

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA



**NUEVOS CATALIZADORES PARA LA ISOMERIZACION DE
OXIDO DE PROPILENO A ALCOHOL ALILICO**

Memoria que presenta
ANGEL MIGUEL DELGADO CARMONA
para optar al Grado de Doctor en Química

Madrid, Diciembre de 1992

ANGEL MIGUEL DELGADO CARMONA

**NUEVOS CATALIZADORES PARA LA ISOMERIZACION DE
OXIDO DE PROPILENO A ALCOHOL ALILICO**

Director : JOSE VICENTE SINISTERRA GAGO
Catedrático de Química Orgánica
Facultad de Farmacia, Universidad Complutense

Tutor : JOAQUIN PLUMET ORTEGA
Catedrático de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

Madrid, Diciembre de 1992



FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA
Y FARMACEUTICA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
CIUDAD UNIVERSITARIA
28040 MADRID

D. JOSE VICENTE SINISTERRA GAGO, CATEDRATICO Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA Y FARMACEUTICA DE LA FACULTAD DE FARMACIA EN LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICA: Que Don Angel Miguel Delgado Carmona, ha realizado en este Departamento y bajo mi dirección el trabajo experimental

"Nuevos catalizadores para la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico"

para optar al grado de Doctor, y en el que, a nuestro juicio, se han cubierto todos los objetivos propuestos.

POR LO CUAL, autorizamos su presentación como Tesis Doctoral.

Y para que conste donde proceda, a petición de la interesada, firmo el presente en Madrid a tres de Diciembre de mil novecientos noventa y dos.

FACULTAD DE FARMACIA
DEPARTAMENTO
DE
QUIMICA ORGANICA
Y FARMACEUTICA
M A D R I D

Deseo expresar mi agradecimiento;

Al Dr. D. José Vicente Sinisterra Gago, Catedrático de Química Orgánica de la Universidad Complutense, por su dirección en este trabajo.

A la Dra. Rosa M^a Rojas, Colaboradora Científica del Instituto de Materiales del CSIC, por su decisiva ayuda con la realización del análisis térmico diferencial y gravimétrico, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos-X, así como por sus enseñanzas y desinteresada colaboración.

Al Dr. D. José Luis Martín de Vidales, Profesor Titular del Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid, por el interés mostrado en este trabajo y su estimada colaboración en el mismo, con el estudio Rietveld y la caracterización microestructural.

Al Dr. D. José Luis García Fierro, Profesor de Investigación del Instituto de Catálisis y Petroquímica del CSIC, por la realización de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X.

Al Dr. D. Jesús Sanz, Investigador del Instituto de Materiales del CSIC, por la realización de la resonancia magnética nuclear de ³¹P y ⁷Li.

A la Dra. Dña. Sagrario Mendiros Echeverría, Investigadora del Instituto de Catálisis y Petroquímica del CSIC, por su colaboración en el estudio de las propiedades texturales.

A D. Sebastián Vic Bellón del Centro de Investigación de Repsol Petróleo S.A., por la realización del análisis elemental.

Al Dr. D. Juan Antonio Delgado Oyagüe de Repsol Química S.A., por la ayuda económica recibida al inicio de este trabajo, gracias al Proyecto de Investigación suscrito entre Repsol Química S.A. y el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid.

A la Dr. Dña. Carmen Avendaño López, Catedrático de Química Orgánica del Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica de la Facultad de Farmacia, directora del Departamento en el momento de comenzar este trabajo, por la buena acogida dispensada.

A los miembros y compañeros del Departamento, por la ayuda, el ánimo y la amistad que me han ofrecido.

A los amigos que han compartido mis preocupaciones e ilusiones durante todo este tiempo.

A mi familia, a mis padres, a los que quiero y he tenido siempre cerca de mí a pesar de la distancia, gracias.

A mis padres
A Ricardo Navarro Delgado

INDICE GENERAL

	Pag.
I. IMPORTANCIA INDUSTRIAL DEL PROCESO	
I.1. INTRODUCCION	2
I.2. DESCRIPCION DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES	
2.1. PROCESO EN FASE LIQUIDA	
2.1.1. Proceso de isomerización	4
2.1.2. Regeneración del catalizador	4
2.2. PROCESO EN FASE VAPOR	
2.2.1. Proceso de isomerización	8
2.2.2. Regeneración del catalizador	10
II. OBJETIVO DE LA TESIS DOCTORAL	11
III. ISOMERIZACION DEL ÓXIDO DE PROPILENO CON OTROS CATALIZADORES DISTINTOS DEL Li_3PO_4	13
IV. PLAN DE TRABAJO	21
V. RESULTADOS Y DISCUSION	
V.1. PREPARACION DE CATALIZADORES	25
1.1. ANTECEDENTES INMEDIATOS	
1.1.1. Patente de Denton y Rowton	26
1.1.2. Patente de D. Hardy	27
1.1.3. Patente de H.B. Scholte	27
1.2. ESQUEMA DE SINTESIS. NOMENCLATURA	
1.2.1. Catalizadores máxicos	29

1.2.1.1.	Preparación a partir de Na_3PO_4 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	29
1.2.1.2.	Preparación a partir de H_3PO_4 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	29
1.2.1.3.	Preparación a partir de H_3PO_4 y Li_2CO_3	30
1.2.2.	Catalizadores mezclados	
1.2.2.1.	Preparación de Li_3PO_4 y mezcla con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	30
1.2.3.	Catalizadores soportados	
1.2.3.1.	Soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	31
1.2.3.2.	Soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	31
1.2.3.3.	Soportados sobre SiO_2	31
1.2.3.4.	Soportados sobre TiO_2	32
1.3.	PREPARACION DE CATALIZADORES	
1.3.1.	Catalizadores masicos	32
1.3.2.	Catalizadores mezclados	34
1.3.3.	Catalizadores soportados	35
V.2.	ESTUDIO ESTRUCTURAL	
2.1.	POLIMORFISMO Y ESTRUCTURA CRISTALINA DEL Li_3PO_4	
2.1.1.	Estructuras β y γ del Li_3PO_4	41
2.1.2.	Mecanismo de la transformación $\beta \rightleftharpoons \gamma$	45
2.2.	COMPOSICIÓN ELEMENTAL. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	
2.2.1.	Metodo experimental	47
2.2.2.	Resultados y discusión	47
2.3.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	
2.3.1.	Método experimental	51
2.3.2.	Resultados y discusión	51
2.4.	RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ^{31}P Y ^7Li	
2.4.1.	Metodo experimental	56
2.4.2.	RMN de ^{31}P . Resultados y discusión	57
2.4.3.	RMN de ^7Li . Resultados y discusión	60
2.5.	ANÁLISIS TERMICO DIFERENCIAL Y GRAVIMETRICO	
2.5.1.	Método experimental	62
2.5.2.	Resultados y discusión	62
2.5.2.1.	Catalizadores máscicos	62
2.5.2.2.	Catalizadores mezclados	70

2.5.2.3.	Catalizadores soportados	72
2.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X		
2.6.1.	Método experimental	75
2.6.2.	Estudio general	75
2.6.3.	Metodología Rietveld. Caracterización microestructural. Resultados y discusión	91
V.3. ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE LOS SÓLIDOS		
3.1. PROPIEDADES TEXTURALES		
3.1.1.	Introducción teórica	107
3.1.2.	Superficie específica	110
3.1.3.	Sistema poroso	118
3.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X		
3.2.1.	Método experimental	124
3.2.2.	Resultados y discusión	125
3.3. VALORACIÓN DE CENTROS ACTIVOS		
3.3.1.	Introducción	130
3.3.2.	Método experimental	131
3.3.3.	Resultados y discusión	132
V.4. ISOMERIZACION DEL OXIDO DE PROPILENO		
4.1. EL Li_3PO_4 COMO CATALIZADOR EN LA ISOMERIZACION DEL OXIDO DE PROPILENO		
		141
4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL		
4.2.1.	Dispositivo experimental	142
4.2.2.	Método operatorio	146
4.2.3.	Separación de los productos de reacción	146
4.2.4.	Estudio de las variables experimentales	146
4.3. PROCESO CATALITICO. ESTUDIO GENERAL		
4.3.1.	Magnitudes empleadas	149
4.3.2.	Reacción de pirólisis	149
4.3.3.	Catalizadores máxicos	150
4.3.4.	Catalizadores mezclados con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	165
4.3.5.	Catalizadores soportados	

4.3.5.1.	Soportados sobre γ -Al ₂ O ₃	171
4.3.5.2.	Soportados sobre α -Al ₂ O ₃	173
4.3.5.3.	Soportados sobre TiO ₂	178
4.3.5.4.	Soportados sobre SiO ₂	179
4.4.	ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS CATALIZADORES TRATADOS CON DIVERSA SUSTANCIAS ACIDAS	
4.4.1.	Método experimental	184
4.4.2.	Resultados y discusión	184
V.5.	ESTUDIO CINETICO	
5.1.	ESQUEMA CINETICO GLOBAL	188
5.2.	INTERPRETACION DE LAS SELECTIVIDADES DEL PROCESO SEGUN LAS CURVAS TIPO O.P.E.	189
5.3.	MODELO CINETICO	196
5.4.	RESULTADOS Y DISCUSION	199
V.6.	ISOMERIZACION DE EPOXIDOS HOMOLOGOS DEL OXIDO DE PROPILENO	
6.1.	PROCESO CATALITICO. ESTUDIO GENERAL	212
6.1.1.	Metodología experimental. Reacción de pirólisis	213
6.1.2.	Isomerización de 1,2-epoxibutano	215
6.1.3.	Isomerización de cis-2,3-epoxibutano	218
6.1.4.	Isomerización de trans-2,3-epoxibutano	220
6.1.5.	Estudio comparativo.	222
6.2.	ESTUDIO CINETICO	
6.2.1.	Interpretacion de la selectividad del proceso segun las curvas tipo OPE	
6.2.1.1.	Isomerización del 1,2-epoxibutano	230
6.2.1.2.	Isomerización del cis- y trans-2,3-epoxibutano	234
6.2.2.	Resultados cinéticos	238
VI.	CONCLUSIONES	253
VII.	BIBLIOGRAFÍA	256

I. IMPORTANCIA INDUSTRIAL DEL PROCESO

I.1. INTRODUCCION

La isomerización catalítica de óxido de propileno a alcohol alílico es un proceso de gran interés industrial, como lo confirma el elevado número de patentes existentes en la bibliografía. El Li_3PO_4 es el catalizador más utilizado para la isomerización selectiva de óxido de propileno a alcohol alílico, producto de gran interés comercial por su utilización como intermedio en la producción de glicerina y 1,4-butanodiol, productos cabeza de serie de la industria petroquímica.

La primera patente con aplicación industrial recogida en la bibliografía, para llevar a cabo la isomerización selectiva de óxido de propileno a alcohol alílico, se debe a Fowler y Fitzpatrick (1) (Carbide and Carbon Chem. Corp.) y data de 1947. En ella se describe la preparación del catalizador Li_3PO_4 y la realización del proceso en fase vapor.

En años posteriores, sobre 1961, Denton (2-4) (Olin Mathieson Corp.) describe ampliamente los factores que influyen en la preparación de catalizadores másicos de Li_3PO_4 apropiados para el proceso. Este autor realiza la isomerización en fase vapor pero el catalizador se desactiva con facilidad, obteniéndose periodos de vida media de 24 a 48 horas. Un problema general que presenta el catalizador de Li_3PO_4 en la isomerización de óxido de propileno, es la necesidad de una regeneración frecuente, porque se producen resinas y productos finales de alto punto de ebullición, que se depositan en la superficie de catalizador durante el proceso y causan la desactivación del

mismo. Para evitar este problema Denton realiza la regeneración del catalizador por extracción, con disolventes orgánicos, tales como acetona, metanol, óxido de propileno o dioxano. Según este autor los catalizadores pueden ser regenerados de esta forma de 40 a 50 veces, recuperando la alta selectividad y la actividad originales.

Teniendo en cuenta los problemas de desactivación del catalizador de Denton, Rowton (5) (Jefferson Chem. Co.) realiza el proceso de isomerización en fase líquida. En este caso el Li_3PO_4 , una vez sintetizado, se suspende en un líquido auxiliar de alto punto de ebullición de tal forma que, parte de la suspensión del catalizador pueda sangrarse del reactor y regenerarse con acetona sin interrupción del proceso industrial de isomerización. Como ventajas del proceso en fase líquida respecto al proceso en fase vapor, cabe destacar el mejor control de la temperatura de reacción y el mayor contacto entre el catalizador y el reactivo, al trabajar en suspensión.

El proceso en fase líquida se utiliza ampliamente en la actualidad y como ejemplos importantes de mejora del proceso hay que citar las patentes de Hardy (6) (FMC Corp.) y Matsuoka (7,8) (Daicel Chem. Ind.). La síntesis y activación del Li_3PO_4 descrita por Hardy, ha sido estudiada y aplicada en esta Memoria. En dicha patente el catalizador de Li_3PO_4 se trata con ácido ortofosfórico para disminuir la producción de 1-propanol. El control de la cantidad de 1-propanol formada en la reacción es importante porque el 1-propanol y el alcohol alílico tienen puntos de ebullición similares (97.2°C 1-propanol y 96.9°C alcohol alílico) lo cual dificulta su separación, obteniéndose un alcohol alílico de pureza menor del 98%, no utilizable en ciertos procesos petroquímicos v.g., síntesis de poliésteres. Matsuoka (7,8) (Daicel Corp.) recomienda el envejecimiento del catalizador de Li_3PO_4 con agua caliente para disminuir la formación del subproducto 1-propanol.

Posteriormente al trabajo de Denton (2-4) (Olin Mathieson Chem. Corp.) otros autores abordaron la síntesis del Li_3PO_4 y su utilización como catalizador en el proceso de isomerización en fase vapor. Entre ellos se puede citar a Danciu y col. (9,10), que realizan el proceso en un reactor de lecho fluidizado, en el cual según este autor, se consigue un aumento del tiempo de contacto reactivo-catalizador y una buena mezcla de los sólidos, lo que permite mantener una temperatura uniforme en el sistema de reacción.

En 1984 Scholte (11) (Stamicarbon B.V.) prepara un catalizador constituido por Li_3PO_4 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que emplea en un reactor gas-sólido de lecho fijo. Este catalizador no muestra, según el autor, una rápida desactivación y no se utilizan disolventes orgánicos auxiliares para prevenir la desactivación o para realizar la regeneración. La regeneración del catalizador tipo Scholte se realiza pasando una corriente de vapor de agua y O_2 a través del lecho. Este procedimiento de regeneración presenta grandes ventajas operativas frente a la regeneración del catalizador en el proceso en fase líquida, que necesita el manejo de grandes cantidades de disolventes orgánicos y su posterior recuperación, lo que aumenta evidentemente los costes de producción. Hay otras referencias también recientes que utilizan catalizadores máxicos de Li_3PO_4 en el proceso en fase vapor y llevan a cabo la

regeneración del mismo con vapor de agua y aire como es el caso de Huch y col. (12, 13) (Combinatul Petrochimic).

La utilización del Li_3PO_4 en presencia de materiales inertes ha sido abordada por diferentes autores. Este es el caso de Scholte (11) (Stamicarbon B.V.), que utiliza Li_3PO_4 mezclado con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta patente se ha comentado anteriormente y se hará una referencia más amplia en un capítulo posterior de esta Memoria. T. Masuda y col. (14,15) (Mitsui Toatsu Chem. Inc.) presentan un catalizador compuesto por Li_3PO_4 sobre carbón tratado con amoníaco y metilcelulosa, catalizador empleado en el proceso de isomerización en fase vapor.

También Schreyer y col. (16) (Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt Vormals Roessler) utilizan Li_3PO_4 depositado sobre carbón activado, sílica, asbestos, talco y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos autores discuten las ventajas de este tipo de catalizadores frente a los catalizadores másicos convencionales de Li_3PO_4 , ya sean catalizadores granulares o moldeados.

La utilización de catalizadores másicos en forma granular no permite una distribución uniforme de temperatura y presión en el volumen de reacción lo que da lugar a un aumento de los subproductos de reacción. Mediante la utilización de catalizadores moldeados en forma de tabletas las desventajas anteriores se superan, sin embargo la actividad del catalizador másico disminuye, muchas veces por el efecto del moldeo. Según Schreyer y col. (16) la utilización de un Li_3PO_4 depositado en un soporte inerte combina las ventajas de un catalizador másico granular en cuanto a la actividad y de un catalizador moldeado en cuanto a la uniformidad de presión y temperatura y por tanto a la uniformidad del desarrollo de la reacción. Además los catalizadores soportados requieren menor cantidad de Li_3PO_4 , que el catalizador másico convencional, para conseguir la misma actividad catalítica, ya que el Li_3PO_4 está presente sólo en la superficie del sólido y por ello es totalmente utilizable. Estos hechos son expuestos y comprobados por Schreyer y col. en su patente (16).

Por último, se debe comentar también, que se han utilizado a nivel industrial, catalizadores distintos del Li_3PO_4 . Entre ellos se puede mencionar un catalizador de ortofosfato de Ni(II) depositado sobre un soporte inerte descrito por P. Franke y col. (17) (VEB Leuna-Werke Ulbricht) y un catalizador de Li_3AsO_4 de R.W. Fourie (18), ambos apropiados para el proceso de isomerización selectiva de óxido de propileno a alcohol alílico.

I.2. DESCRIPCION DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES EN FASE LIQUIDA Y FASE GAS

Seguidamente, se comentarán los dos tipos de procesos industriales, empleados para la isomerización selectiva de óxido de propileno a alcohol alílico.

1.2.1. PROCESO EN FASE LIQUIDA

1.2.1.1. Proceso de isomerización

El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Figura 1, el óxido de propileno fresco y/o reciclado procedente de *V-101* se vaporiza en *E-101* y calienta a 215°C en *E-102*. El óxido de propileno vapor se introduce después dentro del reactor de isomerización, *R-101*, el cual contiene el catalizador de Li_3PO_4 suspendido, al 20% en peso, en un líquido auxiliar de alto punto de ebullición. La reacción de isomerización tiene lugar en la fase líquida, puesto que el óxido de propileno vapor condensa al ponerse en contacto con la suspensión de catalizador. El líquido auxiliar suele ser una mezcla asequible comercialmente de tres isómeros de terfenilo (Monsanto's Santowax R), el cual tiene un alto punto de ebullición y una viscosidad pequeña a la temperatura de operación.

El reactor es una torre vertical con una relación L/D efectiva de 5.0, con una sobrecubierta de calentamiento y un agitador mecánico. La temperatura de reacción está estrictamente controlada a 275°C por regulación de la cantidad de calor adicionada a través de la sobrecubierta del reactor.

Los productos de reacción y el óxido de propileno no convertido se vaporizan de la masa de reacción debido al calor de condensación del óxido de propileno, al calor exotérmico de la reacción de isomerización y al calor adicionado a través de la sobrecubierta del reactor. Estos vapores ascienden a una pequeña columna de reflujo, *C-101*, localizada en la parte superior del reactor de isomerización, de esta forma si alguna cantidad de terfenilo es arrastrada por el vapor, se condensa por el reflujo de esta columna.

El óxido de propileno no convertido, el alcohol alílico y los subproductos acetona, propanal, 1-propanol y algunas impurezas más, son recogidas en cabeza de *C-101*, condensadas y alimentadas a *C-102*. El óxido de propileno no convertido se recoge en cabeza en *C-102* y es reciclado hacia el depósito de alimentación de óxido de propileno, *V-101*. Los productos ligeros como propanal y acetona son separados del alcohol alílico en *C-103*. Finalmente el alcohol alílico es eliminado en cabeza de la columna de vacío, *C-104*. Los productos pesados procedentes del final de la columna *C-104* son recogidos como desecho.

1.2.1.2. Regeneración del catalizador

En el reactor de isomerización se forman productos de punto de ebullición elevado, denominados alquitranes, los cuales desactivan al catalizador por ensuciamiento si no son eliminados.

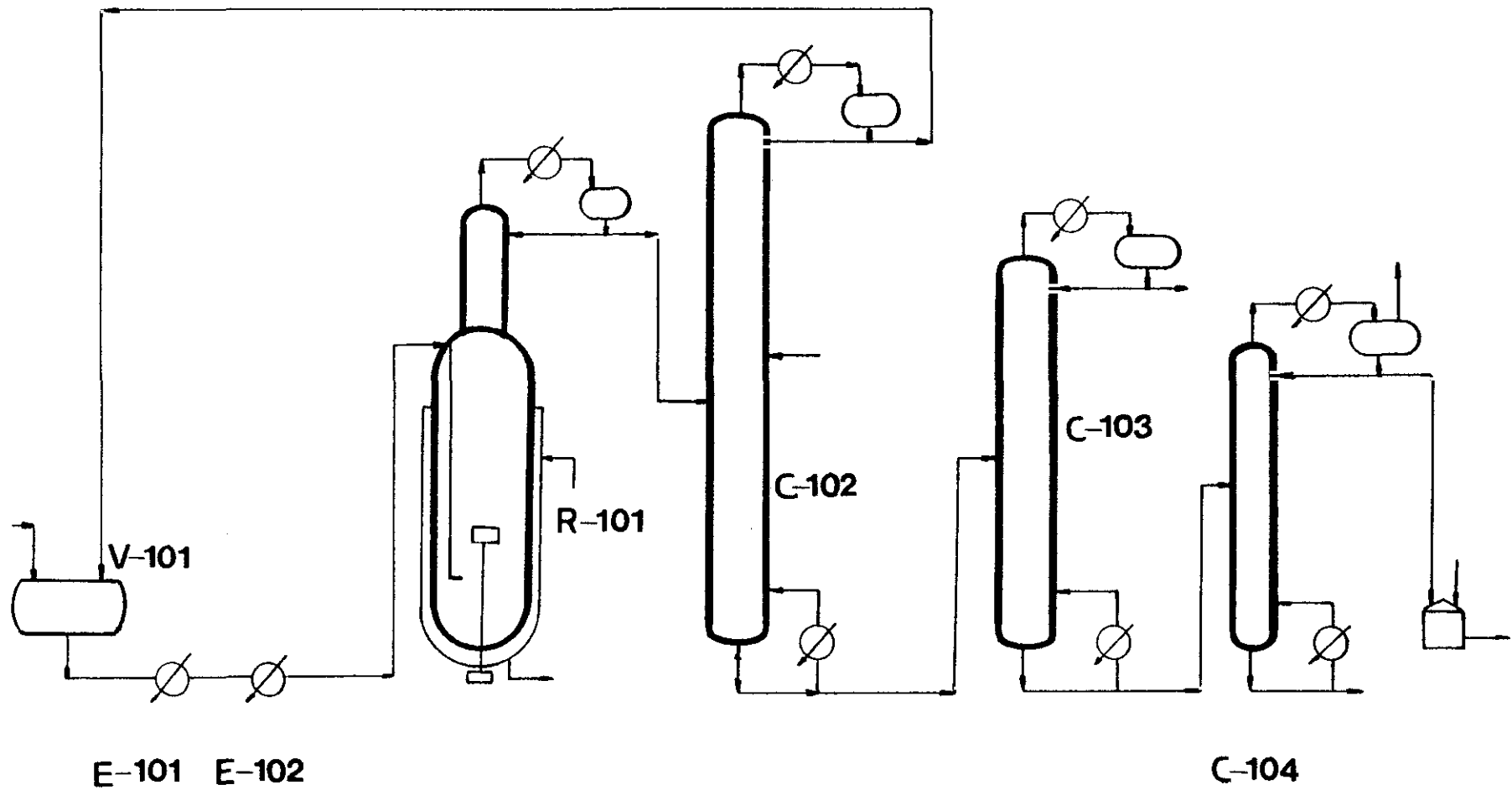


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de isomerización de óxido de propileno en fase líquida.

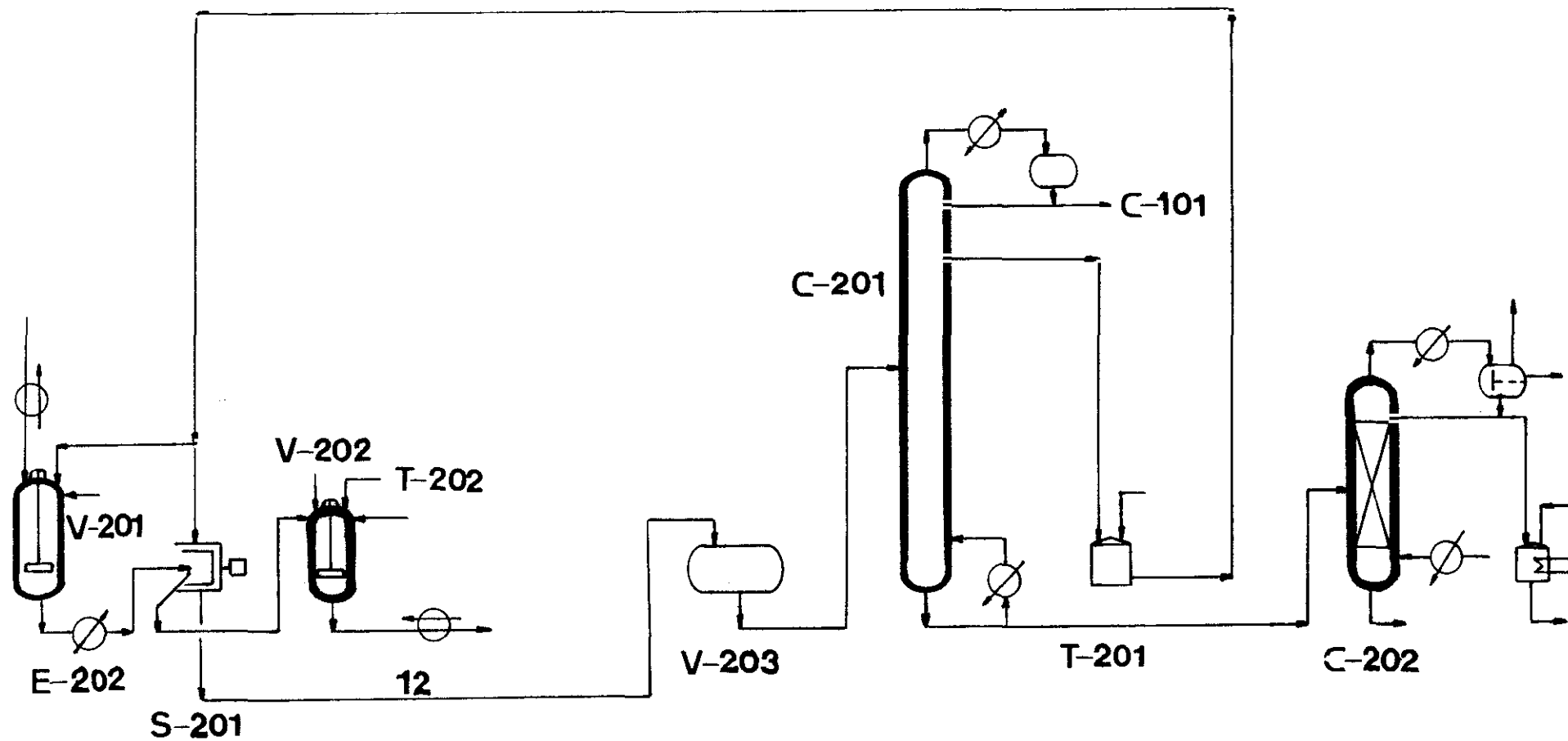


Figura 2. Esquema de la planta de regeneración del catalizador en el proceso en fase líquida.

Por tanto, una parte de la suspensión de catalizador es retirada del reactor para eliminar alquitrán del sistema. Se adiciona acetona a la suspensión del catalizador en *V-201* (Figura 2) para solubilizar por completo los alquitranes. Posteriormente se enfría la masa a 121°C en *E-202* y se envía a una centrifugadora, *S-201*.

Después de ser lavado con acetona, el catalizador es retirado de la centrifugadora y enviado a *V-202*. El terfenilo purificado procedente de *T-202* es adicionado al catalizador para formar una suspensión al 20% en peso en *V-202*. Catalizador fresco también se adiciona para compensar pequeñas pérdidas durante el proceso. Esta suspensión de catalizador es de nuevo enviada al reactor de isomerización. La concentración de alquitrán en el reactor se mantiene en un nivel inferior al 3% en peso con respecto al líquido auxiliar. Si se considera un flujo de sangrado de la suspensión de catalizador de 27.7 gpm, esto significa que cerca del 37% del volumen líquido del reactor es procesado cada hora.

El efluente de la centrífuga (corriente 12) que contiene la acetona, terfenilo, alquitranes y otros productos orgánicos y también pequeñas cantidades de catalizador, es enviado al depósito *V-203*, antes de ser destilado en *C-201*. Los productos ligeros son recogidos en cabeza de *C-201* y enviados a *C-101* para recuperar óxido de propileno. La acetona purificada parcialmente es recuperada de *C-201* y enviada a *T-201*. Con las colas de *C-201* se alimenta una segunda columna, *C-202*, donde se purifica el líquido auxiliar. En la cola de *C-202*, quedan los alquitranes y el catalizador perdido durante la centrifugación que se consideran como deshecho.

1.2.2. PROCESO EN FASE GAS

1.2.2.1. Proceso de isomerización

El óxido de propileno líquido se carga en el depósito *V-1* y se alimenta dentro del sistema al flujo deseado, mediante una bomba *P-1* (Figura 3). El líquido pasa a través de un precalentador, constituido por un tubo en espiral de acero inoxidable *E-1*, localizado dentro de un horno calentado eléctricamente *F-1*, donde el óxido de propileno se vaporiza y calienta a una temperatura muy próxima a la de reacción.

El óxido de propileno vaporizado y precalentado es introducido posteriormente por la parte superior en una columna cilíndrica que contiene al catalizador, *C-1*. El catalizador se mantiene a la temperatura de reacción deseada en un reactor tubular de acero inoxidable *R-1*, por medio de una unidad apropiada de intercambio de calor.

La temperatura de reacción se controla de forma independiente a la del precalentador, y los gradientes de temperatura en la zona del reactor se minimizan encerrando la columna de catalizador en un bloque cilíndrico de hierro fundido.

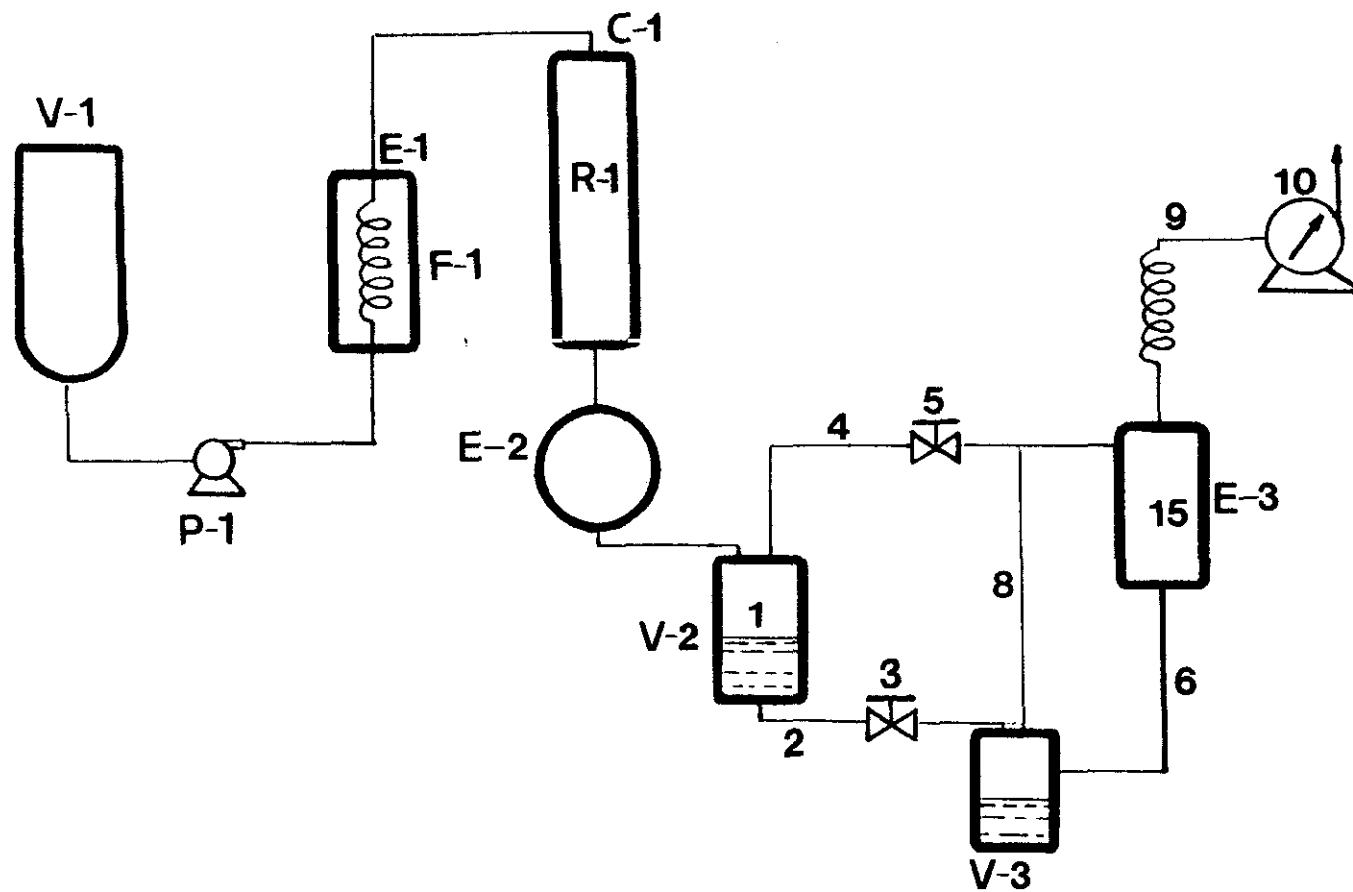


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de isomerización de óxido de propileno en fase gas.

Los productos procedentes del reactor son conducidos a través de un condensador enfriado con agua *E-2* para ser introducidos posteriormente en un separador gas-líquido *V-2*. El producto líquido recogido en el interior *1* fluye a través de la línea de descarga *2*, controlada por la válvula *3*, hasta el depósito *V-3*. La válvula *3* se controla automáticamente de forma conveniente, para mantener un nivel deseado de líquido en el separador *V-2*. El vapor pasa desde el separador *V-2*, a través del conducto *4*, controlado por la válvula *5*, hacia el condensador *E-3*, mantenido a -40°C . El líquido condensado fluye a través de la línea *6* hasta el depósito *V-3*, en el cual la zona de vapor se conecta por el conducto *8* a la línea *4*. El gas no condensado pasa desde el condensador *E-3* a través de la línea *9* hacia el contador de gas *10* y luego es desprendido hacia la atmósfera.

El producto líquido depositado en *V-3* es pesado y analizado al final de cada experiencia. La separación de los productos generalmente se realiza por destilación fraccionada.

1.2.2.2. Regeneración del catalizador

El procedimiento seguido en este caso es el convencional de los procesos catalizados en lecho fijo (2-4). Se mezclan agua y aire en un evaporador a 230°C y se pasa la mezcla por el lecho del catalizador (Veloc. espacial = 2.843h^{-1} . $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 8/64$ v/v). Al principio la temperatura del lecho catalítico es cercana a 200°C , procediéndose posteriormente a un calentamiento gradual a una velocidad de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de 360°C . Esta temperatura se mantiene durante 2 horas.

Para la regeneración de catalizadores utilizados en el proceso en fase vapor, se han empleado tradicionalmente mezclas de vapor de agua y aire. Fowler y Fitzpatrick (1) (Carbide and Carbon Chem. Corp.) describen la regeneración del Li_3PO_4 con oxígeno diluido con N_2 o vapor de agua. También es el caso de Scholte (11) (Stamicarbon B.V.), cuya regeneración se ha descrito anteriormente.

Los procesos de regeneración más recientes, siguen las mismas pautas. Huch y col. (12) (Combinatul Petrochimic) regeneran el Li_3PO_4 , in situ en tres etapas. La primera con vapor de agua a la temperatura de la reacción para eliminar la mayor parte de las resinas, luego con una mezcla de vapor de agua y aire para quemar las resinas residuales calentando a una temperatura superior a 340°C y finalmente mediante aire seco, hasta que el contenido de CO_2 de la corriente de gases disminuye a menos del 0.5%.

II. OBJETIVO DE LA TESIS DOCTORAL

El problema del diseño de catalizadores eficaces, selectivos a alcohol alílico y de larga vida media, no es un problema resuelto. Por otro lado, el hecho de que el proceso en fase líquida permita un mejor control de la temperatura y por ello unas mayores selectividades, así como un aumento de la vida media del catalizador hace que se emplee más este proceso que la isomerización en fase vapor, a pesar de sus evidentes complicaciones técnicas.

Todo ello nos llevó a plantearnos el objetivo de diseñar un catalizador que fuera utilizable en el proceso en fase vapor altamente selectivo y de larga vida media. Para esto se ha realizado un estudio del estado actual de la investigación en la catálisis básica, del proceso centrándonos en dos puntos concretos que nos permitieran diseñar los nuevos catalizadores;

- 1) Catalizadores empleados y su estructura.
- 2) Mecanismo del proceso orgánico y factores que controlan la selectividad.

Estos dos puntos serán tratados en la sección III de la presente Memoria.

Dicho estudio bibliográfico, nos llevó a plantearnos tres preguntas fundamentales, a las que hemos tratado de contestar con el trabajo experimental desarrollado en esta Memoria,

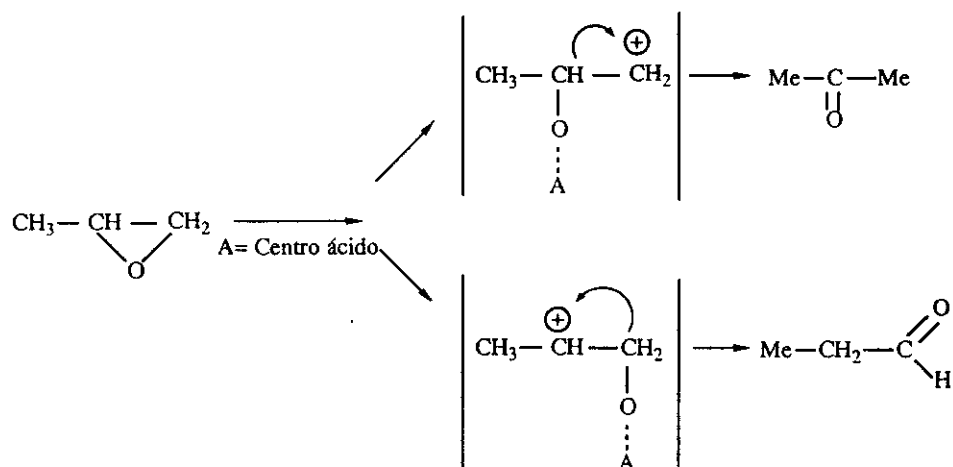
- 1) ¿Cuál es la especie activa?
- 2) ¿Por qué el catalizador activo de Li_3PO_4 no es estequiométrico ($\text{Li}/\text{P} > 3$)?
- 3) ¿Cuál o cuáles son las propiedades quimiotexturales que controlan la selectividad del proceso?

**III. ISOMERIZACION DE OXIDO DE PROPILENO CON OTROS CATALIZADORES
DISTINTOS DEL ORTOFOSFATO DE LITIO**

Como se indicó en la Sección I de esta Memoria, el Li_3PO_4 es el catalizador utilizado industrialmente para la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico. La actividad y selectividad en este proceso ha sido investigada no sólo sobre ortofosfatos, sino también sobre óxidos, zeolitas y catalizadores metálicos, si bien su aplicación ha quedado restringida al campo académico. No obstante el empleo de estos sólidos con diferentes propiedades químico-texturales ha permitido conocer, al menos en parte, el mecanismo del proceso.

Imanaka y col. (20) estudiaron la isomerización del óxido de propileno sobre catalizadores de $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ y sobre óxidos metálicos básicos (MgO , CaO , SrO , MnO , BaO , ZnO), con el fin de confirmar el mecanismo de reacción propuesto y las relaciones entre la selectividad y las características ácido-básicas de los sólidos. Los principales productos de la reacción fueron propanal, acetona, alcohol alílico, 1-propanol y acroleína. El propanal y la acetona son producidos en centros ácidos y básicos respectivamente y el alcohol alílico en centros bifuncionales ácido-base del catalizador (21). En el mecanismo propuesto el óxido de propileno se adsorbe en el centro básico formándose un carbanión, la interacción con un centro ácido provoca la apertura del anillo de oxirano para producir alcohol alílico. La etapa que se considera determinante de velocidad es el proceso de abstracción del protón por el centro básico, tomando como base el hecho de que la formación de alcohol alílico está controlada por la basicidad del catalizador. La acetona se forma por ataque al C_β del óxido de propileno del centro básico rompiéndose posteriormente el enlace O-C_β . Cuando el óxido de propileno se adsorbe por el átomo de O en el centro ácido, la unión O-C_α se rompe y se forma

propanal. Cuanto mayor es la fuerza ácida del centro, más fácil es la ruptura del enlace O-C_α y mayor es la proporción de propanal (Esquema 1).



Esquema 1

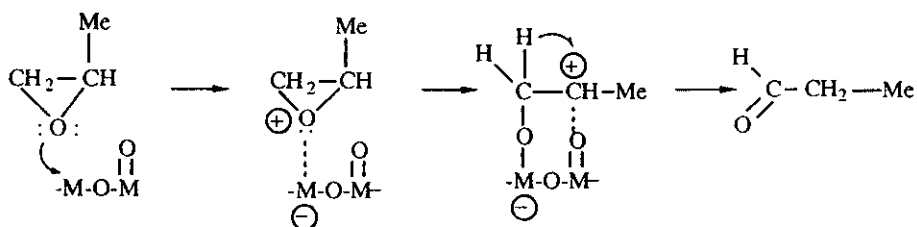
Según los resultados de Imanaka y col. (20) en los catalizadores de SiO₂-MgO, al aumentar el contenido de MgO disminuye la producción de propanal y aumenta la cantidad de acetona. Esto está de acuerdo con el aumento de carácter básico del sólido y concuerda con la hipótesis de trabajo, no obstante la producción de alcohol alílico no sigue una relación lineal. Como hecho significativo hay que citar la obtención de 1-propanol en cantidades apreciables. Lo mismo ocurre con catalizadores de CaO y SrO que produciendo de forma mayoritaria acetona, conducen a cantidades adicionales importantes de 1-propanol. Según estos autores el 1-propanol se produce principalmente a través de reacciones de transferencia de hidrógeno entre alcohol alílico, propanal y óxido de propileno. Esto se debe a que los catalizadores bifuncionales ácido-base, tales como los que se emplean en el proceso, catalizan las reacciones de transferencia electrónica y la velocidad depende del poder de donación de electrones del aceptor de hidrógeno y también de la fuerza básica de los centros del catalizador.

La isomerización de óxido de propileno sobre TiO₂, llevada a cabo por Fukui y col.(22) condujo a la obtención de acetona y propanal. Estos autores realizan la reacción en un microreactor de pulsos y proponen un mecanismo en el cual el sustrato se une al átomo de titanio a través del oxígeno, coincidiendo desde el punto de vista formal con el expuesto por Imanaka y col.(21).

Bartók y col. (23) han estudiado una serie de óxidos, CaO, ZrO₂, BeO, Al₂O₃, Nb₂O₅ y WO₃, para realizar una correlación entre las propiedades ácido-base de estos óxidos y la regioselectividad de la apertura del anillo de oxirano en la isomerización de óxido de propileno. Se aprecia un aumento

de la actividad total de los óxidos al aumentar la acidez, lo que favorece el aumento de la producción de propanal, mientras la formación de acetona muestra una tendencia opuesta, obteniéndose la mayor selectividad hacia acetona para el CaO que es el óxido más básico.

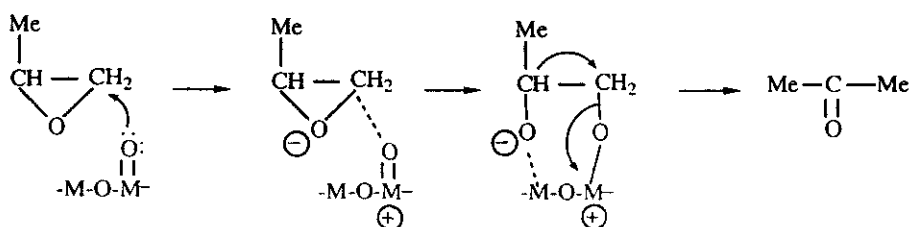
Suponiendo la acción concertada de pares de centros ácido-base de tipo Lewis, la formación de los productos para este tipo de óxidos se interpreta por Bartók y col. según los Esquemas 2 y 3, donde el proceso fundamental viene regido por la interacción con el centro ácido débil del sólido.



Esquema 2

Según estos autores un centro ácido de Lewis coordina con el átomo de oxígeno del anillo de oxirano iniciándose el proceso que conduce a propanal via apertura del anillo. Esta apertura de anillo conduce a la formación de un ion carbenio secundario, con el centro básico débil del catalizador estabilizando electrostáticamente el cuasi carbocatión formado. La migración intramolecular de un ion hidruro conduce a la formación de propanal.

El proceso conducente a acetona, debido a la debilidad de los centros básicos de estos catalizadores, se inicia por la interacción del anillo oxiránico con el centro básico $O^{\delta-}$ via el átomo de carbono primario del anillo, C_1 . Los efectos estéricos y electrónicos conducen a una mayor probabilidad de esta interacción que la coordinación del oxígeno superficial con C_2 . El factor decisivo es la existencia del sustituyente metilo en C_2 , que ofrece un impedimento estérico contra el ataque sobre este carbono. Una diferencia en la polarización entre C_2 y C_1 por el efecto inductivo del grupo metilo podría contribuir al ataque sobre C_1 . La apertura del anillo tendrá lugar por tanto a través de la ruptura del enlace C_1-O . La última etapa es de nuevo una migración intramolecular de un ion hidruro de C_2 a C_1 .



Esquema 3

En los dos procesos descritos los factores determinantes de la selectividad que gobiernan la formación de los compuestos isómeros son diferentes. Sobre sólidos ácidos, la selectividad está determinada por la diferencia en la estabilidad de los posibles iones carbenio, lo que conduce a la producción mayoritaria de propanal. En los óxidos básicos, la transformación está controlada por factores estéricos, aumentando la selectividad para la formación de acetona. Estos mecanismos propuestos por Bartók y col. (23) fueron confirmados con la utilización de 1,2-epoxihexano deuterado como sustrato. Por tanto los mecanismos de formación de aldehído y de cetona, son los mismos en cada uno de los óxidos estudiados. Las propiedades ácido-base de los catalizadores afectan solamente a la regioselectividad de la apertura del anillo, por alterar las velocidades relativas de los dos productos. Pero este tipo de mecanismo también ocurre sobre óxidos de metales de transición, tal y como es el caso de óxidos mixtos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ (24).

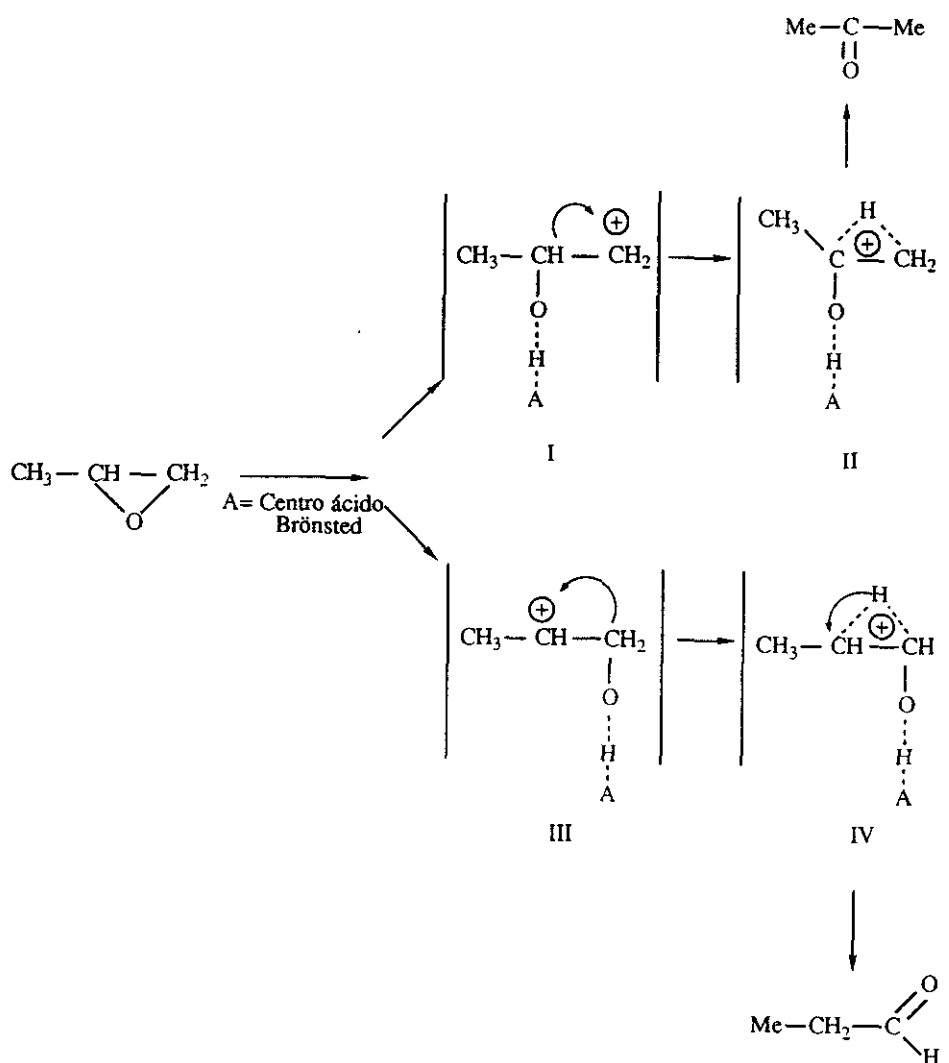
De lo anteriormente expuesto se deduce que existe una importante correlación entre la regioselectividad de la apertura del anillo y la acidez y/o basicidad del sólido estudiado. Esta correlación es importante cuando los sólidos poseen solamente centros ácido-base débiles o moderados tipo Lewis, lo cual ocurre cuando el metal no tiene orbitales internos vacantes tipo *d*. Si los catalizadores poseen centros ácidos tipo Brønsted (ej. zeolitas), o con iones metálicos con orbitales *d* vacantes (ej. Pt^{2+} o Pd^{2+}), la correlación anterior no es tan válida.

Sobre zeolitas, la actividad se ha correlacionado con la acidez de los catalizadores. Imanaka y col. (25) llevaron a cabo la isomerización de óxido de propileno sobre zeolitas para esclarecer la relación entre la selectividad y la fuerza ácida. Los principales productos obtenidos de la isomerización del óxido de propileno sobre catalizadores zeolíticos fueron propanal y acetona y trazas de alcohol alílico. Estos autores plantean un mecanismo de reacción, donde la selectividad está determinada por la fuerza ácida del catalizador que es capaz de crear cuasi iones carbenio discretos. En el caso de un centro ácido fuerte tipo Brønsted, el intermedio I, presenta una elevada carga formal, estabilizándose como ion carbonio, II, el cual evoluciona por transposición anióntrópica 1,2 de hidruro a acetona. La formación de un intermedio tipo cation carbonio con asintencia de metilo es imposible en el caso del intermedio III, que debe evolucionar a un cation carbonio tipo IV, más inestable que conduce al aldehído correspondiente.

Así pues, la estabilidad relativa de los dos iones carbonio explicaría la selectividad mayor hacia acetona, observada en el proceso. En el caso de centros ácidos débiles, no puede admitirse la formación de especies cargadas discretas lo que haría que los fenómenos hiperconjugativos tuvieran mayor importancia. Entonces es evidente que el intermedio V se estabiliza por hiperconjugación con el metilo, mucho más eficazmente que el VI, que solamente lo puede hacer con el metilo. Esto hace que la selectividad observada se invierta respecto al caso anterior.

Esta diferente selectividad observada, según las propiedades ácido base del sólido ha hecho que la reacción de isomerización de óxido de propileno se utilice en la bibliografía como reacción test

para el análisis de las propiedades ácido-base de catalizadores. En esta línea cabe citar los trabajos (26-30) donde se estudian las características estructurales y superficiales de distintos óxidos tratados a altas temperaturas. Se relacionaron los efectos de las impurezas superficiales y la estructura cristalina, sobre la capacidad catalítica del Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 para isomerizar el óxido de propileno. Los productos principales fueron propanal, alcohol alílico y acetona. La acidez y basicidad fue medida por valoración con n-butilamina y ácido benzoico y, por adsorción de vapor de piridina y de CO_2 . Al aumentar la temperatura de calcinación se producen transformaciones de fase y como consecuencia de esto disminuye la superficie específica. Como consecuencia de esto la conversión de óxido de propileno que es mayoritaria a propanal, disminuye. Ayame y col. ponen de manifiesto que el aumento, de forma general para todos los óxidos estudiados, de la densidad de centros ácidos y básicos, y un aumento de las velocidades específicas de isomerización con el aumento de la temperatura de calcinación, debido según él, a un aumento de la concentración superficial de silicio, aluminio y Sodio. Al silicio y aluminio se les ha relacionado con los centros ácidos y al sodio con los centros básicos.



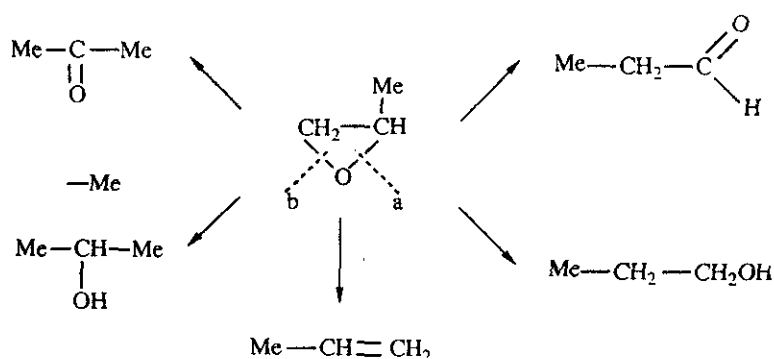
Esquema 4



Esquema 5

La reacción de isomerización de óxido de propileno como test válido para la caracterización de materiales es utilizada por Ayame y col.(31) en el estudio de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratada con HCl gas. La ausencia de centros básicos fue comprobada por estudios de espectroscopía IR de CO_2 adsorbido y por la ausencia según el autor de la formación de alcohol alílico y acroleína en la isomerización de óxido de propileno.

Bartók y col. han estudiado en profundidad la hidrogenólisis e isomerización de epóxidos con Pt, Pd, Ni y Cu sin soportar y soportados sobre distintos solidos como carbón, Cr_2O_3 y SiO_2 (32-38). Los estudios que han llevado a cabo sobre la transformación de epóxidos monosustituídos sobre metales en presencia de H_2 muestran que la regioselectividad del proceso depende de la naturaleza del catalizador metálico que se emplee. Sobre catalizadores de Pt y Pd el enlace C-O más alejado del sustituyente es el que sufre mayoritariamente la ruptura (Esquema 6, ruptura b), lo que conduce a la formación de la cetona y/o del alcohol secundario. Mientras con catalizadores de Cu y Ni, el enlace que se rompe más fácilmente es el próximo al sustituyente (Esquema 6, ruptura a) obteniéndose mayoritariamente aldehído y alcohol primario.



De estos trabajos se puede deducir que la isomerización de óxido de propileno sobre catalizadores metálicos reducidos (Pt, Pd, Ni, Cu), donde sólo hay interacción del oxígeno con los defectos cristalinos de la red metálica, la regioselectividad viene controlada por factores estereoquímicos, por lo tanto está favorecida la ruptura del enlace C-O menos impedido estéricamente. La desoxigenación del epóxido, obtención de propeno, permite la oxidación de superficie del catalizador, creando subóxidos, con la consiguiente aparición de nuevos tipos de centros activos (centros ácido-base de Lewis), lo cual cambia la regioselectividad, que resulta opuesta a la observada al principio. En presencia de H₂ el metal oxidado es reducido continuamente, para ser de nuevo oxidado como consecuencia de la desoxigenación y la actividad catalítica se mantiene constante debido a este proceso cíclico constante. En el caso del Pt y Pd, los óxidos formados son reducidos rápidamente, mientras que en el caso del Cu y Ni el sistema metal-óxido es más estable lo cual es responsable del cambio en la actividad y en la selectividad de estos catalizadores.

El interés industrial de la isomerización de epóxidos con catalizadores metálicos viene reflejado en la patente de G. Van y otros (Stamicarbon B.V.)(39) que realizan la isomerización de óxido de propileno en fase vapor en presencia de Pd soportado sobre Mg(OH)₂, obteniéndose de forma mayoritaria acetona. La reacción se realiza en presencia de hidrógeno, lo cual destacan los autores como esencial para la isomerización, obteniéndose sólo una ligera proporción de productos hidrogenados en sus condiciones de trabajo.

IV. PLAN DE TRABAJO

Según lo expuesto en el apartado III de esta Memoria y a fin de cumplir el objetivo propuesto en esta Tesis Doctoral de diseñar un catalizador selectivo para la producción de alcohol alílico que pudiera emplearse en un proceso en fase vapor, se propuso el siguiente Plan de Trabajo.

1. Síntesis de catalizadores

Después de la revisión bibliográfica realizada, se optó por centrar el trabajo en tres tipos de catalizadores:

- a) másicos
- b) mezclados
- c) soportados

Utilizando como soportes; SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 (anatasa), así como diversas sales de partida para obtener el ortofosfato de litio; $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , H_3PO_4 , Na_3PO_4 , etc.

2. Estudio estructural de los sólidos obtenidos

El conocimiento estructural y textural de los distintos sólido va a permitir un acercamiento a las causas de la actividad catalítica y la selectividad observadas. Consideramos que este punto era fundamental en nuestro trabajo.

El estudio estructural lo abordamos mediante las técnicas convencionales de estudio de materiales: difracción de rayos-X, ATG, ATD, etc. y el estudio de las propiedades superficiales

mediante: adsorción de gases, valoración de centros activos, XPS, etc..

3. Estudio de la actividad catalítica de los distintos sólidos sintetizados.

Dado que nuestro objetivo era realizar un análisis de la relación existente entre la estructura y propiedades superficiales de los sólidos y, su actividad y selectividad acudimos a un reactor modelo muy sencillo, tal y como es el microreactor de pulsos. Este reactor permite eliminar procesos difusionales y en procesos unimoleculares, como era el nuestro, trabajar con modelos cinéticos extremadamente sencillos. Todo ello permite alcanzar, de manera muy simple los objetivos propuestos.

4. Isomerización de otros epóxidos

A fin de estudiar el mecanismo del proceso orgánico sobre los nuevos catalizadores, hemos utilizado una serie de oxiranos, relacionados muy estrechamente con el óxido de propileno.

V. RESULTADOS Y DISCUSION

V.1. PREPARACION DE CATALIZADORES

V.1.1. ANTECEDENTES INMEDIATOS

V.1.1.1. Patente de Denton y Rowton

La primera referencia tomada para elaborar la síntesis de nuevos catalizadores fue W.I. Denton (2-4). En sus patentes propone la síntesis de Li_3PO_4 a partir de compuestos de litio (LiOH , LiNO_3 , acetato, formiato o borato de litio) y compuestos con aniones ortofosfato (Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ y H_3PO_4). Este autor señala que los catalizadores óptimos se consiguen utilizando disoluciones acuosas de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y Na_3PO_4 adicionando la segunda a la primera. La adición se realiza de forma rápida, con agitación y a una temperatura próxima a 40°C . La utilización de H_3PO_4 adicionado de forma rápida o con escasa agitación, conduce a catalizadores no adecuados. Pero si la adición de la disolución diluida de H_3PO_4 se realiza de forma lenta y con fuerte agitación, manteniendo una temperatura de 85 a 90°C , se obtienen catalizadores de alta actividad. También se señala como factor importante lavar repetidas veces (3 a 5 lavados) el precipitado obtenido, con agua caliente entre 50 y 90°C . Los catalizadores obtenidos por este autor poseen un exceso de litio, del 0.05 al 1.0 % en peso, expresado en términos de su contenido de metal alcalino, respecto al ortofosfato de litio estequiométrico.

En 1966, Rowton propone una síntesis de un catalizador de Li_3PO_4 a partir de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y

H_3PO_4 (5), que puede considerarse una modificación de la anterior. En ella, un tercio de la disolución de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se mezcla con la disolución de H_3PO_4 y se le adiciona a la mezcla cierta cantidad de hielo, igual que al resto de la disolución de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Se agitan ambas disoluciones hasta una temperatura aproximada de 2°C y entonces la disolución de Li_2HPO_4 obtenida se añade rápidamente sobre la de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

V.1.1.2. Patente de D. Hardy

En 1982, D. Hardy (6) plantea la síntesis de un nuevo catalizador de Li_3PO_4 que mejora la actividad y selectividad catalítica del Li_3PO_4 descrito hasta entonces. El catalizador se obtiene por adición rápida de una disolución acuosa de Na_3PO_4 a una disolución de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y NaOH en agitación, manteniendo la temperatura constante a 50°C . El precipitado obtenido se lava cinco veces con agua a una temperatura de $50\text{-}60^\circ\text{C}$. El Li_3PO_4 se seca a 140°C , y posteriormente se le suspende en agua con agitación, para ser sometido a un proceso de "activación" por tratamiento con una disolución de H_3PO_4 , que se adiciona hasta conseguir un pH de la suspensión acuosa comprendido entre 10-10.5, procediendo posteriormente a un lavado con agua a 40°C filtrando y secando a 140°C el Li_3PO_4 "activado".

La innovación que introduce esta patente es este tratamiento con H_3PO_4 , con el cual se consigue disminuir la producción de 1-propanol, producto secundario en la isomerización de óxido de propileno. Este producto posee una temperatura de ebullición (96.9°C) muy próxima a la del alcohol alílico (97.2°C) lo cual hace muy difícil su separación por destilación.

V.1.1.3. Patente de H.B. Scholte

Por último, se ha analizado la patente de H.B. Scholte (1986)(11), en la que obtiene un catalizador mezcla de Li_3PO_4 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este autor, en la introducción de su patente, hace referencia a la diferente forma de actuar a la hora de sintetizar el Li_3PO_4 dependiendo de que el proceso de isomerización se realice en fase líquida o en fase gas.

Según este autor si el proceso de isomerización se va a realizar en fase gas la adición de la disolución de sal o ácido ortofosfórico a una disolución agitada de un compuesto de litio debe ser muy lenta y uniforme. Una adición rápida produciría un catalizador poco activo. Si por el contrario el proceso va a llevarse a cabo en fase líquida, como lo realizan los autores anteriores Rowton (5) y Hardy (6), la adición del compuesto de fósforo tiene que hacerse de forma rápida. Es cierto que los catalizadores de Li_3PO_4 sintetizados con anterioridad por otros autores o bien se desactivaban con facilidad, como es el caso del catalizador de Denton (2-4), o bien resultaba dificultosa su regeneración, si se realiza el proceso en fase líquida, como es el caso de Rowton (5) y Hardy (6).

Tanto en un caso como en otro para regenerar al catalizador se realiza un tratamiento con disolventes orgánicos, generalmente acetona, tratamiento más costoso y más complicado técnicamente, que el proceso de regeneración y/o activación previa que realiza H.B. Scholte con una corriente de O_2 y vapor de agua (11).

La síntesis que desarrolla H.B. Scholte (11) se basa en una adición muy lenta y uniforme de una disolución de H_3PO_4 a una disolución de $LiOH$ calentada a $40-50^\circ C$. El precipitado de Li_3PO_4 obtenido se filtra, se seca a $90^\circ C$ y después se calcina a $300^\circ C$. Este Li_3PO_4 se mezcla posteriormente con $\alpha-Al_2O_3$ en una relación $Li_3PO_4/\alpha-Al_2O_3$ en peso de 3.3, suspendiendo la mezcla en agua a $70-80^\circ C$ y agitando durante 2-3 horas. Seguidamente se filtra y se lava con agua caliente repetidas veces, secando y calcinando de nuevo el sólido resultante.

Según este autor el catalizador obtenido presenta una actividad y selectividad buenas, que pueden mejorarse si se trata el sólido con una corriente de O_2 y H_2O a $250^\circ C$, aumentando así la vida media del catalizador.

En esta Memoria se ha realizado la preparación de este catalizador, por la innovación que introduce este autor, al mezclar el Li_3PO_4 con $\alpha-Al_2O_3$, sólido de muy baja superficie específica.

V.1.2. ESQUEMA DE SINTESIS. NOMENCLATURA

Todos los catalizadores preparados se pueden encuadrar dentro de los siguientes grupos:

V.1.2.1. Catalizadores máscicos:

V.1.2.1.1. Preparación a partir de Na_3PO_4 y $LiOH \cdot H_2O$

V.1.2.1.2. Preparación a partir de H_3PO_4 y $LiOH \cdot H_2O$

V.1.2.1.3. Preparación a partir de H_3PO_4 y Li_2CO_3 .

V.1.2.2. Catalizadores mezclados:

V.1.2.2.1. Preparación de Li_3PO_4 y mezcla con $\alpha-Al_2O_3$

V.1.2.3. Catalizadores soportados:

V.1.2.3.1. Soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

V.1.2.3.2. Soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

V.1.2.3.3. Soportados sobre SiO_2

V.1.2.3.4. Soportados sobre TiO_2

V.1.2.1. CATALIZADORES MASICOS

V.1.2.1.1. Preparación a partir de Na_3PO_4 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Preparación según el método de síntesis y "activación" del catalizador de Li_3PO_4 descrito en la patente de D. Hardy (6). El catalizador se preparó en las mismas condiciones. Posteriormente, de la misma forma que se describe en la patente de D. Hardy (6) se "activó", tratando con una disolución de H_3PO_4 una suspensión acuosa del catalizador, hasta conseguir un pH final de la suspensión comprendido entre 10 y 10.5. Dentro de este grupo se obtienen dos tipos de catalizadores denominados:

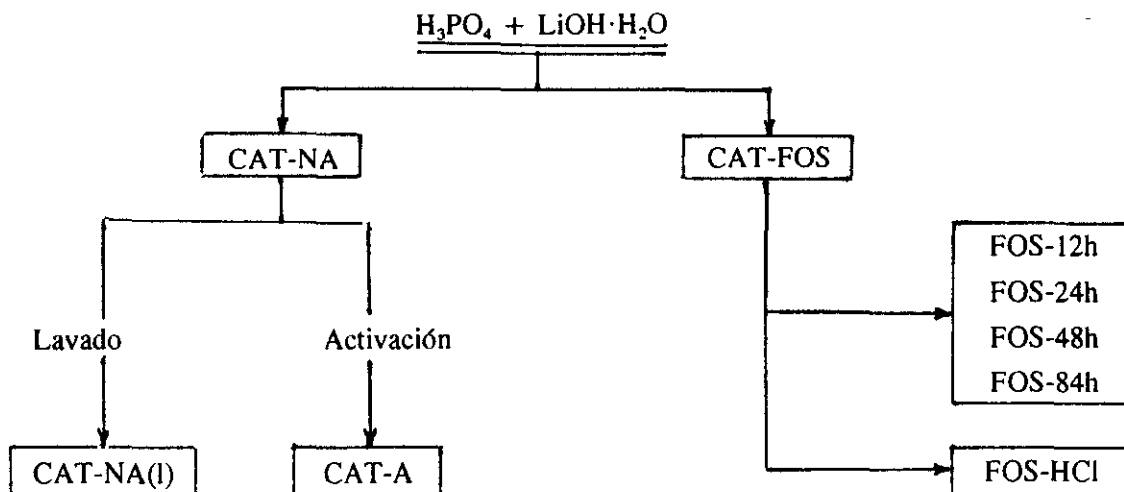
SACT-5.69 : Catalizador sin activar.

ACT-5.69 : Catalizador activado.

V.1.2.1.2. Preparación a partir de H_3PO_4 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Por adición lenta y uniforme de una disolución de H_3PO_4 a una disolución de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Relación molar $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 4$) se obtuvo el catalizador CAT-NA. Este catalizador fue sometido a una serie de lavados con agua obteniéndose el catalizador CAT-NA(l). Si en vez de ser lavado con agua se le somete a una "activación" con H_3PO_4 igual a la descrita por D. Hardy (6) se obtiene el catalizador CAT-A.

De igual forma se preparó el catalizador CAT-FOS pero utilizando una relación molar estequiométrica $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 3$. A dicho catalizador se le sometió posteriormente a un tratamiento con una disolución saturada de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ obteniéndose los sólidos FOS-12h, FOS-24h, FOS-48h y FOS-84h dependiendo de la duración del tratamiento, el cual fue de 12, 24, 48 y 84 horas respectivamente. El catalizador CAT-FOS fue sometido también a un tratamiento con una corriente gaseosa de HCl seco obteniéndose el sólido denominado FOS-HCl.



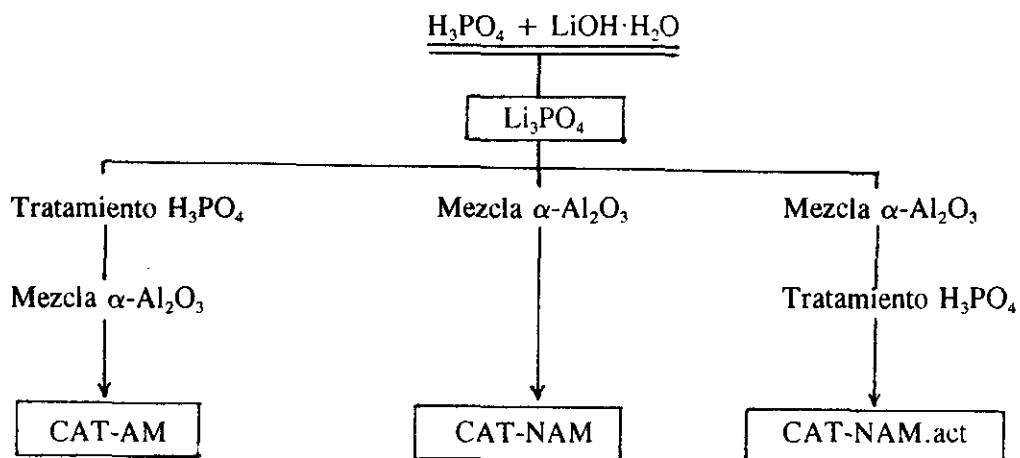
V.1.2.1.3. Preparación a partir de H_3PO_4 y Li_2CO_3

Se obtuvo un Li_3PO_4 por adición lenta de una disolución de H_3PO_4 a una suspensión acuosa de Li_2CO_3 , el sólido se denominó FOSCO3.

V.1.2.2. CATALIZADORES MEZCLADOS

V.1.2.2.1. Preparación de Li_3PO_4 y mezcla con $\alpha-Al_2O_3$

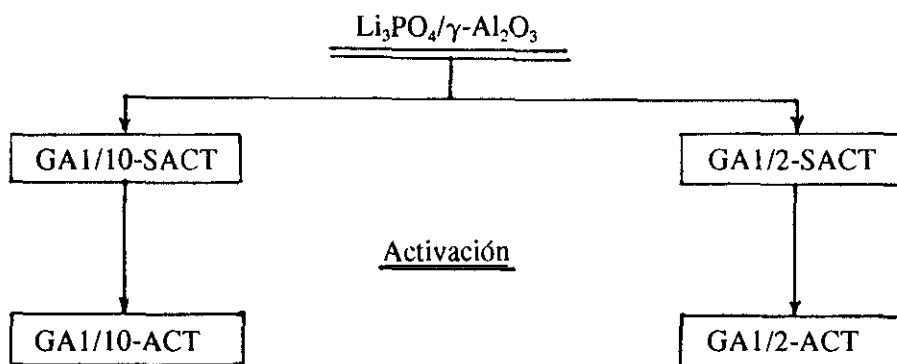
Siguiendo la patente de H.B. Scholte (11) se obtuvo el catalizador CAT-NAM. Su preparación se basa en la obtención de Li_3PO_4 a partir de $LiOH \cdot H_2O$ por adición lenta y uniforme de H_3PO_4 y posterior mezcla del Li_3PO_4 con $\alpha-Al_2O_3$. Sobre la línea de síntesis de este catalizador industrial se introduce el proceso de "activación" descrito por D. Hardy (6). Dicho proceso se realiza antes de la mezcla del Li_3PO_4 con $\alpha-Al_2O_3$ obteniéndose el catalizador CAT-AM y después de la mezcla obteniéndose el catalizador CAT-NAM.act.



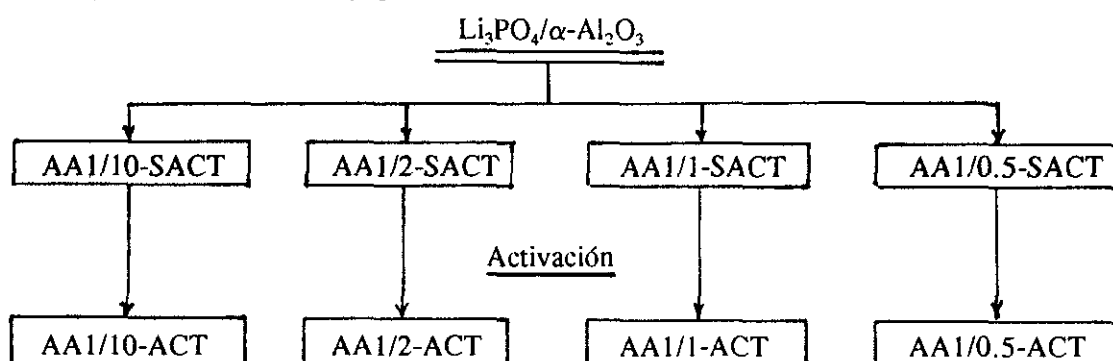
V.1.2.3. CATALIZADORES SOPORTADOS

Se realizó la síntesis de Li_3PO_4 a partir de Na_3PO_4 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sobre distintos sólidos, con diferente relación especie activa/soporte. Los soportes utilizados fueron $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 y TiO_2 . Una vez sintetizados se les sometió al proceso de "activación" por tratamiento con una disolución de H_3PO_4 , descrito por D. Hardy (6).

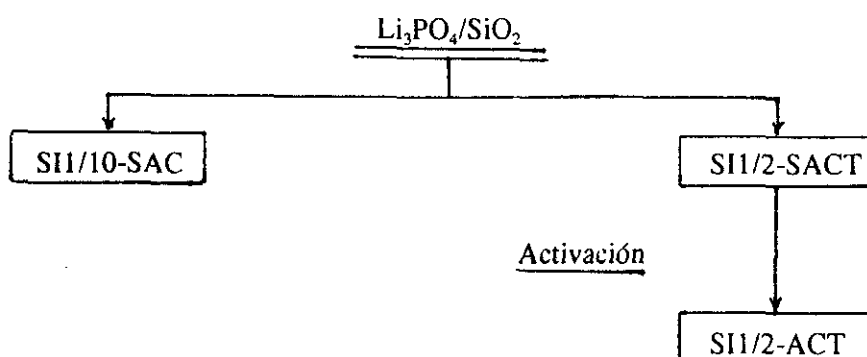
V.2.3.1. Soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:



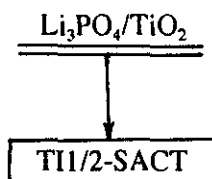
V.2.3.2. Soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:



V.2.3.3. Soportados sobre SiO_2 :



V.2.3.4. Soportados sobre TiO₂ :



V.1.3. PREPARACION DE CATALIZADORES

V.1.3.1. CATALIZADORES MASICOS

- Catalizador SACT-5.69

A una disolución de 17.6 g de NaOH en 70 ml de H₂O destilada y desionizada se le adicionaron 102 ml de H₃PO₄ al 12.22% durante 15-20 minutos. La disolución de Na₃PO₄ formada se mantuvo a 50°C y en agitación. Por otro lado se adicionaron a 120 ml de H₂O destilada y desionizada, 16 g de LiOH.H₂O y 4.6 g de NaOH. Se calentó la disolución resultante a 50°C con agitación.

El paso siguiente fue la adición del Na₃PO₄ obtenido anteriormente a la disolución agitada de LiOH.H₂O/NaOH de forma inmediata. La temperatura se mantuvo a 50°C y la agitación continua durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo la agitación se detuvo y se dejó reposar el precipitado formado bajando la temperatura a 40°C. Se filtró el precipitado a vacío. Seguidamente se lavó el precipitado 5 veces con 100 ml de H₂O destilada y desionizada a una temperatura de 50°C. En cada lavado el precipitado fue suspendido en el agua y agitado durante 5 minutos antes de ser filtrado a vacío. Se realizó la medición del pH de las aguas de lavado. Los resultados obtenidos fueron: filtrado inicial pH=13.09, 1^{er} lavado pH=13.03, 2^o lavado pH=12.76, 3^{er} lavado pH=12.44, 4^o lavado pH=12.15, 5^o lavado pH=11.89. Finalmente se sometió el precipitado a un secado en estufa a una temperatura de 140°C durante 18 horas. Una vez secado se molturó.

- Catalizador ACT-5.69

Se suspendieron 5 g de catalizador SACT-5.69 seco en 80 ml de H₂O destilada y desionizada. Se midió el pH de la suspensión cuyo valor fue de 11.50. Se adicionó H₃PO₄ al 25% con agitación hasta que el pH disminuyó a un valor comprendido entre 10 y 10.5. Filtrado a vacío el precipitado se suspendió de nuevo en 30 ml de H₂O destilada y desionizada a 40°C y se mantuvo en agitación durante 5 minutos. Finalmente el precipitado se filtró a vacío y se secó en estufa a 140°C durante 14 horas. Una vez seco se molturó.

- Catalizador CAT-NA

Catalizador obtenido por adición lenta y uniforme de una disolución de H_3PO_4 a una disolución agitada de $LiOH \cdot H_2O$.

Se adicionaron 167.8 g de $LiOH \cdot H_2O$ a 1000 ml de H_2O destilada y desionizada, agitando y manteniendo la temperatura constante entre 40 y 50°C. Por otro lado se preparó una disolución de H_3PO_4 por adición de 69 ml de H_3PO_4 al 84-85% a 1000 ml de H_2O destilada y desionizada. Seguidamente se adicionó dicha disolución de H_3PO_4 , por debajo del nivel superficial de la disolución de $LiOH \cdot H_2O$, usando una bomba peristáltica (LKB modelo 2232 Microperpex S) a 80 ml/hora manteniendo la agitación y la temperatura constante. Después de la adición se midió el pH del líquido sobrenadante siendo este de 12.35. Seguidamente se filtró el precipitado y fue secado en una estufa a 140°C durante 3 horas. Después de molturado y se calcinó en un horno durante 3 horas a 300°C. Una vez seco, se volvió a molturar.

- Catalizador CAT-NA(I)

Se tomaron 10 g del CAT-NA preparado anteriormente y se adicionaron a 87 ml de H_2O destilada y desionizada calentada a 50-60°C. Se mantuvo la suspensión en agitación durante 5 minutos y finalmente se filtró a vacío. Esta operación de lavado fue repetida 5 veces. El precipitado obtenido se secó en estufa a 140°C durante 2 horas. Una vez seco se molturó y se calcinó a 300°C durante 16 horas. Finalmente se volvió a molturar.

- Catalizador CAT-A

Se adicionaron 55 g del catalizador CAT-NA a 897 ml de H_2O destilada y desionizada calentada a 50-60°C. La mezcla se agitó durante un cierto tiempo y midiéndose el pH del líquido sobrenadante siendo este de 11.56. Posteriormente se adicionó a la suspensión en agitación, H_3PO_4 al 25 % hasta conseguir un pH de la suspensión comprendido entre 10 y 10.5. Seguidamente se filtró la mezcla y se volvió a suspender el sólido en 320 ml de H_2O destilada y desionizada a 40°C. Se agitó durante 5 minutos. Finalmente se volvió a filtrar y se secó el precipitado en una estufa a 140°C durante 14 horas. Una vez seco se molturó.

- Catalizador CAT-FOS

Catalizador obtenido a partir de la adición de una disolución de H_3PO_4 a una disolución de $LiOH \cdot H_2O$. Se adicionaron 126 g de $LiOH \cdot H_2O$ a 1250 ml de H_2O destilada y desionizada calentada a 40-50°C, agitando y manteniendo la temperatura constante. Por otro lado se prepararon una disolución de H_3PO_4 por adición de 69 ml de H_3PO_4 al 84-85% a 1000 ml de H_2O destilada y

desionizada. Seguidamente se adicionó dicha disolución de H_3PO_4 , por debajo del nivel superficial de la disolución de $LiOH \cdot H_2O$, usando una bomba peristáltica a 80ml/hora manteniendo la agitación y la temperatura constante. Después de la adición se midió el pH del líquido sobrenadante siendo este de 11.6. Seguidamente se filtró la suspensión. El filtrado obtenido fue lavado 5 veces con 1000 ml de H_2O destilada y desionizada a $50^\circ C$. El lavado consistió en la suspensión del precipitado en el agua manteniendo la agitación constante durante 5 minutos y filtrando a continuación. Al final se secó el precipitado a una temperatura de $140^\circ C$ durante 18 horas. Una vez seco se molturó. Con este procedimiento se obtuvo el catalizador CAT-FOS.

Se preparó una disolución saturada de $LiOH \cdot H_2O$ en 250 ml de H_2O destilada y desionizada. Se adicionaron a dicha disolución 8 g de CAT-FOS. Se agitó la suspensión manteniendo la temperatura constante, durante 24 horas. Después se filtró el precipitado. Se separó la mitad del precipitado y fue secado a $140^\circ C$ durante 18 horas, así se obtuvo el sólido FOS-24h. La otra mitad del precipitado se volvió a suspender en la disolución de $LiOH \cdot H_2O$. Se mantuvo agitando a $50^\circ C$ durante 24 horas más. Después se filtró y secó a $140^\circ C$ durante 18 horas, así fue obtenido el sólido FOS-48h. Con un procedimiento idéntico fueron preparados los sólidos FOS-12h y FOS-84h manteniendo en agitación la suspensión del catalizador CAT-FOS en una disolución saturada de $LiOH \cdot H_2O$ durante 12 y 48 horas respectivamente.

Otro de los tratamientos realizados al CAT-FOS se llevó a cabo utilizando una corriente gaseosa de HCl seco. En un tubo de vidrio de 1 cm de diámetro y 10 cm de longitud aproximadamente, se depositaron 5 g de catalizador cerrando los extremos del tubo con lana de vidrio. Durante 20 minutos se sometió al paso de una corriente de HCl seco producida por adición de H_2SO_4 a HCl (35%). El sólido obtenido de dicho tratamiento fue secado en estufa a $140^\circ C$ durante 2 horas y se le denominó FOS-HCl.

- Sólido FOSCO3

Este Li_3PO_4 fue obtenido a partir de 1.25 ml de H_3PO_4 al 85% disueltos en 15 ml de agua destilada y desionizada, que se adicionaron, mediante goteo, a una suspensión de 2 g de Li_2CO_3 en 50 ml de agua destilada y desionizada, en agitación y a $80-90^\circ C$. Una vez terminada la adición se mantuvo la temperatura constante a $80-90^\circ C$ durante una hora. Pasado este tiempo se dejó reposar y se midió el pH de la disolución sobrenadante que alcanzó el valor de 7.24. El precipitado fue filtrado y lavado tres veces, con agitación durante 5 minutos, con 20 ml de agua destilada y desionizada a $50^\circ C$.

V.1.3.2. CATALIZADORES MEZCLADOS

- Catalizador CAT-NAM

Se adicionaron 14.4 g de α -Al₂O₃ y 48 g del catalizador CAT-NA a 1566 ml de H₂O destilada y desionizada. Se agitó la suspensión durante 3 horas manteniendo la temperatura constante entre 70 y 80°C. Después se filtró el sólido y se lavó 5 veces con 500 ml de H₂O destilada y desionizada a 50°C. Finalmente el sólido resultante fue secado en estufa a 140°C durante 2 horas. Después de este presecado se molidó y calcinó a 300°C durante 16 horas.

- Catalizador CAT-NAM.act

Se adicionaron 6 g del catalizador CAT-NAM a 100 ml de H₂O destilada y desionizada, calentada a 50-60°C. Se agitó la mezcla durante un cierto tiempo y se midió el pH del líquido sobrenadante, que alcanzó un valor de 11.0. Posteriormente se añadió a la suspensión en agitación H₃PO₄ al 25% hasta conseguir un pH de la suspensión comprendido entre 10 y 10.5. Después se filtró el sólido y se volvió a suspender en 35 ml de H₂O destilada y desionizada a 40°C. Se agitó durante 5 minutos en esta solución. Finalmente se filtró y secó el precipitado en una estufa a 140°C durante 14 horas. Una vez seco se molidó.

- Catalizador CAT-AM

Se mezclaron 37.2 g del CAT-A con 11.2 g de α -Al₂O₃ en 1200 ml de H₂O destilada y desionizada. Se agitó la suspensión manteniendo la temperatura constante de 70-80°C durante 3 horas. Se filtró el sólido y se midió el pH de la disolución siendo este de 10.83. El sólido fue secado en una estufa a 140°C durante 2 horas. Después del presecado se molidó y calcinó en un horno a 300°C durante 16 horas.

