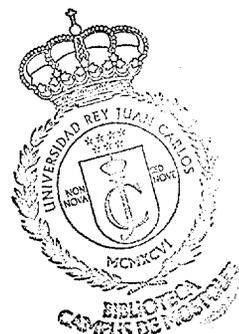


UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

ESCUELA SUPERIOR CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA



**METÁTESIS DE 1-HEXENO
CON CATALIZADORES DE ÓXIDO DE
MOLIBDENO SOPORTADO SOBRE
ALÚMINA MESOPOROSA SOL-GEL**

**INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL
ESPECIALIDAD QUÍMICA INDUSTRIAL**

Proyecto Fin de Carrera

Autor: Manuel Lozano Ramos

Móstoles, 2005

Quiero dar las gracias en primer lugar a mis padres, por haber dedicado toda su vida a darme una educación de la que me siento muy orgulloso, y que ha hecho posible que yo llegará hasta aquí.

Gracias también por darme la oportunidad que no tuvisteis vosotros de estudiar una carrera universitaria. Todo el esfuerzo y dedicación de estos años finalmente ha merecido la pena, y tengo claro que, sin vuestro apoyo, esto no hubiera sido posible, así que gracias por hacer tanto por mí.

También quiero dar las gracias a mi hermana y a Edu, que siempre me han dado ánimos cuando todo se me ponía cuesta arriba, y a mi tío Salus, por enseñarme tantas y tantas cosas a lo largo de mi vida.

Gracias también a mis amigos, por los buenos ratos que pasamos siempre juntos y que me ayudaron a desconectar en momentos de agobio.

A Isaac, por hacerme reír tantísimo durante las largas épocas de prácticas. A Paco, por convencerme y animarme a estudiar esta carrera con él. No me arrepiento de la decisión que tomé en su momento, en gran medida, por haber tenido a un amigo tan bueno como el cerca durante estos años.

Quiero acordarme de ti Maite, por ser partícipe de todo lo que me ha sucedido durante este tiempo que llevamos juntos. Eres un apoyo constante, siempre has demostrado una gran confianza en lo que hago, por ello quiero darte las gracias de forma muy especial por todo lo que haces por mí.

Por último, agradecer a una persona que ha demostrado tener infinita paciencia conmigo durante todo este tiempo. Gracias también a ti Mari Carmen, por ayudarme tanto y hacer que este proyecto esté por fin terminado.

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	2
2. INTRODUCCIÓN.....	6
2.1. METÁTESIS DE OLEFINAS.....	6
2.1.1. Generalidades.....	6
2.1.2. Mecanismo de reacción.....	7
2.1.3. Catalizadores de metátesis.....	8
a) Catalizadores homogéneos.....	8
b) Catalizadores heterogéneos.....	9
2.1.4. Aplicaciones de la metátesis de olefinas.....	11
2.2. ALÚMINAS.....	14
2.2.1. Generalidades.....	14
2.2.2. Alúminas mesoporosas.....	16
3. OBJETIVOS.....	26
4. METODOLOGÍA.....	28
4.1. REACTIVOS EMPLEADOS.....	28
4.2. SÍNTESIS DE ALÚMINA MESOPOROSA.....	29
4.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	31
4.3.1. Impregnación del catalizador.....	31
4.3.2. Activación del catalizador.....	33
4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES.....	35

4.5. ENSAYOS CATALÍTICOS DE METÁTESIS DE OLEFINAS	37
4.5.1. Instalación Experimental	38
4.5.2. Ensayos de metátesis	39
4.5.3. Análisis e identificación de los productos de reacción	40
4.5.4. Parámetros de reacción	41
a) Conversión total (X).....	41
b) Rendimiento a metátesis de la reacción (R).....	42
c) Selectividad (S).....	43
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
5.1. SÍNTESIS DE ALÚMINA MESOPOROSA SOL-GEL	45
5.1.1. Caracterización de los soportes catalíticos.....	45
5.2. ENSAYOS CATALÍTICOS DE METÁTESIS CON CATALIZADORES MoO₃/Al₂O₃	53
5.2.1. Catalizadores activados en flujo de aire.....	53
a) Caracterización y propiedades fisico-químicas de los catalizadores...53	
b) Ensayos catalíticos de 1-hexeno.....	58
5.2.2. Catalizadores activados en flujo de N ₂	64
6. CONCLUSIONES	69
7. APÉNDICE	71
8. BIBLIOGRAFÍA	73

1. RESUMEN

1. RESUMEN

Las alúminas mesoporosas ordenadas presentan un interés muy elevado debido a sus potenciales aplicaciones como adsorbentes y como catalizadores o soportes catalíticos en importantes procesos industriales (hidrodesulfuración, hidrodesnitrificación, metátesis de olefinas, etc.), debido a su mayor área superficial y distribuciones de mesoporo más uniformes que la γ - Al_2O_3 comercial. De especial interés es la utilización de estas alúminas mesoporosas como soporte catalítico en las reacciones de metátesis de olefinas.

La metátesis de olefinas es un conjunto de reacciones catalíticas de interconversión que permite adaptar la oferta de estos productos a la demanda. Además, está considerada una de las herramientas de síntesis más poderosa en el campo de la química orgánica, siendo una de las vías principales para la producción de productos intermedios importantes y productos finales a partir de olefinas, por ejemplo, en el campo de la química fina y de polímeros.

En el presente trabajo, se ha sintetizado alúmina mesoporosa mediante un nuevo procedimiento sol-gel desarrollado por el grupo de Ingeniería Química Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. Esta alúmina actuaría como soporte de óxido de molibdeno para la preparación de catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, los cuales se ensayarían más tarde en la reacción de metátesis de 1-hexeno.

El procedimiento de síntesis de la alúmina mesoporosa sol-gel se compone de tres etapas. La primera consiste en la hidrólisis del alcóxido de aluminio (isopróxido de aluminio, IPA), a temperatura ambiente y medio muy ácido, en presencia de un surfactante catiónico (bromuro de hexadeciltrimetilamonio). En la segunda etapa se produce la condensación de las especies hidrolizadas de aluminio por calefacción a 80 °C, consiguiéndose una mesofase surfactante-hidróxido de aluminio. La tercera y última etapa consiste en un tratamiento térmico de calcinación a 550°C, durante 5 h, con el fin de eliminar el surfactante y obtener la fase metaestable γ - Al_2O_3 .

Este método para la síntesis de alúmina mesoporosa permite mejorar el control de la morfología de los poros, formación de fases, pureza y microestructura del producto, con respecto a otros procedimientos de síntesis.

Las alúminas mesoporosas obtenidas mediante este mecanismo de síntesis (denominadas alúminas SGAL) presentan áreas superficiales mayores de 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, volúmenes de poro por

encima de $0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y tamaños de poro dentro del intervalo 2,0 – 15,0 nm. La alúmina SGAL calcinada presenta una estructura mesoporosa de tipo agujero de gusano, estando formadas las paredes de los poros por nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Una vez caracterizada mediante diversas técnicas analíticas la alúmina mesoporosa sol-gel sintetizada se empleó como soporte de óxido de molibdeno, comparándose su actividad catalítica en la metátesis de 1-hexeno con la de un catalizador preparado con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.

Primeramente, la alúmina SGAL sintetizada así como también la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial se impregnaron mediante el método a humedad incipiente con una disolución acuosa de heptamolibdato amónico tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), para depositar la fase activa óxido de molibdeno (MoO_3) para la metátesis de 1-hexeno. Todos los catalizadores contenían el mismo porcentaje en óxido de molibdeno ($\sim 8 \%$ en peso). A continuación, se realizó la activación de ambos catalizadores en corriente de aire. Dicho proceso de activación consiste en la calefacción del catalizador hasta una temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de aire o gas inerte (nitrógeno).

Posteriormente, los catalizadores MoO_3/SGAL y $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ensayaron en la metátesis de 1-hexeno a una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se observó que, independientemente del tiempo de reacción, el catalizador basado en alúmina mesoestructurada (MoO_3/SGAL) presenta una actividad catalítica muy superior a la del catalizador convencional $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por ejemplo, para tiempos de reacción de 5 h, la conversión total alcanzaba valores próximos al 45% , frente al 21% del catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Del mismo modo se apreció también cómo el rendimiento en las reacciones de metátesis era muy superior en el caso del catalizador MoO_3/SGAL , aproximadamente siete veces mayor.

Mediante resonancia magnética nuclear de giro en ángulo mágico de ^{31}P por quimisorción de óxido de trietilfosfina se observó un mayor contenido en centros ácidos Lewis de mayor fortaleza en los catalizadores basados en alúmina mesoestructurada (MoO_3/SGAL), siendo éste uno de los motivos a los que se ha atribuido la notable actividad catalítica de estos catalizadores en comparación con el catalizador convencional $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, además de su mayor área superficial.

Por otro lado, además de 5-deceno como producto en la reacción de metátesis, se detectó la formación de un gran número de productos de reacción cuyo número de átomos de carbono estaba comprendido entre C_6 y C_{12} , debidos a reacciones de isomerización por desplazamiento del doble enlace y metátesis posterior entre las diferentes olefinas presentes en el medio de reacción, de forma que la selectividad a 5-deceno para ambos catalizadores disminuía de forma considerable. La aparición entre los productos de compuestos con 12 átomos de carbono se debería en principio a reacciones de dimerización de hexenos.

Posteriormente, con el fin de estudiar la influencia del proceso de activación en la actividad catalítica de ambos catalizadores, se les sometió a un proceso de activación diferente haciendo pasar una corriente de nitrógeno, una vez impregnados ambos catalizadores con el mismo contenido en óxido de molibdeno (~ 8 % en peso).

Los resultados que se obtuvieron para ambos catalizadores en cuanto a conversión total, rendimiento a metátesis y selectividad a 5-deceno no diferían en gran medida de los obtenidos cuando la activación se llevó a cabo en flujo de aire. Sin embargo, se producía un incremento destacable en la selectividad a compuestos C_6 en el caso del catalizador $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$, lo que significaba un aumento en las reacciones de isomerización. También se observó cómo para ambos catalizadores disminuía en gran medida la fracción C_{12} , es decir, se veían desfavorecidas las reacciones de dimerización.

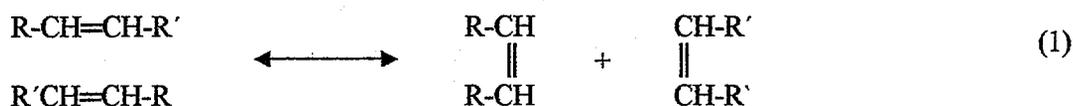
2. INTRODUCCIÓN

2.1. METÁTESIS DE OLEFINAS

2.1.1. Generalidades.

La metátesis de olefinas está considerada como una herramienta de síntesis poderosa en el campo de la química orgánica. Consiste en un conjunto de reacciones catalíticas de interconversión de olefinas que permite adaptar la oferta de estos productos a la demanda. Es una de las vías principales para la producción de productos intermedios importantes y productos finales a partir de olefinas, por ejemplo, en el campo de la química fina y de polímeros.

La metátesis de olefinas consiste en el intercambio de grupos alquilideno entre dos olefinas (reacción 1), en el cual una mezcla de alquenos conduce a una redistribución estructural, siempre en presencia de un catalizador (homogéneo o heterogéneo). Para ello se produce la escisión y recombinación de los dobles enlaces carbono-carbono de dos olefinas para formar nuevas olefinas, como se muestra a continuación:



donde R y R' son grupos alquílicos o átomos de hidrógeno. Los catalizadores incluyen un elemento metálico, principalmente Mo, Ru, W o Re, generándose una especie reactiva intermedia metal-carbeno, $\text{M}=\text{CH}_2$ (M=metal), que constituye la verdadera especie activa de la reacción de metátesis.

Un ejemplo sencillo es la metátesis de propeno en etileno y 2-buteno ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$) que se representa en la reacción (2). Fue la primera aplicación industrial de la metátesis de olefinas, cuyo objetivo era convertir el exceso de propeno en productos útiles (Proceso Triolefina Phillips, R.L.Banks y col., 1964). Se trata de una reacción de dos alquenos idénticos, denominada homometátesis, la cual produce dos nuevos alquenos (metátesis productiva).

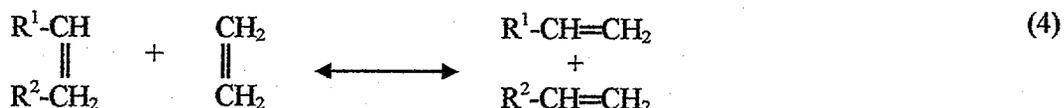


Si la reacción no produce nuevos compuestos, se denomina degenerativa o no productiva, lo cual suele suceder en el caso de la metátesis cruzada (reacción 3) entre dos alquenos terminales cualesquiera:



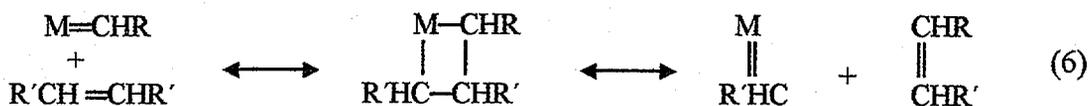
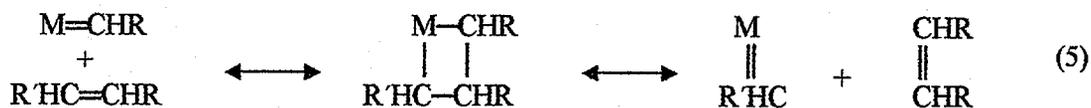
La metátesis cruzada suele ser una reacción no estereoselectiva, es decir, se obtienen los isómeros cis y trans de un mismo producto, aunque habitualmente predomina el isómero más estable. Además, si uno de los productos es volátil, como el etileno, se podría desplazar el equilibrio del sistema hacia la formación de productos.

Una aplicación muy útil de la metátesis cruzada es la ruptura de alquenos internos con etileno, denominada "etenólisis" (reacción 4), que conduce a la formación de olefinas terminales:



2.1.2. Mecanismo de reacción.

La reacción de metátesis se desarrolla mediante el "mecanismo del metal-carbeno" ($\text{M}=\text{CHR}$, siendo M un metal de transición), descubierto por Chauvin en 1971, que implica un carbeno de un metal de transición como especie activa con un centro de coordinación vacante en el metal de transición. El alqueno se coordina a dicho centro vacante, obteniéndose como resultado un metalociclobutano como intermedio de la reacción (reacción 5). El metalociclo es una especie inestable y se rompe para dar lugar a una nueva olefina y a un nuevo metal-carbeno, que reacciona de nuevo con una olefina propagándose de esta forma la reacción (reacción 6).



2.1.3. Catalizadores de metátesis.

El número de sistemas catalíticos que se han aplicado a la reacción de metátesis de olefinas es muy extenso. En metátesis de olefinas se pueden utilizar catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, que en la mayoría de los casos contienen un compuesto de un metal de transición, siendo los más importantes los basados en W, Mo, Ru y Re. También se pueden utilizar compuestos de Os, Ir, Ta, Ti, V, Cr, Co, Nb y Rh. Los catalizadores que no contienen metales de transición son una excepción, aunque se han publicado algunos trabajos utilizando EtAlCl_2 (Ivin, 1978), $\text{Me}_4\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ahn, 1992) y MgCl_2 (Buchacher, 1997).

La actividad de un sistema catalítico viene determinada tanto por la concentración como por la naturaleza de las especies activas. Como se ha comentado anteriormente, las especies activas en las reacciones de metátesis son complejos metal-carbeno ($\text{M}=\text{CH}_2$, M=metal de transición), de modo que los sistemas catalíticos de metátesis de olefinas pueden dividirse en los siguientes tres grupos en función de cómo se generan las citadas especies metal-carbeno:

- 1) Sistemas que contienen realmente un grupo metal-carbeno, tales como $\text{W}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5$.
- 2) Sistemas que incluyen en su composición un cocatalizador, por ejemplo EtAlCl_2 , a partir del cual se puede generar un ligando carbeno.
- 3) Sistemas que no presentan ni un grupo metal-carbeno de partida ni un cocatalizador en su composición. En este caso la especie activa se forma exclusivamente a partir de la interacción directa del propio sustrato olefinico con el centro metálico.

A continuación se describen los sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos más importantes.

a) Catalizadores homogéneos

El desarrollo de catalizadores homogéneos para la metátesis de olefinas ha sido un campo prolífero en investigación a lo largo de las dos últimas décadas orientado hacia la preparación de complejos organometálicos que incluyen en su composición especies metal-carbeno altamente reactivas y selectivas. Se han obtenido una gran variedad de complejos metal-carbeno que pueden actuar directamente como iniciadores de cualquier tipo de metátesis. Estos catalizadores permiten un control más preciso y una mejor comprensión del mecanismo de la reacción de

metátesis de olefinas, ya que tanto las especies iniciadoras como las especies propagadoras pueden ser monitorizadas durante el transcurso de la reacción.

A pesar de que se han desarrollado catalizadores homogéneos a partir de diferentes metales de transición como titanio, wolframio y cobalto, actualmente la metátesis de olefinas está dominada por complejos bien definidos de molibdeno y rutenio. Uno de los catalizadores más importantes es el complejo alcoxiimido Mo (Schrock, 1986). Una de las mayores ventajas que presenta este sistema es que tiene una elevada reactividad, que además puede controlarse fácilmente seleccionando de forma adecuada el grupo alcóxido del catalizador. Es bastante sensible al aire y a la humedad, haciendo complicada su manipulación. Sin embargo, es estable durante largos periodos de tiempo en atmósfera inerte. La aplicación principal de este catalizador es la síntesis de polímeros a partir de olefinas cíclicas.

Los catalizadores homogéneos se emplean principalmente en las reacciones de polimerización, habiéndose desarrollado varios procesos industriales que implican su utilización. Además, en los últimos diez años diferentes grupos de investigación están trabajando en la heterogeneización de este tipo de catalizadores para facilitar su separación de los productos de reacción, principal inconveniente de la catálisis homogénea.

b) Catalizadores heterogéneos

Tradicionalmente, las tecnologías de elevado tonelaje que emplean metátesis de alquenos se basan en catálisis heterogénea, ya que los catalizadores heterogéneos ofrecen dos grandes ventajas: gran estabilidad térmica y fácil separación de los productos del catalizador.

Los catalizadores heterogéneos normalmente consisten en un óxido de un metal de transición o un complejo organometálico soportado sobre un óxido inorgánico de elevada área superficial ($> 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Los sistemas catalíticos soportados más destacados son los basados en óxido de renio, molibdeno y wolframio, como por ejemplo $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y WO_3/SiO_2 . El contenido en metal oscila entre el 1 y el 20 %. Como soporte catalítico se han probado diferentes materiales refractarios, en particular óxidos de Si, Al, Th, Zr y Ti, aunque los más empleados son la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3).

