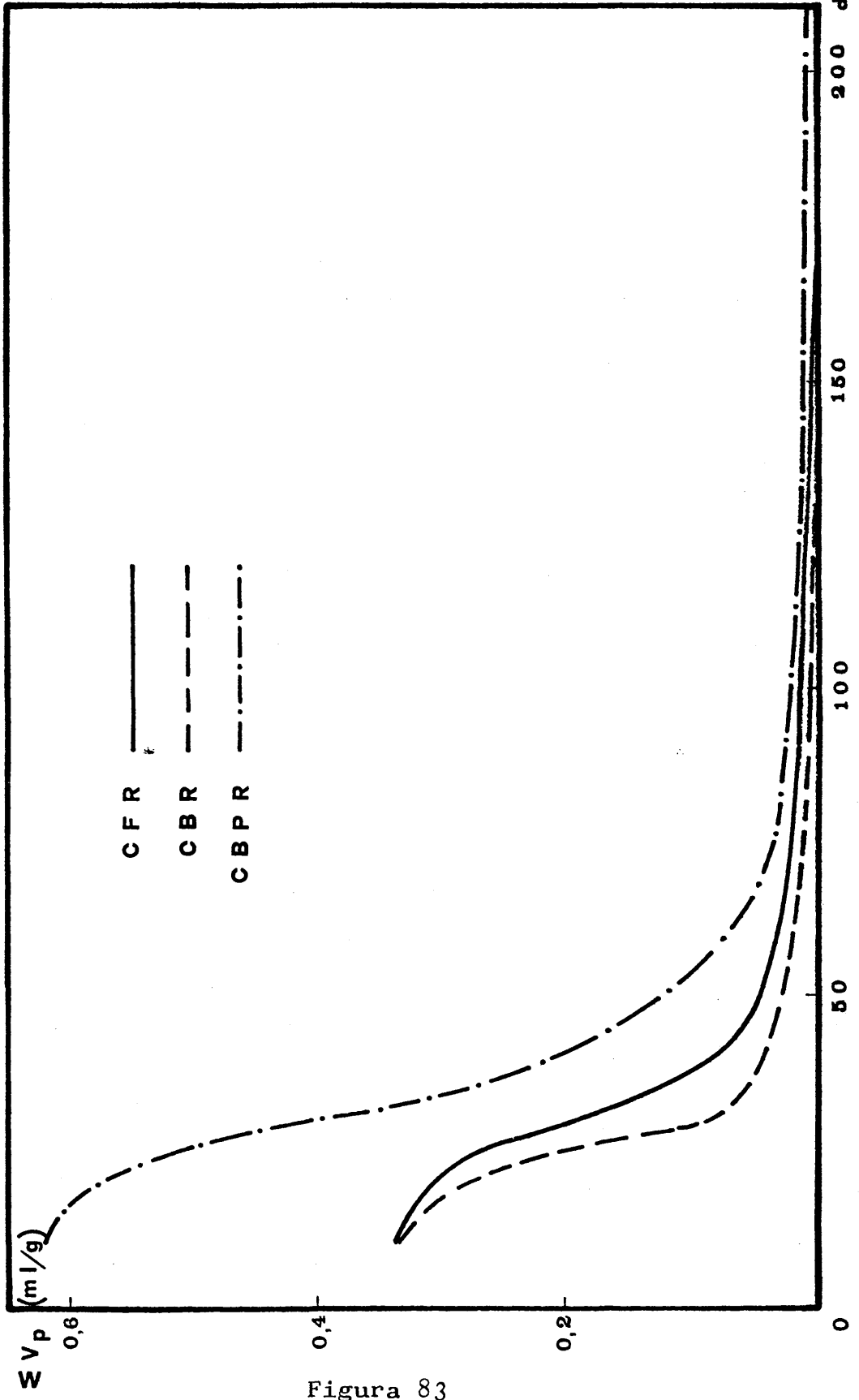


Figura 83

Curvas de Volumen acumulado de poro de los Sistemas
CFR, CBR y CBPR.

tanto en su sistema poroso, aunque se sigue manteniendo una pequeña diferencia, en cuanto al tamaño de poro se refiere, en favor del sistema CF.

En lo que concierne al sistema CBP sigue presentando una distribución de poros más amplia que la de los otros dos sistemas y, a la vez, el descenso en superficie específica es nulo, presentando, por tanto, una mayor superficie específica.

Conclusiones totalmente análogas pueden deducirses de las curvas de tamaño y distribución de poros de los tres sistemas (figura 79) que resultan de someter a los sistemas originales a un tiempo de reacción de quince minutos, al cabo de los cuales se deposita, aproximadamente, un 4% de carbón, en peso (Serie C).

Un estudio de las curvas de volumen acumulado de poro, que aparecen representadas en las figuras 80, 81, 82 y 83, nos conduce a conclusiones totalmente análogas a las obtenidas en el estudio del tamaño y distribución de poros.

3.5. ACIDEZ SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES DESACTIVADOS

En la Tabla XXXI se encuentran reseñados los valores obtenidos en la determinación de la acidez superficial, por el método de Benesi, para los distintos sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, tanto antes de ser sometidos a reacción, como despues de ocho reacciones, número escogido para nuestro estudio.

TABLA XXXI

Fuerza relativa de los centros ácidos presentes
en los catalizadores desactivados

CATALIZADOR	Acidez (meq/G) frente a:		
	Rojo neutro	p-Dimetilamino azobenceno	p-Aminoazo benceno
CF	1,03	0,87	0,78
CFR	1,02	0,80	0,70
CB	1,09	0,91	0,79
CBR	0,99	0,82	0,73
CBP	1,19	1,07	0,97
CBPR	1,29	1,09	0,98

Como puede apreciarse a la vista de la Tabla XXXI, la acidez superficial de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina objeto de nuestro estudio, no experimenta, prácticamente, variación, observándose un ligero aumento, dentro del error experimental inherente al procedimiento de medida, en el caso del sistema CBP, obtenido en un medio mixto amoniacal-óxido de propileno.

VII.4.- ACCION DE AGENTES QUIMICOS SOBRE LA DESHIDRATAACION DE ALCOHOLES

4.1. ACCION DE AGENTES QUIMICOS DE CARACTER BASICO, EN LA REACCION DE DESHIDRATAACION DE CICLOHEXANOL.

El hecho, muy interesante desde el punto de vista de la reacción de deshidratación, de que bajo todas las condiciones de operación, tanto de tiempo espacial, W/F, como de temperatura de reacción, utilizadas por nosotros, se consiga la total deshidratación del ciclohexanol, hace que el presente estudio se reduzca al caso de la isomerización del ciclohexeno a los diferentes metil-cilopentenos.

Como hemos visto al comienzo de este Capítulo, la isomerización de olefinas se encuentra muy afectada por la presencia de compuestos de diferente fortaleza básica, que retardan su isomerización de esqueleto. Ello nos ha llevado al estudio de la desactivación de nuestros sistemas catalíticos por acción de la piridina, quizás el compuesto básico orgánico más utilizado en el campo de la Catálisis como agente básico nitrogenado envenenante de centros activos.