V.1.3.3. CATALIZADORES SOPORTADOS

V.1.3.3.1. Catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃

Se prepararon dos catalizadores con la relación aproximada en peso de especie activa/soporte de 1/10 y 1/2. A ambos catalizadores se les sometió después a un proceso de "activación" con una disolución de H₃PO₄, análogo al descrito por D. Hardy (6).

- Catalizador GA1/10-SACT

A una disolución de 6.6 g de NaOH en 26 ml de H₂O destilada y desionizada contenida en un erlenmeyer de 250 ml se le adicionaron 38 ml de H₃PO₄ al 12.22%. Por otro lado en un erlenmeyer de 250 ml se mezclaron en 45 ml de H₂O destilada y desionizada 7 g de LiOH·H₂O, 1.7 g de NaOH y 40 g de γ -Al₂O₃. Se calentó la suspensión resultante a 50°C con agitación. El paso siguiente fue la adición del Na₃PO₄ obtenido anteriormente a la suspensión agitada de

LiOH·H₂O/NaOH/γ-Al₂O₃ de forma lenta mediante goteo. La temperatura se mantuvo a 50°C y la agitación constante durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se detuvo la agitación y se dejó reposar. Se filtró a vacío. A continuación el sólido se lavó 5 veces con 37 ml de H₂O destilada y desionizada a una temperatura de 50°C. En cada lavado el sólido fue suspendido en el agua agitando 5 minutos antes de ser filtrado a vacío. Se realizó la medición del pH de las aguas de lavado, obteniéndose; filtrado inicial pH=13.15, 1^{er} lavado pH=13.11, 2^o lavado pH=12.97, 3^{er} lavado pH=12.85, 4^o lavado pH=12.55 y 5^o lavado pH=12.49. Finalmente se sometió el precipitado a un secado en estufa a una temperatura de 140°C durante 18 horas.

- Catalizador GA1/10-ACT

Se suspendieron 22 g del catalizador GA1/10-SACT seco en 358 ml de agua destilada y desionizada. Se midió el pH de la suspensión cuyo valor fue de 11.51. Se adicionó H₃PO₄ al 25% con agitación hasta que el pH disminuyó a un valor comprendido entre 10 y 10.5. Se filtró el sólido y fue suspendido de nuevo en 30 ml de H₂O destilada y desionizada a 40°C y se mantuvo en agitación durante 5 minutos. Finalmente se volvió a filtrar el sólido y se secó en estufa a 140°C durante 14 horas. Una vez seco se molidó.

- Catalizador GA1/2-SACT

Se preparó de igual forma que el catalizador GA1/10-SACT pero utilizando 8 g de γ-Al₂O₃. Se realizó la medición del pH de las aguas de lavado, obteniéndose; filtrado inicial pH=12.75, 1^{er} lavado pH=12.72, 2^o lavado pH=12.50, 3^{er} lavado pH=12.27, 4^o lavado pH=11.90 y 5^o lavado pH=12.04.

- Catalizador GA1/2-ACT

Se procedió de igual forma que con el catalizador GA1/10-ACT, pero utilizando el catalizador GA1/2-SACT. El pH de la suspensión inicial fue de 10.95.

V.1.3.3.2. Catalizadores soportados sobre α-Al₂O₃

Se prepararon cuatro catalizadores con la relación aproximada en peso de especie activa/soporte de 1/10, 1/2, 1/1 y 1/0.5. A todos los catalizadores se les sometió a un proceso de "activación" con una disolución de H₃PO₄, análogo al descrito por D. Hardy (6).

- Catalizador AAI/10-SACT

Preparación análoga a la realizada con el CAT GA1/10-SACT, se empleó α-Al₂O₃ en vez de

γ -Al₂O₃. Se realizó la medición del pH de las aguas de lavado, obteniéndose; filtrado inicial pH=13.08, 1^{er} lavado pH=13.01, 2^o lavado pH=12.69, 3^{er} lavado pH=12.35 y 4^o lavado pH=12.25.

- Catalizador AA1/10-ACT

Se procedió de igual forma que con el catalizador GA1/10-ACT. El pH de la suspensión inicial fue de 11.19.

- Catalizador AA1/2-SACT

Se preparó igual que el catalizador GA1/10-SACT pero utilizando 8 g de α -Al₂O₃ en vez de γ -Al₂O₃. Se realizó la medición del pH de las aguas de lavado, obteniéndose; filtrado inicial pH=13.08, 1^{er} lavado pH=13.04, 2^o lavado pH=12.74, 3^{er} lavado pH=12.56, 4^o lavado pH=12.26 y 5^o lavado pH=12.00.

- Catalizador AA1/2-ACT

Se preparó de forma análoga al catalizador GA1/10-ACT. El pH de la suspensión inicial fue de 11.12.

- Catalizador AA1/1-SACT

Se preparó de forma análoga al GA1/10-SACT pero utilizando para la disolución de Na₃PO₄, 19.8 g de NaOH, 79 ml de H₂O destilada y desionizada y 115 ml de H₃PO₄ al 12.22%. La suspensión de LiOH·H₂O/NaOH/ α -Al₂O₃ con 135 ml de H₂O, 21 g de LiOH·H₂O, 5.2 g de NaOH y 12 g de α -Al₂O₃. Se realizó la medición del pH de las aguas de lavado, obteniéndose; filtrado inicial pH=12.82, 1^{er} lavado pH=12.75, 2^o lavado pH=12.75, 3^{er} lavado pH=12.20, 4^o lavado pH=11.94 y 5^o lavado pH=11.94.

- Catalizador AA1/1-ACT

Se preparó igual que el catalizador GA1/10-ACT. El pH de la disolución inicial fue de 11.10.

- Catalizador AA1/0.5-SACT

Se preparó de igual forma que el catalizador GA1/10-SACT con las mismas cantidades de reactivos que en el caso del catalizador AA1/1-SACT. Realizada la determinación del pH se obtuvo; filtrado inicial pH=12.87, 1^{er} lavado pH=12.80, 2^o lavado pH=12.55, 3^{er} lavado pH=12.34, 4^o lavado pH=12.14 y 5^o lavado pH=12.00.

- Catalizador AA1/0.5-ACT

Se procedió igual que el GA 1/2-ACT. El pH de la disolución inicial fue de 11.12.

V.1.3.3.3. Catalizadores soportados sobre SiO₂

Se prepararon dos catalizadores con la relación aproximada en peso de especie activa/soporte de 1/10 y 1/2. Al catalizador de relación 1/2 se le sometió después a un proceso de "activación" con H₃PO₄ análogo al descrito por D. Hardy (6). Al catalizador SII/10-SACT no se sometió a la "activación" debido a que el pH del agua del último lavado fue muy próximo a 10.5. Estos catalizadores han sido patentados a favor de Repsol Química S.A. (19).

- Catalizador SII/10-SACT

Se preparó de igual forma que el catalizador GA1/10-SACT. Se empleó SiO₂ en vez de γ -Al₂O₃. Realizada la determinación del pH se obtuvo; filtrado inicial pH=11.03, 1^{er} lavado pH=10.78, 2^{er} lavado pH=11.03, 3^{er} lavado pH=10.82, 4^{er} lavado pH=10.75 y 5^o lavado pH=10.71.

- Catalizador SII/2-SACT

Se preparó igual que el catalizador GA1/2-SACT con doble cantidad de reactivos. Se empleó SiO₂ en vez de γ -Al₂O₃. Realizada la determinación del pH se obtuvo; filtrado inicial pH=12.78, 1^{er} lavado pH=12.30, 2^{er} lavado pH=12.00, 3^{er} lavado pH=11.79 4^{er} lavado pH=11.66 y 5^o lavado pH=11.52.

- Catalizador SII/2-ACT

Se procedió de igual forma que con el catalizador GA1/2-ACT. El pH de la suspensión inicial fue de 10.80.

V.1.3.3.4. Catalizadores soportados sobre TiO₂

Preparación de un catalizador con la relación aproximada en peso de especie activa/soporte de 1/2.

- Catalizador TII/2-SACT

Se preparó igual que el GA1/2-SACT con doble cantidad de reactivos. Se empleó TiO₂ en vez

de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Realizada la determinación del pH se obtuvo; filtrado inicial pH=10.16, 1^{er} lavado pH=10.38, 2^o lavado pH=10.33, 3^{er} lavado pH=10.09 y 4^o lavado pH=9.57.

V.2. ESTUDIO ESTRUCTURAL

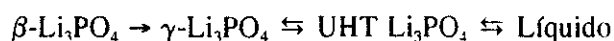
V.2.1. POLIMORFISMO Y ESTRUCTURA CRISTALINA DEL Li_3PO_4 .

V.2.1.1. Estructuras β y γ del Li_3PO_4

El Li_3PO_4 preparado de acuerdo con la metodología descrita por Keffer y col.(43) presenta según el estudio de Reculeau y col. (41), tres efectos endotérmicos en su termograma ATD. El primero sobre 500°C , que ya ha sido descrito en la bibliografía (42-45) como la transformación de la forma de baja temperatura (tradicionalmente denominada $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$) a la de alta temperatura (tradicionalmente denominada $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$). Seguidamente se describen otros dos efectos endotérmicos reversibles a 1170 y 1220°C . De ellos el primer pico corresponde a la transformación de la forma de alta temperatura en otra, que no se puede aislar a temperatura ambiente y que funde a 1220°C .

Si bien estos autores denominan, por coherencia, forma de baja temperatura ($\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$), forma de alta temperatura ($\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$) y forma de ultraalta temperatura ($\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$), se ha preferido utilizar en el presente trabajo la terminología tradicional.

El esquema del polimorfismo del Li_3PO_4 es (41):



La celda unidad para ambas formas es ortorrómbica y los parámetros son:

β	$a=0.61150$	$b=0.52394$	$c=0.48554$ nm	$z=2$	$P_{mn}2_1 (C_{2v}^7)$ (46)
γ	$a=0.61147$	$b=1.0475$	$c=0.49228$ nm	$z=4$	$P_{mnb} (D_{2h}^{16})$ (47)
UHT	$a=0.6275$	$b=1.5998$	$c=0.4766$ nm	$z=4$	$P_{mn}2_1 (C_{2v}^7)$ (41)
	$a_\beta \approx a_\gamma \approx a_{UHT}$	$2b_\beta \approx b_\gamma$ y $3b_\beta \approx b_{UHT}$	$c_\beta \approx c_\gamma \approx c_{UHT}$		

La transformación $\beta \rightarrow \gamma$ se ha descrito como monotrópica (45), ocurre rápidamente y de forma no reversible a 502°C (43). En la Figura 4 se muestran ambas estructuras.

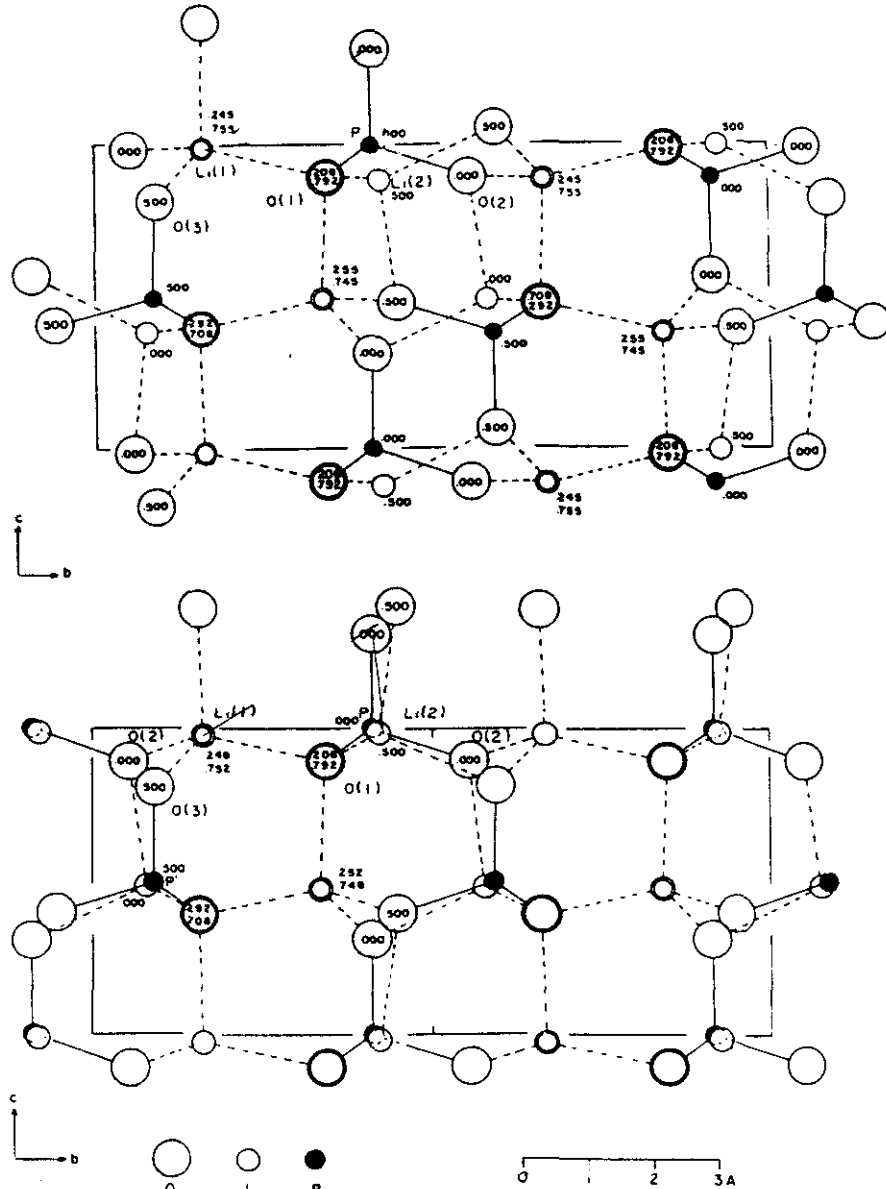


Figura 4. Comparación de las proyecciones Okl para la forma γ - Li_3PO_4 (a) y β - Li_3PO_4 (b) (43).

La forma β - Li_3PO_4 presenta un empaquetamiento hexagonal compacto de átomos de oxígeno, tipo wurtzita (43). En esta estructura los iones litio y fósforo se encuentran en una misma capa

ocupando huecos tetraédricos. Si se representa la secuencia de apilamiento de capas de acuerdo a la notación de Ho y Douglas (48), su estructura sería $\dots P_A T P_B T P_A T \dots$, donde P_A y P_B se refieren a capas del empaquetamiento hexagonal compacto de átomos de oxígeno y T se refiere a la capa de huecos tetraédricos ocupados (Figura 5). Considerando que todas las posibles capas en la estructura empaquetada están ocupadas, se obtendría la secuencia $\dots P T O T P T O T P \dots$, con dos capas de huecos tetraédricos y una capa de huecos octaédricos por cada dos capas de átomos de oxígeno.

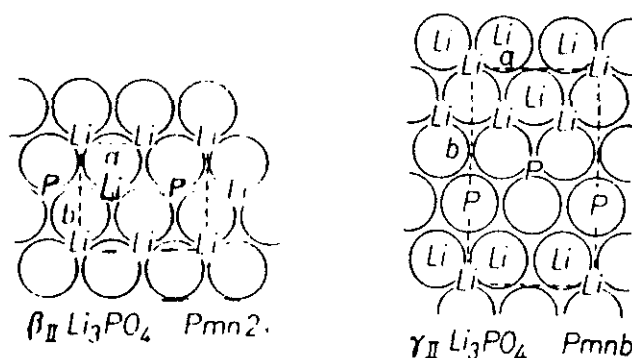


Figura 5. Esquemas de empaquetamiento compacto para la forma β - Li_3PO_4 (a) y γ - Li_3PO_4 (b) (44).

La forma de alta temperatura se corresponde con la fase γ - Li_3PO_4 que presenta una estructura estrechamente relacionada con la β - Li_3PO_4 con los iones litio y fósforo en coordinación tetraédrica (42). La mitad de los iones litio y fósforo están en los mismos huecos tetraédricos, que en la forma β - Li_3PO_4 , pero la otra mitad de estos átomos está en posiciones tetraédricas diferentes. La secuencia general de empaquetamiento puede ser representada como $\dots P_A T_{1/2} T_{1/2} P_B T_{1/2} T_{1/2} P_A \dots$, los iones litio y fósforo se encuentran distribuidos en igual número entre ambas capas de huecos tetraédricos, hay por tanto en el γ - Li_3PO_4 dos capas de huecos tetraédricos, T_+ y T_- semillenas, entre una capa de oxígeno y la siguiente superior (Figura 5) (44).

En el γ - Li_3PO_4 el empaquetamiento de átomos de oxígeno puede ser considerado como un empaquetamiento hexagonal compacto muy distorsionado o más correctamente, como una forma ligeramente torsionada de empaquetamiento tetragonal (49). En la Figura 6 se representan las estructuras consideradas como una construcción de tetraedros MO_4 ($M=\text{P}, \text{Li}$) llenando el espacio. En la estructura β - Li_3PO_4 los tetraedros MO_4 están apilados compartiendo vértices, no hay compartición de aristas o caras. En la estructura γ - Li_3PO_4 los tetraedros PO_4 sólo comparten vértices, mientras los LiO_4 comparten dos aristas (44).

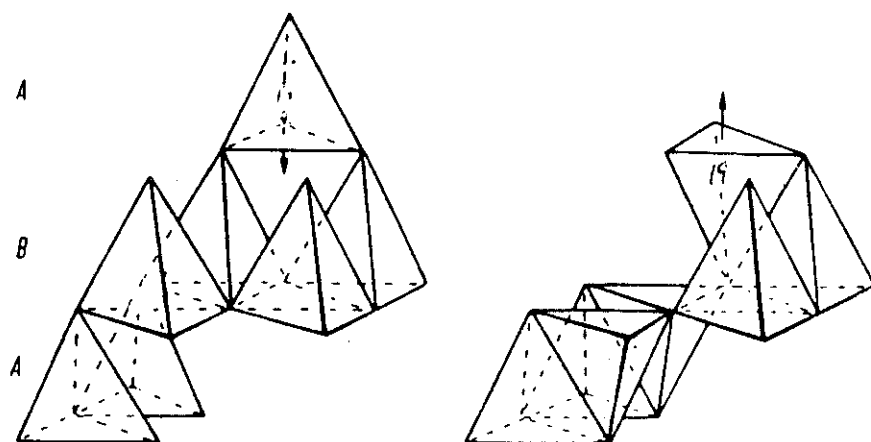


Figura 6. Proyección oblicua de parte de una estructura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (a) y $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (b). La estructura a) puede transformarse en b) por inversión de ciertos tetraedros a través de su base, por intercambio de cationes entre centros tetraédricos, los cuales están unidos por una cara común (44).

Cada oxígeno está coordinado tetraédricamente a tres litios y un fósforo. Las capas de oxígenos están más distorsionadas en la forma $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ que en la $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ y esto está presumiblemente asociado a la compartición de aristas en la forma γ (44,49).

Por último, por lo que se refiere a la estructura de la forma UHT ésta posee, a la luz de la indexación realizada según el método de Louër y col. (50) una estructura ortorrómbica muy próxima a la hexagonal compacta (41). La estructura se indica en la Figura 7.

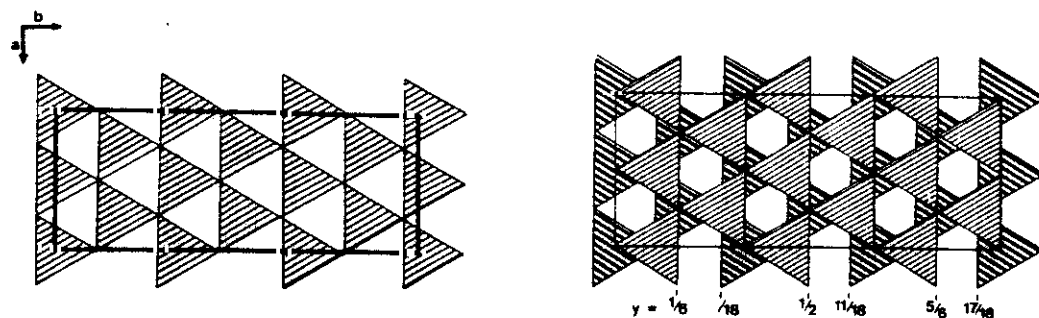


Figura 7. Representación de la red aniónica del UHT- Li_3PO_4 por superposición de dos capas de tetraedros de oxígeno. (a) Proyección de una capa elemental, cada triángulo rayado constituye la base común de dos tetraedros según $[001]$ para uno y $[00\bar{1}]$ para el otro. (b) Proyección de dos capas superpuestas.

V.2.1.2. Mecanismo de la transformación $\beta \rightleftharpoons \gamma$

Centrándolo el estudio en las dos formas estables a temperatura ambiente, existe una estrecha relación estructural entre ambas, γ y β - Li_3PO_4 , y se ha postulado un mecanismo general de la transformación $\beta \rightleftharpoons \gamma$ que implica la movilidad de sólo la mitad de los iones litio y fósforo (44). Se ha demostrado previamente que la transformación es topotáctica (45). Así parece probable que en la transición $\beta \rightleftharpoons \gamma$ las capas de oxígeno permanezcan intactas y la transición se lleve a cabo solamente por una migración de iones litio y fósforo.

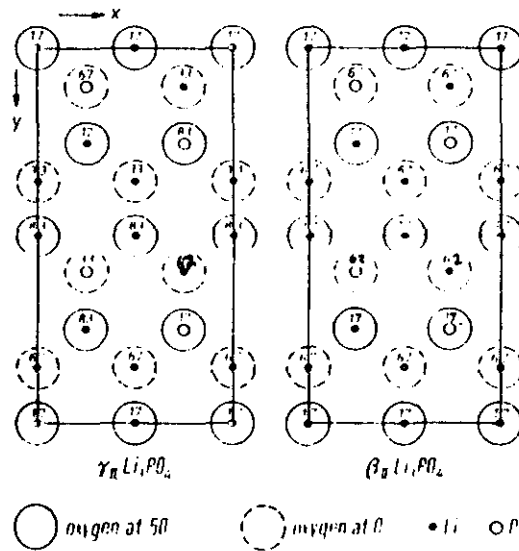


Figura 8. Proyecciones (001) idealizadas del β y γ - Li_3PO_4 . Se muestran dos celdas unidad de Li_3PO_4 . Los diagramas no están dibujados a escala. Las alturas atómicas idealizadas están dadas en unidades $c/100$ (44).

En la Figura 8 se representan las proyecciones (001) idealizadas de la forma γ y β - Li_3PO_4 . Las capas de oxígeno están a alturas 0 y $1/2$ y la mitad de los átomos de litio y fósforo ocupan posiciones similares en las estructuras β y γ . Sin embargo el resto de los átomos de litio y fósforo están en posiciones diferentes (más específicamente a diferente altura en el eje c). Para llevar a cabo la transformación $\gamma \rightarrow \beta$ es necesario por ejemplo la migración de un fósforo descrito a la altura $1/3$. Este fósforo está coordinado a tres átomos de oxígeno a $1/2$ y a un átomo de oxígeno a 0 en la forma γ . La transformación a su adecuada posición en la forma β requiere:

- El enlace P-O a 0 debe ser roto.
- El átomo de P debe atravesar la base de su tetraedro, por ejemplo, a través de la ventana triangular de los átomos de oxígeno a $1/2$, y ocupar el hueco tetraédrico a $2/3$.
- Formación de un nuevo enlace P-O por unión del oxígeno en 1.

Para completar la transformación en cada dirección la mitad de los cationes debe sufrir un salto similar desde un hueco tetraédrico lleno a uno vacío. Esta migración puede apreciarse en la Figura 6 y es equivalente a la inversión de esos tetraedros en la forma γ -Li₃PO₄ con respecto a la forma β -Li₃PO₄.

En un trabajo reciente de C. Ibarra-Ramirez, A.R. West y otros (51) se pone de manifiesto que la transformación $\beta \rightarrow \gamma$ en el Li₃PO₄ estudiado por ellos, es continua y ocurre en un rango de temperatura desde 340-410°C y cubre desde el 0 al 100% de la transformación. También muestra características de una transformación martensítica, ya que la transformación comienza muy rápidamente a una temperatura y luego cesa alcanzado un determinado grado de transformación.

V.2.2. COMPOSICION ELEMENTAL. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

V.2.2.1. METODO EXPERIMENTAL

El primer paso realizado en la caracterización estructural de los catalizadores fue la determinación del contenido de litio, fósforo y sodio por espectrofotometría de absorción atómica, empleando para ello, un equipo Perkin-Elmer modelo 603. Todos los ensayos se realizaron en los laboratorios de Repsol S.A., menos el del FOSCO3 que se realizó en el Instituto de Ciencias de Materiales del CSIC en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Plasma 40.

V.2.2.2. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos por los catalizadores máxicos preparados por reacción directa de H_3PO_4 y $LiOH \cdot H_2O$ aparecen en la Tabla 1. Puede observarse, que existe siempre un exceso de Li(I) en todos los catalizadores obtenidos, a excepción del sólido FOSCO3. Según se ha determinado por XPS (Sección V.3.2) este material presenta un contenido de litio superficial muy bajo ($Li/P=0.42$). El FOSCO3 se obtuvo a partir de Li_2CO_3 y H_3PO_4 en una relación molar 3/2 tratando de obtener un ortofosfato de litio estequiométrico. Este objetivo no se ha cumplido si se tienen en cuenta los

resultados que se muestran. Pero por otro lado los diagramas de difracción de rayos-X y el ajuste Rietveld realizado (Sección V.2.6) ponen de manifiesto que el FOSCO3 presenta una estructura cristalina que se ajusta perfectamente a un β - Li_3PO_4 estequiométrico. De esto se podría deducir que el sólido FOSCO3, por su método peculiar de preparación (pH disolución final = 7.2), presenta un defecto muy importante de litio en la superficie y sus alrededores. Esto hace que la composición siga siendo deficitaria en litio, aun cuando su masa se manifiesta como un Li_3PO_4 estequiométrico.

Tabla 1. Composición elemental de los catalizadores máxicos obtenidos a partir de H_3PO_4 e $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Catalizadores	Li (%)	P (%)	Na(ppm)	Li/P ^a
CAT-NA	18.8	20.0	80	4.1
CAT-NA(I)	19.5	25.4	49	3.4
CAT-A	18.5	23.1	39	3.5
FOSCO3	14.4	27.9	--- ^b	2.3
CAT-FOS	20.1	23.4	--- ^b	3.8
FOS-24h	21.3	22.0	--- ^b	4.3
FOS-48h	20.5	20.1	--- ^b	4.5

(a) Relación atómica. (b) No determinado.

El hecho que los catalizadores CAT-NA (Relación molar inicial $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 4$) y CAT-FOS ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 3$) den la misma relación Li/P, dentro del error experimental (Tabla 1) induce a pensar en la formación de una misma especie, de estequiometría relativamente definida, obtenida en ambos casos a pH muy básico ($\text{pH} > 12$).

Se puede comprobar que tanto el catalizador tratado con agua (CAT-NA(I)) como el que ha sido tratado con una disolución de H_3PO_4 (CAT-A), presentan una disminución del contenido de litio con respecto al fósforo (menor Li/P) y del contenido de sodio, si los comparamos con el catalizador sin tratar (CAT-NA). Esta disminución es similar, lo cual parece indicar que ambos tratamientos provocan el mismo efecto.

Por otro lado en los sólidos FOS-24h y FOS-48h que se obtuvieron suspendiendo el catalizador CAT-FOS, durante 24 y 48 horas respectivamente, en una disolución saturada de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, la relación Li/P aumenta en el tiempo de tratamiento con respecto a la del catalizador CAT-FOS. Esta incorporación de litio en los sólidos FOS-24h y FOS-48h es debida a la deposición de Li_2CO_3 , como se ha determinado por IR, ATD-ATG, difracción de rayos-X y XPS (Secciones V.2.3, .5, .6 y V.3.2). Este hecho es evidente dado que el tratamiento con la disolución saturada de

LiOH·H₂O se realizó al aire, lo que facilitó la carbonatación de la disolución de LiOH a partir del CO₂ atmosférico.

En la Tabla 2 se encuentran los resultados del análisis por absorción atómica de los catalizadores másicos SACT-5.69 y ACT-5.69 obtenidos a partir de Na₃PO₄ y LiOH·H₂O según la patente de D. Hardy (6).

Tabla 2. Composición elemental de los catalizadores másicos obtenidos a partir de Na₃PO₄ y LiOH·H₂O.

Catalizadores	Li (%)	P (%)	Li/P ^a	Na (ppm)
SACT ^b -5.69	17.8	23.1	3.4	4334
ACT-5.69	18.1	23.6	3.4	2076

(a) Relación atómica. (b) SACT = Catalizador no activado con H₃PO₄. ACT = Catalizador activado con H₃PO₄.

Ambos catalizadores presentan un exceso de litio, aproximadamente un 10 % superior a la relación estequiométrica. Este exceso es inferior al de los catalizadores obtenidos por reacción de H₃PO₄ y LiOH·H₂O, hecho evidente ya que la adición de la disolución de H₃PO₄ en este último caso, se realizó muy lentamente lo que favorece una mayor carbonatación. El tratamiento de "activación" con una disolución de H₃PO₄ al que fue sometido el catalizador SACT-5.69 para obtener ACT-5.69, provoca una disminución importante del contenido de sodio y prácticamente no afecta al contenido de litio, dentro del error experimental. En la discusión de los resultados obtenidos por XPS, en un apartado posterior, se relacionará esta disminución de sodio con variación del contenido de ion carbonato, lo cual indica la eliminación de Na₂CO₃ de la superficie (Sección V.3.2).

Por último, se ha preparado una serie de catalizadores siguiendo la patente de Scholte (11), Tabla 3, por reacción directa del LiOH·H₂O con H₃PO₄ y mezcla con α-Al₂O₃ (Sección V.1).

Tabla 3. Composición elemental de los catalizadores obtenidos por mezcla de Li₃PO₄ y α-Al₂O₃.

Catalizadores	Li(%)	P(%)	Na(ppm)	Li/P ^a
CAT-NAM	13.6	17.8	781	3.4
CAT-NAM.act	13.3	18.6	592	3.2
CAT-AM	13.1	18.2	524	3.2

(a) Relación atómica.

Si se compara la relación Li/P en los tres catalizadores de esta familia, se puede observar que

es muy semejante a la obtenida en el caso de los catalizadores básicos anteriormente comentados. De igual forma la "activación" con una disolución de H_3PO_4 que han sufrido los catalizadores CAT-NAM.act y CAT-AM, provoca una disminución del contenido de sodio y una ligera disminución del contenido de litio. La cantidad de sodio detectada en estos catalizadores se debe a la presencia de impurezas en la alúmina empleada.

Como se indicó en la anteriormente, estos catalizadores se prepararon mezclando en una suspensión acuosa la especie activa, obtenida por adición lenta de H_3PO_4 con $\alpha-Al_2O_3$ en una relación en peso de 3.3. Puesto que el tratamiento con H_2O (CAT-NA(l)) reduce la relación Li/P de 4.1 (CAT-NA) a 3.4 (CAT-NA(l)), no es de extrañar que ésta se mantenga en los catalizadores de la Tabla 3.

De todo lo expuesto, cabe deducir que los catalizadores preparados presentan un exceso de Li(I) respecto a la relación estequiométrica. Este exceso, parece deberse, entre otras causas, a la deposición de Li_2CO_3 sobre la superficie del sólido, al carbonatarse la solución alcalina de LiOH empleada en la preparación del catalizador durante la adición de H_3PO_4 . Esta afirmación se fundamenta aun más por el incremento observado de la relación Li/P en los sólidos de la serie FOS, tratados con disolución de LiOH, y por los datos de XPS que confirman cuantitativamente estas observaciones (Sección V.3.2).

El tratamiento con H_2O o con disolución diluida de H_3PO_4 ("activación"), produce un efecto similar y que deberá relacionarse con la eliminación de Li_2CO_3 y Na_2CO_3 de la superficie básica por ambas sustancias "ácidas" respecto a la superficie del catalizador. No obstante los catalizadores preparados en estas condiciones siguen siendo básicos y mantienen una relación $Li/P > 3$. Esto está de acuerdo con lo indicado por Courdier y col.(52) y Denton (2-4).

V.2.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

V.2.3.1. METODO EXPERIMENTAL

Se ha utilizado un espectrómetro Nicolet 20SXC, registrándose el espectro entre 4000-200 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas en KBr. Se han registrado los espectros IR de los catalizadores másicos obtenidos a partir de Na_3PO_4 y de los obtenidos a partir de H_3PO_4 y finalmente de los mezclados con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

V.2.3.2. RESULTADOS Y DISCUSION

Continuando con la caracterización estructural de los distintos catalizadores de Li_3PO_4 preparados se realizó un estudio estructural mediante espectroscopía infrarroja. En las Figuras 9-16 se muestran los espectros IR registrados. Se ha realizado una asignación de las bandas de forma cualitativa en función de los datos recogidos en la bibliografía (40,53,54).

En la Figura 9 se encuentran registrados los espectros del catalizador CAT-FOS obtenido a partir de H_3PO_4 y de los sólidos FOS-12h y FOS-84h, obtenidos después de tratar dicho catalizador

con una disolución saturada de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ durante 12 horas y 84 horas respectivamente. La banda principal está situada a 1050 cm^{-1} y corresponde a la vibración de tensión asimétrica del grupo PO_3 [$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$] que es un modo de vibración triplemente degenerado. Como indica Tarte una deformación del tetraedro PO_4 o un acoplamiento vibracional entre aniones en la misma celda unidad o ambas cosas, se traduciría en una supresión del modo vibracional degenerado por lo que aparecerían varias bandas, cosa que ocurre en muchos casos (40). De esto cabe deducir que los tetraedros PO_4 de estos catalizadores no están deformados de manera apreciable. La otra banda asignada al Li_3PO_4 es la centrada a 592 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión simétrica del grupo PO_3 [$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$]. Las bandas encontradas en la región de $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ se han relacionado con las vibraciones de tensión del tetraedro LiO_4 (40).

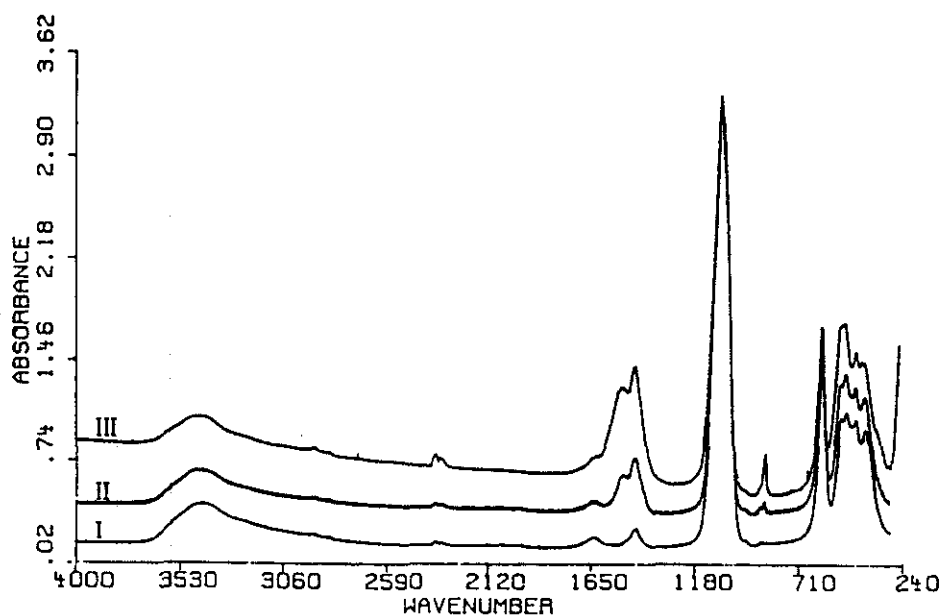


Figura 9. (I) Espectro infrarrojo del CAT-FOS. (II) Idem FOS-12h. (III) Idem FOS-84h.

La presencia de agua en todos los catalizadores se manifiesta con la banda ancha característica centrada en $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ debida a la vibración de tensión [$\nu(\text{OH})$] en asociación de enlaces de hidrógeno intramoleculares. Aparece también la banda correspondiente a la vibración de flexión [$\delta(\text{HOH})$] a 1650 cm^{-1} (53). De esto cabe deducir la existencia de moléculas de agua adsorbidas en la superficie, con uniones de hidrógeno entre sí, o con la superficie del sólido.

En la Figura 10 se recoge el espectro del sólido FOSCO3 obtenido a partir de Li_2CO_3 y H_3PO_4 , que muestra un espectro típico de un Li_3PO_4 obtenido en medio no básico. En la Figura 11 se muestra el espectro IR recogido para Li_2CO_3 comercial, que nos puede ayudar a constatar la presencia de impurezas de Li_2CO_3 en estos sólidos.

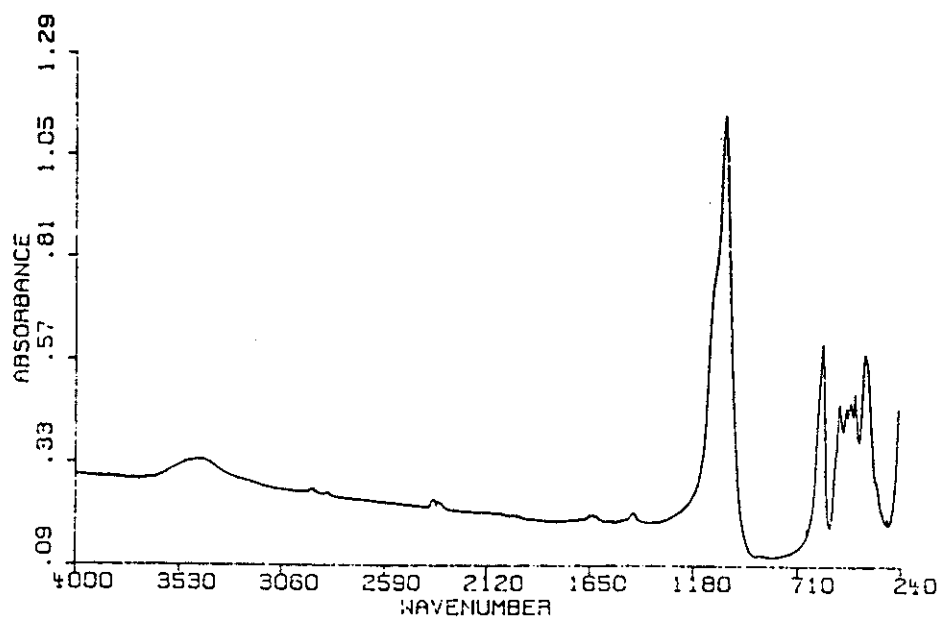


Figura 10. Espectro infrarrojo del FOSCO3.

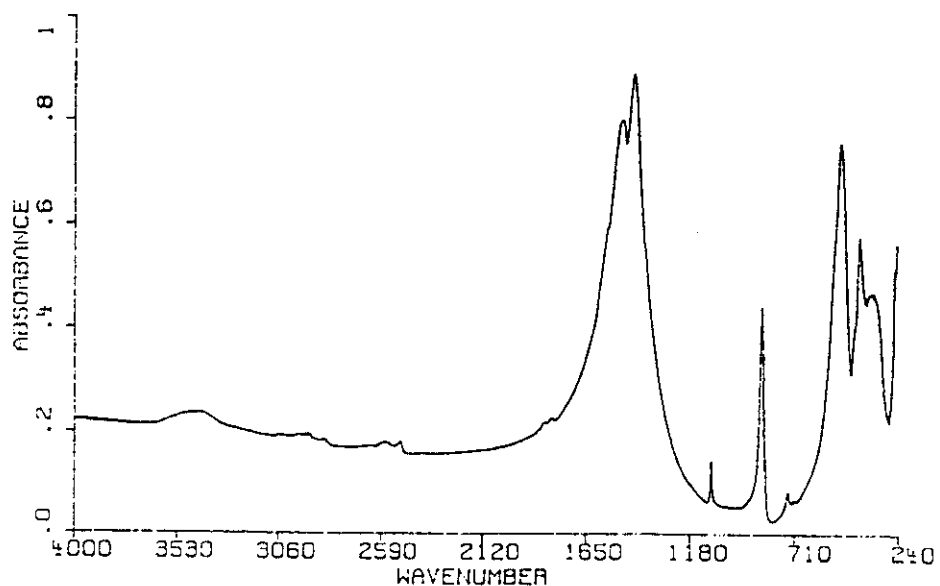


Figura 11. Espectro infrarrojo de Li_2CO_3 comercial.

De la comparación de las Figuras 9, 10 y 11 se puede decir que las impurezas de Li_2CO_3 están presentes en todos los catalizadores. En el CAT-FOS (Figura 1.I) el Li_2CO_3 se puede detectar por una doble banda centrada en la región de $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ y por una banda simple a 800 cm^{-1} , características del CO_3^{2-} (53,54). Como se puede observar en la Figura 9 la intensidad de estas bandas aumenta en los sólidos FOS-12h (II) y FOS-84h (III). Así pues el tratamiento con una disolución saturada de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ provoca una carbonatación del catalizador, siendo este efecto mayor al aumentar el tiempo de tratamiento.

En la Figura 12 se recoge el espectro para el catalizador CAT-NA obtenido a partir de H_3PO_4 y $LiOH \cdot H_2O$. Puede observarse como el tratamiento posterior con agua (CAT-NA(l)) o con una disolución de H_3PO_4 (CAT-A) disminuye ligeramente las señales del Li_2CO_3 . Lo mismo se puede apreciar en la Figura 13 para los catalizadores de Li_3PO_4 mezclados con $\alpha-Al_2O_3$. La "activación" con H_3PO_4 introducida en el proceso de síntesis de los catalizadores CAT-AM y CAT-NAM.act disminuye el contenido de Li_2CO_3 y por tanto las señales que origina, si comparamos con el catalizador (CAT-NAM) sin activar, si bien esta disminución del contenido de Li_2CO_3 de la superficie es similar en el caso de tratar con H_2O (CAT-NA(l)). Esto concuerda con los resultados de la Sección anterior donde se ve que la relación Li/P en CAT-NA(l) y CAT-A es similar y menor que la del CAT-NA.

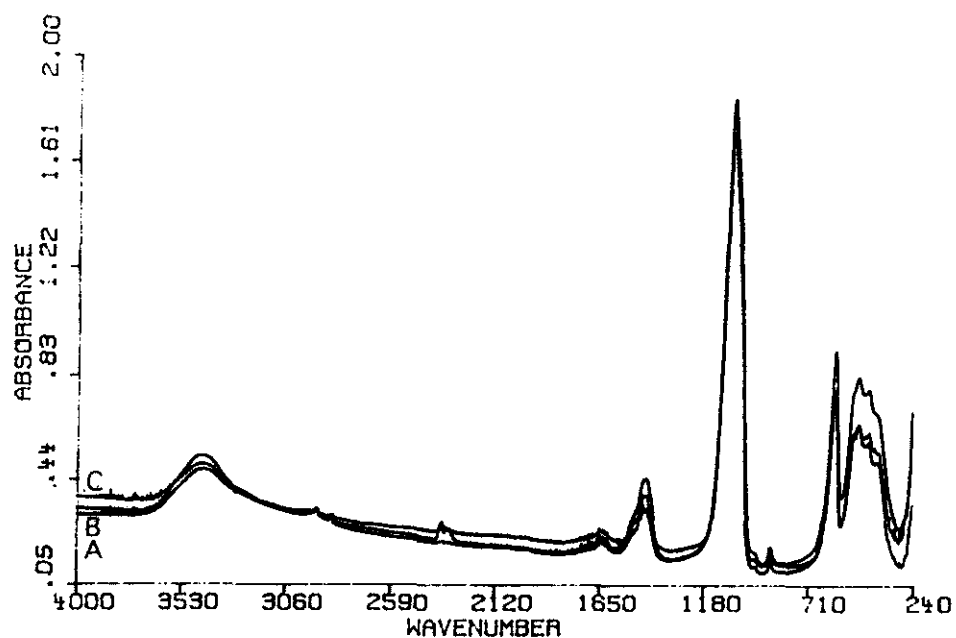


Figura 12.(a) Espectro infrarrojo del CAT-NA. (b) Idem CAT-A. (c) Idem CAT-NA(l).

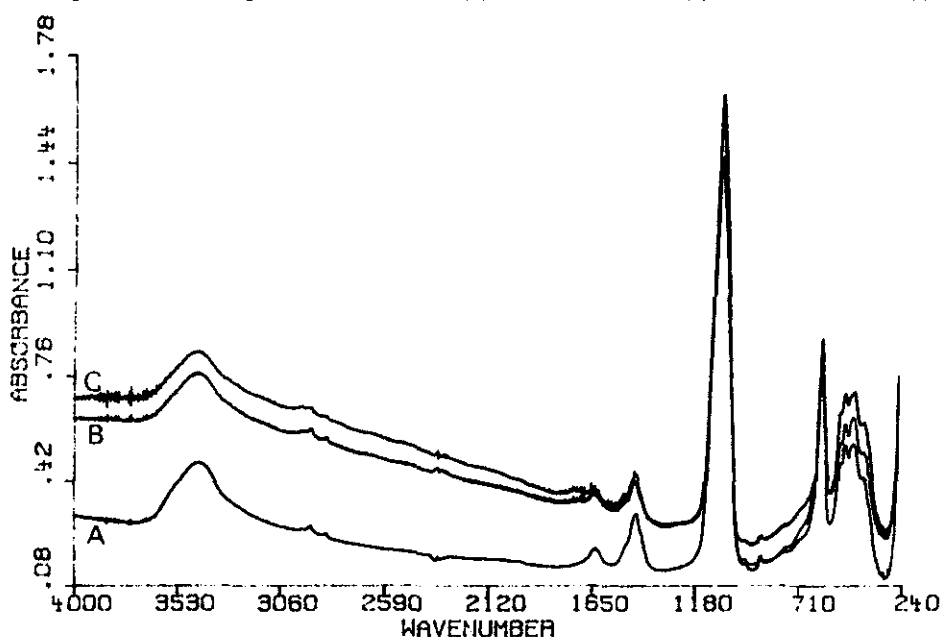


Figura 13.(a) Espectro infrarrojo del CAT-NAM. (b) Idem CAT-AM. (c) Idem (c) CAT-NAM.act.

En la Figura 14 se presentan los espectros IR para los catalizadores SACT-5.69 y ACT-5.69 obtenidos a partir de Na_3PO_4 . La intensidad de las bandas correspondientes al Li_2CO_3 es ligeramente inferior en el caso del catalizador ACT-5.69, catalizador "activado" con una disolución de H_3PO_4 , respecto al catalizador sin activar SACT-5.69. Así mismo, de la simetría de la banda $[\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)]$ a 1050 cm^{-1} , se puede concluir que la obtención del catalizador a partir de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y H_3PO_4 (Figura 9) o a partir de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y Na_3PO_4 (Figura 14) no provoca ninguna alteración de los entornos del átomo de fósforo en el sólido, lo que lleva a pensar que el Na(I) se encuentra en la superficie del sólido, por lo que es fácilmente eliminado por tratamiento con disolución de H_3PO_4 .

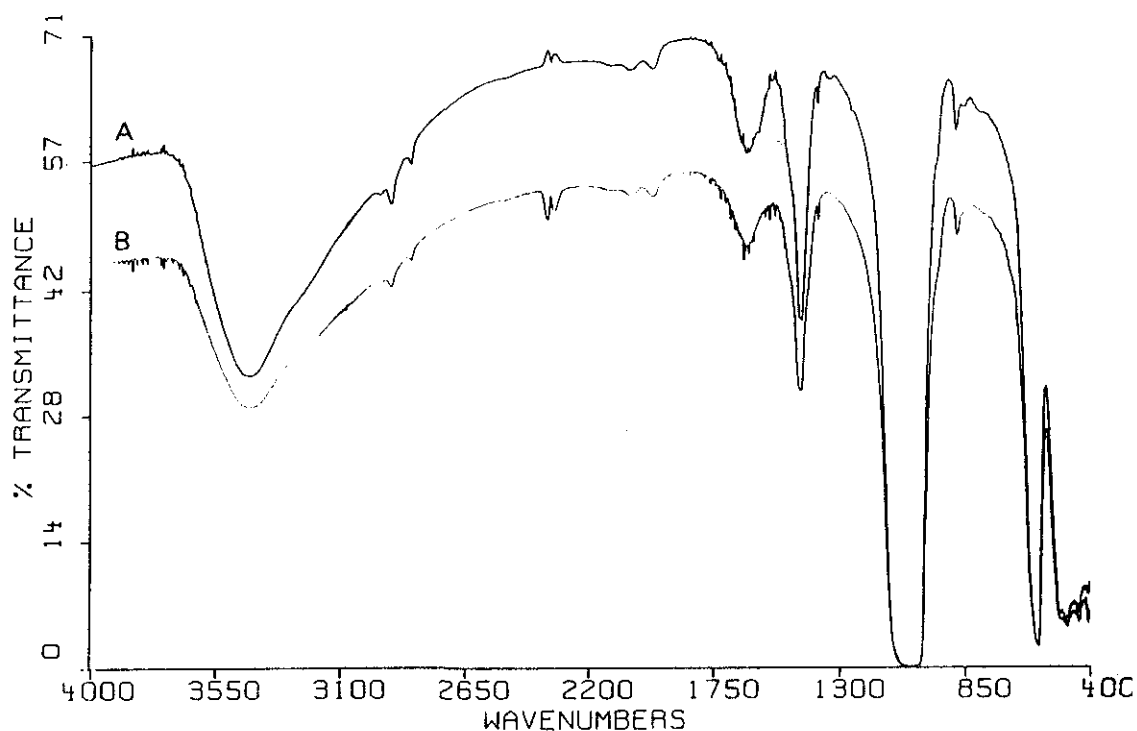


Figura 14. (a) Espectro infrarrojo del SACT-5.69. (b) Idem ACT-5.69.

V.2.4. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ^{31}P Y ^7Li

V.2.4.1. METODO EXPERIMENTAL

Se llevó acabo el estudio por resonancia magnética nuclear de ^{31}P y ^7Li para identificar las distintas especies de fosfato presentes en estos sólidos con el fin de confirmar o no, la existencia de otras especies diferentes del Li_3PO_4 con combinaciones de Na, H y Li.

Los sólidos sometidos a estudio fueron los catalizadores máxicos obtenidos a partir de Na_3PO_4 e $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (SACT-5.69 y ACT-5.69) y los obtenidos a partir de H_3PO_4 e $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (CAT-NA y CAT-FOS) como catalizadores más representativos. Se registraron también los espectros de RMN de estos catalizadores calcinados a 700°C con el fin de analizar la transformación $\beta\rightarrow\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ por esta técnica. Finalmente se obtuvieron los espectros de RMN de ^{31}P y ^7Li del catalizador FOS-HCl, obtenido al tratar el catalizador CAT-FOS con una corriente de HCl gaseoso, y de los sólidos FOS-24h y FOS-48h, obtenidos por tratamiento del CAT-FOS en una disolución saturada de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ durante 24 y 48 horas.

Los espectros de RMN de ^{31}P y ^7Li se realizaron a una frecuencia de resonancia de 161.9 y 155.5 MHz respectivamente, con rotación de la muestra en un ángulo mágico de $54^\circ 44'$ en un

espectrómetro Bruker MSL-400 MHz. La frecuencia de rotación de la muestra fue de 4000 ciclos/s y el número de acumulaciones fue de 40. El programa de pulsos utilizado fue CYCLOPS PC con la siguiente secuencia: pulso de 90° (D1)=4.5 μ s, tiempo de espera (D3)=10 μ s, adquisición de la FID (DØ)=4s.

Los desplazamientos químicos fueron medidos con respecto al H₃PO₄ al 85% para el ³¹P y los del ⁷Li respecto al LiCl.

V.2.4.2. RMN DE ³¹P. RESULTADOS Y DISCUSION

En los distintos espectros de RMN de ³¹P recogidos aparece una única banda simétrica, con el valor de desplazamiento químico dentro del rango δ =10.2-10.7 ppm. En la Tabla 4 se muestran los desplazamientos químicos de ³¹P para los distintos sólidos estudiados.

Tabla 4. Desplazamientos químicos en RMN de ³¹P para catalizadores máxicos de Li₃PO₄.

Catalizadores	δ (ppm)
SACT-5.69	10.6
ACT-5.69	10.7
CAT-NA	10.2
CAT-FOS	10.5
ACT-5.69 *	9.9
CAT-NA *	9.8

* Sólidos calcinados a 700°C

La aparición de una única banda simétrica, sin hombros u otras bandas principales, confirma que los átomos de P tienen un único entorno lo que indica la equivalencia de los cuatro enlaces P-O de cada grupo PO₄. Esto confirma los resultados obtenidos por IR (Sección V.2.3).

De acuerdo con la bibliografía (55,56) los ortofosfatos de elementos de los grupos I al III (excepto el Mg₃(PO₄)₂) presentan una única señal, recogándose un valor de desplazamiento químico isotrópico para los ortofosfatos alcalinos, Li₃PO₄, Na₃PO₄ y K₃PO₄ de 10, 13 y 11 ppm respectivamente. Teniendo en cuenta estos datos y las consideraciones indicadas, se ha asignado la única banda simétrica, encontrada en los espectros de estos catalizadores, a la especie Li₃PO₄, descartándose la presencia apreciable de Na₃PO₄ u otras combinaciones de Na, H y Li.

Se realizaron también los espectros de RMN de ^{31}P para las muestras de los catalizadores másicos ACT-5.69 y CAT-NA calcinados a 700°C . Como puede comprobarse en la Tabla 4 y Figura 15, los espectros de los catalizadores calcinados aportan unas variaciones poco significativas a lo indicado anteriormente. La anchura de banda y el desplazamiento químico disminuyen ligeramente. El estrechamiento de la señal se debería a un aumento de la cristalinidad, hecho confirmado por difracción de rayos-X (Sección V.2.6). El ligero desplazamiento de la señal a menores ppm podría deberse a un mayor apantallamiento del P en el sólido calcinado. Como se verá en el estudio de difracción de rayos-X los catalizadores calcinados a 700°C han sufrido ya el cambio de fase $\beta \rightarrow \gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, transición que provoca ligeros cambios en la estructura y un aumento de la cristalinidad (42,43) que podrían ser los responsables de esta pequeña variación en el desplazamiento químico.

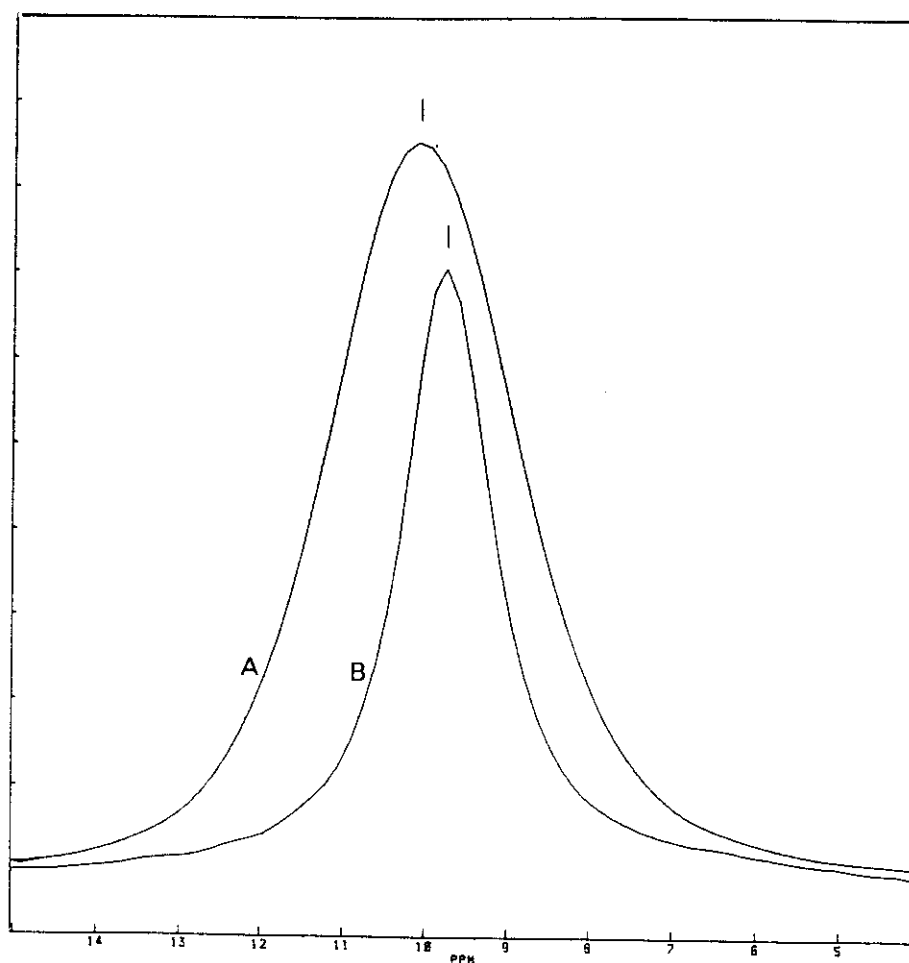


Figura 15. (a) Espectro RMN de ^{31}P del catalizador ACT-5.69. (b) Idem ACT-5.69 calcinado a 700°C .

En la Tabla 5 se muestran los desplazamientos químicos para el catalizador CAT-FOS y los sólidos obtenidos tras diferentes tratamientos realizados a dicho catalizador.

Tabla 5. Desplazamientos químicos en RMN de ^{31}P en los sólidos sometidos a distintos tratamientos.

Catalizadores	δ (ppm)
CAT-FOS	10.6
FOS-24h	10.4
FOS-48h	10.4
FOS-HCl	10.1 y -0.3

El tratamiento con una disolución saturada de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (FOS-24h y FOS-48h) no aporta variaciones significativas en el espectro de RMN de ^{31}P . Sigue apareciendo una banda única simétrica, centrada aproximadamente en el mismo valor de desplazamiento químico que el sólido sin tratar. Esto indica que las transformaciones observadas, i) aumento de la relación Li/P y ii) aumento del % de CO_3^- , ocurren en la superficie del sólido sin afectar para nada a la masa del mismo. Cuando el CAT-FOS se trata con HCl gas (FOS-HCl) aparece una nueva banda de poca intensidad centrada a -0.3 ppm (Figura 16) que se le ha asignado a la especie LiH_2PO_4 de acuerdo con los valores indicados en la bibliografía (55). Este punto se ha confirmado con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X (Sección V.2.6).

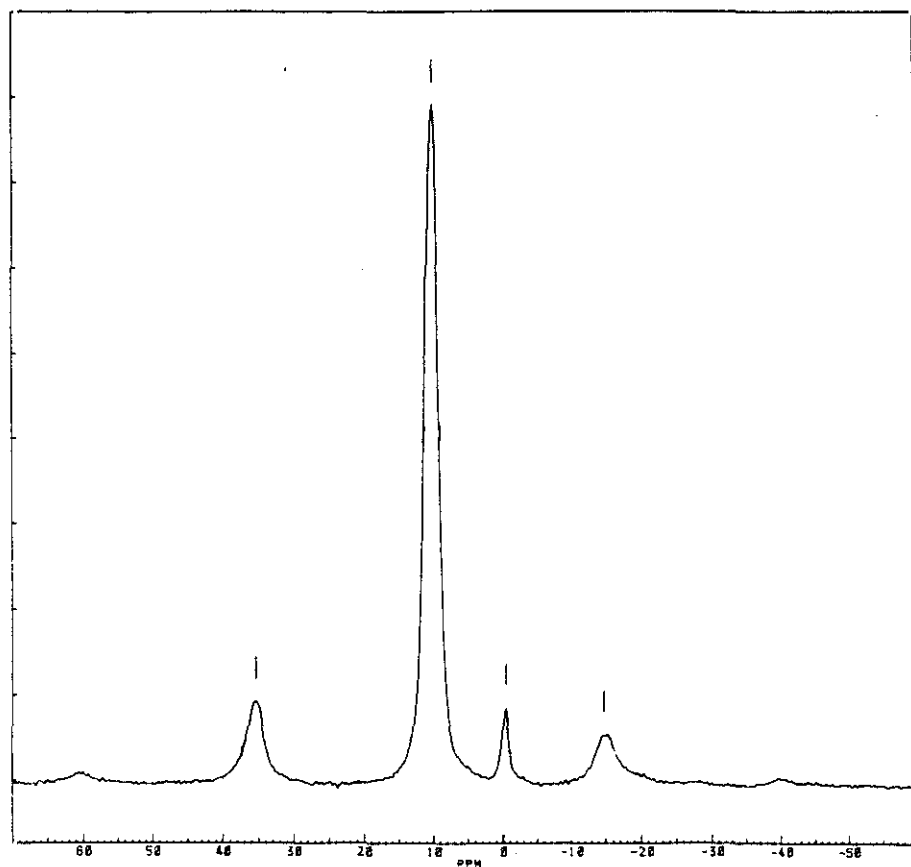


Figura 16. Espectro de RMN de ^{31}P del FOS-HCl.

V.2.4.3. RMN DE ^7Li . RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 6 se recogen los desplazamientos químicos de ^7Li de los sólidos sometidos a estudio. En la Figura 17a se muestra la señal obtenida para el catalizador CAT-FOS. Esta señal muy ancha se repite para todas las muestras, sin diferencias en la forma, sólo ligeras variaciones en el desplazamiento químico, que no se consideran significativas dada la anchura del pico. Con el resultado obtenido es imposible distinguir los entornos de Li(I) existentes, ya se traten de Li_2CO_3 o Li_3PO_4 . Esta anchura excesiva indica un gran número de acoplamientos dipolares que impiden una resolución adecuada.

El sólido FOS-HCl es el único que cambia este patrón, como se muestra en la Figura 17b, presenta un estrechamiento considerable de la banda con la aparición de dos señales. Según recogen Wang y col.(57), la naturaleza altamente higroscópica del LiCl, origina su rápida hidratación con la simple exposición al aire. Este efecto de hidratación provoca que la señal se estreche considerablemente, como muestran estos autores. Por ATG-ATD se ha comprobado que el FOS-HCl presenta LiCl y una gran cantidad de H_2O (Sección V.2.5.). Por tanto se puede explicar el estrechamiento que sufre la banda y la aparición de las dos señales que se podrían asignar a Li(I) del entorno del LiCl y del Li_3PO_4 .

Tabla 6. Desplazamientos químicos en RMN de ^7Li para catalizadores másicos de Li_3PO_4 .

Catalizadores	δ (ppm)
SACT-5.69	0.20
ACT-5.69	0.25
CAT-NA	0.17
CAT-NA *	0.22
CAT-FOS	0.23
FOS-HCl	0.14 y 0.06

* Sólido calcinado a 700°C

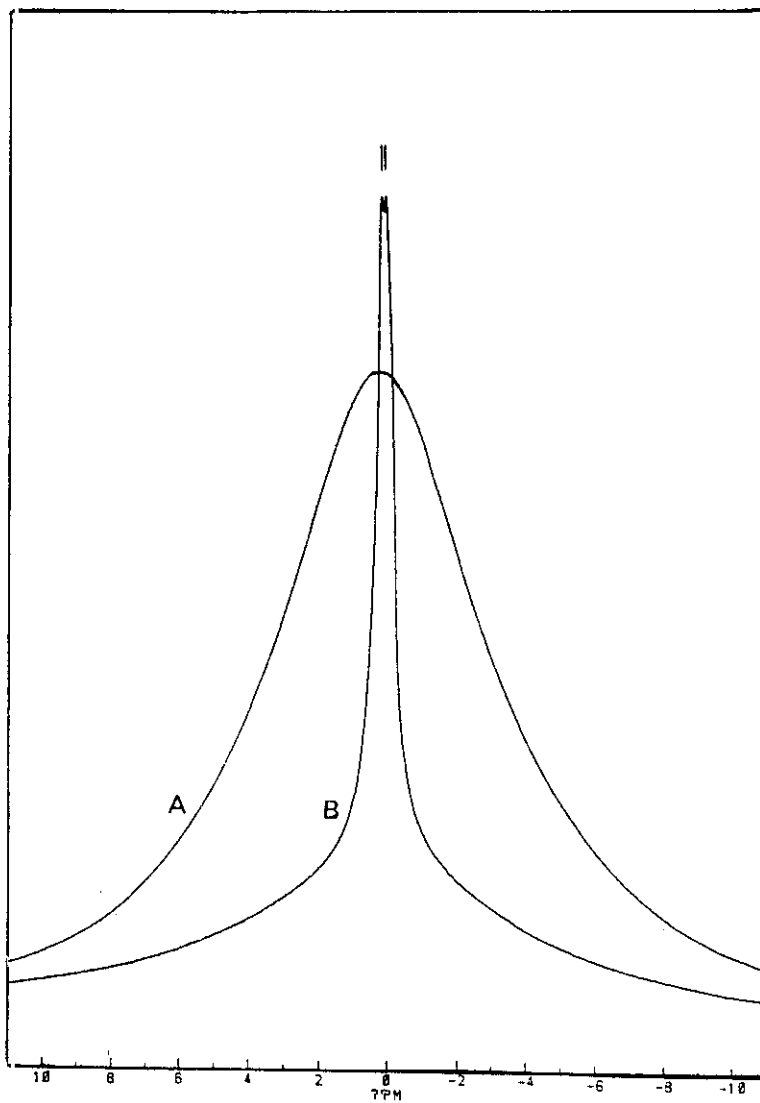


Figura 17. Espectros de RMN de ${}^7\text{Li}$ del (a) CAT-FOS y (b) FOS-HCl.

V.2.5. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y GRAVIMETRICO (ATD y ATG)

V.2.5.1. METODO EXPERIMENTAL

El estudio del comportamiento térmico de los catalizadores se ha llevado a cabo empleando un equipo Stanton modelo STA 781, que recoge simultáneamente ATD y TG con un termopar Pt-Rh utilizándose alúmina previamente calcinada como referencia. Los termogramas se recogieron a una velocidad de 15°C/min y en distintas atmósferas, aire estático y dinámico y en corriente de N₂ de 50 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 900°C. La cantidad de muestra empleada fue alrededor de 20mg.

V.2.5.2. RESULTADOS Y DISCUSION

V.2.5.2.1. Catalizadores másicos

Para todos los catalizadores másicos el efecto más significativo que aparece en la curva TD es un fuerte efecto exotérmico entre 600-700°C, como puede verse en la Figura 18a para el caso del

catalizador CAT-FOS. Realizados los diagramas de difracción de rayos-X para muestras calcinadas a 600°C y 700°C, se comprobó que dicho efecto exotérmico se corresponde con la transición de fase $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (46,47) (Sección V.2.6).

En los estudios estructurales sobre el ortofosfato de litio (41,42,43) se describe la transición $\beta \rightarrow \gamma$ a 502°C con un efecto endotérmico moderado. Por tanto los resultados obtenidos con nuestros catalizadores son claramente diferentes de los datos recogidos en la bibliografía.

Con el fin de reproducir estos datos bibliográficos se sintetizó un ortofosfato de litio a partir de Li_2CO_3 y H_3PO_4 (43) denominado FOSCO3. Realizado el termograma se observó el efecto endotérmico descrito en la bibliografía a 475°C (Figura 18b). Al realizar los diagramas de difracción de rayos-X de muestras calcinadas a 450°C y 600°C, se comprobó que dicho efecto endotérmico correspondía a la transición $\beta \rightarrow \gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (46,47) (Secciones V.2.6). De este hecho se puede deducir, que hay una importante diferencia estructural entre ambos sólidos, que quizá explique por qué el CAT-FOS es activo en la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico y no lo es el FOSCO3 (Sección VI).

Es importante constatar la pérdida de peso entre 54° y 860°C que sufre el catalizador (Figura 18a), hecho que ocurre en tres etapas consecutivas. Las dos primeras se atribuyen a la pérdida de agua presente en el catalizador, es evidente que estas moléculas de agua se encuentran fuertemente unidas al catalizador, dadas las elevadas temperaturas a las que se desprenden o bien se pierden a expensas de la deshidratación superficial del sólido. La tercera, ya sobre 700°C, debida al despredimiento de CO_2 , por descomposición del Li_2CO_3 presente en estos catalizadores. Estos hechos se aprecian en todos los catalizadores sometidos a estudio. Por otro lado en el sólido FOSCO3 la pérdida en peso es menor, más homogénea y no se aprecia descomposición de Li_2CO_3 . Ello se debe a que la cantidad presente en este sólido es pequeña y no llega alcanzar el límite de detección de esta técnica, aunque su presencia se ha puesto de manifiesto por espectroscopía IR y XPS (Secciones V.2.3 y .3.2).

Nos encontramos por tanto frente a dos tipos de Li_3PO_4 que muestran termogramas con efectos diferentes para la transición de fase $\beta \rightarrow \gamma$. Por un lado nuestros catalizadores máscicos de Li_3PO_4 , de los cuales es un ejemplo representativo el CAT-FOS, que presentan un efecto exotérmico muy significativo ($\approx 650^\circ\text{C}$) y por otro, el ortofosfato de litio, FOSCO3, con un efecto endotérmico moderado y a temperatura inferior (475°C). Por otro lado, nuestros catalizadores tienen pérdidas de peso mucho más acusadas y discretas que el FOSCO3. El sólido FOSCO3 que no presenta actividad catalítica, posee una superficie específica muy inferior, de 2.2 m^2/g frente a los 40 m^2/g , valor sobre el que oscilan las superficies de los catalizadores máscicos. Esta pudiera ser una de las causas de la diferente forma de deshidratación de la superficie observada en ambos tipos de sólidos. En el Sección V.2.6. se abordarán en profundidad las diferencias microestructurales entre el FOSCO3 y los catalizadores de Li_3PO_4 , posponiéndose a dicho capítulo la discusión de esta interesante controversia.

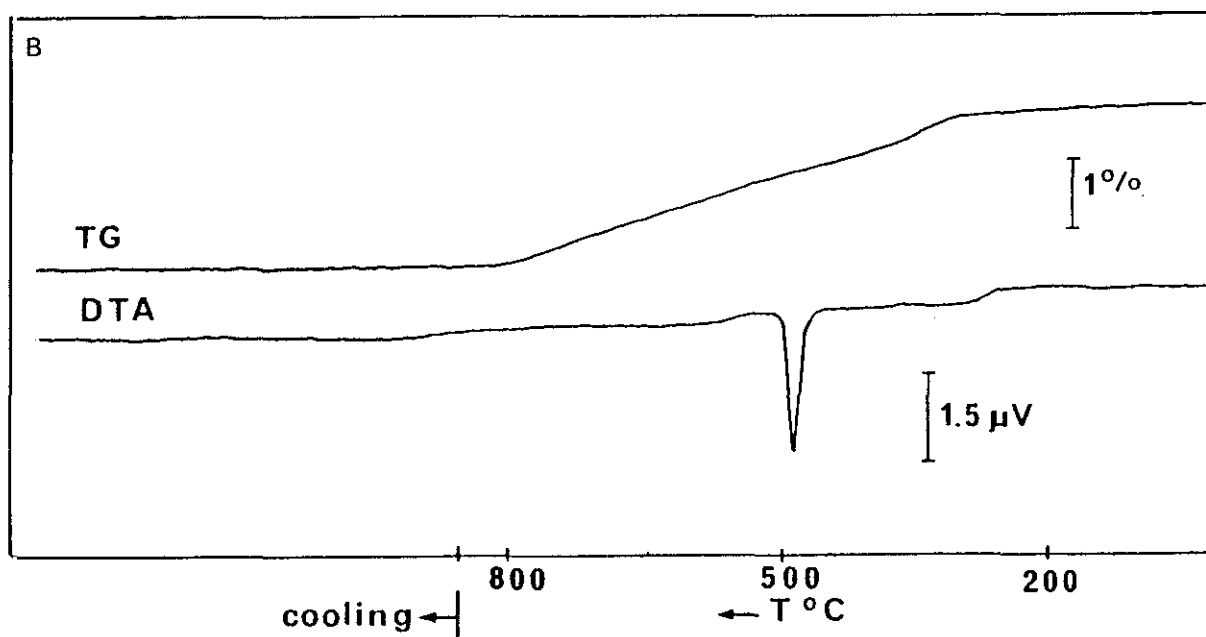
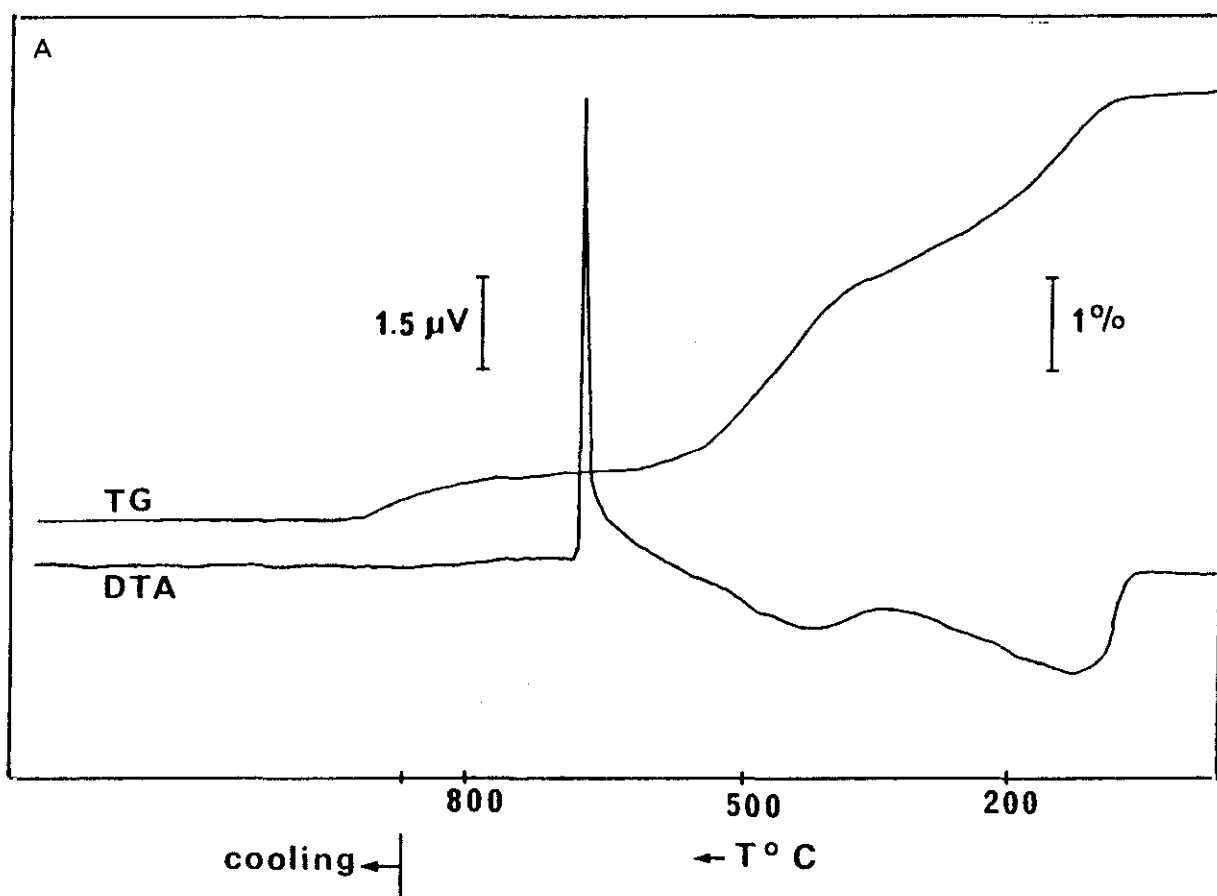


Figura 18. a) Curvas ATD y ATG del CAT-FOS. b) Idem del FOSCO3.

Otro hecho significativo es la aparición en los termogramas TD de un efecto endotérmico en la zona de 700°C, que se corresponde en el TG con una pérdida de peso característica. Dicho efecto se atribuye a la fusión (723°C) y descomposición de Li_2CO_3 (728°C) (58). La presencia de impurezas de Li_2CO_3 en nuestros catalizadores es un hecho que se ha constatado por difracción de rayos-X, espectroscopía IR y XPS (Secciones V.2.3, .6 y V.3.2).

En la Figura 19 se muestran los termogramas recogidos para un Li_2CO_3 comercial. En primer lugar aparece un importante efecto endotérmico, alrededor de 720°C, correspondiente a la fusión y descomposición de Li_2CO_3 , mostrándolo su correspondiente señal exotérmica en la zona de enfriamiento. Los pequeños picos endotérmicos que aparecen en la curva de calentamiento del ATD cerca de 575°C, se muestran de forma clara y evidente en el tramo de enfriamiento. Hay autores que atribuyen estos efectos a la presencia, como impurezas, de otros carbonatos de metales alcalinos (58).

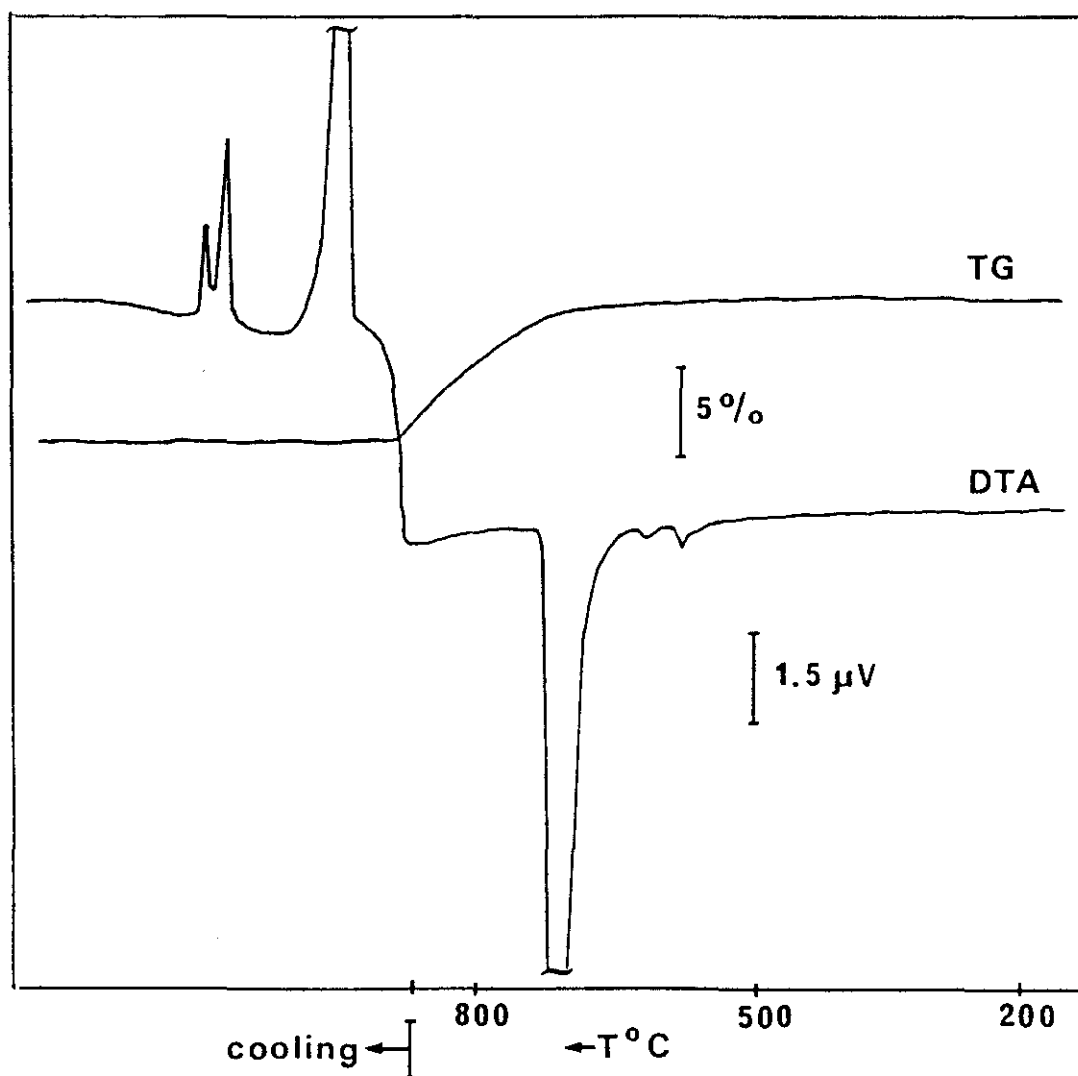


Figura 19. Curvas ATD y ATG de Li_2CO_3 comercial.

Los ATD y ATG de los sólidos FOS-12h y FOS-84h se muestran en la Figura 20a y 20b respectivamente. Estas curvas no presentan un efecto exotérmico tan acusado como el observado en el CAT-FOS a 671°C (Figura 1a), ni el efecto endotérmico a 475°C presentado por el FOSCO3 (Figura 18b). Sin embargo, el pico endotérmico presente cerca de 700°C y los efectos exotérmicos observados en la curva de enfriamiento del ATD, ponen de manifiesto claramente la presencia de una gran cantidad de Li_2CO_3 en esos materiales, hecho constatado por difracción de rayos-X, XPS y espectroscopía infrarroja. Por otra parte las curvas TG muestran una pérdida bien definida en el rango de temperatura de 710-860°C, que se corresponde con la descomposición del Li_2CO_3 , y consiguiente pérdida de peso por desprendimiento de CO_2 (58).

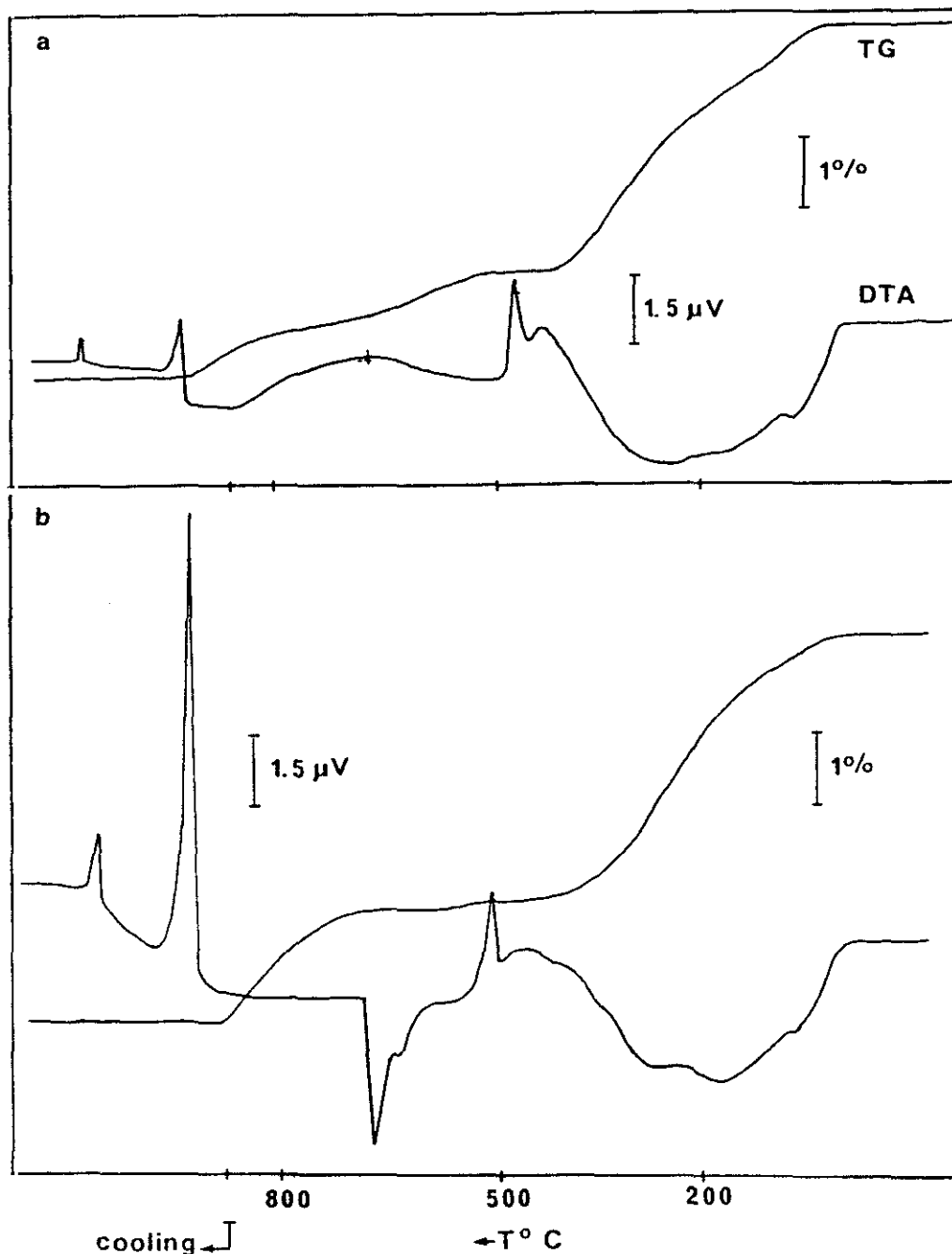
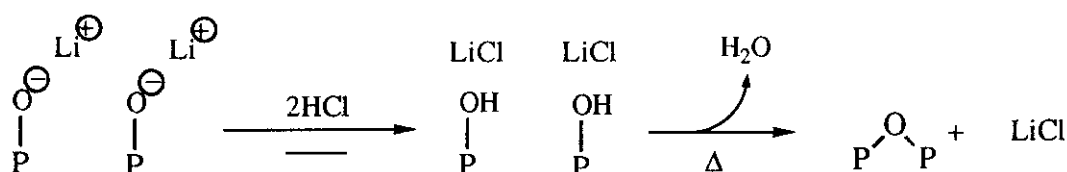


Figura 20. a) Curvas ATD y ATG del FOS-12h. b) Idem del FOS-84h.