A veces se utiliza un compuesto organometálico o un metal que no sea de transición como activador (cocatalizador), como por ejemplo R_4Sn (R=alquilo) (R.Spronk y col., 1991), para incrementar la actividad del catalizador, ya que los catalizadores heterogéneos son menos

activos que los homogéneos y requieren el uso de mayores temperaturas y presiones, aunque existe alguna notable excepción como el sistema $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La preparación de los catalizadores heterogéneos empleados en la metátesis de olefinas suele llevarse a cabo mediante impregnación del sustrato con un compuesto precursor que se descompone a elevada temperatura dando lugar a la formación de la especie activa sobre el soporte. Un ejemplo es la preparación del catalizador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnación de la alúmina soporte con una disolución acuosa de heptamolibdato amónico tetrahidratado.

Una vez preparado el catalizador, es necesario someterlo a una etapa de activación que generalmente consiste en un tratamiento a elevada temperatura (normalmente 550 °C), en presencia de gases tales como H_2 , CO , O_2 y aire, a fin de generar la fase activa en el estado de oxidación adecuado. A diferencia de los catalizadores homogéneos y a pesar de que se han realizado numerosos estudios al respecto, la estructura de los catalizadores heterogéneos sigue siendo materia de debate. Obviamente, la cuestión principal es la identificación de la naturaleza exacta de los centros activos.

Catalizadores de óxido de molibdeno soportado

Los catalizadores soportados de óxido de molibdeno han recibido mucha atención porque son ampliamente utilizados en procesos importantes de la industria petroquímica, tales como el proceso SHOP (Ivin y col., 1997). El óxido de molibdeno, como catalizador, normalmente está soportado sobre una matriz sólida de óxido de aluminio o de óxido de silicio.

El primer catalizador utilizado para la metátesis de olefinas fue precisamente un catalizador mixto soportado de molibdeno y cobalto, concretamente $\text{MoO}_3\text{-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Banks y col., 1964). Desde que se comprobó que la presencia de CoO aceleraba el proceso de desactivación del catalizador, a pesar de mejorar su actividad inicial (Engelhardt, 1982), los catalizadores de molibdeno no suelen contener cobalto.

La preparación de los catalizadores puede llevarse a cabo por impregnación del soporte (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) con:

- Una disolución acuosa de molibdato (como es el caso de este trabajo).
- $\text{Mo}(\text{CO})_6$.
- Compuestos organometálicos de molibdeno, como por ejemplo $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}_2$.

Después de depositar el compuesto de molibdeno sobre el soporte, el precursor del catalizador se seca y se calcina. Tras el proceso normal de calcinación (aire, O_2) el catalizador se encuentra totalmente oxidado, y sólo muestra actividad catalítica si se reduce ligeramente, bien por reacción con la olefina o bien mediante un tratamiento térmico de reducción (CO , H_2 , C_3H_6). Resulta difícil establecer el estado de oxidación óptimo del catalizador ya que el número de centros activos es sólo una fracción muy pequeña del número total de átomos de Mo presentes en el catalizador (Handzlik y col., 2003) y además no es obvio que exista una correlación entre el estado de oxidación de las especies precursoras con el de los centros activos durante el transcurso de la reacción.

Los factores principales que afectan a la actividad catalítica de estos catalizadores son la naturaleza del soporte, el compuesto químico precursor del molibdeno, el contenido en molibdeno y las condiciones de pretratamiento.

Por ejemplo, para los catalizadores MoO_3/Al_2O_3 , la selectividad óptima se obtiene si el óxido de molibdeno (MoO_3) está sólo ligeramente reducido durante la activación. Diversos estudios reflejan que la actividad del catalizador en los procesos de metátesis es independiente a su estado de oxidación (Lombardo., 1980) pero usando catalizadores semejantes Indovina (1993) concluye que las especies Mo (V) son las precursoras de la actividad catalítica. Una vez reducido, el catalizador MoO_3/Al_2O_3 es activo tanto para reacciones de metátesis como de polimerización de etileno.

Si el proceso de activación del catalizador MoO_3/Al_2O_3 se lleva a cabo en atmósfera de argón, la actividad de la metátesis es altamente mejorada, especialmente si el contenido en Mo es bajo. Durante el tratamiento térmico en atmósfera de Ar, parte del Mo hexavalente presente en la estructura inicial se reduce a la especie Mo (V) (Grünert., 1991).

Por otro lado, según Grünert (1992), cuando la activación del catalizador MoO_3/Al_2O_3 se lleva a cabo en atmósfera de hidrógeno, los precursores de la actividad catalítica en ese catalizador son las especies Mo (IV) y Mo (VI), mientras que si el tratamiento térmico de activación se lleva a cabo en atmósfera de gas inerte la actividad catalítica se debe únicamente a la especie precursora Mo (VI).

2.1.4. Aplicaciones de la metátesis de olefinas.

La metátesis de olefinas es un conocido proceso industrial de conversión que permite adaptar la disponibilidad de olefinas a la demanda de mercado. A pesar de lo reciente de su

descubrimiento, esta reacción ha sido objeto de un gran interés comercial como lo demuestra la importancia de algunos de los procesos implantados (proceso SHOP). Sin embargo, su desarrollo a escala industria ha estado ligado a la disponibilidad de suministros de olefinas y a diversas consideraciones económicas (Streck, 1992).

Las aplicaciones industriales de la metátesis de olefinas están encaminadas principalmente a la obtención de olefinas lineales o polímeros. Hasta el momento, la formación de anillos por metátesis (RCM) no ha sido utilizada industrialmente.

A continuación se describen brevemente los principales procesos basados en metátesis de olefinas que han sido puestos en funcionamiento a escala industrial.

Proceso Triolefina o Phillips

El proceso Triolefina desarrollado por la compañía Phillips consiste en la producción de etileno y 2-buteno a partir de propileno procedente de una corriente de craqueo de nafta. El catalizador utilizado era WO_3/SiO_2 dopado con sodio para prevenir la isomerización de 2-buteno a 1-buteno. El proceso constituía una vía económica de obtener etileno de elevada pureza para polimerización (Banks, 1979; Banks, 1986).

Hoy en día la demanda de propileno sigue aumentando progresivamente, de forma que, al ser la metátesis una reacción reversible, se ha aprovechado el proceso inverso para obtener propileno a partir de etileno y 2-buteno.

Proceso Meta-4

Consiste en la producción de propileno a partir de la reacción de etileno con 2-buteno en fase líquida en presencia del catalizador Re_2O_7/Al_2O_3 a 35 °C y 60 bares (Amigues y col., 1990).

Hoy en día este proceso no es aplicado industrialmente, debido fundamentalmente al coste del catalizador que no hace competitivo el proceso si se compara con el sistema clásico Phillips. Una reducción de la cantidad de renio a la mitad podría hacer el proceso más atractivo. Otro problema radica en que los reactivos deben tener una elevada pureza, en contraste con el proceso Phillips que es menos sensible a los contaminantes debido a la elevada temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

Proceso SHOP

El proceso más importante de metátesis a escala industrial es el proceso SHOP (Shell Higher Olefins Process), desarrollado por Shell para la fabricación de alquenos dentro del rango C_{11} - C_{14} a partir de etileno, útiles como materia prima para la obtención de detergentes.

El proceso SHOP tiene lugar en tres etapas. La primera etapa consiste en la oligomerización de etileno en presencia de un catalizador homogéneo de níquel-fosfina para obtener α -olefinas lineales comprendidas en el intervalo C_4 - C_{40} . Por destilación de este producto se separa directamente la fracción de α -olefinas C_6 - C_{18} . Esta fracción se divide en sus componentes individuales, que pueden ser convertidos en lubricantes sintéticos, plastificantes, alcoholes detergentes, ácidos grasos sintéticos, etc. En una segunda etapa, la fracción más ligera ($<C_6$) y la más pesada ($>C_{18}$) de α -olefinas se someten a una reacción de isomerización del doble enlace sobre un catalizador metálico de potasio u óxido de magnesio para obtener una mezcla de olefinas internas. Por último, se produce la metátesis cruzada de esta mezcla de olefinas con un catalizador MoO_3/Al_2O_3 , resultando una distribución estadística de olefinas internas. De nuevo se separa la fracción de olefinas deseada (C_{11} - C_{14}), y el resto se recircula a la etapa de isomerización hasta su agotamiento completo. En las etapas de isomerización y metátesis se alcanza una producción de olefinas internas superior al 96 % que pueden ser transformadas posteriormente en alcoholes detergentes por hidroformilación.

Proceso FEAST

Este proceso permite la síntesis de α,ω -diolefinas por metátesis cruzada de cicloalquenos con etileno. Este proceso utiliza un catalizador de óxido de renio soportado sobre alúmina para sintetizar 1,5-hexadieno a partir de 1,5-ciclooctadieno y 1,9-decadieno a partir de cicloocteno. Como la reacción de metátesis afecta tanto a los compuestos de partida como a los dienos producto, en cada reacción se obtiene una compleja mezcla de productos. Por eso, es necesario separar con rapidez los dienos de interés y reciclar los co-productos para alcanzar un rendimiento adecuado en la reacción.

Proceso para la producción de polímeros

Todos los procesos desarrollados industrialmente para la producción de polímeros por metátesis de olefinas conllevan la polimerización por apertura de anillos (ROMP) de cicloalquenos. La naturaleza "viva" de este proceso de polimerización permite la formación de

polímeros de elevado peso molecular, denominados polialquénámeros, especialmente si se utiliza el sistema catalítico adecuado (Mol, 2004).

2.2. ALÚMINAS

2.2.1. Generalidades.

Las alúminas son una familia de óxidos de aluminio (Al_2O_3), que pueden presentar numerosas formas. Las alúminas se utilizan comúnmente como adsorbentes, desecantes, y, debido a su elevada área superficial, son especialmente importantes como catalizadores o soportes catalíticos que se emplean en numerosos procesos industriales, bien directamente como catalizadores (proceso Claus, por ejemplo), o bien como soporte de compuestos catalíticamente activos (sulfuros de molibdeno/cobalto, en la hidrodesulfuración del crudo del petróleo).

En la mayoría de los casos, las alúminas se obtienen por deshidratación o tratamiento térmico de diferentes hidróxidos de aluminio que se encuentran en la naturaleza en forma de oxohidróxidos (AlOOH) o trihidróxidos ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Existe una gran variedad de hidróxidos de aluminio. Las formas cristalinas mejor definidas son los tres trihidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$, conocidos como gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) y nordstrandita ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$), así como dos modificaciones del oxo-hidróxido de aluminio (AlOOH), denominadas boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) y diáspora ($\alpha\text{-AlOOH}$). Además se conocen hidróxidos de aluminio gelatinosos de carácter predominantemente amorfo o boehmita gelatinosa (también conocida como pseudo-boehmita), formados por suspensiones semisólidas de partículas coloidales de hidróxido.

La deshidratación de los hidróxidos de aluminio por tratamiento térmico conduce a la formación de las alúminas de transición, obteniéndose como forma anhidra final el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

El término “transición” hace referencia al hecho de que el paso de una fase a otra es un proceso irreversible y que ocurre únicamente al aumentar la temperatura.

La Figura 2.1 resume las secuencias de transformación de fase de los hidróxidos de aluminio y los rangos de temperatura correspondiente:

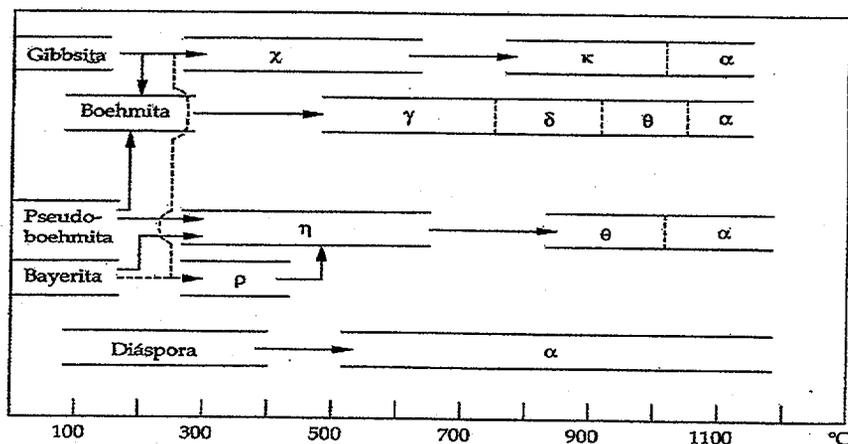


Figura 2.1. Transiciones de fase de los hidróxidos de aluminio.

Las alúminas de transición constituyen un grupo de especial importancia técnica, destacando especialmente como agentes desecantes, catalizadores, adsorbentes y soportes catalíticos en numerosos procesos industriales, tales como hidrodesulfuración e hidrodesnitrificación (Misra, 1986). La importancia de estas alúminas de transición es debida a la favorable combinación de sus propiedades texturales (área superficial comprendida entre 50-250 m² g⁻¹ y volúmenes de poro entre 0,1-1 cm³ g⁻¹) y sus características ácido-base. La estructura porosa, las propiedades físicas y la naturaleza química superficial de las alúminas de transición son factores decisivos a la hora de designar el campo de aplicación de estos materiales.

Las alúminas de transición se caracterizan también por tener un bajo grado de cristalinidad, aunque las propiedades finales de estos materiales dependen de la naturaleza física y química del hidróxido precursor y del tratamiento térmico de deshidratación.

Lippens y col. (1970) propusieron la siguiente clasificación, basándose en la temperatura a la cual se obtenía la alúmina de transición a partir del hidróxido:

- Alúminas a baja temperatura: Al₂O₃.nH₂O, donde 0 < n < 0,6. Estas formas se obtienen a temperaturas de deshidratación inferiores a 600°C. Se conocen también como grupo γ e incluyen las formas ρ-, χ-, η- y γ-alúmina. Estas formas presentan un menor orden cristalino.
- Alúminas a alta temperatura: son formas prácticamente anhidras que se obtienen bajo temperaturas de deshidratación entre 800 y 1000°C. Se conocen

también como grupo δ e incluyen las formas κ -, θ - y δ -alúmina. Presentan un mayor orden cristalino que las alúminas de baja temperatura.

Las alúminas de transición que presentan un mayor interés desde un punto de vista catalítico, son las de baja temperatura, por poseer un área superficial mayor y tener distintos centros activos superficiales. De todas ellas la más empleada en procesos catalíticos y de adsorción es la γ -alúmina, que presenta áreas superficiales entre $100\text{-}250\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; volúmenes de poro alrededor de $0,3\text{-}1,0\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ y una distribución de tamaño de poro no uniforme (2-30 nm), dependiendo del tamaño y del grado de agregación de las partículas primarias.

Se considera que la fase γ -alúmina tiene una estructura de espinela "defectuosa" (MAl_2O_4), con un 75 % de los átomos de aluminio en posiciones octaédricas y un 25 % en posiciones tetraédricas (Sohlberg y col., 2000).

La γ -alúmina se suele obtener por deshidratación de la boehmita o pseudo-boehmita a aproximadamente $400\text{ }^\circ\text{C}$. La transformación hacia $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es topotáctica, es decir, tiene lugar mediante un reordenamiento con sólo pequeños cambios en la estructura cristalina. La eliminación de agua (estructural e intersticial) y el incremento de la densidad, sin que tenga lugar un reordenamiento completo de la estructura cristalina, pueden provocar la aparición de microporos. Esta transformación a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produce por una condensación interna de protones y grupos hidroxilos que elimina la mitad de los átomos de oxígeno de las capas de boehmita, causando un colapso y reordenando los átomos de oxígeno en un empaquetamiento cúbico compacto.

2.2.2. Alúminas Mesoporosas.

El campo de los materiales porosos es un campo que se encuentra en plena expansión debido al gran interés tecnológico que despiertan sus potenciales aplicaciones como tamices moleculares, adsorbentes, catalizadores o soportes para los mismos, gracias a su elevada área superficial. Lo que determina su aplicación es la forma, conectividad y distribución de los poros y, principalmente, su tamaño.

Atendiendo a este último parámetro, la IUPAC ha establecido la actual clasificación de los materiales porosos:

- *Microporosos*: con un diámetro de poro inferior a 2 nm.

- *Mesoporosos*: con un diámetro de poro comprendido entre 2 y 50 nm.
- *Macroporosos*: con un diámetro de poro superior a 50 nm.

Las principales características que deben reunir los materiales porosos para tener un uso óptimo son las siguientes:

- Distribución de tamaño de poro estrecha, para obtener alta selectividad.
- Posibilidad de controlar el diámetro de poro dentro de un amplio rango, lo que aumenta el número de posibles aplicaciones.
- Alta estabilidad térmica o hidrotérmica, baja toxicidad, adecuado tamaño de partícula, todo ello dependiendo de la aplicación a la que estén destinados.

Los sólidos porosos con mayor aplicación son las zeolitas y los zeotipos, que se definen como sólidos cristalinos microporosos de estructura tridimensional constituidos por una serie de cavidades y canales, que varían de una estructura a otra tanto en tamaño como en direccionalidad. Su principal interés radica en la posibilidad de controlar con gran precisión su diámetro de poro dentro del rango típico de un gran número de moléculas y de introducir otros elementos (además de Si, Al y O) en la red cristalina.

El principal inconveniente que presentan dichos materiales es que no permiten la difusión de las moléculas voluminosas involucradas en numerosos procesos de gran interés, como procesos de química fina, farmacéutica, alimenticia; por este motivo es importante disponer de materiales que posean mayores diámetro de poro, en el rango del mesoporo, con objeto de poder utilizarlos en aquellos procesos que impliquen compuestos con mayor volumen estérico.

Los primeros materiales mesoporosos conocidos se limitaban a ciertos materiales amorfos (sílices, alúminas, sílice-alúminas) o polímeros, pero que presentaban una distribución de tamaño de poro ancha y por tanto una baja selectividad, en el caso de los materiales amorfos, y una escasa aplicación en procesos que requieren elevada temperatura, en el caso de polímeros.

El primer material mesoporoso ordenado que se describió fue el denominado FSM-16 (Yanagisawa y col., 1990). Para su preparación, se empleó como fuente de silicio kanemita, un silicato natural constituido por capas de tetraedros de SiO_4 . La síntesis se basa en la presencia de un surfactante de tipo alquiltrimetilamonio como agente director de la estructura. El mecanismo de formación incluye la formación de compuestos laminares por combinación entre el silicato y el surfactante, tras lo cual los grupos silanoles condensan durante un tratamiento hidrotérmico,

generando una fase hexagonal. Al igual que las moléculas orgánicas actúan como “plantillas” en la síntesis de zeolitas, en el caso de los materiales mesoporosos son los agregados de moléculas anfóteras (surfactantes) los que ejercen este papel.