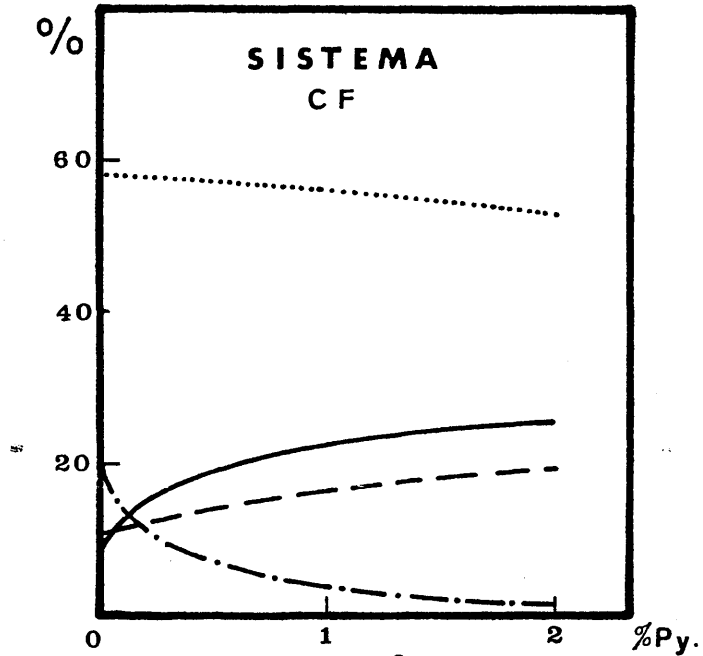
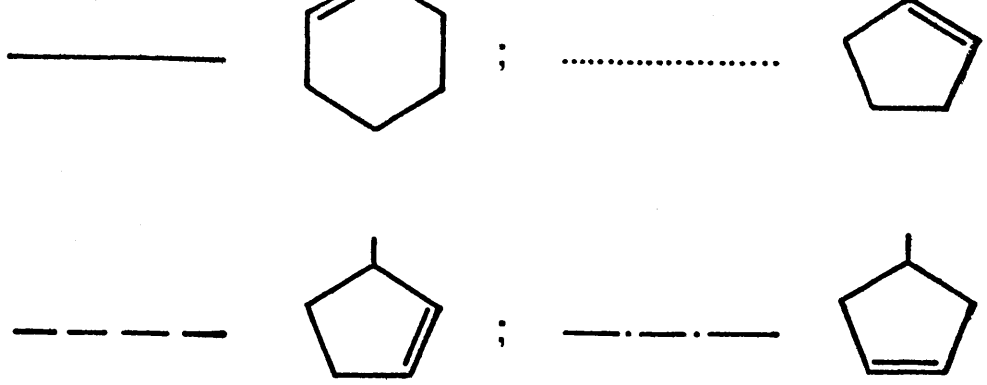


Figura 84

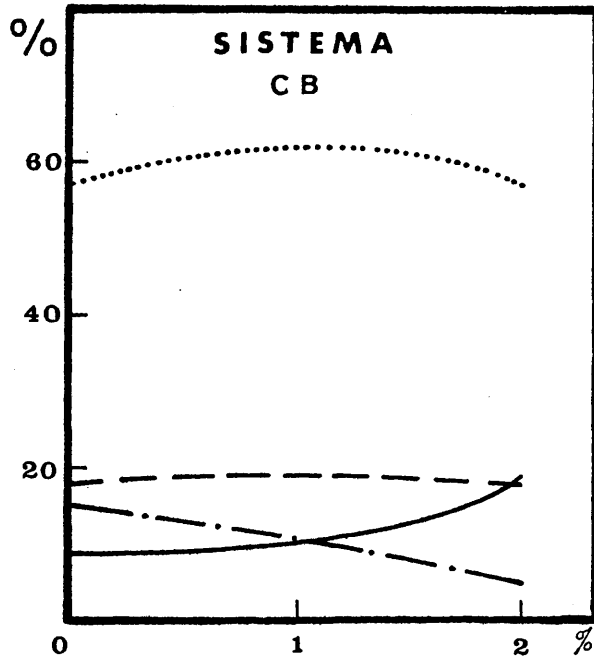


Figura 85

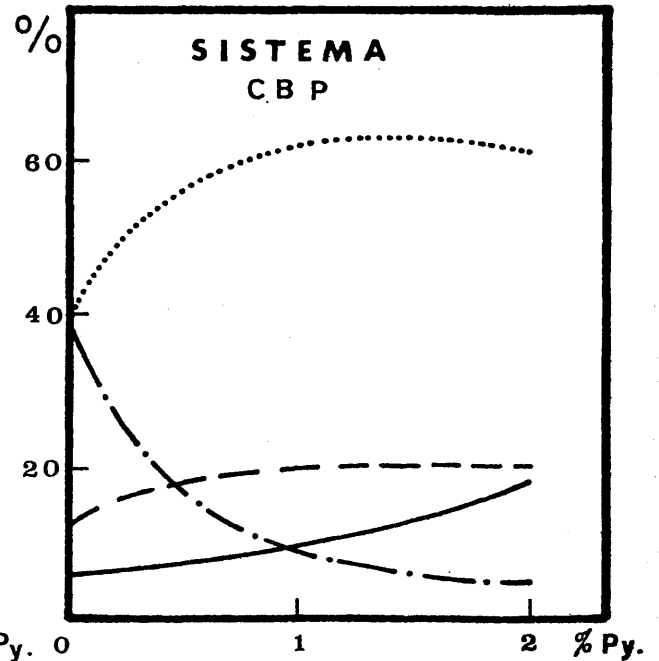


Figura 86

Influencia del % de veneno en la alimentación sobre la conversión a productos

Los distintos ensayos de envenenamiento se han llevado a cabo en el reactor esquematizado en la figura 30, trabajando a un W/F de 60 y a una temperatura de reacción de 450°C, siguiendo el mismo procedimiento operatorio descrito en la parte VI.2.3 de esta Memoria.

Se ha utilizado como alimentación ciclohexanol de alta pureza al que se adicionó piridina en cantidades del 1 y 2% (en volumen), con el propósito de comparar los resultados obtenidos con los que se exponen en el apartado VI.3 en los que no se adiciona veneno alguno a la carga de alimentación.

En las figuras 84 a 86 se muestra la influencia de la concentración de piridina en la alimentación, sobre la conversión, para los diferentes sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina.

En general, puede apreciarse que la presencia de nitrógeno básico disminuye, en gran extensión, la isomerización del ciclohexeno a los metil-cilcopentenos isómeros, tanto más cuanto mayor es la concentración de veneno en la alimentación.

Es interesante el hecho de que en los sistemas CB y CBP un 1% de piridina, no lleva aparejado, prácticamente, una variación en el porcentaje de ciclohexeno, sino más bien promueve una interconversión de los distintos metil-ciclopentenos isómeros, observándose, fundamentalmente, un descenso muy acusado en el porcentaje del 4-metil-ciclopenteno en favor de los otros dos isómeros, principalmente en favor del 1-metil-ciclopenteno. Este hecho parece corroborar la suposición ya apuntada de que la formación del 4-metil-ciclopenteno precisa de centros de mayor fortaleza ácida que los otros isómeros.

El paso a un 2% de veneno, supone ya una variación en la isomerización del ciclohexeno, que lleva aparejado, igualmente, un descenso en el porcentaje de los metil-ciclopentenos isómeros, descenso que sigue siendo más acusado en el caso del isómero 4-metil.

A la vista de las anteriores figuras, puede apreciarse que la adición de piridina tiene un efecto más acusado, en lo que se refiere a porcentaje de 4-metil-ci-clopenteno, en el sistema más ácido (CBP). En dicho siste-ma, con centros de mayor fortaleza ácida, el bloqueo de bs correspondientes a mayor constante de Hammett, se produce en primer lugar, con la consiguiente disminución del producto (4-metil-ciclopenteno) que precisa de mayor fortaleza ácida.

4.2. ACCION DE AGENTES QUIMICOS ACIDOS Y BASICOS EN LA REACCION DE DESHIDRATACION DE 1-HEXANOL.

Como vimos en el Capítulo VI de esta Memoria, cuando tratamos la deshidratación del 1-hexanol, se pueden diferenciar bastante bien dos zonas de trabajo: una, a tem-peraturas de reacción bajas (200-300°C), en la que no se produce la total deshidratación del alcohol y en la que coexisten el alcohol sin reaccionar, el éter, proveniente de la deshidratación intermolecular, y las posibles olefinas isó-meras, resultado de una deshidratación intramolecular.

En otra zona, a temperaturas de reacción al-tas (350-500°C), se produce la deshidratación total del al-cohol a olefina, coexistiendo los diferentes isómeros de posición del doble enlace.

En nuestro caso, únicamente estudiaremos el efecto de los agentes químicos en la zona de baja temperatura, ya que la aplicación a la zona de altas temperaturas lleva aparejada la isomerización de olefinas exclusivamente, cuyo tratamiento sería muy semejante al realizado en el caso anterior, con la salvedad de poderse formar un mayor número de olefinas.