En la Figura 21a se muestran los termogramas del sólido FOS-HCl, obtenido por tratamiento del catalizador CAT-FOS con una corriente gaseosa de HCl seco. Puede observarse un perfil de TG completamente diferente del CAT-FOS (Figura 18a). Hay una pérdida muy acusada de peso hasta aproximadamente 220°C y de carácter fuertemente endotérmico. Esto ha de atribuirse a la pérdida de agua fisi y quimisorbida. A 420°C aparece un pequeño pico endotérmico, análogo al que aparece en el FOSCO3 y que se atribuye a la transformación $\beta \rightarrow \gamma$ -Li₃PO₄. A 550°C se muestra otro efecto endotérmico pequeño que se le ha asignado a la fusión del LiCl (58).

De estos datos se puede deducir que se ha producido una profunda alteración del sólido al tratarlo con HCl seco, que provoca un cambio en el patrón de actividad del catalizador (Sección V.5). La gran pérdida de agua, debe atribuirse a la presencia de unas moléculas de agua mucho más débilmente unidas a la superficie que el caso del catalizador sin tratar. Dado que la deshidratación se produce a una temperatura baja, se trata de eliminación de H₂O a partir de enlaces P-OH geminales o vecinales (59,60), producidos por neutralización de los centros básicos superficiales.



Se intentó comprobar la formación de LiCl altamente hidratado. Para esto se realizó el ATD y ATG para una muestra de LiCl·H₂O comercial, recogido en la Figura 21b. Se observa una pérdida de peso inicial muy significativa, análoga a la que presenta el sólido FOS-HCl, a la cual pudiera contribuir el LiCl hidratado formado. Al no aparecer a altas temperaturas, en el termograma del LiCl, otros efectos endotérmicos distintos de la fusión (605°C (58)), el otro pico endotérmico aparecido aproximadamente a 420°C en el caso del FOS-HCl, se asignó a la transición $\beta \rightarrow \gamma$ -Li₃PO₄.

Como se ha comprobado por rayos-X el FOS-HCl posee una estructura β -Li₃PO₄ más cristalina que el catalizador CAT-FOS (Sección V.2.6). El CAT-FOS experimenta la transición $\beta \rightarrow \gamma$ -Li₃PO₄ exotérmica y a elevadas temperaturas, mientras que en el sólido FOS-HCl es endotérmica y a temperaturas inferiores, como se recoge en la bibliografía para el Li₃PO₄ (41,42,43). De estos hechos puede deducirse que el HCl seco al reaccionar con el catalizador, interacciona de forma importante con su superficie; modificando sus características estructurales especiales y cambiando drásticamente su patrón de actividad (Sección V.5).

En la Tabla 7 se recogen las temperaturas así como la naturaleza de los picos observados en los termogramas de todos los catalizadores másicos estudiados. Para los catalizadores SACT-5.69, ACT-5.69 y CAT-FOS no se aprecia en el termograma de ATD efecto endotérmico correspondiente a la fusión y descomposición del Li_2CO_3 , pero es evidente su presencia debido a la variación de peso recogida en el ATG sobre 700°C y a la aparición de los picos correspondientes en la zona de enfriamiento.

Tabla 7. Catalizadores másicos. Temperatura de los efectos producidos en el ATD.

Catalizador	Transición $\beta \rightarrow \gamma$ - Li_3PO_4 ($^\circ\text{C}$)	Fusión-Descomposición Li_2CO_3 ($^\circ\text{C}$)
SACT-5.69	620 (exot.)	---
ACT-5.69	660 (exot.)	---
CAT-FOS	670 (exot.)	---
CAT-NA	535 (exot.)	670 (endot.)
CAT-NA(I)	607 (exot.)	654 (endot.)
CAT-A	615 (exot.)	645 (endot.)
FOSCO3	475 (endot.)	---
$\text{Li}_3\text{PO}_4^{(1)}$	502 (endot.)	---
$\text{Li}_2\text{CO}_3^{(2)}$	---	723 (endot.)

⁽¹⁾. Datos de Keffer y col. (43).

⁽²⁾. Datos de Maslova y Lileev (58).

Puede establecerse un correlación entre mayor temperatura de la transición $\beta \rightarrow \gamma$ y mayor actividad catalítica. El catalizador SACT-5.69, obtenido por adición rápida de Na_3PO_4 a $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, una vez tratado con una disolución de H_3PO_4 se transforma en el catalizador ACT-5.69, más activo catalíticamente (Sección V.5), con un menor contenido de Li_2CO_3 y con una mayor temperatura de transición $\beta \rightarrow \gamma$ que el catalizador SACT-5.69. La mayor actividad podría explicarse debido a la disminución del contenido de Li_2CO_3 , hecho que se ha sido comprobado. La razón indirecta de la relación existente entre actividad-temperatura de transición podría ser el contenido de Li_2CO_3 . Las temperaturas de transición variarían al variar el contenido relativo de ambas fases sólidas Li_3PO_4 - Li_2CO_3 en los catalizadores.

Este hecho ocurre también para la serie de catalizadores CAT-NA, CAT-NA(I) y CAT-A. El tratamiento con agua (CAT-NA(I)) o el tratamiento con H_3PO_4 (CAT-A) sobre el catalizador CAT-NA, provoca un aumento de la actividad catalítica (Sección V.5), una disminución del contenido de

Li_2CO_3 (Sección V.3.2), un aumento de la temperatura de la transición $\beta \rightarrow \gamma$ y una disminución de la temperatura de fusión-descomposición.

De todo esto se deduce que mientras los sólidos catalíticamente activos presentan una transición $\beta \rightarrow \gamma$ exotérmica y en los entornos de 700°C , el ortofosfato de litio puro FOSCO3, presenta un pico endotérmico a 475°C , siendo catalíticamente inactivo. Así pues, esta caracterización de los ATD parece ser un hecho diferencial de los sólidos activos respecto de los que no lo son.

V.2.5.2.2. Catalizadores mezclados

Este grupo lo constituyen los catalizadores obtenidos por mezcla en suspensión acuosa de Li_3PO_4 con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una relación en peso ortofosfato de litio/alúmina de 3.3 (Sección V.1). En general sus termogramas (Figura 22) presentan un patrón semejante al obtenido para los catalizadores máxicos. La transición $\beta \rightarrow \gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ se produce con un efecto exotérmico importante, siendo todos ellos activos en la isomerización catalítica de óxido de propileno a alcohol alílico (Sección V.5)

Como puede observarse en la Figura 22 existe un desplazamiento del pico exotérmico hacia mayores temperaturas. La temperatura de transición más baja se tiene para el Li_3PO_4 sin mezclar (CAT-NA). Al mezclarlo con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CAT-NAM) y al tratarlo posteriormente con H_3PO_4 (CAT-NAM.act) aumenta dicha temperatura de transición $\beta \rightarrow \gamma$ y la actividad catalítica. Este resultado coincide con el observado en los catalizadores máxicos (Tabla 7). Aquí vuelve a ser significativo el desplazamiento del pico exotérmico. Este desplazamiento es también hacia mayores temperaturas, tal y como ocurre en los catalizadores máxicos, pero es mucho menor en el caso del catalizador mezclado con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, hecho que se podría explicar si se tiene en cuenta que es estos catalizadores la especie activa no constituye el 100% del sólido.

Como hecho diferenciador se tienen los efectos exotérmicos en la zona de enfriamiento que aparecen en el catalizador máxico y no se observan en los catalizadores mezclados. Podría explicarse este hecho teniendo en cuenta las propiedades térmicas de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual podría retener el calor procedente de esos débiles efectos exotérmicos, no detectando el termopar ningún cambio de temperatura y por lo tanto no apareciendo los correspondientes picos. En la Tabla 8 se recogen los fenómenos estudiados en esta serie de catalizadores. Tanto el catalizador CAT-NAM.act como el CAT-AM presentan termogramas idénticos. Ambos son catalizadores de Li_3PO_4 con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ activados con H_3PO_4 . Estos catalizadores presentan los mayores valores de temperatura para la transición $\beta \rightarrow \gamma$ y son los que ofrecen mejores resultados catalíticos, siendo similares para ambos. Por último de la comparación de los resultados obtenidos para los estos catalizadores, CAT-AM y CAT-NAM.act, cabe deducir que el orden de los procesos, i) mezcla con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ii) activación con H_3PO_4 , parece no afectar a la naturaleza de la especie activa. Esto concuerda además con el hecho de presentar un patrón de actividad muy similar (Sección V.5).

Tabla 8. Catalizadores mezclados con α -Al₂O₃. Temperatura de los efectos producidos en el ATD.

Catalizador	Transición $\beta \rightarrow \gamma$ -Li ₃ PO ₄ (°C)	Fusión-Descomposición Li ₂ CO ₃ (°C)
CAT-NA	535 (exot.)	670 (endot.)
CAT-NAM	645 (exot.)	713 (endot.)
CAT-NAM.act	658 (exot.)	710 (endot.)
CAT-AM	659 (exot.)	709 (endot.)
Li ₃ PO ₄ ⁽¹⁾	502 (endot.)	---
Li ₂ CO ₃ ⁽²⁾	---	723 (endot.)

⁽¹⁾. Datos de Keffer y col. (43).

⁽²⁾. Datos de Maslova y Lileev (58).

V.2.5.2.3. Catalizadores soportados

Se han realizado los termogramas para los catalizadores de Li₃PO₄ soportados sobre γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂, con una relación en peso aproximado especie activa/soporte igual a 1/2.

En la Figura 23-26 se recogen a modo de ejemplo los termogramas de algunos de estos catalizadores. Para este grupo de materiales hay que destacar que no aparecen en el ATD ninguna señal significativa de la especie activa. No aparece efecto ni endotérmico ni exotérmico correspondiente a la transición $\beta \rightarrow \gamma$ -Li₃PO₄. Esto se explicaría por la presencia minoritaria de la especie activa, Li₃PO₄, en el catalizador. Por ello el comportamiento térmico del soporte enmascararía el de la especie activa. Prueba de ello, son las curvas TG, que responden a las deshidrataciones típicas de cada uno de los soportes. Las curvas TG muestran tres etapas muy consecutivas. Las dos primeras podrían asignarse a la pérdida de agua y la tercera de CO₂.

V.2.6. DIFRACCION DE RAYOS-X

V.2.6.1. METODO EXPERIMENTAL

El estudio general por difracción de rayos-X de todas las muestras se realizó mediante el método de polvo, empleando un equipo Siemens K-810 provisto de un goniómetro D-501 y monocromador de grafito. Se utilizó radiación K_{α} de cobre ($\lambda=1.54178\text{Å}$). La totalidad de las muestras fueron barridas con un paso de $0.02^{\circ}(2\theta)$ y 2 segundos de conteo por paso.

Para los refinamientos estructurales, los diagramas se realizaron entre 15 y $140^{\circ}(2\theta)$, utilizando un paso de $0.04^{\circ}(2\theta)$ y 10 segundos de conteo por paso. Estas condiciones de trabajo permitieron recoger un total de 360 (2×180) reflexiones de Bragg, con un máximo de intensidad de 16334 cuentas para la muestra FOSCO3 y 5778 para la muestra CAT-FOS. Las rendijas de divergencia, localizadas en el haz incidente, se seleccionaron de forma que la superficie de las muestras se encontrase completamente iluminada a $12^{\circ}(2\theta)$. Con el fin de minimizar los efectos de orientación preferencial, se utilizó un cargador de muestras lateral, aunque se observaron algunos cambios en la intensidad de los picos (002), lo que sugiere una cierta orientación preferencial a lo largo de la dirección (001). La totalidad de los experimentos de difracción se llevaron a cabo a $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$. En la Tabla 9 se muestran los parámetros utilizados para la recogida de los datos de difracción de rayos-X.

V.2.6.2. ESTUDIO GENERAL

En la Figura 27 se muestra el difractograma para el catalizador CAT-FOS. Se puede observar que las reflexiones del diagrama presentan un buen ajuste con las líneas correspondientes a la forma

β -Li₃PO₄ (46). Por tanto se puede decir que el catalizador CAT-FOS presenta la estructura microcristalina β -Li₃PO₄.

Tabla 9. Parámetros utilizados en la recogida de los datos de difracción de rayos-X.

Radiación	CuK _α (λ=0.154184 nm)
Longitudes de onda	λ=0.154060 nm, λ=0.154443 nm
Detector	Centelleo
Monocromador	Grafito (rayo difractado)
Rendijas:	
De incidencia	1°
De recepción	0.15°
Soller	Incidente, difractada
Condiciones:	
Rango (°2θ)	15-140
Tamaño de etapa	0.04
Tiempo de etapa (s)	10
Temperatura (°C)	20 ± 1

El difractograma obtenido con una muestra del catalizador CAT-FOS calcinada a 700°C se recoge en la Figura 28. Puede comprobarse la coincidencia que presenta el diagrama experimental con las líneas recogidas según los datos de la ficha JCPDS número 15-760 correspondiente a la forma γ -Li₃PO₄ (47). Por tanto el catalizador CAT-FOS calcinado a 700°C presenta la estructura γ -Li₃PO₄.

En la Figura 29 se recogen los difractogramas del CAT-FOS de muestras calcinadas a 600°C (Figura 29a) y a 700°C (Figura 29b). A 600°C el catalizador presenta estructura β -Li₃PO₄ mientras que a 700°C muestra estructura γ -Li₃PO₄. Es evidente por tanto que en ese intervalo de temperatura se produce la transición desde la fase β -Li₃PO₄ a la γ -Li₃PO₄. La transición ocurre a 670°C, para el catalizador CAT-FOS, con un significativo efecto exotérmico, como se ha comprobado por análisis térmico diferencial (Sección V.2.5). Dicha transformación ocurre en el Li₃PO₄ a 502°C y con un efecto endotérmico según la bibliografía (41-43). En este sentido los datos obtenidos con nuestros catalizadores contrastan con los recogidos en la bibliografía.

Observando la Figura 29 puede comprobarse que la fase γ -Li₃PO₄ se presenta más cristalina, produciéndose en la transición de fase una fuerte disminución de la superficie específica desde 35 m²/g que presenta la fase β a los 1.6 m²/g que presenta la fase γ (Sección V.3.1). Finalmente como hecho más significativo el γ -Li₃PO₄ no presenta actividad catalítica, es decir el catalizador CAT-FOS calcinado a 700°C deja de ser activo en la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico (Sección V.5.).

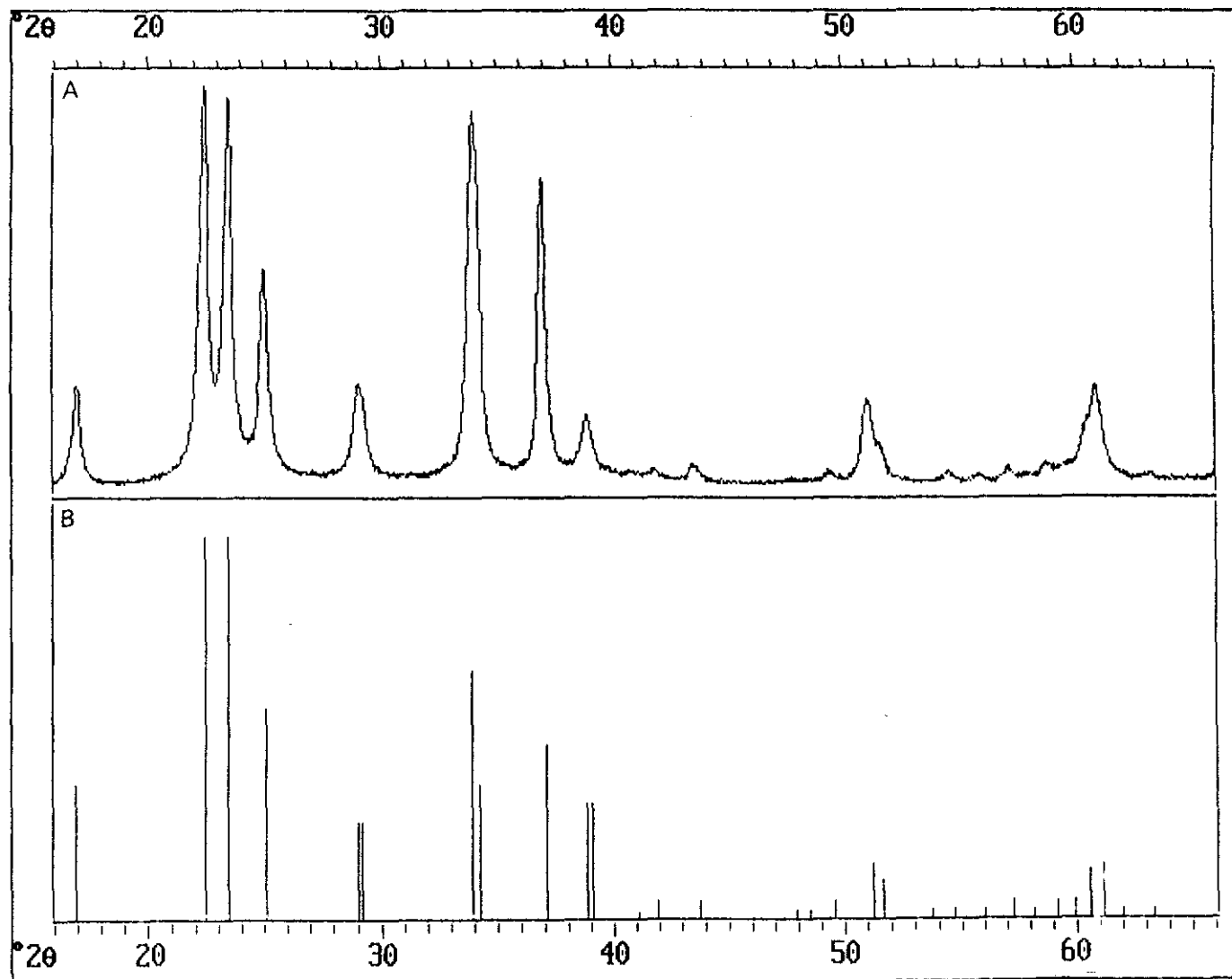


Figura 27. a) Diagrama de difracción de rayos-X del CAT-FOS. b) Líneas obtenidas de los datos recogidos en la ficha JCPDS 25-1030 correspondiente a la estructura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (46).

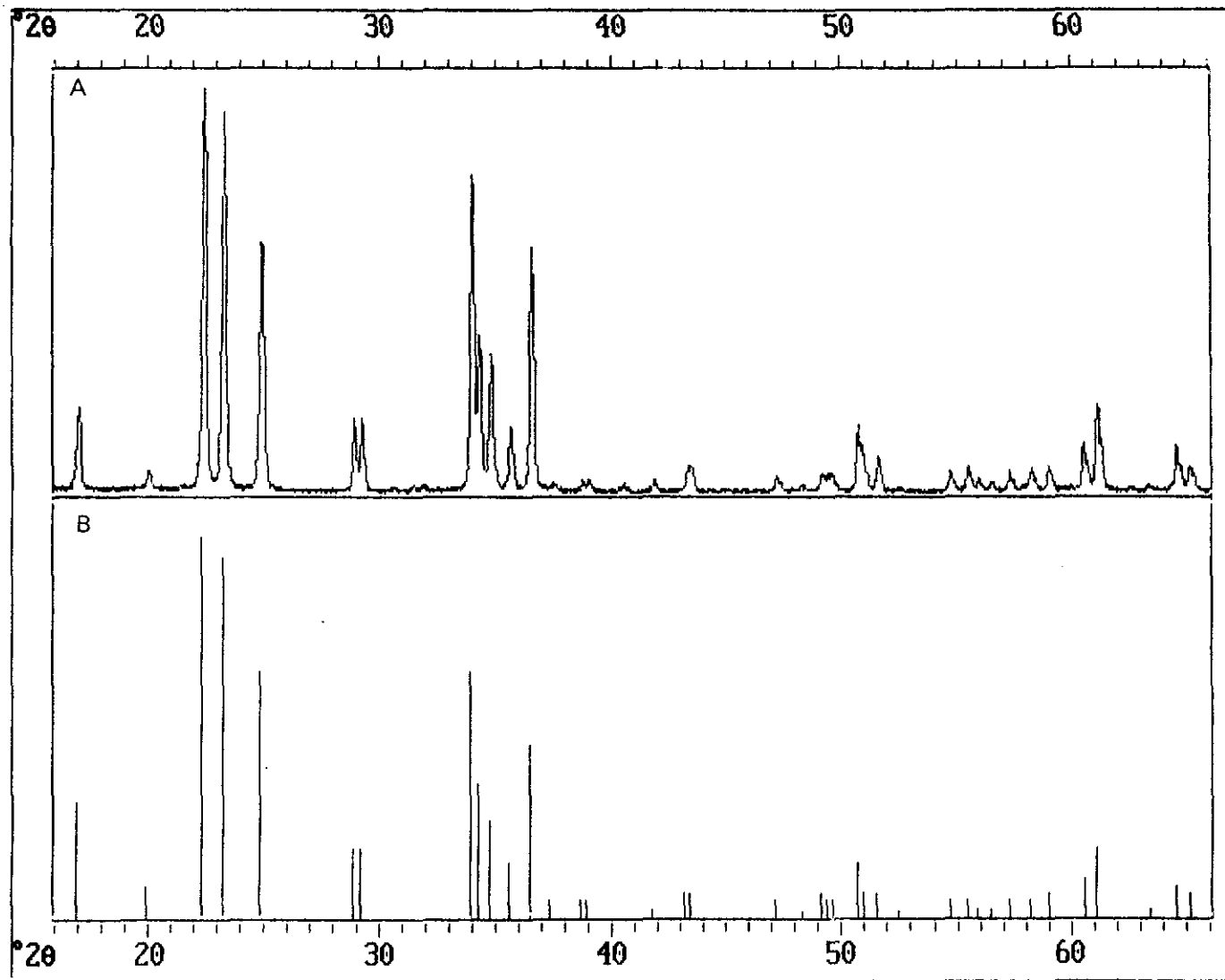


Figura 28. a) Diagrama de difracción de rayos-X del CAT-FOS calcinado a 700°C. b) Líneas obtenidas de los datos recogidos en la ficha JCPDS 15-760 correspondiente a la estructura γ - Li_3PO_4 (47).

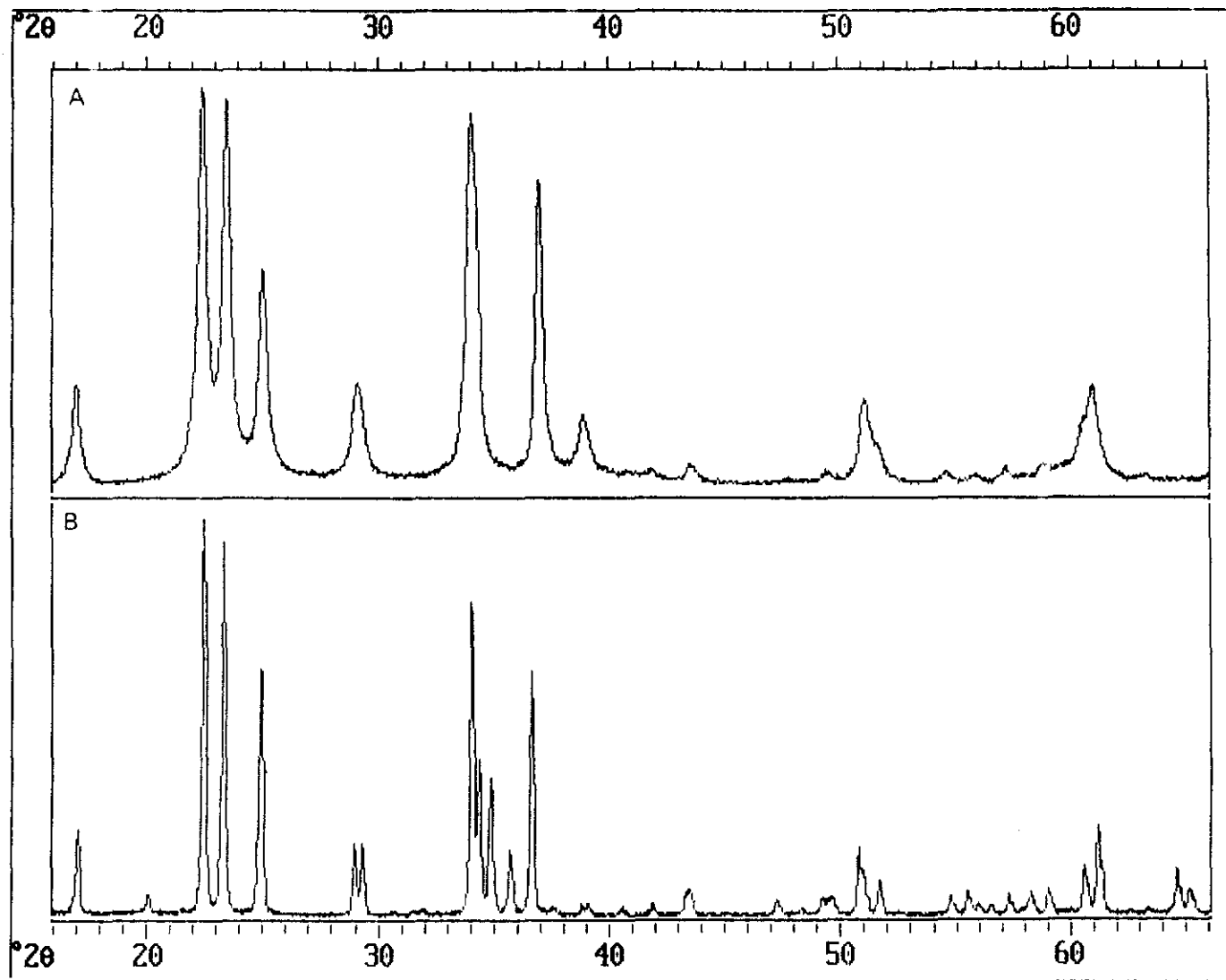


Figura 29. a) Diagrama de difracción de rayos-X del CAT-FOS calcinado a 600°C. b) Idem CAT-FOS calcinado a 700°C.

En la Figura 30 se recogen los difractogramas de muestras calcinadas a 450°C y 600°C del material FOSCO3, este Li_3PO_4 fue sintetizado a partir de Li_2CO_3 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sección V.1). A 450°C el FOSCO3 presenta estructura $\beta\text{-Li}_2\text{CO}_3$ y a 600°C estructura $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Por análisis térmico diferencial se ha podido comprobar que la transición de fase $\beta\rightarrow\gamma$ para este sólido se presenta a 475°C con un efecto endotérmico moderado (Sección V.2.5). Estos resultados concuerdan con los datos existentes en la bibliografía y que anteriormente se ha hecho referencia.

En la Figura 30a se recoge el difractograma del catalizador CAT-FOS en su forma de baja temperatura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, si se compara con el obtenido para el sólido FOSCO3 recogido en la Figura 30b, se puede señalar que el sólido FOSCO3 se presenta más cristalino que el CAT-FOS, con una superficie específica de 2 m^2/g frente a los 35 m^2/g del CAT-FOS (Sección V.3.1). Más significativo aún es el resultado en la actividad catalítica conseguida por el FOSCO3, este sólido es inactivo (Sección V.5). Por tanto se han sintetizado dos tipos de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, uno muestra actividad catalítica (CAT-FOS) y otro no (FOSCO3).

Los difractogramas de los sólidos obtenidos al tratar el catalizador CAT-FOS con una disolución saturada de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se muestran en la Figura 31. La estructura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ se sigue manifestando en estos materiales, observándose la aparición de reflexiones correspondientes al Li_2CO_3 , si se compara con las líneas obtenidas según los datos de la ficha JCPDS número 22-1141 (61). Al aumentar el tiempo de tratamiento la presencia de Li_2CO_3 es mayor, siendo muy importante para el caso del FOS-84h.

De manera análoga se muestra en la Figura 32 el difractograma del FOS-HCl, obtenido por tratamiento del catalizador CAT-FOS con una corriente gaseosa de HCl seco. El FOS-HCl presenta una estructura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ más cristalina, produciéndose una disminución de la superficie específica de 33 a 13 m^2/g , con respecto al CAT-FOS (Sección V.3.1). Si se compara el difractograma con los datos de la ficha JCPDS número 21-498 (62) correspondiente al LiH_2PO_4 puede apreciarse una pequeña cantidad de este compuesto en el material, hecho que ha sido confirmado por RMN de ^{31}P (Sección V.2.4).

Para cerrar el grupo de catalizadores máxicos se muestran en la Figura 33 los difractogramas de los catalizadores obtenidos a partir de Na_3PO_4 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, SACT-5.69 y ACT-5.69. Ambos presenta diagramas idénticos, correspondientes a la estructura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Se ha podido comprobar también que la calcinación a 700°C provoca la transición de fase $\beta\rightarrow\gamma$, de manera análoga a como ocurría con el catalizador CAT-FOS.

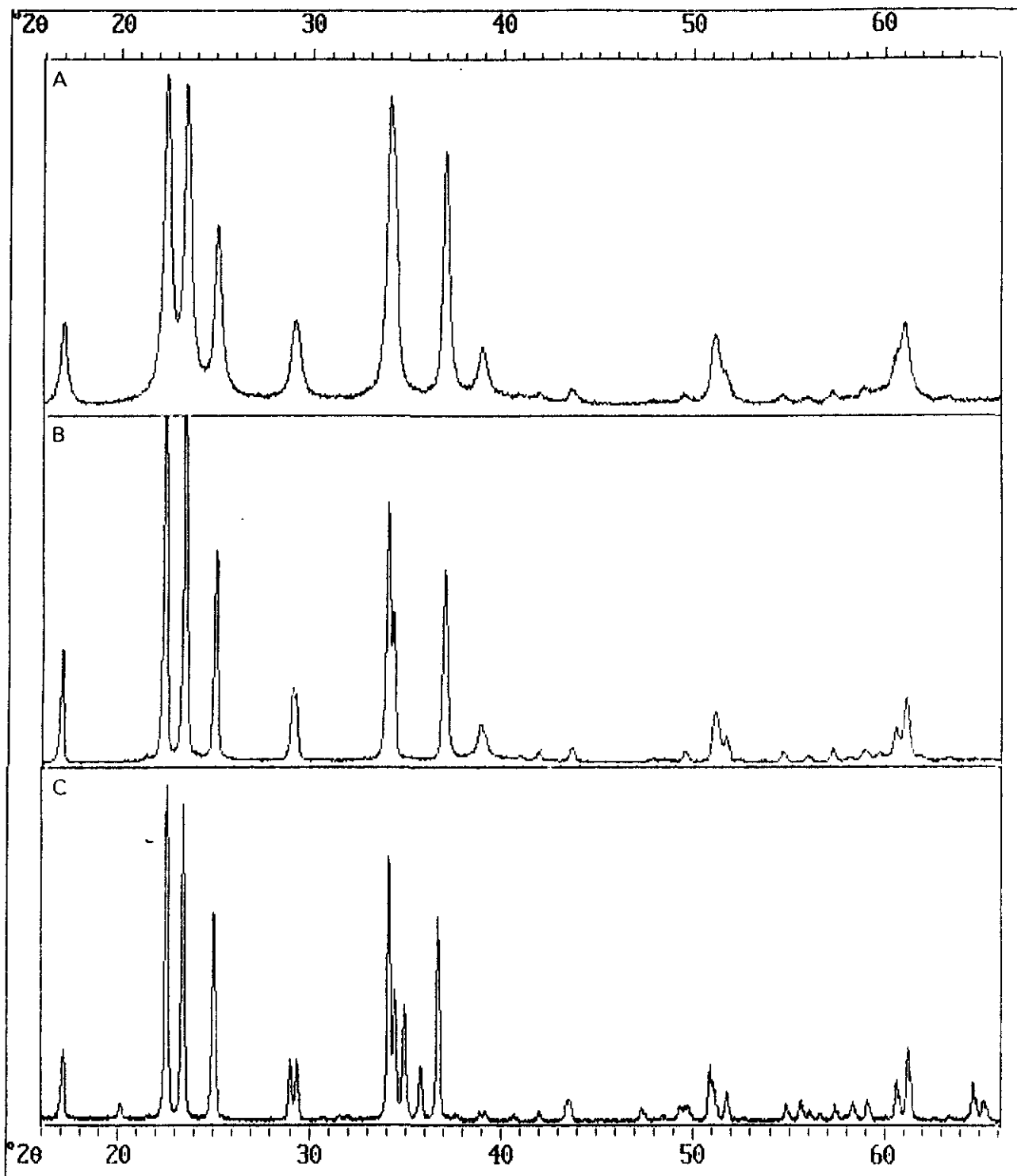


Figura 30. a) Diagrama de difracción de rayos-X del CAT-FOS. b) Idem. FOSCO3 calcinado a 450°C. c) Idem FOSCO3 calcinado a 600°C.

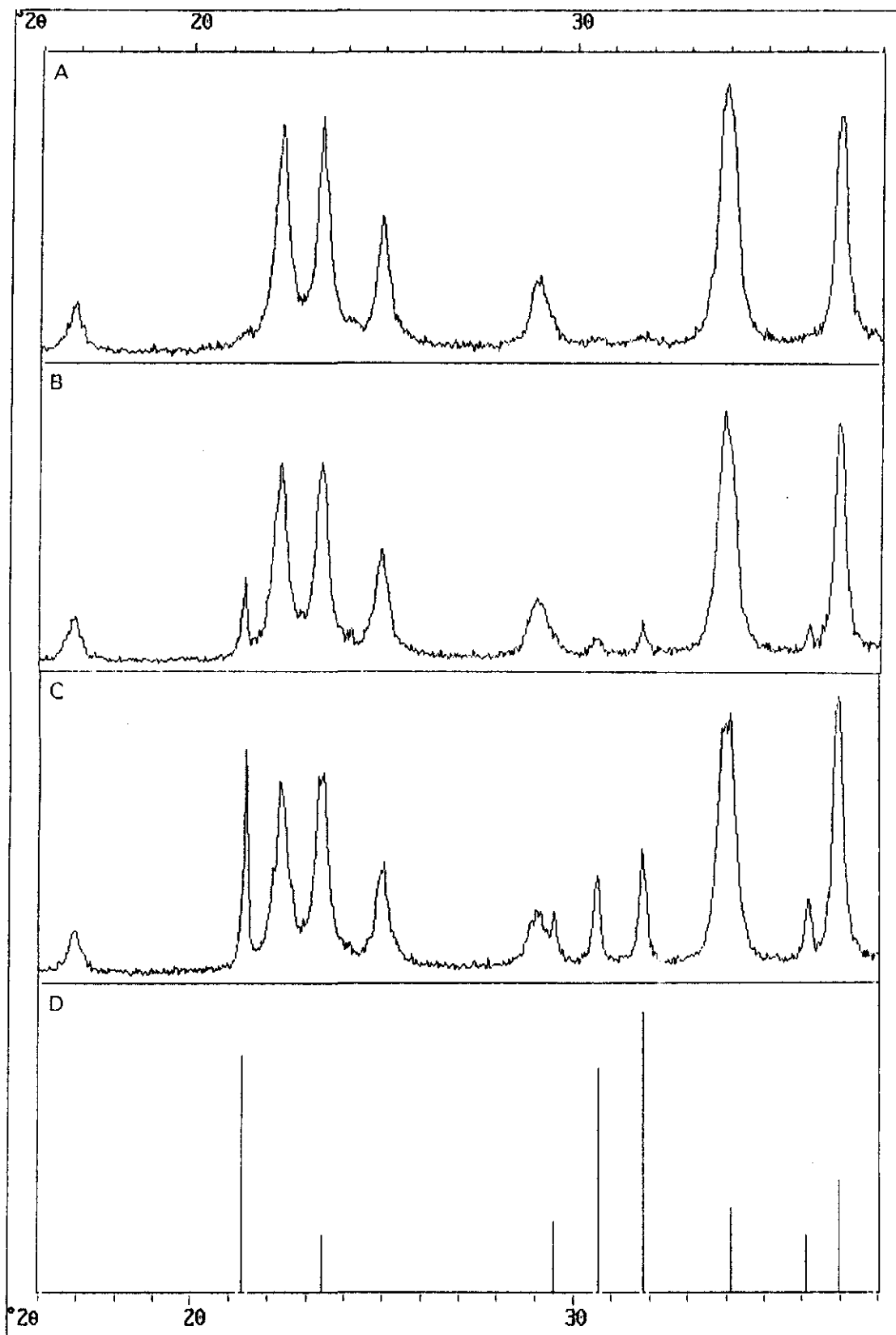


Figura 31. a) Diagrama de difracción de rayos-X del FOS-24h. b) Idem FOS-48h. c) Idem FOS-84h. d) Líneas obtenidas de los datos recogidos en la ficha JCPDS 22-1141 (61) correspondiente al Li_2CO_3 .

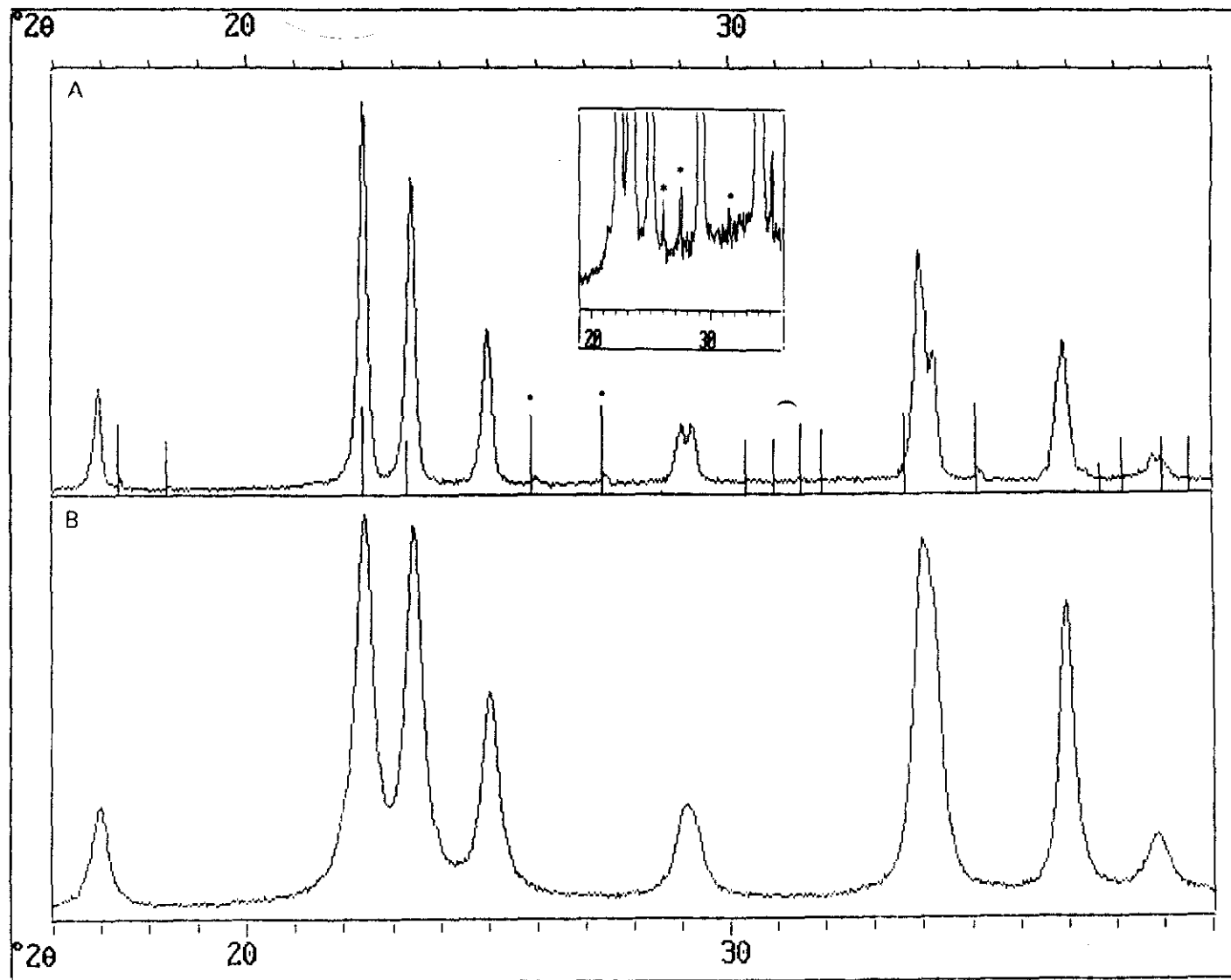


Figura 32. a) Diagrama de difracción de rayos-X del FOS-HCl y líneas de los datos recogidos en la ficha JCPDS 21-498 (62) correspondiente al LiH_2PO_4 . b) Idem del CAT-FOS.

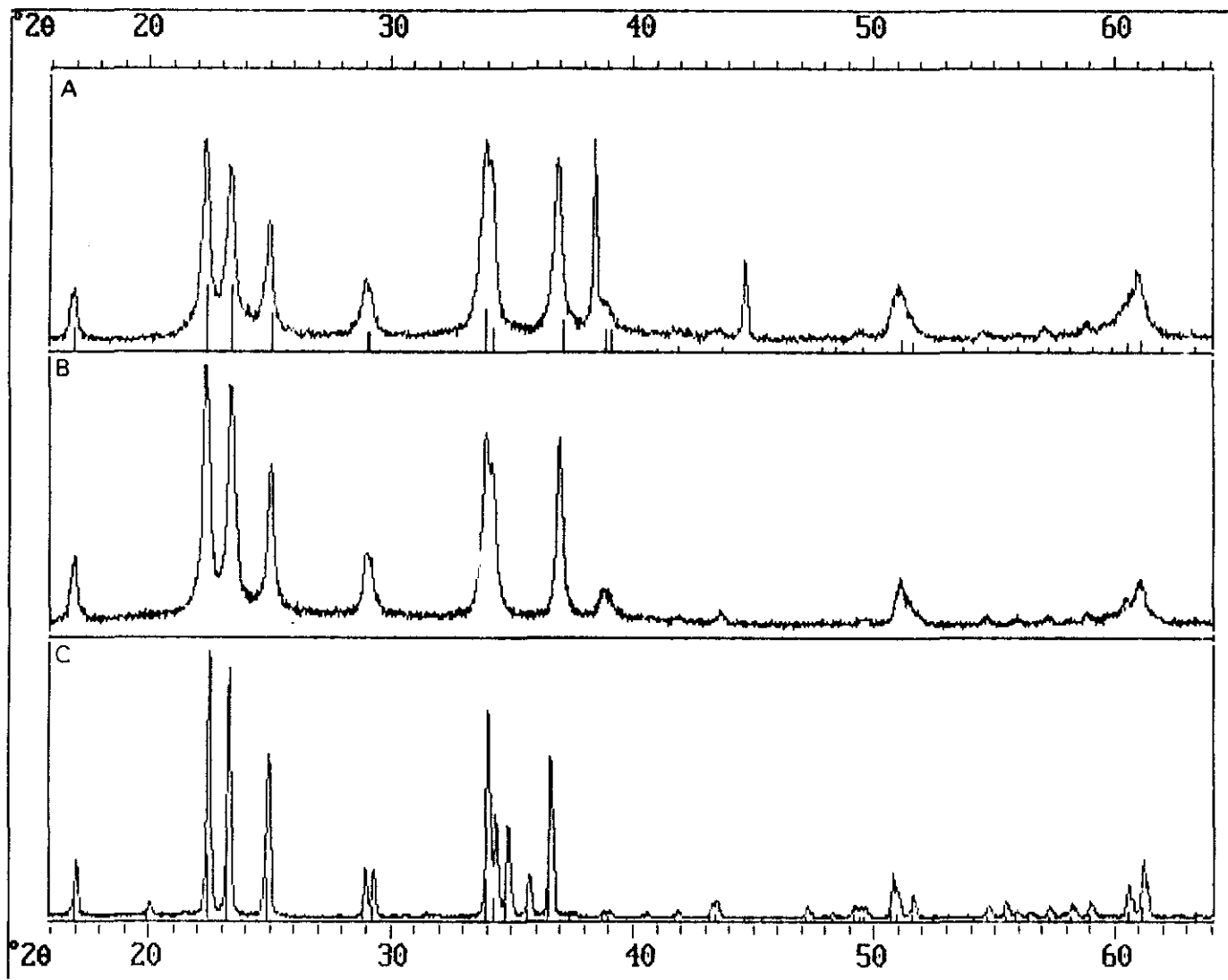


Figura 33. a) Diagrama de difracción de rayos-X del SACT-5.69 y líneas obtenidas de los datos recogidos en la ficha JCPDS 25-1030 (46) correspondiente a la forma β - Li_3PO_4 . b) Idem ACT-5.69. c) Idem ACT-5.69 calcinado a 700°C y líneas obtenidas de los datos recogidos en la ficha JCPDS 15-760 (47) correspondiente a la forma γ - Li_3PO_4 .

Catalizadores mezclados

Los catalizadores de Li_3PO_4 mezclados con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan la estructura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, como se aprecia en la Figura 34, además de señales correspondientes a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (63). Asimismo se muestra el difractograma del catalizador másico CAT-NA, que es $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, y que es el sólido a partir del cual se han obtenido los otros catalizadores CAT-NAM, CAT-AM y CAT-NAM.act. Como cabía esperar, la estructura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ no se altera durante la preparación de estos catalizadores.

Catalizadores soportados

En las Figuras 35 a 38 se muestran los difractogramas de los catalizadores soportados representativos de cada grupo. Las señales de la especie activa $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ se muestran en cada uno de ellos junto con las señales de los soportes empleados en cada caso. Hay que hacer notar que dependiendo de la cristalinidad del soporte se hacen más o menos evidentes dichas señales. Para el caso de soportes cristalinos, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 , las reflexiones del soporte se muestran muy claras y significativamente superiores a las del $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (Figuras 35 y 36). Por el contrario para el caso de los soportes, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 , su contribución en el difractograma se muestra como un halo amorfo, apareciendo como importantes únicamente las reflexiones correspondientes al $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (Figuras 37 y 38).

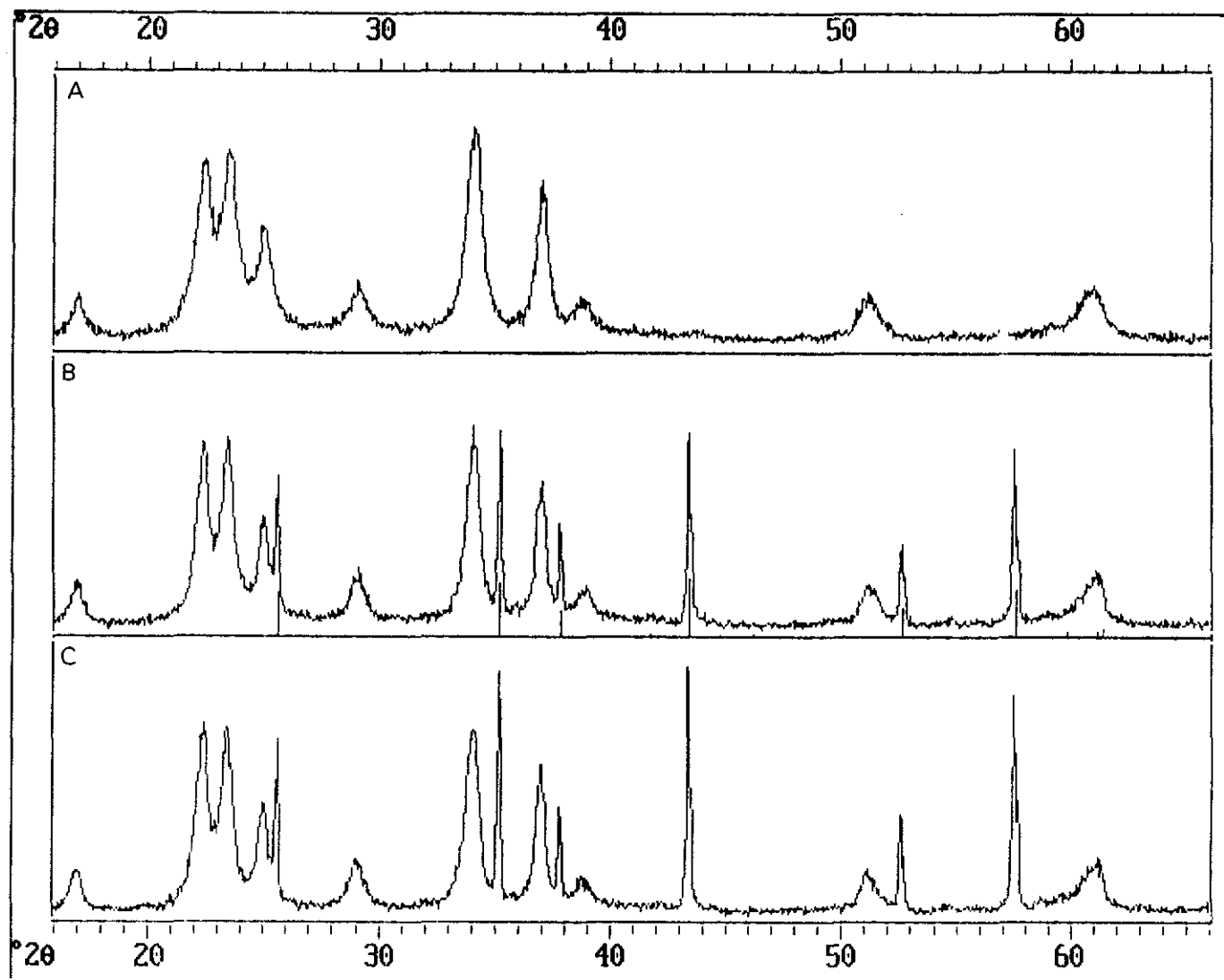


Figura 34. a) Diagrama de difracción de rayos-X del CAT-NA. b) Idem del CAT-NAM y líneas más significativas recogidas según los datos de la ficha JCPDS 10-173 (63) correspondiente a la α - Al_2O_3 . c) Idem del CAT-NAM.act,

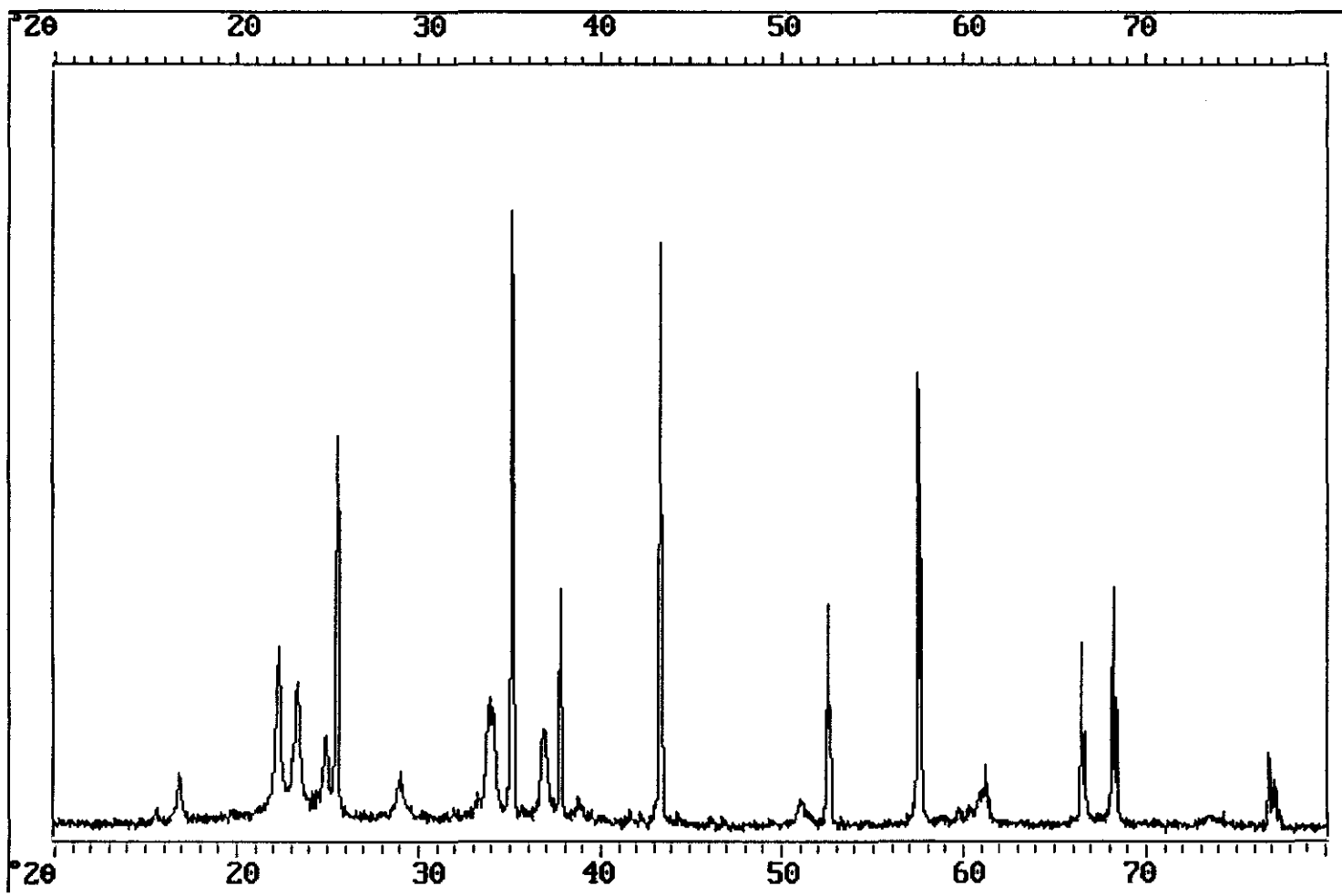


Figura 35. Diagrama de difracción de rayos-X del catalizador AA1/2-SACT. (*) Líneas más significativas recogidas según los datos de la ficha JCPDS 10-173 (63) correspondiente a la α - Al_2O_3 .

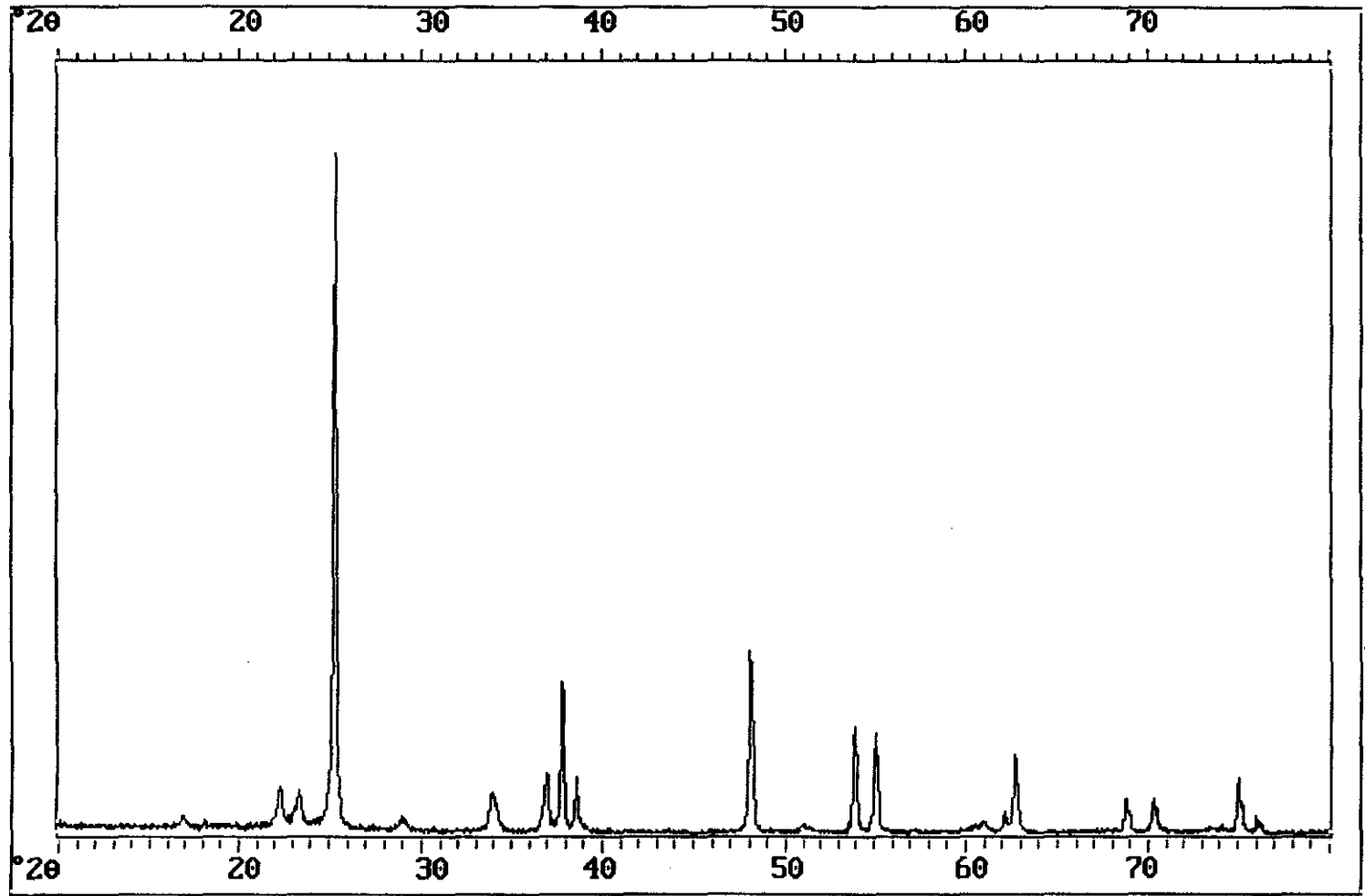


Figura 36. Diagrama de difracción de rayos-X del catalizador TI1/2-SACT. (*) Líneas más significativas recogidas según los datos de la ficha JCPDS iiii correspondiente al TiO_2 (anatasa).

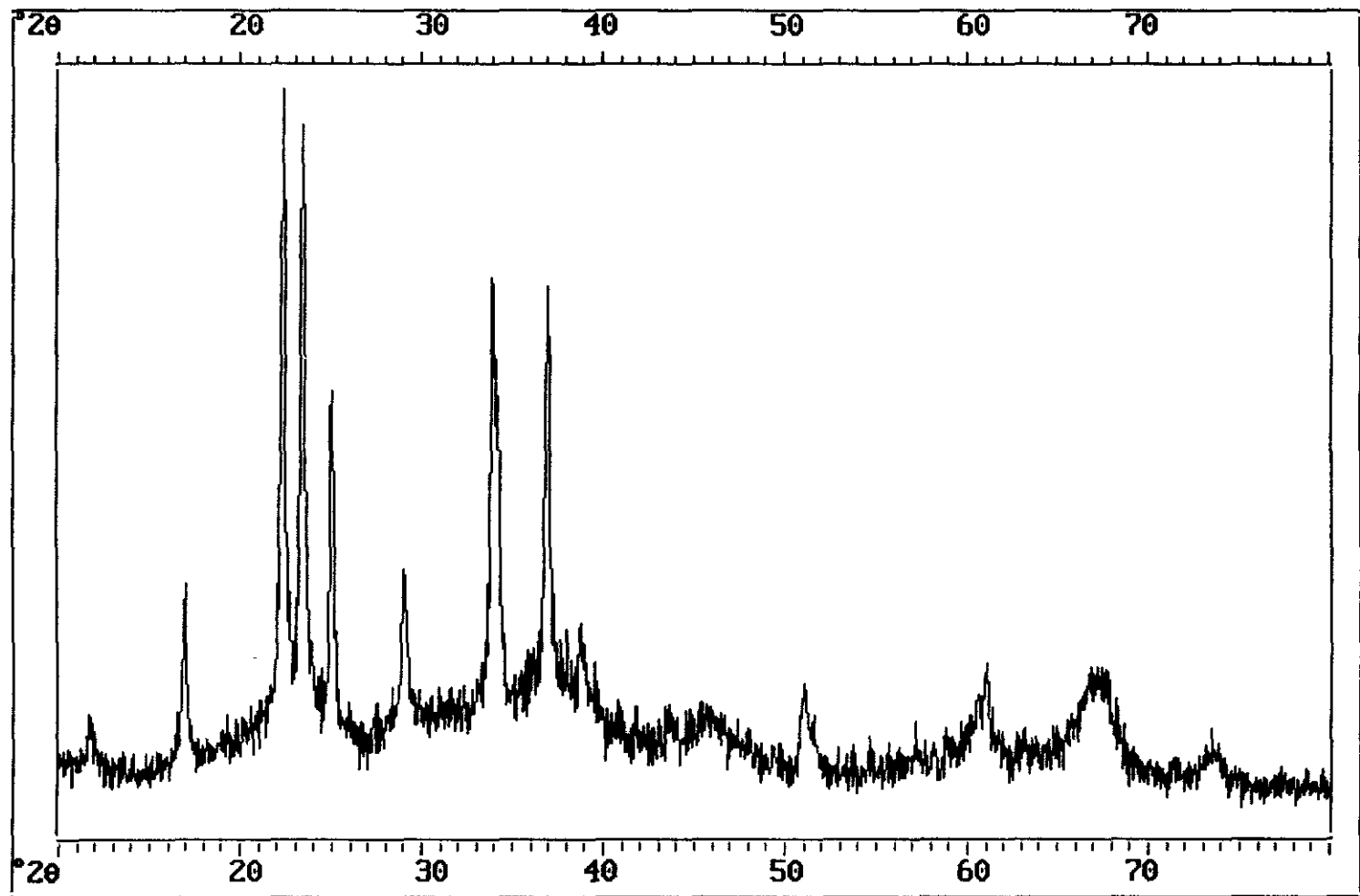


Figura 37. Diagrama de difracción de rayos-X del catalizador GA1/2-SACT.

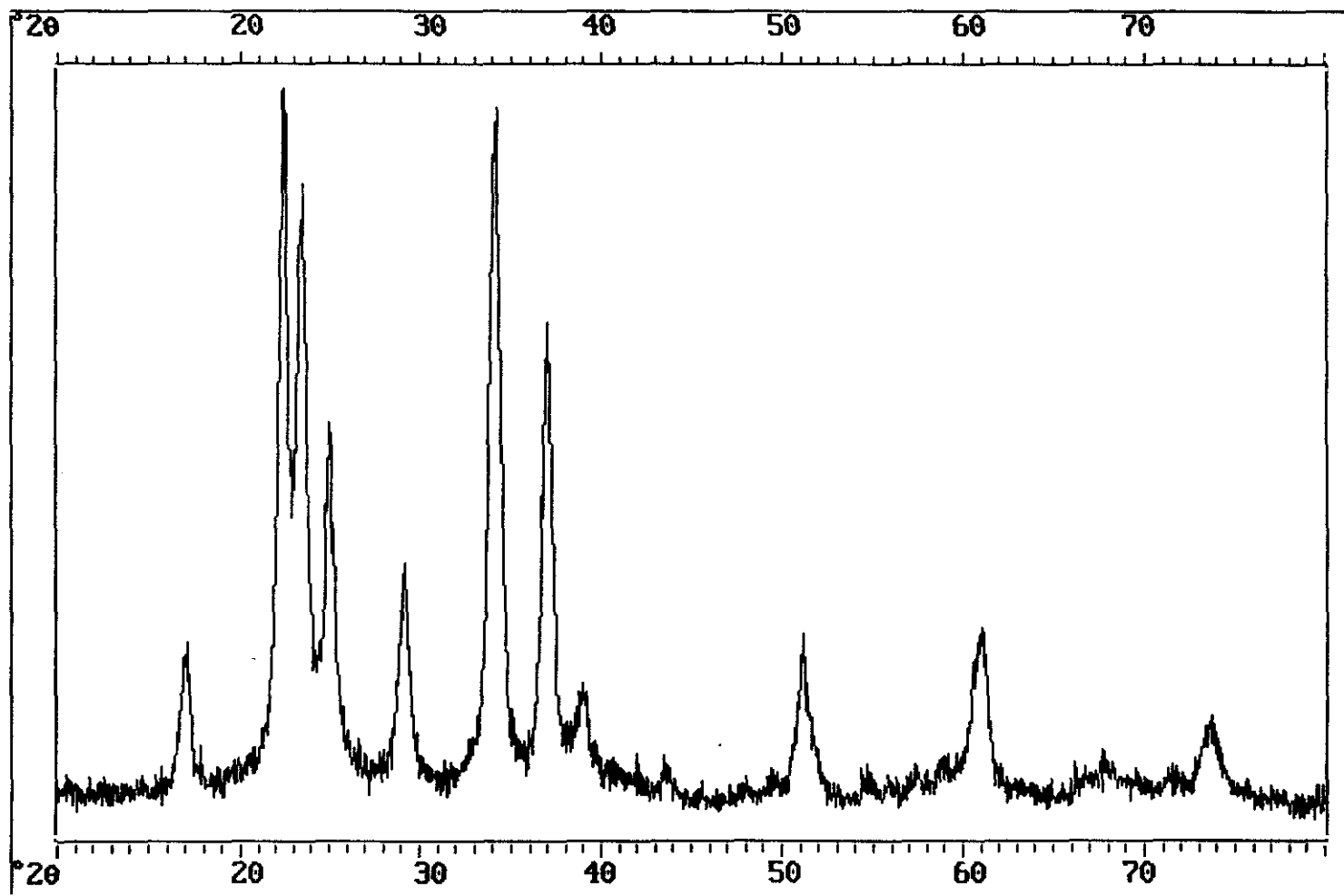


Figura 38. Diagrama de difracción de rayos-X del catalizador SI1/2-SACT.

V.2.6.3. METODOLOGIA RIETVELD. CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL. RESULTADOS Y DISCUSION.

Refinamiento de estructuras

Los refinamientos de las estructuras por mínimos cuadrados se llevaron a cabo sobre la totalidad de puntos de los perfiles de difracción de rayos-X. Para ello se utilizó el programa DBWS-9006PC de refinamiento Rietveld, preparado por Sakthivel y Young (65) para ordenadores compatibles IBM-AT. Este programa puede aceptar datos de rayos-X obtenidos en difractómetros convencionales, dado que permite el refinamiento simultáneo de dos longitudes de onda, $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Cu en el presente estudio, si su relación es conocida, $I(K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1})=0.5$ en este caso. La magnitud asignada a la intensidad observada a cada paso "i" en el diagrama es $W_i=1/Y_{io}$ y la función minimizada por procedimientos de mínimos cuadrados es $W_i(Y_{io}-Y_{ic})^2$, donde Y_{io} y Y_{ic} son respectivamente, las intensidades observada y calculada para cada punto "i" en el diagrama, incluyendo los puntos de intensidad del fondo.

El perfil de difracción de polvo de la muestra FOSCO3 indica que la mayor parte de los picos son relativamente agudos ya que sus anchuras a mitad de altura (FWHM) son, aproximadamente, $0.17^\circ(2\theta)$ a $16.90^\circ(2\theta)$, $0.26^\circ(2\theta)$ a $51.00^\circ(2\theta)$, $0.40^\circ(2\theta)$ a $100^\circ(2\theta)$ y $0.58^\circ(2\theta)$ a $135^\circ(2\theta)$.

Para el refinamiento Rietveld del perfil de difracción de rayos-X de la muestra FOSCO3 se seleccionó una función pseudo-Voigt, definida por el parámetro η , este parámetro puede refinarse como una función de 2θ , según la relación:

$$\eta = NA + (2\theta) \cdot NB$$

donde NA y NB son variables refinables.

Sin embargo, el diagrama de difracción de polvo de rayos-X de la muestra CAT-FOS presenta picos considerablemente más anchos, sus anchuras a media altura (FWHM) son, aproximadamente, $0.42^\circ(2\theta)$ a $16.9^\circ(2\theta)$, $0.43^\circ(2\theta)$ a $51.00^\circ(2\theta)$, $1.16^\circ(2\theta)$ a $100^\circ(2\theta)$ y $2.70^\circ(2\theta)$ a $135^\circ(2\theta)$. En este caso, después de refinar con funciones pseudo-Voigt y Pearson-VII, se seleccionó la función Lorentziana pura (Cauchy), por presentar el mejor ajuste.

Para las dos muestras estudiadas (FOSCO3 y CAT-FOS) las magnitudes refinadas fueron las siguientes: el factor de escala C, un parámetro Z de ajuste del cero de 2θ , una función tangencial cuadrática para las anchuras a media altura de las reflexiones cuya expresión matemática es:

$$FWHM^2 = U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W$$

donde U, V y W son parámetros refinables, un parámetro de asimetría, las constantes de celdilla a, b y c, y las coordenadas atómicas fraccionarias de los átomos en la celdilla. Finalmente se refinan los coeficientes de agitación térmicos de cada átomo en la celdilla.

Por otra parte, la intensidad del fondo del diagrama de difracción se evaluó en regiones que no presentaban reflexiones de Bragg y, a partir de esta evaluación se realizó una interpolación lineal de los valores obtenidos, con la consiguiente corrección de fondo. La última variable en refinar fue el parámetro G1 de orientación preferencial según la dirección (00l). Las anchuras de los perfiles calculados fueron de 15 y 12 unidades de FWHM en °(2θ) para las muestras FOSCO3 y CAT-FOS, respectivamente.

En ambos casos, los refinamientos se iniciaron utilizando los siguientes parámetros de celdilla y coeficientes isotrópicos de agitación térmica: a=6.1150, b=5.2394 y c=4.8554 Å; B(P)=0.03, B(01)=0.56, B(02)=0.30, B(03)=0.50, B(Li1)=1.0 y B(Li2)=1.0 (Å²) (43). Los valores iniciales para el factor de escala C y los parámetros U, V y W descritos anteriormente, se estimaron a partir de la inspección de los diagramas de difracción observados. Las coordenadas atómicas fraccionarias de los átomos en la celdilla también se tomaron de Keffer et al. (43). En la Tabla 10 y 11 y en la Figura 39 se recogen las series completas de resultados de los dos refinamientos Rietveld para los modelos obtenidos con el mejor ajuste y las representaciones de los diagramas observados y calculados, diferencias entre ambos y posiciones de Bragg calculadas. Las magnitudes utilizadas para estimar el acuerdo entre las observaciones y el modelo durante el curso de los refinamientos Rietveld fueron:

$$\text{Perfil de difracción } R_p = \frac{\sum |Y_{io} - (1/C)Y_{ic}|}{\sum |Y_{io}|}$$

$$\text{Para el perfil "pesado" } R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (Y_{io} - (1/C)Y_{ic})^2}{\sum W_i (Y_{io})^2} \right]^{1/2}$$

$$\text{Para las intensidades de Bragg } R_B = R_I = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}$$

$$\text{Para los factores de estructura } R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum I_o^{1/2}}$$

$$\text{Indice de acuerdo esperado } R_{exp} = R_E = \left[\frac{(N-P)}{\sum W_i (Y_{io})^2} \right]^{1/2}$$

$$\text{El mejor ajuste obtenido } GF = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^{1/2}$$

donde C es el factor de escala refinable. Los valores Y_{io} y Y_{ic} son las intensidades observadas y calculadas para cada punto "i" del diagrama, incluyendo los puntos de intensidad del fondo. El número de puntos de intensidad en ambas muestras es 3126. I_o e I_c son las intensidades observadas y calculadas para las reflexiones de Bragg. El número de pasos correspondientes a las intensidades calculadas es N, y P es el número de parámetros refinados.

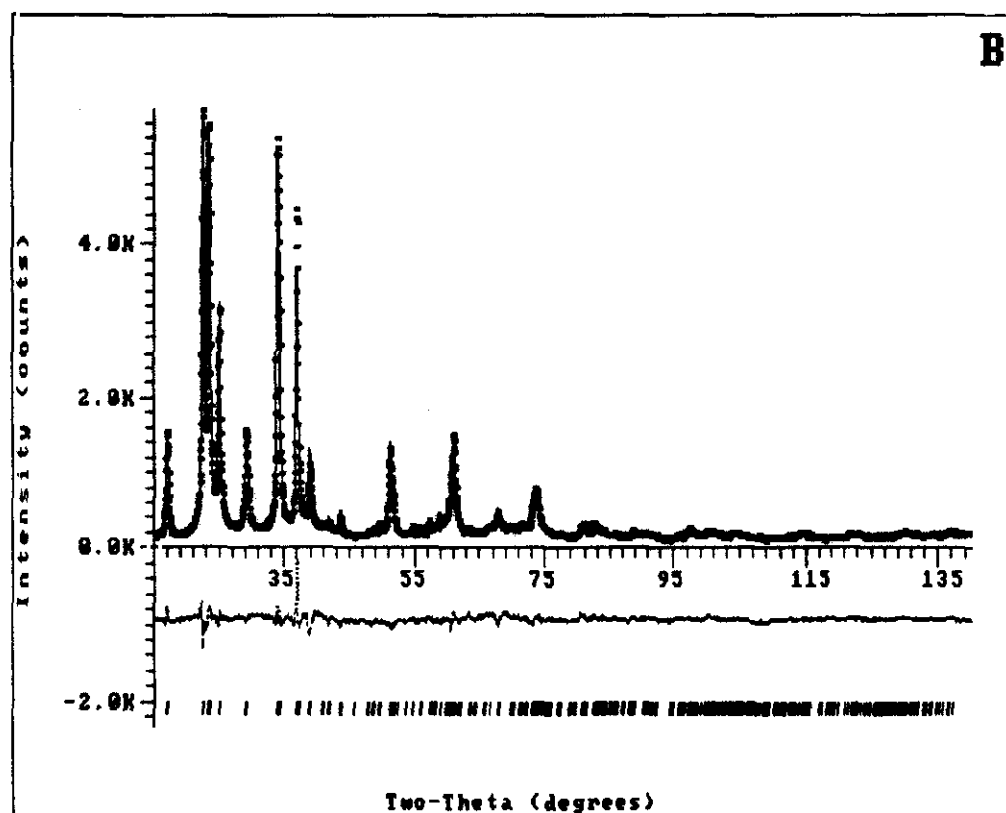
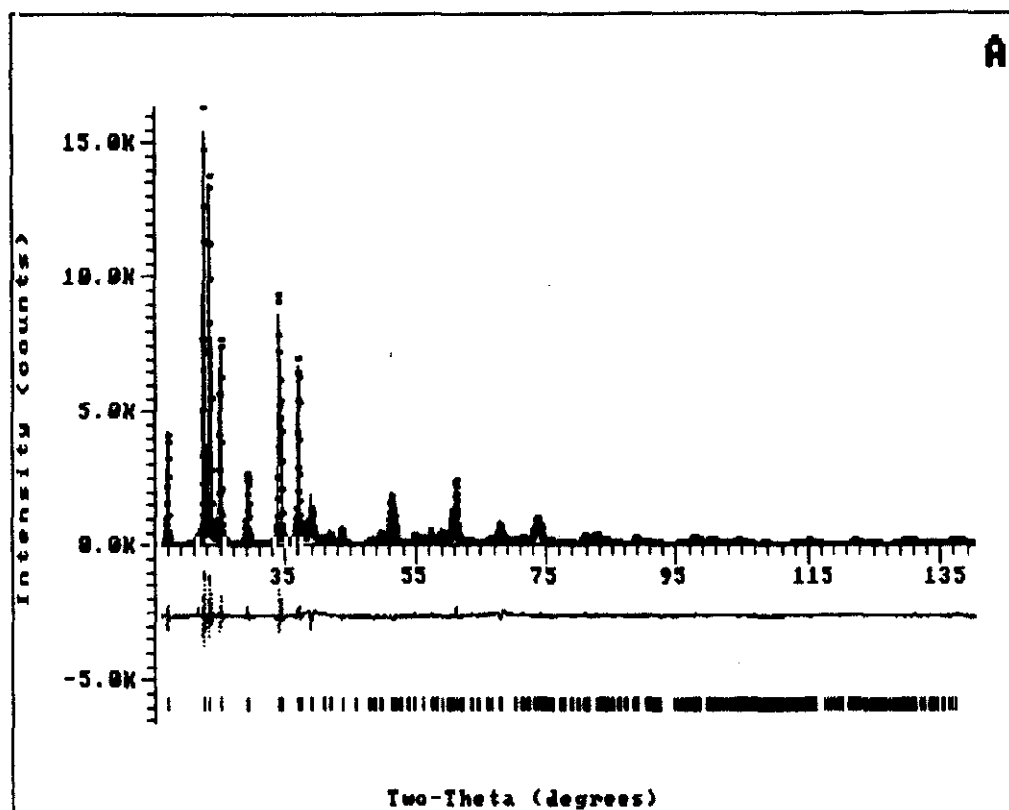


Figura 39. Mejor ajuste para (a) FOSCO3 y (b) CAT-FOS.

Tabla 10. Parámetros refinados por el método Rietveld para el FOSCO3.

Función de ajuste	pseudo-Voight
Anchura del ajuste calculado (unidades de FWHM)	15
Dimensiones de celda	a = 6.1171(7) Å b = 5.2404(6) Å c = 4.8641(6) Å
Volumen	155.92(7) Å ³
Coefficientes isotrópicos de agitación térmica (Å ²)	B(P1) = 1.72(9) B(O1) = 0.98(17) B(O2) = 1.00(22) B(O3) = 2.31(30) B(Li1) = 1.41(31) B(Li2) = 2.33(55)
	NA = 0.42(3) NB = 0.06(1)
Parámetro de asimetría	P = -0.045(6)
Coefficiente de orientación preferencial	G1 = 0.124(5), dirección 002
Parámetros de la función FWHM	U = 0.04(2) V = 0.11(1) W = 0.09(2)
Desplazamiento del cero	-0.05(2)
Factor de escala	0.161(1)E-02
Reflexiones de Bragg	360 (2x180)
Parámetros	37
Indices de acuerdo	R _p 10.69 R _{wp} 14.00 R _{exp} 5.21 R _B 7.98 R _F 8.50 GF 2.69

Los valores en paréntesis son las desviaciones standard estimadas.

Tabla 11. Parámetros refinados por el método Rietveld para el CAT-FOS.

Función de ajuste	Lorentziana
Anchura del ajuste calculado (unidades de FWHM)	12
Dimensiones de la celda	a = 6.1227(7) Å b = 5.2537(5) Å c = 4.8741(4) Å
Volumen	156.78(7) Å ³
Coefficientes isotrópicos de agitación térmica	B(P1) = 3.02(2) B(01) = 0.98(17) B(02) = 2.42(28) B(03) = 3.78(12) B(Li1) = 1.45(22) B(Li2) = 0.14(50)
Parámetro de asimetría	P = -0.015(1)
Coefficiente de orientación preferencial	G1 = 0.147(5), dirección 002
Parámetros de la función FWHM	U = 1.54(12) V = 0.95(8) W = 0.28(1)
Desplazamiento del cero	-0.077(3)
Factor de escala	0.159(2)E-02
Reflexiones de Bragg	360 (2x180)
Parámetros	35
Indices de acuerdo	R _p 7.56 R _{wp} 10.12 R _{exp} 5.21 R _B 6.60 R _F 7.97 GF 1.94

Los valores en paréntesis son las desviaciones standard estimadas.

En el refinamiento Rietveld la cantidad minimizada es el índice de acuerdo R_{wp}, pero su valor numérico no necesariamente indica la bondad del modelo obtenido. Los parámetros más significativos son R_B y R_F cuando alcanzan los valores mínimos (66). Después de la aplicación de los refinamientos

Rietveld, los índices de acuerdo obtenidos fueron $R_b=7.98$, $R_f=8.50$ y $R_b=6.60$, $R_f=7.97$ para las muestras FOSCO3 y CAT-FOS respectivamente. Además, el índice de mejor ajuste (GF) es mejor para la muestra CAT-FOS (GF=1.94) que el obtenido para FOSCO3 (GF=2.69). En la muestra FOSCO3, estas discrepancias pueden encontrarse relacionadas con la presencia de defectos tales como, cristalitas con marcada anisotropía y/o tensiones en la red. Lógicamente, la calidad de un refinamiento de estructura queda patente si los factores de ocupación y las distancias y ángulos de enlace tienen un sentido químico razonable (67).

Los parámetros de la celda unidad refinados (Tablas 10 y 11) muestran los siguientes valores: $a=6.1171(7)$, $b=5.2404(6)$ y $c=4.8641(6)$ Å para FOSCO3 y, $a=6.1227(7)$, $b=5.2537(5)$ y $c=4.8741(4)$ Å para CAT-FOS. Estos resultados indican que hay una diferencia de ≈ 0.01 Å para los parámetros de celda a, b y c entre las estructuras de las muestras FOSCO3 y CAT-FOS. Los resultados obtenidos a partir de estudios de difracción de monocristal (43) fueron, $a=6.1150 \pm 0.0010$, $b=5.239 \pm 0.0011$ y $c=4.8554 \pm 0.0010$ Å; comparando éstos con los resultados obtenidos en este estudio, puede observarse una importante desviación de los tres parámetros de red en la muestra CAT-FOS, y en el parámetro c de la estructura de la muestra FOSCO3. En la estructura de la muestra FOSCO3, esta discrepancia puede estar relacionada con la presencia de tensiones en las direcciones (h0l), (0kl) y (00l), mientras que en la estructura de la muestra CAT-FOS la causa puede ser debida a defectos relacionados con pequeño tamaño de los cristalitas: la función Lorentziana pura utilizada en el refinamiento Rietveld indica claramente la pequeña contribución que las tensiones de red (68), tienen sobre estos defectos.

Las Tablas 12 y 13 recogen las coordenadas atómicas fraccionarias refinadas para ambas estructuras. A partir de estos valores, se han determinado las distancias y ángulos de enlace (Tablas 14 y 15). Lógicamente, y debido a los defectos y desviaciones anteriormente comentados, estos resultados presentan desviaciones importantes comparados con los obtenidos a partir de estudios de difracción de monocristal (43).

Tabla 12. Coordenadas atómicas fraccionarias refinadas para el FOSCO3.

ATOMO	x/a	y/b	z/c
2 P	0	0.8221(6)	0
4 O(1)	0.2058(10)	0.6799(8)	0.9293(15)
2 O(2)	0	0.1013(16)	0.9323(24)
2 O(3)	0.5	0.1790(15)	0.8468(15)
4 Li(1)	0.2427(25)	0.3278(20)	0.9621(45)
2 Li(2)	0.5	0.8236(33)	0.9867(71)

Tabla 13. Coordenadas atómicas fraccionarias refinadas para el CAT-FOS.

ATOMO	x/a	y/b	z/c
2 P	0	0.8200(7)	0
4 O(1)	0.2135(9)	0.6818(8)	0.9371(19)
2 O(2)	0	0.1054(19)	0.9421(25)
2 O(3)	0.5	0.1811(16)	0.8614(18)
4 Li(1)	0.2394(24)	0.3209(20)	0.9998(43)
2 Li(2)	0.5	0.7988(37)	0.9226(51)

Tabla 14. Distancias de enlace y ángulos de enlace finales para el FOSCO3.

Distancias (Å)		Ángulos (deg)	
Tetraedro de fosfato			
P-O(1)	1.5028(60)(x2)	O(1)-P(1)-O(1)'	113.79(7)
-O(2)	1.4967(91)(x1)	-O(2)	115.69(9)
-O(3)	1.6869(73)(x1)	-O(3)'	103.14(7)
		O(2)-P(1)-O(3)	102.88(91)
Poliedros de coordinación sobre el Li(1)			
Li(1)-O(1)''	2.2922(230)	O(1)-Li(1)-O(1)''	96.83(92)
-O(1)	1.8681(115)	-O(2)	120.10(11)
-O(2)	1.9206(147)	-O(3)	120.39(10)
-O(3)	1.8282(158)	O(1)''-Li(1)-O(2)	99.50(10)
		-O(3)	100.70(11)
		O(2)-Li(1)-O(3)	112.27(99)
Poliedros de coordinación sobre el Li(2)			
Li(2)-O(1)	1.970(10) (x2)	O(1)-Li(2)-O(1)'	131.90(10)
-O(2)'	2.203(36) (x1)	-O(2)'	102.01(10)
-O(3)	1.983(21) (x1)	-O(3)	108.00(10)
		O(2)''-Li(2)-O(3)	99.80(10)

Tabla 15. Distancias de enlace y ángulos de enlace finales para el CAT-FOS.