En 1991, la compañía Mobil Oil presentó un nuevo material mesoporoso ordenado silíceo, y su análogo aluminosilicato, de simetría hexagonal, que se conoce como MCM-41. Este material fue sintetizado empleando de nuevo un surfactante de tipo alquiltrimetilamonio como agente director de la estructura. Junto al material MCM-41 se describieron posteriormente dos estructuras relacionadas: cúbica (MCM-48), y laminar (MCM-50), que formaron la denominada familia de materiales mesoporosos M41S, que se representa en la Figura 2.2.

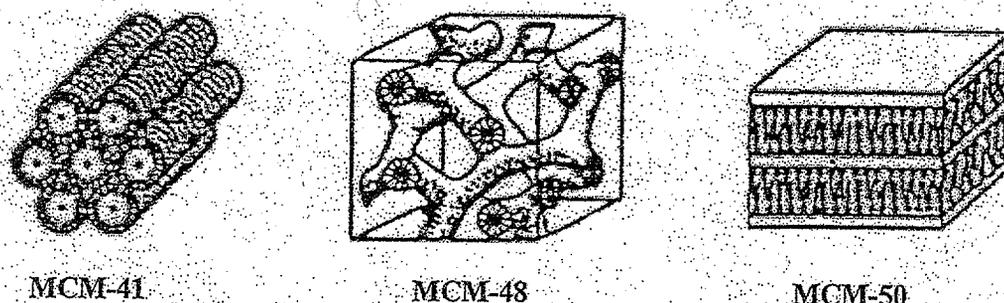


Figura 2.2. Representación esquemática de las estructuras de cristal líquido:

a) hexagonal, b) cúbica y c) laminar

Para la síntesis de las mesofases surfactante/silicato, se utiliza como promotor de cristalización una sal de amonio cuaternario, siendo uno de sus sustituyentes una cadena hidrocarbonada de gran longitud. La molécula presenta propiedades surfactantes, con un extremo hidrófobo y otro hidrófilo: $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+X^-$ ($X = Cl^-, Br^-, OH^-, n > 8$).

Las moléculas de promotor actúan como una plantilla de la estructura. Dichas moléculas se organizan en micelas, que a su vez se agregan para originar cristales líquidos de carácter hexagonal, cúbico o laminar, dependiendo de la temperatura y de su concentración, como se presenta en la Figura 2.3. Sobre estas estructuras, condensan las especies de sílice dando lugar al M41S.

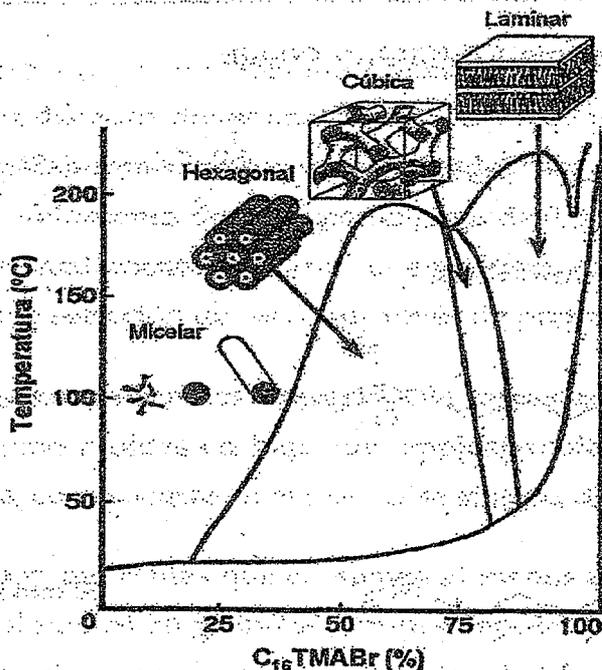


Figura 2.3. Diagrama de fases del sistema CTMABr – H₂O

La forma hexagonal es la fase más estable y común a bajas concentraciones de surfactante. Se trata de un empaquetamiento de canales monodireccionales en geometría hexagonal. La fase cúbica es metaestable y por tanto, más difícil de obtener; su estructura es algo más compleja, pues consta de dos sistemas de canales tridireccionales independientes que se acomodan de forma peculiar adoptando simetría cúbica. La fase laminar es altamente estable a elevadas concentraciones de surfactante y responde a un apilamiento laminar de mesoporos que colapsan tras eliminar el surfactante por calcinación.

El método de síntesis de los materiales M41S es muy parecido al de síntesis de zeolitas; se basa en el hidrotreamiento de un gel durante 24-48 horas a temperaturas entre 80-120 °C. La principal diferencia entre ambos se encuentra en el agente director de la estructura utilizado: mientras que para la obtención de zeolitas se emplean especies catiónicas o moleculares simples, para el caso de los materiales M41S se trata de agregados de moléculas de tensioactivo ordenadas de manera regular, posteriormente este surfactante es eliminado por calcinación.

El resultado son materiales con una distribución de poro extremadamente estrecha (entre 1,5 y 10 nm) y que presentan un área superficial del orden de los 1000 m² g⁻¹, y un volumen de poro del orden de los 0,8 cm³ g⁻¹.

Estos nuevos materiales abrieron las puertas a la preparación de nuevos catalizadores de porosidad controlada dentro del rango del mesoporo, activos en aquellos procesos en los que fallaban los materiales microporosos debido a su reducido diámetro de poro. Esta es sin duda la razón por la que un elevado número de investigadores ha desarrollado una enorme actividad científica de síntesis de materiales mesoporosos, con distintas características y nuevas aplicaciones. Esto ha dado como resultado un crecimiento exponencial del número de publicaciones acerca de estos materiales, como muestra la Figura 2.4.

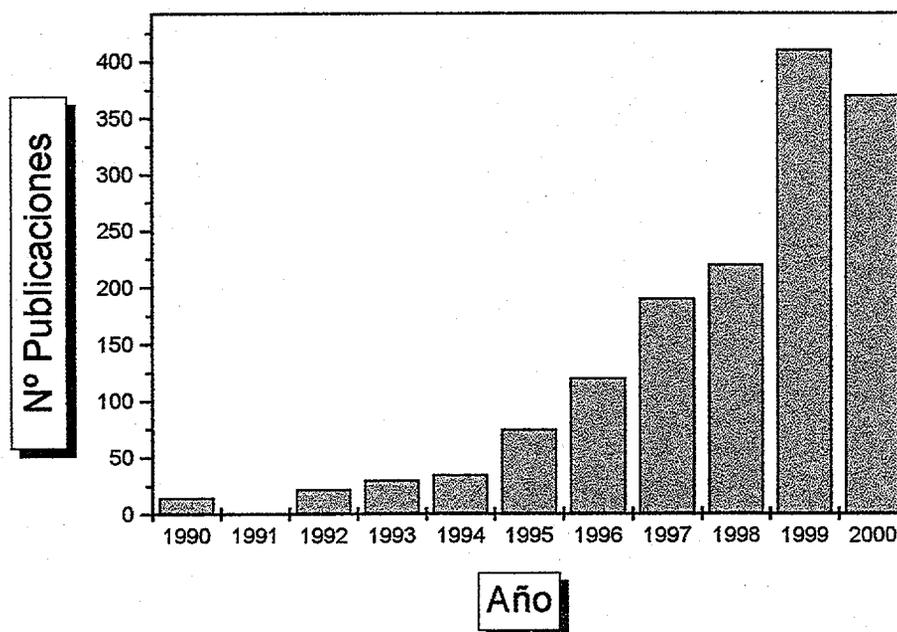


Figura 2.4. Publicaciones en el campo de los materiales mesoporosos

Los surfactantes o tensioactivos son moléculas anfifílicas, es decir, tienen al menos un grupo de cabeza polar hidrófilo y un grupo apolar hidrófobo en la cola, ambos claramente separados y diferenciados. En ocasiones se puede encontrar más de un grupo polar en la cabeza de la molécula de surfactante o de distinta naturaleza química. De esta manera, se pueden distinguir varios tipos de surfactantes en la síntesis de materiales mesoporosos:

- Aniónicos: la cabeza posee carga negativa y la cola es un hidrocarburo.
- Catiónicos: la cabeza posee carga positiva y la cola es un grupo alquílico.
- Neutros: la cabeza es neutra, pero puede ionizarse en función del pH del medio en el que se encuentre.
- Zwitteriónicos: la cabeza está constituida por dos grupos polares (uno aniónico y otro catiónico) y en función del pH la carga se encontrará sobre uno u otro.

- *No iónicos*: la cabeza está constituida por un número variable de unidades de óxido de etileno polimerizados y la cola por una cadena de hidrocarburos (alquilaromática o polióxido de propileno).

Los surfactantes en medio acuoso se comportan de forma que al aumentar la concentración de surfactante en el medio, y siempre que el sistema se encuentre por encima de la temperatura de Kraft, al alcanzarse la denominada concentración micelar crítica (cmc), las moléculas de surfactante se ordenan formando agregados denominados micelas. Las cabezas polares se orientan enfrentadas al medio exterior, mientras que las colas apolares se sitúan hacia el interior.

La posibilidad de incorporar aluminio a la estructura del MCM-41 propició que surgiera un interés considerable por sus propiedades como catalizador ácido, ya que su carácter mesoporoso permitía una mejor accesibilidad a la totalidad de sus centros ácidos, lo que lo convertía en un catalizador sumamente interesante en reacciones donde estuviesen implicadas moléculas voluminosas con importantes impedimentos estéricos. Surgieron entonces numerosas investigaciones en torno a la síntesis de alúmina mesoporosa, sin necesidad de incorporarlo a la estructura del MCM-41, con el fin de que el número de centros ácidos, así como su fuerza y accesibilidad fueran lo más elevados posibles.

Se intentó utilizar la técnica neutra de formación de estructura mesoporosa para sintetizar alúmina mesoporosa con estructura hexagonal (Pinnavaia y col., 1995). Se prepararon tres tipos de alúminas, denominadas MSU-n ($n = 1-3$) (*MSU: mesoporous silica unit*), por hidrólisis controlada de tri-sec-butóxido de aluminio en un disolvente orgánico a temperatura ambiente y en presencia de surfactantes no iónicos de óxido de polietileno como Tergitol, Igepal, Triton y Pluronic. Los materiales obtenidos por este método mostraban una estructura de canales conocida como “*agujero de gusano*”, áreas superficiales y tamaños de poro comprendidos entre 420 y 535 m² g⁻¹ y entre 2,4 y 4,7 nm respectivamente. La incorporación de pequeñas cantidades de Ce³⁺ y La³⁺ mejoraba significativamente la estabilidad térmica de estos materiales sin alterar el tamaño de poro o la disposición de los canales.

La síntesis de la mesofase de alúmina también se logró utilizando nitrato de aluminio y dodecilsulfato de sodio como agente director de la estructura (Yada y col., 1997). La precipitación de alúmina en la disolución homogénea inicial se consigue utilizando la hidrólisis de la urea para ajustar el pH alrededor de 5,5. El material sintetizado muestra una estructura hexagonal; sin embargo, después del tratamiento térmico, la estructura de poro es mucho menos

ordenada, y además la estructura de alúmina obtenida no resulta estable tras la eliminación del surfactante.

Vaudry y col. (1996) publicaron un extenso estudio de la síntesis de alúmina mesoporosa. Los materiales fueron sintetizados por reacción entre alcóxidos de aluminio y ácidos carboxílicos de cadena larga como surfactantes con cantidades controladas de agua y en presencia de un alcohol de bajo peso molecular como disolvente. La calcinación de estos materiales proporciona alúminas con áreas superficiales superiores a $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y poros ordenados al azar con una distribución estrecha de tamaño de poro centrada en 20 \AA y sin presencia de microporos.

Dado que es conocido que la mezcla de surfactantes o la adición de cosolventes puede provocar el paso de una fase a otra o favorecer un mayor tamaño de la fase micelar formada; se ha intentado sintetizar alúmina mesoporosa utilizando mezcla de surfactantes, ya que parece que permite, en general, afinar la síntesis y la calidad de la fase mesoporosa deseada; en este sentido, se ha empleado trietanolamina, en combinación con bromuro de cetiltrimetilamonio (Cabrera y col., 1999), obteniéndose alúmina mesoporosa con tamaños de poro comprendidos entre 3,3 y 6 nm y áreas superficiales de 250 a $340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, aunque parece ser que este procedimiento no es fácilmente reproducible.

Se ha logrado la síntesis de alúminas micro-mesoporosas (Gonzalez-Peña y col., 2001) en medio no acuoso y con óxidos de polietileno como surfactante, añadiendo al medio de síntesis ligandos quelantes como el etil acetoacetato, que modifican la coordinación del aluminio.

La primera síntesis de alúmina mesoestructurada con paredes formadas por nanocristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es bastante reciente (Zhang y col., 2002). El procedimiento de síntesis de este material comprende tres etapas. En la primera etapa se obtiene alúmina mesoporosa por hidrólisis de oligocaciones tipo Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$ o sales de aluminio en presencia de polímeros bloque o tribloque de poli-óxido de etileno como surfactantes; esta alúmina tiene una estructura de agujero de gusano y paredes amorfas (alúmina MSU-X). En una segunda etapa de hidrólisis a mayor temperatura ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), las paredes de la mesoestructura inicial se transforman en una estructura de andamiaje formada por nanopartículas de boehmita. Finalmente esta mesofase intermedia de boehmita se convierte, mediante un tratamiento térmico a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, en alúmina mesoestructurada (denominada por los autores MSU- γ) con la misma morfología pero con las paredes de los poros formadas por cristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos materiales

presentan diámetros de poro y volúmenes de poro comprendidos dentro del intervalo 3,7-8,0 nm y 0,45-0,75 cm³ g⁻¹ respectivamente. Sus áreas superficiales son elevadas, entre 300-350 m² g⁻¹.

La estructura final de la alúmina está influenciada no sólo por las condiciones de síntesis, si no también por las condiciones de su tratamiento térmico posterior. Por eso, el control de los factores que puedan afectar tanto a su porosidad como al área superficial es crítico para la preparación y uso de alúminas porosas.

En este trabajo, se han sintetizado alúminas mesoporosas siguiendo el método sol-gel. La química sol-gel se emplea en la preparación de materiales óxidos (J. Livaje y col., 1994). Empezando desde una disolución, se va formando progresivamente una red sólida vía reacciones de polimerización inorgánicas. El proceso sol-gel para la síntesis de alúmina permite mejorar el control de la morfología de los poros, fase de transformación, pureza y microestructura del producto. El método proporciona distribuciones uniformes de micro, meso y macroporo, con volúmenes de poro superiores a 1 cm³ g⁻¹ y áreas superficiales que abarcan desde 1 m² g⁻¹ a 500 m² g⁻¹.

Existen dos vías dependiendo del precursor molecular. La vía inorgánica con sales metálicas en disolución acuosa y la vía orgánica-metálica con alcóxidos metálicos en disolventes orgánicos. En ambos casos la reacción se inicia por hidrólisis para obtener grupos M-OH reactivos; esta reacción se puede conseguir simplemente por adición de agua al alcóxido o cambiando el pH de la disolución acuosa. A continuación tiene lugar la condensación del sol para obtener un gel, que dependiendo del procedimiento de secado dará lugar a un xerogel (por simple evaporación) o un aerogel (cuando el secado se produce en condiciones supercríticas).

La palabra hidrólisis se utiliza para describir aquellas reacciones de cationes metálicos con agua (1) en las que se liberan protones y se producen especies "hidroxi" o "oxi". En soluciones acuosas esta reacción resulta de la solvatación de los cationes cargados positivamente por moléculas de agua dipolares; esto conduce a la formación de especies $M(OH_2)_N^{Z+}$.



La condensación comienza a ser posible cuando se ha formado por lo menos un enlace estable M-OH. La condensación normalmente se suele iniciar modificando el pH por adición de una base a cationes acuosos de baja valencia o de un ácido a oxi-aniones de alta valencia. La tendencia de los cationes metálicos a hidrolizarse aumenta con la temperatura, un fenómeno que

se utiliza muchísimo para la síntesis hidrotérmica de tamices moleculares o coloides monodispersados.

Los dos mecanismos principales para la condensación se denominan “*olación*” y “*oxolación*”.

La *olación*, o condensación acuosa, es una reacción de gelificación en la que se forman puentes hidroxilo entre dos centros metálicos (2):



La *oxolación* es una reacción de condensación alcoholica que implica la formación de un puente de oxígeno entre dos centros metálicos (3):



En ambos casos se requiere un grupo OH nucleofílico cargado negativamente en la coordinación esférica del catión metálico. Sin embargo, un estudio de datos experimentales sugiere que eso no es suficiente y que la condensación no parece tener lugar a temperatura ambiente cuando la carga positiva del catión metálico es muy pequeña.

El proceso más conocido para la síntesis de xerogeles de óxido de aluminio mediante el método sol-gel es el desarrollado por Yoldas (1975). Este método consiste en la hidrólisis de un alcóxido de aluminio, $Al(OR)_3$, con un gran exceso de agua ($H_2O : Al(OR)_3 = 100-200$) y a temperaturas comprendidas entre 80 y 100 °C. Como resultado se produce la precipitación de la boehmita fibrilar. A continuación se forma un sol estable por peptización con un ácido mineral (HCl, HNO_3) existiendo un óptimo en la relación molar ácido / Al = 0,07. Es necesario recalcar que la temperatura de síntesis no debe ser inferior a 80 °C con el fin de evitar la aparición de bayerita, ya que ésta no puede ser peptizada con un ácido. Finalmente se produce la gelificación del sol por calentamiento o evaporación a vacío. La calcinación del gel resultante a 600 °C proporciona alúminas con un área superficial de $\sim 210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un diámetro de poro medio de 5,5 nm y un volumen de poro de $\sim 0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

Las diversas razones expuestas en la parte correspondiente a la introducción han dejado claro el interés que presenta la investigación sobre las reacciones de metátesis, así como también el uso de catalizadores porosos en las mismas. En este contexto, los principales objetivos del presente trabajo son los siguientes:

1. Síntesis de alúmina mesoporosa sol-gel con unas propiedades texturales más favorables que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial para su empleo como soporte catalítico.
2. Preparación de catalizadores de MoO_3 soportado sobre las alúminas mesoporosa sol-gel y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.
3. Caracterización de las alúminas soporte y los catalizadores de MoO_3 preparados.
4. Ensayos catalíticos de metátesis de 1-hexeno con los catalizadores preparados.
5. Estudio de la influencia del método de activación del catalizador sobre sus actividades en la reacción de metátesis de 1-hexeno.

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS EMPLEADOS

En la Tabla 4.1 se recogen todos los reactivos químicos empleados para la síntesis de alúminas mesoporosas, así como también para las reacciones de metátesis realizadas.

Tabla 4.1. Reactivos Utilizados.