Para nuestro estudio se han elegido los dos sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina más ácidos, esto es CB y CBP, si bien, como pudimos comprobar en la parte VI.4 de esta Memoria, la diferencia en acidez entre ambos sistemas es apreciable, hecho que se traduce en que conducen a mezclas de reacción diferentes desde un punto de vista cuantitativo.

Los distintos ensayos han sido efectuados en el reactor esquematizado en la figura 30, operando a un tiempo espacial, W/F, de 60 y a una temperatura de reacción de 250°C siguiendo el mismo procedimiento operatorio descrito en la parte VI.2.3 de esta Memoria.

Como alimentación se ha elegido 1-hexanol de alta pureza al que se adiciona piridina y n-butilamina como agentes químicos envenenantes de carácter básico y fenol como agente químico de carácter ácido, en cantidades del 1 y 2% (en moles) con el propósito de comparar los resultados obtenidos con los que se exponen en la parte VI.4 que corresponden a la carencia de agente químico extraño en la alimentación.

En las figuras 87 a 92 se representa la influencia de la concentración del agente en la alimentación sobre la conversión, para los sistemas CB y CBP (piridina, Py; n-butilamina, Bu; fenol, Ph).

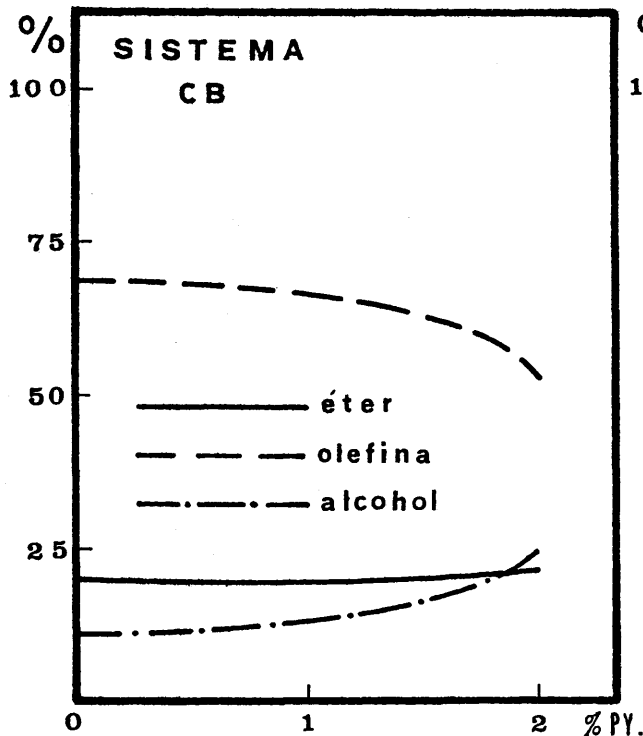


Figura 87

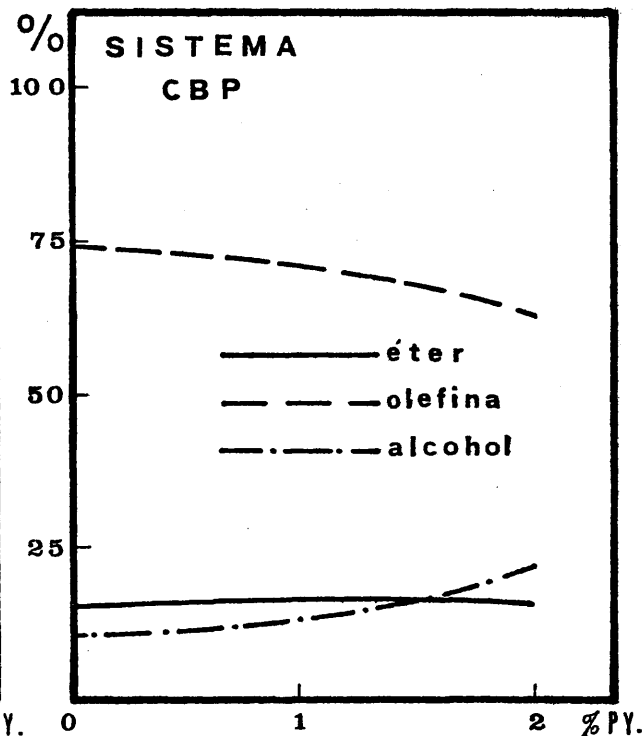


Figura 88

Influencia del % de veneno (Piridina) en la alimentación sobre la conversión a productos (1-hexanol)

A la vista de las figuras 87 y 88 puede apreciarse que el efecto de la piridina empieza a hacerse patente, prácticamente, cuando su porcentaje en la alimentación supera el 1% mientras que la adición de n-butilamina, figuras 89 y 90, empieza ya a ponerse de manifiesto cuando su concentración en la alimentación es del 1%.

Estos resultados están de acuerdo con el hecho de que el efecto envenenante de la base está en función de su fortaleza básica, ya que la n-butilamina ($pK_b = 3,4$) es más básica que la piridina ($pK_b = 8,8$).

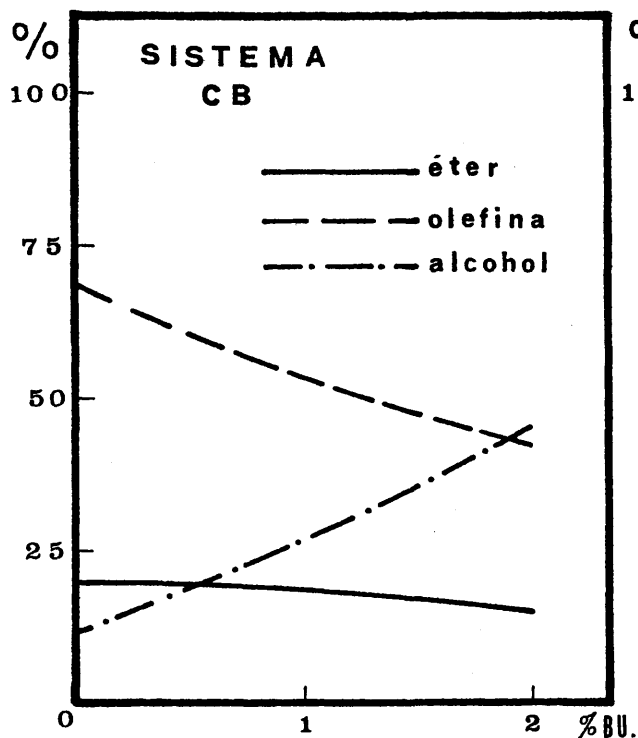


Figura 89

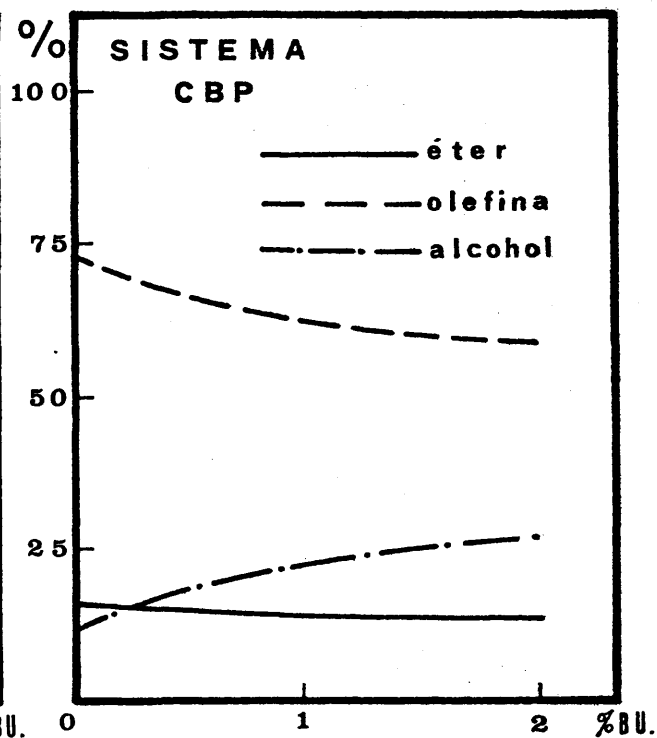


Figura 90

Influencia del % de veneno (n-Butilamina) en la alimentación sobre la conversión a productos (1-hexanol)

Por otra parte, mientras que la formación de éter no se afecta prácticamente por la acción de base, sí se vé influida grandemente la formación de olefinas, como es lógico teniendo en cuenta que ésta precisan para su génesis de centros de mayor fortaleza ácida.