Distancias (Å)		Ángulos (deg)	
Tetraedro de fosfato			
P-O(1)	1.5264(57)(x2)	O(1)-P(1)-O(1)'	117.82(7)
-O(2)	1.5257(109)(x1)	-O(2)	115.48(10)
-O(3)	1.7615(88)(x1)	-O(3)'	101.496(7)
		O(2)-P(1)-O(3)	100.84(11)
Poliedros de coordinación sobre el Li(1)			
Li(1)-O(1)''	2.1509(118)	O(1)-Li(1)-O(1)''	100.06(100)
-O(1)	1.9271(118)	-O(2)	120.42(118)
-O(2)	1.8733(150)	-O(3)	113.39(101)
-O(3)	1.8816(158)	O(1)''-Li(1)-O(2)	104.45(125)
		-O(3)	103.82(116)
		O(2)-Li(1)-O(3)	111.95(99)
Poliedros de coordinación sobre el Li(2)			
Li(2)-O(1)	1.8601(84)(x2)	O(1)-Li(2)-O(1)'	141.14(126)
-O(2)'	2.395 (36)(x1)	-O(2)'	96.11(120)
-O(3)	2.030 (21)(x1)	-O(3)	109.41(106)
		O(2)'-Li(2)-O(3)	87.20(112)

Caracterización microestructural

Para el ajuste y deconvolución de picos de difracción, se ha utilizado el programa FITCONV. Este programa utiliza una función pseudo-Voigt $PV(2\theta)$ convolucionada con una función exponencial $A(2\theta)$ que recoge los efectos de asimetría, considerando el fondo (bkg) como una función lineal en la región 2θ seleccionada:

$$I(2\theta) = PV(2\theta) \cdot A(2\theta)$$

$$PV(2\theta) = I_p [(1-\eta)(1+x^2)^{-1} + \eta(\exp(x^2 \ln 2))]$$

$$A(2\theta) = \exp[-a(2\theta_m - 2\theta_0) \cdot \tan(2\theta_0)]$$

donde $x = (2\theta - 2\theta_0)/w$, $2\theta_0$ es la posición máxima del pico, $2w$ es la anchura del pico a media altura ($2w = \text{FWHM}$), I_p es la intensidad en el máximo del pico para k_{Cu} (Cu) ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), "a" es el

parámetro de asimetría y $(1-\eta)$ es el contenido en Gausiana; así cuando $\eta=1$, la reflexión es Lorentziana pura. El procedimiento de ajuste se lleva a cabo mediante la minimización de $1/(I(2\theta))^{\frac{1}{2}}$.

Para la determinación de las correcciones instrumentales y geométricas se utilizaron las reflexiones de un óxido de cinc obtenido por calentamiento de $ZnCO_3$ a $950^\circ C$ durante 48 horas (69). La anchura a media altura, FWHM, fue de $0.082^\circ(2\theta)$ a $30^\circ(2\theta)$ con un contenido en Gausiana $\eta=0.42$.

Con el fin de obtener los tamaños de cristalito y microtensiones de las muestras FOSCO3, CAT-FOS(β) y CAT-FOS(γ), se han empleado dos métodos diferentes: el método de Warren-Averbach (WA) (70,71) y el análisis de un pico (SP) propuesto por De Keijser et al. (72,73).

En el método de WA, se asume que la anchura debida a los efectos de tamaño no depende del orden de la reflexión, mientras que los debidos a tensiones sí. De esta forma, utilizando dos o más picos de la misma familia es posible separar las dos contribuciones, obteniendo las distribuciones de microtensiones $\langle \epsilon_L \rangle^{\frac{1}{2}}$ y la distribución de tamaños de cristalito (74). En este estudio, no es posible seleccionar dos reflexiones pertenecientes a la misma familia (hkl) y (nh, nk, nl) por lo que no es posible evaluar las microtensiones aunque si determinar los tamaños de los cristalitos con gran exactitud.

Sin embargo, mediante el análisis de un sólo pico (método SP), no hay problemas para determinar simultáneamente ambas contribuciones. El método SP atribuye la componente de Cauchy del perfil de difracción a efecto del tamaño de cristalito y, la componente Gausiana a efectos de microtensiones. En el método WA, esto corresponde a asumir una distribución constante de las microtensiones. Para un perfil de difracción Gausiano (sólo defecto debido a tensiones), se ha demostrado que $e \approx \langle \epsilon_L \rangle^2$ (75).

Estos análisis se han llevado a cabo en las reflexiones 110, 101, 011, 111, 200, 210, 020, 002, 211 y 021 para el caso del FOSCO3 y CAT-FOS(β). Para la fase CAT-FOS(γ) se han empleado las reflexiones 200, 040 y 002, únicamente con fines comparativos, obteniendo sólo los tamaños de cristalito según las direcciones h00, 0k0 y 00l, aplicando el método WA. Las Figuras 40, 41 y 42 muestran los ajustes de los perfiles de difracción de la muestra FOSCO3, CAT-FOS(β) y CAT-FOS(γ). Los niveles de acuerdo obtenidos, según la definición de Enzo y col.(76) son $R_p=3.6$ y $R_p'=3.7$ para FOSCO3, $R_p=2.3$ y $R_p'=2.6$ para CAT-FOS(β) y para CAT-FOS(γ) $R_p=3.8$ y $R_p'=4.0$.

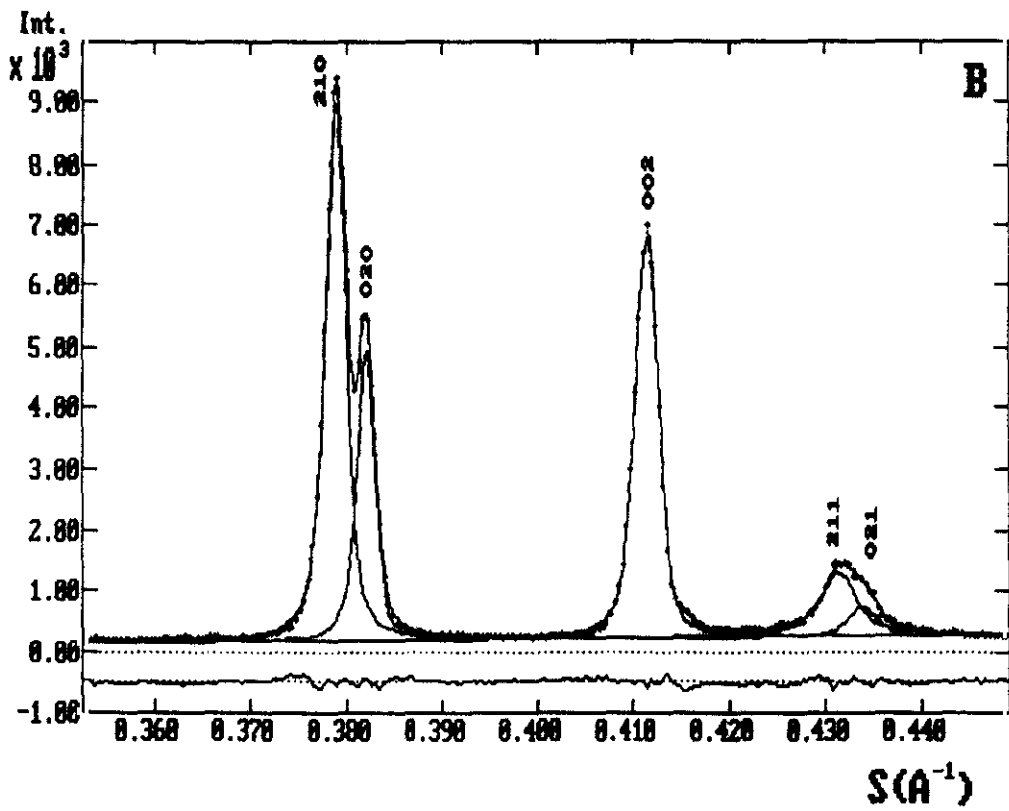
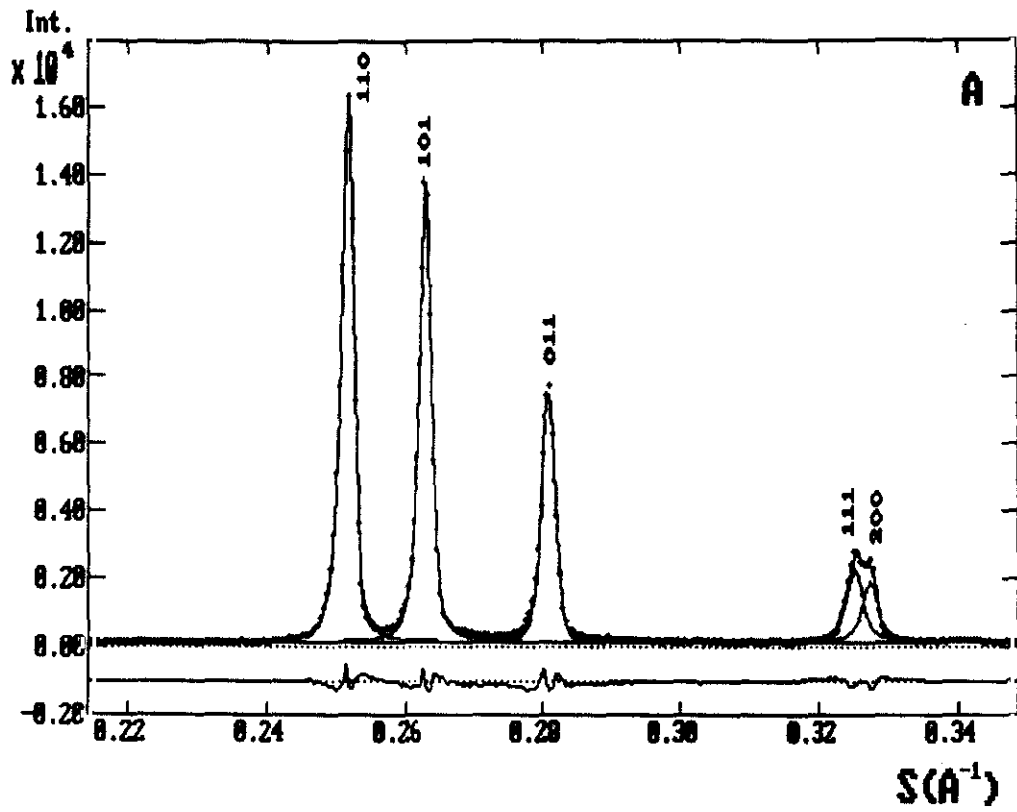


Figura 40. Ajuste y deconvolución de los perfiles de difracción de la muestra FOSCO3.

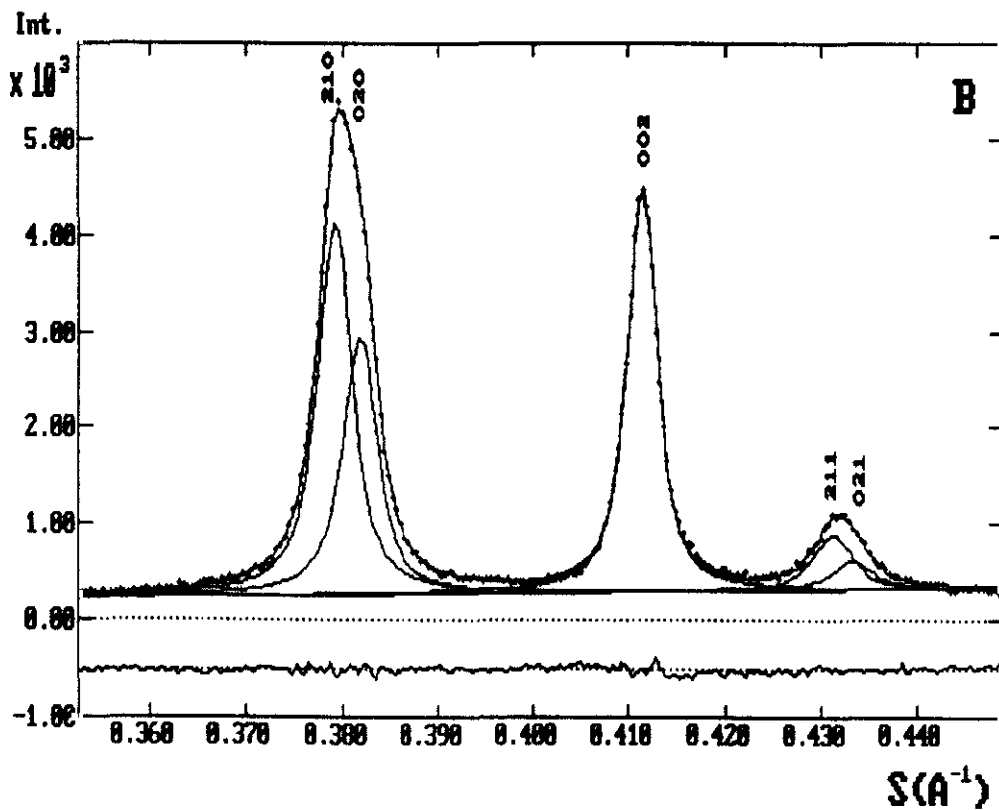
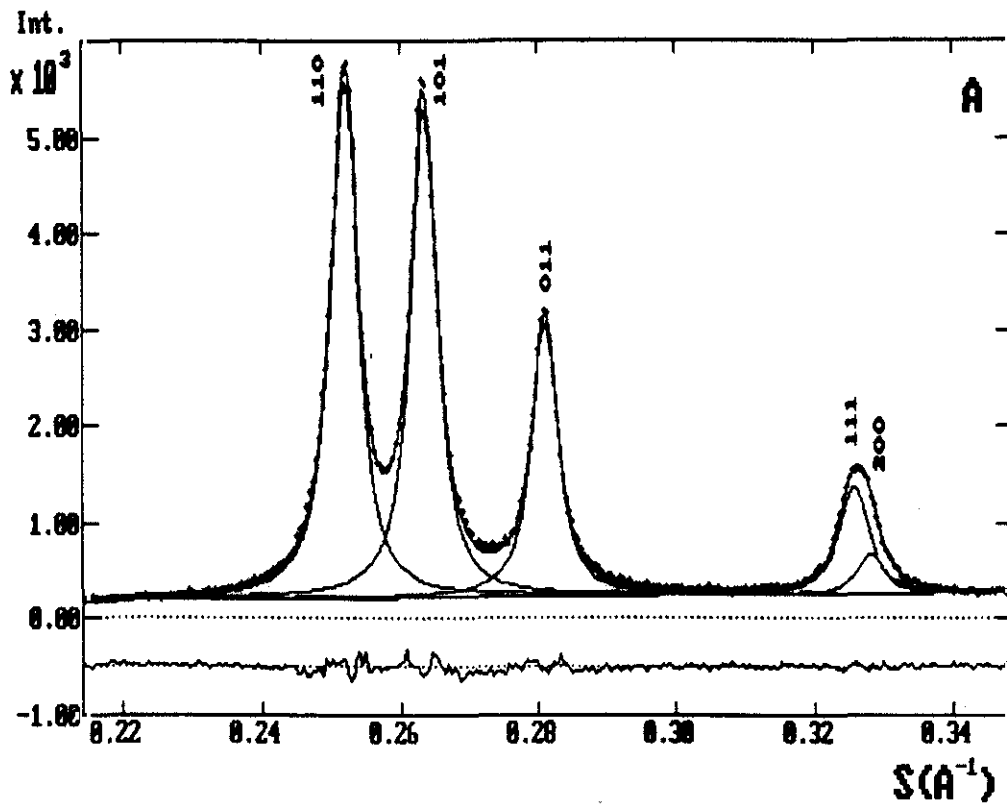


Figura 41. Ajuste y deconvolución de los perfiles de difracción de la muestra CAT-FOS(β).

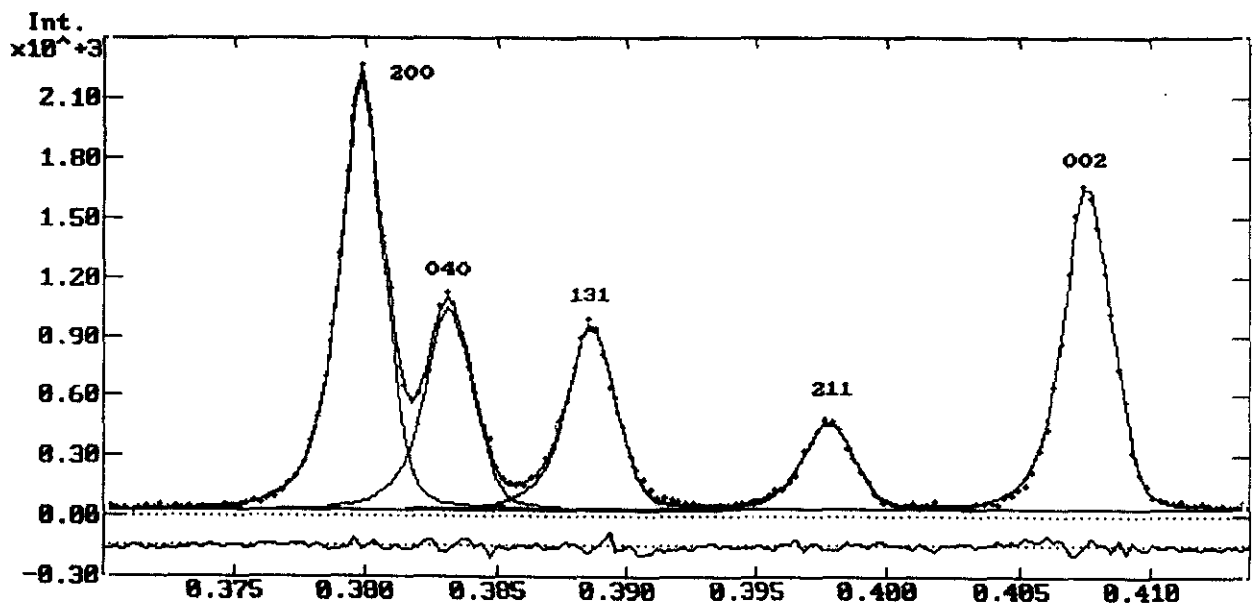
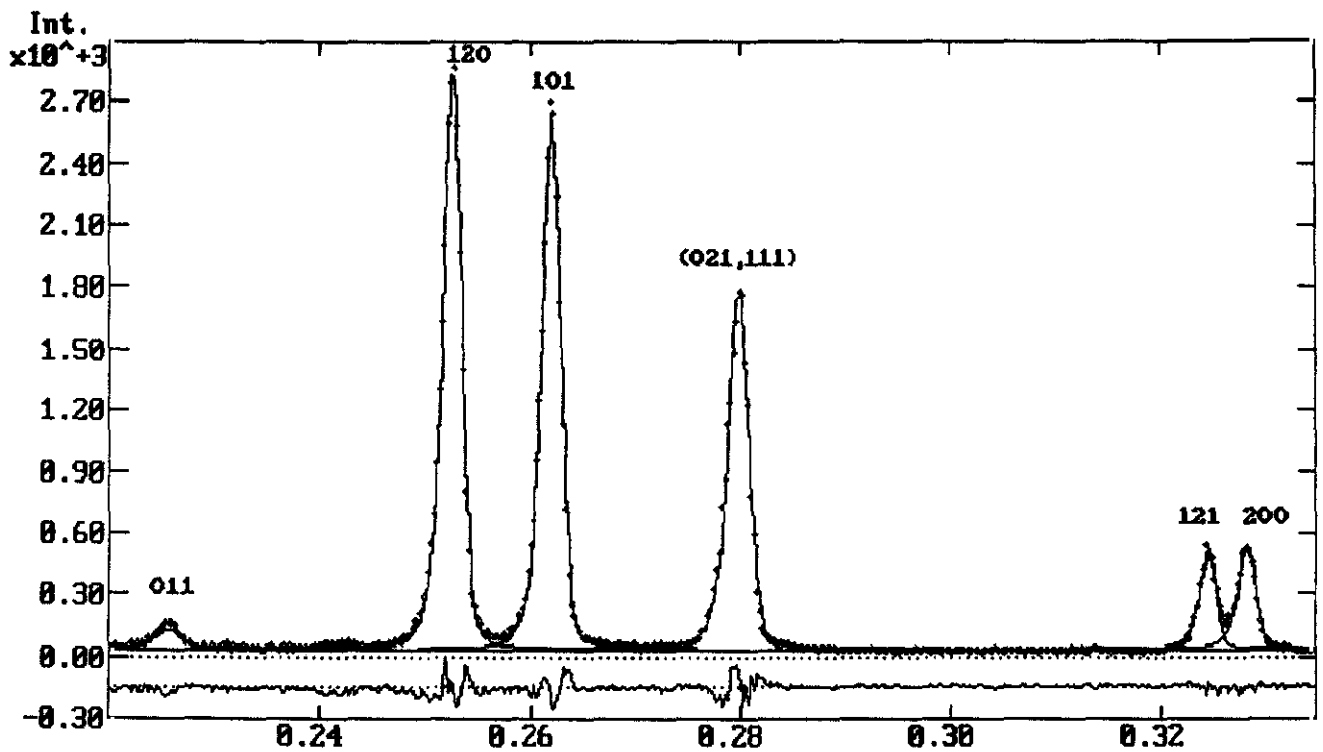


Figura 42. Ajuste y deconvolución de los perfiles de difracción de la muestra CAT-FOS(γ).

En la Tabla 16 se recogen los valores de los parámetros FWHM y contenido en Gaussiana ($1-\eta$) para las diez reflexiones seleccionadas en los perfiles de difracción de ambas muestras. La Tabla 17 recoge los tamaños de cristalito deducidos por el método WA. Las Tablas 18 y 19 muestran los parámetros utilizados para determinar los tamaños de cristalito (D) y microtensiones (ϵ) según el método SP. De estos resultados, puede observarse que el acuerdo obtenido para el tamaño medio de los cristalitos en la muestra FOSCO3 no es del todo satisfactorio, mientras que para la muestra CAT-FOS son muy similares. Este desacuerdo para la muestra más anisotrópica (FOSCO3) es debido principalmente a la hipótesis adoptada en cada uno de los métodos, que da lugar a una mala repartición de la anchura de pico entre tamaño y tensión como muestran, por ejemplo, las reflexiones 011 ($\eta=0.04$) y 211 ($\eta=0.99$) donde los perfiles son prácticamente Gaussianos y Cauchy respectivamente. Así estos dos picos no deben de tenerse en cuenta en el análisis SP.

Tabla 16. Parámetros obtenidos por el procedimiento de ajuste óptimo para el FOSCO3, CAT-FOS(β) y CAT-FOS(γ).

Perfiles de pseudo-Voigt 'pura'				
h k l	FOSCO3		CAT-FOS(β)	
	FWHM (°)	Contenido de Gaussiana ($1-\eta$)	FWHM (°)	Contenido de Gaussiana ($1-\eta$)
1 1 0	0.086	0.440	0.358	0.099
1 0 1	0.111	0.588	0.348	0.099
0 1 1	0.146	0.959	0.344	0.098
1 1 1	0.140	0.185	0.393	0.101
2 0 0	0.118	0.306	0.328	0.099
2 0 1	0.090	0.152	0.298	0.113
0 2 0	0.055	0.118	0.296	0.117
0 0 2	0.178	0.690	0.241	0.109
2 1 1	0.299	< 0.001	0.378	0.292
0 2 1	0.251	0.791	0.383	0.117
CAT-FOS(γ)				
2 0 0	0.054	0.857		
0 4 0	0.083	0.834		
0 0 2	0.064	0.662		

Todos los resultados obtenidos a partir de la deconvolución de los picos reseñados anteriormente, ponen claramente de manifiesto la importante influencia del procedimiento desarrollado en la síntesis sobre la actividad catalítica del Li_3PO_4 . La actividad catalítica se encuentra, por tanto

Íntimamente relacionada son los caracteres microestructurales que presenta la muestra CAT-FOS.

El catalizador CAT-FOS, obtenido a partir de H_3PO_4 y $LiOH \cdot H_2O$ en un medio altamente alcalino ($pH=11.6$), presenta una distribución de tamaños de cristalito muy homogénea (Tamaño medio $\approx 225 \text{ \AA}$) y una distribución de microtensiones entre $1.04 \cdot 10^{-3}$ y $2.54 \cdot 10^{-3}$, prácticamente despreciables para este tamaño de cristalito. Por otra parte, la fase no activa FOSCO3, obtenida a partir de H_3PO_4 y Li_2CO_3 ($pH=7.2$) presenta una elevada anisotropía dados los tamaños medios de cristalito de 690, 1200 y 980 \AA según las direcciones a, b y c respectivamente; se observan además, importantes microtensiones según las direcciones a y c comparadas con la dirección b (ver Tablas 18 y 19). Finalmente la fase CAT-FOS(γ), presenta los mayores tamaños de cristalito (Tabla 17) debido a su mayor cristalinidad, lo cual nos explica su mínima superficie específica y su nula actividad catalítica.

Tabla 17. Tamaños de cristalito deducidos por el método de Warren-Averbach, a partir de una deconvolución con una función Pseudo-Voigt.

h k l	FOSCO3		CAT-FOS(β)	
	Deff (\AA)	$\langle D \rangle_v$ (\AA)	Deff (\AA)	$\langle D \rangle_v$ (\AA)
1 1 0	596	782	112	166
1 0 1	536	639	110	166
0 1 1	*	*	117	174
1 1 1	304	442	103	154
2 0 0	393	549	126	187
2 1 0	469	689	139	206
0 2 0	751	1113	140	208
0 0 2	394*	421*	173	257
2 1 1	132	200	125	175
0 2 1	*	*	110	163
CAT-FOS(γ)				
2 0 0	1715*	1348		
0 4 0	1070	885		
0 0 2	1025	1137		

* Casos no tratados debido al alto contenido de gaussiana (Ver Tabla 8). Esos tamaños no pueden ser resueltos por la ausencia de dos o más picos de la misma familia, no siendo posible separar las dos contribuciones, efectos de tamaño y tensiones.

Tabla 18. Parámetros utilizados para determinar los tamaños de cristalito (D) y microtensiones (e) a partir del método del Single Peak. β es la anchura integrada. Los subíndices 'c' y 'g' representan las componentes de Cauchy y Gaussiana, respectivamente. La relación $\varnothing=2w/\beta$, cuando es 0.63662 el ajuste es completamente tipo Cauchy y cuando $\varnothing=0.93949$, es completamente tipo Gaussiano. Muestra FOSCO3.

	h	k	l	2w	η	β	$\varnothing=2w/\beta$	β_c	β_g	D(Å) ex10 ⁻³	
1	1	0		0.086	0.56	0.1155	0.7418	0.0794	0.0573	1134	1.26
1	0	1		0.111	0.41	0.1414	0.7855	0.0775	0.0865	1043	1.83
*0	1	1		0.146	0.04	0.1584	0.9215	0.0111	0.1515	8150	2.99
1	1	1		0.141	0.82	0.2075	0.6770	0.1830	0.0606	499	1.02
2	0	0		0.118	0.69	0.1669	0.7063	0.1328	0.0656	687	1.10
2	1	0		0.090	0.85	0.1344	0.6694	0.1214	0.0352	761	0.50
0	2	0		0.055	0.88	0.0831	0.6618	0.0769	0.0189	1202	0.27
0	0	2		0.178	0.31	0.2174	0.8187	0.0951	0.1515	980	1.98
*2	1	1		0.299	0.99	0.4695	0.6368	0.4670	0.0079	200	<0.01
0	2	1		0.251	0.21	0.2937	0.8545	0.0922	0.2310	1017	2.84

* Repartición errónea del ensanchamiento de pico entre tamaño y tensión debido a los perfiles de pico totalmente Gaussiano (011) y Cauchy (211) (Ver test).

Tabla 19. Parámetros utilizados para determinar los tamaños de cristalito (D) y microtensiones (e) a partir del método del Single Peak. β es la anchura integrada. Los subíndices 'c' y 'g' representan las componentes de Cauchy y Gaussiana, respectivamente. La relación $\varnothing=2w/\beta$, cuando es 0.63662 el ajuste es completamente tipo Cauchy y cuando $\varnothing=0.93949$, es completamente de tipo Gaussiano (14). Muestra CAT-FOS.

	h	k	l	2w	η	β	$\varnothing=2w/\beta$	β_c	β_g	D(Å) ex10 ⁻³	
1	1	0		0.358	0.90	0.5444	0.6576	0.5101	0.1126	176	2.48
1	0	1		0.348	0.90	0.5292	0.6576	0.4958	0.1095	182	2.30
0	1	1		0.344	0.90	0.5233	0.6574	0.4906	0.1077	184	2.12
1	1	1		0.393	0.90	0.5972	0.6580	0.5589	0.1247	186	2.10
2	0	0		0.328	0.90	0.4988	0.6576	0.4675	0.1120	195	1.87
2	1	0		0.298	0.89	0.4510	0.6607	0.4190	0.1002	220	1.43
0	2	0		0.296	0.88	0.4474	0.6616	0.4142	0.1014	220	1.44
0	0	2		0.241	0.89	0.3652	0.6598	0.3400	0.0796	273	1.04
2	1	1		0.378	0.71	0.5379	0.7027	0.4338	0.2051	215	2.54
0	2	1		0.383	0.88	0.5789	0.2216	0.5359	0.1312	175	1.61

V.3. ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DEL SOLIDO

V.3.1. PROPIEDADES TEXTURALES

V.3.1.1. INTRODUCCION TEORICA

La adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido es la metodología tradicional para la determinación de las propiedades texturales de los sólidos micro y mesoporosos. El proceso implica la adsorción física de las moléculas de gas sobre la superficie del sólido.

Los fundamentos teóricos fueron desarrollados por Langmuir en 1918 (78) y posteriormente ampliados por Brunnauer, Emmett y Teller en su conocida teoría BET (79). Estos autores establecen que, en el equilibrio, la velocidad de condensación de un vapor (adsorción) sobre la superficie es igual a la velocidad de evaporación (desorción), si se trabaja a la temperatura de condensación del vapor, como es el caso de realizar la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido. Este equilibrio es extendido por estos autores a la formación de las sucesivas capas, suponiendo que no se empieza a formar la siguiente capa hasta que no se ha completado la anterior. Esta suposición es fundamental en el desarrollo de la teoría BET.

Una segunda suposición es que a partir de la segunda capa los calores de adsorción (condensación) y desorción (evaporación) son iguales, comportándose el sistema a partir de entonces,

como si se tratara de un equilibrio líquido-vapor. Solamente en la formación de la primera capa, el calor de adsorción se considera diferente del calor de desorción.

Sobre estas bases, los autores desarrollan su teoría, ampliamente descrita en monografías (80,81), la cual ha sido refinada por otros autores como Carman (82) y Barrett, Joyner y Halenda (83).

La ecuación [1] define la relación existente entre el volumen de gas adsorbido V , a una presión P , según la teoría BET:

$$\frac{P}{V_o(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

donde: $P_o =$ Presión externa (atm).
 $V_m =$ Volumen adsorbido en monocapa (ml).
 $C =$ Constante adimensional que relaciona la entalpía de adsorción H_A con la de licuefacción H_L [Ecuación 2].

$$C = e^{(H_A - H_L/RT)} \quad [2]$$

La ecuación [1] se transforma en la ecuación de Langmuir [3] (convenientemente utilizada para definir la adsorción química en monocapa) si $P/P_o \rightarrow 0$ y C es grande,

$$P/V = 1/V_m \cdot b + P/V_m \quad [3]$$

Utilizando la ecuación [1] y para rangos de $P/P_o < 0.35$, se puede determinar la superficie del sólido, ya que V_m se puede relacionar con esta magnitud a través del tamaño de la molécula de adsorbato, considerada esférica de diámetro "d". Según este modelo la superficie específica viene definida por la teoría BET como [4]:

$$S_{BET} = V_m \cdot a_m \cdot N_L \cdot 10^{-20} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} \quad [4]$$

donde: $V_m =$ Volumen adsorbido en monocapa (mol/g)
 $a_m =$ Superficie de la molécula ($\text{Å}^2/\text{molec}$). En este caso del nitrógeno el valor es 16.27.
 $N_L =$ Número de Avogadro. $6.0225 \cdot 10^{23} \text{ molec} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En la bibliografía hay descritos otros modelos para la determinación de la superficie específica

tales como el de Harkins y Jura (84), Kiselev (85), Kaganer (86) y Lippens y de Boer o método t (87). En este trabajo solo se ha utilizado método BET y el de Langmuir por lo cual no los vamos a comentar.

De la forma de la isoterma de adsorción, en la zona $0.05 < P/P_0 < 0.35$ se puede deducir la naturaleza de la unión del adsorbato al adsorbente. En la Figura 43 aparecen las formas teóricas de los cinco tipos de isothermas según Brunauer.

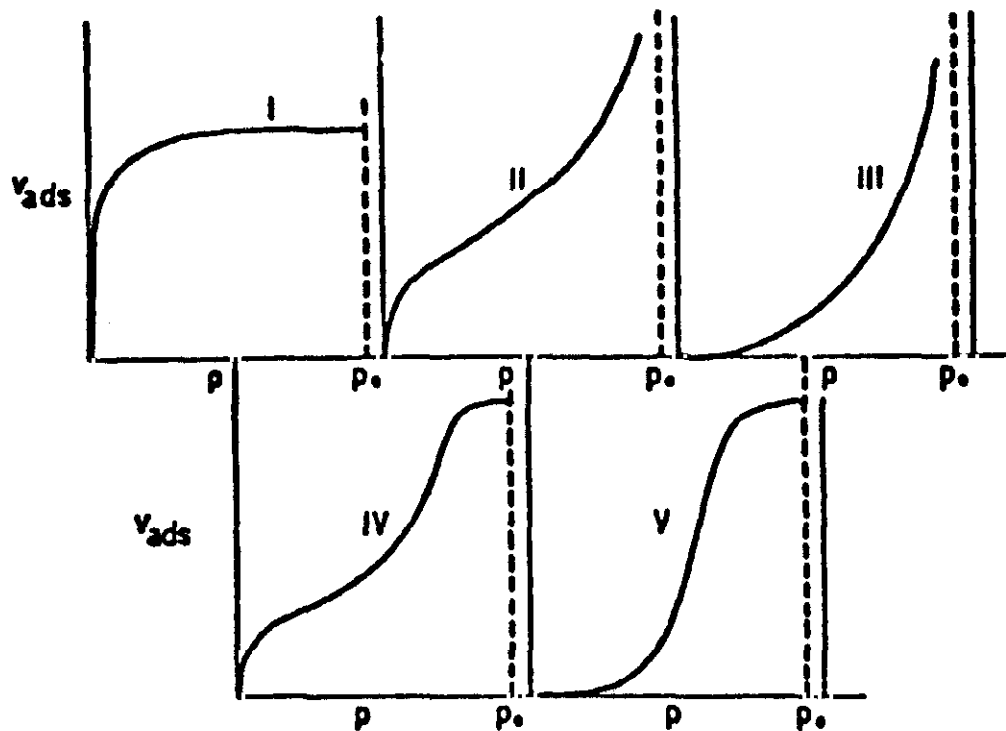


Figura 43. Tipos de isothermas de adsorción (según Brunauer, 79).

La isoterma tipo I, también llamada tipo Langmuir, se obtiene cuando C es grande, lo que implica que ΔH_A es grande. Esto ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es fuerte y los poros pequeños. Las isothermas II y IV se presentan cuando $C > 2$, lo que implica un punto de inflexión a $P/P_0 > 0$. Este tipo de isoterma implica la presencia de macroporos en la estructura porosa. Cuando $C < 0$, el valor del punto de inflexión ocurre a $P/P_0 < 0$, originando las isothermas III y V. Estas isothermas se observan en sólidos que presentan texturas meso y microporosas.

Por último, la naturaleza del ciclo de histéresis determina también el tipo de poro del adsorbente. En la Figura 44 se muestran los cinco tipos de isothermas según De Boer.

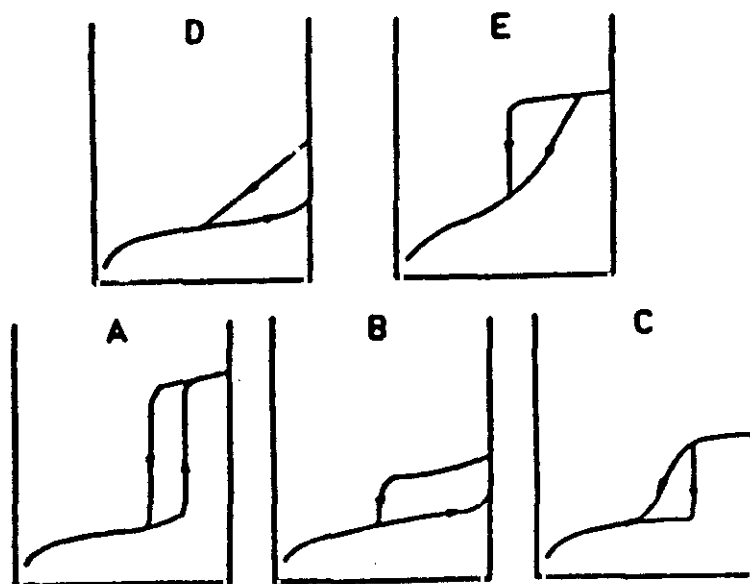


Figura 44. Ciclos de histéresis básicos (Según De Boer, 87).

V.3.1.2. SUPERFICIE ESPECIFICA

En las Figuras 45, 46 y 47 se muestran a modo de ejemplo, las representaciones de Langmuir y BET para los catalizadores CAT-FOS(β), ACT-5.69 y SII/2-SACT. Los valores de superficie específica obtenidos para los catalizadores más interesantes se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Superficie específica

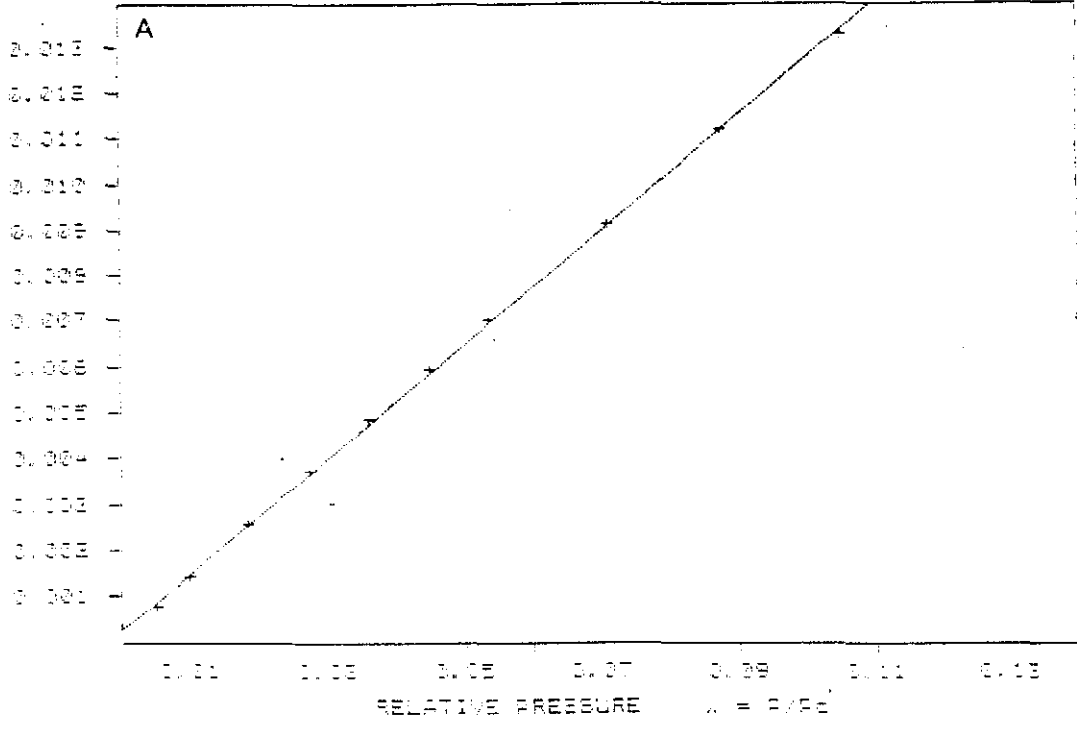
Catalizador	$S_{\text{LANG.}}(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{punto B}}(\text{m}^2/\text{g})$
CAT-FOS(β) ^a	39.1	34.8	34.4
CAT-FOS(γ)	1.97	1.60	1.31
FOSCO3	2.48	2.19	2.01
FOS-48h	27.0	23.0	21.8
SACT-5.69	36.0	30.9	30.0
ACT-5.69	36.8	32.7	32.2
CAT-NA	79.5	68.2	66.3
CAT-A	63.8	54.7	53.4
CAT-NAM.act	39.0	33.4	32.3

Error aproximado 4%.

- (a) CAT-FOS(β). Catalizador CAT-FOS con estructura β - Li_3PO_4 .
 CAT-FOS(γ). Catalizador CAT-FOS calcinado a 700°C con estructura γ - Li_3PO_4 .

BET TRANSFORMATION, (Y = 1/(VR*Po/P))

BET PLOT



LANGMUIR TRANSFORMATION, (Y = 1/(VR*Po/P))

LANGMUIR PLOT

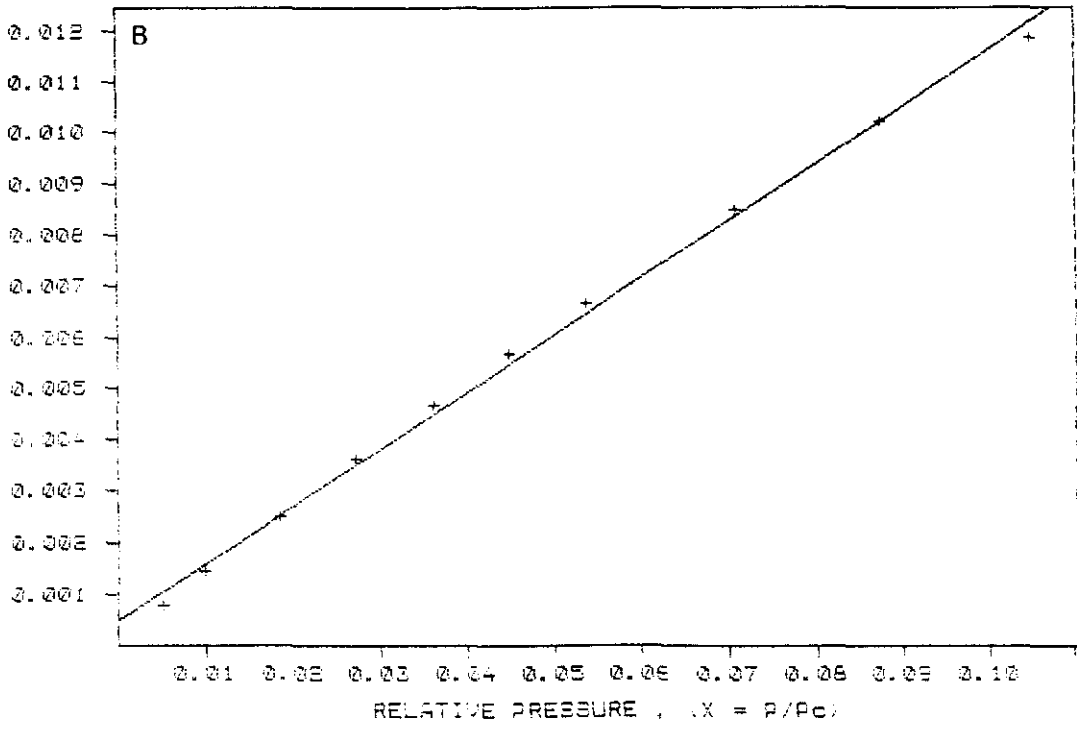
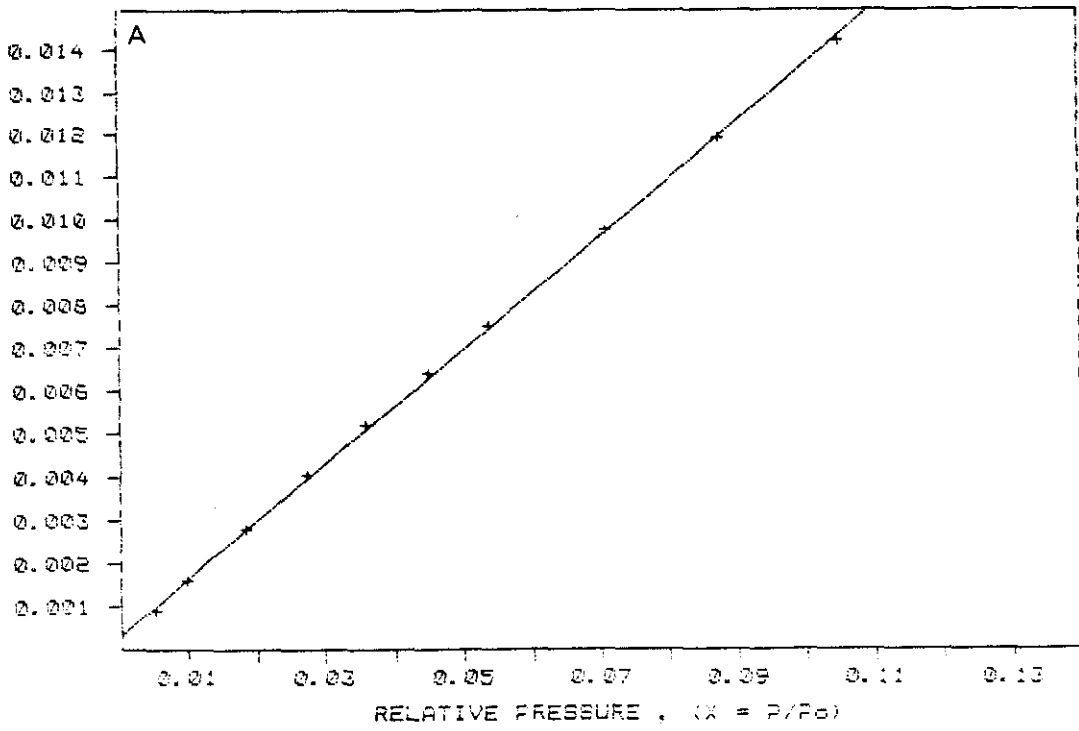


Figura 45. Representación de BET (a) y de Langmuir (b) para CAT-FOS(β).

BET PLOT

BET TRANSFORMATION, (Y = 1/[V(P₀/P - 1)])



LANGMUIR PLOT

LANGMUIR TRANSFORMATION, (Y = 1/[V(P₀+P/P)])

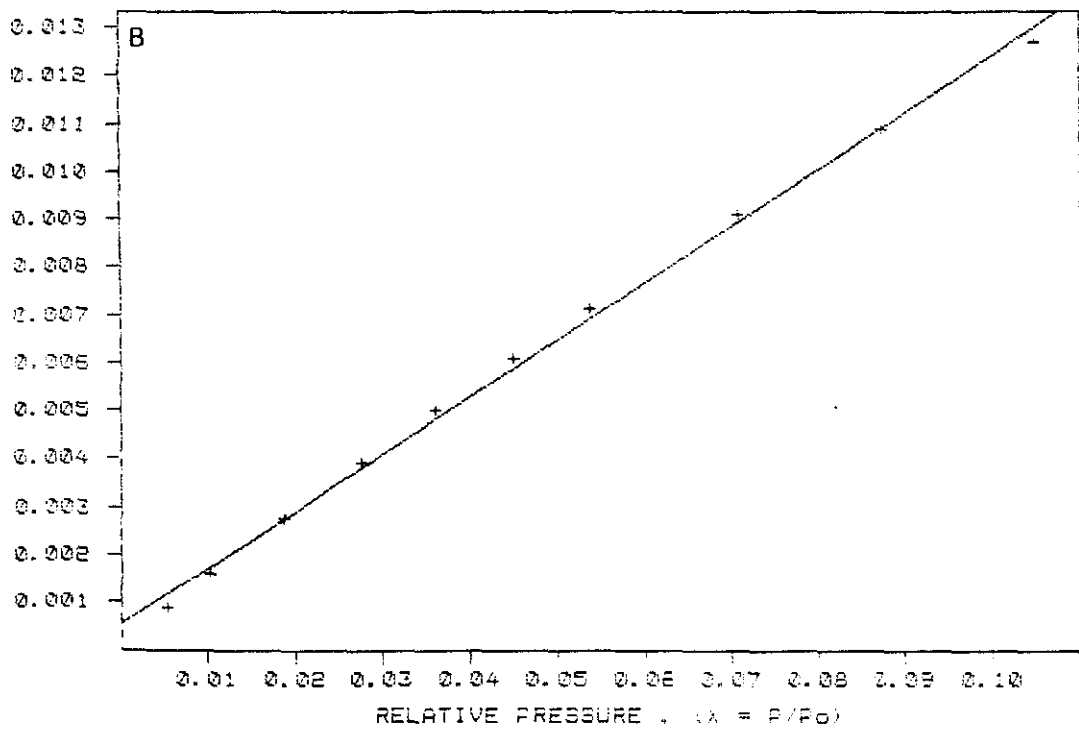
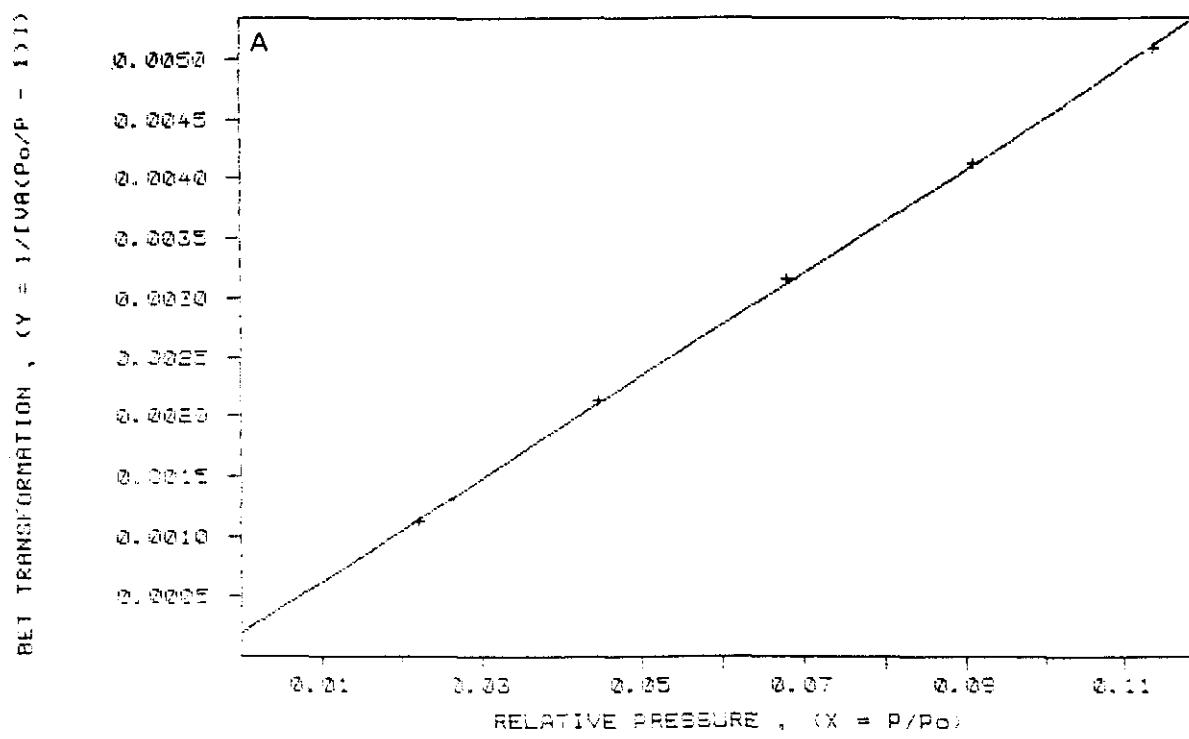


Figura 46. Representación de BET (a) y de Langmuir (b) para ACT-5.69.

BET PLOT



LANGMUIR PLOT

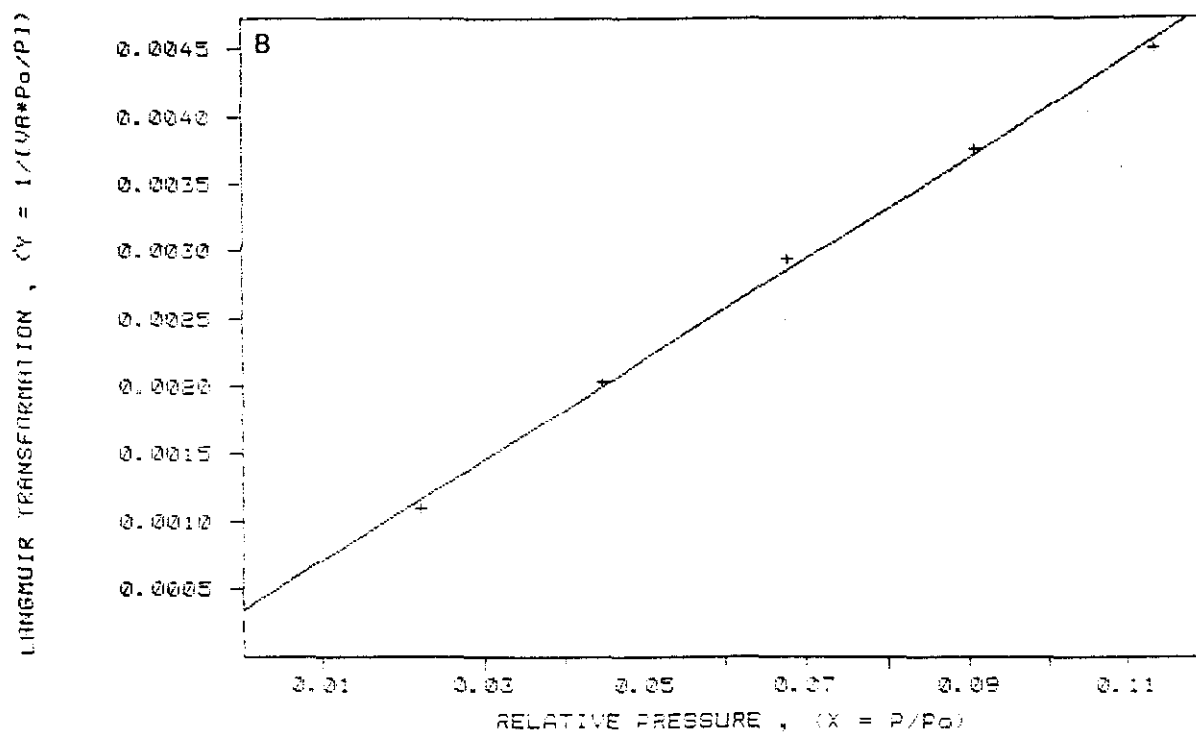


Figura 47. Representación de BET (a) y de Langmuir (b) para SII/2-SACT.

En general se puede observar que $S_{\text{punto B}} < S_{\text{BET}} < S_{\text{LANG}}$ (Tabla 20) y que la $S_{\text{des}} > S_{\text{BET}}$ para los catalizadores más significativos (Tabla 21). Esto lleva a proponer una estructura porosa tipo poro cilíndrico o cuello de botella, con el cuello muy ancho. Por otro lado, la baja área debida al microporo, 10 % máximo, indica una estructura meso y macroporosa del catalizador, lo cual concuerda con los bajos valores de superficie obtenidos (Tabla 20).

Tabla 21. Comparación de los distintos valores de área superficial (m^2/g) de los catalizadores CAT-FOS(β), ACT-5.69 y el sólido FOSCO3.

	CAT-FOS(β)	ACT-5.69	FOSCO3
S_{BET}	34.8	32.7	2.19
S_{LANG}	39.1	36.8	2.48
$S_{\text{punto B}}$	34.4	32.2	2.01
S_{ads} (2.0 y 3000 Å)	41.1	39.0	4.05
S_{des} (2.0 y 3000 Å)	58.0	49.7	4.84
Area microporosa	3.66	2.13	-1.95

Si se comparan los valores obtenidos para CAT-FOS(β) y FOSCO3 se puede observar que el catalizador CAT-FOS(β) tiene mayor superficie específica que el FOSCO3, la cual debe relacionarse con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, donde se comprueba un mayor grado de cristalinidad en el sólido FOSCO3 (sección V.2.6.). Estos resultados pueden justificarse a partir de las condiciones de gelificación de ambos sólidos. Mientras el FOSCO3 se obtiene a un pH prácticamente neutro, que ha favorecido una mejor cristalización y baja superficie específica. El CAT-FOS(β) se obtiene a pH muy elevado lo que ha implicado una cristalización más imperfecta y por ello una mayor superficie específica.

Este hecho también se confirma con los valores de la constante C [2] (Tabla 22). Puede observarse que $C_{\text{CAT-FOS}(\beta)} > C_{\text{FOSCO3}}$, de lo cual se deduce que $\Delta H_A > \Delta H_L$ en el caso del CAT-FOS(β), o lo que es lo mismo, la diferencia entre la entalpía de adsorción (ΔH_A) y la de licuefacción (ΔH_L) de N_2 es mayor en el CAT-FOS(β) que en el FOSCO3. Esto confirma la presencia de una superficie más rica en cargas y defectos en el CAT-FOS(β) que la que posee el FOSCO3. Esta disminución de la superficie específica con el pH del medio en que se obtiene el sólido se encuentra descrito por Courdier y col (52), que obtiene $19 \text{ m}^2/\text{g}$ para el sólido preparado en medio ligeramente ácido ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{LiOH} = 1/2.72$) y $33 \text{ m}^2/\text{g}$ en el obtenido en un medio fuertemente básico ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{LiOH} = 1/4$). Por último indicar que el valor de superficie específica obtenido en el caso del

CAT-FOS(β) está dentro del orden descrito en la bibliografía para estos catalizadores que oscila entre 30 y 50 m²/g (11,21,52).

Tabla 22. Valores de C y V_m según el método BET de los catalizadores más significativos.

Catalizador	C	V _m (cc/g)
CAT-FOS(β)	368	8.50
CAT-FOS(γ)	35.5	0.36
FOSCO3	85.4	0.51
FOS-48h	134	5.28
SACT-5.69	260	7.12
ACT-5.69	321	7.83
CAT-NA	245	15.7
CAT-A	278	12.6
CAT-NAM.act	215	7.62

La calcinación del CAT-FOS(β) hasta transformarlo en forma γ , origina un aumento de cristalinidad observada por difracción de rayos-X (sección V.2.6.), disminuyendo la superficie específica (Tabla 20 y 21) y el valor de C y V_m como cabe esperar de un sólido con una superficie más uniforme, lo que implica que $\Delta H_A \approx \Delta H_L$.

El tratamiento con solución de LiOH·H₂O del CAT-FOS(β) conduce a sólido FOS-48h. Puede observarse que este tratamiento produce una disminución de la superficie específica (Tabla 20), así como de C (Tabla 22). Como se recoge en los diagramas de difracción de rayos-X, en los espectros IR y en los análisis TG-TD y XPS (Apartado V.2.), este tratamiento ocasiona la deposición o formación de Li₂CO₃ sobre la superficie. La disminución del valor de V_m comparado con el del CAT-FOS, indica la disminución de las irregularidades superficiales, mientras que la disminución del valor de C indica una neutralización de la superficie. Esto llevó a la conclusión que por realizarse el proceso en contacto con la atmósfera, ha sido el CO₂ de carácter ácido, el que ha neutralizado la superficie negativa del sólido, formándose después un recubrimiento de Li₂CO₃, cuyo menor carácter iónico provoca una disminución en $\Delta H_A - \Delta H_L$ y por ello en el valor de C.

La metodología seguida en la obtención del catalizador de ortofosfato de litio no estequiométrico, a partir de Na₃PO₄ y LiOH·H₂O, en vez de por reacción directa H₃PO₄ y LiOH·H₂O, no afecta al valor de la superficie específica, catalizadores SACT-5.69 y CAT-FOS (Tabla 20).

Ambas especies se obtuvieron con condiciones de pH final similar, por lo que tienen el mismo comportamiento en ATG-ATD y la misma estructura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, por lo que no es de extrañar que posean un valor semejante de superficie específica, de área microporosa y de volumen adsorbido en monocapa (Tablas 20, 21, 22). No obstante puede apreciarse en la Tabla 22 que el valor de $C_{\text{SACT-5.69}} \approx 260$ mientras que el valor de $C_{\text{CAT-FOS}} \approx 368$. Esto indica una superficie menos cargada en el caso del catalizador SACT-5.69.

La activación del catalizador SACT-5.69 con solución de H_3PO_4 no altera de manera significativa las propiedades texturales, afectando solamente al valor de C (Tabla 22). Puesto que este proceso lleva consigo, por un lado la disminución del contenido de Na(I) y por otro, la solubilización de Li_2CO_3 (Sección V.2.), se puede deducir de este aumento de C, que estas especies neutralizan en parte y homogenizaban la superficie del sólido. Así pues el proceso de activación del sólido con H_3PO_4 diluido aumenta el carácter heterogéneo de la superficie y esto lo vuelve más activo (Sección V.5).

La preparación del catalizador siguiendo la metodología de Scholte conduce a un sólido de mayor superficie específica, como indica este autor (11), respecto al obtenido según la metodología Hardy (6). Así pues, la diferente forma de obtención afecta a la superficie específica (Tabla 20) y al V_m , pero no así a C (Tabla 22). Esto debe llevar a pensar que ambos catalizadores tienen una heterogeneidad semejante, la cual se acentúa con el tratamiento con el tratamiento con H_3PO_4 diluido, ya que $C_A > C_{NA}$, y esto se traduce en una mayor actividad del CAT-A respecto al CAT-NA.

Por último el bajo valor de C obtenido para el CAT-NAM.act, que es muy activo en la isomerización, no invalida el razonamiento anterior, ya que en este caso al tratarse de un sólido mezcla de Li_3PO_4 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, debe presentar unos valores de ΔH_A y $-\Delta H_L$ diferentes y de explicación más compleja que en el caso de una única especie, Li_3PO_4 .

Superficie específica de los catalizadores soportados

En las Tablas 23 a 26 se indican las propiedades texturales principales de los catalizadores soportados, preparados en esta Memoria.

Los resultados obtenidos son los que cabía esperar por el hecho de soportar un sólido de baja superficie específica ($\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 30-50 m^2/g) sobre un soporte. Si la superficie de este es grande (Catalizadores con SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Tablas 23 y 25), la superficie específica disminuye y si la superficie del soporte es pequeña (Catalizadores con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 , Tablas 24 y 26), ésta aumenta. Es por ello por lo que no se comentará más sobre este punto.

Tabla 23. Propiedades texturales de los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃.

Catalizadores	S _{BET} (m ₂ /g)	ΣV _m (cc/g)	d _p (Å)
GA1/10-SACT	145	0.17	46
GA1/10-ACT	150	0.17	45
GA1/2-SACT	105	0.50	187
GA1/2-ACT	111	0.54	197
γ-Al ₂ O ₃	163	0.23	56

Tabla 24. Propiedades texturales de los catalizadores soportados sobre α-Al₂O₃.

Catalizadores	S _{BET} (m ₂ /g)	ΣV _m (cc/g)	d _p (Å)
AA1/10-SACT	8.1	0.22	1086
AA1/10-ACT	6.3	0.32	2028
AA1/2-SACT	15.2	0.61	1609
AA1/2-ACT	13.9	0.59	1698
AA1/1-SACT	14.6	0.14	384
AA1/1-ACT	13.9	0.11	316
AA1/0.5-SACT	19.7	0.16	325
AA1/0.5-ACT	15.9	0.12	302
α-Al ₂ O ₃	< 1	0.35	---

Tabla 25. Propiedades texturales de los catalizadores soportados sobre SiO₂.

Catalizadores	S _{BET} (m ₂ /g)	ΣV _m (cc/g)	d _p (Å)
SI1/2-SACT	106	0.33	125
SI1/2-ACT	104	0.37	143
SiO ₂ (60G)	239	0.57	95

Tabla 26. Propiedades texturales del catalizador soportado sobre TiO₂.

Catalizadores	S _{BET} (m ² /g)	ΣV _m (cc/g)	d _p (Å)
TII/2-SACT	19.7	0.51	1038
TiO ₂ (anatasa)	11.4	0.44	25 μm

V.3.1.3. SISTEMA POROSO

En las Figuras 48, 49 y 50 se muestran, respectivamente las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores CAT-FOS, ACT-5.69 y del sólido FOSCO3.

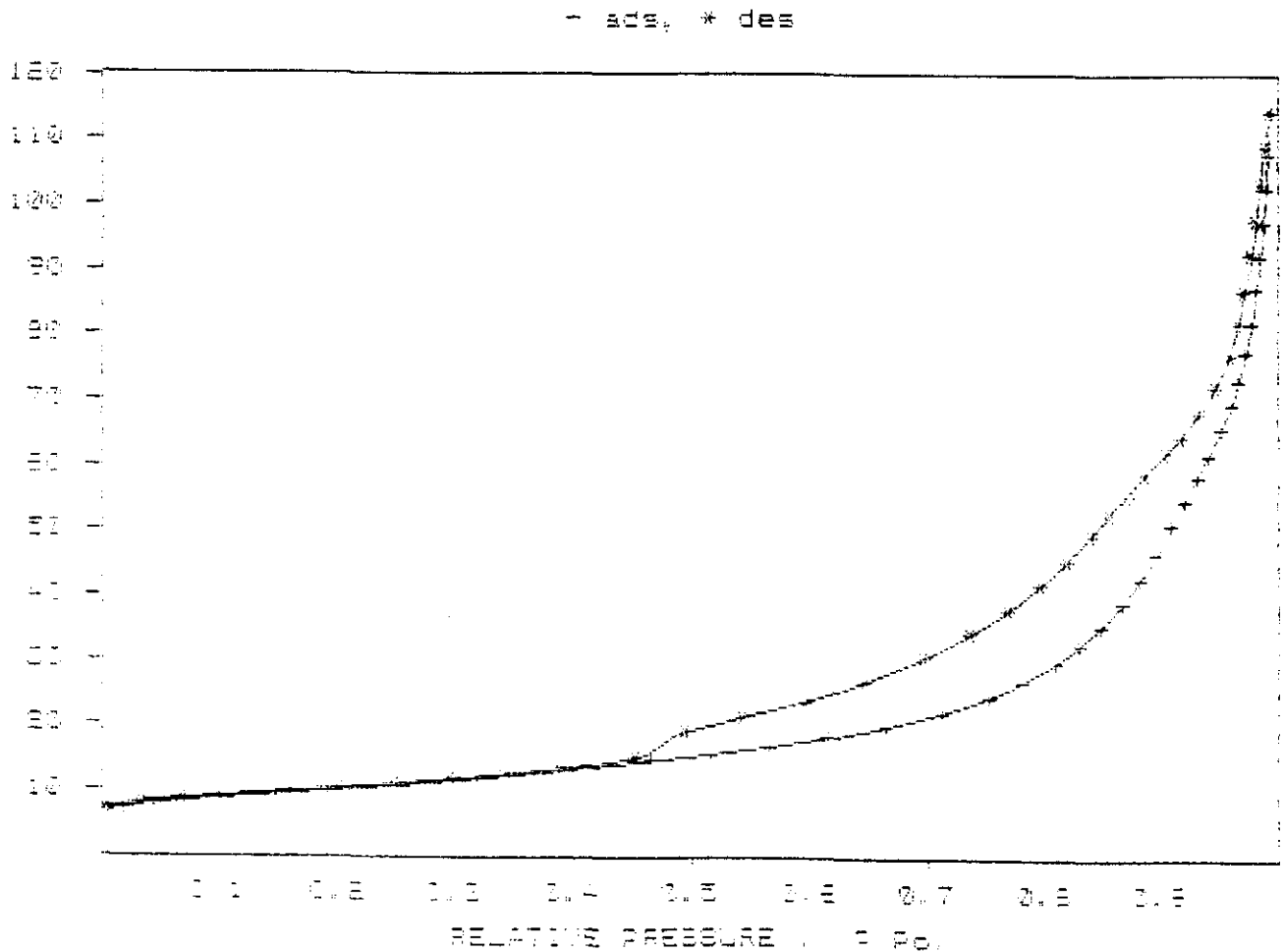


Figura 48. Isotherma de adsorción-desorción del CAT-FOS.

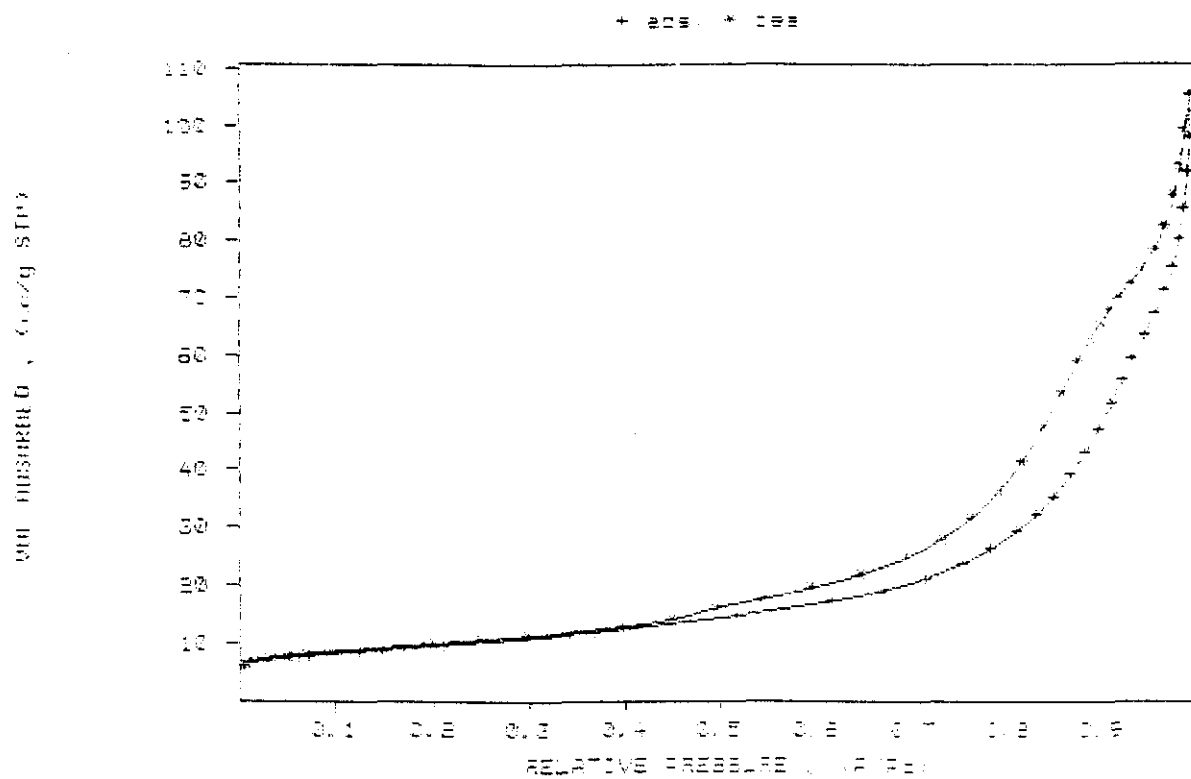


Figura 49. Isotherma de adsorción-desorción del ACT-5.69.

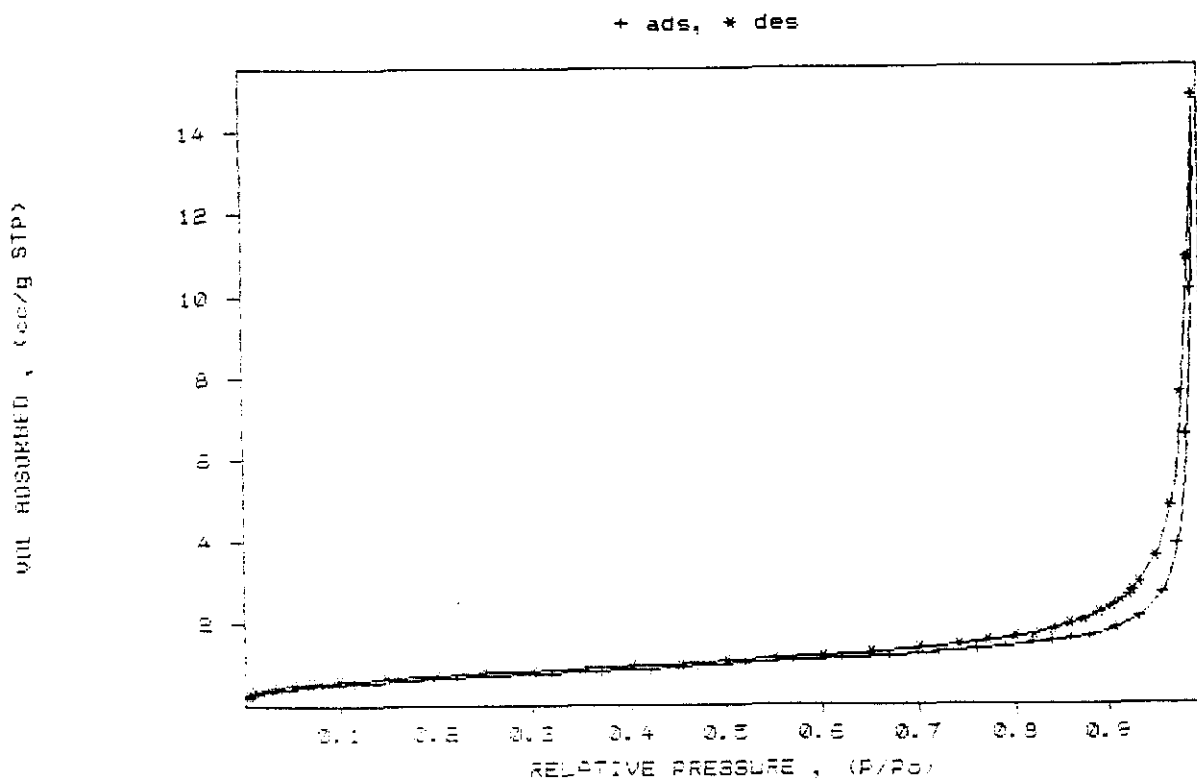


Figura 50. Isotherma de adsorción-desorción del FOSCO3.

Puede apreciarse que los dos catalizadores CAT-FOS y ACT-5.69 presentan unas isotermas muy parecidas, correspondientes a un caso intermedio de los tipos A y B de De Boer (87). Mientras el sólido FOSCO3 presenta una isoterma tipo D prácticamente sin ciclo de histéresis. Ello indica la presencia de poros cuello de botella, de cuello ancho en los dos primeros catalizadores, mientras que el caso del FOSCO3, se encuentran macroporos muy abiertos, debidos, prácticamente al contacto entre microcristales.

Si comparamos las curvas de tamaño y distribución de poros del catalizador CAT-FOS y ACT-5.69 (Figuras 51 y 52) se puede observar, que ambas presentan estructura mesoporosa, si bien el segundo presenta un tamaño de poro ligeramente menor. Estos grandes valores de d_p , llevan a concluir que no debe haber problemas de difusión intraparticular del óxido de propileno hacia los centros del catalizador.

No obstante si comparamos las mismas curvas obtenidas a partir de la isoterma de desorción CAT-FOS y ACT-5.69 (Figuras 53 y 54) podemos apreciar que mientras el primero posee dos tipos de poros, de abundancia semejante, unos sobre 1000 Å (intersticial) y otros sobre 100 Å (mesoporosos) (Figura 53) el catalizador obtenido según la patente de Hardy (6) es prácticamente homogéneo con un pico a ≈ 100 Å. Estas diferencias de tamaño no se traducen en una variación apreciable del volumen acumulado de poro (ΣV_p); 0.14 cc/g CAT-FOS(β) y 0.132 cc/g ACT-5.69. Por último, el sólido FOSCO3 presenta estructura macroporosa (Figuras 55 y 56) tal y como cabía esperar de su baja superficie y su comportamiento en el estudio de rayos-X (Sección V.2.6.).

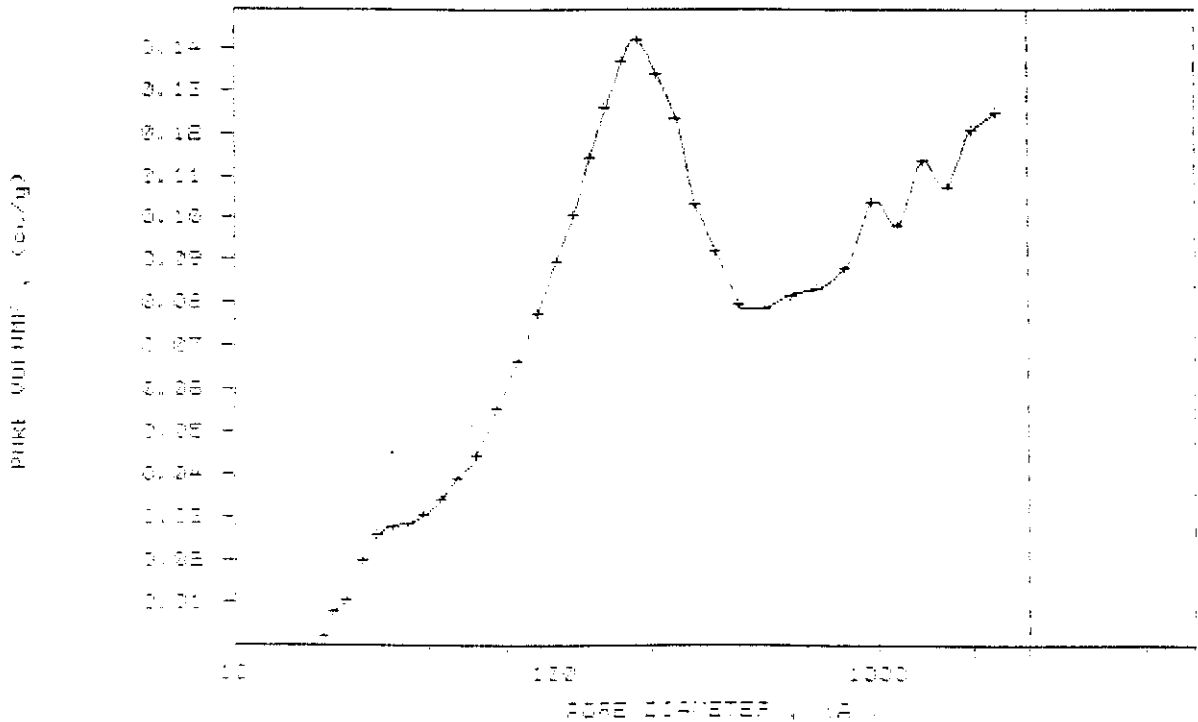


Figura 51. Curva de distribución de volumen de poros del catalizador CAT-FOS, obtenida a partir del proceso de adsorción.

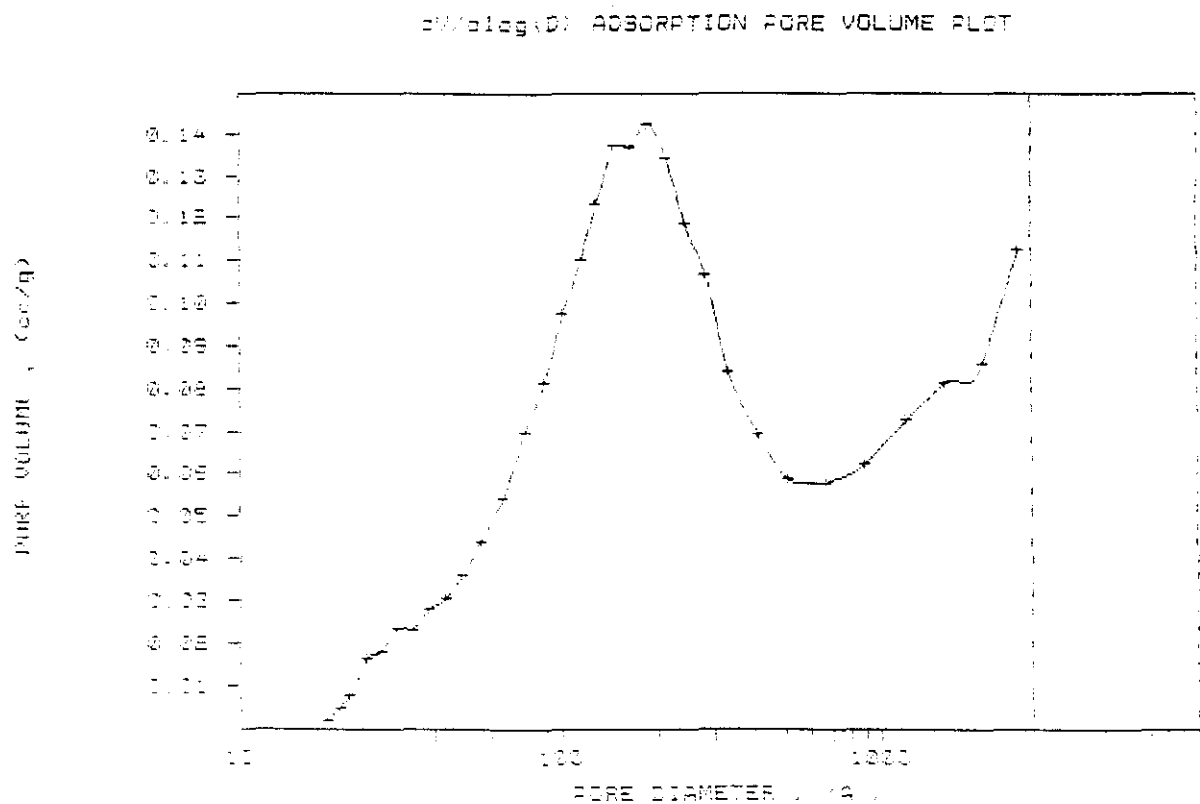


Figura 52. Curva de distribución de volumen de poros del catalizador ACT-5.69, obtenida a partir del proceso de adsorción.

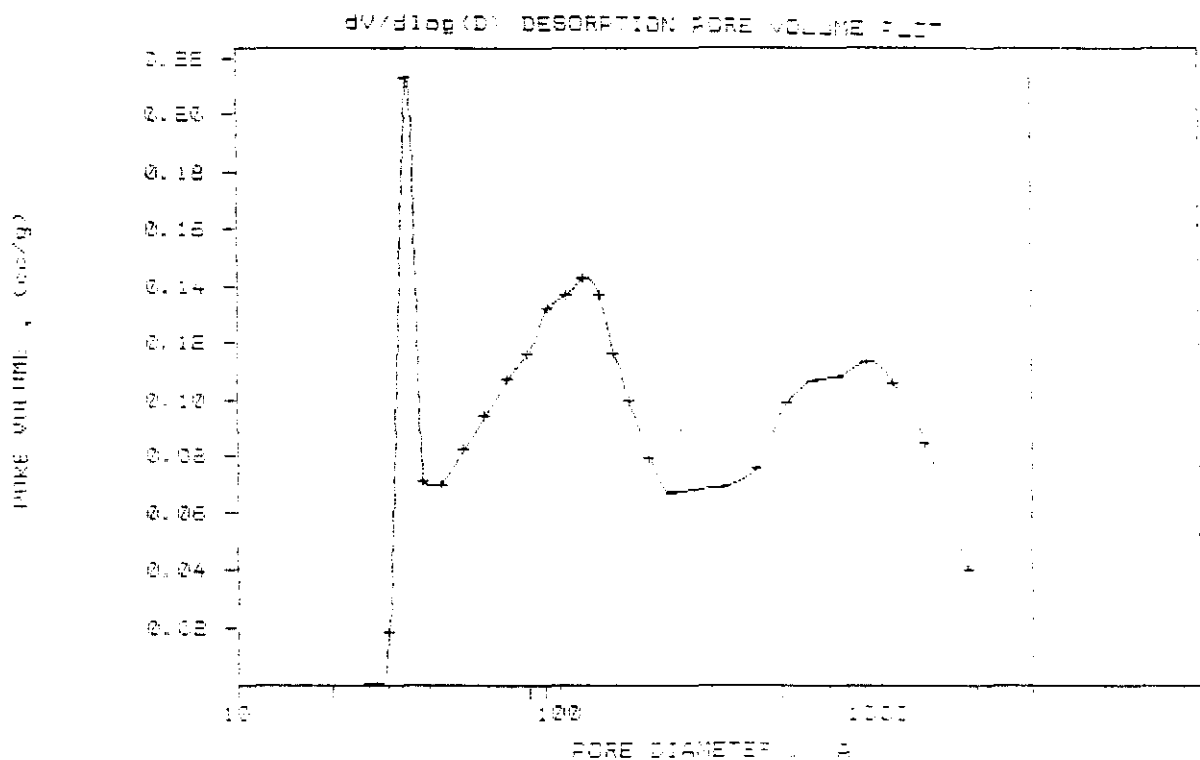


Figura 53. Curva de distribución de volumen de poros del catalizador CAT-FOS, obtenida a partir del proceso de desorción.