Nombre	Fórmula	Casa Comercial	Pureza
Isoprópoxido de aluminio (IPA)	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$	Aldrich	98 %
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	Aldrich	99 %
2-propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Scharlau	98 %
Ácido Clorhídrico	HCl	Scharlau	35 %
Heptamolibdato amónico tetrahidratado	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,98 %
1-hexeno	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Acros	97 %
n-nonano anhidro	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Aldrich	99 %
n-dodecano anhidro	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	Aldrich	99 %

4.2. SÍNTESIS DE ALÚMINA MESOPOROSA

En el presente trabajo, la síntesis de la alúmina mesoporosa se ha llevado a cabo mediante un nuevo procedimiento sol-gel desarrollado por el grupo de Ingeniería Química Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. Dicho procedimiento se compone de tres etapas: hidrólisis, condensación y tratamiento térmico.

El esquema general de la síntesis de la alúmina mesoporosa sol-gel (o alúmina SGAL) se resume en al figura 4.1:

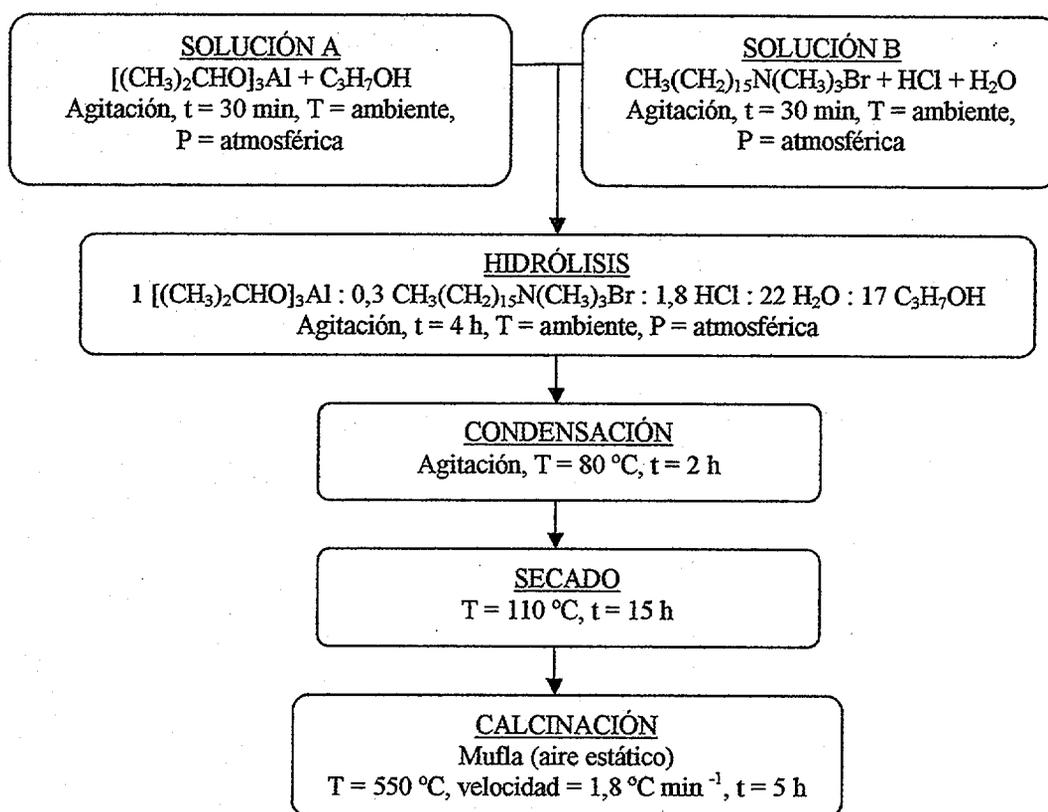


Figura 4.1. Esquema procedimiento síntesis de la alúmina SGAL.

A continuación se explican, con más detalle, cada una de estas etapas de las que consta el procedimiento de síntesis:

1) Etapa de hidrólisis: En esta etapa se produce la solución precursora del gel que va a dar lugar posteriormente a la fase sólida. La composición molar del gel de síntesis es la siguiente:

1 IPA : 0,3 CTMABr : 1,8 HCl : 22 H₂O : 17 2-propanol

En un vaso de precipitados se prepara una disolución A, en la cual se añaden 7,951 g de IPA, que es la fuente de aluminio y 40 g de 2-propanol, que actúa como disolvente. A continuación, en otro vaso de precipitados, se prepara la disolución B, en la que se añaden 4,27 g de CTMABr, como surfactante, 7,334 g de HCl al 35 % en peso, mediante el cual se alcanza un pH ~ 1 y 5,339 g de agua desionizada.

Se agitan ambas disoluciones a temperatura ambiente en una multiplaca, tapados ambos vasos de precipitados con papel parafilm y con un núcleo agitador en su interior, durante 30 minutos. Durante el tiempo que dura la agitación, debemos tener cuidado de que en la disolución B no se forme espuma debida al surfactante (CTMABr).

Pasados esos 30 minutos, se añade la disolución B sobre la disolución A. Dicha mezcla se mantiene en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. En este tiempo, se produce la hidrólisis del IPA, lo que provoca que la disolución se vuelva transparente.

2) Etapa de condensación: Se coloca el vaso de precipitados que contiene la disolución en su interior en un baño de silicona a la temperatura de 80 °C manteniendo la agitación. Mediante este proceso, se consigue la evaporación del disolvente, produciéndose un gel compacto. Transcurridas 2 horas, toda la disolución gelifica, lo que impide que siga girando el núcleo agitador. Es entonces cuando finaliza la etapa de condensación. Se consigue así una mesofase surfactante-hidróxido de aluminio.

El gel obtenido en la etapa anterior de condensación, se lleva a una estufa para su secado durante un tiempo de 15 horas. Transcurrido éste, se obtiene un sólido que se introduce en un vial, previamente molido con ayuda de un mortero.

3) Etapa de calcinación: Para conseguir eliminar el surfactante que ha quedado ocluido en los poros y obtener finalmente la fase metaestable de la γ -alúmina final, se lleva a cabo un tratamiento final de calcinación. Cogiendo aproximadamente un gramo de la muestra, se calcina en una mufla en la que se programa una rampa de calefacción de 1,8 °C min⁻¹ hasta llegar a 550 °C, manteniéndose esta temperatura durante 5 horas, tal y como se muestra en la Figura 4.2.

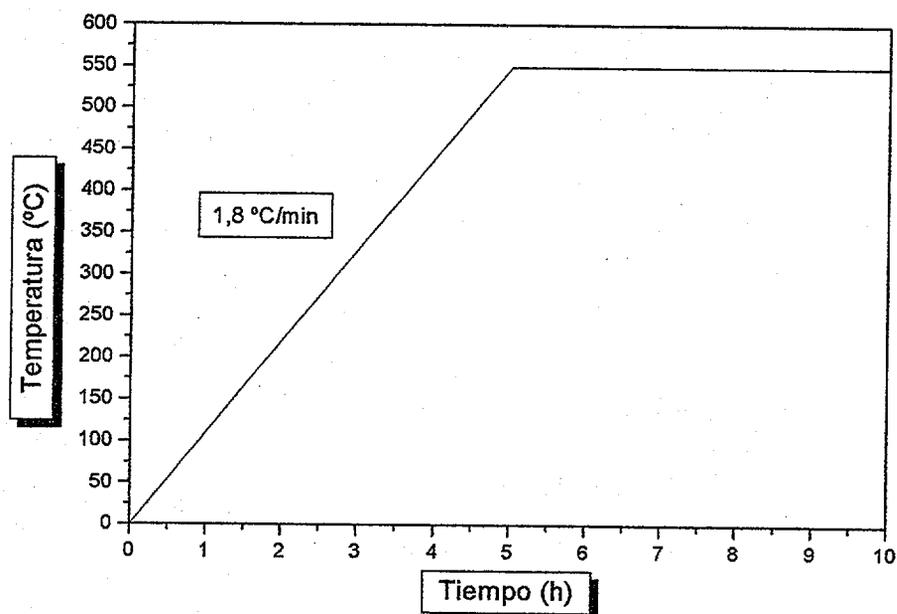


Figura 4.2. Programa térmico de calcinación de las alúminas mesoporosas sintetizadas.

4.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

En este apartado, se describe el procedimiento utilizado para la preparación de catalizadores de MoO_3 soportados sobre la alúmina mesoporosa que se ha sintetizado según el procedimiento descrito en el apartado anterior, y que posteriormente se aplicarán en las reacciones de metátesis de 1-hexeno.

Este proceso de preparación de los catalizadores consta de dos etapas: impregnación del material soporte con una disolución del precursor de la fase activa y posterior activación mediante un proceso de calcinación en condiciones controladas. Estas dos etapas se describen en el siguiente apartado.

4.3.1. Impregnación del catalizador.

Los soportes se impregnan mediante el método de humedad incipiente. La impregnación a humedad incipiente consiste en añadir al soporte un volumen de disolución igual al volumen de poro del soporte que vamos a impregnar, teniendo en cuenta la proporción del metal que vamos a introducir en el soporte.

Para introducir el óxido de molibdeno en el soporte utilizamos una disolución acuosa de heptamolibdato amónico con la concentración adecuada, de tal modo que al tomar el volumen de impregnación obtengamos en el soporte la cantidad que queremos introducir de óxido de molibdeno.

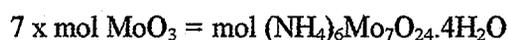
En primer lugar, preparamos la disolución de heptamolibdato amónico que proporciona el % en peso de MoO_3 deseado. Para ello se ha de tener en cuenta la masa de alúmina que se va a impregnar, así como el volumen total de poro de dicha muestra. A continuación se muestran, de forma más detallada, los cálculos a realizar para la preparación de dicha disolución.

A partir del tanto por ciento en MoO_3 que se quiere introducir en el soporte, se calcula la masa de óxido de molibdeno y el número de moles:

$$\% \text{ MoO}_3 = \frac{m \text{ MoO}_3 \text{ (g)}}{m \text{ MoO}_3 \text{ (g)} + m \text{ soporte (g)}} \times 100$$

$$\text{mol MoO}_3 = \frac{m \text{ MoO}_3 \text{ (g)}}{\text{Pm MoO}_3 \text{ (g/mol)}}$$

A partir del número de moles de óxido de molibdeno se puede calcular el número de moles de heptamolibdato amónico, teniendo en cuenta que estequiométricamente son necesarios un mol de heptamolibdato amónico para obtener siete moles de óxido de molibdeno y de los moles se obtiene la masa de heptamolibdato amónico necesaria para preparar la disolución:



$$m \text{ (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O (g)} = \text{mol (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times \text{Pm (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O (g/mol)}$$

El siguiente paso es obtener la concentración de la disolución con la que se lleva a cabo la impregnación teniendo en cuenta el volumen que se va a utilizar en la misma (igual al volumen de poro):

$$V_{\text{poro muestra}} \text{ (cm}^3\text{)} = V_{\text{disolución}} \text{ (cm}^3\text{)} = \text{Volumen de poros (cm}^3\text{/g)} \times m \text{ soporte (g)}$$

$$\text{Concentración de la disolución (g/cm}^3\text{)} = \frac{m (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O (g)}}{V_{\text{poro muestra}} (\text{cm}^3)}$$

Se prepara 1 ml de disolución, del cual se coge para la impregnación un volumen que es igual al volumen de poro de la muestra. Una vez preparada la disolución, el procedimiento seguido para la impregnación es el siguiente:

1. Se toma el volumen de impregnación igual al volumen de poro de la muestra que vamos a impregnar.
2. Se añade gota a gota dicho volumen en la muestra de soporte colocada en un mortero y se va removiendo para que se produzca la difusión de las moléculas de disolución por toda la muestra.
3. Una vez añadido el volumen de disolución se deja secar la muestra a temperatura ambiente durante 6 horas para favorecer la dispersión de la fase acuosa con el precursor metálico sobre el material soporte.
4. Se introduce la muestra en la estufa a 110 °C durante aproximadamente 12 horas.

4.3.2. Activación del catalizador.

El proceso de activación consiste en la calefacción del catalizador hasta una temperatura de 600 °C en flujo de aire o un gas inerte (nitrógeno).

En la Figura 4.3 se representa de forma esquemática la instalación experimental utilizada para la activación de los catalizadores. Dicha instalación consta de un horno tubular de activación, en el que situamos un tubo de cuarzo que contiene en su interior el catalizador a activar. El equipo lo ponemos en funcionamiento mediante un interruptor general y un interruptor de controlador de temperatura; en este controlador se programa el tratamiento térmico de activación, el cual indica en cada momento la temperatura de consigna así como la temperatura a la que se encuentra el catalizador con la ayuda de un termopar. Para conocer el caudal de aire/nitrógeno durante el proceso de activación se dispone de un rotámetro.

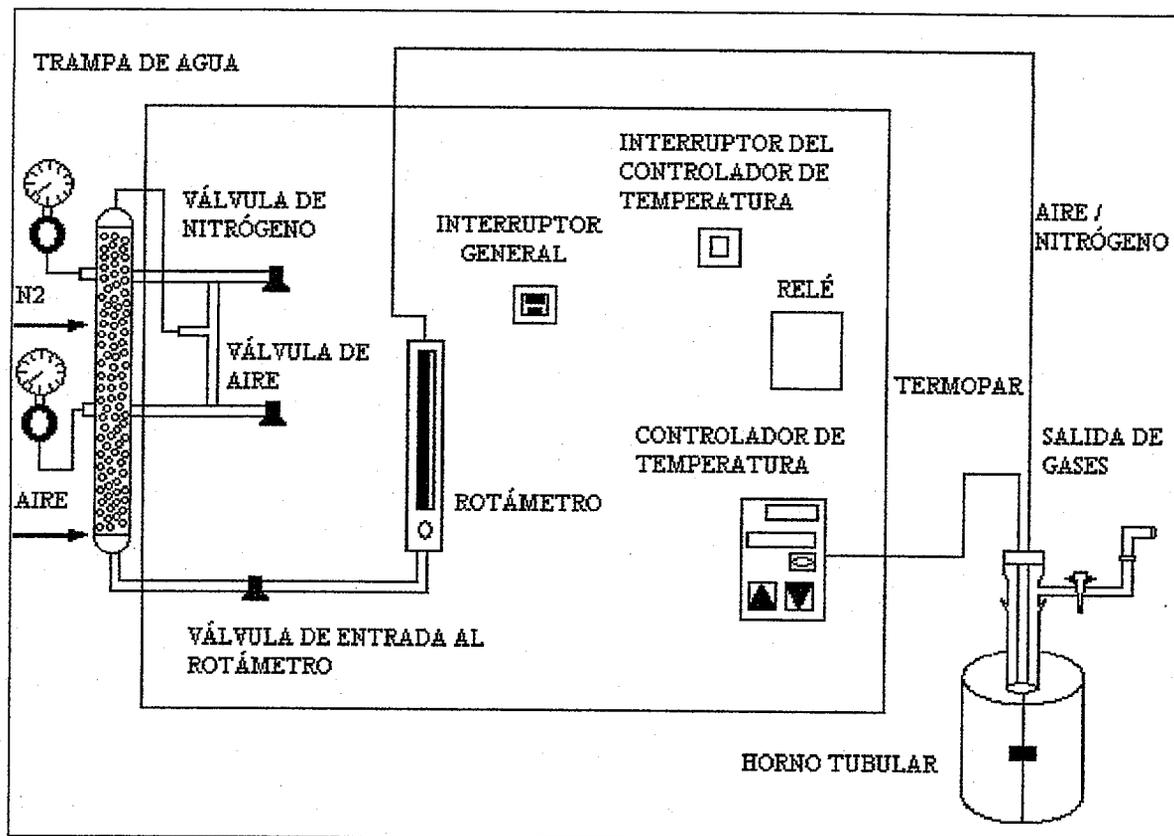


Figura 4.3. Instalación experimental de activación de catalizadores.

El programa térmico al que se somete el catalizador es el siguiente: se calienta hasta los 600 °C en una hora, con una rampa de calefacción de $9,6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, y se mantiene a dicha temperatura durante 3 horas. En la Figura 4.4 se muestra el programa térmico que se realiza durante el proceso de activación:

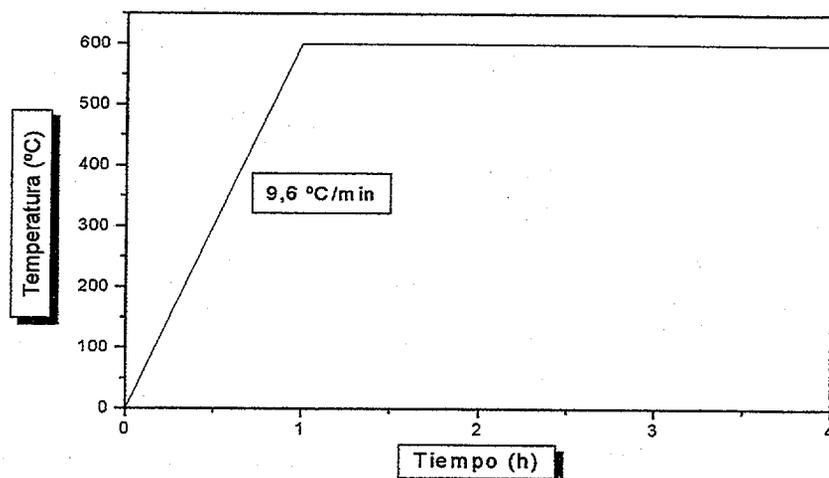


Figura 4.4. Programa térmico de activación de los catalizadores.

Durante este programa se hace pasar una corriente de aire seco ($Q_{\text{aire}} = 400 \text{ ml min}^{-1}$) que circula previamente por una trampa de agua, ya que la humedad es un veneno para el catalizador. El caudal de aire se mantiene constante en cada una de las activaciones.

Una vez finalizado el programa de activación, enfriamos el catalizador hasta la temperatura ambiente haciendo pasar una corriente de nitrógeno ($Q_{\text{N}_2} = 250 \text{ ml min}^{-1}$), que también se seca previamente en una trampa de agua. Cuando el catalizador alcanza la temperatura ambiente, se cierra la llave de salida de gases del tubo de cuarzo, se saca el termopar y la aguja que permite la entrada de aire / nitrógeno, asegurando que el septum quede bien sellado, e introducimos el tubo que contiene el catalizador en la caja seca para poder manipularlo.

4.4. TÉCNICAS DE CARÁCTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES

Para obtener las propiedades fisicoquímicas de los diferentes soportes y catalizadores preparados en esta investigación, se analizaron mediante una serie de técnicas analíticas. Las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto han sido las siguientes:

a) Isoterma de adsorción de N_2 a 77 K

Es una técnica basada en la adsorción de nitrógeno. Constituye una herramienta clave para la caracterización de la estructura porosa de sólidos. Consiste en hacer pasar una corriente de N_2 a través del catalizador y estudiar la adsorción de la muestra frente a la presión relativa del gas, para la temperatura constante de saturación.