Hay que hacer notar que el efecto de la adición de la base, es distinto según se trate de un sistema u otro, observándose que el sistema CB es el que se ve más afectado, especialmente cuando se trata de la adición de n-butilamina. Este extremo se podría explicar por la diferen

te acidez superficial de ambos sistemas ya que, aunque el sistema CBP es el de mayor acidez superficial y, por tanto, la acción de la base sería más acusada, en las mismas condiciones que el sistema CB el sistema CBP todavía muestra acidez suficiente como para presentar acción deshidratante y, por tanto, el efecto global observado es que la adición de base afecta en menor grado al sistema más ácido (CBP).

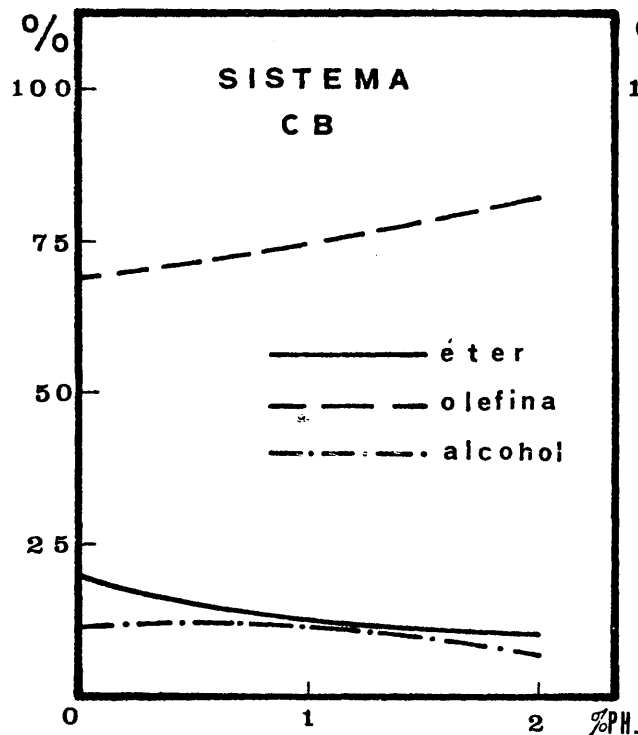


Figura 91

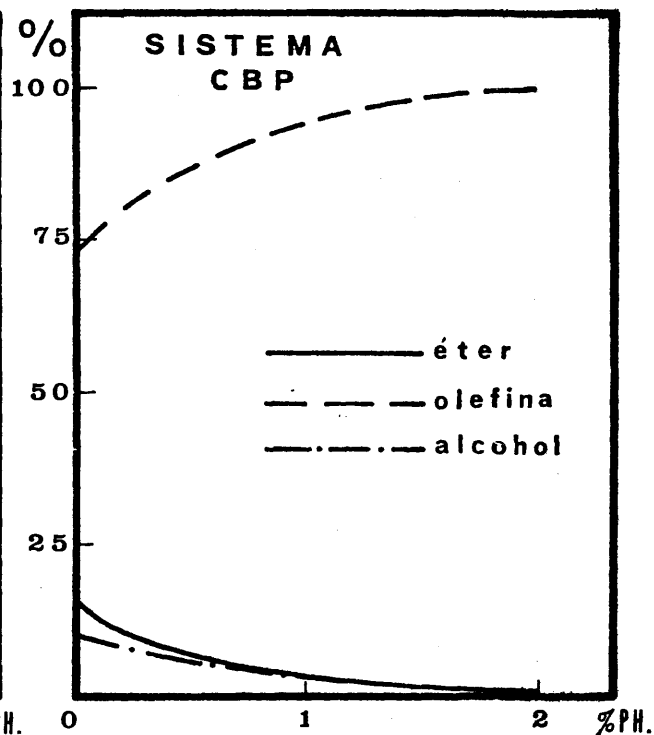


Figura 92

Influencia del % de agente químico ácido (fenol) en la alimentación sobre la conversión a productos (1-hexanol)

En lo que se refiere a la adición de fenol ($pK_a = 9,89$) se puede observar (figuras 91 y 92), que se favorece la reacción de deshidratación por incrementarse la acidez total del sistema sólido reaccionante. El resultado

es el incremento en la formación de olefinas, y un descenso en la proporción de éter. Estos efectos son más acusados en el sistema más ácido (CBP) con el que, en nuestras condiciones de reacción llegan a desaparecer, prácticamente, el alcohol y el éter.

Podría pensarse en una acción catalítica del fenol, con independencia del sistema sólido utilizado. Sin embargo este extremo queda descartado, pues con ensayos en blanco (2% de fenol) en la alimentación, no se observa prácticamente efecto catalítico alguno.

Por otra parte, si la acción catalítica se debiera al fenol, el incremento en la proporción de olefinas resultante de añadir una misma proporción de fenol, a los diferentes sistemas parece ser debiera ser semejante. Sin embargo la acción es mucho más acusada en el caso del sistema CBP que, sin embargo, es muy semejante texturalmente al sistema CB.

En definitiva, la adición de base orgánica se acusa en mayor grado en el caso del sistema menos ácido, mientras que la adición de fenol, compuesto débilmente ácido, se acusa mayormente en el caso del sistema más ácido.

VIII

CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio químico-textural y de acidez de los sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, obtenidos en diferentes medios, con vistas a su utilización como catalizadores de deshidratación de alcoholes y de isomerización de las olefinas resultantes. Todos los resultados han sido comparados con los obtenidos, aplicando a los procesos, ortofosfatos de aluminio puros.

Las investigaciones llevadas a cabo conducen a las siguientes conclusiones, de carácter general:

1) A partir de ortofosfatos de aluminio gelificados en medios amoniacaes, de pH controlado, se pueden obtener sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, por diferentes procedimientos de síntesis. De todos los ensayados, el más idóneo resulta ser el de precipitación separada de los constituyentes del sistema, con una relación final, en peso, $AlPO_4/Al_2O_3 = 3:1$.

2) En base a que los ortofosfatos de aluminio obtenidos en medios oxiránicos presentan características químico-texturales más eficientes, se han obtenido sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina, en medios formados por óxidos de etileno y propileno, pudiéndose concluir que, para una relación $AlPO_4/Al_2O_3$ de 3:1, el sistema obtenido por adición de hidróxido de aluminio a un medio en el que se ha iniciado la floculación del ortofosfato por acción del oxirano, seguida de precipitación total con amoníaco es el que presenta mejores características químico-texturales, frente a los procesos en que van a ser utilizados.

3) En todos los casos, el lavado con alcohol isopropílico hace aumentar el volumen acumulado de poro del sistema sólido, hecho comprobado anteriormente con los ortofosfatos de aluminio gelificados en diferentes medios.

4) La maceración de los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alcohol isopropílico ejerce un efecto similar al lavado, aunque el incremento tanto en el volumen acumulado de poro, como en la superficie específica de los sólidos es de menor magnitud. En lo que se refiere a la acidez superficial y número de centros ácidos, no parecen modificarse sustancialmente, con los tratamientos de lavado y maceración con isopropanol.

5) La estabilidad térmica de todos los sistemas estudiados es muy elevada, permaneciendo constante en el intervalo 400-1000°C, hecho que ha sido comprobado efectuando los análisis termogravimétricos correspondientes.

6) Los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ poseen mejores propiedades texturales y de acidez que los ortofosfatos de aluminio puros.

7) Por lo general, los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentan mayor superficie específica y volumen acumulado de poro que los ortofosfatos de aluminio puros. Sin embargo, sólo se observa un ligero aumento de acidez superficial respecto a la de éstos.

8) Las características texturales y de acidez de los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados en un medio mixto amoniacal-oxiránico (sistemas CB y CBP), son muy superiores a las de los obtenidos en un medio exclusivamente amoniacal. Este hecho ya había sido comprobado con ortofosfatos de alu

minio puros.