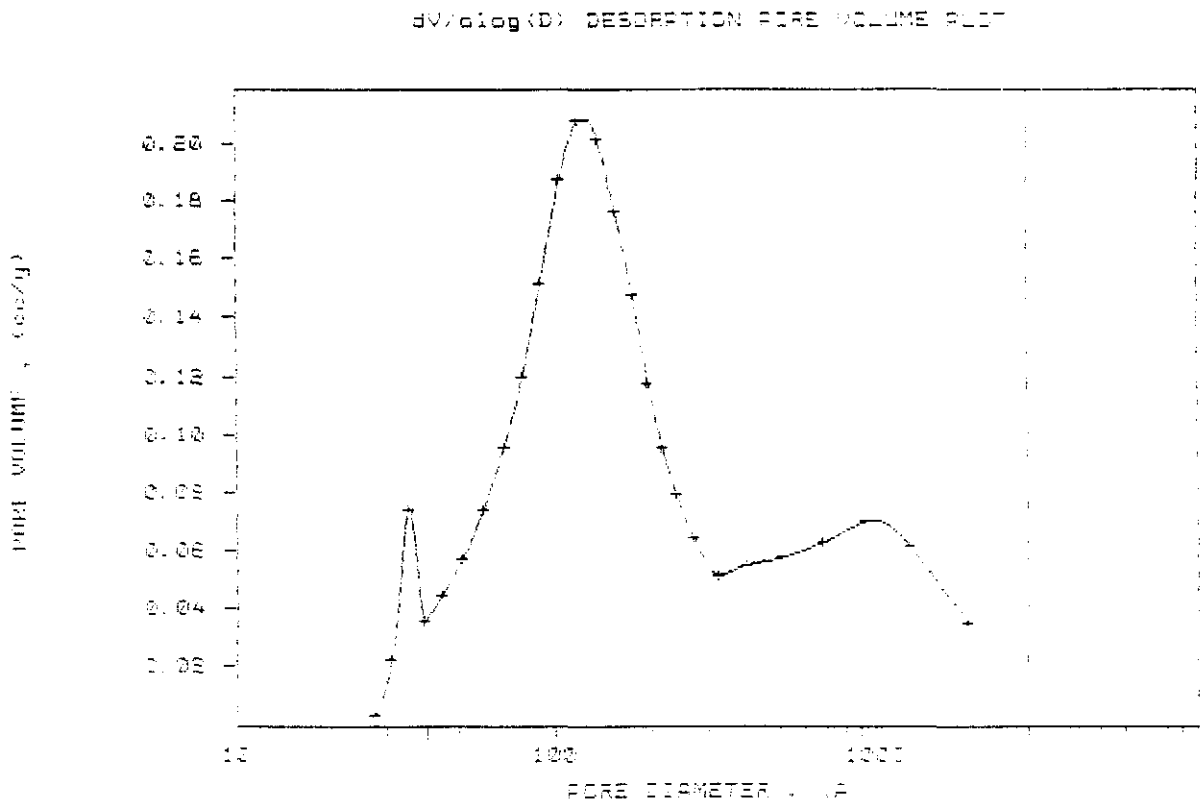


Figura 54. Curva de distribución de volumen de poros del catalizador ACT-5.69, obtenida a partir del proceso de desorción.

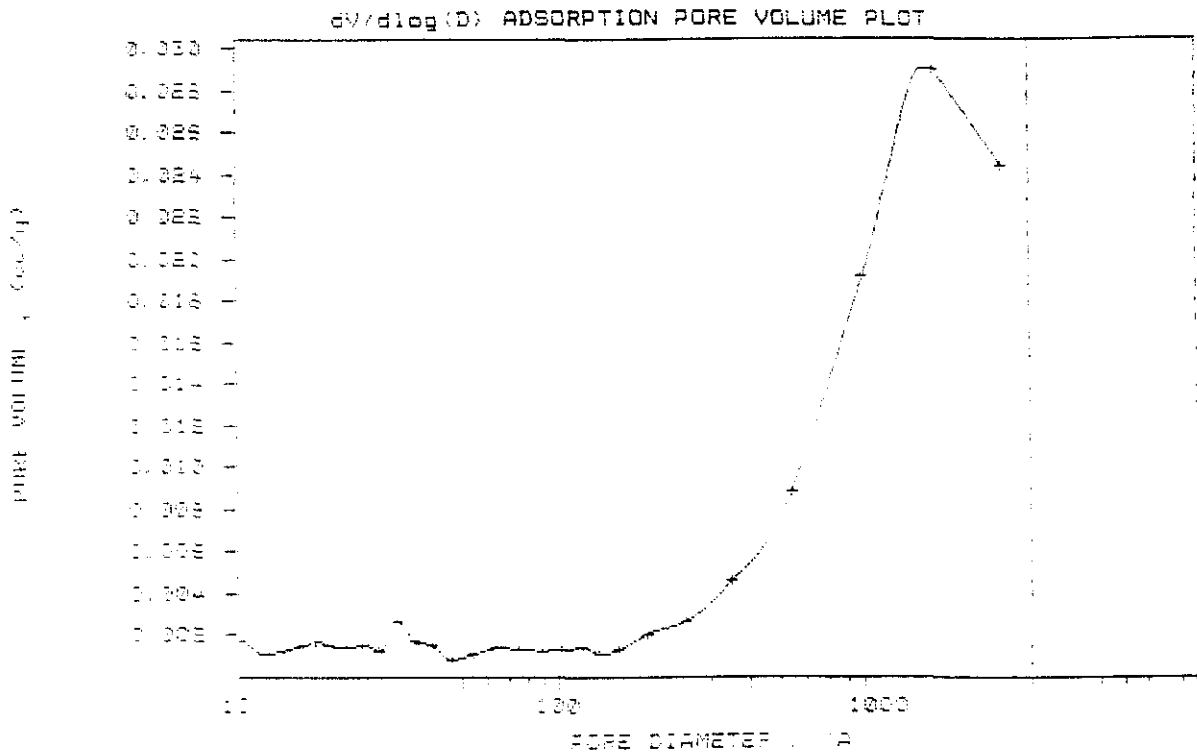


Figura 55. Curva de distribución de volumen de poros del catalizador FOSCO3, obtenida a partir del proceso de adsorción.

3V/dlog(D) DESCRIPTION PORE VOLUME PLOT

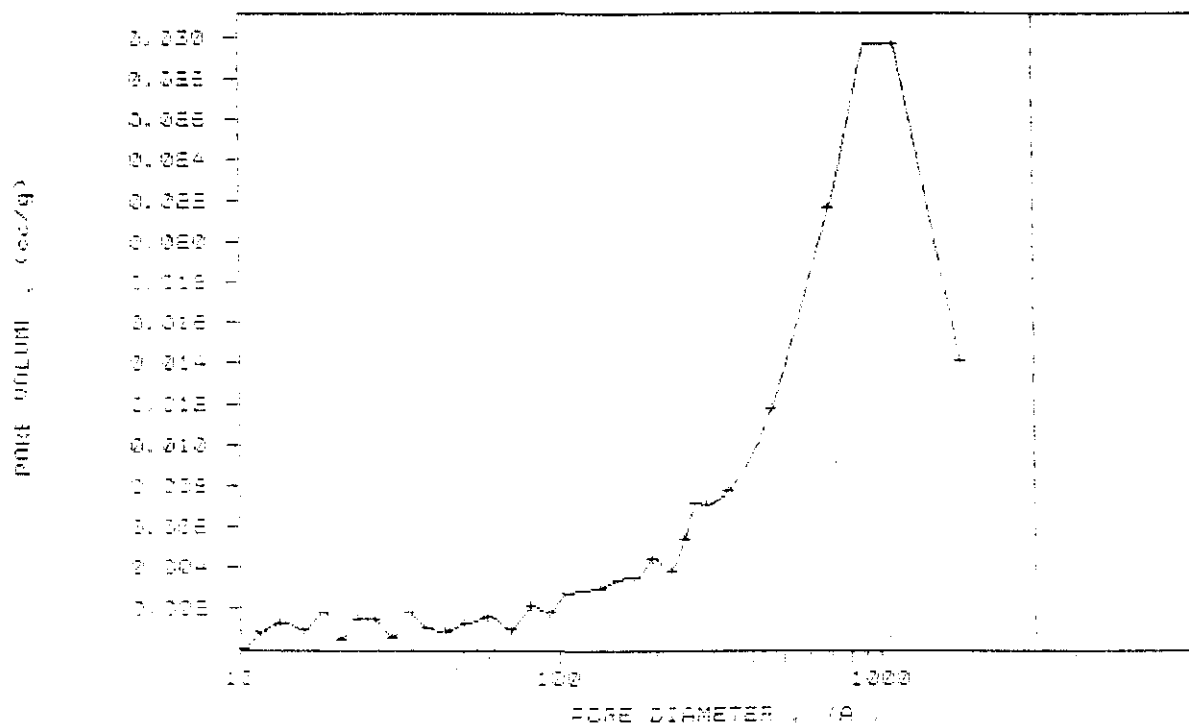


Figura 56. Curva de distribución de volumen de poros del catalizador FOSCO3, obtenida a partir del proceso de desorción.

V.3.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS-X (XPS)

Dado que la técnica XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) o ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis) permite conocer la composición superficial de los sólidos, parece interesante emplear dicha técnica para determinar las especies superficiales presentes en las superficie de los catalizadores estudiados.

V.3.2.1. METODO EXPERIMENTAL

Todos los espectros fotoelectrónicos se registraron con un espectrómetro ESCALAB 200R equipado con una fuente de rayos X con ánodo de magnesio y de aluminio, que opera a 12 kV y 10 mA, y un analizador semiesférico para la medida de la energía cinética de los electrones que salen del sólido. Las muestras se colocaron en un carrusel portamuestras y se desgasificaron previamente en la cámara de pretratamiento durante el tiempo necesario hasta que se alcanza un vacío residual de 10^{-6} Torr. A continuación se introdujeron en la cámara de análisis que incorpora una bomba iónica, con un vacío residual típico durante la adquisición de espectros de 2×10^{-9} Torr. Cada una de las regiones de energía de los fotoelectrones de interés se barrió un número adecuado de veces en intervalos de 20 eV hasta obtener una buena relación señal-ruido. El paso de energía del analizador se fijó en 50 eV como compromiso que permite obtener buena resolución en un tiempo razonable de adquisición de datos. Como consecuencia del proceso fotoelectrónico las muestras se van cargando lo que produce un desplazamiento de los picos del espectro. Esta desviación se corrige utilizando un

patrón interno de medida. Como todas las muestras expuestas al ambiente del laboratorio presentan una cierta contaminación por hidrocarburos, se ha tomado como patrón interno de medida de energías de enlace el pico C(1s), tal como se hace en la literatura, al que se le asignó el valor arbitrario de 284.9 eV. En algunos casos se compararon los valores de las medidas de energías de enlace determinados con respecto al C(1s) con los obtenidos utilizando el patrón Au(4f_{7/2}) al que se le asigna usualmente el valor de 83.8 eV. Los valores obtenidos por los dos procedimientos resultaron muy similares con diferencias que oscilaron en ± 0.2 eV. La cuantificación de los distintos elementos se realizó según la metodología del área de pico.

V.3.2.2. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 27 se muestran las energías de ligadura en eV, de los electrones internos de los diferentes átomos existentes en las muestras estudiadas.

Tabla 27. Energías de ligadura (eV) de electrones en niveles internos.

MUESTRA	C(1s)	O(1s) ^(a)	P(2p)	Li(1s)	M(2p) ^(b)
CAT-FOS(β)	289.8	531.2	133.2	54.9	-
CAT-FOS(γ) ^(c)	289.4	531.2	133.2	54.9	-
FOSCO3	287.7	531.2	133.0	54.9	-
FOS-48h	289.4	531.1	132.9	54.7	-
FOS-HCl	289.7	531.3	133.3	55.0	199.4
			135.0		
SACT-5.69	289.7	531.1	133.1	54.9	1072.5
ACT-5.69	289.8	531.2	133.2	54.8	1072.6
CAT-NA	289.6	531.0	133.0	54.7	-
CAT-A	289.5	531.1	133.1	54.9	-
CAT-MAN.act	289.8	531.1	133.1	54.8	75.0
SII1/2-SACT	289.7	531.0	132.9	54.7	101.7
GA1/2-SACT	289.7	531.2	133.1	54.7	74.8
AA1/2-SACT	289.8	531.3	133.2	55.0	74.7
TII1/2-SACT	289.6	531.2	133.3	55.1	457.7

(a). Aunque las energías de ligadura (BE) se midieron con respecto al pico C(1s) al que se le

asignó el valor 284.9 eV, las que se dan en en esta columna corresponden a especies carbonato que aparecen a energías de ligadura más elevadas.

- (b). M representa Na(1s) en las muestras SACT-5.69 y ACT-5.69. Al(2p) en CAT-NAM.act, GA1/2-SACT y AA1/2-SACT. Si(2p) en SI1/2-SACT. Ti(2p) en la TI1/2-SACT. Cl(2p) en FOS-HCl.
- (c). Catalizador CAT-FOS calcinado a 700°C (γ -Li₃PO₄).

Puede observarse que en todas las muestras existe, además del carbono de hidrocarburos del ambiente que aparece a 284.9 eV, existe otro carbono, asociado a un enlace C=O, que se atribuye a la presencia de carbonato, tal y como se ha comentado en Secciones anteriores, el cual parece jugar un papel importante en la estructura y en la actividad.

En la Figura 57 se encuentra ampliada la zona del carbono para los catalizadores CAT-FOS(β) (a), CAT-FOS(γ) (b), FOS-48h (c) y FOS-HCl (d). En la Tabla 28 se muestran las relaciones atómicas obtenidas con todos los catalizadores másicos estudiados. En todas las muestras puede apreciarse la presencia superficial de carbonato, resaltando el alto contenido que presenta el sólido FOS-48h. Esto concuerda con la aparición de Li₂CO₃ cristalino detectada por rayos-X (Sección V.2.6.) y otras técnicas. De esto se deduce que el tratamiento del CAT-FOS con una disolución saturada de LiOH·H₂O en presencia de aire, para obtener el FOS-48h, no conduce a la deposición de LiOH sobre la superficie del sólido, sino a la deposición de Li₂CO₃, cuya formación se debe a la carbonatación de la disolución alcalina. Esto hecho ocurre en menor proporción durante la preparación de todos los catalizadores. En el caso del SACT-5.69 y ACT-5.69 se puede admitir la formación Na₂CO₃ pues se obtienen a partir de Na₃PO₄.

En todos los materiales existe un exceso superficial de Li(I) con la excepción del FOS-HCl y FOSCO3. En el FOS-48h la relación Li/P es muy alta. Como se ha indicado anteriormente, este incremento es debido a la gran cantidad de Li₂CO₃ depositado por causa del tratamiento con la disolución de LiOH·H₂O. Se puede pensar que los excesos de Li(I) en los catalizadores podrían ser debidos a la presencia del Li₂CO₃. En parte esto es cierto, es evidente la presencia de Li₂CO₃ en todos ellos. Si se observa la relación C/Li, ésta es muy pequeña, evidentemente el exceso de litio es superior a la cantidad de carbonato presente, por lo que se puede deducir la existencia de Li(I) como contraion fuera de los entornos del fosfato y del carbonato. Esta idea se sustenta en el particular proceso de síntesis de estos catalizadores. La adición de una disolución de H₃PO₄ o Na₃PO₄ a una disolución de LiOH·H₂O da lugar a la precipitación del Li₃PO₄ en un medio muy básico (pH_{final} > 11.5). Esto originaría una superficie cargada negativamente, como consecuencia de estar en un medio muy por encima de su punto isoelectrónico. Los iones Li(I) presentes en el medio podrían actuar como contraiones de esa carga electrostática superficial. Este hecho está muy relacionado con la actividad catalítica.

El sólido FOSCO3 no tiene exceso de Li(I) superficial, la relación Li/P es muy pequeña Este

sólido fue obtenido por adición de H_3PO_4 a una suspensión de Li_2CO_3 ($\text{pH}_{\text{final}}=7.2$). En este caso la preparación no se realizó en un medio muy básico, las características estructurales son distintas (Sección V.2.) y no muestra actividad catalítica (Sección VI.).

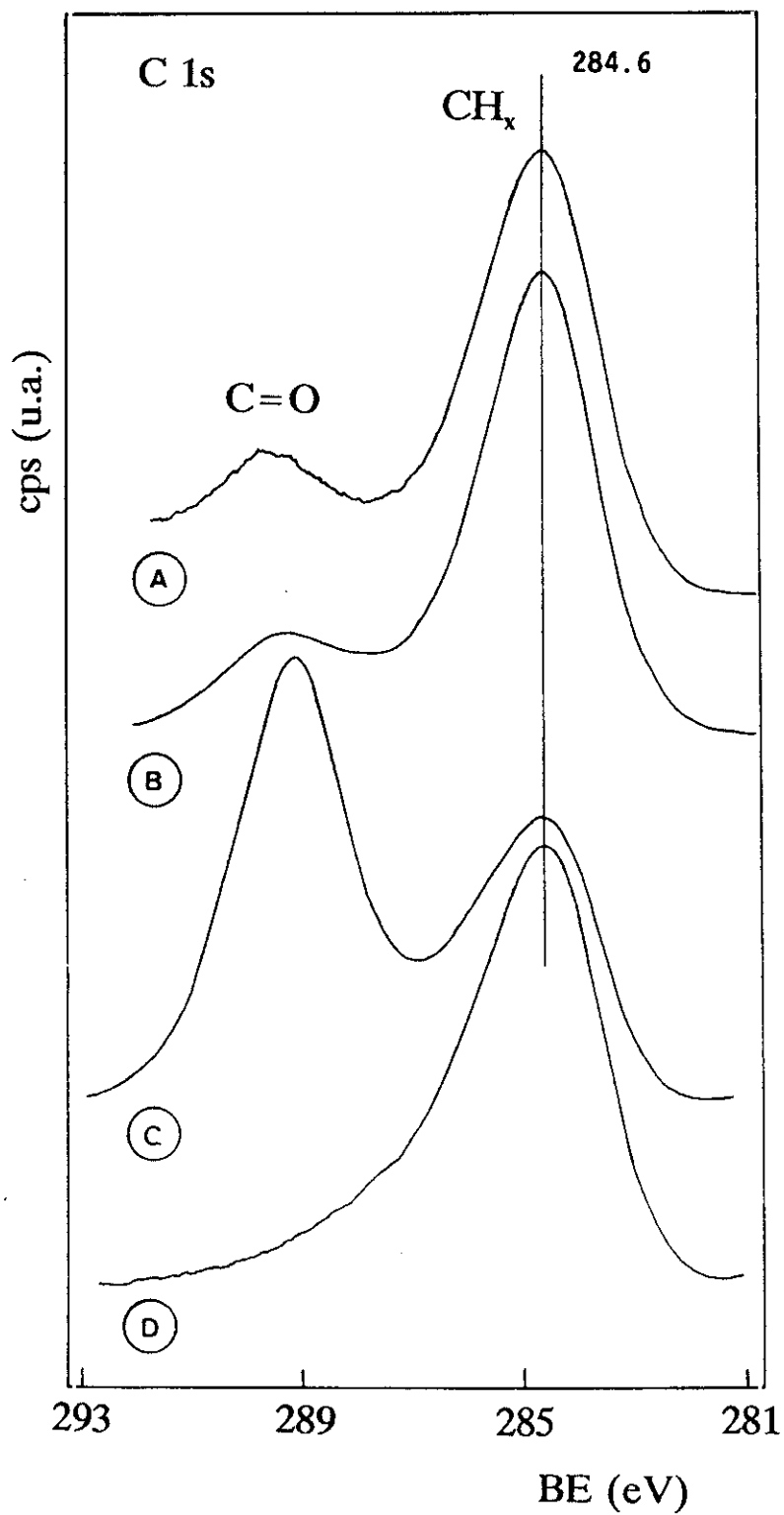


Figura 57. (a) CAT-FOS(β). (b) CAT-FOS(γ). (c) FOS-48h. (d) FOS-HCl.

Tabla 28. Relaciones atómicas superficiales de catalizadores másicos.

MUESTRA	Li/P	Na/Li	C/Li	Cl/Li
CAT-FOS(β)	3.09	-	0.0037	-
CAT-FOS(γ) ^(a)	3.12	-	0.0260	-
FOSCO3	0.42	-	0.0220	-
FOS-48h	4.98	-	0.1101	-
FOS-HCl	2.86	-	0.0071	0.0579
SACT-5.69	4.69	0.0046	0.0170	-
ACT-5.69	3.09	0.0022	0.0156	-
CAT-NA	3.43	-	0.0436	-
CAT-A	3.13	-	0.0317	-

(a). Catalizador CAT-FOS calcinado a 700°C (γ -Li₃PO₄).

En tratamiento del catalizador CAT-FOS con una corriente de HCl gaseoso y seco, ocasiona una disminución de la relación Li/P, así como la aparición superficial de iones cloruro en el sólido FOS-HCl. La formación de LiCl se comprobó por ATD-ATG (Sección V.2.5). Realizando la deconvolución del pico P(2p), se ha obtenido una componente a una energía de ligadura de 135.0 eV, con un porcentaje sobre el el área total de un 17%, que se podría asignar a un ortofosfato ácido que explicaría esa menor relación Li/P. Por difracción de rayos-X y RMN-P₃₁, se ha comprobado la existencia de ortofosfato ácido de litio (Sección V.2.). El patrón de actividad de este material cambia drásticamente con respecto al CAT-FOS (Sección VI).

El tratamiento o "activación" con H₃PO₄ diluido, SACT-5.69 y ACT-5.69, y CAT-NA y CAT-A, ocasiona una disminución de las relaciones Li/P, Na/Li y C/Li. Este tratamiento provoca por tanto la solubilización de Na₂CO₃ y Li₂CO₃ presentes en estos sólidos.

En la Tabla 29 se recogen los resultados obtenidos con muestras de catalizadores de Li₃PO₄ mezclados y soportados. De nuevo la presencia de carbonato superficial es común para todos, así como una relación Li/P > 3 con la única excepción del TII/2-SACT. La preparación de ortofosfatos mixtos de litio y titanio, a partir de TiO₂, H₃PO₄ y sales de litio, está ampliamente recogida en la bibliografía (88,89). Para estas síntesis las condiciones de temperatura son mucho más extremas que las empleadas para nuestro catalizador, esto no excluye la posibilidad, en la preparación del catalizador TII/2-SACT, de la formación en una pequeña proporción de ortofosfato mixto, que de origen a ese menor relación Li/P.

Tabla 29. Relaciones atómicas superficiales de catalizadores soportados.

MUESTRA	Li/P	Li/M	C/Li
CAT-MAN.act	3.52	24.19	0.0220
SI1/2-SACT	3.39	75.28	0.0092
GA1/2-SACT	3.71	1.99	0.0637
AA1/2-SACT	3.15	4.71	0.0178
TI1/2-SACT	2.42	7.08	0.0218

(a). Catalizador CAT-FOS calcinado a 700°C (γ -Li₃PO₄).

(b). M representa Al(2p) en CAT-NAM.act, GA1/2-SACT y AA1/2-SACT. Si(2p) en SI1/2-SACT. Ti(2p) en la TI1/2-SACT. Cl(2p) en FOS-HCl.

La relación Li/M informa sobre la dispersión de la especie activa sobre el soporte. El valor de esta relación para el SI1/2-SACT es muy superior al que presentan los demás catalizadores. Esto significa que en este material se ha conseguido la mejor dispersión del Li₃PO₄. Si a esto se le une la baja relación C/Li presente en la superficie, se puede explicar la excelente conversión de óxido de propileno a alcohol alílico obtenida por este catalizador (Sección VI).

Así se puede concluir que los catalizadores másicos activos se caracterizan por: Li/P > 3 y C/P lo más pequeña posible. En los catalizadores soportados, debe tenerse en cuenta además, la necesidad de una alta relación Li/M.

V.3.3. NATURALEZA DE LOS CENTROS ACTIVOS DEL CATALIZADOR. VALORACION DE CENTROS ACTIVOS

V.3.3.1. INTRODUCCION

Con el fin de conocer el número y la naturaleza de los centros activos superficiales se procedió a la valoración espectrofotométrica mediante un método descrito previamente para catalizadores de básicos baja superficie específica (90), modificando el descrito por Marinas y col.(91) para catalizadores ácidos de alta y media superficie específica.

Dicho método se basa en la determinación de la cantidad adsorbida en monocapa, X_m (mol/g cat) de diversos agentes valorantes ácidos, básicos y redox, usando la ecuación de la isoterma tipo Langmuir [5]:

$$C_f/X = 1/b \cdot X_m + C_f/X_m \quad [5]$$

Donde:

C_f Concentración de agente valorante en disolución, en equilibrio con la adsorbida en el sólido (mol.l⁻¹).

- X Cantidad de agente valorante adsorbida (mol/g cat).
- X_m Cantidad de agente valorante adsorbida en monocapa (mol/g cat).
- b Constante de Langmuir ($l \cdot mol^{-1}$).

La cantidad de agente valorante adsorbida en la superficie del catalizador se determina a partir de la ecuación [6]:

$$X = (C_o - C_f) \cdot V/W \quad [6]$$

Donde:

- C_o, C_f Concentraciones inicial y final de agente valorante ($mol \cdot l^{-1}$).
- V Volumen de disolución (l).
- W Cantidad de catalizador (g).

El valor de X_m permite determinar el número de centros básicos, ácidos, oxidantes y reductores de la superficie del catalizador, suponiendo una estequiometría 1:1 y la existencia de un único tipo de centros activos en la superficie del catalizador. La aplicación de la ecuación de Langmuir [5] a la valoración de centros activos de catalizadores de baja superficie específica conducía a resultados inverosímiles si no tenían en cuenta una serie de condiciones:

a) El agente valorante ha de poseer un valor elevado del coeficiente de extinción molar (ϵ). Un bajo valor de ϵ hace necesario trabajar a altas concentraciones iniciales. Si el número de centros es pequeño da lugar a concentraciones finales altas. Todo esto hace que C_f/C_o sea alto y no se trabaje en la zona de validez de la ecuación de Langmuir.

b) El agente valorante no ha de ser soluble en agua. En caso contrario, las moléculas de agente valorante, además de reaccionar con los centros activos, se unirían a las moléculas de agua de la superficie del catalizador por uniones hidrófilas. Tales uniones favorecerán por un lado una mayor adsorción (no siempre en el centro activo) y por otro una unión en multicapa, por lo que los valores de C_f/C_o serán extremadamente pequeños, no alcanzándose la zona de validez de la ecuación de Langmuir.

Cuando el agente valorante cumple estas condiciones, se puede llegar a la zona de recubrimiento en monocapa y valorar los diversos tipos de centros activos del catalizador.

V.3.3.2. METODO EXPERIMENTAL

Para realizar la valoración espectrofotométrica de centros activos, se ha utilizado un espectrofotómetro UV-visible Shimadzu UV-2100. Los catalizadores sometidos a estudio fueron

SACT-5.69 y ACT-5.69. Como agentes valorantes se emplearon:

- * Piridina ($pK_a=5.3$) para valorar centros ácidos.
- * Acido benzoico ($pK_a=4.2$) y 4-nitrofenol ($pK_a=7.1$) para valorar centros básicos.

El disolvente utilizado fue ciclohexano rigurosamente anhidro. Todos los productos empleados han sido suministrados por la casa Merck.

Los experimentos se llevaron a cabo con una cantidad constante de catalizador de 0.1 g, añadiéndose posteriormente una disolución ciclohexánica de agente valorante de concentración creciente, C_o , ajustándose el volumen total a 15 ml con ciclohexano. La suspensión de catalizador se agitó por espacio de 60 minutos a 25°C. Se recogieron muestras a 30 y 60 minutos, en este tiempo se comprueba que se alcanza el equilibrio. A continuación, mediante espectrofotometría UV se midió la absorción a la λ_{max} del agente valorante determinándose la concentración de la disolución sobrenadante, C_f . Conocidas C_o y C_f se puede determinar, aplicando la ecuación [6], la cantidad de agente valorante adsorbido y una vez conocida ésta, recurriendo a la isoterma tipo Langmuir [5] se determina la cantidad adsorbida en monocapa, X_m .

En las Figuras 58, 59 y 60 se muestran las rectas de calibrado obtenidas para los agentes valorantes empleados, teniendo en cuenta la ley de Lambert-Beer. La longitud de onda utilizada en cada caso se corresponde con la de máxima absorción.

V.3.3.3. RESULTADOS Y DISCUSION

En las Tablas 30-34 se recogen los resultados obtenidos en la valoración de centros activos de los catalizadores tipo Hardy. Aparecen los valores de X que se han conseguido aplicando la ecuación [6] posteriormente a la determinación espectrofotométrica de C_f . De la aplicación de la ecuación de Langmuir [5], cuyas representaciones se muestran en las Figuras 61 y 62, se obtuvieron los valores de X_m que se recogen en la Tabla 34. Tanto el catalizador SACT-5.69 como el ACT-5.69 no experimentan adsorción de piridina. Este hecho nos lleva a afirmar que en la superficie de estos sólidos no se detectan centros ácidos de $pK_a < 5.3$. Por el contrario, estos sólidos si adsorbieron ácido benzoico y 4-nitrofenol, lo que confirma su carácter eminentemente básico. Según los datos de la Tabla 34 la adsorción en monocapa del ácido benzoico es menor sobre el catalizador ACT-5.69. Ello se explica porque este catalizador fue tratado en suspensión con una disolución de H_3PO_4 hasta la disminución del valor de pH a un valor entre 10 y 10.5 (Proceso de activación. Sección V.1.). Por lo tanto no tendría centros básicos de $pK_a > 10.5$, que el catalizador SACT-5.69 si posee.

Por último se debe indicar que si bien la valoración de la superficie básica con 4-nitrofenol puede seguirse de manera visual, dado que la superficie del sólido se pone amarilla al formarse el 4-nitrofenolato adsorbido, su carácter hidrófilo hace que interaccione con el H₂O de la superficie del catalizador (Sección V.2.5.), por lo cual no se cumplen exactamente los principios de la ecuación de Langmuir. Por esta razón y teniendo en cuenta el bajo valor de X_m obtenido, el error experimental se considera muy significativo. Esto hace que el valor que se ha obtenido en la valoración con 4-nitrofenol no sea utilizable con fines cuantitativos.

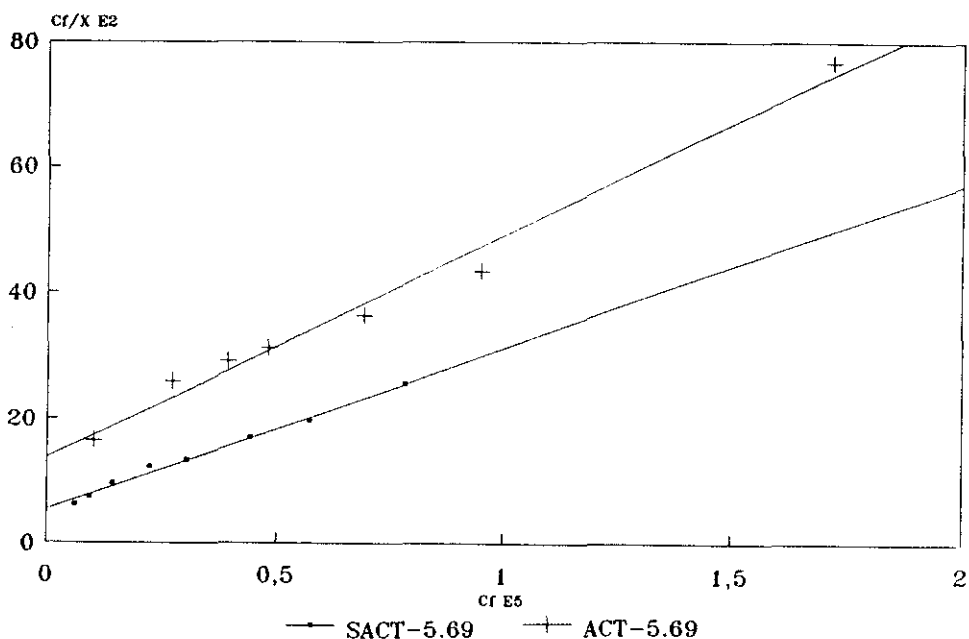


Figura 61. Representación de la ecuación de Langmuir para SACT-5.69 y ACT-5.69. Valoración con ácido benzoico.

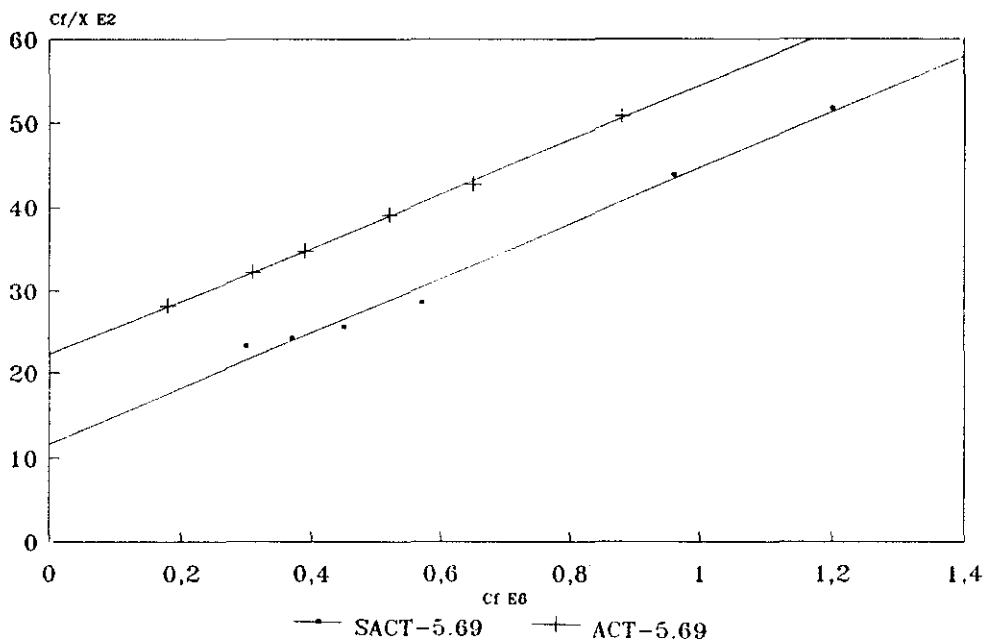


Figura 62. Representación de la ecuación de Langmuir para el catalizador ACT-5.69. Valoración con 4-nitrofenol.

Tabla 30. Determinación de centros activos del catalizador SACT-5.69. Valoración con ácido benzoico.

$C_0 \cdot 10^5$	$C_f \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$C_f/X \cdot 10^2$
6.65	0.06	0.99	6.06
8.32	0.09	1.23	7.32
10.05	0.14	1.48	9.46
12.31	0.22	1.81	12.15
15.37	0.30	2.26	13.27
17.68	0.44	2.59	16.99
19.98	0.57	2.91	19.59
21.53	0.78	3.11	25.51

$r=0.9956$

$B=25.86 \cdot 10^3$ $b=1/X_m$ $X_m=3.87 \cdot 10^{-5}$

$A=0.0539$ $A=1/bX_m$ $b=47.97 \cdot 10^4$

Tabla 31. Determinación de centros activos del catalizador ACT-5.69. Valoración con ácido benzoico.

$C_0 \cdot 10^5$	$C_f \cdot 10^5$	$X \cdot 10^5$	$C_f/X \cdot 10^2$
4.16	0.10	0.61	16.39
7.22	0.27	1.04	25.96
8.88	0.39	1.27	29.13
10.55	0.48	1.51	31.13
13.33	0.69	1.90	36.32
15.55	0.95	2.19	43.38
16.66	1.72	2.24	76.79

$r=0.9917$

$B=35.25 \cdot 10^3$ $b=1/X_m$ $X_m=2.84 \cdot 10^{-5}$

$A=0.1400$ $A=1/bX_m$ $b=25.19 \cdot 10^4$

Tabla 32. Determinación de centros activos del catalizador SACT-5.69. Valoración con 4-nitrofenol.

$C_0 \cdot 10^6$	$C_f \cdot 10^6$	$X \cdot 10^6$	$C_f/X \cdot 10^2$
8.88	0.30	1.29	23.26
10.55	0.37	1.53	24.18
12.22	0.45	1.76	25.57
13.88	0.57	2.00	28.50
15.55	0.96	2.19	43.84
16.64	1.20	2.32	51.72

$r=0.9942$

$B=33.11 \cdot 10^4$ $b=1/X_m$ $X_m=3.02 \cdot 10^{-6}$

$A=0.1160$ $A=1/bX_m$ $b=28.55 \cdot 10^5$

Tabla 33. Determinación de centros activos del catalizador ACT-5.69. Valoración con 4-nitrofenol.

$C_0 \cdot 10^6$	$C_f \cdot 10^6$	$X \cdot 10^6$	$C_f/X \cdot 10^2$
4.45	0.18	0.64	28.12
6.73	0.31	0.96	32.29
7.85	0.39	1.12	34.82
9.39	0.52	1.33	39.10
10.82	0.65	1.52	42.76
12.41	0.88	1.73	50.87

$r=0.9996$

$B=32.24 \cdot 10^4$ $b=1/X_m$ $X_m=3.10 \cdot 10^{-6}$

$A=0.2225$ $A=1/bX_m$ $b=14.49 \cdot 10^5$

Tabla 34. Naturaleza y número de centros activos de los catalizadores SACT-5.69 y ACT-5.69.

Agente Valorante	$X_m^{(a)}$ (mol ads/g cat)	
	SACT-5.69	ACT-5.69
Piridina ($pK_a = 5.3$)	--- ^{b)}	--- ^{b)}
Ac. Benzoico ($pK_a = 4.2$)	$3.87 \cdot 10^{-5}$	$2.84 \cdot 10^{-5}$
4-nitrofenol ($pK_a = 7.1$)	$3.02 \cdot 10^{-6}$	$3.10 \cdot 10^{-6}$

(a). Cantidad de valorante adsorbida en monocapa.

(b). No hubo adsorción.

V.5. ISOMERIZACION DEL OXIDO DE PROPILENO

V.5.1. INTRODUCCION. EL Li_3PO_4 COMO CATALIZADOR EN LA ISOMERIZACION DEL OXIDO DE PROPILENO

El ortofosfato básico de litio es el catalizador utilizado en la isomerización selectiva de óxido de propileno a alcohol alílico. Courduier y col.(52) obtuvieron catalizadores de Li_3PO_4 con exceso de Li(I), por neutralización de una disolución de LiOH con otra de H_3PO_4 , con diferentes relaciones molares LiOH/ H_3PO_4 . La actividad del Li_3PO_4 la atribuyen a la presencia de centros hidroxílicos fuertes y débiles, hecho que comprobaron por la formación de complejos de transferencia de carga con tetracianoetileno y trinitrobenceno. Un envenenamiento total de los centros básicos provoca la inactividad del catalizador. Como factor decisivo señalan la preparación del catalizador en un medio más o menos alcalino, que condicionaría el número y la fuerza de los centros activos. La preparación en medio neutro lleva a un Li_3PO_4 no activo en el proceso.

La referencia más significativa encontrada en la bibliografía (108,109) sobre la utilización de ortofosfatos como catalizadores en este proceso se debe a Imanaka y col.(21). El óxido de propileno fue isomerizado a alcohol alílico, propanal, acetona y 1-propanol, sobre un grupo de ortofosfatos metálicos, utilizando un microreactos de pulso entre 240 y 280°C. Empleando piridina y ácido dicloroacético como venenos, estos autores muestran que el propanal es producido sobre centros ácidos, la acetona sobre centros básicos y el alcohol alílico sobre centros bifuncionales ácido base.

El ortofosfato de litio empleado por estos autores tenía únicamente centros ácidos, mientras que el Li_2MPO_4 y LiM_2PO_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) tenían propiedades ácidas y básicas. Como resultado estos ortofosfatos, Li_2MPO_4 y LiM_2PO_4 , muestran alta selectividad para el alcohol alílico y baja para el propanal. Con los ortofosfatos de litio, aluminio y magnesio, consiguen altos rendimientos de propanal y bajos de alcohol alílico y 1-propanol.

En base a estos hechos y en relación al mecanismo de formación de alcohol alílico, estos autores plantean la adsorción del óxido de propileno sobre el centro básico, la formación del carbanión que ataca al centro ácido, ruptura del anillo y la producción posterior del alcohol alílico. El proceso de abstracción del protón sobre el centro básico se considera la etapa limitante de velocidad, teniendo en cuenta que la formación de alcohol alílico está controlada por la basicidad del catalizador. Para la acetona, el C_β del óxido de propileno ataca al centro básico rompiéndose el enlace $\text{O}-\text{C}_\beta$. El propanal se obtendría por ruptura del enlace $\text{O}-\text{C}_\alpha$ tras la adsorción de la molécula de óxido de propileno con el átomo de oxígeno en el centro ácido. Un esquema más detallado del mecanismo se indicó en la Sección III de esta Memoria.

V.5.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

V.5.2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la reacción de isomerización se ha utilizado un microreactor de pulsos descrito previamente por Sinisterra y col. (92,93). Las Figuras 63 y 64 muestran un esquema general del dispositivo experimental y del microreactor utilizado.

El microreactor consta de una carcasa metálica construida de acero, con un orificio lateral en su parte media que permite el acceso y sujeción del termopar al tubo de reacción. En su interior se encuentran sucesivamente una capa de amianto, otra de material refractario (arena) y finalmente dos resistencias eléctricas, con una potencia de 180w a 220v, conectadas en paralelo y capaces de alcanzar temperaturas de hasta 750°C. El control de temperatura, se realiza mediante un termopar de Cromel/Alumel tipo TKI 30/25/DIN de la marca Thermocoax, conectado a un regulador automático digital de temperatura Philips, modelo KS4580.

El tubo de reacción (Figura 65) está construido de acero inoxidable y consta de dos partes, la superior de 1/8" de diámetro, que actúa como cámara de vaporización de los reactivos, y la inferior de 1/4" de diámetro, en cuyo interior se aloja el lecho catalítico y que es el tubo de reacción propiamente dicho. La entrada de reactivos se efectúa por su parte superior, mientras que la inferior se conecta al inyector del cromatógrafo. De esta forma se consigue el análisis total de los productos de reacción.

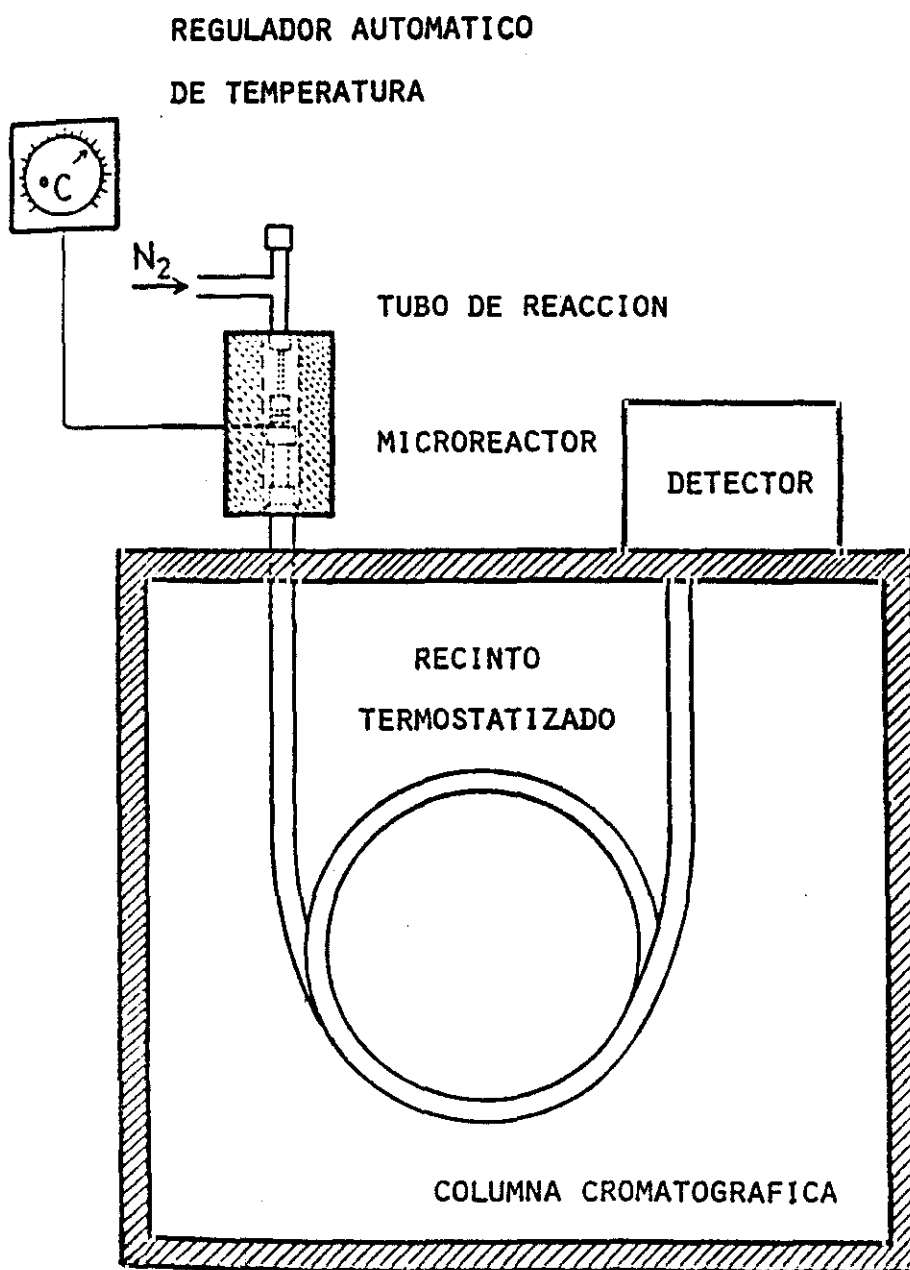


Figura 63. Esquema del dispositivo experimental.

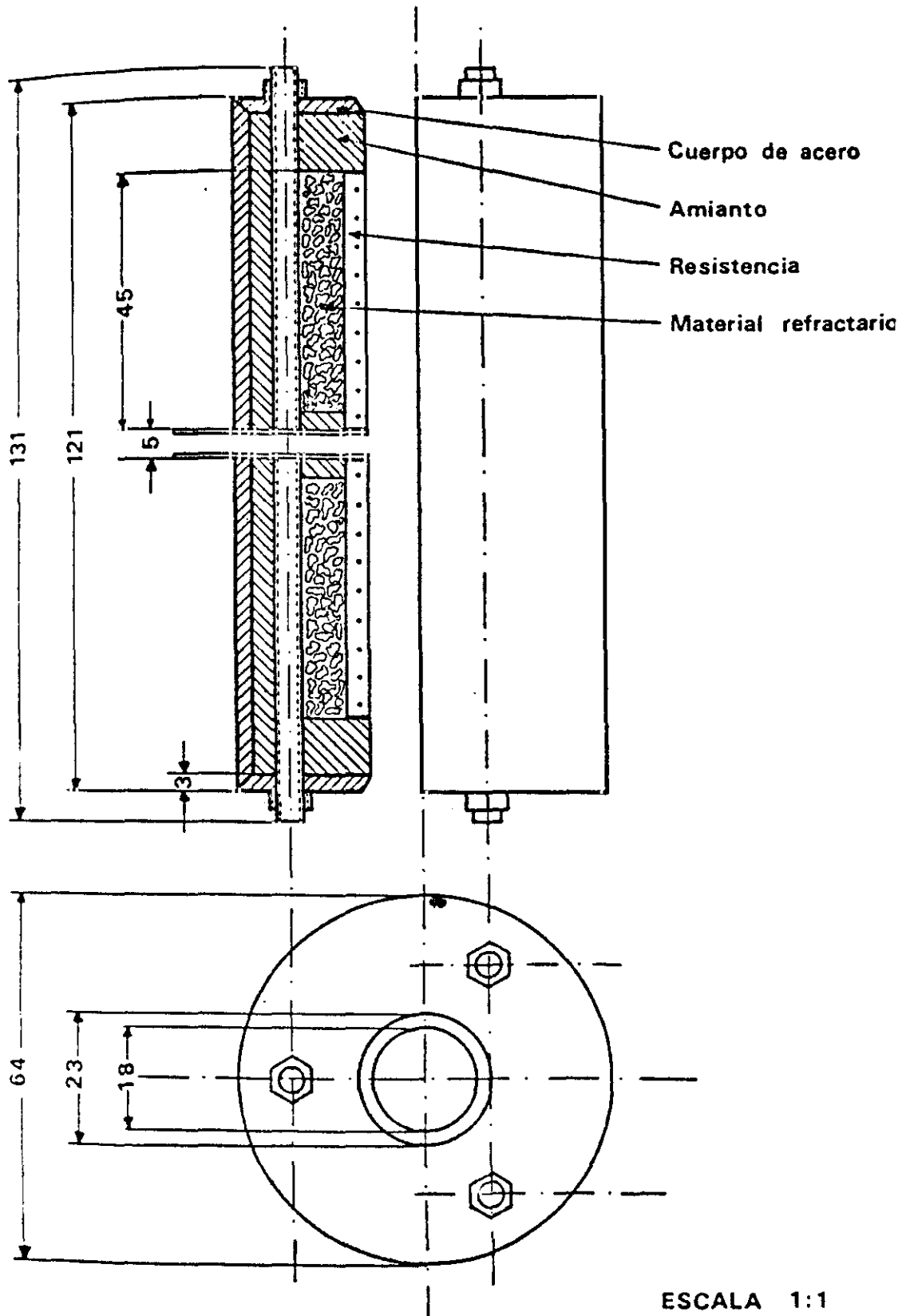
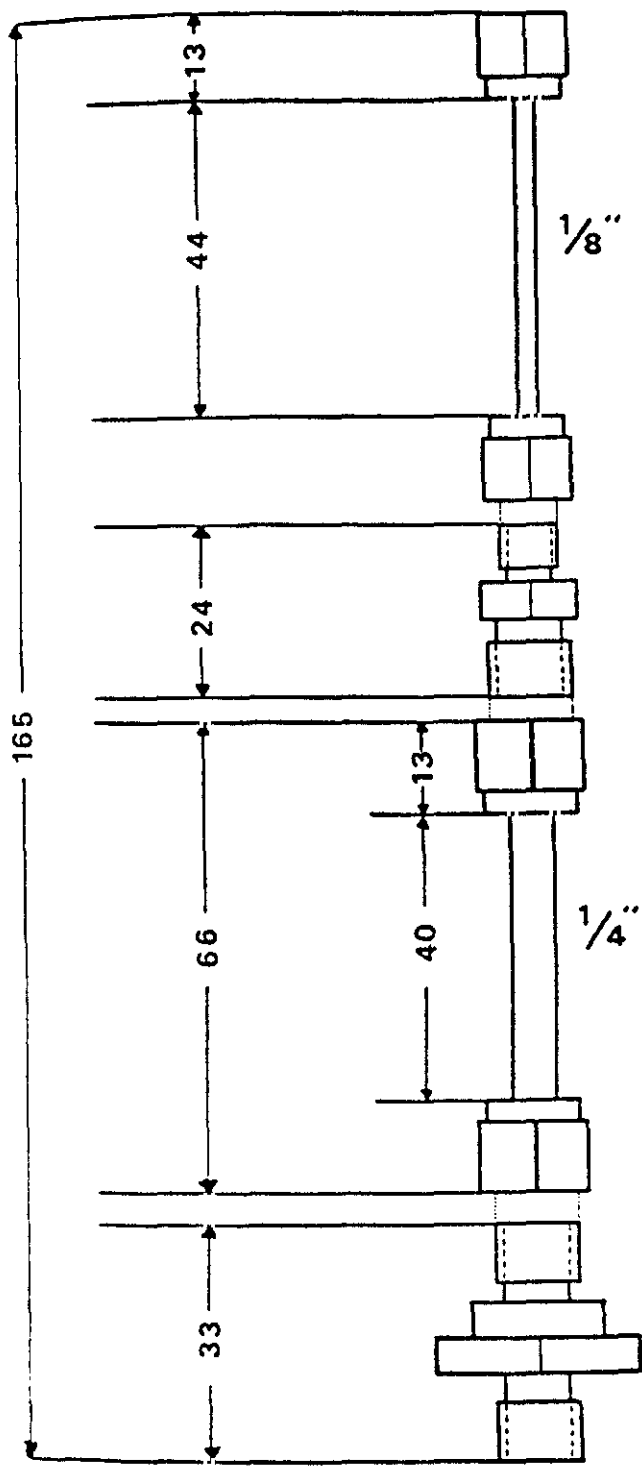


Figura 64. Esquema del microreactor.



ESCALA 1:1

Figura 65. Esquema del tubo de reacción.

V.5.2.2. METODO OPERATORIO

Para llevar a cabo una experiencia, se carga el tubo de reacción con el lecho catalítico, constituido por una determinada cantidad de catalizador mezclada con perlas de vidrio de 1mm de diámetro. El lecho queda convenientemente fijado en el tubo de reacción mediante dos toques de lana de vidrio. El vidrio es inerte frente al proceso de isomerización como se comprobó en el correspondiente ensayo en blanco. Seguidamente se ensambla el microreactor, por su parte superior a otro tubo en forma de "T" en el cual están el septum y la entrada del gas portador, y por su parte inferior, directamente al sistema de inyección del cromatógrafo de gases.

Los reactivos se introducen en el microreactor mediante una microjeringa apropiada. Los tamaños de pulso variaron entre 1 y 5 μ l de óxido de propileno. La temperatura de reacción empleada en los ensayos comparativos de actividad catalítica fue 275°C. Esta temperatura es la que normalmente se utiliza en el proceso a nivel industrial. El cromatógrafo de gases utilizado ha sido un Shimadzu modelo GC-14APF, con doble inyector, doble canal y detector de ionización de llama.

V.5.2.3. SEPARACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

Los productos de isomerización se han separado por cromatografía de gases empleando una columna de 3m de longitud y 1/8" de diámetro, rellena de TCEP sobre Chromosorb PAW 80/100, con un caudal de nitrógeno de 30 ml/min. La temperatura del inyector y del detector fue de 250°C. Para conseguir la separación cromatográfica adecuada se trabajó con el siguiente programa de temperaturas; temperatura inicial 100°C durante 4 minutos, con un posterior aumento de temperatura a 10°C/min hasta 140°C como temperatura final.

V.5.2.4. ESTUDIO DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES

Con el fin de evitar fenómenos difusionales dentro de la zona de validez cinética para las condiciones de trabajo en el microreactor de pulsos, se procedió a analizar algunas variables experimentales importantes en el proceso.

La primera variable estudiada fue el caudal de arrastre de N₂, responsable de la existencia de un régimen turbulento en el reactor y por ello factor controlante de los fenómenos difusionales interparticulares. En la Figura 66 se muestran a modo de ejemplo los resultados obtenidos con el catalizador ACT-5.69. Puede apreciarse que para un flujo másico de nitrógeno de 3 Kg/cm² a la entrada del reactor (30 ml/min al final de la columna cromatográfica), la conversión se mantiene constante. Así pues, se tomó este valor, tanto para los experimentos cinéticos como para los ensayos del estudio general de actividad catalítica, ya que implica de la no existencia de problemas

difusionales. En la Figura 67 se muestra la influencia, de la cantidad de catalizador empleada, en la conversión a alcohol alílico. Puede observarse que en todo el rango estudiado nos encontramos en condiciones de control catalítico. En todos los ensayos se tomó $W = 25$ mg como valor intermedio, para evitar fenómenos de difusión intraparticulares.

El tamaño de pulso controla evidentemente la severidad del proceso. Puede observarse en la Figura 68 la disminución brusca de la conversión al pasar de 1 a 2 μ l, variando muy poco a partir de 4 μ l. En todo el estudio general de actividad catalítica se ha realizado una variación del pulso desde 1 a 5 μ l. Por último en la Figura 69 se indica el efecto de la temperatura sobre la conversión a alcohol alílico a diferentes cantidades de catalizador. Puede apreciarse una variación monótona en todo el intervalo considerado. En la bibliografía se define la temperatura de 275°C como la temperatura de trabajo para el proceso industrial. Por esta circunstancia se optó por realizar el estudio general del proceso catalítico a dicha temperatura.

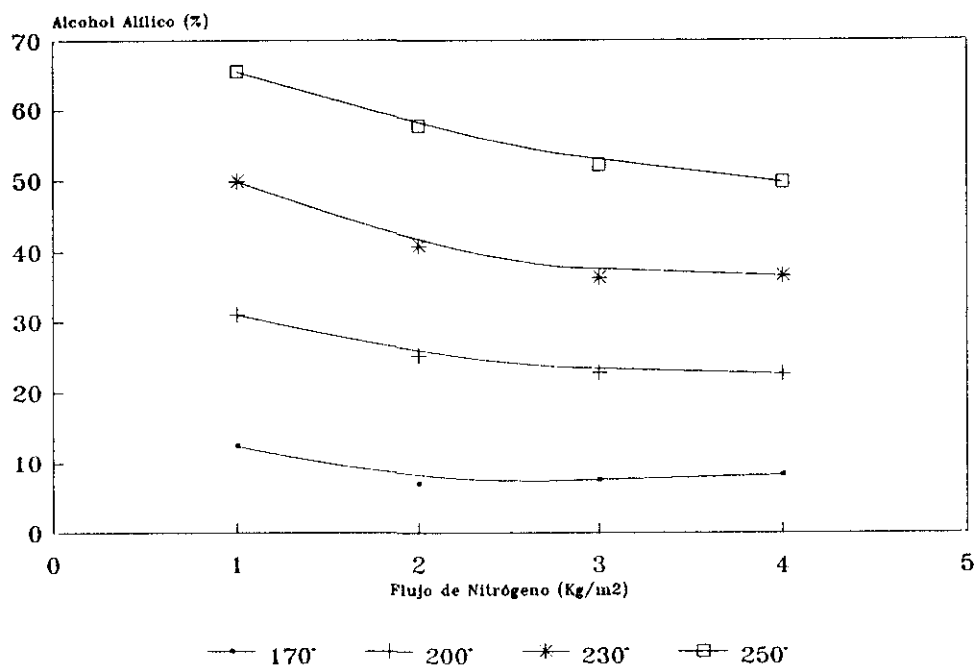


Figura 66. Influencia del flujo de nitrógeno (Pulso 1 μ l, $W=25$ mg).

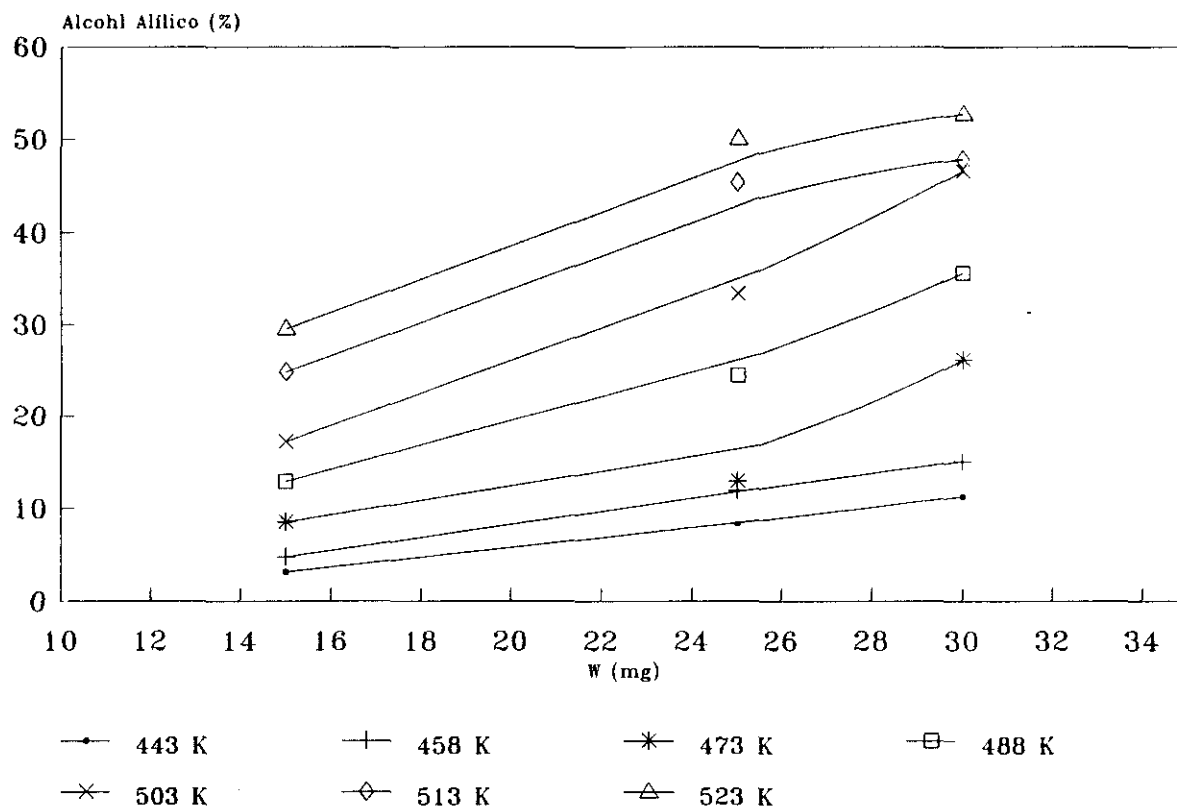


Figura 67. Influencia de la cantidad de catalizador (w).

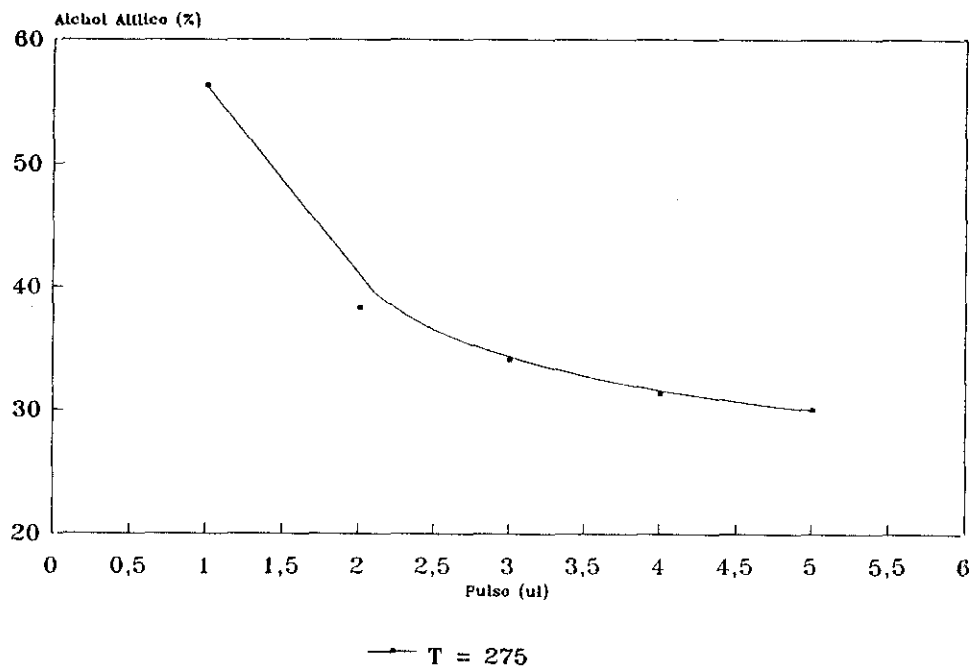


Figura 68. Influencia del tamaño de pulso.

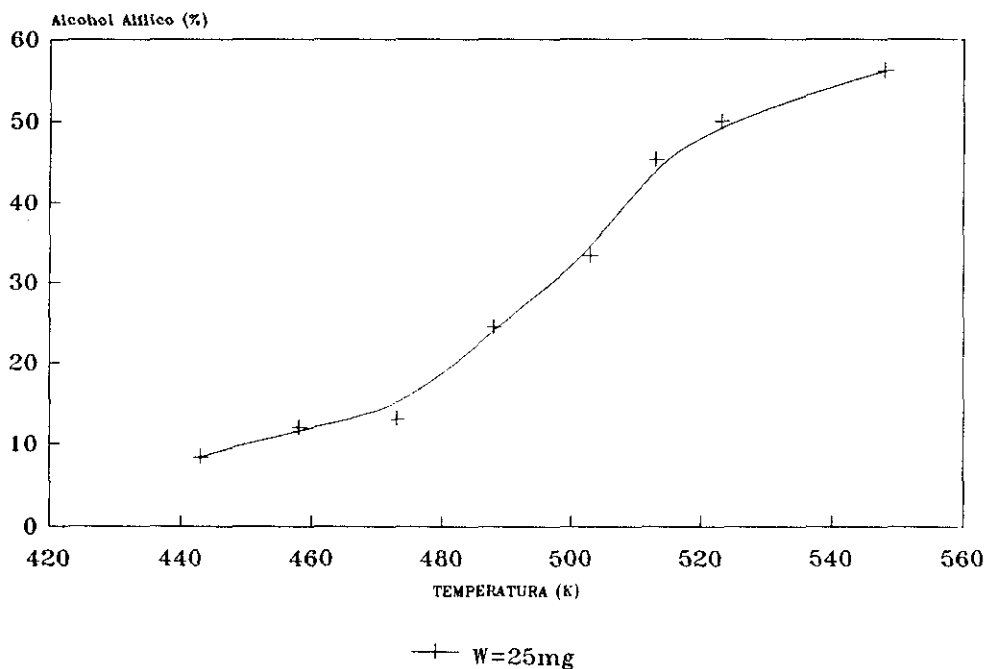


Figura 69. Influencia de la temperatura de reacción.

V.5.3. PROCESO CATALITICO. ESTUDIO GENERAL.

V.5.3.1. MAGNITUDES EMPLEADAS

En este apartado se analizan los resultados obtenidos en la isomerización catalítica de óxido de propileno, en presencia de los sólidos descritos en los apartados anteriores. El proceso de interés industrial es la producción de alcohol alílico. La actividad o eficacia de los catalizadores de Li_3PO_4 utilizados con tal objetivo, se evalúa normalmente por su selectividad para convertir la máxima cantidad de óxido de propileno en alcohol alílico con cantidades mínimas de subproductos. La conversión, la medida del porcentaje de óxido de propileno isomerizado por el catalizador, es calculada como:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{Oxido de propileno reaccionado (wt)}}{\text{Oxido de propileno alimentado (wt)}} \times 100$$

La medida de la pureza del alcohol alílico producido, expresada con el término selectividad, se calcula como:

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{Alcohol alílico producido (wt)}}{\text{Oxido de propileno reaccionada (wt)}} \times 100$$

La cantidad del subproducto 1-propanol, formado junto con el alcohol alílico, es deseable que sea mínima. La razón está en la dificultad que plantea la separación por destilación del 1-propanol (Temp. ebul. 97.2°C) del alcohol alílico (Temp. ebul. 96.9°C) debido a sus similares puntos de ebullición. La selectividad del alcohol alílico frente al 1-propanol se ha definido como S_R y es calculada como:

$$S_R (\%) = \frac{\text{Alcohol alílico (wt)}}{\text{Alcohol alílico (\%) + 1-propanol (\%)}} \times 100$$

En esta Memoria se han empleado las anteriores magnitudes para comparar los catalizadores objetos de estudio

V.5.3.2. REACCION DE PIROLISIS

Como paso previo al estudio de la actividad catalítica en la isomerización del óxido de propileno, se procedió a analizar, el efecto de la pirólisis del óxido de propileno debida a las esferillas de vidrio empleadas para evitar la compactación del lecho catalítico. La cantidad de vidrio utilizada

en todos los ensayos fue de 0.66 g a la temperatura de reacción, 275°C. En la Tabla 35 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 35. Porcentajes en peso de los productos obtenidos en la pirólisis del óxido de propileno en presencia del relleno de vidrio empleado en el proceso (W=0.66g, T=275°C).

Pulso (μ l)	Conversión (%)	Productos obtenidos ^(a) (%)					
		OP	AA	PrOH	PA	AC	C ₃ ⁺
1	19.2	80.8	2.92	0.25	10.59	2.91	1.97
2	11.9	88.1	2.14	0.12	6.11	1.78	1.53
3	9.8	90.2	1.93	0.13	4.76	1.47	1.40
4	7.9	92.1	1.56	0.10	3.67	1.17	1.26
5	6.1	93.9	1.49	0.07	2.45	0.92	1.04

(a) OP=Óxido de propileno. AA=Alcohol alílico. PrOH=1-propanol. PA=Propanal. AC=Acetona. C₃⁺=Propileno.

De los datos de la Tabla 35 puede deducirse que el producto de isomerización, alcohol alílico, aparece en muy pequeña proporción en el proceso térmico. Lo mismo ocurre con el producto no deseado de reducción, 1-propanol. Por otra parte la pirólisis conduce a propanal, como producto más significativo y en menor proporción a acetona y propileno. Por tanto hay que tener en cuenta que el proceso de pirólisis provoca una pequeña conversión del óxido de propileno a la temperatura de reacción. No obstante, el porcentaje obtenido es muy pequeño, comparado con las conversiones en presencia del catalizador, especialmente en el caso del alcohol alílico y 1-propanol (ver Tabla 36 a 72), lo cual hace que se asignen a estos productos un origen eminentemente catalítico. Por otro lado, propanal y acetona se producen también en los centros ácidos o básicos del catalizador, por lo cual es difícil asignar un porcentaje claro debido al proceso de pirólisis.

V.5.3.3. CATALIZADORES MASICOS

En primer lugar se abordó el estudio de los catalizadores obtenidos según la patente de Hardy (6). Este autor muestra en sus resultados, que la activación del catalizador con H₃PO₄ diluido produce un pequeño aumento de la conversión, un mantenimiento de la selectividad global y como hecho importante e innovador origen de la patente, una ligera disminución del porcentaje de 1-propanol del 1.27 al 1.03, comparando el catalizador "no activado" y el "activado".

En las Tablas 36 y 37 se muestran los resultados obtenidos por ambos catalizadores, SACT-5.69 y ACT-5.69 respectivamente. En líneas generales se aprecia con el "proceso de activación" un

mantenimiento de la conversión de óxido de propileno, acompañado de un aumento de la selectividad. Tanto la selectividad general a alcohol alílico, como la selectividad de 1-propanol frente a alcohol alílico, S_R , se ven sensiblemente aumentadas (Figuras 70 y 71). Las causas están en la disminución de los subproductos, propanal, acetona y 1-propanol (Tablas 36 y 37). Observando las cantidades de 1-propanol obtenidas (Figura 70), subproducto por el cual los autores muestran más interés dados los problemas de separación del alcohol alílico, puede comprobarse una disminución que llega a alcanzar el 50 % en el catalizador ACT-5.69, con respecto al catalizador no activado, SACT-5.69. Por otro lado se aprecia la fuerte disminución en el porcentaje de acetona ($\approx 50\%$) lo cual debe explicarse por la disminución de los centros fuertemente básicos de la superficie del sólido por tratamiento con H_3PO_4 (21,52). Así se puede concluir que el aumento de la selectividad a alcohol alílico se debe a:

- i) Disminución de la formación de acetona a partir de óxido de propileno, por disminución de del número de centros básicos (21).
- ii) Disminución del carácter básico de la superficie lo que dificulta la transformación de alcohol alílico en 1-propanol por reducción de aquel, catalizada por centros básicos (110,111).

Todo esto está asociado además, a la disminución del contenido de Li_2CO_3 de la superficie del catalizador, lo que provoca una superficie más activa.

Tabla 36. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el catalizador SACT-5.69 ($T=275^\circ C$).

PULSO (μl)	C^a %	S^b %	S_R^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	67.0	64.4	90.3	33.0	43.2	8.84	6.05	4.65
2	57.8	66.3	90.9	42.2	35.7	7.97	5.79	3.58
3	50.6	67.5	91.7	49.4	29.9	7.81	5.31	2.57
4	46.0	68.7	92.1	53.9	27.5	7.64	4.97	2.50
5	40.9	71.0	94.3	59.1	29.0	7.33	3.69	1.76

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R : Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 37. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el catalizador ACT-5.69 (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	68.7	74.3	95.8	31.3	56.2	7.65	3.05	2.47
2	48.1	74.3	96.2	51.8	38.3	6.96	2.12	1.40
3	41.5	82.2	97.0	58.4	34.1	6.49	1.77	1.04
4	38.1	82.5	97.5	61.9	31.3	6.19	1.56	0.80
5	39.7	83.4	97.5	60.3	30.0	4.46	1.67	0.76

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

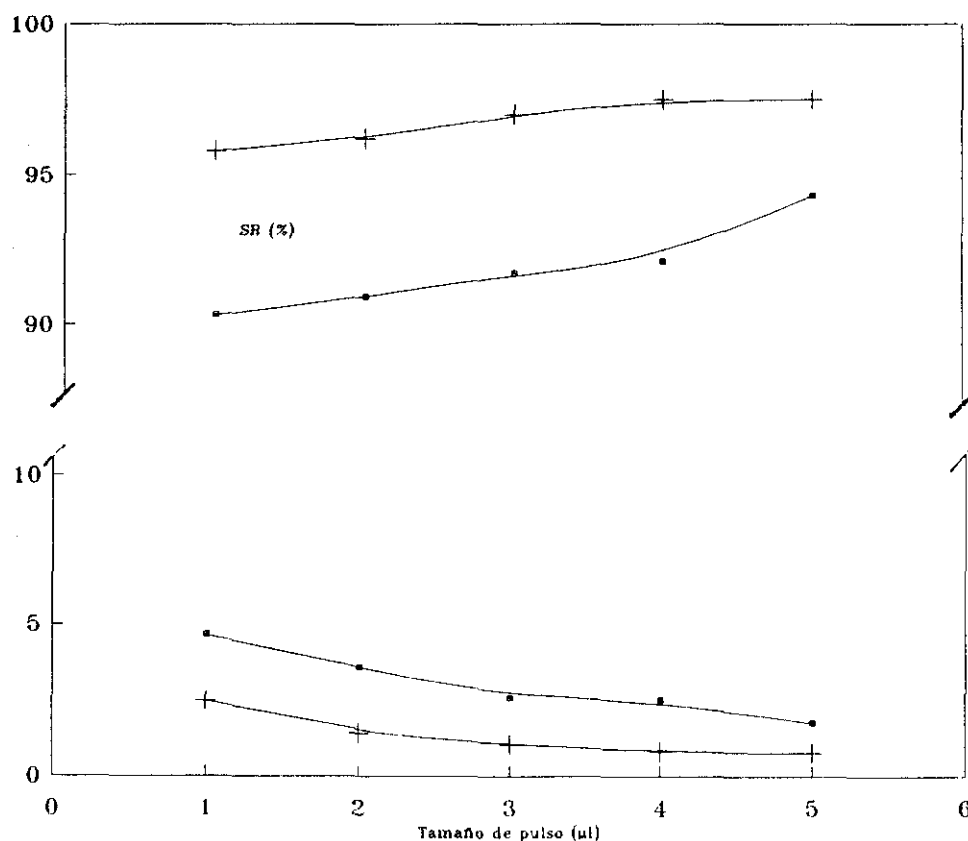


Figura 70. Producción de 1-propanol y S_R para (-) SACT-5.69 y (+) ACT-5.69.

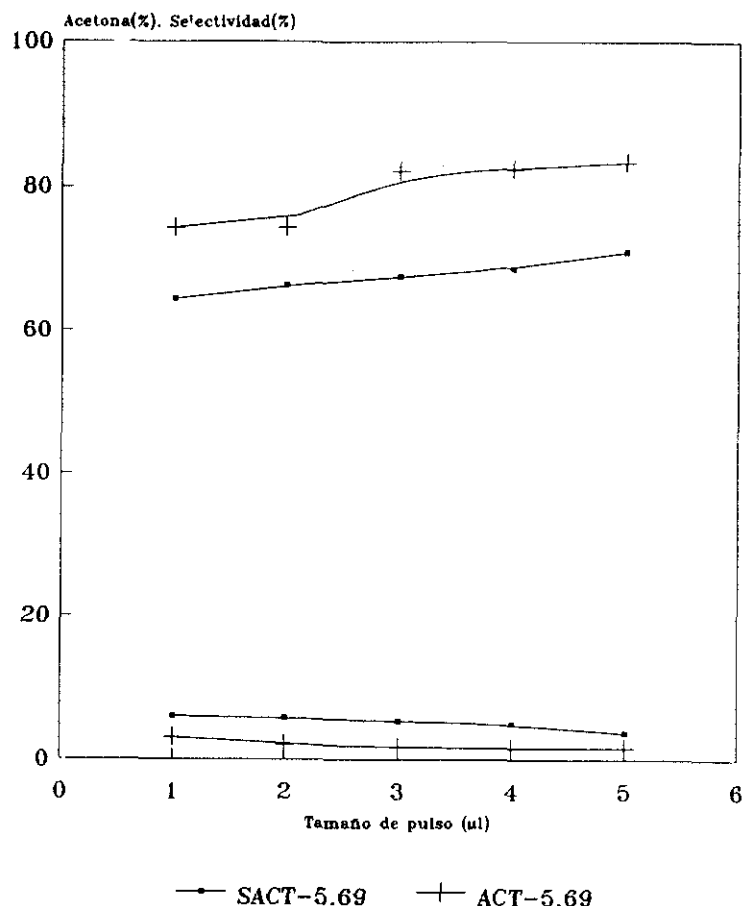


Figura 71. Producción de acetona y selectividad para (·) SACT-5.69 y (+) ACT-5.69.

El siguiente grupo de catalizadores másicos estudiados fueron los obtenidos a partir de H_3PO_4 e $LiOH \cdot H_2O$. El catalizador obtenido inicialmente con una relación molar $LiOH \cdot H_2O / H_3PO_4 = 4$, CAT-NA, se sometió a una serie de lavados con agua obteniéndose el catalizador CAT-NA(l), o se trató con una disolución de H_3PO_4 , tratamiento de "activación" análogo al descrito por Hardy (6), obteniéndose el catalizador CAT-A (Sección V.1). En las Tablas 38, 39 y 40 se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores CAT-NA, CAT-NA(l) y CAT-A, respectivamente. En la Figura 72 se representan los valores de conversión, selectividad y S_R para los distintos tamaños de pulso empleados.

A la vista de los resultados obtenidos se comprueba que tanto el tratamiento con agua o con disolución de H_3PO_4 , mejora la conversión, la selectividad y el valor de S_R (Figura 72) ya que los catalizadores CAT-NA(l) y CAT-A presentan mejores resultados catalíticos en el proceso de isomerización que el catalizador CAT-NA. Puede observarse que el catalizador que no fue lavado con agua, ni "activado" con H_3PO_4 diluido, CAT-NA conduce a menor conversión de óxido de propileno y la mayor producción de 1-propanol. La selectividad a alcohol alílico es muy baja, se podría afirmar que inaceptable. La producción de alcohol alílico es pequeña y considerable la cantidad de

subproductos. Con el catalizador CAT-NA se obtiene una alta producción de 1-propanol respecto a la de alcohol alílico, de ahí los bajos valores de S_R (Tabla 38), muy inferiores a los del CAT-NA(l) y CAT-A. Por tanto el "proceso de activación" y/o el lavado con agua mejoran bastante las características catalíticas en estos catalizadores ya que ambas sustancias "ácidas" respecto a la superficie del catalizador eliminan centros muy básicos y Li_2CO_3 , que es inerte y recubre la superficie del catalizador, como se ha indicado anteriormente (Sección V.3). Denton en sus patentes (2-4) señala la importancia de realizar sobre el catalizador de Li_3PO_4 un mínimo de 3 a 5 lavados, esenciales, afirma este autor, si se desea conseguir una actividad catalítica adecuada. (% Final Alcohol alílico / n° lavados → 27/1, 75/2, 82/3, 87/4). En la síntesis del catalizador SACT-5.69, obtenido según el procedimiento descrito por Hardy (6), una vez precipitado el Li_3PO_4 , se lava cinco veces con agua caliente como paso previo al "proceso de activación". Este hecho beneficioso del lavado con H_2O por lo que todos los demás catalizadores que se han estudiado en esta Memoria hayan sido lavados con agua en su procedimiento de preparación (Sección V.1).

Tabla 38. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el catalizador CAT-NA.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	57.2	34.3	62.6	42.8	19.5	9.83	7.87	11.82
2	37.7	34.1	72.5	62.3	12.9	10.83	5.10	5.14
3	34.0	36.0	78.2	66.0	12.2	11.30	4.38	3.44
4	28.4	37.0	83.2	71.6	10.5	11.12	3.26	2.13
5	27.5	36.1	85.0	72.5	9.9	11.21	3.19	1.75

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R : Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Comparando los resultados obtenidos por el CAT-NA(l) y el CAT-A se pueden observar ciertas diferencias entre el tratamiento (lavado) con agua y el "proceso de activación" con H_3PO_4 diluido (Tablas 39 y 40). La conversión de óxido de propileno es menor para el catalizador activado, CAT-A, que para el catalizador lavado con agua, CAT-NA(l), sin embargo la producción de alcohol alílico es similar para ambos catalizadores, evidentemente esto se traduce en una mayor selectividad para el catalizador CAT-A. El catalizador CAT-NA(l) presenta mayor conversión de óxido de propileno que se manifiesta en un aumento de la producción de propanal y acetona. Las cantidades de 1-propanol obtenidas son las mismas y por lo tanto similares los valores de S_R .

Si se comparan los porcentajes de propanal y acetona de los tres catalizadores, se vuelve a obtener la misma conclusión que el caso de los catalizadores tipo Hardy. Por lo que se refiere a la

influencia de las propiedades texturales, éstas parecen no jugar un papel decisivo en la isomerización pues el CAT-A o el CAT-NA tienen mayor superficie específica que el ACT-5.69 y SACT-5.69 (Sección V.3.1) y dan conversiones iguales o inferiores, así como menores S_R (Tabla 36 y 37 frente a Tabla 39 y 40). Así pues el fenómeno de isomerización está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido y no tanto con las texturales, lo cual concuerda con sus estructura meso y macroporosa. Esto se pone de manifiesto en que los catalizadores más activos poseen un valor más alto de temperatura de transición exotérmica $\beta \rightarrow \gamma$ y del término C de la ecuación BET. Ambas características indican la presencia de superficies más libres de carbonato y más cargadas y por lo que se deduce de los datos de actividad, más activas y selectivas.

Tabla 39. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el catalizador CAT-NA(I).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	73.3	60.5	85.5	26.7	44.3	6.28	7.25	7.52
2	59.8	60.0	89.0	40.2	35.9	4.66	5.07	4.45
3	56.4	59.8	90.3	43.6	33.7	5.17	3.70	3.64
4	50.2	58.7	90.7	49.8	29.5	6.11	3.17	3.03
5	48.6	58.4	93.1	51.4	28.4	12.70	3.32	2.10

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 40. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el catalizador CAT-A.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	65.3	70.1	86.1	34.7	45.7	3.68	5.66	7.37
2	45.2	72.2	89.5	54.8	32.6	3.53	3.67	3.81
3	39.2	74.0	91.4	60.8	29.0	3.45	3.09	2.74
4	37.5	74.7	92.5	62.5	28.0	3.46	2.95	2.27
5	32.8	76.9	93.7	67.2	25.2	2.68	2.53	1.69

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

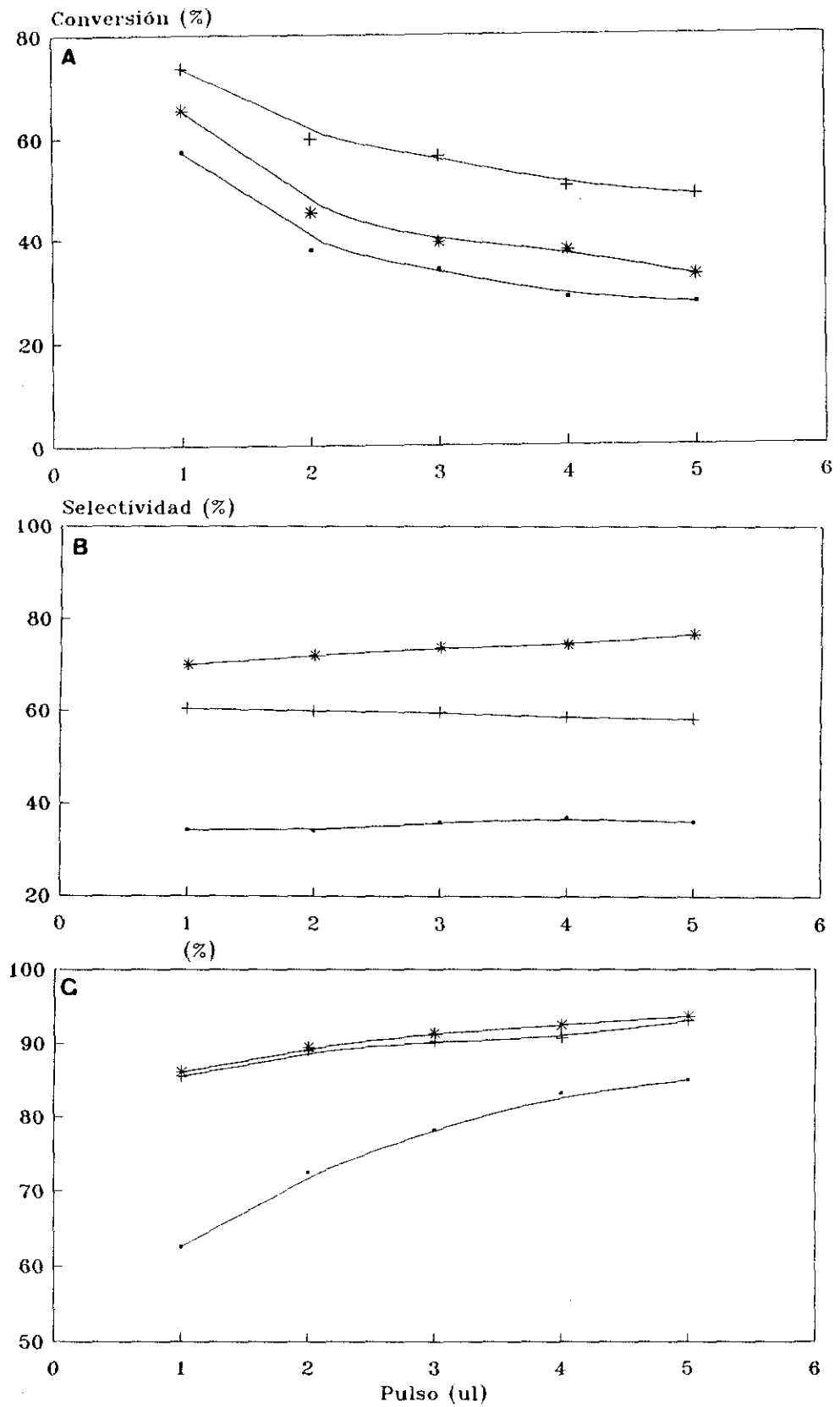


Figura 72. (a) Conversión, (b) Selectividad y (c) S_R , para los catalizadores (·) CAT-NA, (+) CAT-NA(l) y (*) CAT-A.