Los parámetros texturales obtenidos son:

- Volumen de poro BET.
- Distribución de tamaño de poro, expresado como diámetro de poro.
- Área superficial específica.

Se utilizó un sorptómetro Micromeritics TRISTAR modelo 2050, y los métodos empleados son el de las isotermas de fisisorción de nitrógeno (isotermas BET) y el método BJH.

b) Espectroscopía de plasma acoplado por inducción (ICP)

La espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) se utilizó para determinar el contenido en molibdeno de los catalizadores preparados para la reacción de metátesis. Está basada en la radiación emitida por la muestra, ya que cada elemento emite una longitud de onda característica y la cantidad de radiación emitida es proporcional a la cantidad de analito de la muestra.

Se utilizó un equipo VARIAN modelo VISTA AX Axial CCD Simultaneous ICP-AES calibrado con patrones certificados. Previamente, las muestras se sometieron a un tratamiento de digestión ácida con ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico para conseguir su disolución.

c) Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) en polvo permite determinar la estructura mesoporosa y cristalinidad de los materiales preparados. El ordenamiento mesoporoso se determina a partir del difractograma a bajo ángulo mientras que la cristalinidad se determina a partir del difractograma obtenido a alto ángulo. Es una técnica basada en la variación de la radiación al incidir con los planos de un cristal. Éste método depende del carácter de onda de los rayos y del espaciamiento regular entre los planos de un cristal.

Se llevo a cabo mediante un difractoro de polvo PHILIPS X-PERT PRO.

d) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los equipos de microscopia electrónica de transmisión (TEM) permiten caracterizar el tamaño de poro y el ordenamiento del sistema de canales de los materiales porosos dada su elevada resolución; de igual forma, permiten determinar la presencia de partículas nanocristalinas de MoO_3 sobre la superficie de los catalizadores preparados. Se basan en que los electrones pasen a través de la muestra, y con ello se obtiene información acerca del tamaño y forma de las partículas, características superficiales de los materiales, información cristalográfica, etc.

El análisis de microscopía electrónica de transmisión se realiza con un equipo PHILIPS TECNAI 20 con resolución 0,27 nm. Las muestras se prepararon por

dispersión en acetona y depósito posterior sobre una rejilla de cobre recubierta con una capa de celulosa e impregnada con un baño de carbono.

e) Ensayos Termogravimétricos (TG)

El análisis termogravimétrico permite determinar la evolución del peso y de la temperatura del catalizador durante la calefacción. Para ello, se registra la pérdida de peso que experimenta una muestra al ser sometida a una rampa de calefacción controlada en atmósfera oxidante o inerte. Se llevaron a cabo con un equipo de termogravimetría modelo SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA.

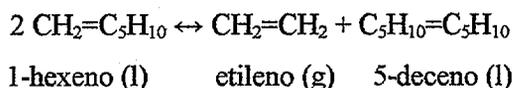
f) Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y de ^{31}P

La resonancia magnética nuclear de alta resolución de ^{27}Al se realizó con el fin de caracterizar el entorno químico y estado de coordinación de los átomos de aluminio antes y después de su calcinación. Los espectros se llevaron a cabo en un espectrómetro de alta resolución VARIAN Infinity 400 Mhz con intensidad de campo de 9,4 Tesla. Las medidas de resonancia magnética nuclear de alta resolución de ^{31}P en estado sólido de giro en ángulo mágico (^{31}P MAS-RMN) tras quimisorción de óxido de trietilfosfina (TEPO: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OP}$) se llevaron a cabo para identificar la presencia de centros ácidos de diferente naturaleza en los distintos soportes y catalizadores preparados.

Este análisis se basa en el cambio de posición de la señal espectral del ^{31}P que se produce como consecuencia de la unión química de la molécula de TEPO a los diferentes centros ácidos del material; esta unión química produce una modificación de la densidad electrónica del TEPO que queda reflejada en el espectro ^{31}P RMN-MAS.

4.5. ENSAYOS CATALÍTICOS DE METÁTESIS DE OLEFINAS

La actividad y selectividad de los diferentes catalizadores preparados en el presente trabajo de investigación se evaluó para la reacción de metátesis de 1-hexeno:



A continuación se describe la instalación experimental utilizada en los ensayos catalíticos de metátesis y el procedimiento seguido para llevar a cabo dichas reacciones.

4.5.1. Instalación experimental.

La instalación experimental en la que se llevan a cabo las reacciones está representada en la Figura 4.5.

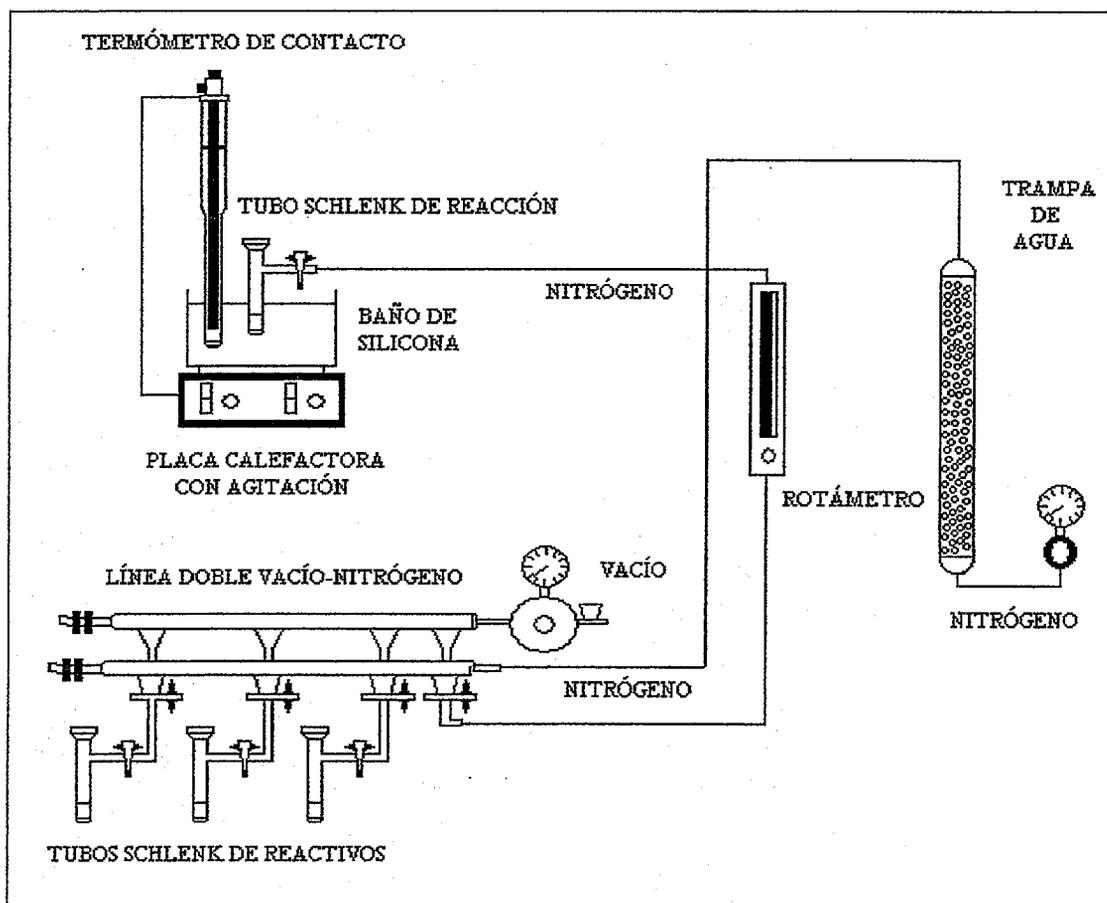


Figura 4.5. Instalación experimental para las reacciones de metátesis.

La instalación está compuesta por una placa calefactora con un sistema de agitación, un baño de silicona y un termómetro de contacto que se encarga de mantener constante la temperatura.

Las reacciones de metátesis se llevaron a cabo en tubos schlenk, en atmósfera inerte de N_2 a $40\text{ }^\circ\text{C}$, para lo cual el schlenk se sumerge en el baño de silicona antes mencionado.

Se dispone de una doble línea de vacío para evitar la entrada de aire a los tubos schlenk que contienen los reactivos en el momento de la toma de muestra.

4.5.2. Ensayos de metátesis.

Las reacciones de metátesis de 1-hexeno se llevaron a cabo en atmósfera inerte, ya que como se ha mencionado anteriormente, el catalizador se desactiva con la humedad del aire.

En el interior de la caja seca, se introduce la cantidad correspondiente de catalizador en el schlenk de reacción, teniendo mucho cuidado en que dicho schlenk se encuentre bien cerrado antes de sacarlo de la caja seca para su posterior traslado al baño de silicona, en el que se va a llevar a cabo la reacción.

Tanto el reactivo, como el patrón interno y el disolvente se toman, con ayuda de una jeringa, de los schlenks que se encuentran conectados a la línea doble de vacío-nitrógeno; para ello, en primer lugar se hace pasar vacío para eliminar el aire que puedan tener en las juntas, para hacer pasar a continuación la corriente de nitrógeno. La misma operación se repite también en el schlenk en el que se lleva a cabo la reacción. Se añade con una jeringa el dodecano, que es el disolvente de la reacción, a continuación el nonano, que actúa como patrón interno, y finalmente el 1-hexeno, destilado previamente, a través del septum que cierra el schlenk. Esta operación se realiza cuando el schlenk se encuentra ya con el catalizador y con el núcleo de agitación en su interior, y en el baño a la temperatura a la que va a transcurrir la reacción. Tras añadir el 1-hexeno, la reacción comienza de forma inmediata, por lo que se pone la agitación de la placa, que en todos los casos es de 1100 r.p.m. y se toma el tiempo de inicio de la reacción.

En el schlenk de reacción se introducen las siguientes cantidades en el orden que se indica:

- 0,15 g catalizador.
- 1 ml dodecano (disolvente).
- 0,25 ml nonano (patrón interno).
- 0,5 ml 1-hexeno (reactivo).

Finalizado el tiempo de reacción, se saca el schlenk del baño térmico. A continuación, se toma el producto o fracción líquida, se filtra y se trasvasa a un vial para su posterior análisis.

4.5.3. Análisis e identificación de los productos de reacción.

El análisis y la identificación de productos y reactivos implicados en la reacción se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases modelo VARIAN CP = 3800, con las siguientes características:

- Detector de ionización de llamada (FID).
- Columna capilar Chrompack VARIAN, CP SIL PIONA CB, de 100 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno.

Las condiciones seleccionadas para el análisis fueron:

- Temperatura de inyector: 275 °C.
- Temperatura de detector: 300 °C.
- Caudal de gas por columna (H₂ y He): 1,4 ml min⁻¹.
- Programa de temperatura del horno, que se representa en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2. Programa de temperatura del horno del cromatógrafo.

Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Duración (min)	Total (min)
35		2	2
200	10	5	23,5
275	5	5	43,5

En la figura A.1 del apéndice, se muestra como ejemplo el cromatograma correspondiente a la fracción líquida obtenida en la reacción de metátesis de 1-hexeno con MoO₃/SGAL a 40 °C tras un tiempo de reacción de 5 h.

Los compuestos líquidos detectados e identificados fueron: 1-hexeno, nonano, 5-déceno y dodecano. La identificación de estos compuestos se llevó a cabo por comparación de sus tiempos de retención (t_R), mostrados en la Tabla 4.3, con los correspondientes a los mismos productos contenidos en el patrón externo PIANO MIX (Supelco), compuesto por una mezcla de parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas.

Tabla 4.3. Tiempos de retención (t_R) de las sustancias puras analizadas.

COMPUESTO	1-hexeno	nonano	5-deceno	dodecano
t_R (min)	11,93	18,24	19,93	23,97

Para facilitar la interpretación de los resultados, los compuestos detectados por cromatografía se agruparon por fracciones de igual número de átomos de carbono (C_x), seleccionándose como tiempos de separación límite entre grupos los que aparecen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Tiempos límite de separación entre las distintas fracciones de igual número de átomos de carbono.

FRACCIÓN	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
t_R (min)	13,00	15,00	17,00	19,00	20,00	22,50	25,50

4.5.4. Parámetros de reacción.

Los parámetros que se han utilizado para el seguimiento de la reacción han sido los siguientes:

- Conversión total (X).
- Rendimiento a metátesis de la reacción (R).
- Selectividad (S).

A continuación se pasa a describir cada uno de ellos de forma más detallada.

a) Conversión total (X)

La conversión total de la reacción se define como el cociente en tanto por ciento entre el número de moles de 1-hexeno iniciales menos el número de moles finales de 1-hexeno, partido por el número de moles de 1-hexeno iniciales. La expresión es la siguiente:

$$X (\%) = \frac{n_{H_0} - n_H}{n_{H_0}} \times 100$$

donde n_{H_0} es el número de moles de 1-hexeno iniciales y n_H es el número de moles de 1-hexeno formados en un determinado tiempo.

Los moles iniciales de 1-hexeno se calculan a partir del volumen utilizado en la reacción y la densidad de la disolución comercial. Para obtener los moles finales, se utiliza la ecuación de calibrado de 1-hexeno, utilizando nonano como patrón interno. En la Figura 4.6 se muestra gráficamente la recta obtenida en el calibrado, donde se representa la relación de gramos de 1-hexeno/nonano frente a la correspondiente en áreas:

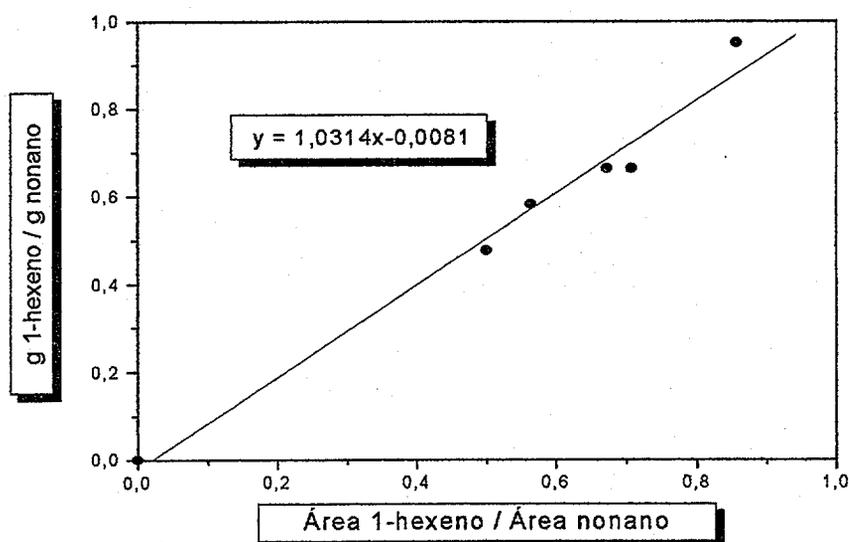


Figura 4.6. Calibrado de 1-hexeno.

b) Rendimiento a metátesis de la reacción (R)

El rendimiento (R) total de la reacción a metátesis se obtiene a través del siguiente cociente:

$$R (\%) = \frac{n_D \times 2}{n_{H_0}} \times 100$$

donde n_{H0} es el número de moles de 1-hexeno iniciales y n_D es el número de moles de 5-deceno formados en un determinado tiempo. Para obtener los moles de 5-deceno producidos en la reacción de metátesis se utiliza la ecuación de calibrado de este compuesto, usando nonano como patrón interno. En la Figura 4.7 se muestra la recta de calibrado obtenida, donde se representa la relación en gramos de 5-deceno/nonano frente a la correspondiente en áreas:

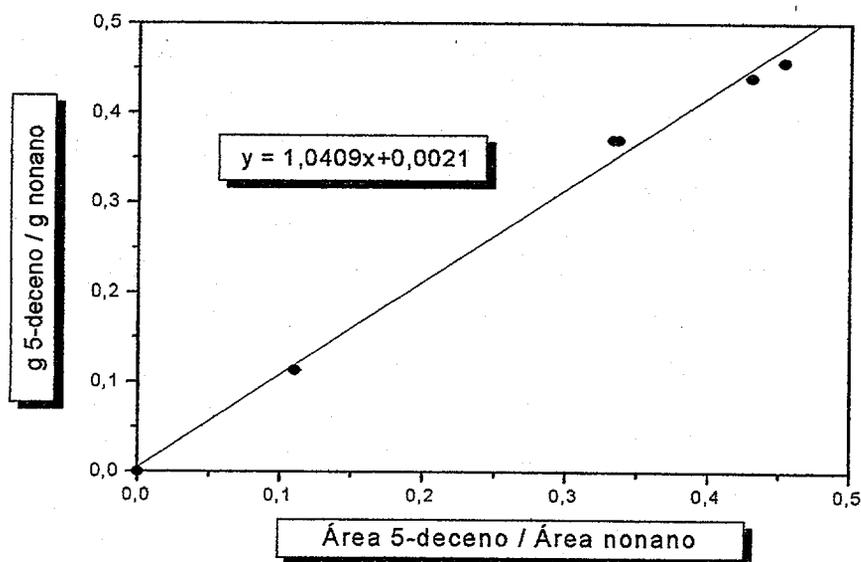


Figura 4.7. Calibrado de 5-deceno.

c) Selectividad (S)

Además de la reacción de metátesis de 1-hexeno en la que se forman 5-deceno y etileno, en el medio de reacción se pueden dar otras reacciones secundarias de isomerización, oligomerización y metátesis entre las olefinas producto. La selectividad (S) de un producto o fracción de productos se define como el cociente en tanto por ciento entre el número de moles del producto o fracción de productos en cuestión y la suma de moles de todos los productos de reacción detectados en fase líquida:

$$S_i (\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100$$

donde n_i son los moles de producto i presentes en la fase líquida tras un tiempo de reacción determinado.

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. SÍNTESIS DE ALUMINA MESOPOROSA SOL-GEL

El procedimiento para la síntesis de alúminas mesoestructuradas desarrollado en el presente trabajo de investigación se basa en el método sol-gel para la preparación de alúminas porosas. Este método implica tres etapas, como se explicó en el apartado 4.2 de Metodología:

- Hidrólisis de un alcóxido de aluminio en pH fuertemente ácido (pH~1) y en presencia de CTMABr como surfactante catiónico.
- Formación del gel por evaporación a 80 °C.
- Tratamiento térmico (secado a 110 °C y posterior calcinación a 550 °C).

La alúmina sintetizada mediante este procedimiento sol-gel, tanto calcinada como sin calcinar, así como también una γ -Al₂O₃ comercial (Merck), fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas instrumentales, cuyos resultados se discuten a continuación.