9) Dentro del conjunto de sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, sintetizados en un medio mixto oxirano-amoniaco, es el sistema obtenido en un medio mixto amoniaco-óxido de propileno (CBP) el que presenta mejores propiedades texturales y de acidez.

10) Los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ se comportan como excelentes catalizadores del proceso de deshidratación de alcoholes, cuando se opera a distintas temperaturas, presiones próximas a la atmosférica, con los reaccionantes orgánicos en fase gaseosa y utilizando nitrógeno como gas portador.

11) La reacción entre el ciclohexanol y los diferentes catalizadores objeto de estudio conduce a una deshidratación intramolecular, obteniéndose la correspondiente olefina, ciclohexeno que, a temperaturas superiores a los 200°C experimenta una isomerización de esqueleto dando lugar a los diferentes metil-ciclopentenos isómeros. Entre éstos predomina el 1-metil-ciclopenteno que, al ser la olefina más sustituida es el producto resultante de la regla de Saytzev.

12) Con los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ se reduce la temperatura de reacción necesaria para alcanzar conversiones comparables a las obtenidas con los ortofosfatos de aluminio puros.

13) La estabilización de la conversión de ciclohexeno a los diferentes metil-ciclopentenos isómeros, así como los cambios en los porcentajes de éstos en favor del 4-metil ciclopenteno para tiempos de contacto elevados y/o altas temperaturas de reacción apuntan a una aproximación al equilibrio termodinámico, tanto para la contracción del ciclo como para la reacción de isomerización de posición.

14) Incrementando progresivamente los tiempos de contacto, W/F, y/o la temperatura de reacción, se va pasando de procesos de control cinético, en los que se forma, preferentemente, 1-metil-ciclopenteno, a procesos en los que se hace patente un control termodinámico, en los que aparece una creciente proporción de 4-metil-ciclopenteno. La proporción de este compuesto crece, a igualdad de otras condiciones de reacción, con la acidez total y fuerza relativa de los centros ácidos presentes en el sólido.

15) A altas temperaturas de reacción (450-500°C) se observa una ligera desproporción de ciclohexeno a ciclohexano y benceno, proceso que no es nunca competitivo ya que su proporción en ningún caso sobrepasa el 4% del total.

16) La reacción del 1-hexanol, en fase gaseosa, con los catalizadores objeto de estudio, conduce a una deshidratación inter e intramolecular obteniéndose, respectivamente, éter di-n-hexílico y hexenos isómeros en proporciones diferentes, según la temperatura de reacción y el tiempo espacial utilizados.

17) La temperatura de reacción a la que se produce la deshidratación cuantitativa del alcohol depende del sólido utilizado como catalizador, Con los sistemas $AlPO_4/Al_2O_3$ se rebaja la temperatura de reacción, respecto a la que se necesita con los ortofosfatos de aluminio puros, para conseguir la transformación del alcohol al 100%. La textura y acidez de los sistemas utilizados como catalizadores de contacto, influyen de forma decisiva en las condiciones de reacción a las que se produce esta transformación cuantitativa del alcohol.

18) El proceso intermolecular de deshidratación, que origina éteres, predomina, con todos los catalizadores

utilizados, a bajas temperaturas de reacción. A medida que se incrementa ésta, va adquiriendo importancia la formación de olefinas, que provienen tanto de la deshidratación intra molecular del alcohol, como de la descomposición del éter. Este último extremo se ha puesto de manifiesto realizando procesos en los que se utiliza éter, de forma directa. En definitiva, y a igualdad de otras condiciones de reacción, la relación olefina/éter aumenta con la temperatura.

19) Tanto la acidez total de los sistemas, como la fuerza relativa de sus diferentes centros ácidos, influyen, de forma decisiva, en la extensión en la que se van a dar ambos procesos de deshidratación. Un incremento de una u otra variable (en centros ácidos de constante de Hammett comprendidos entre 6,2 y 2,8) se traduce en un aumento de la relación olefina/éter.

20) A temperaturas en que coexisten ambos tipos de deshidratación del alcohol (inter e intramolecular) un incremento en el tiempo de contacto W/F, se traduce en un incremento de la relación olefina/éter. Este aumento es tanto más apreciable cuanto mayor es la acidez total y fortaleza ácida de los centros del catalizador utilizado.

21) A partir de una determinada temperatura de reacción, un aumento de la misma tiende a establecer un equilibrio entre los distintos hexenos isómeros, produciéndose a altas temperaturas la aparición de isómeros de cadena ramificada. Con los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ se rebajan las temperaturas de reacción a que empiezan a detectarse estos productos, respecto a las necesarias para que se produzcan con or tofosfatos de aluminio puros.

22) A las temperaturas en que coexisten los diferentes hexenos isómeros en equilibrio, un incremento en la

cantidad de catalizador, es decir, un aumento del tiempo es pacial, lleva aparejado un incremento en la isomerización de esqueleto, con la aparición de los correspondientes hidrocarburos de cadena. Esta isomerización depende, de forma directa de la acidez total y número de centros ácidos de los catalizadores utilizados.

23) Las experiencias realizadas tanto por descomposición del éter como por isomerización de 1-hexeno, indican que estos dos son los productos primarios de reacción. A partir del 1-hexeno se generan los diferentes isómeros estructurales, de posición o estereoisómeros. El proceso de isomerización sigue un curso carbocatiónico, generándose según la fortaleza ácida de los centros ácidos del catalizador sólido, carbocationes más o menos desarrollados que conforman los diferentes tipos de isomerización.

24) Se ha estudiado el proceso de desactivación de los catalizadores por la deposición de carbón depositado sobre los mismos, en el transcurso de las experiencias. Hemos podido comprobar que los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, especialmente los sintetizados en un medio de óxido de propileno son menos susceptibles a la desactivación por carbón, que los ortofosfatos de aluminio puros. Por otra parte, la carbonización se produce, a igualdad de condiciones experimentales, en menor grado que con éstos.

25) Se ha estudiado el envejecimiento de los sistemas utilizados como catalizadores, entendiendo por tal a aquellas variaciones de sus propiedades texturales con el tiempo de utilización en las reacciones objeto de estudio, que se traduce en pérdida de actividad catalítica. Los sistemas menos susceptibles al envejecimiento son los sintetizados en un medio mixto amoníaco-óxido de propileno, siendo los sintetizados en un medio exclusivamente amoniacal los

que más envejecen.

En general, el tiempo de utilización tiende a aumentar el tamaño de los poros pequeños y a disminuir el de los grandes. En definitiva se tiende a un tamaño de poros único. Este efecto aparece reducido al mínimo en los sistemas sintetizados en un medio mixto amoníaco-óxido de propileno.

26) En lo que se refiere a variaciones en la acidez total y fuerza relativa de los centros ácidos de los sistemas, con el tiempo de utilización, no se observan modificaciones apreciables en las condiciones de reacción a las que hemos efectuado nuestras experiencias. Este hecho resulta fundamental, por ser las propiedades de acidez el factor determinante de la actividad de los sistemas frente a las reacciones objeto de estudio.

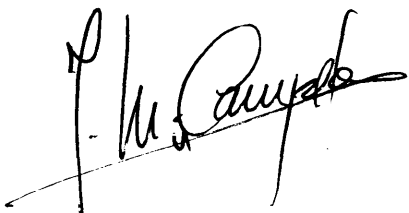
27) Se ha estudiado el envenenamiento y desactivación de los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, por acción de la piridina, en procesos de deshidratación de ciclohexanol e isomerización del ciclohexeno resultante. La acción del veneno básico añadido a la alimentación se traduce en una disminución muy apreciable del proceso de interconversión entre los distintos metil-ciclopentenos. Sin embargo se precisa una concentración muy elevada de veneno (2% en volumen, respecto a la carga) comparada con la necesaria para producir una desactivación semejante en otros catalizadores descritos en la bibliografía.

Se ha observado que el descenso en el porcentaje de metil-ciclopentenos obtenidos está relacionado con la pérdida de acidez total y fortaleza ácida de los centros de los catalizadores envenenados con piridina.