Por último se muestran en la Tabla 41 los resultados de otro catalizador másico el CAT-FOS obtenido con una relación molar $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4=3$ a diferencia del CAT-A que fue de 4.

Tabla 41. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el catalizador CAT-FOS.

PULSO (μl)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	69.2	75.4	91.9	30.9	52.1	5.11	5.18	4.58
2	57.7	76.4	93.9	42.3	44.1	4.89	4.64	2.83
3	47.3	75.2	94.6	52.9	35.9	4.39	4.01	2.01
4	44.6	75.6	94.6	55.7	33.4	4.53	3.79	1.90
5	41.5	75.7	95.7	59.2	30.5	4.85	3.48	1.37

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.

(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

El catalizador CAT-FOS mostró mejores resultados catalíticos que los catalizadores de su mismo grupo obtenidos a partir de H_3PO_4 , CAT-NA, CAT-NA(I), y CAT-A. Se observa fundamentalmente el aumento del porcentaje de alcohol alílico y una baja proporción de 1-propanol. Estos resultados confirman lo indicado anteriormente, ya que este catalizador posee un elevado valor de C (368.2) similar al ACT-5.69 (320.8) que da un patrón de actividad muy similar (Tablas 37 y 41), los cuales además tienen el mismo valor de la temperatura de transición $\beta \rightarrow \gamma$ (Sección V.2.5).

Este catalizador fue sometido a un tratamiento con una disolución saturada de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a tiempos de contacto crecientes, obteniéndose los sólidos FOS-12h, FOS-24h, FOS-48h y FOS-84h dependiendo del tiempo de tratamiento. Los resultados obtenidos utilizando estos sólidos como catalizadores se recogen en las Tablas 42, 43, 44 y 45. Estos sólidos no presentan actividad catalítica significativa, la conversión de óxido de propileno que muestran es del mismo orden que la obtenida en el proceso térmico (Tabla 35). Por tanto el tratamiento con una disolución saturada de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, que implica la deposición de Li_2CO_3 sobre la superficie (Sección V.2, y V.3), anula la actividad isomerizante del catalizador. Para comprobar esta afirmación se utilizó Li_2CO_3 puro en el proceso, en la Tabla 46 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo el proceso de isomerización del óxido de propileno con este sólido y en la Figura 73 su comparación con el catalizador CAT-FOS y FOS-48h. La escasa actividad del Li_2CO_3 en el proceso es evidente por tanto se puede deducir que es el Li_2CO_3 depositado superficialmente, sobre la especie activa y detectado por diversas técnicas, es el causante de la inhibición catalítica, observándose ya esta desactivación en el FOS-12h.

Tabla 42. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el sólido FOS-12h (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	15.9	---	---	84.1	3.30	1.99	4.36	4.86
2	12.2	---	---	87.8	2.47	2.13	3.61	3.51
3	7.9	---	---	92.1	1.62	1.87	2.26	1.84
4	6.7	---	---	93.3	1.46	1.74	1.88	1.38
5	6.1	---	---	93.9	1.37	1.61	1.78	1.18

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.

(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 43. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el sólido FOS-24h (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	20.3	---	---	79.7	4.13	3.23	5.61	6.44
2	14.2	---	---	85.8	3.22	2.63	3.62	4.09
3	11.6	---	---	88.4	2.53	2.68	3.17	2.75
4	9.2	---	---	90.8	1.95	2.19	2.57	2.09
5	7.9	---	---	92.0	2.02	1.98	2.07	1.54

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.

(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 44. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el sólido FOS-48h (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a	S ^b	S _R ^c	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
	%	%	%	OP	AA	PA	AC	PrOH
1	21.6	---	---	78.3	4.72	1.67	5.10	6.49
2	14.9	---	---	85.1	2.93	2.13	4.60	3.77
3	12.3	---	---	87.7	2.26	2.26	3.97	2.97
4	10.4	---	---	89.5	1.85	2.11	3.44	2.45
5	8.1	---	---	91.9	1.70	1.67	2.71	1.63

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 45. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el sólido FOS-84h (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a	S ^b	S _R ^c	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
	%	%	%	OP	AA	PA	AC	PrOH
1	24.9	---	---	75.1	2.57	3.08	8.41	8.33
2	11.0	---	---	89.0	1.47	2.92	3.62	2.50
3	7.9	---	---	92.1	1.11	2.34	2.55	1.52
4	6.4	---	---	93.6	0.97	2.00	2.09	1.12
5	5.3	---	---	94.7	0.84	1.67	1.68	0.87

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 46. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el Li_2CO_3 .

PULSO (μl)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	8.07	15.6	88.7	91.9	1.26	4.35	1.79	0.16
2	6.89	19.3	89.9	93.1	1.33	3.60	1.41	0.15
3	4.63	17.5	87.1	95.4	0.81	2.43	1.03	0.12
4	3.14	23.2	91.2	96.9	0.73	1.55	0.61	0.07
5	2.95	22.7	89.3	97.0	0.67	1.37	0.62	0.08

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.

(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

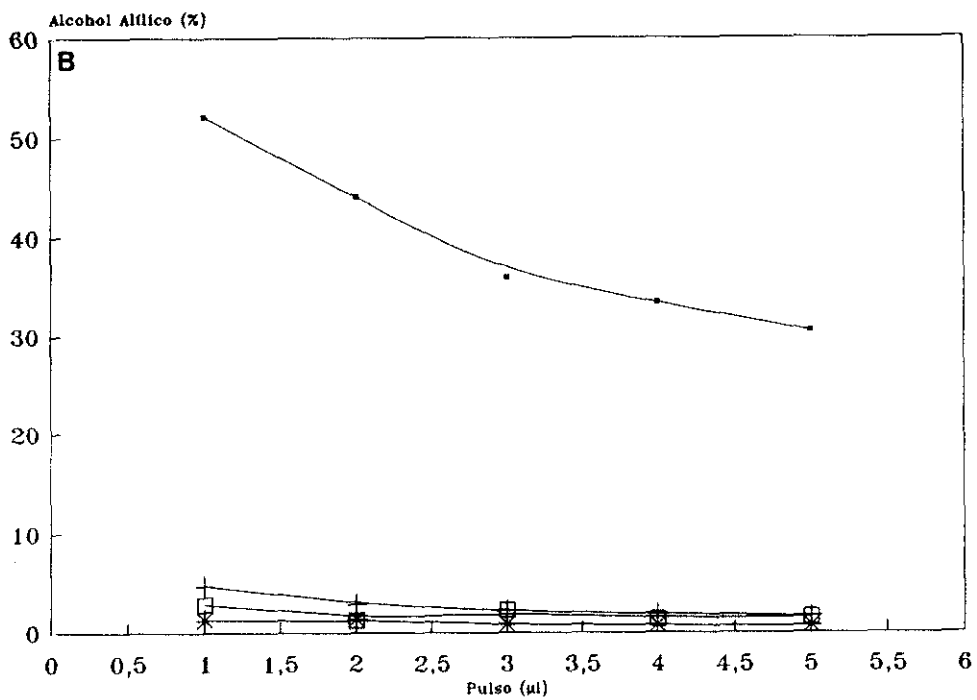
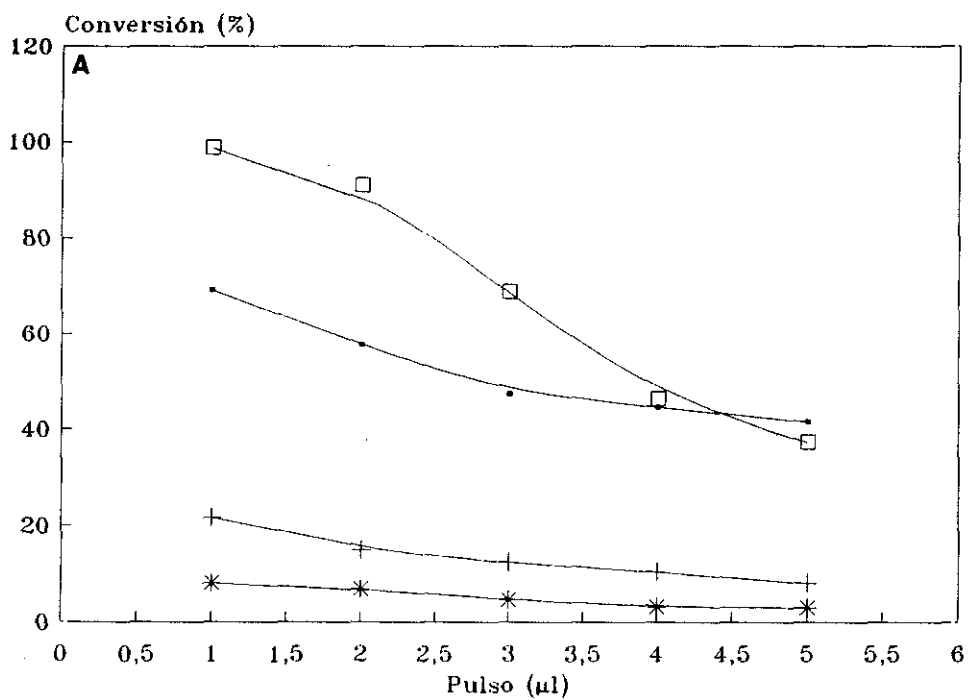


Figura 73. (a) Conversión, (b) Producción de alcohol alílico, (c) acetona y (d) propanal, para (·) CAT-FOS, (+) FOS-48h, (*) Li₂CO₃ y (□) FOS-HCl.

De todo lo expuesto se puede concluir que, la síntesis de los catalizadores de Li_3PO_4 apropiados para el proceso, se realiza en medio básico. El pH final de la disolución donde se obtienen estos catalizadores se ha de encontrar dentro del rango 11.5-12.0. La presencia de Li_2CO_3 , detectada en todos los catalizadores por XPS, ATD-ATG y IR, es consecuencia de la preparación en condiciones de libre exposición al CO_2 atmosférico. La mejora de la actividad catalítica con el lavado con agua y con la "activación" con H_3PO_4 podría entenderse como consecuencia de la eliminación de Li_2CO_3 que estaría inhibiendo centros activos de la superficie del Li_3PO_4 . Por último indicar que la temperatura de transición $\beta \rightarrow \gamma$ exotérmica y la magnitud C, son parámetros que han indicado una correlación directa con la actividad del catalizador.

El CAT-FOS fue tratado con una corriente de HCl seco obteniéndose el sólido FOS-HCl. En la Tabla 47 se muestran los resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno, En la Figura 73 se comparan CAT-FOS y FOS-HCl. El patrón de actividad que se obtiene es totalmente diferente. Hay una alta conversión de óxido de propileno dirigida principalmente hacia propanal y acetona, ambas en las mismas proporciones. En este material se ha confirmado la presencia de LiH_2PO_4 y LiCl , se presenta por tanto como un catalizador ácido de Brønsted, el cual cataliza el proceso via iones carbonilo.

Tabla 47. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el FOS-HCl ($T=275^\circ\text{C}$).

PULSO (μl)	C ^a %	S _T ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	98.7	----	----	1.3	2.87	40.3	45.2	1.42
2	91.0	----	----	9.0	1.24	41.0	43.0	1.24
3	68.8	----	----	31.1	2.28	30.1	30.2	1.19
4	46.3	----	----	53.7	1.35	20.5	20.8	0.75
5	37.2	----	----	62.8	1.55	17.3	14.3	0.56

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

En los estudios estructurales del Li_3PO_4 realizados por Keffer y otros (43), este autor describe el empleo de un Li_3PO_4 obtenido a partir de Li_2CO_3 y H_3PO_4 . Como se ha comentado anteriormente en esta Memoria con el fin de comparar estructuralmente los catalizadores no estequiométricos de Li_3PO_4 y el Li_3PO_4 descrito por Keffer, se llevó a cabo su preparación. El sólido obtenido se denominó FOSCO3. Como se muestra en la Tabla 48 y Figura 74, el sólido FOSCO3 carece de actividad catalítica, la conversión de óxido de propileno que produce es similar a la observada en el proceso térmico (Tabla 35).

Las causas de este comportamiento deben atribuirse al pH final de la disolución madre (pH=7.2). En estas condiciones de preparación el sólido presenta un defecto importante de iones Li(I) con una relación Li/P superficial de 0.43, posee un bajo valor de C (85.4) y la transición $\beta \rightarrow \gamma$ es endotérmica y a una temperatura. Estas características son opuestas a las que presentan los materiales activos en el proceso y preparados a pH básico (pH > 11.5) (Sección V.2 y V.39).

Tabla 48. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el sólido FOSCO3 (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	12.1	----	----	87.9	1.70	6.37	3.01	0.29
2	8.3	----	----	91.7	1.31	4.22	2.02	0.21
3	6.4	----	----	93.6	1.33	3.08	1.30	0.13
4	3.4	----	----	96.6	0.67	1.62	0.81	0.11
5	3.4	----	----	96.6	0.82	1.58	0.69	0.09

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

En los estudios estructurales sobre el Li₃PO₄ recogidos en la bibliografía y de los que se ha hecho referencia en una sección anterior de esta Memoria se describe la transformación de fase $\beta \rightarrow \gamma$ -Li₃PO₄. Por esta razón fue de interés el comprobar si el γ -Li₃PO₄ era o no más activo, tanto si procedía de un catalizador obtenido por reacción del LiOH·H₂O y H₃PO₄ (CAT-FOS) como de LiOH·H₂O y Na₃PO₄ (ACT-5.69). Se realizaron los ensayos de actividad catalítica para los catalizadores máxicos CAT-FOS y ACT-5.69 calcinados a 700°C los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 49 y 50 respectivamente. El material que se obtiene después de la calcinación a 700°C no presenta actividad catalítica, mostrando una pequeña conversión de óxido de propileno como consecuencia del proceso térmico (Figura 74). Como se ha visto en el estudio estructural de estos sólidos, al calcinar a 700°C se ha producido la transformación $\beta \rightarrow \gamma$ -Li₃PO₄ acompañada de una disminución importante de la superficie específica y una homogenización de la superficie del sólido, como se deduce del bajísimo valor de C (35.5)(Sección V.3). El catalizador CAT-FOS a 700°C presenta la estructura γ -Li₃PO₄ y una superficie específica ≈ 2 m²/g y no es activo en la isomerización del óxido de propileno, algo análogo le ocurre al ACT-5.69 calcinado a 700°C. No obstante puede observarse, que la proporción de propanal obtenida con ambos sólidos es significativamente diferente, mientras que la proporción de los otros productos es semejante. Esto debería atribuirse de acuerdo con Imanaka y col (21), a un mayor carácter ácido de este último material.

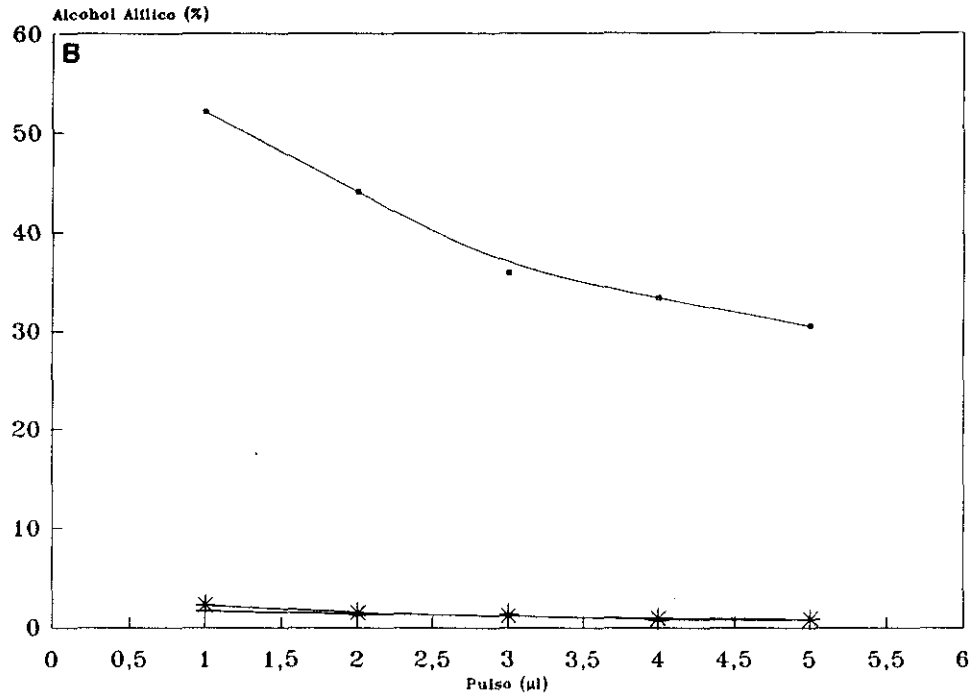
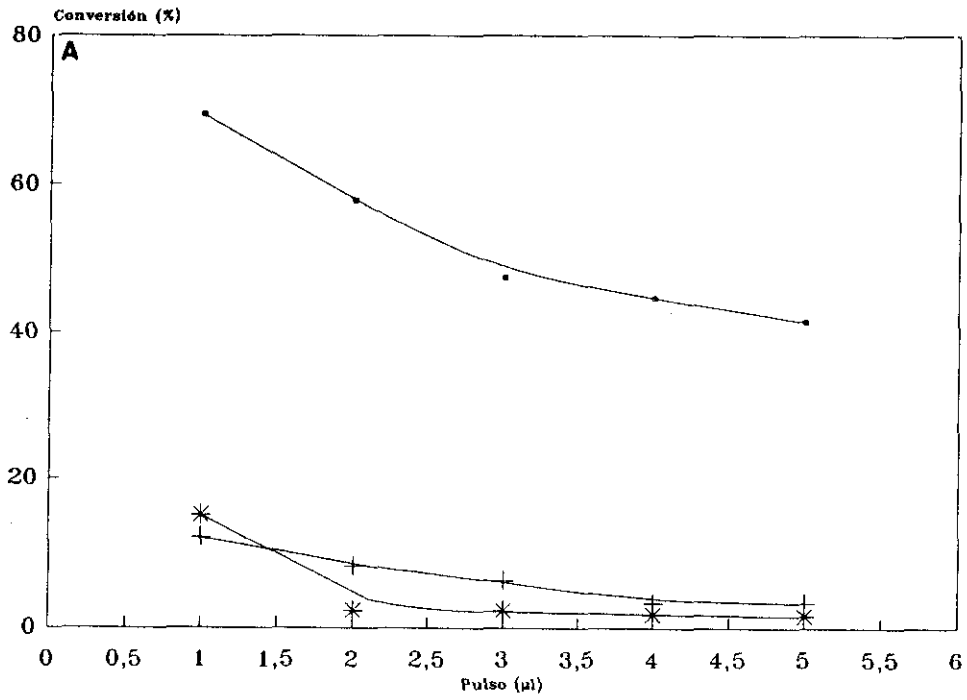


Figura 74. (a) Conversión, (b) Producción de alcohol alílico, para (·) CAT-FOS(β - Li_3PO_4), (+) FOSCO3(β - Li_3PO_4) y (*) CAT-FOS calcinado (γ - Li_3PO_4).

Tabla 49. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el CAT-FOS calcinado (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	15.1	---	---	84.9	2.24	9.97	2.53	---
2	2.3	---	---	97.7	1.45	0.32	1.08	---
3	2.3	---	---	97.7	1.16	0.15	0.72	---
4	1.8	---	---	98.2	0.92	0.14	0.51	---
5	1.6	---	---	98.4	0.83	0.10	0.41	---

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 50. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el ACT-5.69 calcinado (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	27.1	---	---	72.8	1.67	19.8	2.65	0.67
2	23.1	---	---	76.9	1.07	18.4	2.00	0.41
3	24.0	---	---	76.0	0.77	19.5	1.55	0.49
4	23.9	---	---	76.1	0.88	19.2	1.50	0.45
5	22.7	---	---	77.2	0.52	21.3	0.36	0.13

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

V.5.3.4. CATALIZADORES MEZCLADOS CON α -Al₂O₃

Dentro de este apartado se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores de Li₃PO₄ mezclados con α -Al₂O₃. Mediante una adición lenta de H₃PO₄ diluido a otra de LiOH·H₂O, se obtiene un Li₃PO₄ que posteriormente se mezcla en suspensión acuosa con α -Al₂O₃ según el procedimiento descrito por Scholte (11).

Se tienen en este grupo tres catalizadores. Por un lado el CAT-NAM, catalizador tipo Scholte y por otro los catalizadores CAT-AM y CAT-NAM.act en los que se introdujo la "activación" descrita por Hardy (6) antes (CAT-AM) y después (CAT-NAM.act) de la mezcla con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sección V.1). En las Tablas 51, 52 y 53 se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores CAT-NAM, CAT-NAM.act y CAT-AM. En la Figura 75 se compara el Li_3PO_4 sin mezclar (CAT-NA(I)), el mezclado (CAT-NAM) y el mezclado y activado (CAT-NAM.act).

Tabla 51. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador CAT-NAM ($T=275^\circ\text{C}$).

PULSO (μl)	C^a %	S^b %	S_R^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	75.0	68.9	88.9	24.9	51.7	4.66	6.23	6.47
2	60.8	72.7	91.4	39.2	44.2	4.07	5.09	4.17
3	48.9	79.6	93.3	51.1	38.9	3.05	3.51	2.78
4	45.2	77.9	94.2	54.8	35.2	2.64	3.03	2.18
5	42.5	81.6	94.6	57.5	34.7	2.55	2.91	1.99

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R : Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 52. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador CAT-NAM.act ($T=275^\circ\text{C}$).

PULSO (μl)	C^a %	S^b %	S_R^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	87.4	71.7	88.9	12.6	62.6	5.44	6.78	7.80
2	76.6	76.1	92.3	23.4	58.3	5.60	5.64	4.85
3	68.2	76.3	93.1	31.8	52.0	5.81	5.17	3.85
4	62.5	77.3	94.1	37.5	48.3	5.53	4.60	3.02
5	57.4	77.7	94.6	42.6	44.6	5.21	4.30	2.52

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R : Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 53. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador CAT-AM (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	91.9	72.1	90.0	8.1	66.3	7.76	6.80	7.37
2	77.3	74.0	91.5	22.7	57.2	6.85	5.34	5.28
3	68.5	76.0	93.6	31.5	52.0	6.59	4.72	3.53
4	63.2	76.4	93.6	36.8	48.3	6.13	4.64	3.29
5	59.0	77.2	94.3	41.0	45.5	5.80	4.18	2.77

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 54. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con α -Al₂O₃ (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	12.19	22.5	92.6	87.8	2.74	6.36	2.30	0.22
2	7.18	24.6	93.6	92.8	1.77	3.66	1.30	0.12
3	4.56	29.6	95.1	95.4	1.35	2.10	0.82	0.07
4	3.27	36.1	95.9	96.7	1.18	1.27	0.57	0.05

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

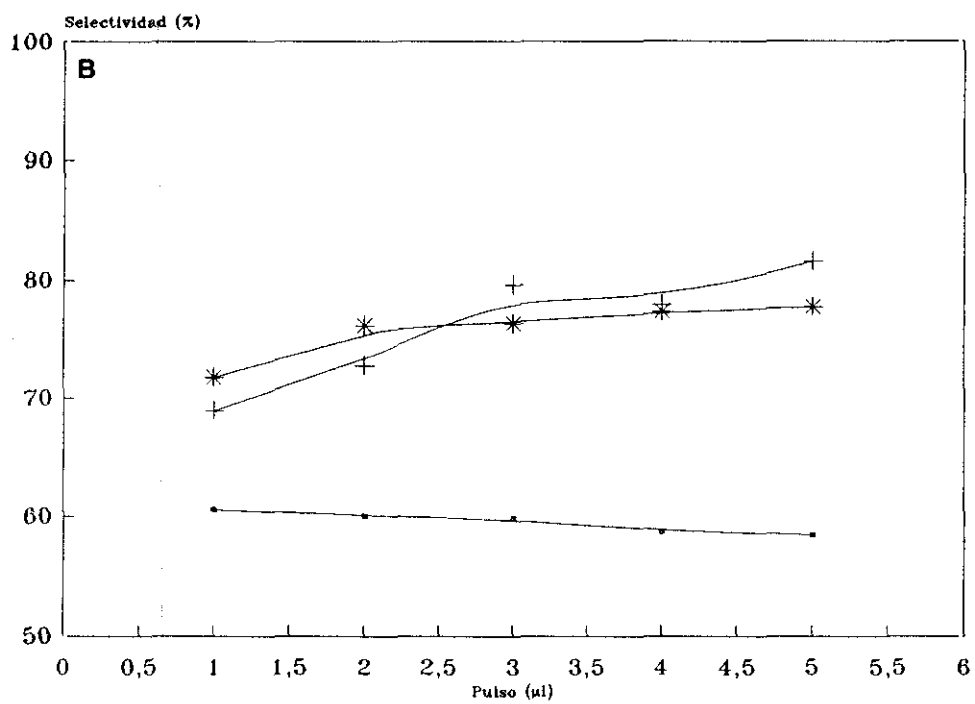
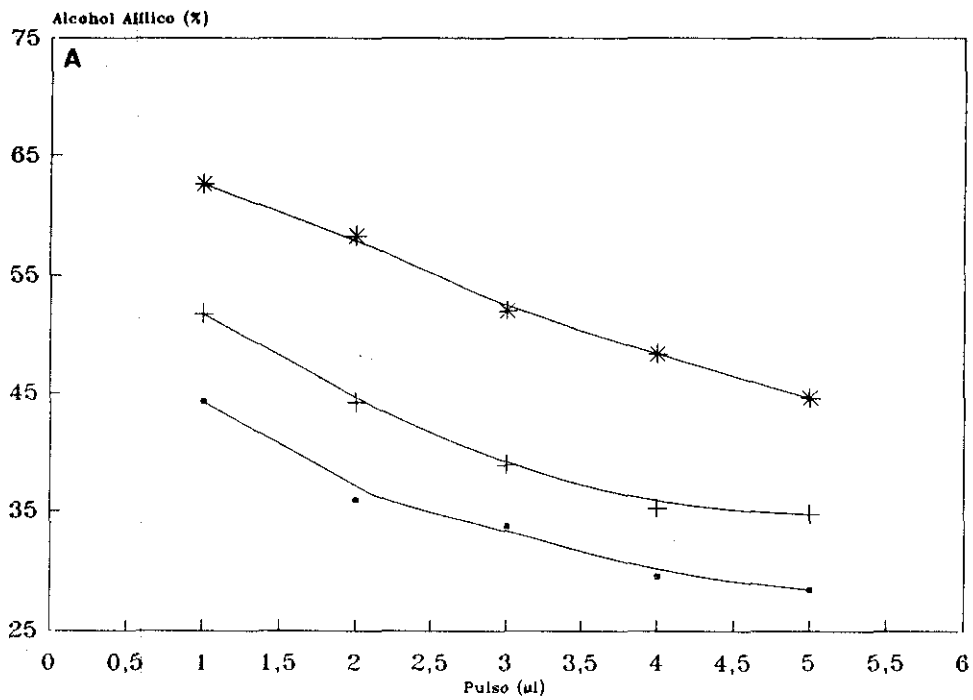


Figura 75. (a) Producción de alcohol alílico, (b) Selectividad para (·) CAT-NA(I), (+) CAT-NAM y (*) CAT-NAM.act.

Los catalizadores CAT-NAM.act y CAT-AM alcanzan valores muy parecidos de conversión, selectividad y S_R . Si se tiene en cuenta el esquema de síntesis, ambos catalizadores se diferencian sólo en el orden en que se procedió a la "activación" de la especie activa y la mezcla con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de lo que se deduce que el orden en que se relacionan estas operaciones no afecta a la actividad final. Estos catalizadores mezclados y "activados" presentan mejores resultados que el catalizador CAT-NAM, catalizador tipo Scholte que sólo fue mezclado y también respecto al catalizador másico CAT-NA(I) utilizado para la mezcla (Figura 75). La conversión para el CAT-AM y CAT-NAM.act es muy superior a la del CAT-NAM, manteniéndose valores similares en selectividad y S_R , dada la alta producción de alcohol alílico que se obtiene. Esto vuelve a indicar la bondad del tratamiento con H_3PO_4 respecto al que se lleva a cabo con H_2O , si bien en este caso parece probable que las mejores conversiones se deben a la eliminación de procesos secundarios. También se realizó la reacción de isomerización con la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleada en la mezcla a fin de analizar la contribución de ésta al proceso. En la Tabla 54 se muestran los resultados. La conversión de óxido de propileno que se obtiene es mínima y el patrón de conversiones es similar al del proceso de pirólisis (Tabla 35), si bien la cantidad de propanal es ligeramente inferior. Esto pone de manifiesto que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no es activa en el proceso de isomerización de óxido de propileno, por lo que la conversión obtenida con estos sólidos (Tablas 51-53) debe atribuirse a la especie activa $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$.

Por último decir que ante el hecho observado de que la mezcla con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mejora la actividad aunque la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por sí misma no es activa, hay que plantearse que la mejora se podría conseguir por dos motivos. El primero por interacción $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{PO}_4$ y el segundo por el tratamiento que se hace al mezclar con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que podría favorecer al Li_3PO_4 . El considerar la existencia de una interacción $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_3\text{PO}_4$ no parece muy pausable puesto que se ha realizado una simple mezcla y en condiciones muy suaves, concretamente se mezclaron la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el Li_3PO_4 en agua a $70\text{-}80^\circ\text{C}$ y se mantuvo en agitación la suspensión durante 3 horas. La otra posibilidad es que el hecho de suspender el Li_3PO_4 en agua caliente ($70\text{-}80^\circ\text{C}$) durante 3 horas active la superficie del Li_3PO_4 más activo. Este último planteamiento parece ser más correcto para dar respuesta al aumento de la actividad en los catalizadores mezclados. En la bibliografía más reciente se encuentra una patente de Daicel Chemical Industries (8) en la que se plantea como innovación el mantener en agua a 70°C durante 4 horas y luego lavar repetidas veces con agua a esta temperatura el Li_3PO_4 obtenido previamente. Esto apoya la hipótesis que anteriormente se ha expuesto.

En resumen tanto el lavado con agua caliente, como la activación con H_3PO_4 , como el tratamiento con agua caliente durante varias horas, mejora en mayor o menor medida la actividad catalítica en todos los catalizadores probados. Con el estudio de ATD-ATG, rayos-X, IR y XPS realizado se ha intentado dar una respuesta a estos hechos, constatándose el contenido de Li_2CO_3 en todos los catalizadores estudiados y su disminución al realizar los tratamientos antes mencionados. Esta presencia se puede explicar porque al adicionar el Na_3PO_4 o el H_3PO_4 a la disolución de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ va precipitando junto con el Li_3PO_4 el Li_2CO_3 por reacción del CO_2 atmosférico. Como se ha visto anteriormente el Li_2CO_3 no presenta actividad (Tabla 46) (Figura 73). El Li_2CO_3 que se

encuentre en la superficie del Li_3PO_4 actúa como una especie inerte pasivadora de zonas activas del Li_3PO_4 . Tanto los tratamientos con agua caliente como con H_3PO_4 diluido, provocan una solubilización del Li_2CO_3 agregado a la superficie del Li_3PO_4 , limpiando la superficie activa y como consecuencia aumentando la actividad catalítica.

La pregunta que queda en el aire es el por qué de la mezcla con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Si este sólido no aporta por si mismo mejoras en la actividad (Tabla 54) por qué H.B. Scholte mezcla con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para obtener su catalizador óptimo (CAT-NAM). La respuesta podría estar en la búsqueda de favorecer la selectividad del proceso. Este autor establece una temperatura óptima de trabajo de 310°C , algo superior a la temperatura más comúnmente utilizada por otros autores y empleada en este Trabajo que es 275°C . Al mezclar $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ en una relación en peso de 3.3 se perdería actividad, pues se trabaja con menos especie activa por unidad de masa que si se utiliza un catalizador másico de Li_3PO_4 . La explicación de todo esto podría estar en el empleo por parte del autor de la temperatura de trabajo a 310°C , con el consiguiente aumento en la conversión de óxido de propileno, pero esto llevaría a una disminución considerable de la selectividad.

La función de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ podría estar relacionada con la selectividad del proceso. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un material de propiedades refractarias, su presencia junto con el Li_3PO_4 en el catalizador pondría en juego dichas propiedades, en la dirección de favorecer la selectividad. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sería capaz de captar y mantener en su seno los excesos puntuales superficiales de calor que se producirían en los centros activos del Li_3PO_4 al realizarse la reacción de isomerización. Los excesos puntuales de calor en la superficie de un catalizador son un factor muy importante en la pérdida de selectividad. Scholte es un autor que trabaja con un reactor de flujo en fase vapor, en este tipo de reactores es difícil controlar la temperatura superficial del catalizador para reacciones exotérmicas, pues se provocan aumentos localizados de temperatura por encima de la temperatura óptima de trabajo, problema que se agravaría más cuanto más exotérmica fuese la reacción o cuanto más alta se quisiese conseguir la conversión. El problema de los excesos puntuales de temperatura en la superficie del catalizador se podrían solucionar, disipando calor fácilmente con la presencia de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que siendo inerte en el proceso catalítico y dadas sus propiedades térmicas, captaría y mantendría el calor en su seno con más avidez que el Li_3PO_4 sin intervenir en la conversión.

Otros autores (5,6,7,14) utilizan el Li_3PO_4 másico al 100 %, no mezclan con especies inertes y por tanto no pierden actividad por masa de catalizador. En estos trabajos se opera con un reactor en fase líquida, es decir suspenden el catalizador en un líquido de alto punto de ebullición e introducen la alimentación de óxido de propileno gaseoso en el sistema de reacción a 275°C (Sección I). El problema antes planteado de la selectividad se soluciona por medio del propio sistema de trabajo, pues el líquido de alto punto de ebullición donde suspenden el catalizador les sirve como medio de disipación de los excesos superficiales de temperatura que se producen en el catalizador.

V.5.3.5. CATALIZADORES SOPORTADOS

V.5.3.5.1. Soportados sobre γ -Al₂O₃

En las Tablas 55-58 se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores de Li₃PO₄ soportados sobre γ - Al₂O₃, GA1/10-SACT, GA1/10-ACT, GA1/2-SACT y GA1/2-ACT respectivamente.

Tabla 55. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador GA1/10-SACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	28.9	19.4	44.8	71.1	5.61	7.13	6.27	6.90
2	14.2	19.9	46.8	85.8	2.83	3.84	2.54	3.22
3	13.0	24.6	54.7	87.0	3.21	4.06	2.33	2.66
4	10.7	25.8	58.1	89.3	2.77	3.20	1.81	2.00
5	9.1	28.1	61.5	90.8	2.57	2.55	1.53	1.61

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 56. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador GA1/10-ACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	81.9	7.7	21.4	18.1	6.31	23.4	15.55	23.20
2	65.7	14.5	40.5	34.3	9.52	26.6	11.71	13.97
3	58.8	18.1	52.0	41.2	10.64	25.9	9.11	9.81
4	53.5	16.4	55.5	46.5	8.80	25.0	8.04	7.06
5	48.7	13.5	48.5	51.3	6.59	25.5	7.47	7.00

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 57. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador GA1/2-SACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	60.6	20.1	44.8	39.3	12.2	16.9	10.78	15.06
2	41.9	24.2	56.3	58.1	10.4	13.8	6.61	7.88
3	40.0	25.5	60.2	60.0	10.2	14.1	6.01	6.73
4	33.6	27.1	64.9	66.4	9.1	12.6	4.79	4.93
5	32.2	27.8	64.3	67.8	8.9	12.5	4.44	4.96

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.
(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 58. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador GA1/2-ACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	62.6	15.2	37.8	37.4	9.55	17.4	10.52	15.74
2	49.9	19.7	52.8	50.1	9.84	19.0	7.34	8.78
3	47.2	24.0	62.7	52.8	11.36	19.9	6.38	6.77
4	39.7	24.7	63.1	60.3	9.80	17.2	5.31	5.72
5	36.7	24.0	64.2	63.2	8.82	16.4	4.74	4.91

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.
(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 59. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T=275^\circ\text{C}$).

PULSO (μl)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	65.3	10.6	32.5	34.7	6.9	15.2	2.3	14.3
2	61.5	14.0	37.2	38.5	8.6	15.1	2.2	14.5
3	57.5	17.7	38.9	42.5	10.2	15.5	1.9	16.0
4	57.1	21.7	45.6	42.9	12.4	14.2	1.8	14.8
5	61.2	20.2	45.8	39.0	12.3	15.0	2.3	14.5

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Descartando desde un primer momento al catalizador GA1/10-SACT, con el que se obtiene una conversión de óxido de propileno considerablemente baja todos los demás muestran una conversión dentro de unos límites aceptables. Pero esta conversión no está dirigida mayoritariamente a alcohol alílico, existen altos porcentajes de los productos no deseados y por tanto se obtienen valores muy bajos de selectividad y S_R. En el mejor de los casos, para el catalizador GA1/2-ACT, estos valores están entre 15.2 y 24.0 % para la selectividad y 37.8 y 64.2 % para el valor de S_R. Como se ha comprobado por XPS (Sección V.3.2) en estos materiales la dispersión superficial de la especie activa, Li₃PO₄, es muy baja, por lo tanto es de suponer que la superficie de contacto que se encuentra el óxido de propileno para reaccionar es mayoritariamente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, los productos de reacción que se obtienen responden de forma mayoritaria a la actividad catalítica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tabla 59). Esto podría explicar también que en esta serie de catalizadores el "proceso de activación" del sólido según el procedimiento de Hardy (6) aunque ha provocado un aumento de la conversión del óxido de propileno ésta no ha ido dirigida a alcohol alílico. La selectividad obtenida para los catalizadores activados disminuye respecto a la de los no activados, pues si bien el tratamiento con H₃PO₄ eliminaría Li₂CO₃ superficial, pasivador de centros activos, los centros activos que quedarían descubiertos serían mayoritariamente los de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual haría aumentar el número de reacciones secundarias y con ello la disminución de la selectividad.

V.5.3.5.2. Soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Dados los excelentes resultados obtenidos con los catalizadores mezclados con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultó interesante preparar catalizadores soportados sobre este sólido a distintas relaciones Li₃PO₄/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores preparados fueron AA1/10-SACT, AA1/10-ACT, AA1/2-SACT, AA1/2-ACT, AA1/1-SACT, AA1/1-ACT, AA1/0.5-SACT y AA1/0.5-ACT, y los resultados obtenidos en

la isomerización de óxido de propileno se recogen en las Tabla 60-67.

Tabla 60. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador AA1/10-SACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	22.2	68.3	94.1	77.7	15.19	3.53	1.92	0.95
2	15.4	71.0	94.8	84.6	10.96	2.17	1.37	0.60
3	12.2	71.4	94.9	87.7	8.75	1.68	1.12	0.47
4	11.8	74.4	95.6	88.2	8.76	1.37	1.10	0.40
5	10.3	76.3	95.0	89.7	7.86	0.97	0.94	0.41

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 61. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador AA1/10-ACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	36.8	73.3	97.0	63.2	27.0	6.10	2.41	0.84
2	20.9	66.2	96.4	79.1	13.8	4.28	1.67	0.52
3	17.1	73.9	97.8	82.9	12.6	2.85	1.16	0.28
4	13.4	74.0	98.0	86.6	9.9	2.20	0.95	0.22
5	10.2	76.5	98.1	87.3	8.3	1.16	0.87	0.19

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 62. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador AA1/2-SACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	35.1	74.2	92.9	64.9	26.1	3.94	2.63	1.99
2	25.5	75.3	93.7	74.5	19.2	2.83	1.89	1.29
3	20.8	77.5	94.0	79.2	16.1	2.01	1.43	1.02
4	17.4	78.4	95.2	82.6	13.6	1.71	1.20	0.68
5	16.0	79.4	95.3	84.0	12.7	1.34	1.11	0.63

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 63. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador AA1/2-ACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	43.2	81.2	96.7	56.8	35.1	4.06	2.20	1.19
2	28.2	78.3	96.6	71.8	22.1	2.89	1.58	0.77
3	23.7	82.4	97.7	76.2	19.6	2.18	1.24	0.45
4	19.9	84.3	98.2	80.0	16.8	1.64	1.00	0.30
5	17.0	85.2	98.5	83.0	14.5	1.24	0.91	0.22

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 64. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador AA1/1-SACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	32.7	62.8	91.7	67.3	20.6	5.63	3.51	1.85
2	24.2	52.2	93.8	75.8	12.6	6.48	3.99	0.83
3	18.2	60.3	94.3	81.8	11.0	3.07	2.00	0.66
4	12.2	73.5	96.2	87.8	9.0	1.83	0.89	0.35
5	9.5	72.8	96.5	90.5	6.9	1.41	0.80	0.25

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.

(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 65. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador AA1/1-ACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	50.5	72.4	94.9	49.5	36.6	7.09	3.64	1.98
2	36.0	78.1	96.2	64.0	28.1	3.95	2.21	1.09
3	26.8	79.1	96.9	73.2	21.2	3.15	1.61	0.67
4	23.5	81.4	97.6	76.5	19.2	2.51	1.27	0.48
5	21.5	83.6	97.8	78.5	18.0	1.89	1.11	0.40

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.

(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 66. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador AA1/0.5-SACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	32.0	76.4	94.9	68.0	24.4	3.72	2.16	1.32
2	19.6	75.2	94.9	80.4	14.7	2.36	1.42	0.80
3	16.5	77.7	95.0	83.5	12.8	1.62	1.26	0.67
4	12.2	81.4	96.6	87.8	9.9	1.00	0.83	0.35
5	11.3	83.8	96.7	88.6	9.5	0.68	0.76	0.32

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 67. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador AA1/0.5-ACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	56.4	68.9	93.2	43.6	38.9	7.56	5.30	2.82
2	35.4	79.4	96.1	64.6	28.1	3.40	2.38	1.13
3	28.8	81.3	97.1	71.2	23.4	2.64	1.94	0.69
4	26.1	81.0	97.5	73.9	21.1	2.48	1.84	0.54
5	20.8	78.2	97.6	79.2	16.2	2.18	1.77	0.40

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Los resultados de conversión de óxido de propileno obtenidos con esta serie de catalizadores no han sido satisfactorios, ya que la producción de alcohol alílico ha sido pequeña. A pesar de conseguir un aumento lógico de la conversión al aumentar la relación Li₃PO₄/α-Al₂O₃ (por ejemplo AA1/10-ACT -Tabla 61- frente a AA1/0.5-ACT -Tabla 67-), la conversión óptima sigue siendo inferior a la obtenida con otros tipos de catalizadores (por ejemplo ACT-5.69 -Tabla 37- o CAT-A -Tabla 40-). Con respecto a la selectividad, es elevada pero insuficiente como para compensar la baja conversión obtenida. Es evidente, que si la conversión catalítica es pequeña, la conversión térmica,

como consecuencia del proceso de pirólisis, provoca que los porcentajes de propanal y acetona aumenten, aunque no lo hacen de forma muy importante, si afecta esto a la selectividad del proceso. Con respecto al valor de S_R , selectividad de alcohol alílico frente al 1-propanol, se puede decir que aunque los valores de S_R son buenos, se corresponden en general con baja conversión a alcohol alílico.

En cuanto al "proceso de activación con disolución de H_3PO_4 hay que decir que mejora la actividad catalítica para toda la serie de catalizadores, pero que a pesar de obtener mejores resultados, estos no se podrían considerar óptimos por conducir a conversiones a niveles inferiores a los obtenidos por otros catalizadores estudiados.

Por último indicar que todos estos catalizadores presentan valores de superficie específica muy bajos entre 6 y 20 m^2/g , siendo superiores al valor de la $\alpha-Al_2O_3$ ($<1m^2/g$) e inferiores a la de los Li_3PO_4 mássicos (Sección V.3.1). De esto se debe deducir que estos sólidos no son verdaderos catalizadores soportados, pues la superficie específica del soporte es menor que la del sólido a soportar.

V.5.3.5.3. Soportados sobre TiO_2

El TiO_2 tipo anatasa es un sólido comúnmente empleado en la preparación de catalizadores soportados. Es por ello por lo que se procedió a obtener un sólido con la relación, en principio más interesante a la luz de los resultados obtenidos hasta ahora. La actividad catalítica del TII/2-SACT se muestra en la Tabla 68.

Tabla 68. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador TII/2-SACT ($T=275^\circ C$).

PULSO (μl)	C^a %	S^b %	S_R^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	52.3	67.6	94.3	47.7	35.4	7.74	4.71	2.15
2	36.4	66.7	95.1	63.6	24.2	5.81	3.48	1.25
3	32.6	70.5	96.1	67.4	23.0	5.18	2.88	0.93
4	30.0	72.2	96.9	70.0	21.7	4.60	2.50	0.70
5	24.2	81.0	97.7	75.8	19.6	2.30	1.58	0.46

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R : Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 69. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con TiO_2 ($T=275^\circ\text{C}$).

PULSO (μl)	C^a %	S^b %	S_R^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	16.4	11.0	75.7	83.6	1.81	8.87	3.67	0.58
2	10.3	14.3	82.6	89.7	1.47	5.32	2.54	0.31
3	6.6	14.8	79.0	93.4	0.98	3.33	1.70	0.26

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R : Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Puede observarse que el TiO_2 conduce fundamentalmente a propanal y acetona, mostrando un comportamiento similar a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La superficie que muestra este catalizador es baja y de igual forma las conversiones que se consiguen de óxido de propileno no son altas. La producción de alcohol alílico es pequeña pero los productos secundarios no se obtienen en cantidades importantes por lo que la selectividad del proceso entra dentro de los límites aceptables. El valor de S_R puede considerarse muy bueno pero se corresponde con una producción baja de alcohol alílico. No obstante si se compara el catalizador TI1/2-SACT (Tabla 68) con su análogo AA1/2-SACT (Tabla 62) se observa que el catalizador soportado sobre TiO_2 da mayor conversión total y a alílico con selectividad total inferior y S_R similar. Esto se debe a la mayor proporción de propanal, debido al TiO_2 . Este diferente comportamiento no se debe a las propiedades texturales sino a las características químicas de la superficie del catalizador.

Así pues, se puede volver a concluir que dado el pequeño tamaño de la molécula a isomerizar, las propiedades texturales no limitan nunca el proceso. Este viene siempre controlado por la estructura $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ y la selectividad a alcohol alílico por el tratamiento del sólido y/o las propiedades químicas del soporte.

V.5.3.5.4. Soportados sobre SiO_2

Las excelentes propiedades de la SiO_2 como soporte de catalizadores llevaron a plantear el empleo de este soporte. Para ello se ha elegido una SiO_2 convencional de alta superficie específica y dos relaciones límite 1/2 y 1/10, obteniéndose los catalizadores SI1/2-SACT y SII/2-SACT, cuyos resultados de actividad catalítica a 275°C aparecen en la Tabla 70 a 72.

Tabla 70. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador SII/10-SACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	35.0	43.3	89.2	65.0	15.2	11.11	4.85	1.84
2	29.4	43.5	90.6	70.6	12.8	9.73	4.56	1.32
3	24.7	41.8	92.2	75.3	10.3	9.36	3.59	0.87
4	21.8	39.2	91.9	78.2	8.5	8.72	3.38	0.75
5	20.7	37.9	92.4	79.3	7.8	8.66	3.16	0.64

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 71. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador SII/2-SACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	96.3	74.7	88.7	3.7	72.0	3.36	6.50	9.14
2	89.6	78.5	91.1	9.4	71.6	3.51	5.47	6.81
3	85.9	80.2	92.6	15.3	67.9	3.95	5.26	5.34
4	81.9	80.4	93.4	18.7	65.3	4.60	5.16	4.51
5	79.3	80.7	94.2	20.1	64.9	4.86	5.03	4.02

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Con el catalizador de relación especie activa/soporte igual a 1/10, se obtiene una baja conversión en alcohol alílico y alta en propanal como cabía esperar de un soporte ligeramente ácido y de gran superficie específica. Cuando se aumenta la proporción de especie activa SII/2-SACT se aprecia un gran incremento en la conversión total a alcohol alílico sin un aumento de propanal y acetona, apreciándose solamente un aumento en la proporción de 1-propanol. Este porcentaje disminuye al tratar con H₃PO₄ como ocurre en los otros casos (Catalizador SII/2-ACT, Tabla 72). A pesar de ello la selectividad y el valor de S_R son buenos para el SII/2-SACT, transformándose en excelentes en el caso de SII/2-ACT, si bien el porcentaje de alcohol alílico obtenido es ligeramente inferior.

Tabla 72. Resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno con el catalizador SII/2-ACT (T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	90.1	78.7	91.6	9.9	70.9	3.58	4.87	6.56
2	80.8	80.8	93.3	19.1	65.3	3.54	4.92	4.70
3	73.2	81.3	94.0	26.8	59.6	3.66	4.56	3.78
4	66.9	81.5	94.7	33.1	54.5	3.75	4.44	3.09
5	65.5	81.5	95.4	34.4	53.4	3.99	4.56	2.60

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

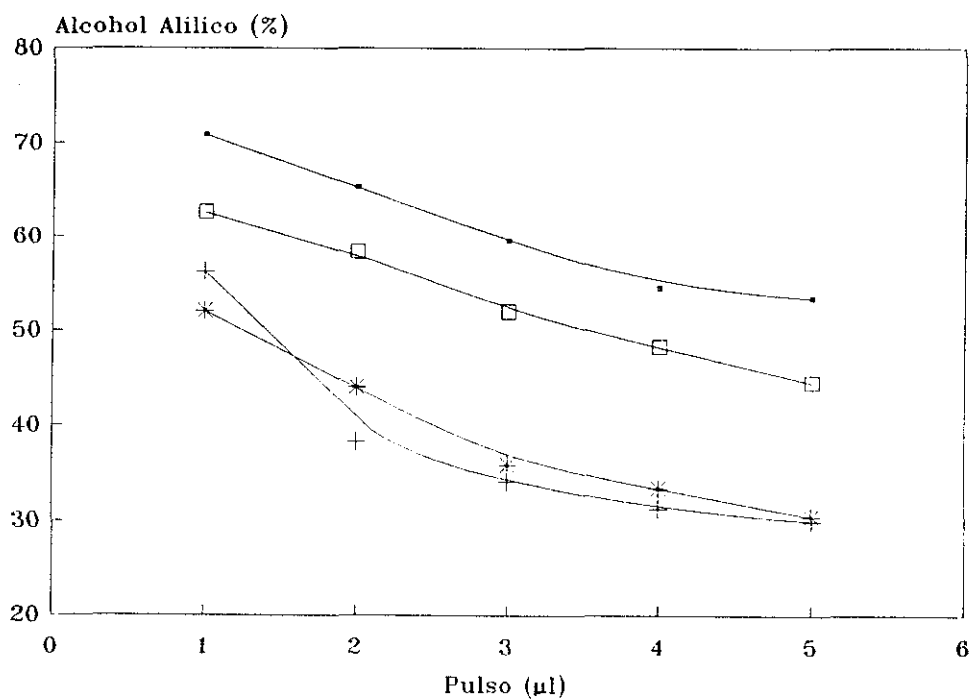


Figura 76. Producción de alcohol alílico (●) SII/2-ACT, (+) ACT-5.69, (*) CAT-FOS, (□) CAT-NAM.act (T=275°C).

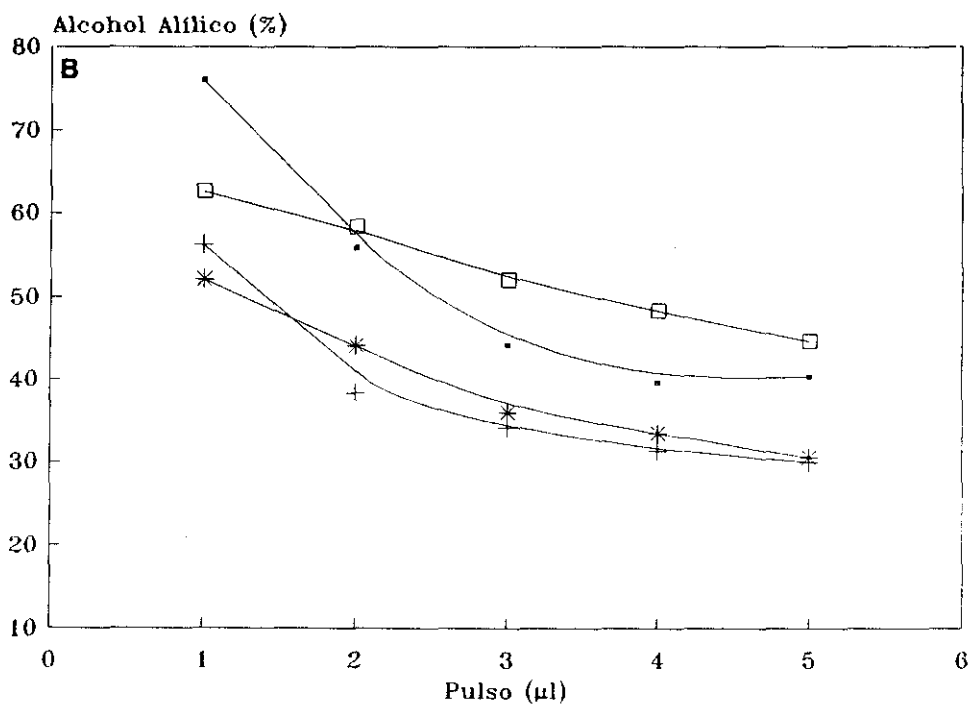
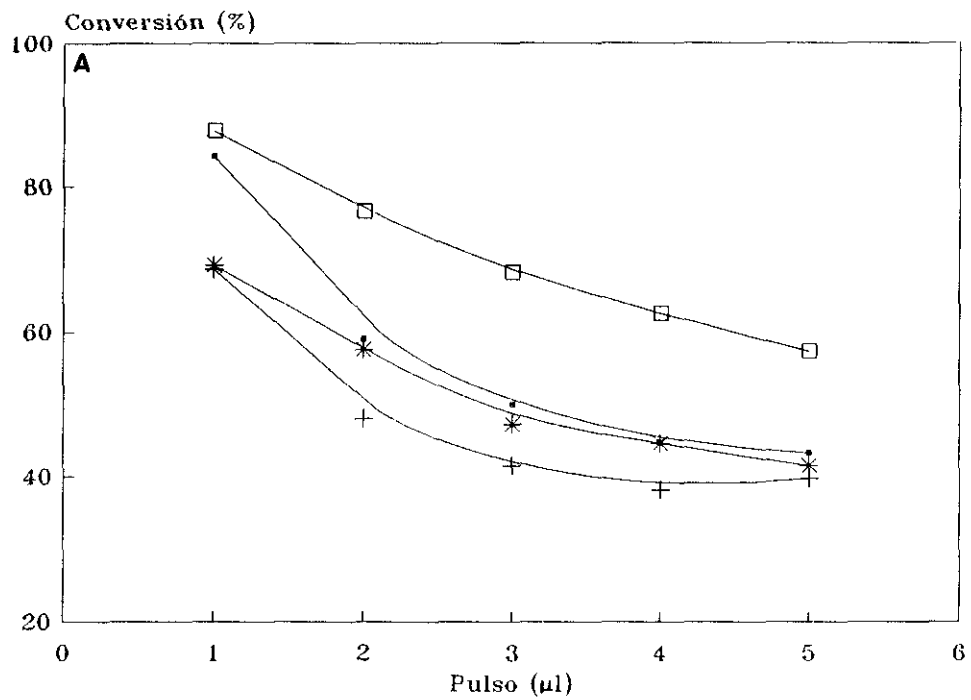


Figura 77. (A) Conversión de óxido de propileno (·) SII/2-ACT (T=245°C), (+) ACT-5.69 (*) CAT-FOS (□) CAT-NAM.act (T=275°C). (B) Producción de alcohol alílico, Idem.

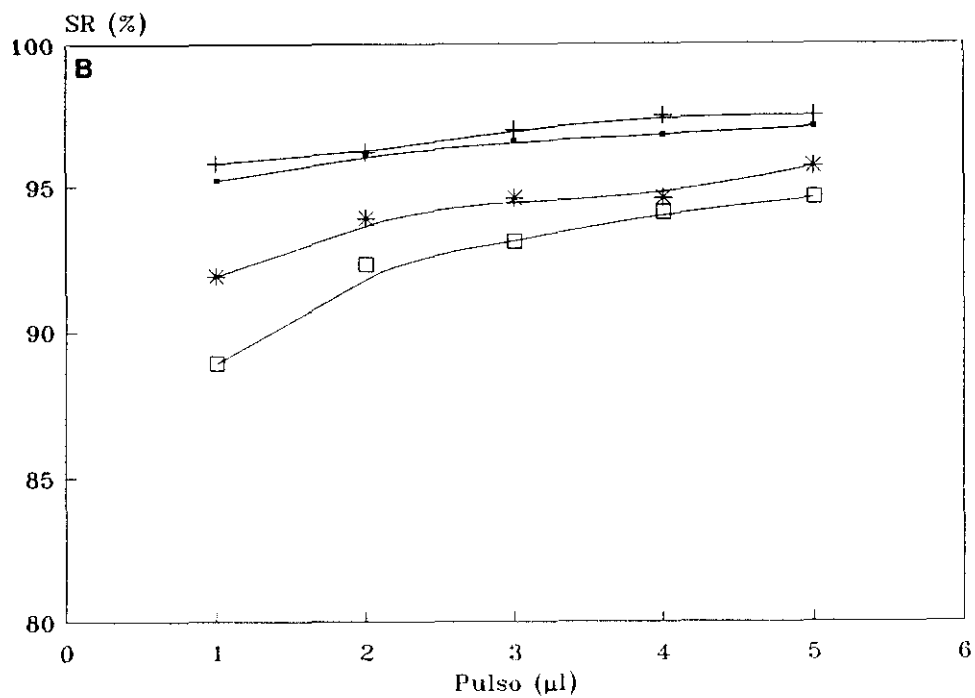
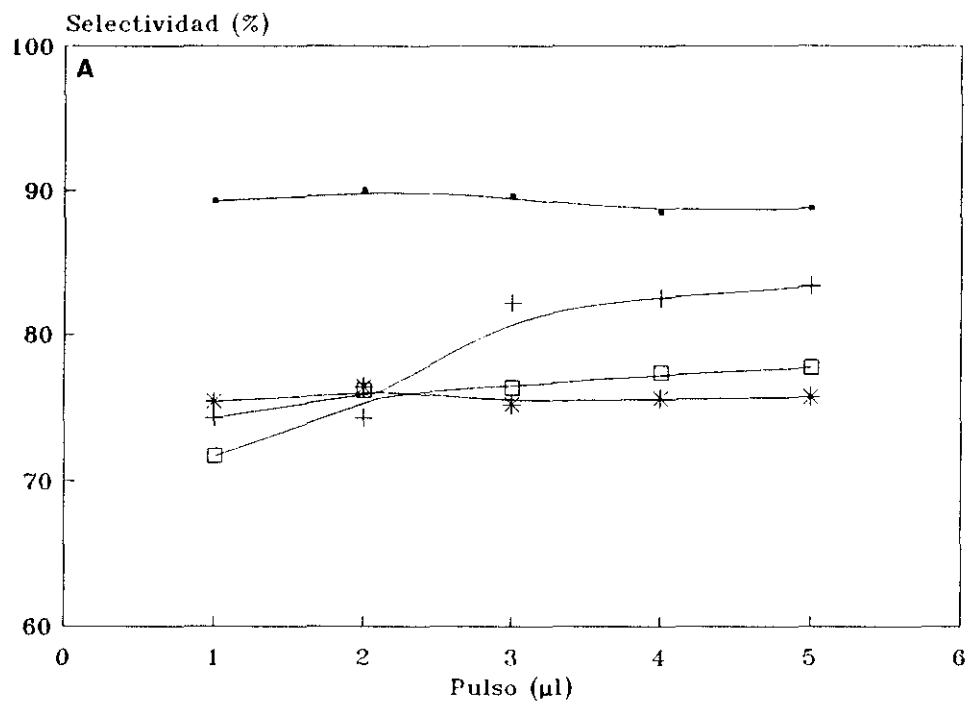


Figura 78. (A) Selectividad (●) SII/2-ACT ($T=245^{\circ}\text{C}$), (+) ACT-5.69 (*) CAT-FOS (□) CAT-AM.act ($T=275^{\circ}\text{C}$). (B) S_R , Idem.

Estos excelentes resultados pueden explicarse en función de la excelente dispersión obtenida de la especie activa sobre la superficie del soporte y que se refleja en el valor de la relación Li/Si obtenido por XPS (Sección V.3.2), lo cual favorece la reacción de isomerización a alcohol alílico respecto a las reacciones paralelas favorecidas por el soporte. En la Figura 76 se muestra la producción de alcohol alílico para los catalizadores con mejores resultados. El Si1/2-ACT presenta la mayor producción de alcohol alílico, superior a la de los catalizadores máxicos, ACT-5.69 y CAT-FOS, y el mezclado con α -Al₂O₃, CAT-NAM.act. En las Figuras 77 y 78 se muestra la actividad catalítica a 245°C del Si1/2-ACT frente a la de los demás catalizadores a 275°C. El Si1/2-ACT a 245°C presenta una conversión de óxido de propileno intermedia, inferior a la del CAT-NAM.act, similar al CAT-FOS y superior al ACT-5.69 a 275°C (Figura 77a). Esta conversión esta dirigida de forma mayoritaria a alcohol alílico. Como puede verse en la Figura 77c, la selectividad de Si1/2-ACT es muy superior a la obtenida por los otros catalizadores, con una producción de alcohol alílico mayor que la de los catalizadores máxicos, manteniendo una S_r similar al ACT-5.69 y superior a la de los demás.

V.5.4. ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS CATALIZADORES TRATADOS CON DIVERSAS SUSTANCIAS ACIDAS.

Dado que se encontraba descrito en la bibliografía la importancia de la naturaleza ácido-base de los centros activos de los catalizadores en la actividad y selectividad del proceso. Se procedió a saturar la superficie del catalizador tipo Hardy con diversos agentes químicos y probar su actividad catalítica.

V.5.4.1. METODO EXPERIMENTAL

El catalizador empleado fue el ACT-5.69 obtenido según el procedimiento descrito por Hardy (6) (Sección V.1). Los ensayos se llevaron a cabo con el catalizador tratado con ácido benzoico (ACT-5.69AB). El catalizador una vez mantenido en suspensión ciclohexénica con el agente valorante durante 60 minutos, es filtrado y secado en una estufa a 140°C durante 16 horas.

V.5.4.2. RESULTADOS Y DISCUSION

En las Tabla 73 se muestran los resultados obtenidos con los catalizador tratado. En la Figura 79 se muestra la conversión taotal de óxido de propileno y la producción de alcohol alílico, obtenida con ambos catalizadores, catalizador sin tratar, ACT-5.69 y catalizador tratado con ácido benzoico, ACT-5.69AB.

Tabla 73. Resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno con el catalizador ACT-5.69 tratado con ácido benzoico (ACT-5.69AB).

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
1	65.2	76.9	93.4	34.8	50.2	4.69	5.54	3.40
2	50.8	79.4	94.9	49.1	40.3	3.40	4.03	2.15
3	44.8	80.8	95.1	52.2	36.2	2.88	3.14	1.85
4	42.0	81.2	95.9	57.9	34.2	2.66	2.87	1.45
5	39.2	83.0	96.5	61.0	32.6	2.40	2.58	1.18

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

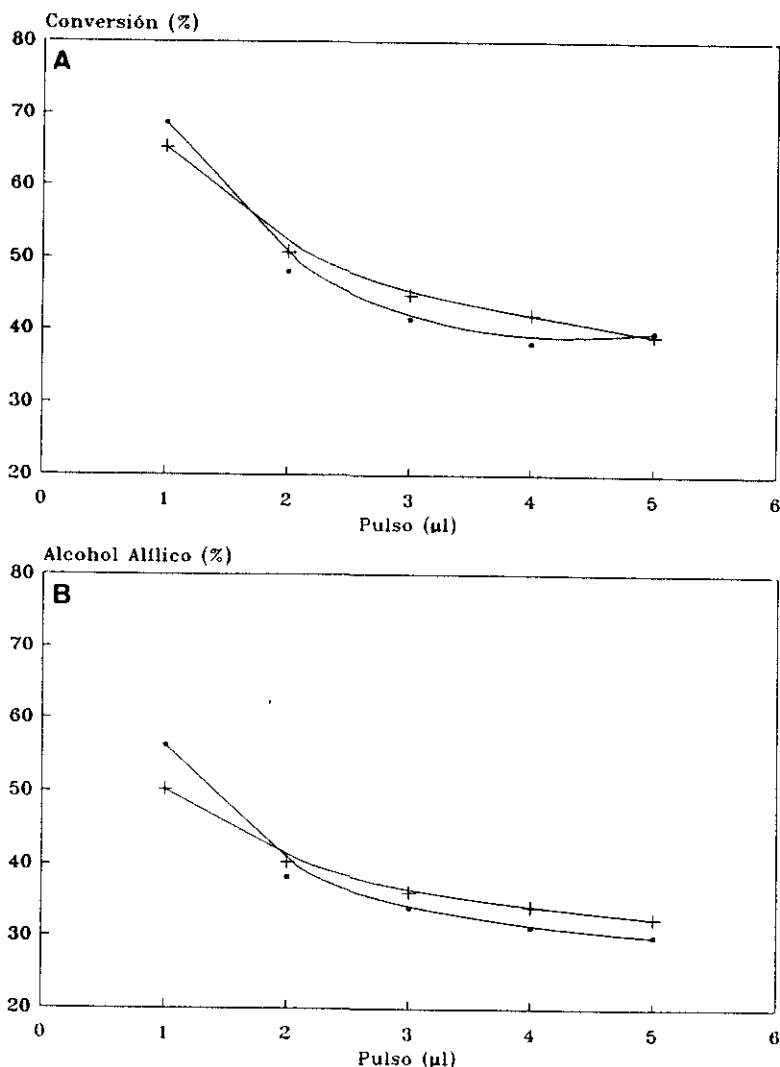
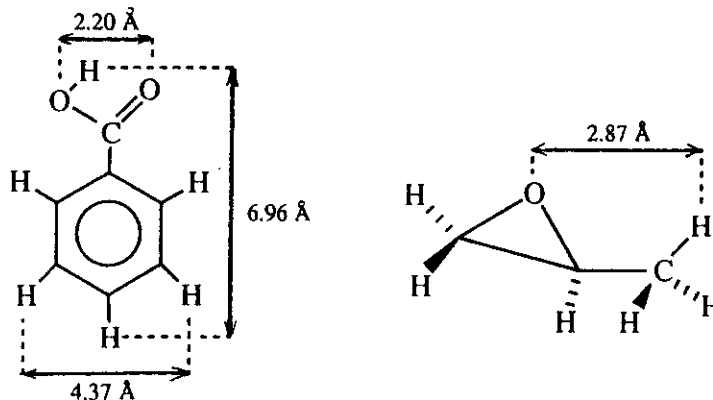


Figura 79. a) Conversión total catalizadores ACT-5.69 (·) y ACT-5.69AB (+). b) Producción de alcohol alílico idem.

Puede apreciarse que el tratamiento de la superficie con ácido benzoico no produce alteración de la conversión obtenida a alcohol alílico. De ello se debe deducir que los centros activos de la isomerización catalítica del óxido de propileno no son accesibles a la molécula orgánica. Esto se deduce fácilmente al comparar el tamaño de ambas moléculas orgánicas.



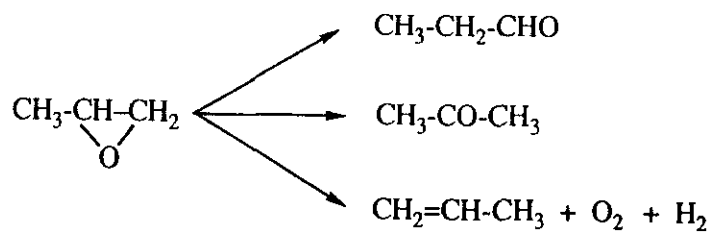
Así pues se tendría que utilizar una molécula ácida más pequeña para envenenar los centros activos. Esto ocurre cuando se envenena con HCl gas (FOS-HCl) cuyo patrón de actividad cambia totalmente, produciéndose acetona y propanal como productos mayoritarios (Tabla 47), a través de un mecanismo análogo al descrito para las zeolitas ácidas (20).

V.6. ESTUDIO CINETICO

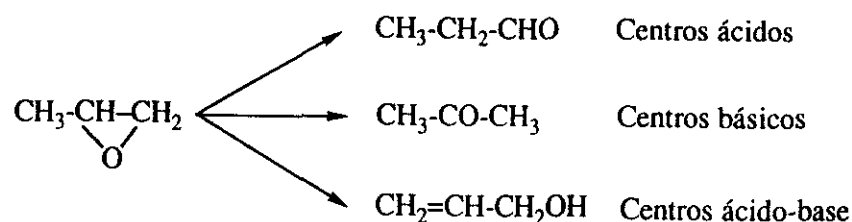
V.6.1. ESQUEMA CINETICO GLOBAL

En la Sección III de esta Memoria se indicó el conocimiento que se posee actualmente, sobre el mecanismo de isomerización de epóxidos y en concreto del óxido de propileno. Por otro lado, en la sección anterior se comentaron los procesos térmico y catalítico, así como los productos que se obtienen en cada caso. Estos productos son:

Proceso térmico:



Proceso catalítico:



En la presente sección se abordará el estudio cinético realizado, empleando un modelo muy sencillo como es el de Basset y Habgood (94), centrándonos fundamentalmente en el producto principal, alcohol alílico.

V.6.2. INTERPRETACION DE LA SELECTIVIDAD DEL PROCESO SEGUN LAS CURVAS TIPO O.P.E.

La selectividad de una reacción en fase gaseosa respecto a un producto "i" se define tradicionalmente, como la relación existente entre la velocidad de reacción del producto "i" y la velocidad de reacción global. Como las velocidades de reacción dependen de la conversión, $V_i = \Psi(X_i)$, se puede deducir que la selectividad de un proceso puede estudiarse analizando la variación de la relación X_i/X_t ,

$$S_i = V_i/V_t = \Psi(X_i)/\Psi(X_t) = \Psi \cdot X_i/X_t \quad [7]$$

siendo: X_i la conversión al producto "i".
 X_t la conversión total.

Esta relación ha sido utilizada por Wojciechowski y col (95) para determinar el posible origen de todos y cada uno de los productos de reacción, mediante la metodología de las curvas OPE (Optimum Performance Envelope), las cuales representan la variación de la selectividad para el sistema en ausencia de fenómenos de desactivación del catalizador.

Esta metodología, que según se definió inicialmente para reactores convencionales de flujo (96), presenta la limitación de que se ha de trabajar a relaciones peso de catalizador/peso de reactivo

muy elevadas a fin de limitar al máximo la desactivación del catalizador. Estas condiciones implican trabajar a flujos másicos muy pequeños.

La metodología del microreactor de pulsos, puede considerarse válida a la hora de la aplicación de la metodología OPE, ya que se trabaja con pulsos de alimentación muy pequeños y en condiciones de baja desactivación de catalizador. Si además, como es este caso, todos los procesos deben ser de primer orden, se tiene que la representación de X_i frente a X_t puede dar información sobre el proceso catalítico que se estudia. Siguiendo esta metodología se han determinado, de manera formal, los mecanismos de reacción de algunos procesos como por ejemplo la transposición de Beckman de cetoximas (93,97) o la alquilación de fenol (98). Por ser de sobra conocida la metodología OPE no se va a insistir más en sus fundamentos.

Como primera aproximación al mecanismo del proceso catalítico se estudió la forma de las curvas OPE de cada uno de los principales productos encontrados. En las Figuras 80 a 83, se muestran dichas curvas para los principales catalizadores másicos descritos en esta Memoria. Puede observarse en la Figura 80 que el alcohol alílico es un producto primario inestable en todos los casos.

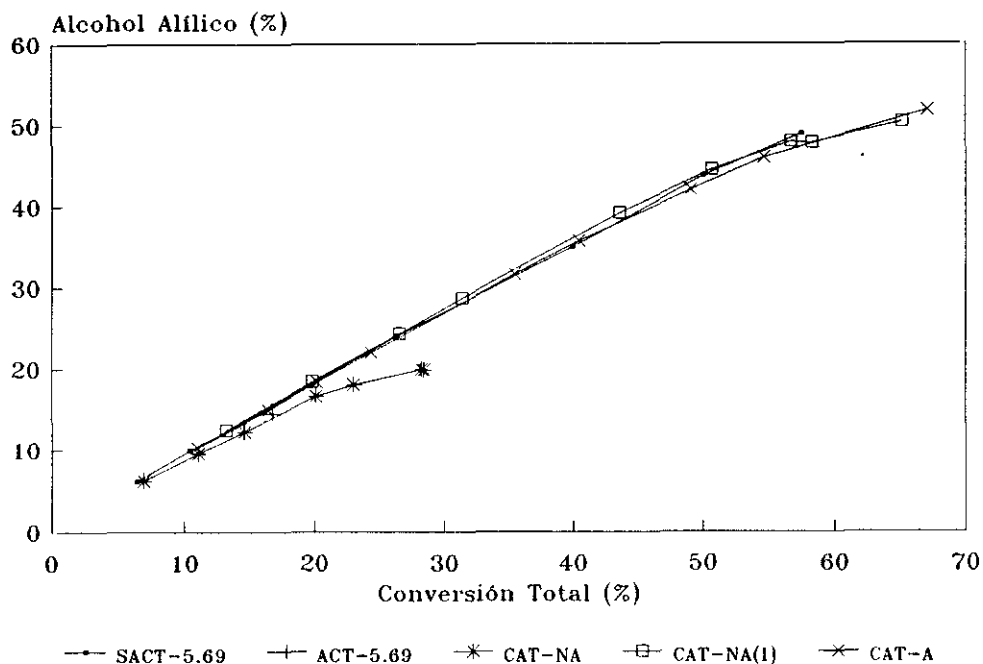


Figura 80. Curvas OPE. Alcohol alílico. Catalizadores másicos.

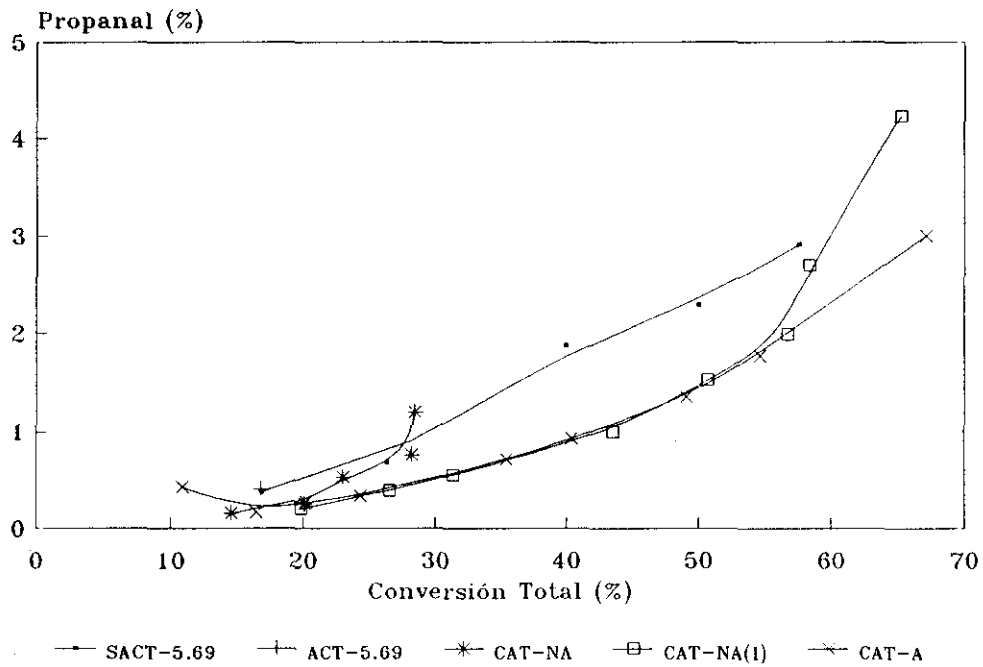


Figura 81. Curvas OPE. Propanal. Catalizadores másicos.

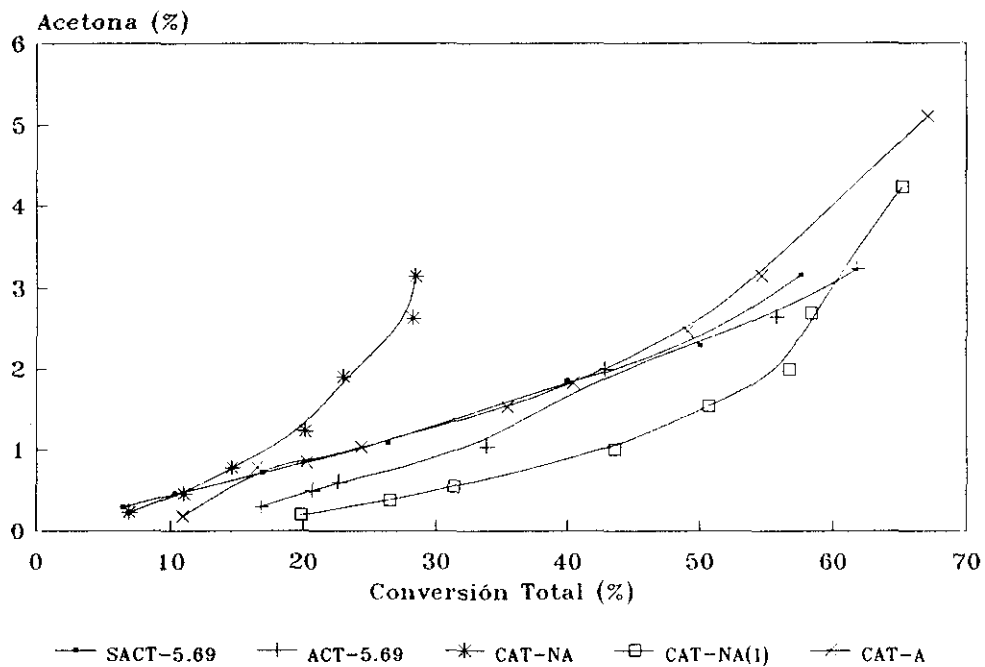


Figura 82. Curvas OPE. Acetona. Catalizadores másicos.

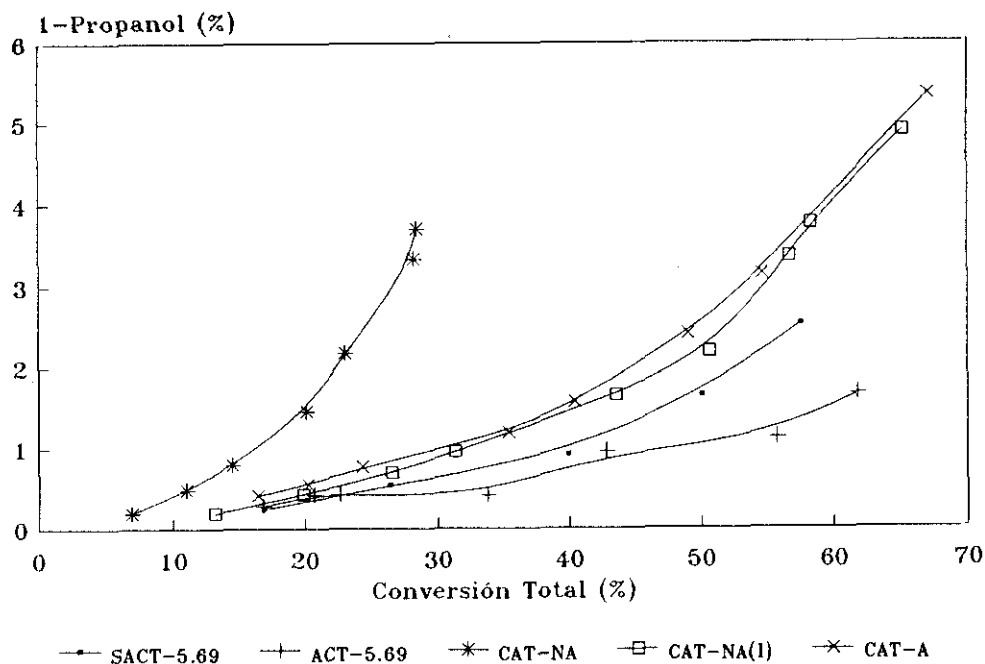
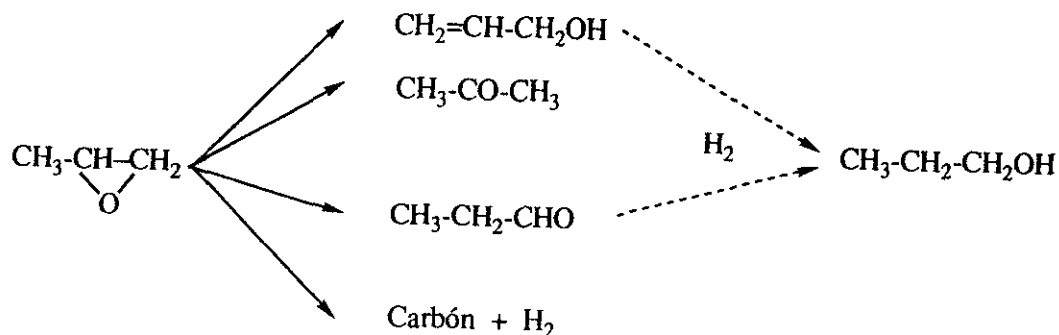


Figura 83. Curvas OPE. 1-propanol. Catalizadores másicos.

En el caso del propanal, acetona y 1-propanol, todos parecen ser productos primarios estables con contribución secundaria, que dado que aparece a altas conversiones y temperaturas cabe pensar que es una contribución del proceso de pirólisis, en el caso del propanal y la acetona (productos detectados en el ensayo de pirólisis del óxido propileno), pero no en el caso de 1-propanol que no se obtiene en estas condiciones.

Si se tiene presente que el 1-propanol se describe por Imanaka y col. (20) como producto de hidrogenación obtenible a partir del alcohol alílico en la isomerización de óxido de propileno en presencia de óxidos metálicos o $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, se puede pensar en el mismo proceso formal para nuestro catalizador. Dado que no se ha detectado acroleína entre los productos de isomerización, y sí propeno y carbón, cabe deducir que la fuente de H_2 en el presente caso es el carbón que reduciría al alcohol alílico, al propanal y al óxido de propileno.

Por todo esto se propone el siguiente mecanismo formal para el proceso de isomerización de óxido de propileno realizado por los catalizadores de Li_3PO_4 másicos.



De un estudio más detallado de las curvas OPE, se puede deducir que todos los catalizadores tienen un comportamiento muy similar salvo el CAT-NA el cual origina los productos secundarios con mayor antelación y en mayor proporción que los otros catalizadores. Estas diferencias son menores en el caso del alcohol alílico y propanal y muy importantes en el caso de la acetona y 1-propanol.

Si se analizan las curvas OPE obtenidas con catalizadores mezclados o soportados (Figuras 84 a 87) siguen el mismo patrón cualitativo que el de los catalizadores másicos.

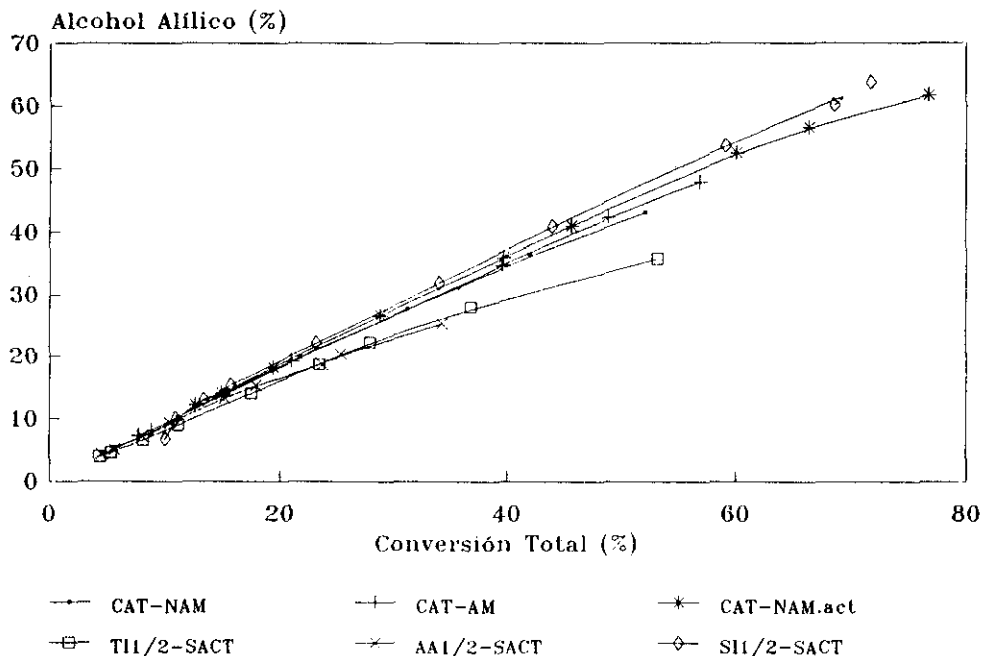


Figura 84. Curvas OPE. Alcohol alílico. Catalizadores mezclados y soportados.