5.1.1. Caracterización de los soportes catalíticos.

Los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo de la alúmina SGAL tanto sin calcinar como calcinada se representan en la Figura 5.1. La alúmina SGAL sin calcinar (Figura 5.1.a) presenta una única reflexión estrecha y bien definida situada a un ángulo $2\theta = 2,12^\circ$ (lo que corresponde a un espaciado $d_{100} = 4,2$ nm), lo que refleja que la muestra presenta un ordenamiento mesoscópico. Es difícil averiguar el ordenamiento del sistema de canales de la alúmina SGAL sin calcinar basándose únicamente en el espectro de difracción de rayos X obtenido. Sin embargo, la ausencia de una reflexión adicional a $2\theta \sim 4,5^\circ$ parece sugerir que no se trata de una estructura laminar.

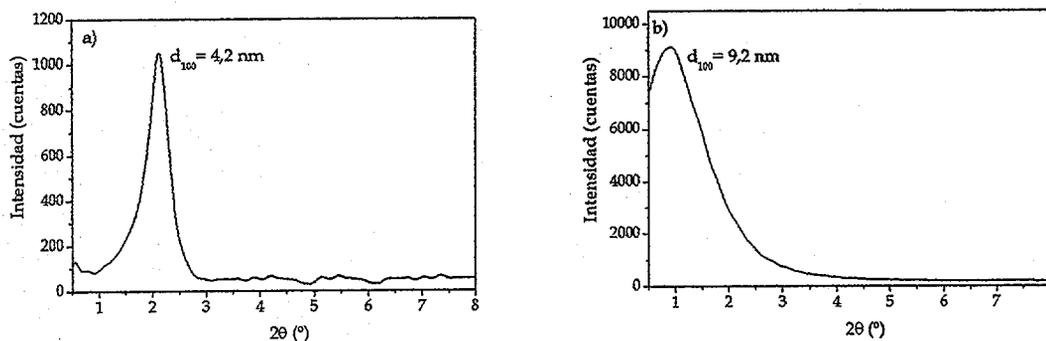


Figura 5.1. Difractograma de rayos X a bajo ángulo de la alúmina SGAL:

(a) sin calcinar, (b) calcinada.

Después de realizar el tratamiento de calcinación a 550 °C a la alúmina SGAL (Figura 5.1.b), la reflexión a bajo ángulo se ensancha y experimenta un desplazamiento a espaciados superiores ($d_{100} = 9,2$ nm). Este único pico está relacionado en mayor medida con la uniformidad del tamaño de poro que con el ordenamiento regular de la estructura de la muestra y es típico de materiales con estructura de “agujero de gusano”.

El aumento del espaciado d (distancia interplanar) tras la calcinación, puede ser debido a la coalescencia de los poros durante el tratamiento térmico. Al eliminar el surfactante de la estructura mesoporosa, se observa también un aumento significativo de la intensidad de la reflexión debido a la disminución de la cantidad de radiación absorbida y dispersada (Bagshaw y col., 1996), lo que es habitual en materiales mesoestructurados preparados con surfactantes (Yang y col., 1998, 1999). A diferencia de la alúmina SGAL calcinada, la muestra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial no presenta mesoporosidad ordenada, ya que carece de señales de difracción a bajo ángulo, como se puede apreciar en la Figura 5.2.

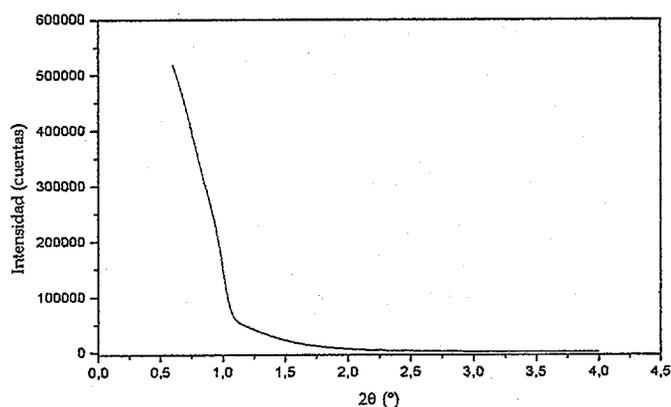


Figura 5.2. Diffractograma de rayos X a bajo ángulo de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.

En la Figura 5.3 se representa el espectro de difracción de rayos X a alto ángulo de la alúmina SGAL sin calcinar. El motivo de estos análisis es determinar la naturaleza de las especies de aluminio constituyentes de las paredes de la alúmina mesoporosa SGAL antes y después de ser sometida al tratamiento térmico de calcinación a 550 °C. El patrón de difracción de la muestra SGAL sin calcinar contiene una reflexión a ángulos 2θ próximos a 20° (marcada con un signo + en la gráfica), que ha sido asignada a la ordenación que adquieren las moléculas de surfactante en la estructura (Zhang y col., 2002). Otros autores atribuyen esta señal a la existencia de una fase amorfa (Sicard y col., 2003), dado que este tipo de materiales suelen dar una señal de difracción amplia situada dentro del intervalo 18 – 20°. Se observa también en el diffractograma de la muestra sin calcinar una serie de reflexiones difusas de fondo, alrededor de

45 y 66° (marcadas como B) que pueden sugerir el principio de algún ordenamiento laminar, similar al del hidróxido de aluminio denominado pseudo-boehmita. Estas láminas constituirían las paredes del material sin calcinar y estarían separadas a distancias variables en función de la cantidad de moléculas de agua, surfactante y otras especies subproducto de la síntesis intercaladas entre ellas. Por último, se aprecian una serie de reflexiones intensas (marcadas como S) identificados como cloruros de aluminio hidratados, de acuerdo con los datos cristalográficos aportados por las fichas JCPDS del ICDD (Internacional Center for Diffraction Data). Es importante señalar que los iones cloruro, pueden desempeñar un papel fundamental en la estabilización del hidróxido de aluminio amorfo al coordinarse con los átomos de aluminio.

Puede concluirse por tanto que las paredes de la alúmina SGAL recién sintetizada están formadas por láminas de hidróxido de aluminio y sales de cloruro de aluminio hidratadas, entre las que se intercalan moléculas de agua, probablemente junto con otras especies químicas empleadas en la síntesis, sin que se observe la presencia de ningún hidróxido de aluminio concreto.

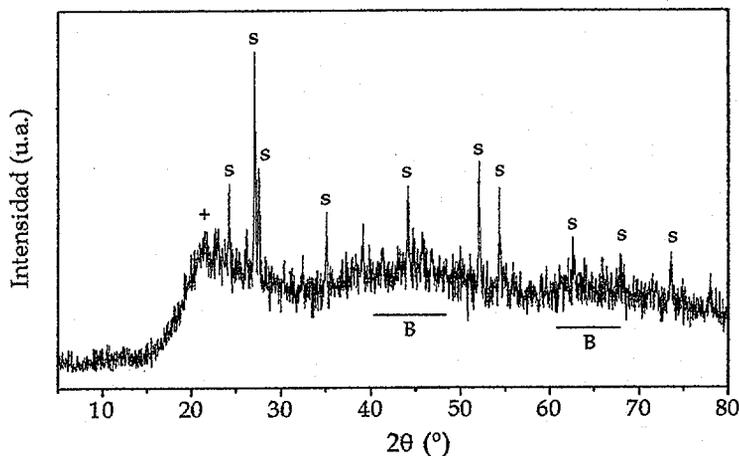


Figura 5.3. Diffractograma de rayos X a alto ángulo de la alúmina SGAL sin calcinar (+: amorfo; S: sales hidratadas de cloruro de aluminio).

El diffractograma de rayos X a alto ángulo de la muestra calcinada (Figura 5.4) presenta las señales principales de difracción características de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ situadas a espaciados d_{311} , d_{400} y d_{440} . Dichas reflexiones son de mayor amplitud que las correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, lo que sugiere que los cristales que las producen deben ser de un tamaño inferior, del orden de nanómetros.

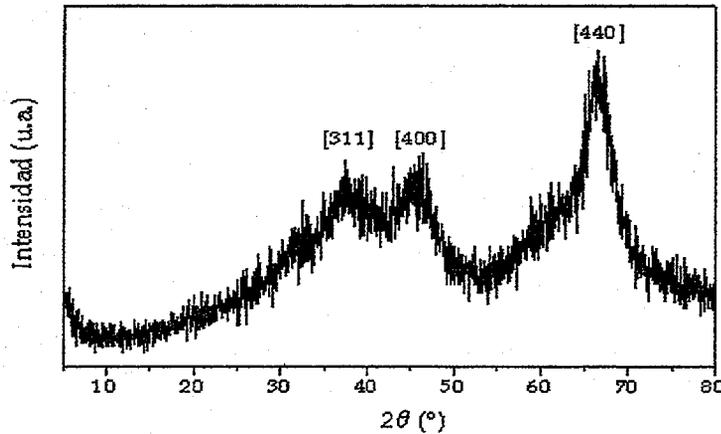


Figura 5.4. Diffractograma de rayos X a alto ángulo de la alúmina SGAL calcinada.

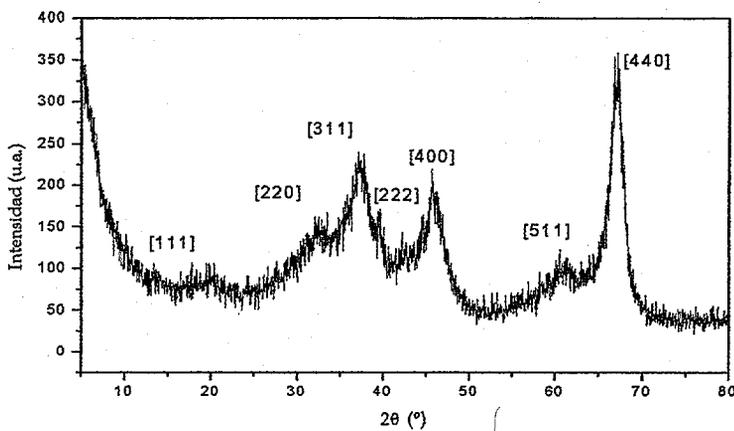


Figura 5.5. Diffractograma de rayos X a alto ángulo de la γ - Al_2O_3 comercial.

En la Figura 5.5 se representa el espectro de difracción de rayos X a alto ángulo de la γ - Al_2O_3 comercial. Se observa como ésta presenta la totalidad de las reflexiones que caracterizan a esta fase metaestable (d_{111} , d_{220} , d_{311} , d_{222} , d_{400} , d_{511} y d_{440}). Los resultados obtenidos apuntan a que las paredes de la alúmina mesoestructurada están formadas por nanopartículas cristalinas de la fase metaestable γ - Al_2O_3 .

El desorden en su estructura que sufre la alúmina SGAL durante el proceso de calcinación queda también patente en las imágenes de la microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 5.6 se representa la micrografía de la alúmina SGAL sin calcinar, donde se observa un sistema de canales de poros longitudinales dispuestos de forma paralela con un espaciado interplanar medio de 4 nm. La imagen correspondería a la orientación perpendicular a los canales de una estructura hexagonal.

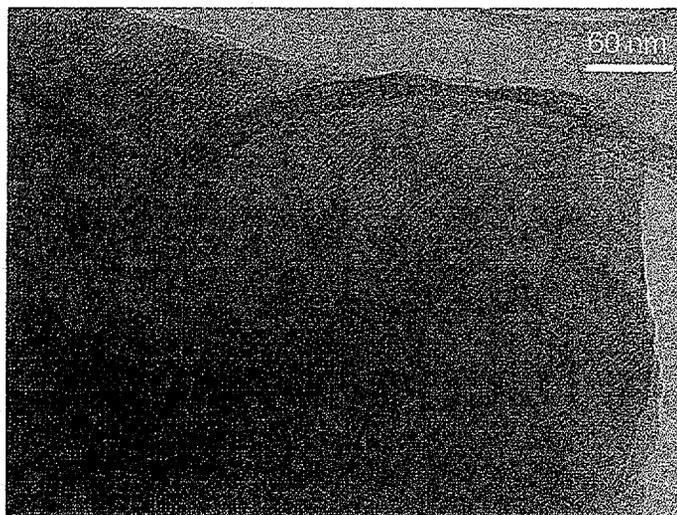


Figura 5.6. Micrografía TEM de la alúmina SGAL sin calcinar.

En la micrografía de la alúmina SGAL calcinada recogida en la Figura 5.7, se muestra un ordenamiento parcial de la estructura de poro, denominada comúnmente como “estructura de agujero de gusano” o de “esponja”. La anchura de las paredes de los poros oscila entre 2 y 5 nm.

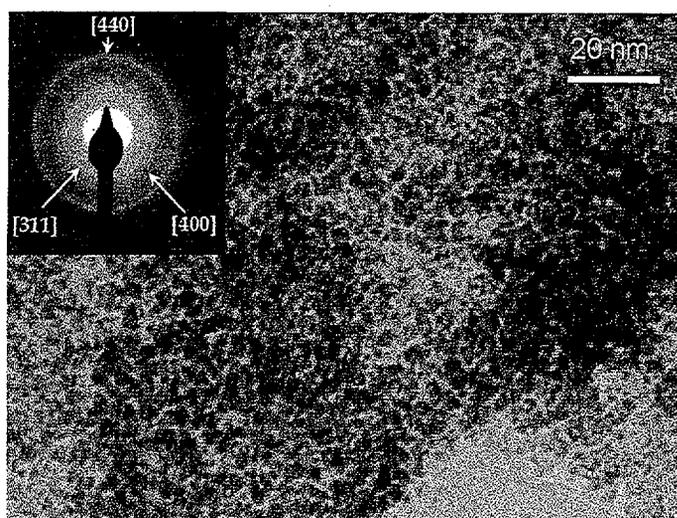


Figura 5.7. Micrografía TEM y difracción de electrones (figura superior) de la alúmina SGAL calcinada.

En la micrografía de difracción de electrones (parte superior izquierda de la Figura 5.7), se distinguen varios halos concéntricos, que se corresponden con las reflexiones principales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d_{311} , d_{400} y d_{440} , respectivamente), lo que concuerda con los resultados obtenidos en los

ensayos DRX comentados con anterioridad, indicando la presencia de esta fase cristalina en las paredes de los poros del material SGAL sintetizado. El hecho de que dichos halos sean difusos sugiere que las partículas cristalinas son muy pequeñas, del orden de varios nanómetros, quedando de nuevo patente la naturaleza policristalina de las paredes de los poros que constituyen las alúminas SGAL.

En la Figura 5.8 se representa la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K y la distribución de tamaño de poro BJH de las alúminas SGAL y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. La isoterma de la alúmina mesoestructurada SGAL posee una forma característica que se encuadra dentro de las correspondientes al grupo IV según la clasificación de la IUPAC, la cual es típica de los materiales mesoporosos. Se observa claramente una subida inicial debida a la adsorción en monocapa y posteriormente un ligero aumento del volumen adsorbido de N_2 , hecho que se produce por el llenado de los mesoporos. Poco después, se produce un escalón en la rama de adsorción de la isoterma a $P/P_0 = 0,4 - 0,8$ y un ciclo de histéresis en la rama de desorción como consecuencia del fenómeno de condensación capilar en el interior de los mesoporos. Una vez concluida la condensación capilar, se observa una adsorción reducida a elevados P/P_0 correspondientes a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa de los cristales (Schmidt y col., 1994).

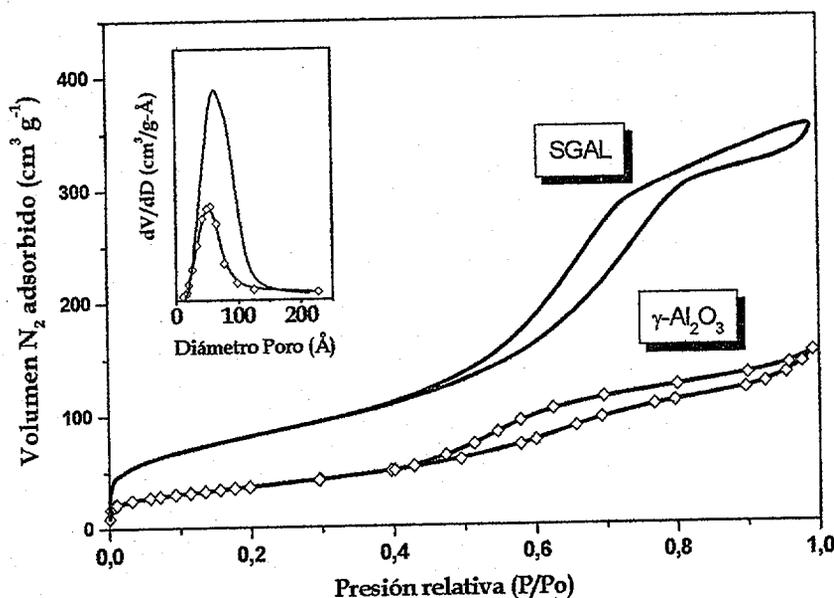


Figura 5.8. Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77 K y distribuciones de tamaño de poro BJH de las alúminas SGAL y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial presenta isoterma de adsorción de N_2 perteneciente al grupo IV de la clasificación de la IUPAC, al igual que la alúmina SGAL, con un salto a presiones relativas $P/P_0 = 0,4 - 0,8$.

En la gráfica interior de la Figura 5.8, en la cual están representadas las distribuciones de tamaño de poro determinadas por el método BJH de las alúminas SGAL y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se puede observar que la alúmina comercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra un diámetro de poro medio similar al de la alúmina SGAL.

En la Tabla 5.1 se resumen las principales propiedades físico-químicas tanto de la alúmina SGAL como de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.

Tabla 5.1. Propiedades físico-químicas de las alúminas SGAL y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.

MATERIAL	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diámetro de poro (nm)
SGAL	373	0,58	4,7
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	133	0,25	4,8

Cabe destacar la elevada área superficial ($373 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) y volumen de poro ($0,58 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$) de la alúmina SGAL, muy superiores a los valores que presenta la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial ($A_{\text{BET}} = 133 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, $V_{\text{poro}} = 0,25 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$).

El entorno químico de la alúmina mesoporosa SGAL sintetizada y de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial se examinó mediante resonancia magnética nuclear de giro en ángulo mágico de ^{27}Al (Figura 5.9).

En el espectro de alúmina SGAL sin calcinar (Figura 5.9.a) se ve un único pico asimétrico, cuya posición ($\delta = 3 \text{ ppm}$) es consecuente con la presencia de Al hexacoordinado (Al^{VI}), como corresponde a la estructura de un hidróxido de aluminio. Este pico presenta un hombro desplazado hacia valores positivos de δ , también detectado en el espectro ^{27}Al MAS-RMN del isopropóxido de aluminio (IPA), utilizado como fuente de aluminio en la síntesis de la alúmina SGAL, por lo que esta muestra podría contener restos de IPA sin hidrolizar, lo cual parece poco probable debido al pH tan ácido al que se desarrolla el proceso de síntesis. El resto

de picos que se aprecian en el espectro (marcados con un asterisco) corresponden con bandas de rotación.