28) Se ha estudiado, finalmente, el envenenamiento y desactivación de los sistemas gelificados en medios oxiránicos por efecto de la piridina y n-butilamina (como agentes químicos de carácter básico) y de fenol (agente de carácter ácido), en la reacción de deshidratación de 1-hexanol. El envenenamiento se ha realizado a aquellas temperaturas en que compiten la deshidratación inter e intramolecular. En general, el efecto desactivante de la n-butilamina es más acusado, como corresponde a su mayor carácter básico y teniendo en cuenta que dado el sistema poroso de los sólidos ensayados no debe influir el impedimento estérico de una u otra amina. Por otra parte, el efecto envenenante de las aminas es más acusado frente al proceso intramolecular de deshidratación, que frente al intramolecular.

En lo que se refiere a la adición de fenol, en ligeras proporciones (1-2% en peso, respecto a la carga), hemos observado un incremento en la deshidratación intramolecular, con el consiguiente aumento en la proporción de olefinas. Este efecto, por adición de fenol, es más acusado en los catalizadores que presentan mayor acidez total.

A la vista de todos estos resultados podemos afirmar, que los sistemas $\text{AlPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, no descritos hasta la fecha en la bibliografía, resultan ser excelentes catalizadores de deshidratación de alcoholes y posterior isomerización de las olefinas resultantes. Su acción catalítica puede controlarse dentro de ciertos límites, y su resistencia a la desactivación tanto por deposición de carbón, como por aminas, es superior a la de la mayoría de los catalizadores convencionales de contacto descritos en la bibliografía.



I X

BIBLIOGRAFIA

- 1.- PINES H. y MANASSEN J.- Adv. Catal., 16, 49 (1966)
- 2.- KNOZINGER H.- "The Chemistry of the Hydroxyl Group".-
S. Patai.- Interscience Pub. 1971, pag. 642.
- 3.- NOLLER H. , ANDREU P. y HUNGER H.- Angew. Chem. Int. Ed.
(en inglés) 10, 172 (1971)
- 4.- SAUNDERS W. H. y COCKEVILL A. F.- "Mechanisms of Elimination Reactions.-
Jonh Wiley and Sons. 1973 p.221
- 5.- TABER R. L. y CHAMPION W. C.- J. Chem. Ed., 44, 620
(1967).
- 6.- OLAH G. A.- Angew. Chem. Int. Ed. (en inglés), 12, 173
(1973)
- 7.- WHITMORE F. C. y LAUGHLIN K. C.- J. Am. Chem. Soc. 55,
3732 (1933)
- 8.- HERLING J. , NORMAN C. y PINES H.- J. Org. Chem. 31,
4085 (1966)
- 9.- MANASSEN J. y KLEIN F. S.- J. Chem.Soc. 82, 4203 (1960)
- 10.- NOYCE D. S. , HARTTER D. R. y MILES F. B.- J. Am. Chem.
Soc. 90, 4633 (1968)
- 11.- Ibid. 90, 3794 (1968)
- 12.- KIEBOOM A. P. y Van BEKKUM H.- Recl. 88, 1424 (1969)
- 13.- FIESER L. F. y FIESER M.- "Organic Chemistry" - Reimhold
Pub. 3ª Ed. (1956) pag. 55.

- 14.- TRAYNELIS V. J. , HERGENROTHER W. L. y Col.- J. Org. Chem. 29, 123 (1964)
- 15.- Ibid. 29, 221 (1964)
- 16.- MONSON R. S.- Tetrahedron Letters, 567 (1971)
- 17.- NEWMAN M. S., ARKELL A. y FUKUNGA T.- J. Am. Chem. Soc. 82, 2498 (1960)
- 18.- BLUNT J. W. y Col.- Tetrahedron, 21, 1567 (1965)
- 19.- STILLE J. K. y SONNENBERG F. M.- J. Am. Chem. Soc. 88, 4915 (1966)
- 20.- FIESER L. F. y FIESER M.- "Reagents for Organic Synthesis".- Jonh Wiley and Sons. 1967.
- 21.- BARNARD J. A. y HUGHES H. W. D.- Trans. Faraday Soc. 56, 55 (1960)
- 22.- Ibid. 56, 64 (1960)
- 23.- STINSON V. K. y Col.- J. Chem. Soc. 3920 (1960)
- 24.- Ibid. 1392 (1961)
- 25.- Ibid. 653 (1962)
- 26.- SABATIER P.- "Die Katalyse in der Organischen Chemie", Akad. Verlagsgesellschaft, m.b.h., Leipzig, 1914.
- 27.- SABATIER P. , EMMETT P. H. y REID E. E.- "Catalysis, Then and Now". Franklin Pub. Co., Englewood, N.J. 1965.
- 28.- BALACEANU J. C. y JUNGERS J. C.- Bull. Soc. Chim. Belg. 60, 476 (1951)
- 29.- OLAH G. A.- "Friedel-Crafts Chemistry" J. Wiley and Sons, 1973.

- 30.- TOPCHIEVA K. V. y Col.- Vestn. Mosk. Univ. Ser. Khim.
14, 217 (1959)
- 31.- BAUTISTA P., HUNGER M. y NOLLER H.- Angw. Chem. (Ed. en
inglés) 80, 150 (1968)
- 32.- WEBB A. N.- Ind. Eng. Chem. 49, 261 (1957)
- 33.- PINES H. y PILLAI C. N.- J. Am. Chem. Soc. 82, 2401
(1960)
- 34.- PARERA J. M. y FIGOLI N.S.- J. of Catalysis, 14, 303
(1969)
- 35.- ROCA F. F., MOURGUES L. y TRAMBOUZE Y.- J. of Catalysis
14, 107 (1969)
- 36.- KURIACOSE J. C. y DANIEL C.- J. of Catalysis 14, 77
(1969).
- 37.- MOCHIDA I. , KATO A. y SEIYAMA E.- J. of Catalysis 22,
23 (1971)
- 38.- SZABO Z. G.- J. Of Catalysis 6, 458 (1966)
- 39.- EMEL'YANOV N. P.- Chem. Abs. 73, 109331 s (1970)
- 40.- BUTLER J. D., POLES T. C. y WOOD B. T.- J. of Catalysis
16, 239 (1970)
- 41.- LEVINA S.A. y ERMOLENKO A. A.- Chem. Abs. 73, 91791 e
(1970)
- 42.- CANESSON P. y Col.- Bull. Soc. Chim. Fr. 11, 3056 (1973)
- 43.- Ibid. 9-10, 2839 (1973)
- 44.- NYHAMA H. y ECHIGOYA E.- Bull. Chem.Soc. of Japan, 44,
1739 (1971)
- 45.- GUERRIER E., POLISSET M y GUIHAUME R.- Bull. Soc. Chim.
Fr. 8-9, 2882 (1970)

- 46.- THOMKE K. y NOLLER H.- Trabajo presentado al IV Congreso Internacional de Catálisis (Moscú) 84, 1183 (1968)
- 47.- PINES H. y HAAG W. O.- J. Am. Chem. Soc. 82, 2471 (1960)
- 48.- *Ibid.* 83, 2487 (1961)
- 49.- JAIN J. R. y PILLAI C. N.- J. of Catalysis 9, 332 (1967)
- 50.- FRANCOIS M. M. y Col.- C. R. Acad. Sci. Paris, t 266 Serie C, 1123 (1968).
- 51.- FIGOLI N. S., HILLAR S. A. y PARERA J. M.- J. of Catalysis 20, 230 (1971)
- 52.- PINES H. y PILLAI C. N.- J. Am. Chem. Soc. 83, 3274 (1961)
- 53.- KNOZINGER H.- Angew. Chem. Int. Ed., (en inglés) 7, 791 (1968)
- 54.- KNOZINGER H., KOCHLOEFL K y Meye W.- J. of Catalysis 28, 69 (1973)
- 55.- KNOZINGER H., RESS E. y BUHL H.- Naturwiss, 54, 516 (1967)
- 56.- EUCKEN A. y HENER K.- Z. Phys. Chem. (Leipzig) 196, 40 (1950)
- 57.- LUNDEEN A. J. y HOOZER R. V.- J. Am. Chem Soc. 85, 2180 (1963)
- 58.- LUNDEEN A. J. y HOOZER R. V.- J. Org. Chem. 33, 3386 (1968)
- 59.- HERLING J., SIH N. C. y PINES H.- J. Org. Chem. 31, 4085 (1966)
- 60.- PINES H. y BROWN S. M.- J. of Catalysis 20, 74 (1971)
- 61.- MAUREL R., BASSERY L. y GERMAIN J. E.- Bull. Soc. Chim. Fr. 1688 (1963)