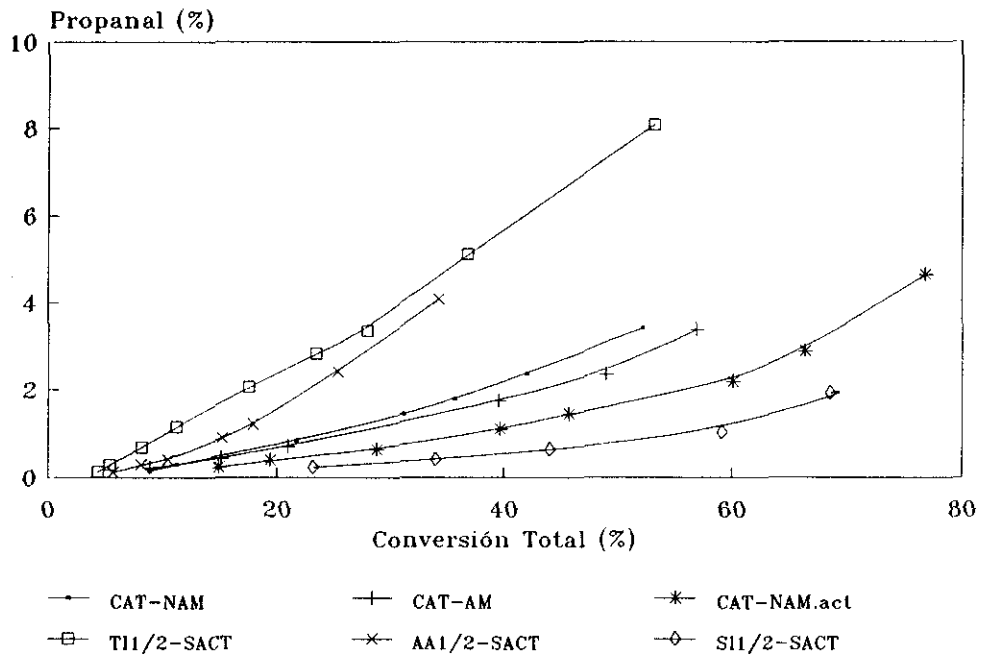


Figura 85. Curvas OPE. Propanal. Catalizadores mezclados y soportados.

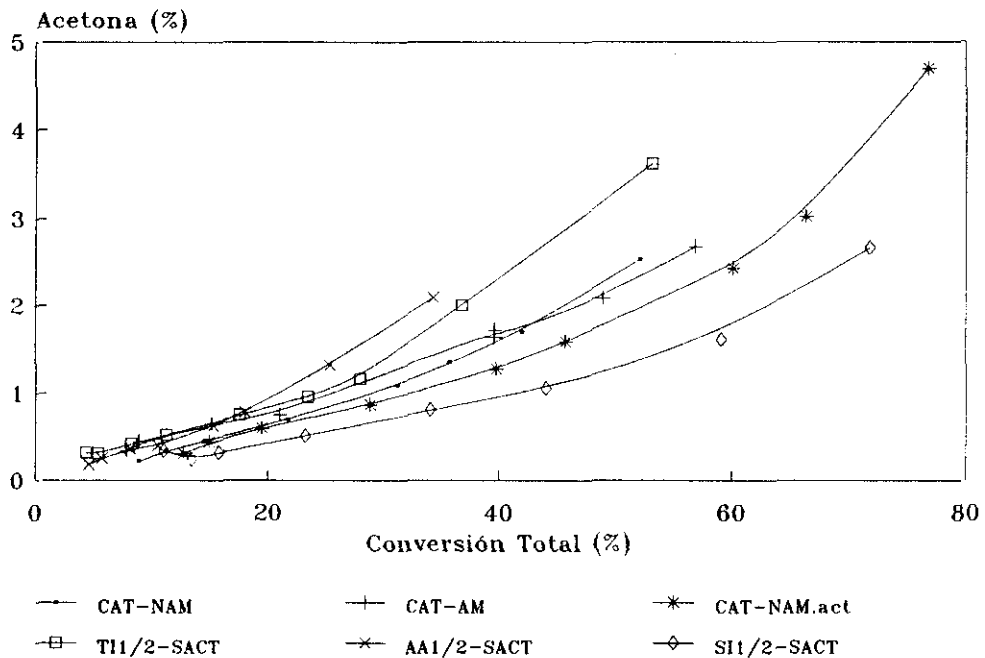


Figura 86. Curvas OPE. Acetona. Catalizadores mezclados y soportados.

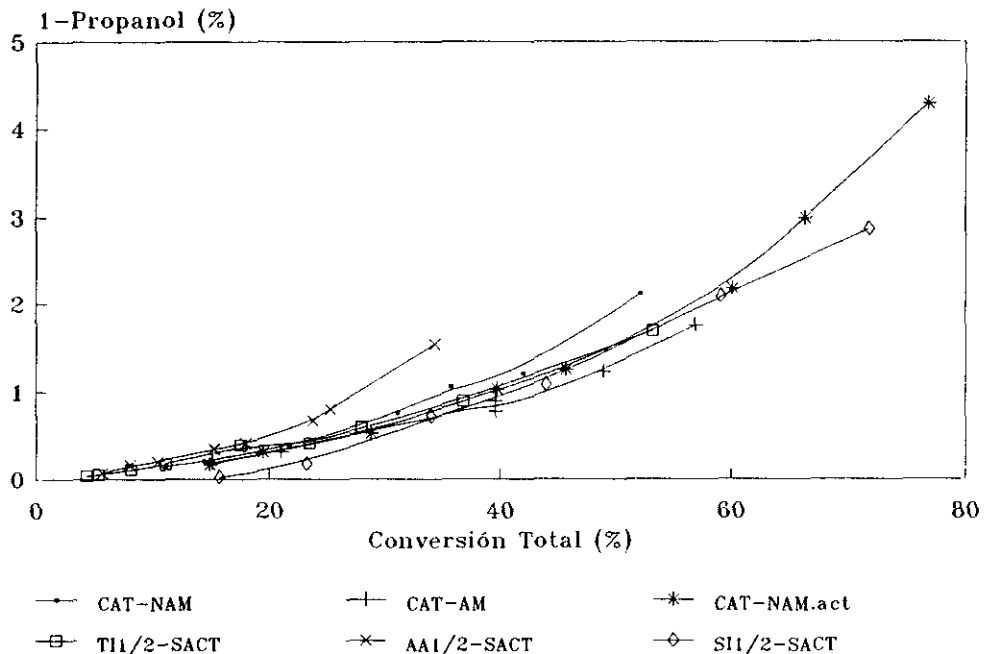


Figura 87. Curvas OPE. 1-propanol. Catalizadores mezclados y soportados.

El alcohol alílico es un producto primario, inestable a altas temperaturas, mientras que la acetona, propanal y 1-propanol son productos primarios con contribución secundaria. Por ello se debe aceptar el mismo mecanismo formal en estos catalizadores, que el propuesto para los catalizadores másicos.

Del estudio detallado de las curvas OPE se puede deducir:

- i) El centro activo para la isomerización del óxido de propileno a alcohol alílico es el mismo para todos los catalizadores, lo cual le liga a la especie activa, Li_3PO_4 en todos los catalizadores.
- ii) Esto mismo ocurre en el caso del 1-propanol por lo cual las transformaciones postuladas en el esquema de reacción, deben ocurrir en la especie activa.
- iii) Las diferencias observadas en la producción de propanal y acetona, que ocurren en centros ácidos y básicos, deberán atribuirse a la influencia del soporte.

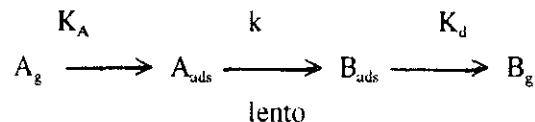
V.6.3. MODELO CINETICO

De lo indicado en el punto anterior, se deduce que las reacciones son de primer orden e irreversibles. Dado que en el trabajo experimental desarrollado en esta Memoria se ha empleado un microreactor de pulsos como dispositivo experimental, se pueden considerar despreciables los fenómenos difusionales y que el proceso superficial es el paso controlante de la velocidad de reacción. Según esto, se ha optado por el empleo del modelo cinético de Bassett y Habgood (94), ampliando posteriormente por Yanouskii y Berman (99) y por Sica y col.(100), que describe procesos unimoleculares esencialmente irreversibles, cuyo paso controlante de la velocidad de reacción es el proceso superficial. Para que el modelo cinético pueda ser aplicado se debe cumplir que:

1. La presión de reactivo sea baja, tal y como ocurre en el microreactor de pulsos.
2. La isoterma de adsorción sea lineal en todo el intervalo de temperatura considerado y que la concentración de reactivo en la fase gas esté siempre en equilibrio con la especie adsorbida. Esta segunda condición se cumple cuando el intervalo de temperaturas considerado es pequeño, en cuyo caso ΔH_{ads} es constante.
3. Sólo existe un único centro activo.
4. Sólo existe una especie adsorbida.

De estos dos últimos puntos, el segundo se cumple en procesos químicos extremadamente simples, tal y como es el considerado. Sin embargo la existencia de un único tipo de centro activo es más difícil de admitir en un proceso catalítico sólido-gas, pues la superficie presenta siempre una serie de centros cuyas características ácido-base les hace reactivos en el proceso y serie de entornos geométricos de los mismos, que puede hacerlos reactivos o no, por impedimento estérico, independientemente de su fuerza básica. Esto se obvia, postulando un tipo promedio de interacción sustrato-centro activo para el proceso.

Si se cumplen todas estas condiciones la cinética de un proceso puede escribirse:



$$V = dA/dt = k \cdot K_A \cdot P_A \cdot dW \quad [7]$$

siendo:

- k Constante de velocidad del paso limitante de la velocidad de reacción (s^{-1}).
- K_A Constante promedio de adsorción del reactivo sobre el centro activo ($mol \cdot at^{-1} \cdot g^{-1}$).
- P_A Presión parcial de reactivo (atm).
- dW Elemento diferencial de lecho catalítico (g).

Dado que en la bibliografía se describe el método de cálculo para este proceso (94,99,100) no será tratado en esta Memoria. La ecuación integral de velocidad obtenida [8] es:

$$\ln(1/1-X) = k \cdot K_A \cdot R \cdot T \cdot W/F \quad [8]$$

Donde:

- X Conversión molar (tanto por uno).
- k Cte. de velocidad de reacción (s^{-1}).
- K_A Cte. de adsorción promedio ($\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).
- R Cte. de los gases perfectos ($\text{atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- W Peso de catalizador (g).
- F Flujo de gas portador ($\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$).

Evidentemente, de la representación de $\ln(1/1-X)$ frente a $1/F$ o W se puede obtener el valor de la constante pseudocinética kK_A y si por otra metodología se puede determinar la constante de adsorción K_A , se podría determinar k y consecuentemente el perfil energético del proceso.

Existen dos metodologías experimentales para determinar K_A en el rango de temperaturas ensayado 170-250°C. El primero es el empleo de una microbalanza Cahm (101,102) y el otro es la determinación de K_A a partir del volumen de retención cromatográfico (103) y que ha sido ampliamente utilizado por el grupo de trabajo en reacciones catalizadas por AlPO_4 v.g.: craqueo de hidrocarburos (104,105), deshidratación de alcoholes (106), etc..

De las dos técnicas, la primera presentaba el problema de tener que trabajar con una sustancia altamente tóxica en pequeñas cantidades, como es el óxido de propileno, por lo que fue rechazada. Por lo que se refiere a la segunda, el hecho de tener que trabajar a temperaturas muy bajas (120-170°C) en las cuales se alcanzaba con dificultad las condiciones de equilibrio termodinámico, por lo que no se pudieron realizar las medidas de tiempo de retención con exactitud, al ser los picos muy anchos y asimétricos.

La evolución de la actividad catalítica con la temperatura se ha estudiado aplicando conjuntamente la ecuación cinética de Basset y Habgood [8] y la ecuación de Arrhenius [9]:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad [9]$$

Donde:

- k Constante de velocidad aparente ($s^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{g}$).
- A Factor preexponencial de Arrhenius ($s^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{g}$).
- E_a Energía de activación aparente ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tomando logaritmos neperianos y sustituyendo [9] en [8] se obtiene :

$$\ln(\ln(1/1-X)) = -E_a/RT + \ln ARTW/F \quad [10]$$

$$\ln((\ln(1/1-X))/T) = -E_a/RT + \ln ARW/F \quad [11]$$

La ecuación [11] muestra la dependencia de la conversión con la temperatura. De la representación de $\ln(\ln(1/1-X))$ frente a $1/T$ se pueden obtener los valores de energía de activación aparente (E_a) y la constante de Arrhenius ($\ln A$). Posteriormente sustituyendo en la ecuación de Arrhenius, E_a y $\ln A$, se pueden obtener los valores de las constantes de velocidad aparentes.

La dependencia de las constantes de velocidad de reacción con la temperatura teniendo en cuenta la teoría del estado de transición viene dada por:

$$\begin{aligned} k &= (\kappa K T/h) \exp(\Delta G^\ddagger/RT) = \\ &= (\kappa K T/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \end{aligned} \quad [12]$$

Donde:

- κ Coeficiente de transmisión, usualmente tomado como 1.
- K Constante de Boltzmann, $1.3580 \cdot 10^{-13}$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).
- h Constante de Planck, $6.6256 \cdot 10^{-34}$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).
- T Temperatura (K).
- ΔH^\ddagger Entalpía de activación ($KJ \cdot mol^{-1}$).
- ΔS^\ddagger Entropía de activación ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).
- ΔG^\ddagger Energía libre de activación ($KJ \cdot mol^{-1}$).

El término $(\kappa K T/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R)$ varía ligeramente con la temperatura comparado con $\exp(-\Delta H^\ddagger/RT)$, por la presencia en forma exponencial en el segundo término. Por lo tanto con una buena aproximación se puede obtener la ecuación formalmente análoga a la ecuación de Arrhenius [9].

Tomando logaritmos en la ecuación [12] se obtiene la ecuación de Eyring [13];

$$\ln(k/T) = \ln(\kappa K/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT \quad [13]$$

Así la evolución de la actividad catalítica puede ser estudiada teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius [9] y la ecuación de Eyring [13]. De la dependencia de la constante k con la temperatura según la ecuación de Eyring se pueden obtener los valores de ΔS^\ddagger y ΔH^\ddagger , los cuales relacionan el

complejo activado con los reactantes y no están relacionados con los productos. Así de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger se obtiene el contenido adicional de entalpía y la entropía relativa del complejo activado con respecto a los reactivos.

V.6.4. RESULTADOS Y DISCUSION

En las Tablas 74-84, se muestran los resultados obtenidos en la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico con todos los catalizadores a diferente temperatura.

Tabla 74. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador SACT-5.69. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso $1\mu\text{l}$).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	6.4	95.4	----	93.6	6.2	----	0.29	----
185	10.3	95.4	----	89.7	9.8	----	0.46	----
200	16.8	92.1	98.5	83.2	15.5	0.37	0.71	0.24
215	26.3	91.1	97.8	73.7	24.0	0.68	1.08	0.54
230	39.9	87.4	97.5	60.0	34.9	1.88	1.85	0.91
240	50.0	87.5	96.4	50.0	43.7	2.29	2.29	1.64
250	57.5	85.0	95.1	42.5	48.9	2.91	3.15	2.52
275	67.0	64.4	90.3	33.0	43.2	8.84	6.05	4.65

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.

(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 75. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador ACT-5.69. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	16.8	49.3	96.7	83.2	8.3	6.22	1.70	0.28
185	20.7	58.0	96.6	79.3	12.0	6.01	2.24	0.42
200	22.6	57.6	96.9	77.4	13.0	6.43	2.49	0.42
215	33.8	72.0	98.3	66.2	24.4	5.50	3.03	0.41
230	42.8	77.8	97.2	57.2	33.3	5.08	3.00	0.95
240	55.7	81.3	97.6	44.3	45.3	4.46	3.65	1.12
250	61.8	80.9	96.8	38.2	50.0	4.57	4.22	1.66
275	68.7	74.3	98.8	31.3	56.2	7.65	3.05	2.47

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 76. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador CAT-NA. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	6.9	89.7	97.0	93.1	6.2	----	0.23	0.19
185	11.0	86.2	95.2	88.9	9.5	----	0.46	0.48
200	14.5	84.3	93.9	85.5	12.2	0.15	0.78	0.79
215	20.1	82.7	92.0	79.9	16.6	0.25	1.23	1.45
230	23.0	78.5	89.3	77.0	18.0	0.53	1.90	2.17
240	28.2	70.7	85.7	71.8	19.9	0.76	2.63	3.33
250	28.4	69.7	84.2	71.6	19.8	1.20	3.14	3.70
275	57.2	34.3	62.6	42.8	19.5	9.83	7.87	11.8

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 77. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador CAT-NA(l). Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	13.1	94.7	98.5	86.9	12.4	----	0.29	0.19
185	19.8	92.8	97.8	80.2	18.4	0.20	0.50	0.42
200	26.5	91.7	97.2	73.5	24.3	0.38	0.77	0.69
215	31.3	91.3	96.8	68.7	28.6	0.55	0.90	0.95
230	43.5	89.8	96.0	56.5	39.1	1.00	1.50	1.64
240	50.6	87.8	95.3	49.4	44.4	1.53	2.03	2.18
250	56.7	84.4	93.5	43.3	47.9	1.99	2.47	3.35
260	58.3	82.0	92.7	41.7	47.8	2.69	3.07	3.75
275	65.2	77.1	91.1	34.8	50.3	4.22	4.22	4.88

Tabla 78. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador CAT-A. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	10.9	94.4	---	89.1	10.2	0.42	0.18	---
185	16.4	90.8	97.3	83.6	14.9	0.16	0.78	0.41
200	20.2	90.6	97.1	79.8	18.3	0.27	0.85	0.55
215	24.3	90.3	96.6	75.7	22.0	0.33	1.03	0.77
230	35.4	89.1	96.4	64.6	31.6	0.71	1.52	1.19
240	40.4	88.3	95.8	59.6	35.7	0.93	1.82	1.56
250	49.0	85.7	94.6	51.0	42.0	1.36	2.47	2.40
260	54.6	84.1	93.6	45.4	45.9	1.78	3.14	3.14
275	67.1	77.1	90.6	32.9	51.7	3.00	5.10	5.34

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 79. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador CAT-NAM. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	5.6	97.5	---	94.4	5.4	---	---	---
185	8.8	84.3	---	91.1	7.5	0.15	0.22	---
200	11.1	92.7	98.6	88.9	10.3	0.30	0.34	0.15
215	14.4	92.0	98.4	85.6	13.3	0.48	0.45	0.21
230	21.7	91.1	98.2	78.2	19.8	0.86	0.70	0.37
240	31.2	88.7	97.3	68.8	27.7	1.46	1.09	0.76
250	35.7	87.5	96.7	64.3	31.2	1.80	1.35	1.06
260	42.0	86.7	96.8	58.0	36.4	2.37	1.70	1.21
275	52.2	82.5	95.3	47.8	43.1	3.42	2.53	2.12

Tabla 80. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador CAT-AM. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	7.7	94.9	---	92.3	7.3	---	0.34	---
185	8.8	92.5	---	91.2	8.2	0.22	0.44	---
200	15.1	90.8	98.6	84.9	13.7	0.45	0.65	0.19
215	21.0	91.4	98.4	79.0	19.2	0.73	0.75	0.32
230	39.6	87.6	97.5	60.4	34.7	2.00	1.72	0.90
240	39.6	88.1	97.8	60.4	34.9	1.76	1.64	0.78
250	49.0	86.6	97.2	51.0	42.4	2.36	2.58	1.23
260	56.9	84.3	96.5	43.1	48.0	3.38	2.68	1.76
275	91.9	72.1	90.0	8.1	66.3	7.76	6.80	7.37

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 81. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador CAT-NAM.act. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	12.6	97.4	---	87.4	12.2	---	0.31	---
185	14.9	94.1	98.8	85.1	14.0	0.24	0.44	0.17
200	19.4	93.1	98.3	80.6	18.1	0.40	0.60	0.31
215	28.8	92.8	98.0	71.2	26.7	0.65	0.87	0.53
230	39.7	90.7	97.2	60.4	36.0	1.12	1.27	1.03
240	45.7	89.9	97.0	54.3	41.1	1.46	1.59	1.25
250	60.1	87.3	96.0	39.9	52.5	2.19	2.43	2.18
260	66.4	85.2	95.0	33.6	56.6	2.88	3.02	2.99
275	76.8	80.3	93.5	23.2	61.7	4.65	4.69	4.28

Tabla 82. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador TII/2-SACT. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	4.3	90.6	99.0	95.6	3.9	0.13	0.32	0.04
185	5.3	85.3	98.3	94.7	4.5	0.29	0.31	0.05
200	8.1	82.0	98.4	91.9	6.6	0.69	0.42	0.11
215	11.1	81.0	98.1	88.9	9.0	1.17	0.52	0.17
230	17.5	80.2	97.3	82.5	14.0	2.06	0.75	0.39
240	23.4	79.4	97.8	76.5	18.6	2.82	0.96	0.41
250	27.9	79.3	97.4	72.1	22.2	3.36	1.16	0.60
260	36.8	76.1	96.9	63.2	28.0	5.12	2.00	0.90
275	53.2	67.3	95.5	46.8	35.8	8.07	3.62	1.69

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Tabla 83. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador AA1/2-SACT. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
170	4.5	95.7	----	95.5	4.3	----	0.18	----
185	5.6	92.4	98.7	94.4	5.1	0.12	0.25	0.07
200	8.0	89.6	97.8	92.0	7.1	0.29	0.36	0.16
215	10.4	89.7	97.9	89.6	9.3	0.41	0.40	0.20
230	15.2	87.0	97.4	84.8	13.2	0.91	0.63	0.35
240	17.9	85.2	97.4	82.1	15.3	1.22	0.78	0.41
250	23.7	78.1	96.5	76.3	18.5	2.70	1.46	0.67
260	25.3	80.1	96.2	74.7	20.3	2.41	1.32	0.80
275	34.3	73.7	94.3	65.7	25.3	4.07	2.09	1.54

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol.

(d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación [11], permitió la obtención de los valores de la energía de activación aparente (E_a) y del factor preexponencial de Arrhenius (A). Estos resultados se encuentran en la Tabla 85. Mediante la ecuación de Arrhenius [9] a partir de los valores de E_a y $\ln A$ para cada catalizador, se obtienen los valores de la constante aparente kK_A , que se muestran en la Tabla 86. De ello se puede deducir que el modelo elegido es válido, en principio, para la reacción fundamental estudiada en esta Memoria. Como cabía esperar, los valores de la constante aparente de velocidad se correlacionan bastante bien con la actividad del catalizador a temperatura constante, ya que es un proceso de primer orden.

Tabla 84. Isomerización del óxido de propileno con el catalizador SII/2-ACT. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

TEMPERATURA (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				OP	AA	PA	AC	PrOH
140	10.0	67.4	---	90.0	6.7	---	---	---
150	10.9	91.8	---	89.1	10.0	---	0.34	---
160	13.3	97.7	---	86.7	13.0	---	0.24	---
170	15.7	97.3	99.9	84.3	15.3	---	0.32	0.02
185	23.2	95.3	99.2	76.8	22.1	0.24	0.51	0.18
200	34.0	93.6	97.8	65.9	31.9	0.42	0.81	0.72
215	44.0	93.2	97.4	56.0	41.0	0.65	1.05	1.08
230	59.1	90.7	96.2	40.9	53.6	1.04	1.61	2.09
240	71.8	88.7	95.7	28.2	63.7	2.08	2.66	2.87
250	68.6	87.5	95.7	31.4	60.1	1.93	2.65	2.69
260	96.3	81.2	91.5	3.7	8.2	1.63	5.06	7.27
275	96.3	74.7	88.7	3.7	72.0	3.36	6.50	9.14

(a) C: Conversión total. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad de alcohol alílico frente a 1-propanol. (d) OP: Oxido de propileno, AA: Alcohol alílico, PA: Propanal, AC: Acetona, PrOH: 1-Propanol.

Al haber estudiado solamente la reacción óxido de propileno \rightarrow alcohol alílico, los parámetros cinéticos están relacionados sólo con la reacción principal, no teniendo en cuenta los procesos secundarios. Es por ello que sólo deben sacarse conclusiones en aquellos catalizadores que conducen mayoritariamente a alcohol alílico. De los datos indicados se puede concluir:

- i) La activación de los catalizadores tipo Hardy disminuye la E_a aparente, pero también disminuye el factor de colisiones. Mientras el primer efecto debe correlacionarse con la limpieza de la superficie activa, lo que favorece la actividad isomerizante, el segundo debe atribuirse a la variación de la superficie específica del sólido producida por el tratamiento acuoso (Sección V.3.1).
- ii) El efecto del tratamiento ácido o acuoso en los catalizadores obtenidos por reacción de LiOH·H₂O y H₃PO₄ es prácticamente despreciable. Hay que indicar que son los que presentan una menor E_a, si bien el factor de colisiones es desfavorable.

- iii) La activación del catalizador tipo Scholte favorece el factor de colisiones, si bien aumenta la E_a . Este efecto es el contrario al observado con los catalizadores tipo Hardy.
- iv) El catalizador soportado sobre SiO_2 , tiene un elevado valor de $\ln A$ y una relativamente baja E_a , lo cual justifica su actividad. El primer punto se debe a la alta superficie específica del catalizador y el segundo a la excelente dispersión de la fase activa (Sección V.3.2).

Tabla 85. Energías de activación aparentes (E_a) y constantes de Arrhenius ($\ln A$), para los catalizadores estudiados.

Catalizador	$E_a(\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})^a$	$\ln A^b$
SACT-5.69	54	4.42
ACT-5.69	47	2.81
CAT-NA	36	-0.34
CAT-NA(I)	34	-0.19
CAT-A	35	-0.25
CAT-NAM	37	-0.24
CAT-NAM.act	42	1.66
CAT-AM	44	1.84
AA1/2-SACT	37	-0.65
TI1/2-SACT	49	2.20
SII/2-SACT	42	2.09

^a Error máximo 8%.

^b Error máximo 9%.

Tabla 86. Constantes Aparentes de Velocidad $kK_A \cdot 10^5$ ($\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^a de diferentes catalizadores en la isomerización del óxido de propileno a alcohol alílico para el rango de temperaturas estudiado.

CATALIZADORES	TEMPERATURA (K)						
	443	458	473	488	503	513	523
SACT-5.69	3.50	5.66	8.89	13.6	20.2	26.0	30.1
ACT-5.69	4.53	6.89	10.2	14.8	20.9	26.0	32.2
CAT-NA	3.66	5.06	6.85	9.11	11.9	14.1	16.6
CAT-NA(l)	7.63	10.3	13.8	18.0	23.1	27.1	31.6
CAT-A	5.84	7.97	10.7	14.0	18.1	21.3	25.0
CAT-NAM	2.98	4.16	5.68	7.62	10.0	11.9	14.1
CAT-NAM.act	5.30	7.73	11.0	15.3	20.9	25.5	30.8
CAT-AM	3.88	5.70	8.24	11.6	16.1	19.8	24.1
AA1/2-SACT	1.99	2.78	3.80	5.09	6.71	7.99	9.45
TI1/2-SACT	1.51	2.34	3.51	5.15	7.38	9.28	11.6
SII/2-SACT	9.65	14.0	19.8	27.4	37.3	45.3	54.6

^a Error máximo 6 %.

Tabla 87. Entalpías de activación (ΔH^\ddagger), entropías de activación (ΔS^\ddagger) y energías libres de activación (ΔG^\ddagger)(para los valores extremos del intervalo de temperaturas estudiado.

Catalizador	ΔH^\ddagger (KJ·mol ⁻¹) ^a	ΔS^\ddagger (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) ^a	ΔG^\ddagger (443K) (KJ·mol ⁻¹) ^a	ΔG^\ddagger (523K) (KJ·mol ⁻¹) ^a
SACT-5.69	49	-443	245	280
ACT-5.69	43	-455	245	281
CAT-NA	32	-486	247	286
CAT-NA(I)	30	-484	244	283
CAT-A	31	-484	245	284
CAT-NAM	33	-481	246	285
CAT-NAM.act	38	-464	243	281
CAT-AM	40	-466	246	284
AA1/2-SACT	33	-477	244	282
TI1/2-SACT	45	-454	246	282
SI1/2-SACT	38	-470	246	284

^a Error máximo 8%.

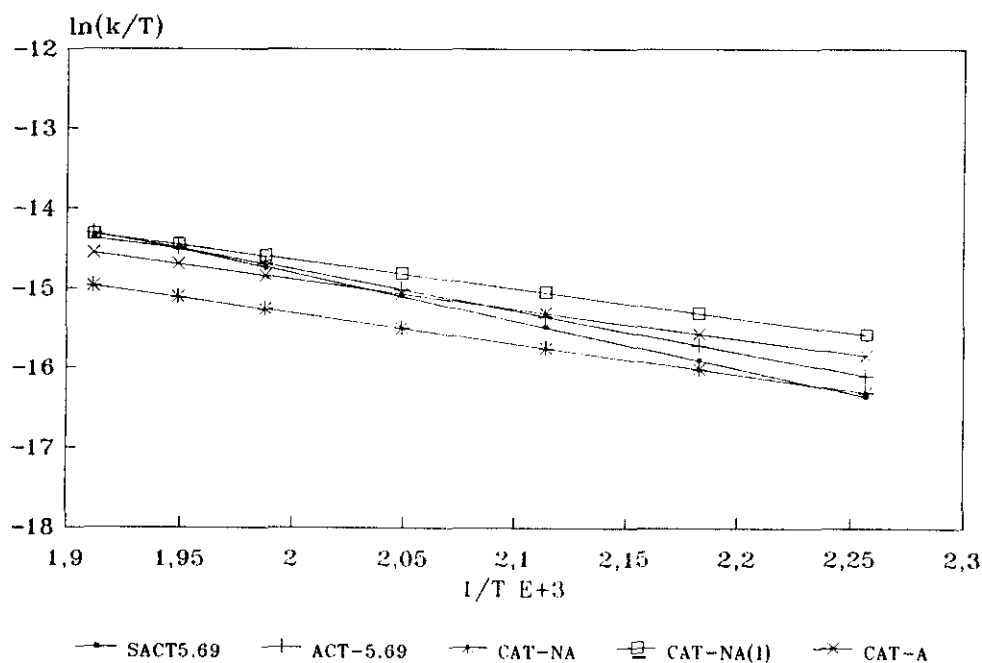


Figura 88. Representación de la ecuación de Eyring, catalizadores másicos.

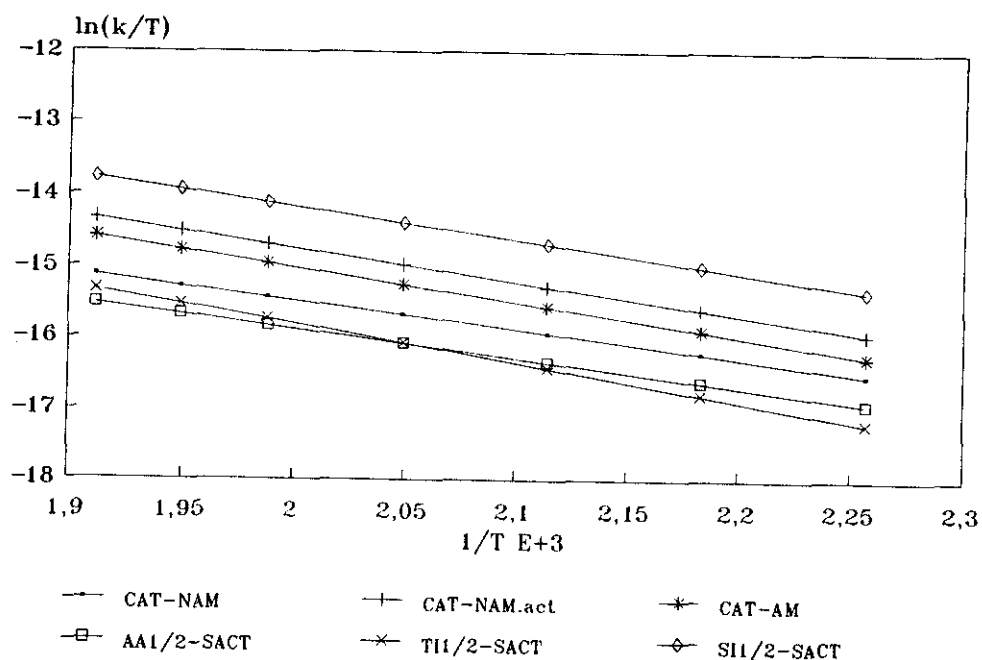


Figura 89. Representación de la ecuación de Eyring, catalizadores soportados.

Según la ecuación de Eyring [13] se calcularon ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger representando la dependencia de las constantes aparentes de velocidad con la temperatura (Figuras 88 y 89). Los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger obtenidos se recogen en la Tabla 87.

Puede observarse, en todos los casos, un valor negativo para ΔS^\ddagger , lo cual se explica por la pérdida de grados de libertad que experimenta la molécula de óxido de propileno al pasar del estado inicial al estado de transición, que estará evidentemente, adsorbido sobre la superficie del catalizador. Por otro lado los valores de ΔS^\ddagger varían entre 440 y 480 J·mol⁻¹·K, lo que implica un 10% de variación, que puede considerarse muy próximo al error experimental. Esto lleva a la deducción que el estado de transición del proceso es muy similar en todos los catalizadores estudiados, lo que implica a su vez un tipo muy similar de centros activos en todos los casos.

Cuando se analizan los valores de ΔH^\ddagger obtenidos se pueden apreciar diferencias significativas dentro del error experimental (Tabla 87). Esto puede indicar que los distintos estados de transición no se diferencian en los factores geométricos (ΔS^\ddagger), sino en el grado de desarrollo de la formación y ruptura de los enlaces implicados, o lo que es lo mismo, en la fuerza ácido-base de los centros activos implicados.

El hecho que la representación de ΔH^\ddagger frente a ΔS^\ddagger conduzca a un ajuste lineal :

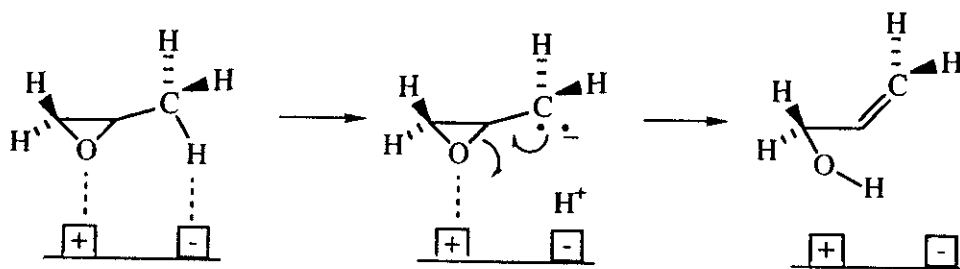
$$\Delta H^\ddagger = 233.5 + 418.1\Delta S^\ddagger$$

$$n=11, r=0.982, F_{1,10}=249.7, F_{1,10}(\alpha=0.01)= 10.0, t=15.8 (>99\%)$$

puede inducir a pensar en la existencia de una relación lineal de energía libre (LFER). La existencia real del efecto LFER puede ser cuestionada, pues cabe la posibilidad de que el efecto de compensación sea debido a una correlación falsa causada por la dispersión de los datos, al compensarse los errores de ambos parámetros ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger . Se ha descrito un método simple para comprobar si realmente hay o no efecto de compensación, basado en la existencia de un punto común de intersección en las representaciones de Arrhenius o Eyring (112,113). Puede observarse que esto no ocurre en nuestro caso en el intervalo de temperatura estudiado, ni para los catalizadores másicos (Figura 88), ni para los soportados o mezclados (Figura 89). Esto lleva a desestimar la existencia de una verdadera relación LFER en este caso.

Puede observarse que la magnitud ΔH^\ddagger es mayor que la de ΔS^\ddagger , si bien la contribución al valor de ΔG^\ddagger , del término $T\Delta S^\ddagger$ es superior a la de ΔH^\ddagger . Esto hace que los valores de ΔG^\ddagger sean similares en todos los casos estudiados, tal y como se aprecia en la Tabla 87.

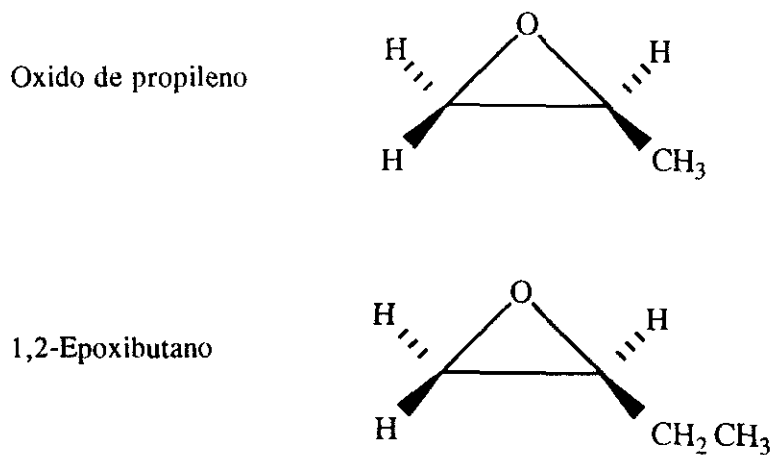
Esto nos conduce a proponer un mecanismo de reacción común para todos los catalizadores, lo que implica a su vez que todos ellos tienen la misma especie activa $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$. El esquema de reacción propuesto es el siguiente :



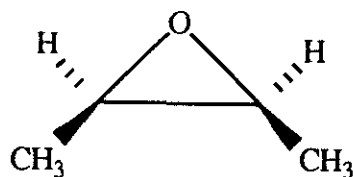
V.7. ISOMERIZACION DE EPOXIDOS HOMOLOGOS DEL OXIDO DE PROPILENO

V.7.1. PROCESO CATALITICO. ESTUDIO GENERAL

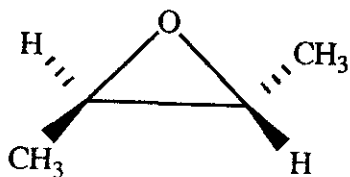
En el apartado anterior se discutió ampliamente el proceso de isomerización del óxido de propileno en presencia de los distintos catalizadores de Li_3PO_4 obtenidos en esta Memoria. Con el fin de profundizar en el mecanismo del proceso orgánico catalizado en fase heterogénea, se procedió a llevar a cabo la isomerización de otros epóxidos homólogos del óxido de propileno.



Cis-2,3-Epoxibutano



Trans-2,3-epoxibutano



V.7.1.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL. REACCION DE PIROLISIS.

En la Sección V.5.2. de esta Memoria se ha explicado con detalle el dispositivo experimental y el método operatorio llevado a cabo, que ha sido el mismo para todos los epóxidos. Sólo volver a indicar que la temperatura de reacción, para el estudio comparativo de actividad en la reacción de isomerización, fue de 275°C, realizando una variación de pulso de 1 a 5 μ l. Los ensayos cinéticos a diferente temperatura de reacción se realizaron en el intervalo 170-275°C, con un pulso de 1 μ l. Como se señaló anteriormente, para conseguir la separación cromatográfica adecuada se trabajó con un programa de temperatura diferente según los distintos epóxidos isomerizados. La identificación de los productos de reacción se realizó con ayuda de patrones y mediante un sistema CG-EM.

	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)
1,2-epoxibutano	75 (4 min)	140	10
Cis-2,3-epoxibutano		Isotermo 100 °C	
Trans-2,3-epoxibutano		Isotermo 90 °C	

Los catalizadores empleados para la isomerización fueron SACT-5.69 y ACT-5.69, como catalizadores másicos. El CAT-NAM.act, mezclado con α -Al₂O₃ y como catalizadores soportados, TI1/2-SACT y SI1/2-ACT. La actividad de estos catalizadores se evaluó con las magnitudes, Conversión (C), Selectividad (S) y S_R, definidas anteriormente (Sección V.5.3).

En los apartados siguientes se van a comparar los resultados obtenidos en la isomerización, a 275°C, del 1,2-epoxibutano, cis-2,3-epoxibutano y trans-2,3-epoxibutano. Como paso previo al

estudio de la actividad catalítica, se procedió a analizar el efecto de la pirólisis de estos epóxidos, debida a las esferillas de vidrio empleadas para evitar la compactación del lecho catalítico. La cantidad de vidrio utilizada en todos los ensayos fue de 0.66g. En las Tablas 88 a 90 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 88. Pirólisis del 1,2-epoxibutano (W=0.66g, T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^b								
		1,2-EB	T-AA	C-AA	(T+C)AA	BAL	BO	1-BOH	Butilenos	
1	10.13	89.9	0.81	0.99	1.80	3.90	0.67	0.38	1.72	1.38
2	7.15	92.8	0.62	0.68	1.30	2.99	0.51	0.18	1.30	0.70
3	5.52	94.5	0.55	0.59	1.14	2.01	0.33	0.07	0.46	0.81
4	3.19	96.8	0.32	0.31	0.63	1.29	0.21	0.09	0.30	0.27
5	2.78	97.2	0.33	0.28	0.61	1.00	0.18	0.07	0.70	

(a) C: Conversión. (b) 1,2-EB: 1,2-Epoxibutano, T-AA: Alcohol trans-crotilico, C-AA: Alcohol cis-crotilico, (T+C)AA: Suma de cis y trans alcohol crotilico, BAL: Butanal, BO: Butanona, 1-BOH: 1-Butanol.

Tabla 89. Pirólisis del cis-2,3-epoxibutano (W=0.66g, T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^b				
		C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ ⁼	T-2,3EB
1	14.12	85.9	4.23	6.18	1.09	2.13
2	9.04	91.0	2.58	4.15	0.53	1.68
3	7.83	92.2	2.05	3.56	0.62	1.53
4	4.93	95.1	1.28	2.32	0.41	0.91
5	4.64	95.4	1.19	2.20	0.19	0.87

(a) C: Conversión. (b) C-2,3EB: Cis-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, 2-BOH: 2-Butanol, C₄⁼: Butileno, T-2,3-EB: Trans-2,3-Epoxibutano.

Tabla 90. Pirólisis del trans-2,3-epoxibutano (W=0.66g, T=275°C).

PULSO (μ l)	C ^a %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^b					
		T-2,3EB	AA	C ₄ ⁻	C-2,3EB	BO	2-BOH
1	21.30	78.7	5.46	1.23	6.09	1.85	6.35
2	15.78	84.2	3.97	0.79	4.63	1.85	4.36
3	13.18	86.8	3.22	0.57	3.90	1.81	3.53
4	9.92	90.1	2.81	0.50	1.82	1.49	3.14
5	8.37	91.6	2.37	0.41	1.47	1.47	2.55

(a) C: Conversión. (b) T-2,3EB: Trans-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, C₄⁻: Butileno, C-2,3-EB: Cis-2,3-Epoxibutano, BO: Butanona, 2-BOH: 2-Butanol.

El proceso pirólfico afecta en mayor grado al trans-2,3-epoxibutano que a los otros epóxidos. En el caso del 1,2-epoxibutano el producto más importante de pirólisis es el butanal. En el caso del cis- y trans-2,3-epoxibutano es el 2-butanol. Los porcentajes de los alcoholes alílicos correspondientes son muy pequeños y poco importantes si se comparan con los valores que se obtienen en el proceso catalítico.

Hay que señalar con respecto a la interconversión térmica del isómero cis al trans y viceversa, que ésta es mayor en el caso del trans-2,3-epoxibutano, como es lógico pues el isómero cis es más estable a altas temperaturas.

V.7.1.2. ISOMERIZACION DE 1,2-EPOXIBUTANO

En las Tablas 91 a 95 se recogen los resultados obtenidos en la isomerización del 1,2-epoxibutano realizada por los catalizadores SACT-5.69, ACT-5.69, CAT-NAM.act, TI1/2-SACT y SII/2-ACT respectivamente. El patrón de actividad es similar al obtenido con el óxido de propileno, la única diferencia es la obtención del correspondiente alcohol alílico que origina sus dos isómeros correspondientes, alcoholes cis y trans-crotílico, ambos en iguales proporciones. En las Tablas 91 a 95 se recoge la cantidad obtenida de cada uno y la suma de ambos, este valor último se ha utilizado para el cálculo de la selectividad (S) y la selectividad relativa de alílico frente a 1-butanol (S_R).

En general se producen unos valores importantes de conversión, destacando el SII/2-ACT. Esta conversión está dirigida mayoritariamente a la formación de los alcoholes crotílicos, si bien hay una importante producción de 1-butanol. Estos productos prácticamente no aparecían en el proceso de pirólisis (Tabla 88), por lo tanto son consecuencia directa de la reacción de isomerización

catalizada por la especie activa. Como producto catalítico aparece también la 2-butanona, en un porcentaje muy pequeño. El butanal obtenido está cercano al que se producía en el proceso de pirólisis, sólo se ve aumentado para el caso del catalizador TII/2-SACT, pero con valores poco significativos. En resumen hay que decir que los catalizadores siguen siendo selectivos en la isomerización del epóxido a su correspondiente alcohol alílico. Hay que señalar los resultados del SII/2-ACT, la conversión que presenta es superior a los demás, pero la producción de alcoholes crotílicos es similar, por lo tanto con este catalizador la selectividad es inferior. No obstante este resultado se debe a que el catalizador SII/2-ACT está trabajando a temperatura superior a la óptima. La cantidad de 1-butanol obtenida a 275°C con el SII/2-ACT es superior a la obtenida con los otros. Las características del catalizador SII/2-ACT, por ejemplo una mayor superficie específica, originaría una mayor pirólisis, originándose una fuente de H₂ que favorecería la hidrogenólisis hacia 1-butanol. La producción de butanal y 2-butanona está dentro del mismo orden que la obtenida por los otros catalizadores.

Tabla 91. Isomerización de 1,2-epoxibutano con el catalizador SACT-5.69.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(T+C)AA	BAL	BO	1-BOH
1	83.5	63.3	81.8	16.5	26.0	26.9	52.9	4.81	3.04	11.8
2	60.2	69.1	84.6	31.8	23.5	23.6	47.1	4.00	2.70	8.57
3	61.1	67.3	87.6	38.9	22.2	21.9	44.1	3.26	2.43	5.82
4	56.4	74.3	90.0	43.6	21.1	20.8	41.9	2.90	2.33	4.66
5	49.0	77.1	91.3	51.0	18.9	18.9	37.8	2.42	2.05	3.62

Tabla 92. Isomerización del 1,2-epoxibutano con el catalizador ACT-5.69.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(T+C)AA	BAL	BO	1-BOH
1	83.4	61.9	81.0	16.6	25.1	26.5	51.6	5.71	2.75	12.1
2	69.3	69.3	87.3	30.7	23.5	24.5	48.0	4.75	2.43	7.00
3	61.1	70.4	89.2	38.9	21.4	21.6	43.0	4.49	2.27	5.23
4	55.1	73.9	89.6	44.9	20.9	19.8	40.7	4.33	2.26	4.72

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del alcohol crotílico frente a 1-butanol.

(d) 1,2-EB: 1,2-Epoxibutano, T-AA: Alcohol trans-crotílico, C-AA: Alcohol cis-crotílico,

(T+C)AA: Suma de cis y trans alcohol crotílico, BAL: Butanal, BO: Butanona, 1-BOH: 1-Butanol.

Tabla 93. Isomerización del 1,2-epoxibutano con el catalizador CAT-NAM.act. 1,2-epoxibutano.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(τ + σ)AA	BAL	BO	1-BOH
1	84.6	67.8	83.6	15.4	28.5	28.9	57.4	5.30	2.71	11.3
2	71.6	75.9	91.4	28.4	27.9	26.5	54.3	4.68	2.40	5.12
3	62.7	77.2	92.5	37.2	24.8	23.7	48.5	4.28	2.21	3.94
4	58.6	77.4	93.2	41.4	22.7	22.6	45.4	4.21	2.83	3.30
5	50.1	80.0	94.1	49.9	20.4	19.7	40.1	3.63	2.17	2.51

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del alcohol crofílico frente a 1-butanol.

(d) 1,2-EB: 1,2-Epoxibutano, T-AA: Alcohol trans-crofílico, C-AA: Alcohol cis-crofílico,

(τ + σ)AA: Suma de cis y trans alcohol crofílico, BAL: Butanal, BO: Butanona, 1-BOH: 1-Butanol.

Tabla 94. Isomerización del 1,2-epoxibutano con el catalizador TH1/2-SACT.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(τ + σ)AA	BAL	BO	1-BOH
1	72.0	55.6	89.1	28.0	20.2	19.7	39.9	8.88	2.88	4.87
2	32.1	69.2	95.7	67.9	11.2	11.1	22.3	3.89	1.30	1.00
3	26.6	72.5	96.4	73.4	9.79	9.51	19.3	3.03	1.05	0.71
4	22.0	75.9	97.1	78.0	8.32	8.36	16.6	2.08	0.79	0.50
5	18.2	78.1	97.6	81.8	7.16	7.07	14.2	1.73	0.63	0.35

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del alcohol crofílico frente a 1-butanol.

(d) 1,2-EB: 1,2-Epoxibutano, T-AA: Alcohol trans-crofílico, C-AA: Alcohol cis-crofílico,

(τ + σ)AA: Suma de cis y trans alcohol crofílico, BAL: Butanal, BO: Butanona, 1-BOH: 1-Butanol.

Tabla 95. Catalizador SII/2-ACT. 1,2-epoxibutano.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(τ + σ)AA	BAL	BO	1-BOH
1	93.1	52.0	73.3	6.9	23.7	24.7	48.4	5.70	2.09	17.6
2	83.3	62.3	80.1	16.7	26.8	25.1	51.9	4.66	1.87	12.9
3	77.3	66.0	81.3	22.7	26.1	25.0	51.1	4.50	1.90	11.8
4	72.2	68.5	83.5	27.7	25.7	23.8	49.5	4.29	1.91	9.8
5	73.7	68.9	85.0	26.3	25.3	25.5	50.8	4.22	1.94	8.9

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del alcohol crofílico frente a 1-butanol.

(d) 1,2-EB: 1,2-Epoxibutano, T-AA: Alcohol trans-crofílico, C-AA: Alcohol cis-crofílico,

(τ + σ)AA: Suma de cis y trans alcohol crofílico, BAL: Butanal, BO: Butanona, 1-BOH: 1-Butanol.

V.7.1.3. ISOMERIZACION DE CIS-2,3-EPOXIBUTANO

Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas 96 a 100. Hay que destacar en primer lugar la alta conversión del epóxido, dirigida mayoritariamente al alcohol alílico correspondiente, 3-buten-2-ol, esto se refleja en los altos valores de selectividad que se obtienen. Como productos secundarios aparecen 2-butanol y butileno. No hay producción de 2-butanona. La producción de 2-butanol es importante, ya que lo es la del 3-buten-2-ol. El SII/2-ACT es el catalizador que conduce a mayores proporciones del correspondiente alcohol alílico. Este patrón de reactividad es similar al descrito para el óxido de propileno.

Tabla 96. Isomerización de cis-2,3-epoxibutano con el catalizador SACT-5.69. .

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ ⁻	T-2,3EB
1	85.0	87.1	89.3	15.0	74.0	8.82	1.23	0.44
2	74.3	88.7	90.8	25.7	66.0	6.71	0.71	0.55
3	70.8	88.6	90.7	29.2	62.7	6.45	0.63	0.64
4	67.1	89.4	91.0	32.9	60.0	5.95	0.53	0.64
5	65.3	89.5	91.4	34.7	58.5	5.49	0.37	0.52

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) C-2,3EB: Cis-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, 2-BOH: 2-Butanol, C₄⁻: Butileno,

T-2,3-EB: Trans-2,3-Epoxibutano.

Tabla 97. Isomerización del cis-2,3-epoxibutano con el catalizador.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ ⁻	T-2,3EB
1	83.6	87.8	88.7	16.4	73.4	9.31	1.98	0.63
2	80.3	86.7	89.5	19.7	69.6	8.13	1.23	0.70
3	76.1	88.0	90.5	24.0	66.9	7.03	0.89	0.66
4	70.6	89.1	91.1	29.3	62.9	6.17	0.61	0.67
5	70.3	89.4	91.2	29.6	62.9	6.08	0.60	0.57

Tabla 98. Isomerización del cis-2,3-epoxibutano con el catalizador CAT-NAM.act..

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ ⁻	T-2,3EB
1	91.7	82.0	86.3	8.3	75.2	11.95	2.56	0.42
2	84.8	84.1	87.8	15.2	71.3	9.87	1.62	0.41
3	81.3	85.1	87.0	18.7	69.3	9.34	1.28	0.45
4	76.5	86.1	89.0	23.5	65.9	8.12	0.98	0.44
5	75.5	86.7	89.0	24.5	65.5	8.07	0.70	0.44

Tabla 99. Isomerización del cis-2,3-epoxibutano con el catalizador TII/2-SACT.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ ⁻	T-2,3EB
1	74.9	77.5	82.9	25.0	58.1	11.96	3.33	0.74
2	60.0	84.6	85.1	40.0	50.8	8.88	1.73	0.95
3	55.8	82.2	85.8	44.1	45.9	7.60	1.25	0.97
4	50.3	83.1	86.6	49.7	41.8	6.44	0.90	0.97
5	47.4	84.0	87.8	52.6	39.8	5.53	0.73	0.89

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) C-2,3EB: Cis-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, 2-BOH: 2-Butanol, C₄⁻: Butileno, T-2,3-EB: Trans-2,3-Epoxibutano.

Tabla 100. Isomerización del cis-2,3-epoxibutano con el catalizador SII/2-SACT.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ ⁼	T-2,3EB
1	91.2	81.9	87.7	8.8	74.7	10.44	4.06	0.60
2	85.7	84.8	88.7	14.3	72.7	9.29	2.73	0.55
3	81.4	88.5	90.9	18.6	72.1	7.22	1.57	0.42
4	77.9	89.2	91.3	22.1	69.5	6.63	1.19	0.47
5	77.2	89.2	91.5	22.8	68.9	6.42	1.10	0.48

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.
 (d) C-2,3EB: Cis-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, 2-BOH: 2-Butanol, C₄⁼: Butileno,
 T-2,3-EB: Trans-2,3-Epoxibutano.

V.7.1.4. ISOMERIZACION DE TRANS-2,3-EPOXIBUTANO

En las Tablas 101 a 105 se muestran los resultados de la isomerización del trans-2,3-epoxibutano. La conversión del epóxido es alta, similar a la del cis-2,3-epoxibutano. Lo mismo hay que decir del valor de la selectividad. En cuanto a los productos secundarios, en este caso aparece la 2-butanona en pequeña proporción y el 2-butanol se obtiene en unas cantidades inferiores que en el caso del cis-2,3-epoxibutano.

Tabla 101. Isomerización del trans-2,3-epoxibutano con el catalizador SACT-5.69.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ⁼	C-2,3EB	BO	2-BOH
1	84.2	79.0	88.8	15.8	66.5	3.12	3.82	1.59	8.37
2	77.1	81.1	90.5	22.9	62.5	2.10	3.43	1.66	6.58
3	71.8	81.9	91.0	28.2	58.8	1.59	3.34	1.59	5.81
4	67.2	83.0	91.8	32.8	55.7	1.17	3.16	1.60	4.99
5	64.6	83.8	92.3	35.4	54.1	0.94	3.15	1.50	4.52

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.
 (d) T-2,3EB: Trans-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, C₄⁼: Butileno,
 C-2,3-EB: Cis-2,3-Epoxibutano, BO: Butanona, 2-BOH: 2-Butanol.

Tabla 102. Isomerización del trans-2,3-epoxibutano con el catalizador ACT-5.69.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ⁻	C-2,3EB	BO	2-BOH
1	81.0	83.7	91.6	19.0	67.8	1.48	3.29	1.63	6.25
2	75.2	84.9	92.5	24.8	63.8	1.04	3.05	1.63	5.18
3	66.5	86.4	93.8	33.5	57.4	0.67	2.80	1.58	3.81
4	62.1	87.2	94.8	37.9	54.1	0.44	2.58	1.61	2.96
5	57.5	87.0	95.0	42.4	50.0	0.36	2.55	1.64	2.62

Tabla 103. Isomerización del trans-2,3-epoxibutano con el catalizador NAM.act.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^b %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ⁻	C-2,3EB	BO	2-BOH
1	75.2	76.3	87.4	24.8	57.4	2.36	5.12	1.74	8.30
2	64.7	79.7	89.8	35.3	51.6	1.29	4.22	1.65	5.83
3	61.1	78.7	89.0	38.9	48.1	1.05	4.13	1.71	5.91
4	56.0	79.9	90.5	44.0	44.7	0.80	3.77	1.71	4.68
5	52.7	80.4	91.1	47.3	42.4	0.64	3.57	1.71	4.14

Tabla 104. Isomerización del trans-2,3-epoxibutano con el catalizador TI1/2-SACT.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ⁻	C-2,3EB	BO	2-BOH
1	73.3	74.0	87.1	26.7	54.2	4.03	6.02	1.67	8.30
2	65.3	74.5	88.1	34.7	48.7	2.44	5.78	1.65	6.54
3	52.6	69.4	85.4	47.4	36.5	2.10	5.94	1.83	6.25
4	54.9	75.4	89.2	45.1	41.4	1.50	5.11	1.69	5.01
5	52.0	75.8	89.5	47.9	39.4	1.30	4.81	1.68	4.62

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) T-2,3EB: Trans-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, C₄⁻: Butileno,

C-2,3-EB: Cis-2,3-Epoxibutano, BO: Butanona, 2-BOH: 2-Butanol.

Tabla 105. Isomerización del trans-2,3-epoxibutano con el catalizador SII/2-SACT.

PULSO (μ l)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ⁼	C-2,3EB	BO	2-BOH
1	93.0	82.1	91.9	6.9	76.4	6.49	2.05	1.70	6.74
2	88.3	84.5	93.6	11.6	74.7	3.71	2.36	1.57	5.11
3	85.9	87.0	94.7	14.1	74.7	2.65	2.30	1.53	4.17
4	83.3	87.8	95.2	16.7	73.1	2.11	2.36	1.56	3.71
5	80.8	88.1	95.6	19.2	71.2	1.75	2.54	1.65	3.31

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) T-2,3EB: Trans-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, C₄⁼: Butileno, C-2,3-EB: Cis-2,3-Epoxibutano, BO: Butanona, 2-BOH: 2-Butanol.

V.7.1.5. ESTUDIO COMPARATIVO

En este apartado se comparan los resultados obtenidos con los catalizadores ACT-5.69 y SII/2-ACT frente a los diferentes epóxidos sometidos al proceso de isomerización. La elección de ambos catalizadores se debe a que el ACT-5.69, es el catalizador tipo Hardy (6) actualmente empleado en la industria y el SII/2-ACT es el más activo de los obtenidos por nosotros. Las Figuras 90 a 94 muestran la Conversión (C), Selectividad (S), Selectividad relativa (S_R), producción del alcohol alílico correspondiente y del alcohol producto de hidrogenólisis a 275°C.

La conversión es menor en el caso del óxido de propileno, alcanzando valores muy superiores para el cis- y trans-2,3-epoxibutano. Aún presentando esa alta conversión ambos isómeros, la selectividad sigue siendo superior y los porcentajes del alcohol alílico correspondiente son los más altos. El proceso de isomerización selectiva se presenta más eficaz para estos dos epóxidos. Esto podría justificarse por la existencia de seis hidrógenos, susceptibles de abstracción por parte del centro básico, en el caso de los 2,3-epoxibutanos, por tres hidrógenos del óxido de propileno y dos en el 1,2-epoxibutano. La diferencia de reactividad observada (Figura 92a) en la reacción principal, debe correlacionarse con una mayor facilidad geométrica para la adsorción del isómero cis respecto al trans. La contrapartida la presenta la producción de 2-butanol que es más alta que la de 1-propanol, el proceso de hidrogenólisis es más importante en el cis- y trans-epoxibutano.

El 1,2-epoxibutano presenta una conversión intermedia pero su selectividad es bastante inferior a la de los otros epóxidos. También lo es S_R, la cantidad de 1-butanol es alta frente a la producción de los alcoholes cis- y trans-crotilico.

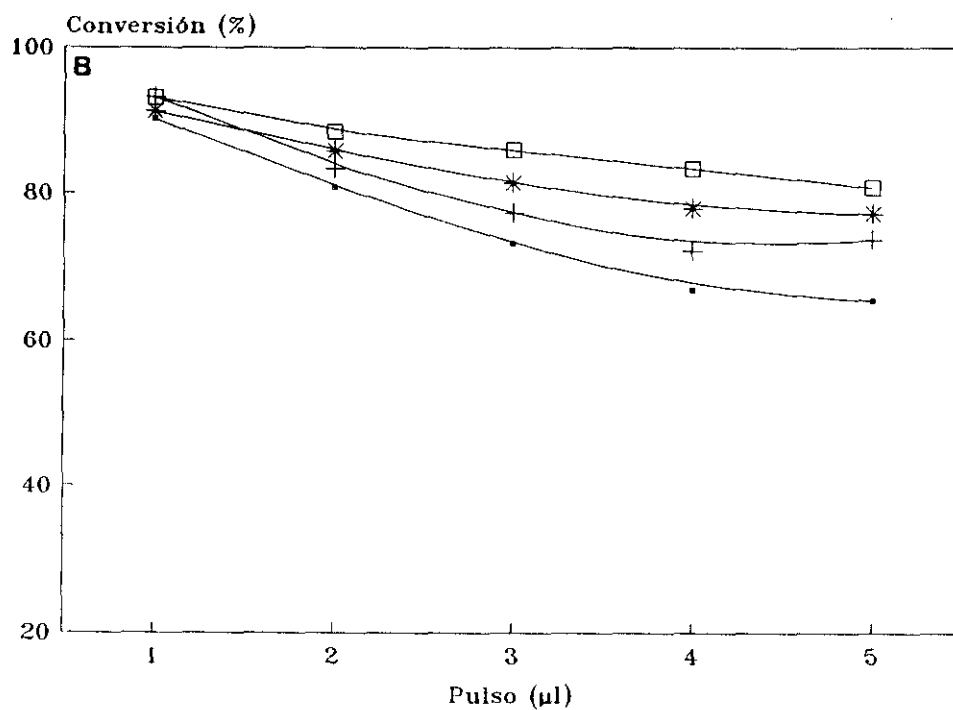
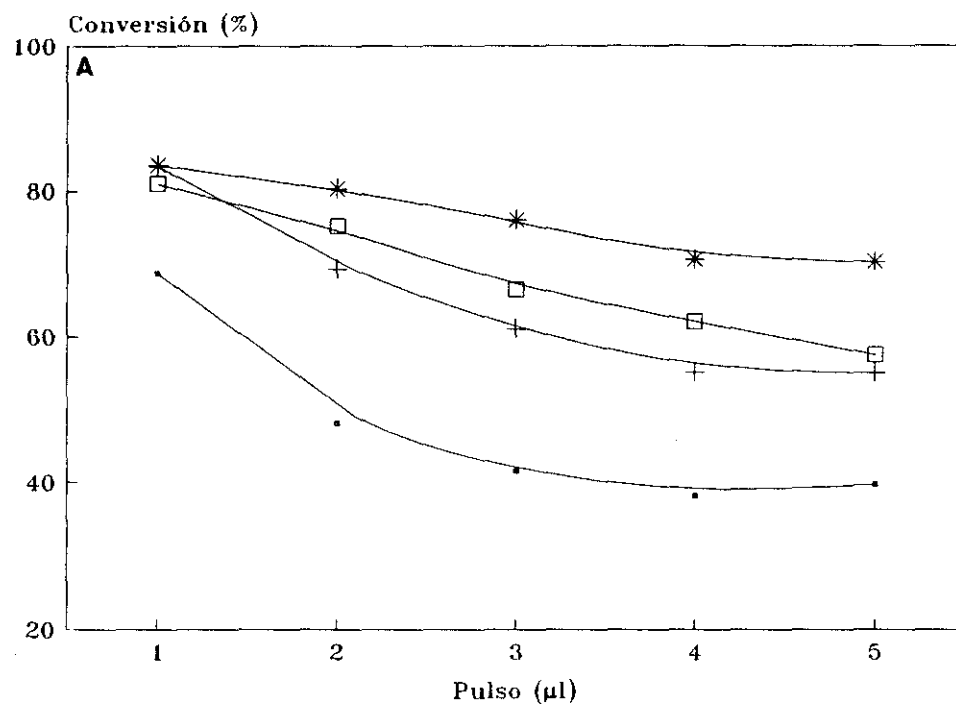


Figura 90. Conversión (a) ACT-5.69, (b) S11/2-ACT. (\circ) óxido de propileno, (+) 1,2-epoxibutano, (*) cis-2,3-epoxibutano y (\square) trans-2,3-epoxibutano.

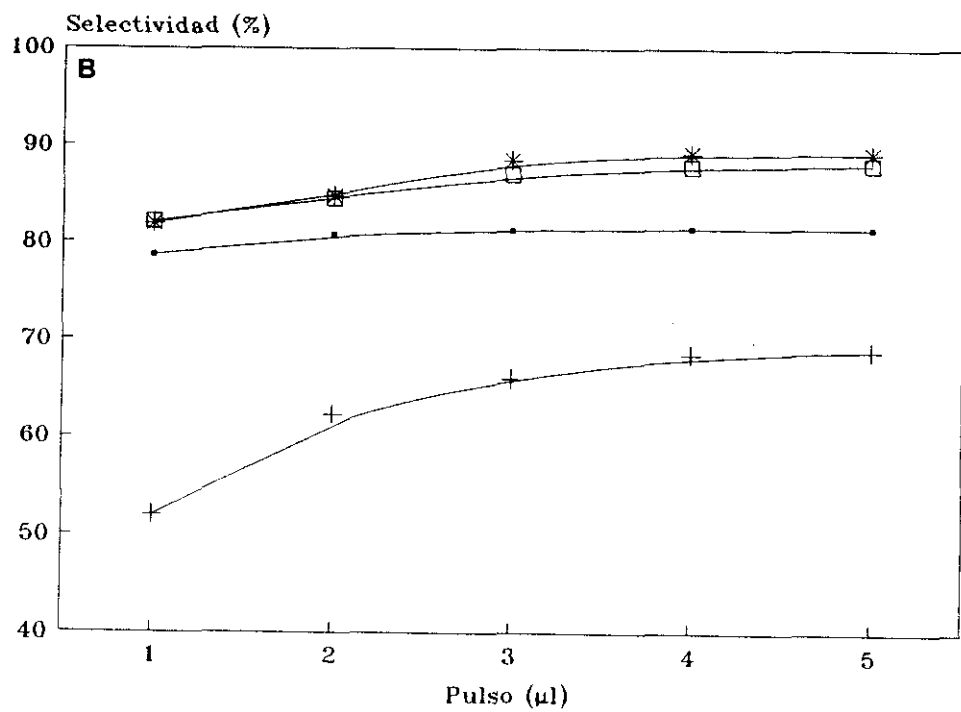
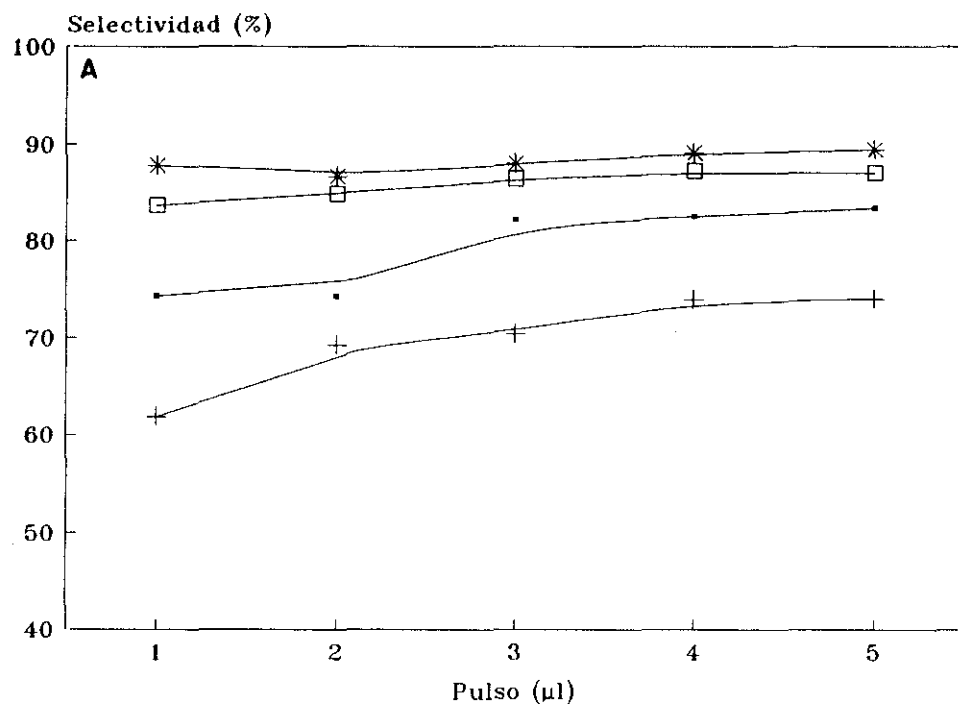


Figura 91. Selectividad (a) ACT-5.69, (b) SII/2-ACT. (-) óxido de propileno, (+) 1,2-epoxybutano, (*) cis-2,3-epoxybutano y (□) trans-2,3-epoxybutano.

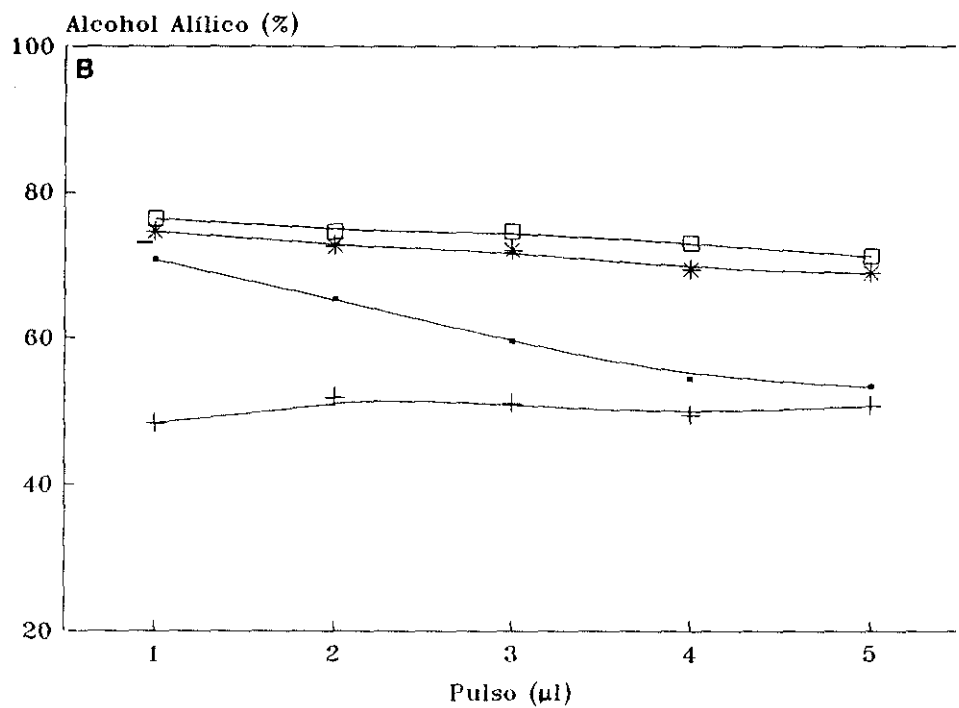
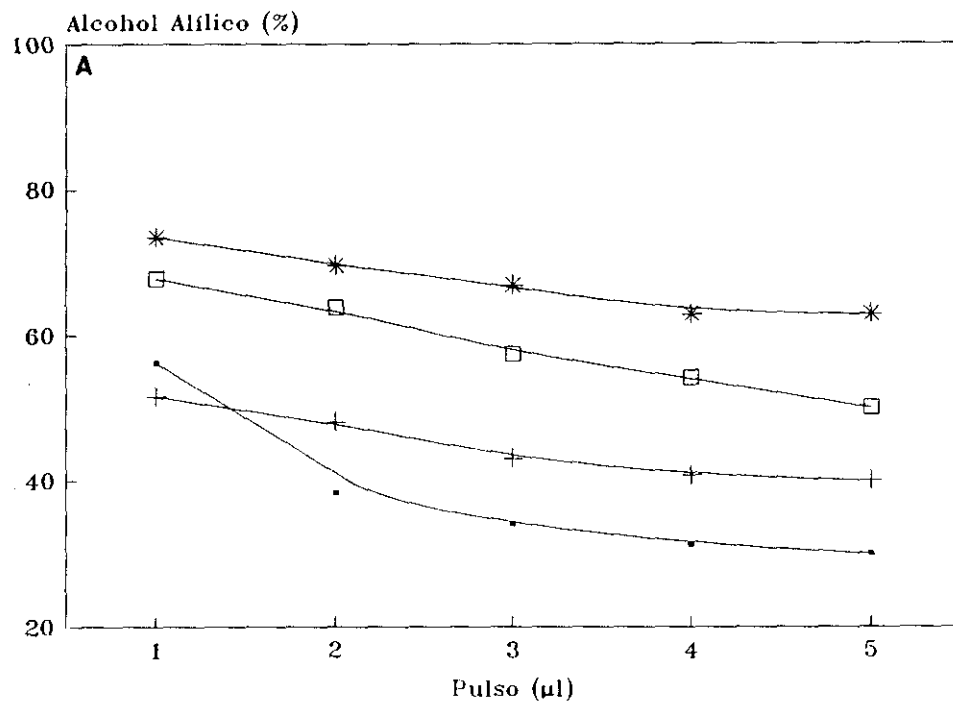


Figura 92. Alcohol alílico (a) ACT-5.69, (b) SI1/2-ACT. (·) óxido de propileno, (+) 1,2-epoxibutano, (*) cis-2,3-epoxibutano y (□) trans-2,3-epoxibutano.

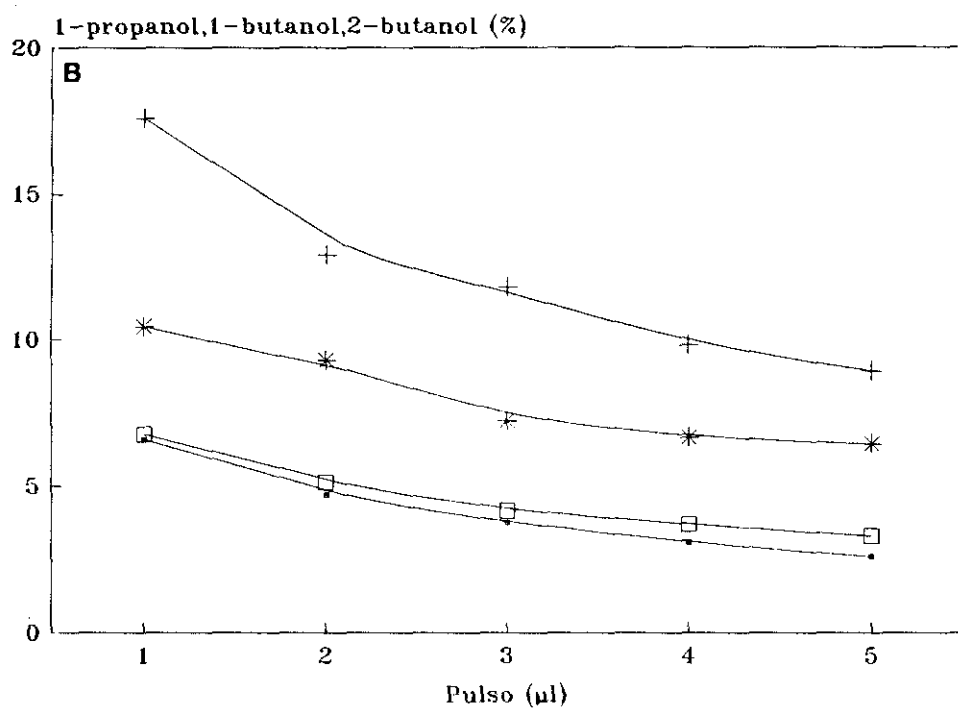
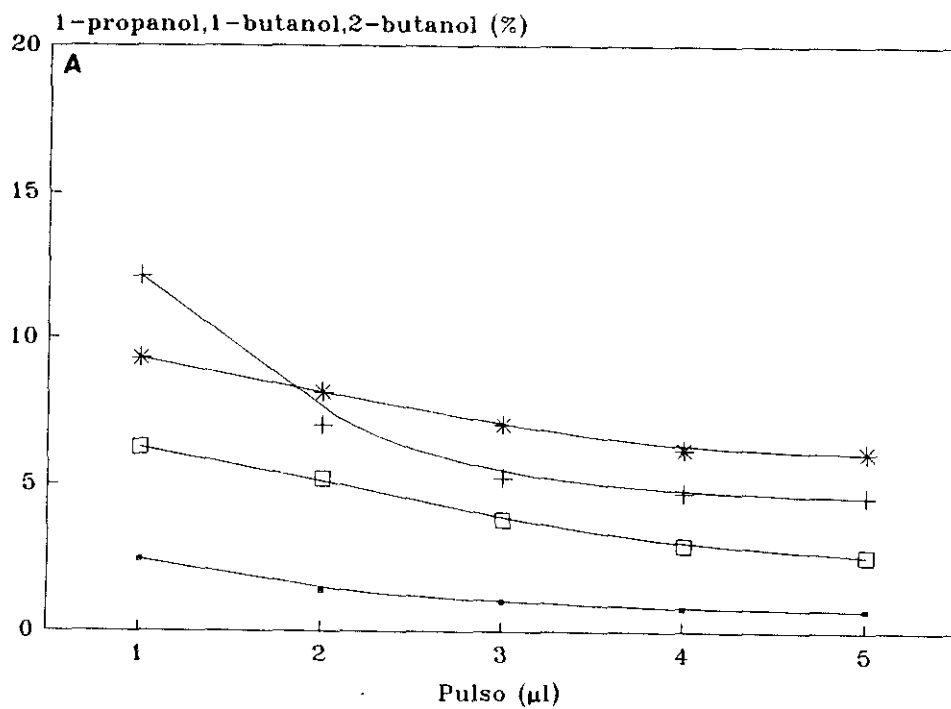


Figura 93. 1-propanol, 1-butanol y 2-butanol (a) ACT-5.69, (b) SII/2-ACT. (·) óxido de propileno, (+) 1,2-epoxybutano, (*) cis-2,3-epoxybutano y (□) trans-2,3-epoxybutano.

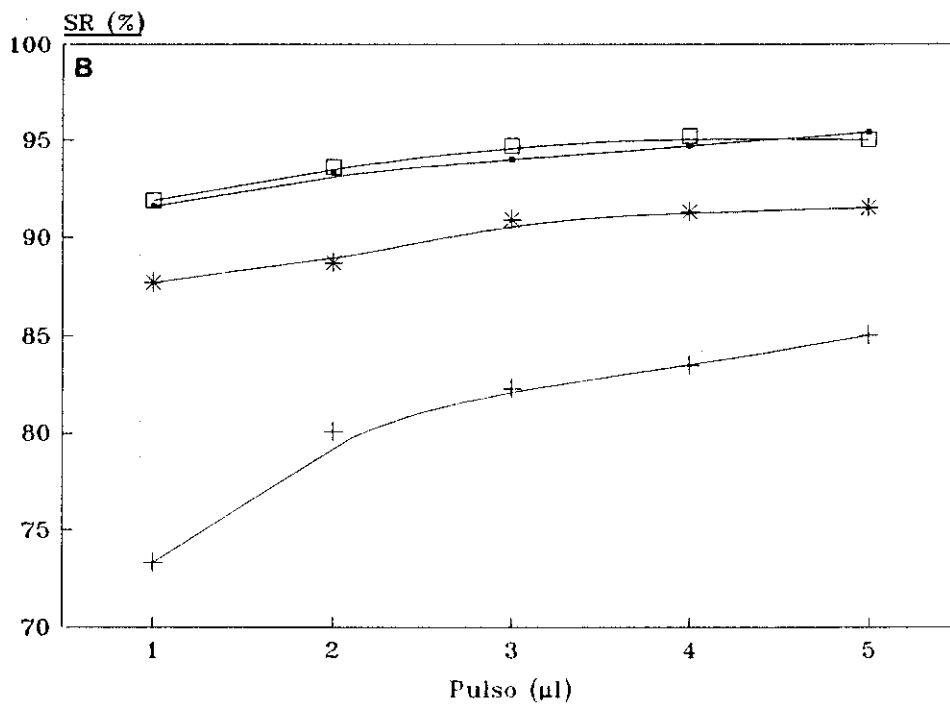
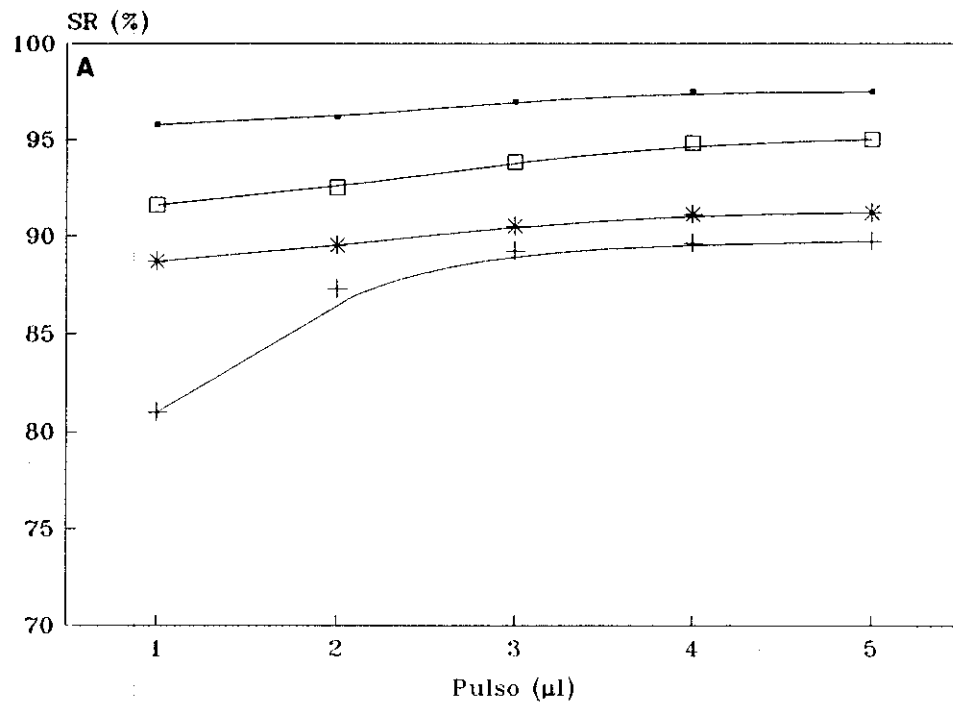


Figura 94. S_R (a) ACT-5.69, (b) SII/2-ACT. (·) óxido de propileno, (+) 1,2-epoxibutano, (*) cis-2,3-epoxibutano y (□) trans-2,3-epoxibutano.

Cuando se emplea nuestro mejor catalizador SII/2-ACT puede observarse un comportamiento análogo, cualitativamente hablando, al obtenido con el catalizador tipo Hardy (Figura 90b, 91b y 92b), si bien en este caso la actividad frente al 1,2-epoxibutano es claramente inferior. Por lo que se refiere a la producción del correspondiente alcohol saturado, ésta es mayor en el caso del catalizador soportado (Figura 93a frente a 93b) si bien, se ha de tener presente como se verá más adelante, que ésta no es la temperatura óptima de operación del catalizador. Se puede decir que el tanto el catalizador másico como el soportado sobre SiO₂, se comportan frente a los distintos epóxidos de manera análoga, lo que lleva a volver a afirmar que no hay interacción entre la fase activa β-Li₃PO₄ y el soporte SiO₂ y que sólo aquella es la responsable de la actividad catalítica, siendo sólo factores de dispersión de la fase activa sobre el SiO₂ los responsables de la mayor actividad y menor temperatura de trabajo observada en el caso del catalizador soportado sobre SiO₂.

Con el fin de comparar la reactividad de los diferentes catalizadores a conversión constante, se eligió una conversión de 44-48% , comparándose los resultados en las Tablas 106 a 109. De los datos observados se puede deducir a nivel cualitativo que:

Tabla 106. Comparación de distintos catalizadores a conversión constante en la isomerización del óxido de propileno (Pulso 1μl).

Catalizador	C(%)	S(%)	S _R (%)	AA(%)	POH	T(°C)
SACT-5.69	40	87	97	34.9	0.91	230
ACT-5.69	42	77	97	33.3	0.95	230
CAT-NAM.act	40	88	98	34.9	0.78	240
TI1/2-SACT	37	76	97	28.0	0.90	260
SII/2-ACT	44	93	97	41.0	1.08	215

AA:Alcohol alílico. POH:1-propanol.