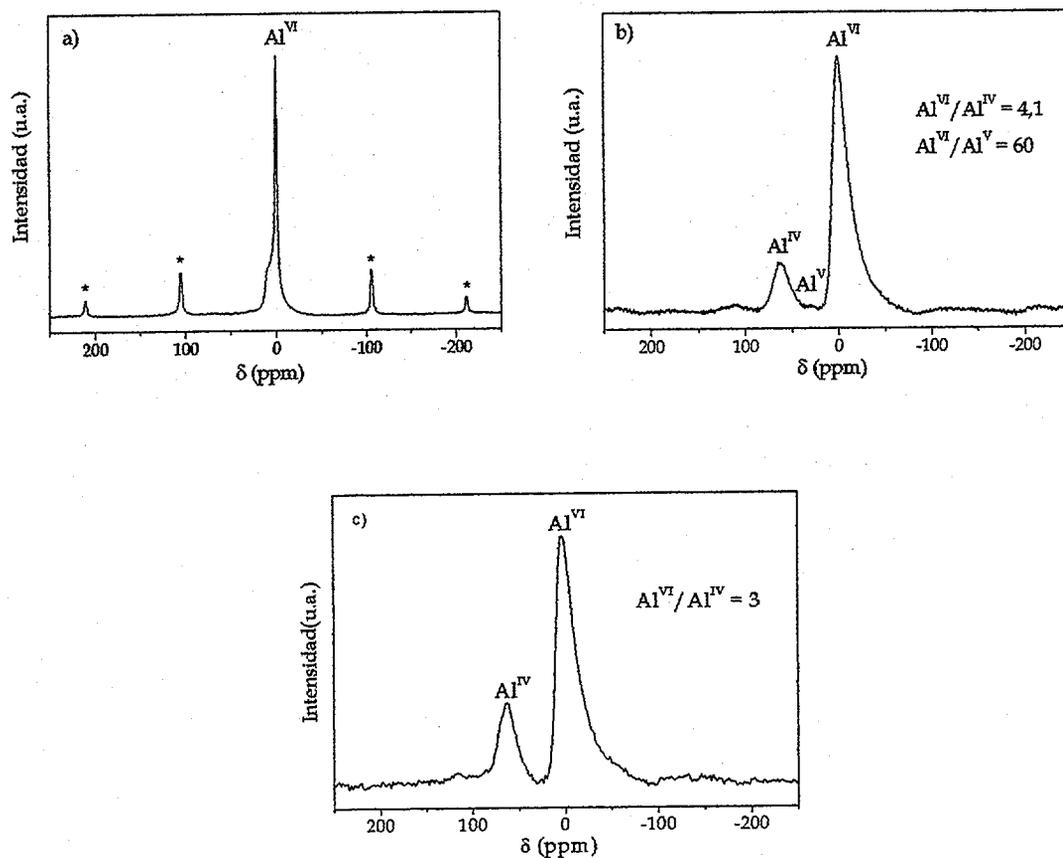


Figura 5.9. Espectro ^{27}Al MAS-RMN: (a) alúmina SGAL sin calcinar (*: bandas de rotación), (b) alúmina SGAL calcinada, (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.

En la Figura 5.9.b se aprecia cómo una vez llevado a cabo el proceso de calcinación se modifica sustancialmente la coordinación de las especies de aluminio. El espectro ^{27}Al MAS-RMN de la muestra SGAL calcinada consta de un pico principal situado a 3 ppm correspondiente a aluminio Al^{VI} , junto con otro de menor intensidad a 65 ppm de aluminio tetraédrico (Al^{IV}). Además se puede apreciar la presencia de aluminio pentaédrico Al^{V} , en proporción prácticamente despreciable.

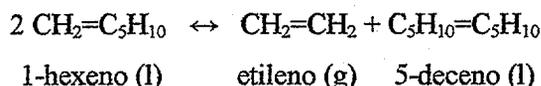
La relación $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$ correspondiente a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de 3, de acuerdo con su estructura de espinela defectuosa en la que el 75 % de los átomos de aluminio ocupan posiciones octaédricas (Sohlberg y col., 2000). La alúmina SGAL presenta una relación $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}} = 4,1$, próximo al valor teórico de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que sugiere que las paredes de los poros en este material calcinado están formadas principalmente por dominios cristalinos de γ -

Al₂O₃. La ausencia de aluminio pentacoordinado en la muestra de γ -Al₂O₃ comercial es indicativa del grado de pureza de la fase gamma en este material.

Considerando los resultados obtenidos, se demuestra que el método sol-gel empleado permite obtener γ -alúminas mesoestructuradas con unas propiedades texturales mucho mejores que las que poseen las alúminas convencionales ($A_{\text{BET}} < 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{poro}} < 0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), haciéndolas realmente interesantes para diversas aplicaciones industriales.

5.2. ENSAYOS CATALÍTICOS DE METÁTESIS CON CATALIZADORES MoO₃/Al₂O₃

Las alúminas mesoporosas sintetizadas por el método sol-gel desarrollado en el presente trabajo de investigación, presentan propiedades texturales que son muy adecuadas para su uso como soportes catalíticos: elevada área BET y volumen de poro y mesoporosidad uniforme. De esta forma, las muestras de alúmina sintetizadas y posteriormente impregnadas con MoO₃ se probaron en la reacción de metátesis de 1-hexeno, descrita a continuación:



en la que los productos esperados inicialmente son etileno y 5-deceno, en ausencia de otras reacciones competitivas como isomerización, oligomerización, etc.

5.2.1. Catalizadores activados en flujo de aire.

a) Caracterización y propiedades fisico-químicas de los catalizadores.

De forma previa a la realización de los ensayos catalíticos de metátesis de 1-hexeno, se realizó la caracterización de los catalizadores mediante diferentes técnicas analíticas. Los resultados obtenidos son los que a continuación se muestran.

En la Tabla 5.2 se resumen las propiedades texturales más importantes de los catalizadores MoO₃/SGAL (preparado a partir de la alúmina mesoporosa sol-gel sintetizada en este trabajo) y el catalizador MoO₃/ γ -Al₂O₃ (preparado con el soporte comercial) una vez activados, así como el porcentaje en óxido de molibdeno de cada uno de ellos determinado por ICP-AES.

Tabla 5.2. Principales propiedades físico-químicas de los catalizadores empleados en la metátesis de 1-hexeno.

MUESTRA	MoO ₃ (% peso)	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	8,5	109	0,18	4,9
MoO ₃ /SGAL	8,2	295	0,53	6,8

Se puede observar cómo las propiedades de los catalizadores activados difieren en gran medida de aquellas mostradas por sus correspondientes soportes (Tabla 5.1). Para los catalizadores estudiados, la incorporación de molibdeno a los soportes y la subsiguiente activación a 600 °C conlleva una disminución de sus áreas superficiales BET y volúmenes de poro.

De forma paralela, se observa un incremento en el tamaño medio de poro, más acusado en el caso de los catalizadores mesoporosos, debido a que la estructura de los catalizadores se desordena durante el proceso de activación.

Como ya se explicó en el apartado 4.3.1 de Metodología, el óxido de molibdeno se incorporó a la superficie de los soportes mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de heptamolibdato amónico tetrahidratado de concentración adecuada. Posteriormente se llevó a cabo la activación a 600 °C durante 3 h en corriente de aire, a un caudal $Q = 400 \text{ ml min}^{-1}$. Los análisis por ICP-AES indican que el contenido en óxido de molibdeno de los diversos catalizadores activados concuerda con el porcentaje teórico introducido durante la impregnación (~ 8 % en peso).

En la Figura 5.10 se muestran los difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores MoO₃/SGAL y MoO₃/γ-Al₂O₃. Tanto en uno como en otro únicamente se aprecian las reflexiones principales de la fase γ-Al₂O₃, correspondientes a los planos cristalinos [311], [400], [440] y [511], ésta última sólo en el caso de la muestra MoO₃/γ-Al₂O₃. No se observan en cambio picos de difracción propios de cristales de MoO₃.

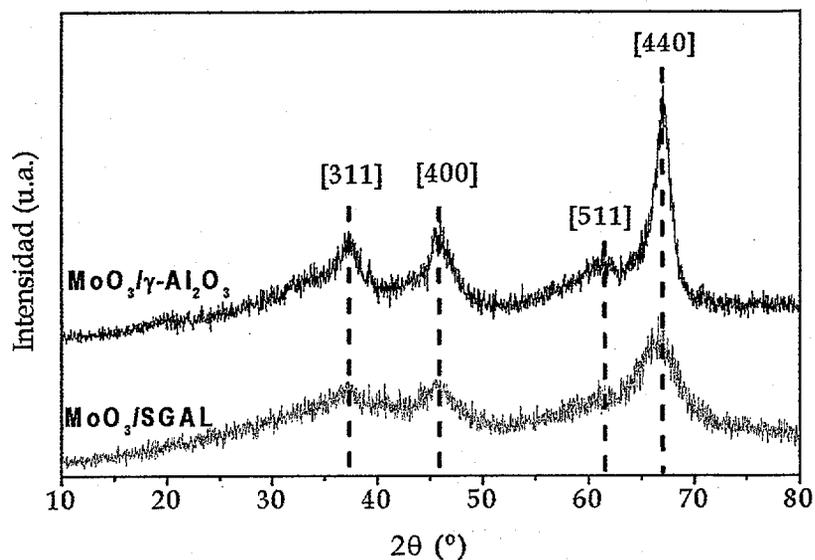


Figura 5.10. Espectros de difracción de rayos X a alto ángulo de los catalizadores MoO_3/SGAL y $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activados (8 % MoO_3).

Tampoco se ha detectado la presencia de cristales de MoO_3 sobre la superficie de las alúminas soporte mediante microscopía de transmisión, como se ve en la Figura 5.11.

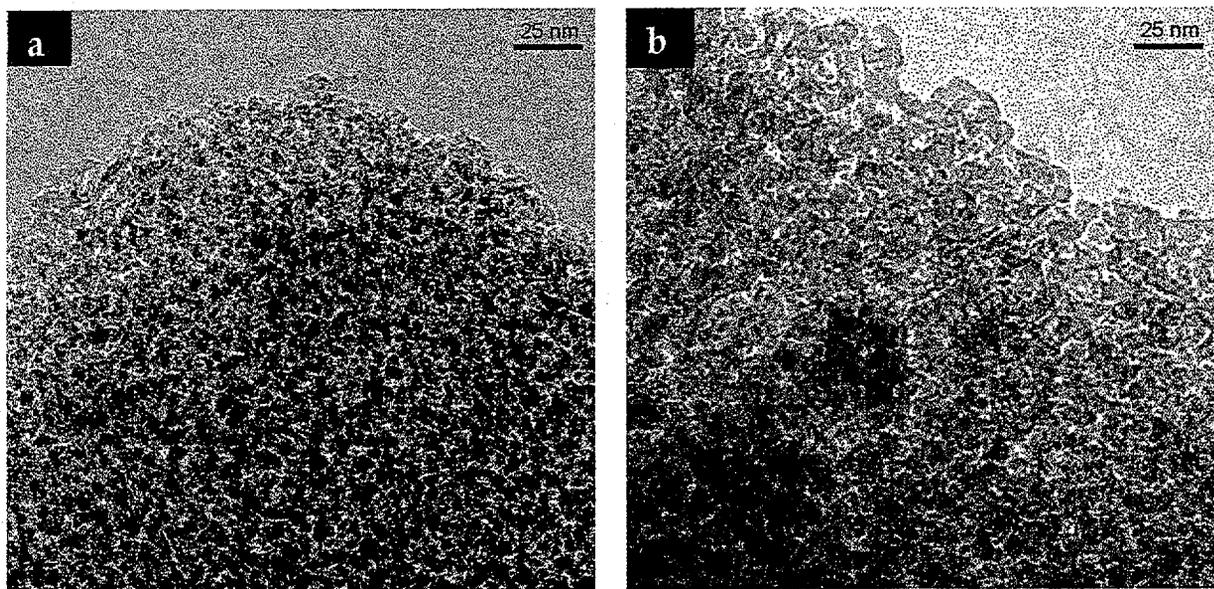


Figura 5.11. Micrografías TEM de los catalizadores de óxido de molibdeno activados (8 % MoO_3): a) MoO_3/SGAL , b) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Estos resultados indican que las especies de molibdeno en ambos catalizadores se encuentran bien dispersas sobre la superficie de los soportes.

Con el fin de averiguar la naturaleza de los centros activos presentes en los catalizadores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MoO_3/SGAL y su relación con la acidez Brønsted o Lewis, se ha empleado una novedosa técnica de MAS-RMN para estudiar las características de los centros ácidos presentes en los diversos catalizadores. Dicha técnica se denomina ^{31}P MAS-RMN, o resonancia magnética nuclear en estado sólido de giro en ángulo mágico de ^{31}P , por quimisorción de óxido de trietilfosfina (TEPO).

Esta técnica permite determinar los diferentes centros ácidos existentes en el material a estudiar y su respectiva fortaleza ácida de acuerdo con su correspondiente incremento en el desplazamiento químico ($\Delta\delta = \delta - \delta_{\text{TEPO}}$) con respecto al TEPO fisisorbido ($\delta_{\text{TEPO}} \sim 50$ ppm). Se establece así una escala relativa de acidez, de forma que cuanto mayor sea $\Delta\delta$, mayor será la fortaleza ácida de los centros, independientemente de si éstos son de tipo Brønsted o Lewis (Osegovic y col., 1999; Osegovic y col., 2000). Se va a suponer que las moléculas de TEPO son accesibles a la totalidad de los centros ácidos presentes.

En la Figura 5.12 se muestran los espectros de ^{31}P MAS-RMN de los dos soportes calcinados a 550°C e impregnados con TEPO.

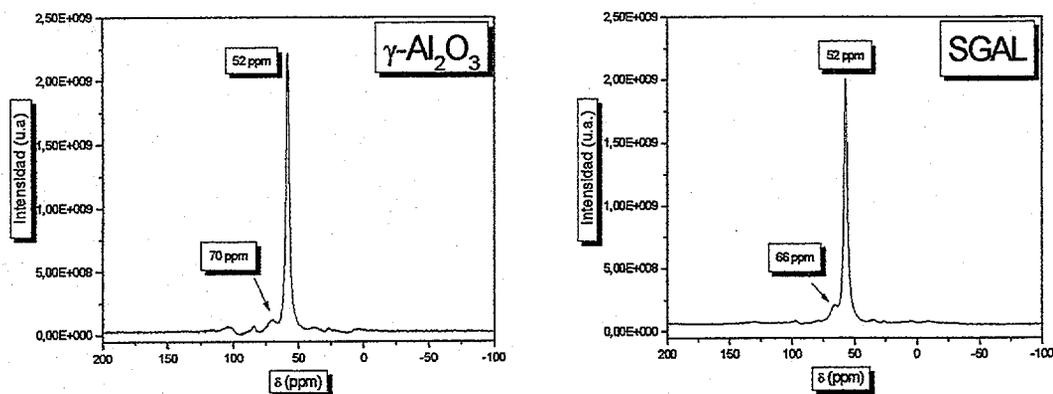


Figura 5.12. Espectro de ^{31}P RMN-MAS de los soportes impregnados con TEPO (óxido de trietilfosfina).

En ambos espectros se puede observar un sólo pico de gran intensidad a $\delta \sim 52$ ppm y, de forma adicional, un pequeño hombro situado en el intervalo $\delta \sim 66 - 70$ ppm en función del

soporte. Esto significa que los centros ácidos presentes en las alúminas SGAL y γ - Al_2O_3 comercial son débiles, de acuerdo con los resultados obtenidos por Osegovic y col. (1999).

La Figura 5.13 recoge los espectros de ^{31}P MAS-RMN de los dos catalizadores activados en flujo de aire ($\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MoO_3/SGAL) con un 8% en peso de MoO_3 tras ser impregnados con TEPO.

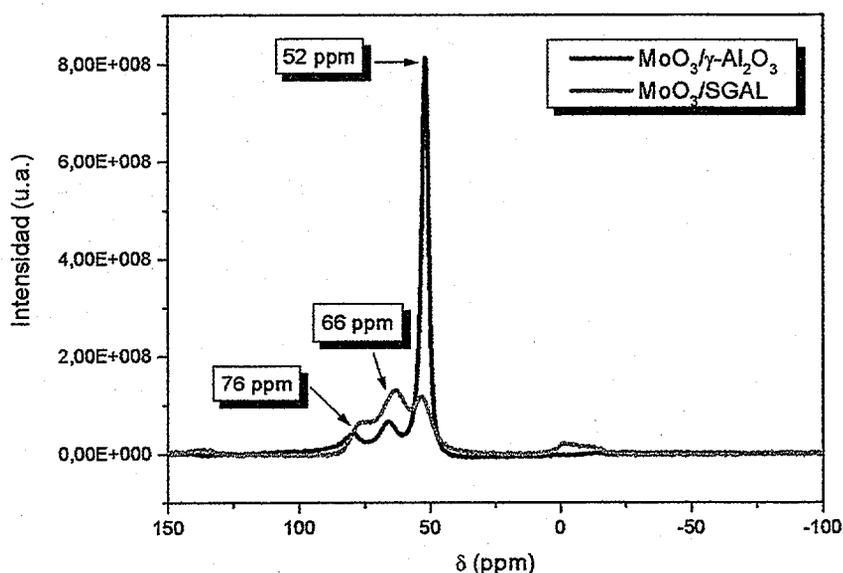


Figura 5.13. Espectro de ^{31}P MAS-RMN de los catalizadores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MoO_3/SGAL activados en flujo de aire e impregnados con óxido de trietilfosfina (TEPO).

El perfil del espectro correspondiente a la muestra MoO_3/SGAL difiere claramente del perteneciente al catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En ambos espectros se pueden apreciar tres señales situadas a desplazamientos químicos alrededor de 52, 66 y 76 ppm respectivamente (en orden de fortaleza creciente), con ligeras variaciones en su posición concreta ($\Delta\delta \sim 1$ ppm) entre los diferentes catalizadores. Sin embargo, su proporción relativa es completamente diferente. La señal a $\delta \sim 52$ ppm, correspondiente a la adsorción de las moléculas de TEPO en los centros ácidos más débiles del material y presente también en los soportes como se ha visto anteriormente, es muy intensa en el catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En cambio, la intensidad de este pico disminuye en gran medida en el catalizador MoO_3/SGAL , sugiriendo una reducción significativa de los centros ácidos más débiles en las alúminas mesoporosas al incorporar el óxido de molibdeno. Teniendo en cuenta que ambos materiales contiene porcentajes similares de MoO_3 , se puede justificar esta diferencia en base a que las especies de molibdeno interactúan de forma preferencial con este tipo de centros ácidos en caso de los soportes

mesoporosos SGAL, debido a que la naturaleza de los mismos sea distinta a la de los centros ácidos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a pesar de exhibir una fortaleza ácida similar. El segundo y tercer pico que se aprecia en el espectro de ^{31}P MAS-RMN, para las muestras MoO_3/SGAL y $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se relacionan con centros ácidos de mayor fortaleza, generados a partir de la interacción de las especies de molibdeno con los soportes. Comparando los espectros de ambas muestras, es evidente que el catalizador mesoporoso MoO_3/SGAL exhibe un mayor contenido en centros ácidos de gran fortaleza ($\delta \sim 66$ y 76 ppm).

b) Ensayos catalíticos de 1-hexeno.