- 62.- MAURET M. M. P. y BORDIER E.- C. R. Acad. Sc. Paris.
t 266. Serie C, 1078 (1968)
- 63.- JOHNSON O.- J. Phys. Chem. 59, 827 (1955)
- 64.- BENESI H. A.- J. Phys. Chem. 61, 970 (1957)
- 65.- MARINAS J. M.- Tesis Doctoral. Fac. Química. Universi-
dad Complutense (Madrid). Serie A nº 141.
- 66.- CHATELUT M., SICLET G., LENOIR J. y EYRAND Ch.- Bull.
Soc. Chim. Fr. 10, 3387 (1969)
- 67.- YAMANAKA T. y TANABE K.- J. Phys. Chem. 79, 2409 (1975)
- 68.- BARTH R. T. y BALLON E. V.- Anal. Chem. 33, 1080 (1961)
- 69.- CLARK A., HOLM V. C. y BLACKBURN D. M.- J. of Catalysis
1, 244 (1962)
- 70.- SINISTERRA J.V., MARINAS J. M. y ALVAREZ-OSSORIO R.-
An. Quim. 72, 473 (1976)
- 71.- SAUNDERS P. C. y HIGHTOWER J. W.- J. Phys. Chem. 74,
4323 (1970)
- 72.- BENESI H. A.- J. of Catalysis 23, 176 (1973)
- 73.- BOEHM H. P. y SCHNEIDER M.- Z. Anorg. Allg. Chem. 301,
326 (1959)
- 74.- BREMER H., JAMIAK F. y STACH H.- Z. Chem. 4, 397 (1964)
- 75.- PERI J. B.- J. Phys. Chem. 76, 55 (1972)
- 76.- MORIMOTO T., IMAI J. y NAGAO M.- J. Phys. Chem. 78,
704 (1974)
- 77.- MORROW B. A., CODY I. A. y LEE L. S.- J. Phys. Chem. 79,
2405 (1975)
- 78.- BOURNE K. H., CANNINGS F. R. y PITKETHLY R. C.- J. Phys.
Chem. 75, 220 (1971)

- 79.- DEO A. V., CHUANG T. T. y DALLA LANA I. C.- J. Phys. Chem. 75, 2 (1971)
- 80.- Véase Advances in Catalysis y Catalysis Reviews, que presentan excelentes revisiones al respecto.
- 81.- BIANCHI D. y S. J. Teichnev.- Bull. Soc. Chim. Fr. 7-8, 1463 (1975)
- 82.- LOZOS G. P. y HOFMANN B. M.- J. Phys. Chem. 78, 2110 (1974)
- 83.- GAY I. P.- J. Phys. Chem. 78, 38 (1974)
- 84.- BANDA J. F. y HERMANA E.- An. Quim. 59, 13 (1963)
- 85.- DAMON J. P., BONNIER J. M. y DELMON B.- Bull. Soc. Chim. Fr. 3-4, 449 (1975)
- 86.- HERLING J. y PINES H.- Chem. Ind. 984 (1963)
- 87.- PINES H. y PILLAI C.N.- J. Am. Chem. Soc. 83, 3270 (1961)
- 88.- SCHWAB G. M. y SCHWAB-AGALLIDIS E.- J. Am. Chem. Soc. 71, 1806 (1949)
- 89.- KNOZINGER H. y BUHL H.- Z. Phys. Chem. 63, 199 (1969)
- 90.- KEARBY K. K. (ESSO Reasearch Eng. Co. Linden M. J.) Actes Congr. Intern. Catalysis 2e, Paris 2, 2267 (1960)
- 91.- MARINAS J. M. y ALBEROLA A.- An. Quim. 67, 37 (1971)
- 92.- ALBEROLA A., ESTEBAN M. S. y MARINAS J. M.- An. Quim. 68, 1295 (1972)
- 93.- BLANCO M., MARINAS J. M., PEREZ-OSSORIO R. y ALBEROLA A.- An. Quim. 71, 99 (1975)
- 94.- ALBEROLA A., FERNANDEZ C. y MARINAS J. M.- An. Quim. 68, 1399 (1972)

- 95.- ALBEROLA A., ESTEBAN M. S., MARINAS J. M. y PEREZ-OSSO
RIO R.- Am. Quim. 70, 944 (1974)
- 96.- GREGG S. J. y SING K. S. W.- Adsorption, surface area
and Porosity. Acad. Press. N. Y. 1967.
KISELEV A. V.- Zh. Fiz. Khim. 38, 1501 (1964)
Ibid. 41, 1338 (1967)
- 97.- BISCOE J. y WARREN B. E.- J. Appl. Phys. 13, 364 (1942)
- 98.- COSSLETT W. E.- "The Electron Microscope". Sigma. Press.
1947.
- 99.- BARRER R. M., GROVE D. M.- Trans. Faraday. Soc. 47, 826
(1951)
Ibid. 47, 837 (1951)
SPENCER D. T. H. y BOND R. L.- Porous Carbon Solids.
Acad. Press. N. Y. (1967) pag. 87.
- 100.- Analytical Chemistry 47, 11, 933 A (1975)
- 101.- Analytical Chemistry 47, 11, 983 A (1975)
- 102.- Analytical Chemistry 47, 6, 592 A (1975)
- 103.- LIPPENS B. C., LINSEN B. G. y DE BOER J. H.- J. of Ca-
talysis 3, 32 (1967)
HARKINS W. D. y JURA G.- J. Am. Chem. Soc. 66, 1366 (1944)
LIPPENS B. C. y DE BOER J. H.- J. of Catalysis 4, 319
(1965)
BRUNAUER S., COPELAN L. E. y KANTRO D. L.- The Solid-
Gas Interface. Dekker N. Y. (1967) Vol. I. p. 77.
- 104.- LANGMUIR I.- J. Am. Chem. Soc. 37, 1137 (1915)
Ibid. 40, 1321 (1918)

- 105.- BRUNAUER S., EMMETT P. y TELLER E.- J. Am. Chem. Soc.
60, 309 (1930)
- 106.- Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts (Linsen B. G. Ed.) p. 15. Acad. Press. London y N. Y. (1970)
- 107.- BARRER R. M., Mc. KENZIE N. y REAY J. SS.- J. Colloid Sci. 11, 479 (1956)
- 108.- DE BOER J. H.- In "The structure in properties of porous materials" (D. H. Everett y S. Stone Edts.) p. 68. Butterworth London (1958)
- 109.- INNES W. B.- Anal. Chem. 29, 7, 1069 (1957)
- 110.- LIPPENS B. C., LINSEN B. G. y DE BOER J. H.- J. of Catalysis 11, 46 (1964)
- 111.- TANABE K.- "Solid, acid and bases" Acad. Press. 1970
- 112.- DONNET J. B.- Bull. Soc. Chim. Fr. 3353 (1970)
- 113.- WALLING C.- J. Am. Chem. Soc. 72, 1164 (1950)
- 114.- TANABE K. y OHNISHI R.- J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 10, 229 (1962)
- 115.- TANABE K. y Col.- Ann. Meeting Chem Soc. Japan 23 rd, Tokyo (1970)
- 116.- KOTSARENKO N. S., KARAKCHIEV L. G. y DZISKO V. A.- Kinet Katal. 9, 158 (1968)
- 117.- MILLS G. A., BOEDECKER R. E. y OBLAD A. G.- J. Am. Chem. Soc. 72, 1554 (1950)
- 118.- MURAKAMI Y. y SHIBA T.- Actes Congr. Int. Catal. 2 e. Paris III. n° 1, 129 (1960)