Tabla 107. Comparación de distintos catalizadores a conversión constante en la isomerización del 1,2-epoxibutano (Pulso 1μl).

Catalizador	C(%)	S(%)	S _R (%)	T-AA	C-AA	BOH	T(°C)
SACT-5.69	49	85	95	19.9	21.7	2.26	230
ACT-5.69	44.5	84	96	18.6	18.7	1.72	230
CAT-NAM.act	48.5	85	96	20.7	20.7	1.50	240
TI1/2-SACT	47.3	72	88	17.0	34.0	4.61	260
SII/2-ACT	45	90	93	19.8	20.7	2.44	215

T-AA:Alcohol trans-crotilico. C-AA:Alcohol cis-crotilico. BOH:1-butanol.

Tabla 108. Comparación de distintos catalizadores a conversión constante en la isomerización del cis-2,3-epoxibutano (Pulso 1 μ l).

Catalizador	C(%)	S(%)	S _R (%)	AA(%)	BOH	T(°C)
SACT-5.69	44	96	96.5	42.6	1.55	215
ACT-5.69	43.6	94	95	41.0	2.14	215
CAT-NAM.act	45.8	94.8	95.4	43.4	2.10	215
Ti1/2-SACT	41.6	85	87	35.3	5.17	240
SI1/2-ACT	42.6	97.4	97.4	41.3	1.09	185

AA:Alcohol 3-buten-2-ol. BOH: 2-butanol.

Tabla 109. Comparación de distintos catalizadores a conversión constante en la isomerización del trans-2,3-epoxibutano (Pulso 1 μ l).

Catalizador	C(%)	S(%)	S _R (%)	AA(%)	BOH	T(°C)
SACT-5.69	48.4	90.2	98.2	43.7	0.80	215
ACT-5.69	48.9	94.3	98.9	46.1	0.49	215
CAT-NAM.act	47.8	85.1	94.4	40.7	2.43	240
Ti1/2-SACT	52	81.4	93.0	42.6	3.22	250
SI1/2-ACT	42	96.4	---	40.5	---	170

AA:Alcohol 3-buten-2-ol. BOH: 2-butanol.

- i) Los epóxidos asimétricos, óxido de propileno (Tabla 106) y 1,2-epoxibutano (Tabla 107), requieren mayores temperaturas para alcanzar la misma conversión, para todos los catalizadores. De esto cabe deducir que son menos reactivos frente al proceso de isomerización que los epóxidos simétricos (Tablas 108 y 109).
- ii) En todos los casos el nuevo catalizador patentado por nosotros (19), SI1/2-ACT, es el más activo pues siempre trabaja a menor temperatura.
- iii) El catalizador soportado sobre TiO₂ es el menos activo en todos los casos, pues la temperatura de trabajo es superior.
- iv) Salvo en el caso del 1,2-epoxibutano, los valores de S_R alcanzados, con el catalizador SI1/2-ACT, son mayores o iguales a los obtenidos con el catalizador ACT-5.69, catalizador tipo Hardy (6). En estos casos nuestro catalizador, SI1/2-ACT, conduce mayores conversiones que el catalizador ACT-5.69.

Por todo esto nuestro catalizador, SI1/2-ACT, es el más interesante de todos los ensayos.

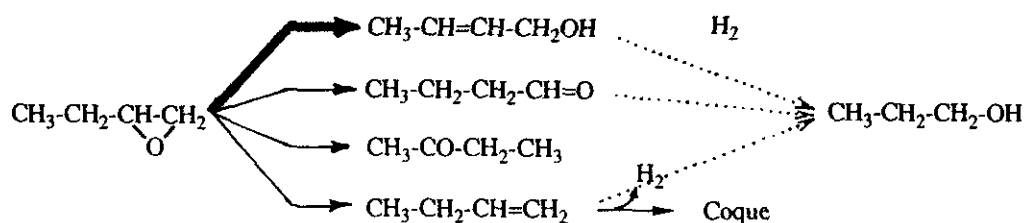
V.7.2.1. INTERPRETACION DE LA SELECTIVIDAD DEL PROCESO SEGUN LAS CURVAS TIPO OPE

V.7.2.1.1. ISOMERIZACION DEL 1,2-EPOXIBUTANO

La isomerización del 1,2-epoxibutano se ha llevado a cabo por Matsumoto y col.(107) y Tanabe y col.(108) sobre zeolitas y varias sales metálicas. Dado el carácter ácido de las zeolitas empleadas, el principal producto de isomerización es el butanal, lo cual está de acuerdo con lo indicado en la introducción general de esta Memoria (Sección III). Con sulfatos metálicos, fosfatos, cloruros y otras sales se obtuvieron mayoritariamente butanal y 2-butanona. La distribución de ambos productos depende de las características ácido-base, los centros ácidos fuertes favorecen la formación de butanal, mientras que los centros débiles, ácidos y básicos, la formación de 2-butanona.

Cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de H_2 y catalizadores metálicos Pt/C o Pt/Cr₂O₃ se produce una hidrogenolisis por la cara menos impedida del oxirano, con formación de 2-butanol y una isomerización via centro ácido del soporte, para dar butanal que se hidrogena a 1-butanol (33).

En nuestro caso, trabajando con un catalizador eminentemente básico, se ha encontrado un patrón de reactividad semejante al observado para el óxido de propileno:



Las curvas OPE de estos productos se muestran en las Figuras 95, 96 y 97, pudiéndose apreciar un hábito similar en las curvas de todos los catalizadores. El alcohol crotilico es un producto primario inestable, al igual que ocurría en el caso del alcohol alílico (Figura 95). Así mismo, se puede observar que la naturaleza del soporte o la presencia o no de Na (ACT-5.69 frente a CAT-NAM.act) no influye en la formación del alcohol lo cual vuelve a indicar que los centros responsables de esta transformación se encuentran en la fase activa ($\beta-Li_3PO_4$). Solamente, al igual que ocurría con el óxido de propileno el catalizador soportado sobre óxido de titanio presenta una menor selectividad hacia la formación del alcohol alílico correspondiente, lo cual debe relacionarse con una pobre dispersión de la fase activa sobre el sólido y un alto grado de carbonatación de la misma que produce un cambio eléctrico de la superficie en este caso, respecto a la de los otros soportes, por ejemplo SiO₂ (S11/2-SACT).

En todo el rango de temperaturas estudiado (Tablas 110 a 114) la relación molar obtenida para los dos alcoholes crotílicos posibles es, aproximadamente 1. Esto ha sido ya indicado en la bibliografía para el caso de llevar a cabo la isomerización del 1,2-epoxibutano sobre zeolitas (107,108). Dada la naturaleza bifuncional del centro activo de la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico (21), se debe admitir la existencia de dos estados de transición estereómeros a partir de dos formas adsorbidas, I y II. Si se obtiene una relación molar III/IV, ambas se producirían a través de estados de transición de igual energía. Esto implicaría a su vez, que la interacción SUPRA-SUPRA que se produce entre la molécula de reactivo y el par ácido-base de la superficie tiene lugar en una zona tal que no hay restricción estérica para el grupo metilo. En otras palabras, que el centro activo viene definido por un par ácido-base a una distancia de 2.9 Å, que se corresponde a la distancia O-C α -H.

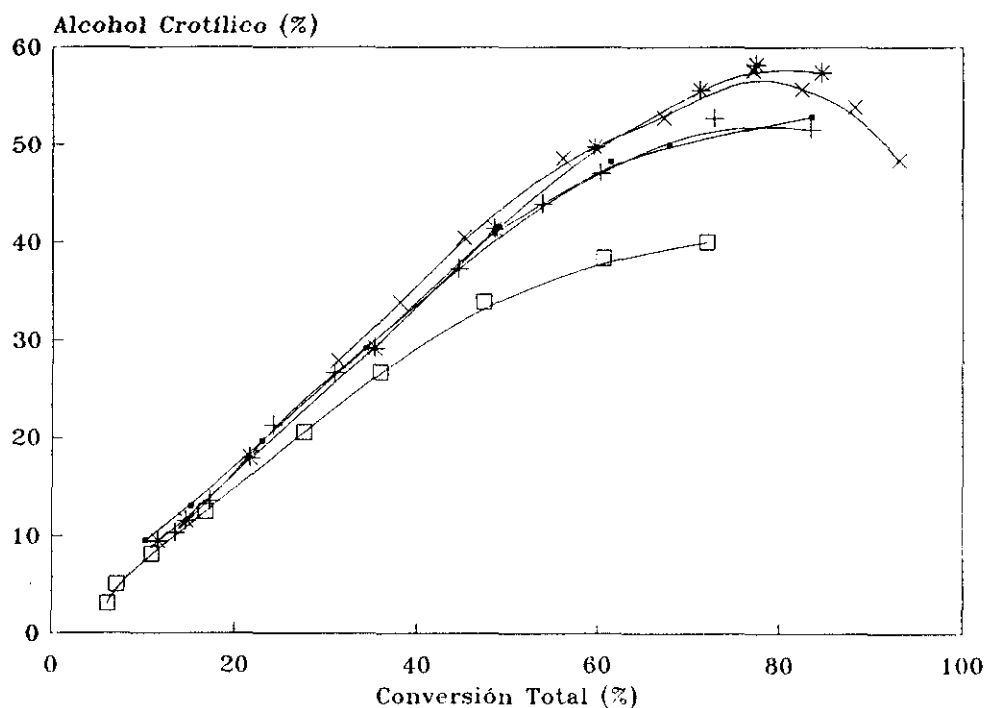
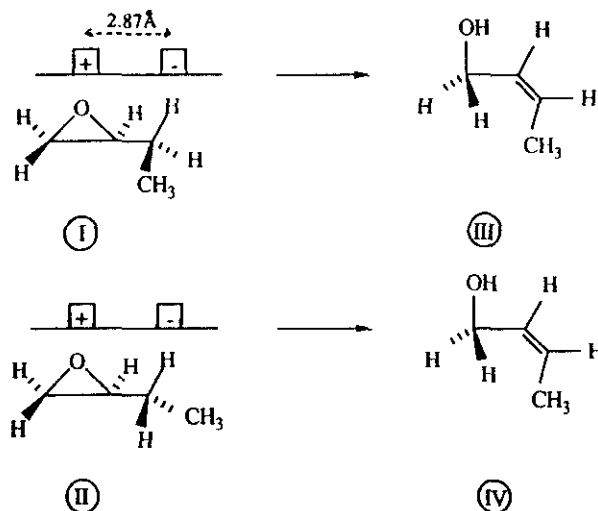


Figura 95 1,2-epoxibutano. Curvas OPE. Alcohol crotílico. (·) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) TII/2-SACT y (x) SII/2-ACT.

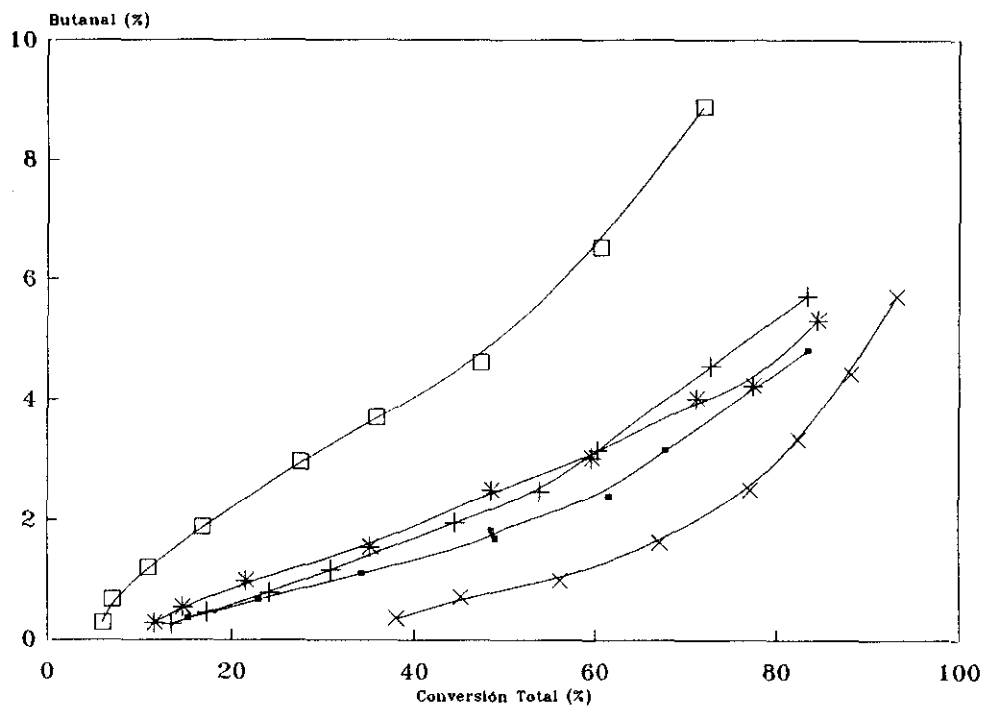


Figura 96 1,2-epoxibutano. Curvas OPE. Butanal. (·) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) TI1/2-SACT y (x) SI1/2-ACT.

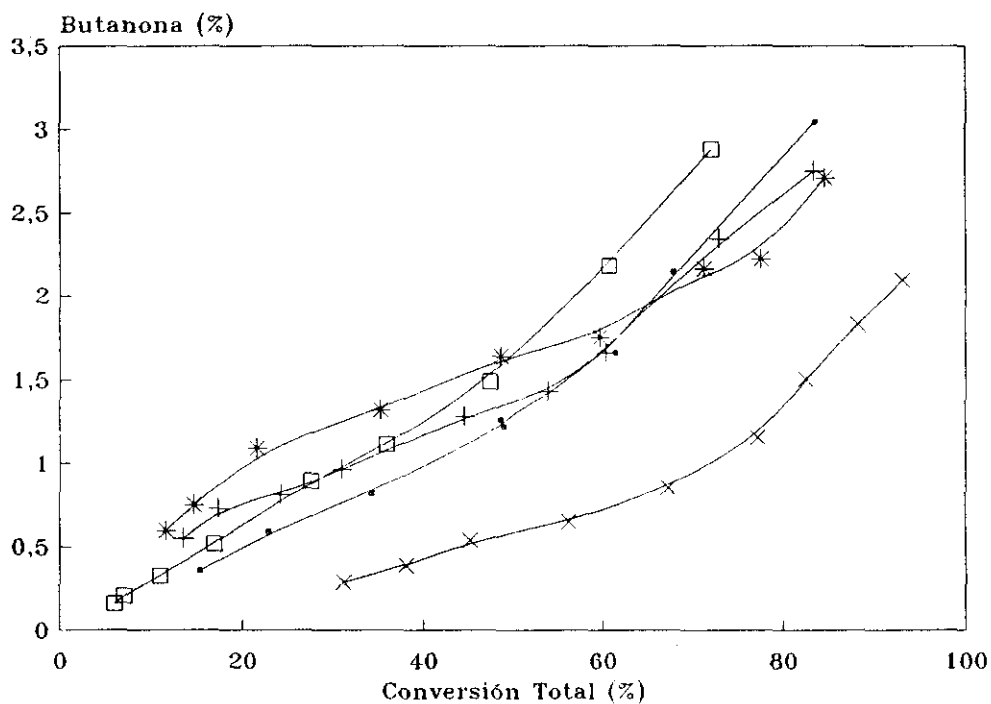


Figura 97 1,2-epoxibutano. Curvas OPE. 2-Butanona. (·) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) TI1/2-SACT y (x) SI1/2-ACT.

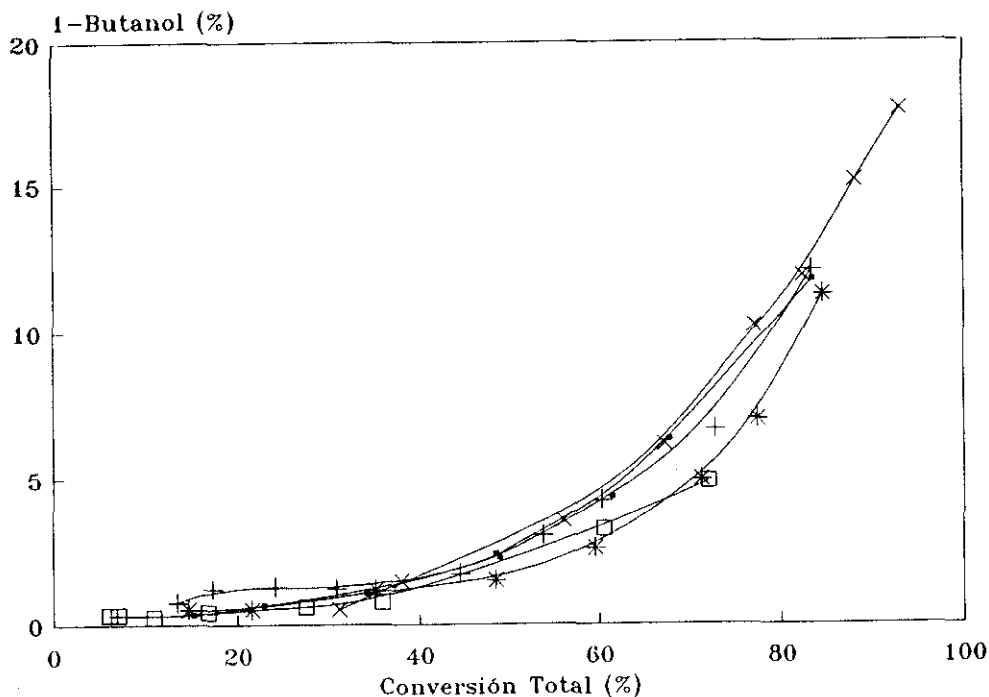


Figura 98 1,2-epoxibutano. Curvas OPE. 1-Butanol. (·) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) Ti1/2-SACT y (x) Si1/2-ACT.

Butanal y 2-butanona son productos primarios con contribución secundaria debida presumiblemente al proceso de ruptura homolítica del anillo de oxirano. Este comportamiento es análogo al observado en el caso del óxido de propileno.

Puede apreciarse que el catalizador soportado sobre TiO_2 es el que conduce a una mayor proporción de aldehído, lo cual está de acuerdo con el carácter más ácido del soporte si se compara con SiO_2 o $\alpha-Al_2O_3$ (Figura 96). La naturaleza prácticamente neutra de la SiO_2 hace que las conversiones a estos dos productos secundarios sea mínima, lo cual aumenta la selectividad del catalizador hacia la formación de alcohol croftlico (Figura 96 y 97).

El 1-butanol es, como cabía esperar, un producto primario con contribución de secundario, independiente de la naturaleza del soporte, lo cual indica que la reducción del alcohol croftlico y su formación por hidrogenólisis del anillo de oxirano se realiza en la especie activa.

De todo esto se puede decir que el patrón de reactividad observado para el óxido de propileno, se mantiene para este oxirano, no afectando de manera notable al proceso el aumento de impedimento estérico que se origina al cambiar un grupo metilo por un etilo ya que las conversiones

obtenidas a alcohol alílico y alcohol crotilico son similares. No obstante se aprecia una mayor conversión en el caso del 1,2-epoxibutano (Figura 90) que en el caso del óxido de propileno, pero ésta se hace a expensas de productos secundarios lo que se traduce en unos menores valores de selectividad y S_R , a esta temperatura (Figura 94).

Así se puede concluir que el patrón de reactividad de este epóxido asimétrico es el mismo que el del óxido de propileno, lo que implica una forma de adsorción y un estado de transición, muy similares en ambos.

V.7.3.1.2. CIS- Y TRANS-2,3-EPOXIBUTANO

Se procedió a estudiar la isomerización de los cis- y trans-2,3-epoxibutano con el fin de analizar si la disposición relativa de los dos grupos metilo afectaba a la interacción del oxirano con la superficie del catalizador.

Se obtuvo como producto mayoritario en ambos casos el correspondiente alcohol alílico, 3-buten-2-ol (Figuras 99 y 103). Se debe hacer constar que la isomerización del cis-2,3-epoxibutano es más selectiva que la del isómero trans. Esto sólo puede interpretarse a partir de la existencia de una adsorción preferente del isómero cis sobre el catalizador, que conduce al alcohol alílico correspondiente el cual es un producto primario inestable (Figura 103) en todos los casos. Puede observarse asimismo en esta Figura que la transformación del 3-buten-2-ol en otros productos es prácticamente despreciable ya que este alcohol casi puede considerarse producto primario estable. El alcohol saturado, es producto primario con contribución de secundario en todos los catalizadores, salvo en el TII/2-SACT que aparece casi como un producto primario estable. Esto lleva a pensar en que su formación se debe, en gran medida, a la hidrogenólisis del oxirano por el H_2 naciente producido en la pirólisis.

Estos hechos se pueden explicar porque el cis-2,3-epoxibutano posee la conformación óptima para interaccionar con el centro activo, ya que posee seis hidrógenos susceptibles de interacción, esto se traduce en unas conversiones y selectividades altas (Tablas 115 a 119). Esta disposición geométrica óptima no se encuentra en el trans-2,3-epoxibutano que puede dar varias formas adsorbidas, y por ello da más productos de reacción, si bien muy minoritarios.

Por último indicar que en el caso del Trans-2,3-dimetiloxirano se observa una isomerización al isómero cis con un carácter de producto secundario estable (Figura 101). Esto se explica porque el cis es el producto más estable a altas temperaturas. No obstante, tanto en un caso como en otro, el patrón de reactividad de estos epóxidos es el mismo, lo que hace pensar que los centros activos empleados en el proceso principal y en los secundarios son los mismos y que las formas adsorbidas y estados de transición son análogos para todos los epóxidos.

De estos resultados se puede deducir:

1. La reacción principal de isomerización del oxirano, catalizada por la especie activa β - Li_3PO_4 , conduce al correspondiente alcohol alílico.

2. La isomerización del isómero trans al cis a altas temperaturas sugiere la formación de una especie monoadsorbida reversible, que evoluciona al producto de mayor energía por ciclación posterior, o que puede reducirse para dar el alcohol saturado correspondiente.

3. El diferente comportamiento observado en el caso de la obtención del 2-butanol parece sugerir que mientras el isómero cis puede ser hidrogenado a 2-butanol (producto primario en este caso) ello no es posible en el caso del isómero trans (producto secundario). Ello sólo puede explicarse por un proceso de hidrogenolisis cis, que sería dificultado por la geometría del isómero trans del sustituido.

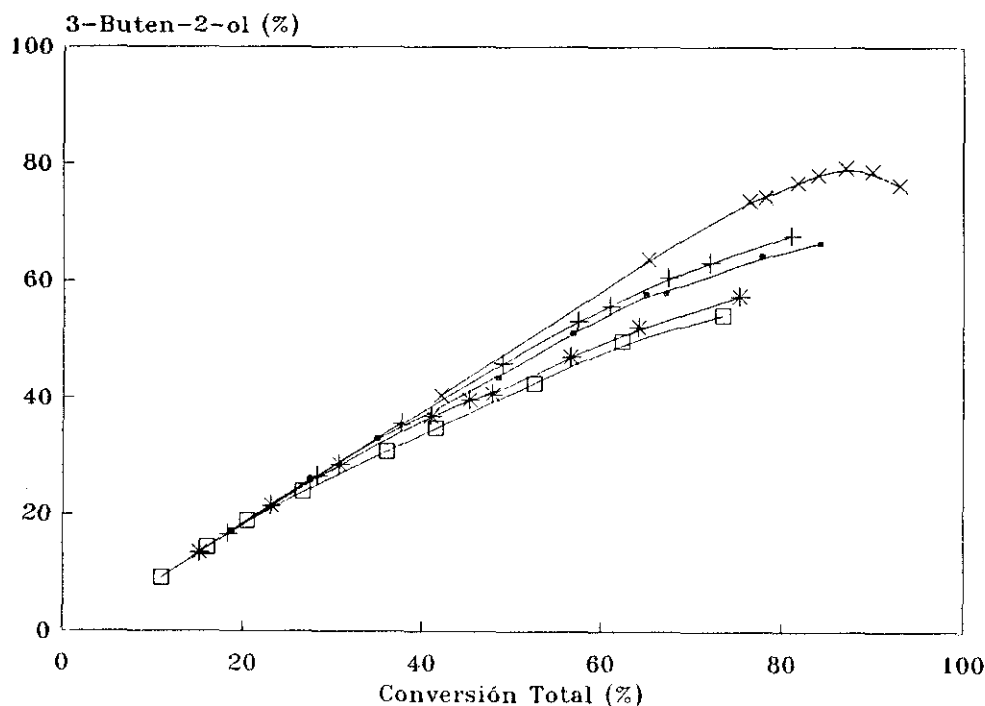
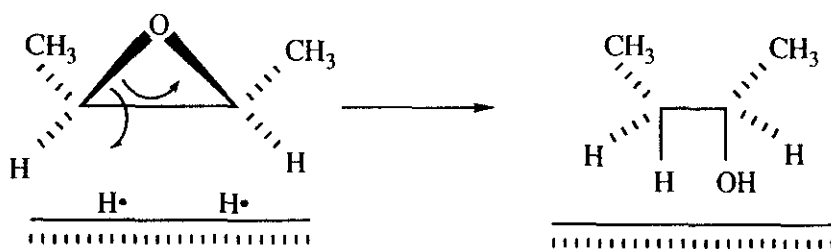


Figura 99. Trans-2,3-epoxybutano. Curvas OPE. 3-buten-2-ol. (•) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) TI1/2-SACT y (x) SI1/2-ACT.

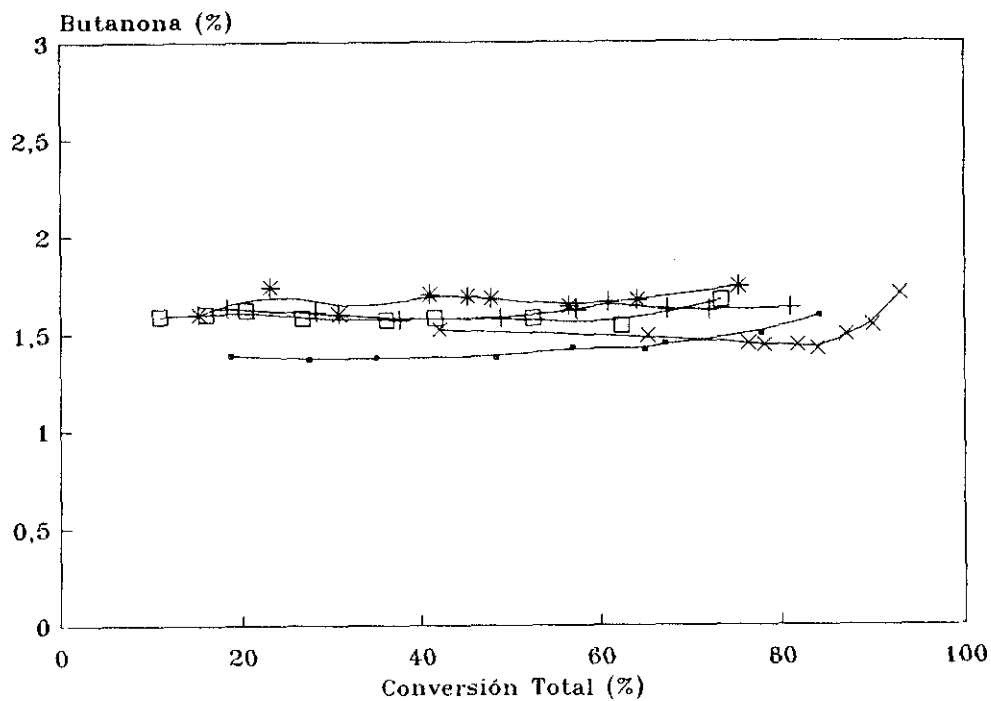


Figura 100. Trans-2,3-epoxibutano. Curvas OPE. 2-butanona. (·) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) TII/2-SACT y (x) SII/2-ACT.

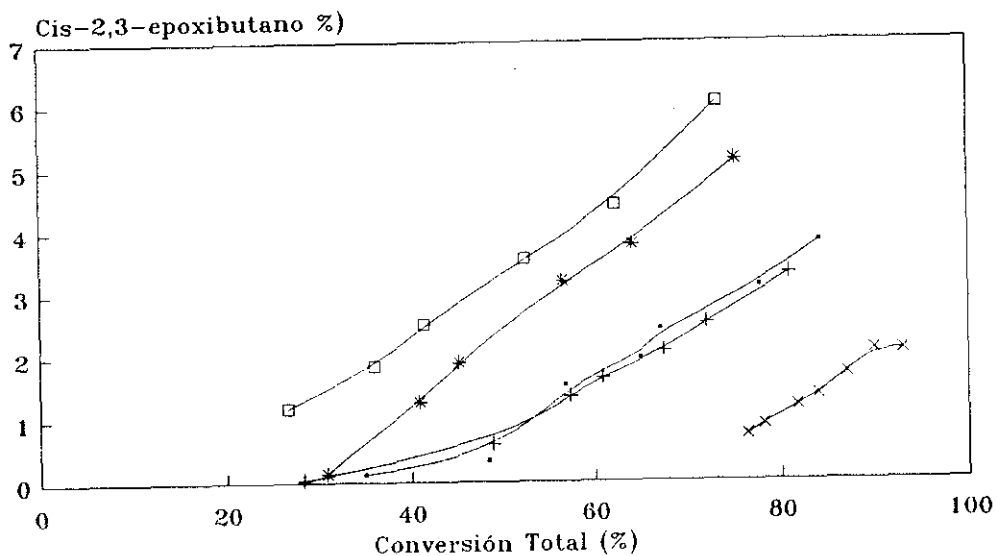


Figura 101. Trans-2,3-epoxibutano. Curvas OPE. cis-2,3-epoxibutano. (·) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) TII/2-SACT y (x) SII/2-ACT.

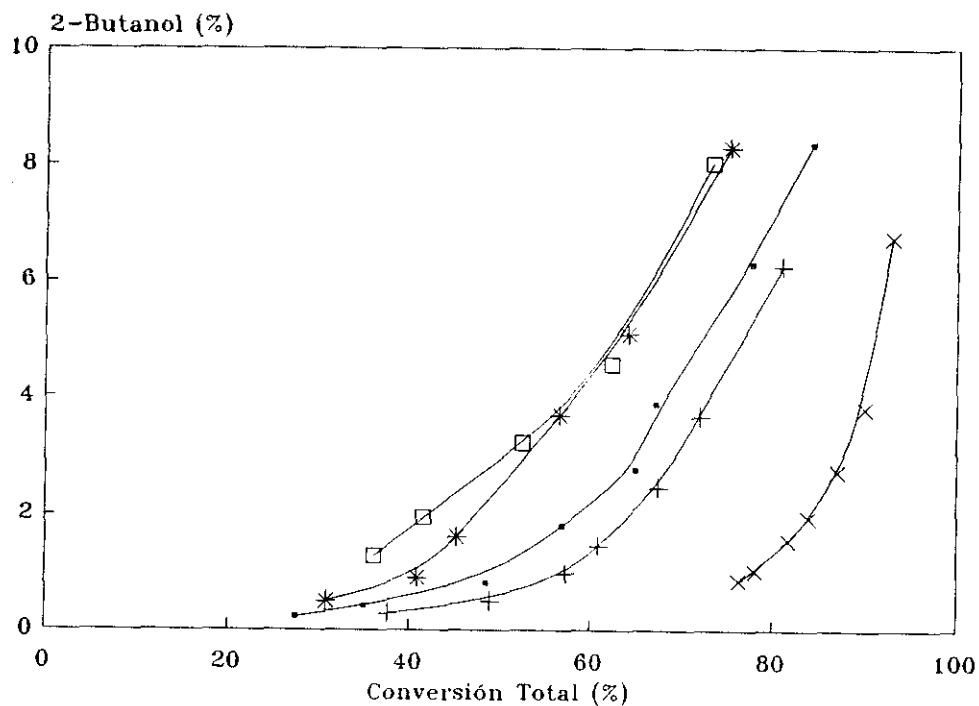


Figura 102. Trans-2,3-epoxibutano. Curvas OPE. 2-butanol. (·) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) TII/2-SACT y (x) SII/2-ACT.

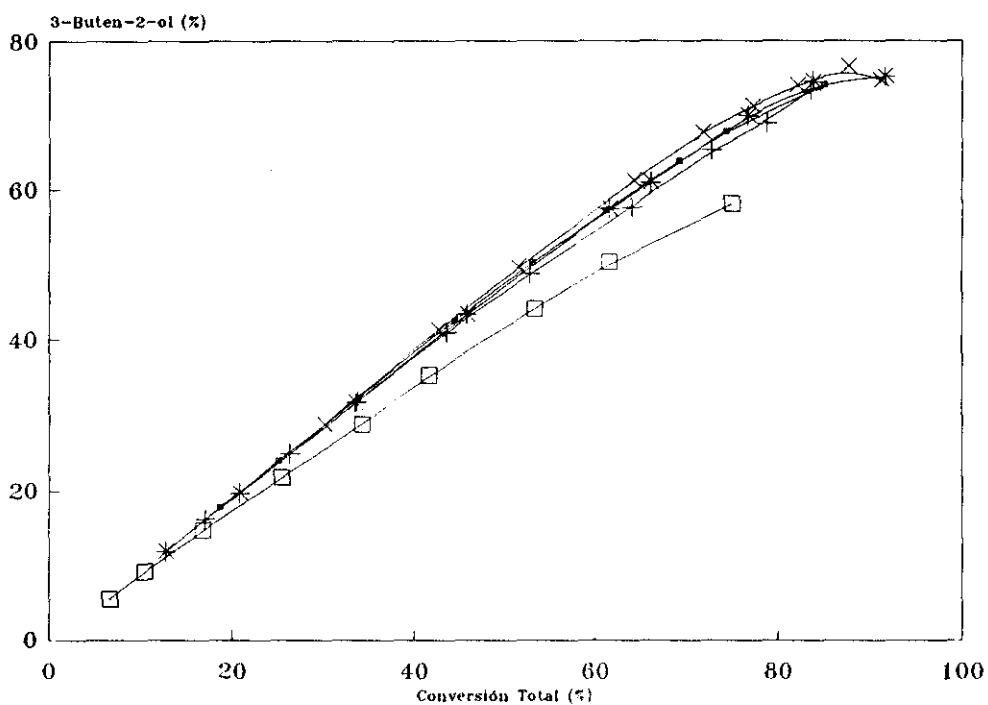


Figura 103. Cis-2,3-epoxibutano. Curvas OPE. 3-buten-2-ol. (·) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) TII/2-SACT y (x) SII/2-ACT.

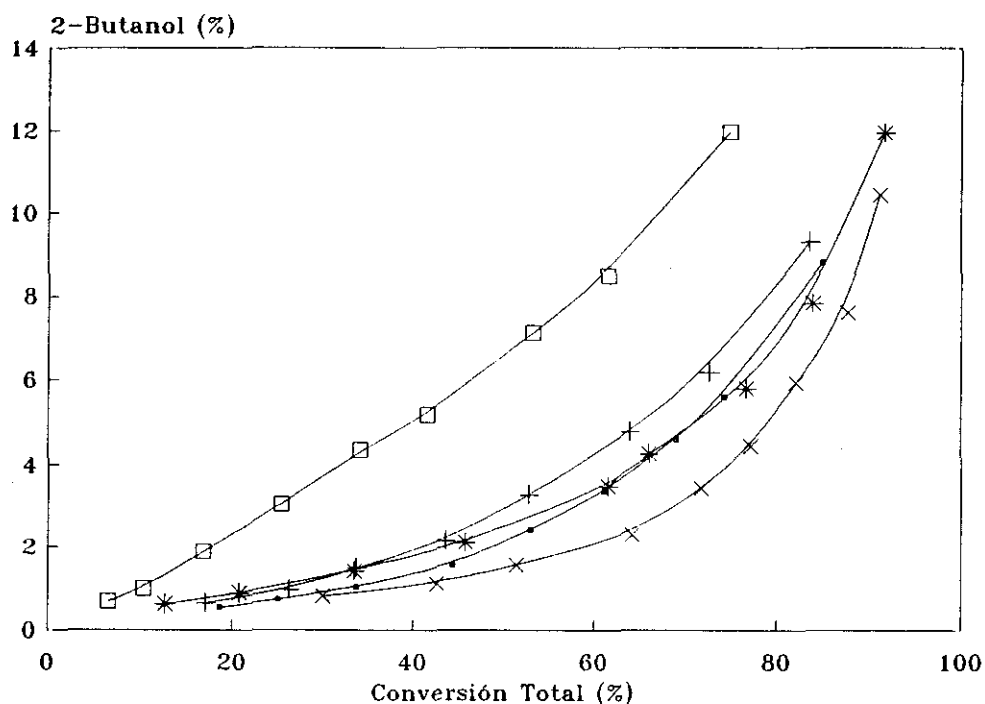


Figura 104. Cis-2,3-epoxibutano. Curvas OPE. 2-butanol. (●) SACT-5.69, (+) ACT-5.69, (□) TII/2-SACT y (x) SI1/2-ACT.

V.7.2.2. RESULTADOS CINÉTICOS

Con el fin de comprobar si el proceso principal de isomerización de los epóxidos homólogos al óxido de propileno, conduce al correspondiente alcohol alílico, según un mecanismo semejante al descrito para el óxido de propileno, se procedió a realizar en estudio cinético, siguiendo la misma metodología (Sección V.6).

En las Tablas 110 a 124 se muestran los resultados obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxibutano, cis-2,3-epoxibutano y trans-2,3-epoxibutano, con todos los catalizadores empleados en el intervalo de temperatura de reacción de 170-275°C.

Se debe hacer constar que la temperatura óptima de trabajo con estos epóxidos, por lo que se refiere a una mayor selectividad, no es 275°C sino que oscila entre 240° y 260°C lo cual indica unas condiciones óptimas de trabajo más suaves para estos epóxidos.

Tabla 110. Isomerización de 1,2-epoxibutano con el catalizador SACT-5.69. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(T+C)AA	BAL	BO	1-BOH
170	10.1	94.0	---	89.9	3.9	5.6	9.5	---	---	---
185	15.2	86.2	97.5	84.8	5.9	7.2	13.1	0.35	0.36	0.33
200	22.9	86.0	96.7	77.1	9.6	10.1	19.7	0.66	0.59	0.66
215	34.2	85.4	96.5	65.8	14.1	15.1	29.2	1.10	0.82	1.06
230	48.9	85.0	94.8	51.1	19.9	21.7	41.6	1.68	1.22	2.26
240	48.5	84.2	94.4	51.5	19.4	21.4	40.8	1.82	1.26	2.40
250	61.4	78.7	91.7	38.6	23.5	24.8	48.3	2.39	1.66	4.35
260	67.8	73.7	88.7	32.1	25.2	24.8	50.0	3.16	2.14	6.36
275	83.5	63.3	81.8	16.5	26.0	26.9	52.9	4.81	3.04	11.8

Tabla 111. Isomerización de 1,2-epoxibutano con el catalizador ACT-5.69. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(T+C)AA	BAL	BO	1-BOH
170	13.4	77.0	93.2	86.6	4.7	5.7	10.4	0.25	0.55	0.75
185	17.3	78.6	91.7	82.7	6.4	7.1	13.5	0.45	0.73	1.22
200	24.2	88.2	94.3	75.8	10.4	10.9	21.3	0.78	0.81	1.29
215	30.9	86.4	95.6	69.1	13.5	13.2	26.7	1.17	0.96	1.22
230	44.5	84.1	95.6	55.5	18.6	18.7	37.3	1.95	1.28	1.72
240	53.8	81.6	93.5	46.2	22.1	21.8	43.9	2.47	1.43	3.03
250	60.3	78.2	91.8	39.7	23.7	23.5	47.2	3.16	1.66	4.22
260	72.8	72.5	88.7	27.2	26.3	26.4	52.7	4.55	2.34	6.69
275	83.4	61.9	81.0	16.6	25.1	26.5	51.6	5.71	2.75	12.1

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del alcohol crofílico frente a 1-butanol.

(d) 1,2-EB: 1,2-Epoxibutano, T-AA: Alcohol trans-crofílico, C-AA: Alcohol cis-crofílico,

(T+C)AA: Suma de cis y trans alcohol crofílico, BAL: Butanal, BO: Butanona, 1-BOH: 1-Butanol.

Tabla 112. Isomerización de 1,2-epoxibutano con el catalizador CAT-NAM.act. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(T+C)AA	BAL	BO	1-BOH
170	11.5	82.2	---	88.5	4.0	5.5	9.5	0.27	0.60	---
185	14.6	79.5	95.8	85.4	5.4	6.2	11.6	0.53	0.75	0.51
200	21.6	83.1	97.3	78.4	9.0	9.0	18.0	0.98	1.09	0.50
215	35.2	83.1	96.2	64.8	14.4	14.8	29.2	1.54	1.32	1.16
230	48.5	85.4	96.5	51.5	20.7	20.7	41.4	2.49	1.64	1.50
240	59.6	83.7	95.1	40.4	25.3	24.6	49.9	3.03	1.75	2.57
250	71.2	78.1	91.8	28.8	28.1	27.5	55.6	4.01	2.16	4.94
260	77.4	75.2	89.2	22.6	29.3	28.9	58.2	4.22	2.22	7.03
275	84.6	67.8	83.6	15.4	28.5	28.9	57.4	5.30	2.71	11.3

Tabla 113. Isomerización de 1,2-epoxibutano con el catalizador TII/2-SACT. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(T+C)AA	BAL	BO	1-BOH
170	5.9	51.4	89.9	94.1	1.0	2.1	3.1	0.28	0.16	0.34
185	6.9	72.2	93.7	93.0	2.3	2.7	5.0	0.66	0.21	0.34
200	10.8	75.2	97.0	89.2	3.7	4.4	8.1	1.20	0.33	0.25
215	16.8	74.7	96.8	83.2	6.0	6.5	12.5	1.87	0.52	0.41
230	27.5	75.1	97.2	72.5	10.2	10.4	20.6	2.97	0.89	0.60
240	35.9	74.6	97.3	64.1	13.2	13.6	26.8	3.70	1.11	0.75
250	47.3	71.9	88.0	52.7	17.0	17.0	34.0	4.61	1.49	4.61
260	60.6	63.3	94.8	39.4	18.5	20.0	38.5	6.52	2.18	3.24
275	72.0	55.6	89.1	28.0	20.2	19.7	39.9	8.88	2.88	4.87

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del alcohol crofílico frente a 1-butanol.

(d) 1,2-EB: 1,2-Epoxibutano, T-AA: Alcohol trans-crofílico, C-AA: Alcohol cis-crofílico, (T+C)AA: Suma de cis y trans alcohol crofílico, BAL: Butanal, BO: Butanona, 1-BOH: 1-Butanol.

Tabla 114. Isomerización de 1,2-epoxibutano con el catalizador S11/2-ACT. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d						
				1,2-EB	T-AA	C-AA	(T+C)AA	BAL	BO	1-BOH
170	31.1	89.5	98.2	68.9	10.2	17.6	27.8	----	0.29	0.51
185	38.0	89.4	95.4	62.0	14.6	19.3	33.9	0.35	0.39	1.48
200	45.1	89.7	93.1	54.9	19.8	20.7	40.5	0.70	0.54	2.44
215	56.1	86.6	95.2	43.9	23.7	24.9	48.6	0.98	0.65	3.02
230	67.2	78.5	86.6	32.8	26.1	26.7	52.8	1.62	0.85	8.17
240	77.1	74.7	85.0	22.9	28.0	29.6	57.6	2.50	1.15	10.2
250	82.4	67.6	82.4	17.6	27.8	27.9	55.7	3.33	1.50	11.9
260	88.2	61.1	75.9	11.8	27.1	26.8	53.9	4.42	1.83	17.1
275	93.1	52.0	73.3	6.9	23.7	24.7	48.4	5.70	2.09	17.6

Tabla 115. Isomerización de cis-2,3-epoxibutano con el catalizador SACT-5.69. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ ^e	T-2,3EB
170	18.6	95.6	97.0	81.4	17.7	0.54	----	0.26
185	25.0	96.0	97.1	75.0	24.0	0.72	----	0.25
200	33.7	96.3	96.9	66.3	32.4	1.02	----	0.22
215	44.4	96.0	96.5	55.6	42.6	1.55	----	0.21
230	53.0	94.8	95.4	46.9	50.3	2.41	0.11	0.21
240	61.1	93.7	94.4	38.9	57.3	3.37	0.21	0.24
250	69.1	92.3	93.3	30.9	63.7	4.59	0.37	0.29
260	74.3	91.2	92.4	25.7	67.7	5.58	0.51	0.36
275	85.0	87.1	89.3	15.0	74.0	8.82	1.23	0.44

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) C-2,3EB: Cis-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, 2-BOH: 2-Butanol, C₄^e: Butileno, T-2,3-EB: Trans-2,3-Epoxibutano.

Tabla 116. Isomerización de cis-2,3-epoxibutano con el catalizador ACT-5.69. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ ^e	T-2,3EB
170	17.1	94.3	96.1	82.9	16.2	0.65	----	0.28
185	26.3	95.3	96.3	73.7	25.0	0.96	----	0.26
200	33.7	94.7	95.6	66.3	32.0	1.48	0.04	0.26
215	43.6	94.1	95.0	56.4	41.0	2.14	0.08	0.26
230	52.8	92.6	93.7	47.2	48.9	3.27	0.21	0.36
240	64.0	90.3	93.4	36.0	57.7	4.77	0.39	0.41
250	72.7	89.8	91.4	27.2	65.3	6.17	0.65	0.39
260	78.8	87.8	88.5	21.2	68.9	8.97	0.96	0.61
275	83.6	87.4	88.7	16.4	73.4	9.31	1.98	0.63

Tabla 117. Isomerización de cis-2,3-epoxibutano con el catalizador CAT-NAM.act. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ ^e	T-2,3EB
170	12.6	93.3	95.1	87.3	11.8	0.61	----	0.25
185	20.8	94.6	95.7	79.2	19.7	0.88	----	0.24
200	33.5	95.0	95.8	66.5	31.8	1.41	0.04	0.22
215	45.8	94.8	95.4	54.2	43.4	2.10	0.08	0.20
230	61.5	93.5	94.3	38.5	57.5	3.48	0.23	0.19
240	66.1	92.1	93.5	33.8	61.0	4.25	0.31	0.25
250	76.7	91.2	92.3	23.3	69.9	5.79	0.56	0.25
260	83.9	88.8	90.5	16.1	74.5	7.83	0.97	0.28
275	91.7	82.0	86.3	8.3	75.2	11.95	2.56	0.42

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) C-2,3EB: Cis-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, 2-BOH: 2-Butanol, C₄^e: Butileno, T-2,3-EB: Trans-2,3-Epoxibutano.

Tabla 118. Isomerización de cis-2,3-epoxibutano con el catalizador TII/2-SACT. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ [*]	T-2,3EB
170	6.5	85.2	89.0	93.5	5.5	0.68	----	0.27
185	10.3	87.6	90.2	89.6	9.1	0.99	----	0.27
200	16.8	87.1	88.6	83.2	14.6	1.88	----	0.29
215	25.4	86.0	87.8	74.6	21.8	3.04	0.18	0.31
230	34.1	84.9	86.9	65.9	28.9	4.34	0.43	0.37
240	41.6	85.0	87.2	58.4	35.3	5.17	0.60	0.45
250	53.2	82.9	86.1	46.8	44.1	7.12	1.20	0.53
260	61.5	81.8	85.6	38.5	50.3	8.49	1.79	0.59
275	74.9	77.5	82.9	25.1	58.1	11.96	3.33	0.74

Tabla 119. Isomerización de cis-2,3-epoxibutano con el catalizador SII/2-SACT. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d				
				C-2,3EB	AA	2-BOH	C ₄ [*]	T-2,3EB
170	30.0	96.4	97.3	70.0	28.9	0.81	0.01	0.23
185	42.6	96.8	97.4	57.4	41.3	1.09	0.02	0.20
200	51.4	96.5	97.0	48.5	49.7	1.54	0.04	0.18
215	64.2	95.4	96.4	35.8	61.2	2.29	0.19	0.15
230	71.8	94.2	95.2	28.2	67.6	3.42	0.36	0.16
240	77.2	92.3	94.1	22.8	71.2	4.43	0.75	0.17
250	82.1	90.1	92.6	17.9	74.0	5.92	1.44	0.29
260	87.7	87.4	91.0	12.3	76.6	7.60	2.10	0.29
275	91.2	81.9	87.7	8.8	74.7	10.44	4.06	0.60

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) C-2,3EB: Cis-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, 2-BOH: 2-Butanol, C₄^{*}: Butileno, T-2,3-EB: Trans-2,3-Epoxibutano.

Tabla 120. Isomerización de trans-2,3-epoxibutano con el catalizador SACT-5.69. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ^m	C-2,3EB	BO	2-BOH
170	18.7	92.2	----	81.3	17.2	----	----	1.39	----
185	27.4	93.9	99.1	72.5	25.8	0.04	----	1.37	0.22
200	34.9	94.2	98.8	65.1	32.9	0.06	0.13	1.38	0.41
215	48.4	90.2	98.2	51.6	43.7	0.17	0.34	1.38	0.80
230	56.8	90.4	96.6	43.2	51.3	0.47	1.54	1.43	1.81
240	64.9	89.0	85.5	35.1	57.8	0.80	1.96	1.42	2.77
250	67.1	86.5	93.7	32.9	58.0	1.13	2.41	1.45	3.87
260	77.7	82.7	91.1	22.3	64.3	1.91	3.10	1.50	6.29
275	84.2	79.0	88.8	15.8	66.5	3.12	3.82	1.59	8.37

Tabla 121. Isomerización de trans-2,3-epoxibutano con el catalizador ACT-5.69. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ^m	C-2,3EB	BO	2-BOH
170	18.3	91.1	----	81.6	16.7	----	----	1.63	----
185	28.2	94.1	----	71.8	26.5	----	0.04	1.61	----
200	37.6	94.6	99.2	68.4	35.5	0.07	1.57	1.57	0.28
215	48.9	94.3	98.9	51.1	46.1	0.09	0.60	1.58	0.49
230	57.3	92.8	98.2	42.7	53.1	0.18	1.35	1.62	0.97
240	60.9	91.7	97.5	39.1	55.8	0.26	1.64	1.66	1.45
250	67.4	89.9	96.1	32.6	60.6	0.48	2.06	1.62	2.47
260	72.0	87.8	94.5	28.0	63.2	0.80	2.50	1.62	3.66
275	81.0	83.7	91.6	19.0	67.8	1.48	3.29	1.63	6.25

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) T-2,3EB: Trans-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, C₄^m: Butileno,

C-2,3-EB: Cis-2,3-Epoxibutano, BO: Butanona, 2-BOH: 2-Butanol.

Tabla 122. Isomerización de trans-2,3-epoxibutano con el catalizador CAT-NAM.act. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ^e	C-2,3EB	BO	2-BOH
170	15.1	89.4	----	84.8	13.5	----	----	1.60	----
185	23.1	92.5	----	76.8	21.4	----	----	1.74	----
200	30.7	92.4	98.3	69.2	28.4	0.08	0.15	1.60	0.48
215	40.9	90.1	97.6	59.1	36.8	0.18	1.27	1.70	0.89
230	45.2	87.8	96.1	54.8	39.7	0.30	1.90	1.69	1.61
240	47.8	85.1	94.4	52.2	40.7	0.47	2.51	1.68	2.43
250	56.5	83.5	92.8	43.5	47.2	0.74	3.19	1.64	3.68
260	64.1	81.3	91.1	35.9	52.2	1.23	3.78	1.67	5.07
275	75.2	76.3	87.4	24.8	57.4	2.36	5.12	1.74	8.30

Tabla 123. Isomerización de trans-2,3-epoxibutano con el catalizador TI1/2-SACT. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ^e	C-2,3EB	BO	2-BOH
170	10.8	85.3	----	89.2	9.2	----	----	1.59	----
185	15.9	89.9	----	84.1	14.3	----	----	1.60	----
200	20.4	92.0	----	79.5	18.8	----	----	1.62	----
215	26.6	89.6	----	73.4	23.8	----	1.18	1.58	----
230	36.0	85.3	96.0	64.0	30.7	0.59	1.84	1.57	1.28
240	41.5	83.6	94.7	58.5	34.7	0.76	2.50	1.58	1.95
250	52.4	81.4	93.0	47.6	42.6	1.39	3.55	1.58	3.22
260	62.3	79.9	91.6	37.7	49.8	2.00	4.42	1.54	4.54
275	73.3	74.0	87.1	26.7	54.2	4.03	6.02	1.67	8.03

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) T-2,3EB: Trans-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, C₄^e: Butileno, C-2,3-EB: Cis-2,3-Epoxibutano, BO: Butanona, 2-BOH: 2-Butanol.

Tabla 124. Isomerización de trans-2,3-epoxibutano con el catalizador S11/2-SACT. Variación de la temperatura (Tamaño de pulso 1 μ l).

T (°C)	C ^a %	S ^b %	S _R ^c %	PRODUCTOS OBTENIDOS % ^d					
				T-2,3EB	AA	C ₄ ⁻	C-2,3EB	BO	2-BOH
170	42.0	96.4	----	58.0	40.5	----	----	1.52	----
185	65.2	97.7	----	34.8	63.7	----	----	1.49	----
200	76.3	96.6	98.9	23.7	73.7	----	0.72	1.45	0.85
215	78.1	95.3	98.6	21.9	74.4	0.59	0.88	1.44	1.02
230	81.7	94.0	98.0	18.3	76.8	0.73	1.17	1.44	1.55
240	84.0	93.1	97.6	16.0	78.2	1.10	1.35	1.42	1.95
250	87.1	91.1	96.6	12.9	79.4	1.82	1.69	1.49	2.75
260	90.0	87.6	95.4	10.0	78.8	3.59	2.06	1.54	3.80
275	93.0	82.1	91.9	6.9	76.4	6.49	2.05	1.70	6.74

(a) C: Conversión. (b) S: Selectividad. (c) S_R: Selectividad del 3-Buten-2-ol frente a 2-butanol.

(d) T-2,3EB: Trans-2,3-Epoxibutano, AA: 3-Buten-2-ol, C₄⁻: Butileno, C-2,3-EB: Cis-2,3-Epoxibutano, BO: Butanona, 2-BOH: 2-Butanol.

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación [11] (Sección V.6) permitió la obtención de los valores de la energía de activación aparente (E_a) y del factor preexponencial de Arrhenius (A). Estos resultados se muestran en las Tablas 125 y 126. Mediante la ecuación de Arrhenius [9] (Sección V.6) a partir de los valores de E_a y lnA para cada catalizador, se obtienen los valores de las constantes aparentes kK_A, que se muestran en las Tablas 127 a 129. Según la ecuación de Eyring [13] (Sección V.6) se calcularon ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger representando la dependencia de las constantes aparentes de velocidad con la temperatura (Figura 105, 106 y 107). Los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger obtenidos se recogen en la Tabla 130.

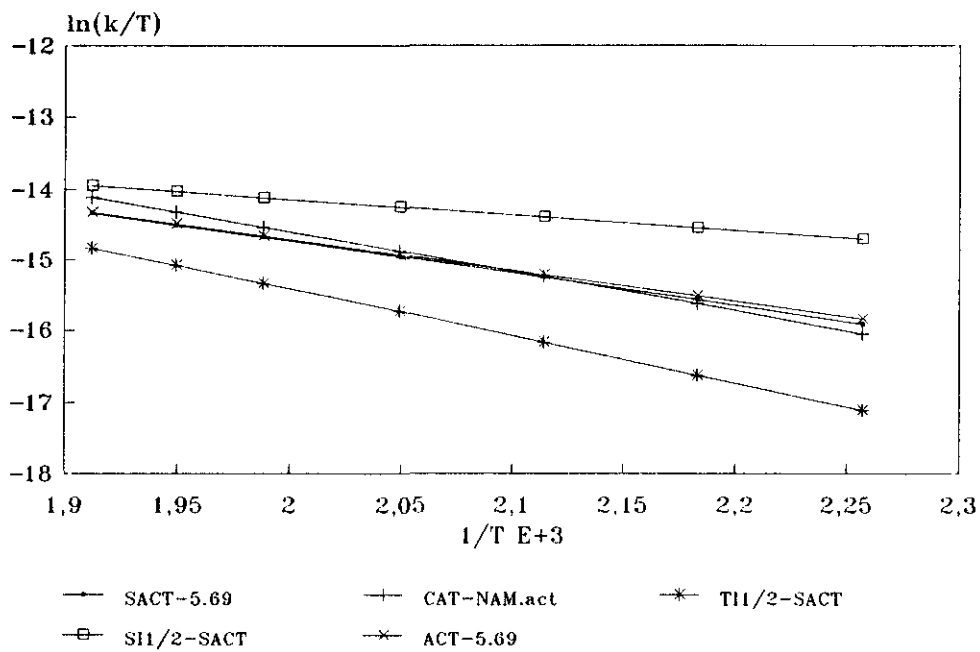


Figura 105. Representación de la ecuación de Eyring para el 1,2-epoxibutano.

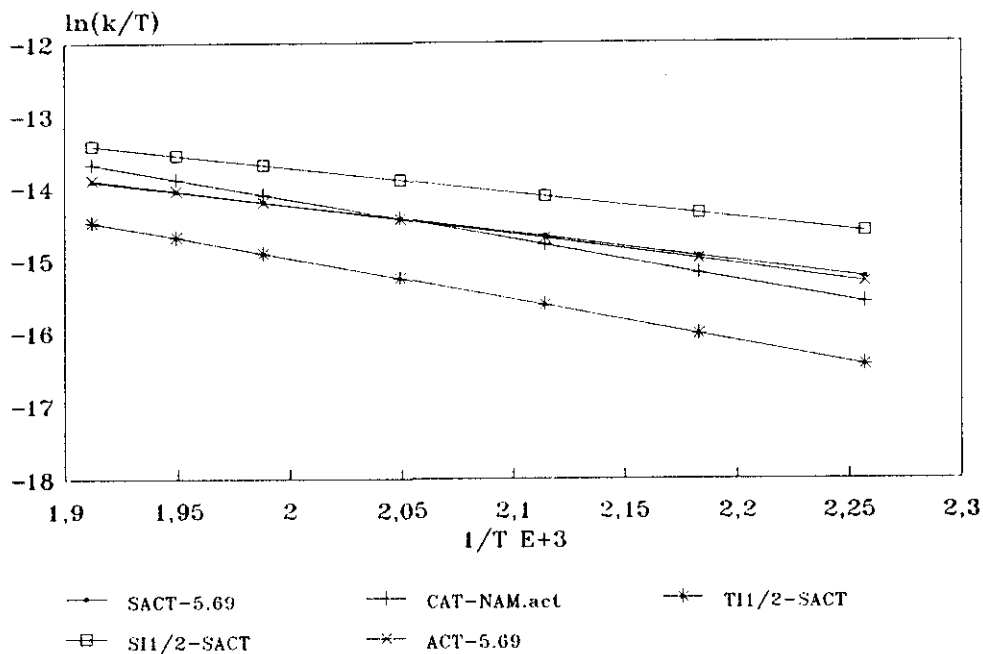


Figura 106. Representación de la ecuación de Eyring para el cis-2,3-epoxibutano.

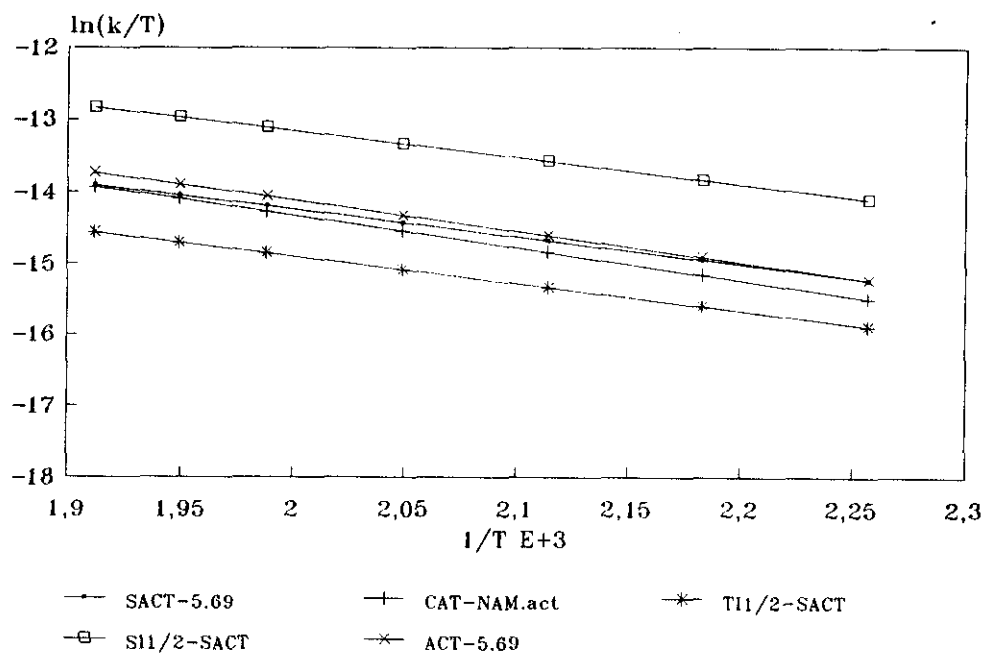


Figura 107. Representación de la ecuación de Eyring para el trans-2,3-epoxibutano.

Tabla 125. Energías de activación aparentes E_a ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para los catalizadores estudiados con todos los epoxidos^(a).

Catalizador	OP	1,2-EB	c-2,3-EB	t-2,3-EB
SACT-5.69	54	42	36	36
ACT-5.69	47	41	37	40
CAT-NAM.act	42	51	50	42
TI1/2-SACT	49	59	51	36
SII/2-ACT	42	22	33	35

(a). OP: óxido de propileno. 1,2-EB: 1,2-epoxibutano. c-2,3-EB: cis-2,3-epoxibutano. t-2,3-EB: trans-2,3-epoxibutano.

Tabla 126. Constantes de Arrhenius $\ln A$ ($\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) para los catalizadores estudiados con todos los epóxidos^(a).

Catalizador	OP	1,2-epo	cis-	trans-
SACT-5.69	4.42	1.60	0.59	0.61
ACT-5.69	2.81	1.27	0.96	1.74
CAT-NAM.act	1.66	3.79	4.12	1.91
TII/2-SACT	2.20	4.95	3.56	-0.01
SII/2-ACT	2.09	-2.58	0.41	1.39

(a). OP: óxido de propileno. 1,2-EB: 1,2-epoxibutano. c-2,3-EB: cis-2,3-epoxibutano. t-2,3-EB: trans-2,3-epoxibutano.

Tabla 127. Constantes Aparentes de Velocidad $kK_A \cdot 10^5$ ($\text{mol}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}_1$) de diferentes catalizadores en la isomerización de 1,2-epoxibutano, para el rango de temperaturas considerado.

CATALIZADORES	TEMPERATURA (K)						
	443	458	473	488	503	513	523
SACT-5.69	5.45	7.92	11.2	15.6	21.3	25.9	31.2
ACT-5.69	5.83	8.36	11.7	16.1	21.7	26.2	31.5
CAT-NAM.act	4.76	7.47	11.4	16.9	24.5	31.1	39.0
TII/2-SACT	1.64	2.76	4.51	7.14	11.0	14.5	18.8
SII/2-ACT	18.2	22.2	26.7	31.7	37.4	41.5	45.8

Tabla 128 Constantes Aparentes de Velocidad $kK_A \cdot 10^5$ ($\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}_i$) de diferentes catalizadores en la isomerización de cis-2,3-epoxibutano, para el rango de temperaturas considerado.

CATALIZADORES	TEMPERATURA (K)						
	443	458	473	488	503	513	523
SACT-5.69	10.8	14.8	20.0	26.4	34.4	40.7	47.8
ACT-5.69	10.2	14.3	19.5	26.1	34.4	40.9	48.4
CAT-NAM.act	7.54	11.8	17.9	26.4	38.2	48.3	60.4
TI1/2-SACT	3.22	5.08	7.79	11.6	16.9	21.5	27.0
SI1/2-ACT	19.9	26.6	35.0	45.3	57.7	67.3	78.0

Tabla 129 Constantes Aparentes de Velocidad $kK_A \cdot 10^5$ ($\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}_i$) de diferentes catalizadores en la isomerización de trans-2,3-epoxibutano, para el rango de temperaturas considerado.

CATALIZADORES	TEMPERATURA (K)						
	443	458	473	488	503	513	523
SACT-5.69	10.8	14.9	20.1	26.7	34.6	40.9	48.1
ACT-5.69	10.8	15.4	21.6	29.5	39.6	47.7	57.1
CAT-NAM.act	8.32	12.0	17.0	23.6	32.0	38.9	46.9
TI1/2-SACT	5.59	7.71	10.4	13.8	18.0	21.2	25.0
SI1/2-ACT	49.6	54.6	59.7	64.9	70.3	73.9	77.5

Tabla 130 Entalpías de activación (ΔH^\ddagger [KJ·mol⁻¹]) y entropías de activación (ΔS^\ddagger [J·mol⁻¹·K⁻¹]) para el 1,2-epoxibutano, cis-2,3-epoxibutano y trans-2,3-epoxibutano^(a).

Catalizador	1,2-EB		c-2,3-EB		t-2,3-EB	
	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
SACT-5.69	38	-427	32	-443	32	-443
ACT-5.69	37	-438	34	-440	36	-433
CAT-NAM.act	47	-417	46	-414	38	-432
TI1/2-SACT	55	-407	47	-419	32	-448
SI1/2-ACT	18	-470	29	-445	31	-437

(a). 1,2-EB: 1,2-epoxibutano. c-2,3-EB: cis-2,3-epoxibutano. t-2,3-EB: trans-2,3-epoxibutano.

Tabla 131 Energías libres de activación (ΔG^\ddagger [KJ·mol⁻¹]) a 523 K para el 1,2-epoxibutano, cis-2,3-epoxibutano y trans-2,3-epoxibutano^(a).

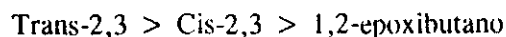
Catalizador	1,2-EB	c-2,3-EB	t-2,3-EB
SACT-5.69	261	264	264
ACT-5.69	266	264	262
CAT-NAM.act	265	262	264
TI1/2-SACT	268	266	266
SI1/2-ACT	264	262	259

(a). 1,2-EB: 1,2-epoxibutano. c-2,3-EB: cis-2,3-epoxibutano. t-2,3-EB: trans-2,3-epoxibutano.

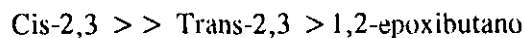
Como ocurría en el caso del óxido de propileno hay una clarísima relación entre el valor de la constante aparente y la actividad catalítica en la isomerización. Puede observarse que siempre el SI1/2-ACT, diseñado por nosotros (19), es el más activo (Tabla 127). El peor el soportado sobre TiO₂ (Tablas 128 y 129). Por último indicar, que el tratamiento con H₃PO₄ no produce un incremento notable en la constante del proceso principal, tal y como ocurría en el caso del óxido de propileno. Se debe recordar que la mejora introducida por Hardy (6), se centraba en un aumento de la S_r, pero no en un aumento de la producción de alcohol alílico.

Por lo que se refiere a la reactividad comparada de los diferentes epóxidos con un mismo

catalizador, se ve que la velocidad de reacción sigue el orden:



No obstante estos no son los órdenes de selectividad observados, sino que son:



En la Tabla 130 se han recogido los valores de ΔS^\ddagger y ΔH^\ddagger para la reacción principal. Puede observarse, al igual que ocurría en el caso del óxido de propileno, que ΔS^\ddagger es constante, dentro del error experimental, para todos los catalizadores y un mismo epóxido y para todos los epóxidos y un mismo catalizador. Esto lleva a concluir como anteriormente, que el estado de transición del proceso de isomerización del epóxido a su correspondiente alcohol alílico, es muy similar en todos los casos estudiados. Esto nos vuelve a confirmar la similitud de actuación de todos los tipos de catalizadores, con los epóxidos homólogos del óxido de propileno.

Asimismo, al igual que ocurría en el caso del óxido de propileno, el valor de ΔH^\ddagger es diferente para todos los catalizadores y un mismo epóxido. Esto debe interpretarse como un diferente grado de destrucción y formación en el estado de transición en función del catalizador. Estas diferencias son menores si se compara un mismo catalizador y varios epóxidos. Esto se explicaría por la diferente fuerza de los enlaces del anillo oxirano, según los distintos sustituyentes, debido a la hiperconjugación con los distintos grupos alquilo.

En la Tabla 131 se recogen los valores de ΔG^\ddagger a 523 K, para los distintos epóxidos con todos los catalizadores ensayados, no se observan variaciones significativas en ninguno de los casos. Los valores de ΔG^\ddagger se pueden considerar constantes para toda la serie de epóxidos y catalizadores. Así pues, de estos resultados se deduce que el estado de transición es similar para todos.

De todo lo expuesto se deduce que:

- 1) Todos los catalizadores poseen la misma especie activa $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$, con un exceso superficial de Litio.
- 2) El $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ no interacciona con el soporte.
- 3) El mecanismo del proceso de isomerización del epóxido a su correspondiente alcohol alílico es el mismo para todos los catalizadores y todos los epóxidos considerados.

VI. CONCLUSIONES

En la Sección nos planteamos una serie de objetivos a realizar y que se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1) ¿Cuál era la especie activa del catalizador?
- 2) ¿Por qué el catalizador activo de Li_3PO_4 no es estequiométrico?
- 3) ¿Qué características del sólido controlan el proceso de isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico?
- 4) Diseñar un catalizador más activo y selectivo que los descritos hasta la fecha en la bibliografía

La labor realizada, recogida en esta Memoria, ha permitido contestar a todas estas preguntas.

- 1) La fase $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ es necesaria para obtener un catalizador activo.
- 2) Los catalizadores activos se obtienen a pH alcalinos, lo que hace que la superficie del sólido esté cargada negativamente. Esta se equilibra con iones $\text{Li}(\text{I})$ de la disolución que estarían altamente hidratados, lo que justifica la relación $\text{Li}/\text{P} > 3$.

3) Los catalizadores activos se caracterizan por;

- i) Por una relación $\text{Li/P} > 3$ determinada por absorción atómica y XPS.
- ii) Por un fuerte efecto exotérmico en la transición $\beta \rightarrow \gamma$ y una pérdida consecutiva pérdida de agua hasta dicha transición observada por ATD y ATG.
- iii) Por un elevado valor de la constante C de BET.

4) Con el conocimiento adquirido sobre la especie activa se ha diseñado un catalizador de Li_3PO_4 soportado sobre SiO_2 que es:

- i) Más activo en la conversión de óxido de propileno.
- ii) Más selectivo hacia la formación de alcohol alílico.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. G.W. Fowler y J.T. Fitzpatrick. Carbide and Carbon Chemicals Corp.. US. Pat. Appl. US 2,246,624. Appl. Jan 16, 1945. Ser. No. 537,136. (Cl. 260-632) Pat. Aug 26, 1947.
2. W.I. Denton. Olin Mathieson Chem. Corp.. U.S. US 2,986,585 (Cl. 260-632), 2 Apr 1959, Ser. No. 803,792, 30 May 1961.
3. W.I. Denton. Olin Mathieson Chem. Corp.. U.S. US 3,044,850 (Cl. 23-107), 29 Jun 1960, Ser. No. 39,694, 17 Jul 1962.
4. W.I. Denton. Olin Mathieson Chem. Corp.. U.S. US 3,090,815 (Cl. 260-263), May 1963.
5. R.L. Rowton. Jefferson Chem. Co. Inc.. U.S. US. 3,238,264 (Cl. 260-632), 1 Mar 1966.
6. D. Hardy. FMC Corporation. U.S. US. 4,342,666 (Cl. 252-437), 3 Aug 1982.
7. K. Matsuoka. Daicel Chem. Ind, Ltd.. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01 04,251 [89 04,251] (Cl. B01J27/18), 9 Jan 1989, Appl. 87/157,280, 24 Jun 1987.
8. K. Matsuoka. Daicel Chem. Ind, Ltd.. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,272,539 [89,272,539] (Cl. C07C33/03), 31 Oct 1989, Appl. 87/158,469, 25 Jun 1987.
9. E. Danciu y S. Straja. *Can. J. Chem. Eng.*, **67**, 137-141 (1989).
10. E. Danciu. Rom. Patent 49470 (1967).
11. H.B. Scholte. Stamicarbon B.V.. Eur. Pat. Appl. EP 182,446 (Cl. B01J27/18), 28 May 1986, NL Appl. 84/3,616, 28 Nov 1984.
12. G.L.S. Huch, D. Serbescu, N. Stan, A. Constantinescu, S. Curcaneanu, I.M. Sava y I. Zapuc. Combinatul Petrochimic Midia, Navodari. Rom. RO 90,897 (Cl. B01J23/90), 27 Feb 1987, Appl. 117,717. 21 Feb 1985.

13. G.L.S. Huch, D. Serbescu, N. Stan, A. Constantinescu, S. Curcaneanu, I.M. Sava, I. Zapuc, N. Pasarín, F. Constantin y C. Mucalau. *Combinatul Petrochimic, Rimnicu-Vilcea. Rom. RO* 91,635 (Cl. C07C33/03), 30 May 1987, Appl. 117,718, 21 Feb 1985.
14. T. Masuda, F. Yamazaki y H. Suzuki. Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62 23,439 [87 23,439]* (Cl. B01J32/00), 31 Jan 1987, Appl. 85/161,156, 23 Jul 1985.
15. T. Masuda, F. Yamazaki y H. Suzuki. Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62 22,736 [87 22,736]* (Cl. C07C33/03), 30 Jan 1987, Appl. 85/161,157, 23 Jul 1985.
16. G. Schreyer, H. Tanner, W. Weigert y G. Ullrich. *Deutsche Gold- und Silber-Schideanstalt Volmals Roessler. U.S. US. 4,065,510* (Cl. C07C29/00), 27 Dec. 1977.
17. P. Franke, H.G. Hauthal, H. Thieme y G. Wendt. VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht". *Ger. (East) 139,840* (Cl. C07C33/02), 23 Jan 1980, Appl. 208,881, 6 Nov 1978.
18. R.W. Fourie, R.L. Maycook y G.H. Riesser. *US. 3,209,037* (Cl. 260-632), 28 Sep 1965.
19. A.M. Delgado y J.V. Sinisterra. Repsol Qufmica S.A.. n° solicitud P. 9101371. *Presentación* 6 Jun 1991.
20. T. Imanaka, Y. Okamoto y S. Teranishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 4-8 (1973).
21. T. Imanaka, Y. Okamoto y S. Teranishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1353-1357 (1972).
22. H. Fukui, M. Tanaka y Y. Fuyiyama. *Shikizai Kyokaishi*, **57(9)**, 487-491 (1984).
23. M. Bartók, I. Bucsi, A. Molnár, G. Resofszki y G. Gáti. *J. Catal.* **129**, 303-306 (1991).
24. C. France y M. Mathieu. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8**, 2891-2896 (1970).
25. T. Imanaka, Y. Okamoto y S. Teranishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3251-3254 (1972).
26. M. Abe y A. Ayame. *Sekiyu Gakkaishi*, **29(2)**, 161-167 (1986).
27. A. Ayame, M. Abe, Y. Matsushita y A. Tejima. *J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. (Nippon Kagaku Kaishi)* **9**, 1639-1646 (1987).
28. A. Ayame, T. Tajika, M. Abe y N. Narita. *Sekiyu Gakkaishi*, **30(2)**, 132-139 (1987).
29. A. Ayame, M. Abe, T. Kitagawa y K. Omoya. *Sekiyu Gakkaishi*, **33(2)**, 75-83 (1990).
30. A. Ayame y T. Kitagawa. *Bunseki Kagaku*, **40**, 673-678 (1991).
31. A. Ayame, G. Sawada, H. Sato, G. Zhang, T. Ota y T. Izumizawa. *Appl. Catal.* **48(1)**, 25-35 (1989).
32. M. Bartók, F. Notheisz y A.G. Zsigmond. *J. Catal.* **63**, 364-371 (1980).
33. M. Bartók, F. Notheisz y J.T. Kiss. *J. Catal.* **68**, 249-251 (1981).
34. M. Bartók, F. Notheisz y A.G. Zsigmond. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **29(2)**, 339-343 (1985).
35. F. Notheisz, A. Molnár, A.G. Zsigmond y M. Bartók. *J. Catal.*, **98**, 131-137 (1986).
36. F. Notheisz, A.G. Zsigmond, M. Bartók y G. Smith. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83(8)**, 2359-2363 (1986).
37. I. Pálkó, F. Notheisz y M. Bartók. *J. Mol. Catal.*, **63**, 43-54 (1990).
38. D. Ostgard, F. Notheisz, A.G. Zsigmond, G.V. Smith y M. Bartók. *J. Catal.* **129**, 519-523 (1991).
39. G. Van, C. Paul y L.H.W. Janssen. *Stamicarbon B. V.*. *Eur. Pat. Appl. EP* 192,298

- (Cl.C07C45/58), 27 Aug 1986, NL Appl. 85/430, 15 Feb 1985.
40. P. Tarte. *I. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 915-923 (1967).
 41. E. Reculeau, A. Elfakir y M, Quarton. *J. Solid State Chem.* **79**, 205-211 (1989).
 42. J. Zemmann. *Acta Cryst.* **13**, 863-867 (1960).
 43. C. Keffer, A. Mighell, F. Mauer, H. Swanson y S. Block. *Inorg. Chem.* **6**, 119-125 (1967).
 44. A.R. West. *Z. Krist.* **141**, 422-436 (1975).
 45. A.R. West y F.P. Glasser. NBS Spec. Publ. 364, *Solid State Chemistry* 457 (1972).
 46. Tarjeta JPCS 25-1031.
 47. Tarjeta JPCS 15-762.
 48. S. Ho y B.E. Douglas. *J. Chem. Educ.* **46**, 207-216 (1969).
 49. A.R. West y P.G. Bruce. *Acta Cryst.* **B38**, 1891-1896 (1982).
 50. D. Loüer y R. Vargas. *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 542 (1982).
 51. C. Ibarra-Ramírez, M.E. Villafuerte-Castrejón y A.R. West. *J. Mater. Science* **20**, 812-816 (1985).
 52. M.Coudurier, M.V. Mathieu, M. Prettre, B. Imelik y M.E. Degeorges. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1821-1825 (1968).
 53. K. Nakamoto. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Wiley, New York (1963).
 54. R. A. Nyquist y R. O. Kagel. Academic Press, New York y London (1971).
 55. I.L. Mudrakouskii, V.P. Shmachkova, N.S. Kotsarenko y V.M. Mastikhin. *J. Phys. Chem. Solids*, **47(4)**, 335-339 (1986).
 56. S Prabhakar, K.L. Rao y C.N.R. Rao. *Chem. Phys. Letters.* **139(1)**, 96-102 (1987).
 57. B. Wang, S. Szu, M. Greenblatt y L.C. Klein. *Solid States Ionics* **53**, 1214-1220 (1992).
 58. R.C. Mackenzie. "Differential Thermal Analysis", **I**, 307, Academic Press, (1970).
 59. J.B. Peri. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **52**, 55 (1971).
 60. Pelmeshchik. *React. K. Cat. Lett.* **23**, 295 (1983).
 61. JCPDS 22-1141.
 62. JCPDS 21-498.
 63. JCPDS 10-173.
 64. JCPDS TiO₂ anatasa
 65. A. Sakthivel y R.A. Young. User Guide to programs DBWS-9006 y DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA (1991).
 66. R.A. Young y D.B. Wile. *J. Appl. Cryst.* **15**, 430 (1982).
 67. J.E. Post y D.L. Bish. "Modern Powder Diffraction" (D.L. Bish y J.E. Post, Eds.), Chapter 9, The Mineralogical Society of America, Washington D.C., (1989).
 68. S.A. Howard y R.L. Snyder. Symposium on Advances in Materials Research **19**, 57 (1985).
 69. J.I. Langford, D. Louër, E.J. Sonneveld y J.W. Visser. *Powder Diffr.* **1**, 211 (1986).
 70. B.E. Warren y B.L. Averbach. *J. Appl. Phys.* **21**, 595 (1950).
 71. H.P. Klug y L.E. Alexander. "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and

- Amorphous Materials", 2nd ed., Chapter 9, John Wiley, New York (1974).
72. Th. H. De Keijser, J.I. Langford, E. Mittemeijer y A.B.P. Vogels. *J. Appl. Cryst.* **15**, 308 (1982).
 73. Th. H. De Keijser, E. Mittemeijer y H.C.F. Rozendaal. *J. Appl. Cryst.* **16**, 309 (1983).
 74. A. Guinier. "X-ray Diffraction", p. 139, W.H. Freeman, San Francisco (1963).
 75. R. Delhed, Th. H. De Keijser, E. Mittemeijer y J.I. Langford. *Aust. J. Phys.* **41**, 213 (1988).
 76. S. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti y S. Polizzi. *J. Appl. Cryst.* **21**, 536 (1988).
 77. J.I. Langford, NBS Special Publication, Accuracy in Powder Diffraction 567, 255 (1980).
 78. I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
 79. a) S. Brunnauer y P.M. Emmett. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2682 (1937).
b) S. Brunnauer, P.M. Emmett y E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 304 (1938).
 80. K. Unger. *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.* **11(4)**, 267-278 (1972).
 81. P. Cavallotti y S. Carra. *La Chimica e L'industria* **62(6)**, 510 (1980).
 82. P.C. Carman. *Proc. Royal Soc. A* **209**, 69 (1951).
 83. E.P. Barrett, L.G. Joyner y P.P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
 84. W.D. Harkins y G. Jura. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1366 (1944).
 85. A.V. Kiselev. *Usp. Khim.* **14**, 367 (1945).
 86. a) M.G. Kaganer. *Zh. Fiz. Khim.* **33**, 2202 (1959).
b) Idem. *Doklady Akad Nauk SSSR* **138**, 405 (1961).
 87. a) B.C. Lippens, B.G. Linsen y J.H. De Boer. *J. Catal.* **3**, 32 (1964).
b) B.C. Lippens y J.H. De Boer. Idem. **4**, 319 (1965).
 88. H. Aono y E. Sugimoto. *Solid State Ionics* **47(3-4)**, 257-264 (1991).
 89. C.N. Wijayasekera. *Solid State Ionics* **45(3-4)**, 293-298 (1991).
 90. J.V. Sinisterra, F. García-Blanco, M. Iglesias y J.M. Marinas. *React. Kinet. Catal. Lett.* **25**, 277-288, 1984.
 91. J.M. Marinas, C. Jiménez, J.M. Campelo, M.A. Aramendia, V. Borau y D. Luna. Proc. 7th. Symp. Iberoamerican. Catal., La Plata, Argentina, pag. 79, 1980.
 92. P.M. Deya. Tesis Doctoral. Universidad de Palma de Mallorca. 1979.
 93. A. Costa, P.M. Deya, J.V. Sinisterra y J.M. Marinas. *Can. J. Chem.*, **58**, 1266-1270 (1980).
 94. D.W. Basset y H.W. Habgood. *J. Phys. Chem.* 769-773, 1960.
 95. a) R.A. Pachousky, T.M. John y B.W. Wojciechowski. *Am. Ind. Chem. J.* **19**, 802-806 (1973).
b) D. Best y B.W. Wojciechowski. *J. Catal.* **47**, 11-27 (1977).
 96. D.R. Campbell y B.W. Wojciechowski. *Can. J. Chem. Eng.* **48**, 224 (1970).
 97. A. Costa, P.M. Deya, J.V. Sinisterra y J.M. Marinas. *An. Quim.* **78c**, 43-47 (1982).
 98. J. Morey, J.M. Marinas y J.V. Sinisterra. *React. Kinet. Catal. Lett.* **22**, 175-180 (1983).
 99. M.I. Yanouskii y A.D. Berman. *J. Chromatography* **69**, 3-15 (1972).
 100. A. Sica, E.M. Valles y C.E. Gigola. *Rev. Lat. Am. Quim. y Amm Apl.* **4**, 109-124 (1974).

101. A. López Agudo, F.J. Gil Cambias, P. Reyes y J.L. García Fierro. *Appl. Catal.* **1**, 59-70 (1981).
102. A. Gambaro, J.L. García Fierro, L. González y A. López Agudo. *Surface and Interface Analysis* **4(6)**, 234 (1984).
103. V. Patzelova. *Chem. Zvest.* **29**, 331 (1975).
104. P. Deya, A. Costa, J.V. Sinisterra y J.M. Marinas. Resúmenes VII Simposio Iberoamericano de Catálisis. La Plata. Argentina pp 44-52 (1980).
105. P. Deya, A. Costa, M. Capo, J.V. Sinisterra y J.M. Marinas. *An. Quim.* **77c**, 153-158 (1981).
106. J. Morey. Tesis Doctoral. Universidad de Palma de Mallorca 1982.
107. S. Matsumoto, M. Nitta y K. Aomura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 1537-1538 (1974).
108. K. Arata y K. Tanabe. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **25(3)**, 365-420 (1983).
109. J.B. Moffat. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **18(2)**, 199-258 (1978).
110. J.M: Campelo, A. García, J.M. Gutiérrez, D. Luna y J.M. Marinas. *Appl. Catal.* **7**, 307-315 (1983).
111. J.W.E. Coenen. *Rev. Trav. Chimie Pays-Bas* **102**, 57 (1983).
112. R.W. Soukup y R. Schmid. *Compt. Chem.* **6**, 47 (1982).
113. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna y J.M. Marinas. *J. Catal.* **107**, 181-194 (1987).