- 119.- TOPCHIEVA K. V., MOSKOVSKAYA I. F. y DROBOKHOTOVA N. A.
Kinet Katal USSR Eng. Transl. 5, 910 (1964)
- 120.- TURKEVICH J., NOZAKI F. y STAMIREN D.- Proceedinds of
the 3rd. International Congress on Catalysis. Amster-
terdam. 1964. Vol. 1. Wiley New. York 1965 p.586.
- 121.- HALL W. K., LEFTIN H. P., CHESELKE F. J. y ORELLY D.E.-
J. of Catalysis 2, 506 (1963)
- 122.- WARD J. W. y HANSFORD R. C.- J. of Catalysis 13, 154
(1969)
- 123.- CLARK R. O., BALLOU E. V. y BARTH R. T.- Anal. Chim.
Acta. 23, 189 (1960)
- 124.- BASILA M. R.- J. Phys. Chem. 66, 2223 (1962)
- 125.- PINES H. y RAVOIRE J.- J. Phys. Chem. 65, 1859 (1961)
- 126.- TAMELE M. W.- Discussions Far. Soc. 8, 270 (1950)
- 127.- TANABE K.- Shokubai (Tokyo) 11(6), 210 (1969)
- 128.- BERTOLACINI R. J.- Anal. Chem. 35, 599 (1963)
- 129.- MUSAEV M. R. y Col.- Dokl. Akad Nauk Azerb SSR 20(8)
27, (1964)
- 130.- MUSAEV M. R. y MEKHLIEV S. D.- Dokl Akad Nauk Azerb.
SSR 20(5) 11, (1964)
- 131.- MUSAEV M. R. y MEKHLIEV S.D.- Azerb Khim Zh. 5, 19
(1964)
- 132.- BLOURI B., LAROCHE M. y RUMPF P.- Bull. Soc. Chim.
France 505 (1966)
- 133.- KNOZINGER H., BUHL H. y KOCHLOEFL K.- J. of Catalysis
24, 57 (1972)

- 134.- MUSAEV M. R., KOSYKHIN A. S., KLYCHKOVA S. N. , MAMEDOVA S. P., SULTANOV V. T., VELIEV Sh. V. (USSR)
"Sin Prevrashch Monomernykh Soedin" 1967, 53.7
(Russ) Edited by Mekhtiev S. D. Izd. Akad. Nauk.
Azerb. SSR. BAKU USSR.
- 135.- SINISTERRA J. V.- Tesis Doctoral. Facultad Química. Un
iversidad Complutense de Madrid. Marzo 1975.
- 136.- GERMAIN J. E.- "Catalytic Conversion of Hidrocarbons"
Acad. Press. London and N.Y (1969)
- 137.- GERMAIN J. E., BASSERY L. y BLANCHARD M.- Bull. Soc.
Chim. France 958 (1958)
- 138.- GERMAIN J.E. y BLANCHARD M.- Bull. Soc. Chim. France
1000 (1958)
- 139.- ZELINSKII N. D. y GLINKA N.- Ber. dt Chem. Ges. 44, 2305
(1911)
- 140.- ZELINSKII N. D. y PAVLOV N.- Ber. dt Chem. Ges. 57,
1066 (1924)
MAUREL R., GUISET M., MARCQ M. y GERMAIN J.E.- Bull.
Soc. Chim. France 3082 (1966)
- 141.- GUERASIMOV F. y Col.- "Curso de Química Física" Vol. II
Ed. Mir. Moscú (1970)
- 142.- AMENOMIYA Y.- J. Catal. 46, 326 (1977)
- 143.- HIRSLER A. E.- J. Catal 6, 1 (1966)
- 144.- HATTORI H. y SHIBA T.- J. Catal 12, 111 (1968)
- 145.- JACOBS P. A. y HEYLEN C. F.- J. Catal 34, 267 (1974)
- 146.- DEWING J., MONKS G. T. y YOULL B.- J. Catal 44, 226
(1976)
- 147.- PETRAKIS L. y KIRIAT F. E.- J. Phys. Chem. 80, 606
(1976)
- 148.- ROSYNEK M. P. y STROG F. L.- J. Catal 41, 312 (1976)
- 149.- PANNELL R. B., CHUNG K. S. y BARTHOLOMEW C. H.- J. Catal
46, 340 (1977)
- 150.- STEPHAN J. J. y Ponec V.- J. Catal 42, 1 (1976)
- 151.- HEAL M. H., LEISEGNAG E. C. y TORRINGTON R. G.- J. Catal
42, 10 (1976)

- 152.- BROWN M. F. y GONZALEZ R. D.- J. Catal 44, 477 (1976)
- 153.- POPE D., WALKER D. S. y MOSS R. L.- J. Catal 28, 46
(1973)
- 154.- BALTZLY R.- J. Org. Chem. 41, 928 (1976)
- 155.- BALTZLY R.- J. Org. Chem. 41, 933 (1976)
- 156.- J. Catal 45, 32 (1976)
- 157.- FAZLI-KHOSROCHAHI R. y KIEFFER R.- Bull. Soc. Chim.
France 723 (1975)
- 158.- KEMBALL C. H.- "Catalysis Progress in Research" Ple-
nun Press L. and N.Y. (1973)
- 159.- THOMAS J. M. y THOMAS W. J.- "Introduction to the Prin-
ciples of Heterogeneous Catalysis" Acad. Press.
(1967)
- 160.- BURWELL B.- "Catalysis Progress in Research". Plenun
Press. London (1973)
- 161.- SADA E. y WEN C. Y.- Chem. Eng. Sci. 22, 559 (1967)
- 162.- VALDMAN B., RAMACHANCRAN P. A. y HUGHES R.- J. Catal
42, 309 (1976)
- 163.- WOLF E. E. y PETERSON E. E.- J. Catal 46, 190 (1977)
- 164.- BECKER E. R. y WEI J.- J. Catal 46, 372 (1977)
- 165.- VERMA A. y RUTHVEN D. M.- J. Catal 46, 160 (1977)
- 166.- JIMENEZ C., MARINAS J. M., PEREZ-OSSORIO R. y SINIS-
TERRA J. V.- An. Quim. 70, 860 (1974)
- 167.- RYLANDER P. N. y GREENFIELD H.- "Catalysis in Organic
Synthesis" Acad. Press. (1976)
- 168.- JOHNSON D. V. Jr. y GALLAGHEV P. K.- Termochimica
Acta 7, 303, (1973)
- 169.- JOHNSON D. V. Jr. y Col.- Actas de la 4ª Conferencia
Internacional de Análisis Térmico. Budapest. Julio
1974.
- 170.- PALMBERG P. W., RIACH G. E., WEBER R. E. y Mc DONALD
N. C.- "Handbook of Auger Electron Spectroscopy"
Physical Electronics Industries Inc. Edina. Min-
nesotta (1974)

- 171.- MOCHIDA I., ANJU Y. y SEYAMA T.- Bull. Chem. Soc. of Japan. 43, 2245 (1970)
- 172.- WHEELER A.- Catalysis Vol. II. Reinhold (1955)
- 173.- GRECO G., ALFANI R. y GROIA F.- J. Catal 30, 155 (1973)
- 174.- HEGEDUS L. L. y PETERSON E. E.- J. Catal 28, 150 (1973)
- 175.- STWIFT H. E., BENTHER H. y RENNARD R. J. Jr.- Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 15, 130 (1976)
- 176.- WHEELER A.-Advances in Catalysis. Vol. III Academic Press (1961)
- 177.- CARBERRY J. J.- A. I. Chem. E. J. L. 7, 350 (1961)
- 178.- CARBERRY J. J.- Chem Eng. Sci. 17, 675 (1962)
- 179.† DALLA BETA R. A. y BOUDART M.- "Actas del 5º Congreso Internacional de Catálisis" Hightower J. M. Ed. Holanda. pág. 1329 (1973)
- 180.- KLASSAN S. A., EMEL'YANOVA G. I., LEBEDOV V. P. y KOBUZEV N. I.- Russ. J. Phys. Chem 44, 821 (1970)
- 181.- FLYNN P. C. y WANKE S. E.- J. Catal 35, 432 (1975)