Se trata en este apartado de comparar la actividad catalítica del catalizador MoO_3/SGAL con la del catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetizado a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.

Las condiciones de reacción para los dos catalizadores se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Condiciones de reacción en los ensayos catalíticos.

$m_{\text{catalizador}} = 0,15 \text{ g}$
$V_{\text{dodecano anhidro}} = 1 \text{ ml}$
$V_{\text{nonano anhidro}} = 0,25 \text{ ml}$
$V_{\text{1-hexeno}} = 0,5 \text{ ml}$
$T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
Agitación = 1100 rpm

En la Tabla 5.4 se recogen los resultados obtenidos de conversión total (X) en las reacciones de metátesis de 1-hexeno a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 5.4. Conversiones totales en la reacción de metátesis de 1-hexeno.

CATALIZADOR	MoO_3 (% Peso)	$X_{2\text{horas}}$ (%)	$X_{5\text{horas}}$ (%)	$X_{8\text{horas}}$ (%)
$\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,5	21,20	24,59	63,13
MoO_3/SGAL	8,2	44,08	62,97	68,13

La Figura 5.14 muestra los cambios en la conversión total con el tiempo para la reacción de metátesis de 1-hexeno a 40 °C, para cada uno de los dos catalizadores probados. Se puede observar cómo el catalizador basado en alúmina mesoporosa sol-gel presenta una actividad catalítica mayor que el basado en γ - Al_2O_3 comercial, a pesar de tener un contenido en óxido de molibdeno similar, como se ha comprobado con los análisis de ICP. Conforme aumenta el tiempo de reacción los valores de conversión de 1-hexeno se van igualando, posiblemente debido a que se alcanza la conversión de equilibrio, aunque no se puede descartar la desactivación del catalizador MoO_3/SGAL .

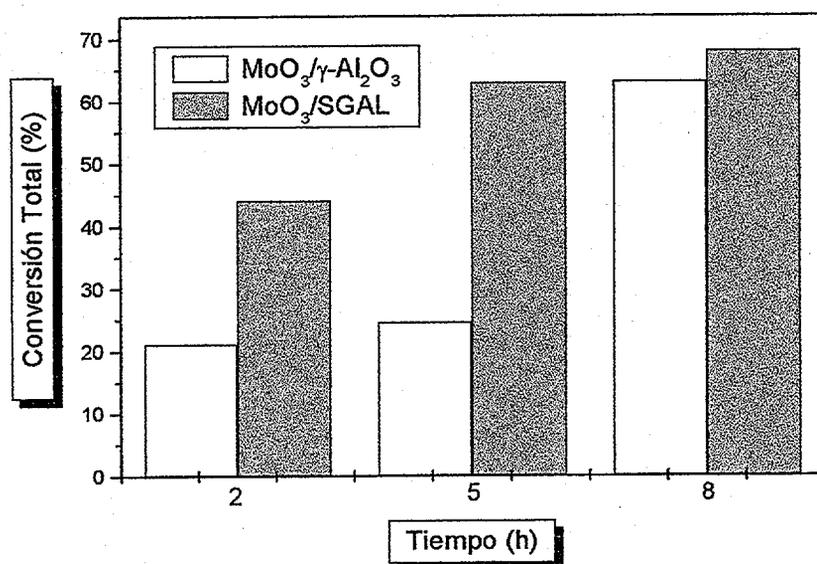


Figura 5.14. Conversión total en la metátesis de 1-hexeno con los catalizadores MoO_3/SGAL y $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la Tabla 5.5 se exponen los resultados obtenidos expresados en rendimiento (R) en las reacciones de metátesis de 1-hexeno a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 5.5. Rendimiento en la reacción de metátesis de 1-hexeno.

CATALIZADOR	MoO_3 (% Peso)	$R_{2\text{horas}}$ (%)	$R_{5\text{horas}}$ (%)	$R_{8\text{horas}}$ (%)
$\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,5	0,66	1,92	0,88
MoO_3/SGAL	8,2	8,05	14,98	20,77

La Figura 5.15 muestra la evolución con el tiempo del rendimiento a metátesis de 1-hexeno, a 40 °C, para cada uno de los dos catalizadores probados. Se observa claramente como el catalizador basado en alúmina mesoporosa presenta en todo momento un rendimiento muy superior a la del catalizador comercial $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (aproximadamente siete veces mayor). A tiempos largos de reacción, la diferencia de rendimiento entre ambos catalizadores es aún mayor que a tiempos cortos, ya que la actividad catalítica para la reacción de metátesis del catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye.

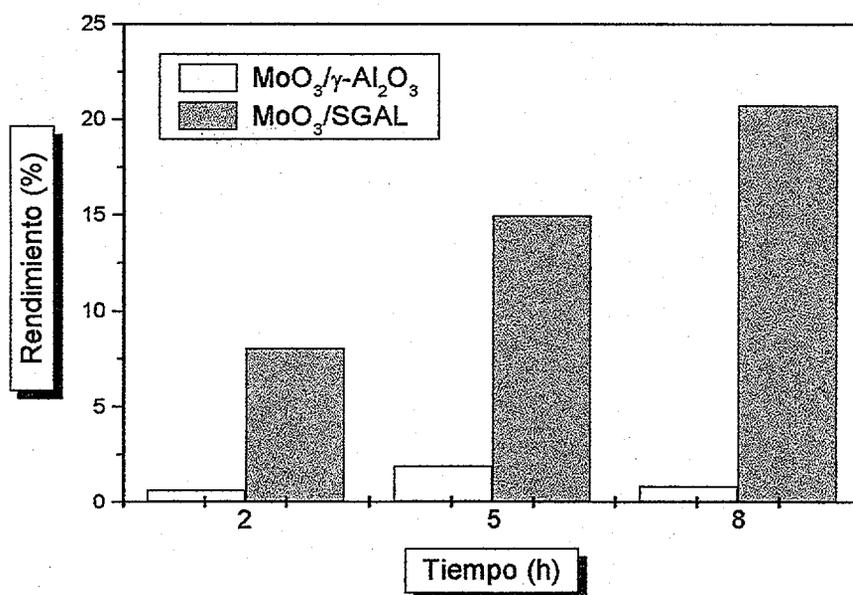


Figura 5.15. Rendimiento en la metátesis de 1-hexeno con los catalizadores MoO_3/SGAL y $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Si se observan los resultados obtenidos, se puede concluir que el comportamiento del catalizador MoO_3/SGAL es mucho mejor que el del catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tanto en lo que se refiere a conversión total como a rendimiento, lo que sugiere que la alúmina mesoestructurada SGAL empleada como soporte proporciona unas propiedades más favorables que el soporte comercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de cara a la creación de las especies activas de molibdeno responsables de la metátesis de 1-hexeno.

Este hecho podría explicarse por su mayor área superficial y su mayor contenido en centros ácidos de mayor fortaleza del catalizador MoO_3/SGAL , ya que las especies de molibdeno interactúan mejor con el soporte SGAL que con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como ha podido verse en los espectros de ^{31}P MAS-RMN.

Por otro lado, en la fracción líquida se ha detectado, además de 5-deceno como producto de metátesis, la formación de otros productos de reacción con un número de átomos de carbono que van desde C_6 a C_{12} , entre los que se pueden encontrar compuestos como 2-hexeno, 3-hexeno, 2-hepteno, 3-octeno y 4-noneno.

Por este motivo, las selectividades a 5-deceno (S_D) de los catalizadores $MoO_3/SGAL$ y $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ no son muy altas como se puede apreciar en las Figuras 5.16, 5.17 y 5.18, en las que se recogen las selectividades de los catalizadores $MoO_3/SGAL$ y $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ hacia los diferentes productos de reacción, agrupados en fracciones de igual número de átomos de carbono, para tiempos de reacción de 2, 5 y 8 h respectivamente.

Cada una de estas fracciones contiene diferentes compuestos isómeros de la correspondiente olefina, a excepción de la fracción C_{10} en la que sólo se ha detectado 5-deceno.

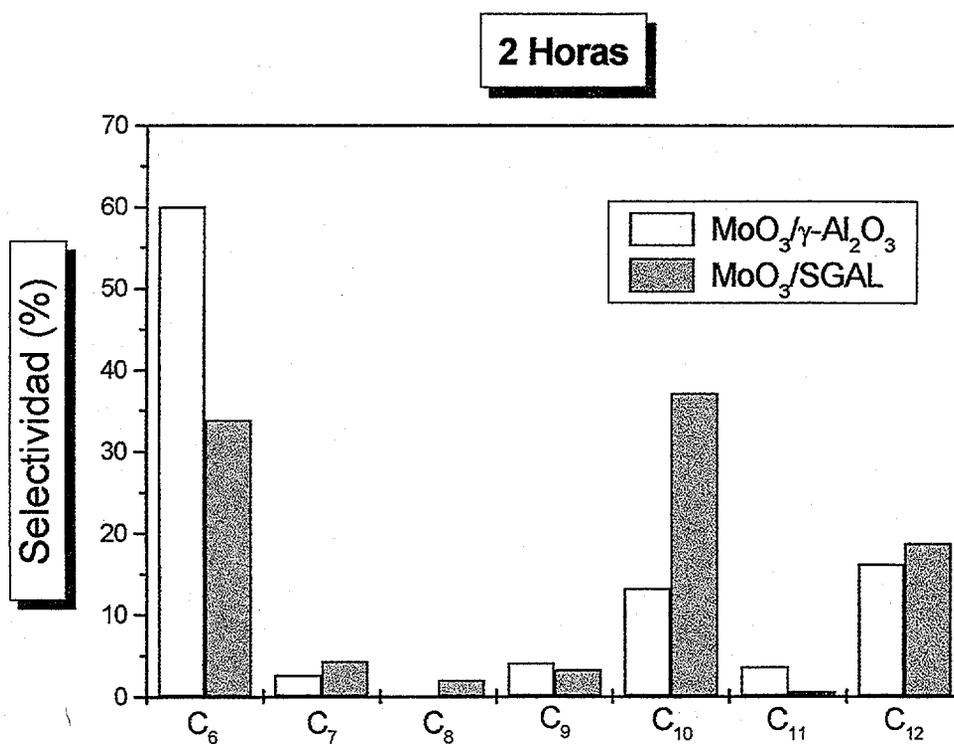


Figura 5.16. Selectividades de productos de reacción agrupados por fracciones C_x de los catalizadores $MoO_3/SGAL$ y $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ (tiempo de reacción 2 h).

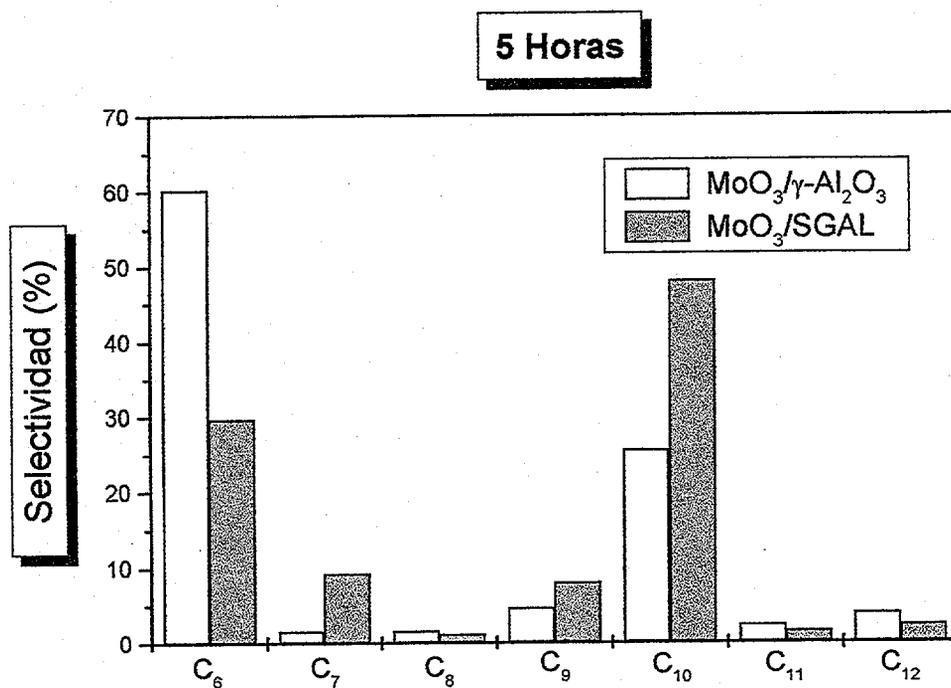


Figura 5.17. Selectividades de productos de reacción agrupados por fracciones C_x de los catalizadores MoO₃/SGAL y MoO₃/γ-Al₂O₃ (tiempo de reacción 5 h).

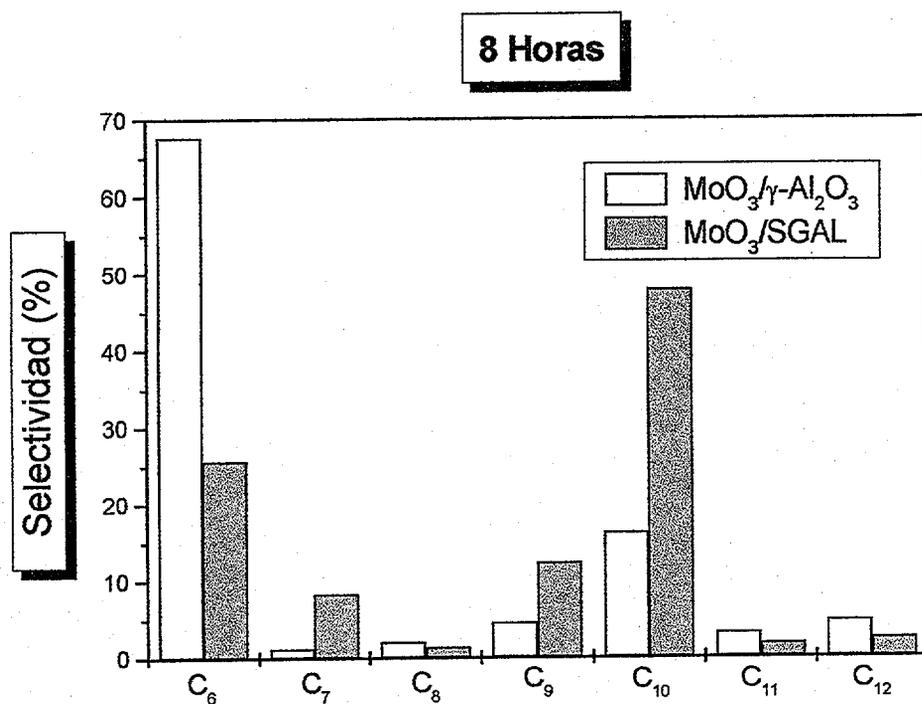


Figura 5.18. Selectividades de productos de reacción agrupados por fracciones C_x de los catalizadores MoO₃/SGAL y MoO₃/γ-Al₂O₃ (tiempo de reacción 8 h).

El producto de reacción mayoritario al emplear como catalizador MoO_3/SGAL es el 5-deceno, seguido de la fracción C_6 . Además, para todos los tiempos a los que se ha llevado a cabo la reacción, las fracciones C_7 y C_9 constituyen una parte importante de los productos de reacción. Las fracciones C_8 , C_{11} y C_{12} son las fracciones minoritarias, excepto para tiempo de reacción de 2 horas, en el que la fracción C_{12} tiene cierta importancia.

En el caso del catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destaca claramente la producción de compuestos de 6 átomos de carbono, es decir, se producen reacciones de isomerización de 1-hexeno, siendo en todos los casos ésta la fracción mayoritaria. Esto nos indica que, para este catalizador, la reacción de metátesis de 1-hexeno es una reacción secundaria.

La gran cantidad de productos obtenidos da idea de que, de forma simultánea a la reacción de metátesis de 1-hexeno para dar 5-deceno y etileno, el mismo 1-hexeno puede participar en diversas reacciones de isomerización por desplazamiento del doble enlace generándose 2-hexeno y 3-hexeno (con sus correspondientes isómeros *cis*- y *trans*-). A su vez, estos productos, pueden dar lugar a reacciones de homometátesis (es decir, metátesis entre dos olefinas iguales) o de metátesis cruzada con 5-deceno, 1-hexeno o cualquier otra olefina presente en el medio de reacción, obteniéndose una gran variedad de productos.

La aparición de compuestos de 12 átomos de carbono probablemente se debe a reacciones de dimerización de hexenos, como propusieron Rodríguez-Ramos y col. (1995) en la metátesis de propileno con catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Según estos autores, estas reacciones así como las de isomerización de olefinas, propias de catálisis ácida, tendrían su origen en los centros ácidos de Brønsted detectados en los catalizadores.

Viendo las distribuciones de productos obtenidas, con el catalizador MoO_3/SGAL las reacciones de metátesis se dan en mayor extensión. En cambio, con el catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la reacción de isomerización es la predominante.

Teniendo en cuenta que ambos catalizadores poseen igual contenido en óxido de molibdeno y que el procedimiento de síntesis y activación se ha llevado a cabo en las mismas condiciones, de nuevo se pone de manifiesto la importancia de las propiedades fisico-químicas del soporte en la actividad de este tipo de catalizadores. En este sentido, la alúmina mesoporosa presenta unas propiedades más adecuadas para la metátesis del 1-hexeno que el soporte convencional $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.2.2. Catalizadores activados en flujo de N_2 .

Se ha realizado la activación de cada uno de los catalizadores $MoO_3/SGAL$ y $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ en atmósfera de N_2 , para evaluar el efecto que produce este otro procedimiento de activación sobre los parámetros de reacción: conversión total, rendimiento y selectividad a diferentes fracciones, para tiempos de reacción de 2 h. El programa térmico de activación al que se someten los catalizadores es el mismo que en los ensayos anteriores en los cuales la activación se producía en corriente de aire, es decir, se calienta hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ en una hora, con una rampa de calefacción de $9,6\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, y se mantiene a dicha temperatura durante 3 horas, sólo que en este caso se hace pasar una corriente de N_2 , así como también se mantienen las mismas condiciones de reacción.

La Figura 5.19 recoge los espectros de ^{31}P MAS-RMN de los dos catalizadores activados ($MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ y $MoO_3/SGAL$) con un 8% en peso de MoO_3 tras ser impregnados con TEPO:

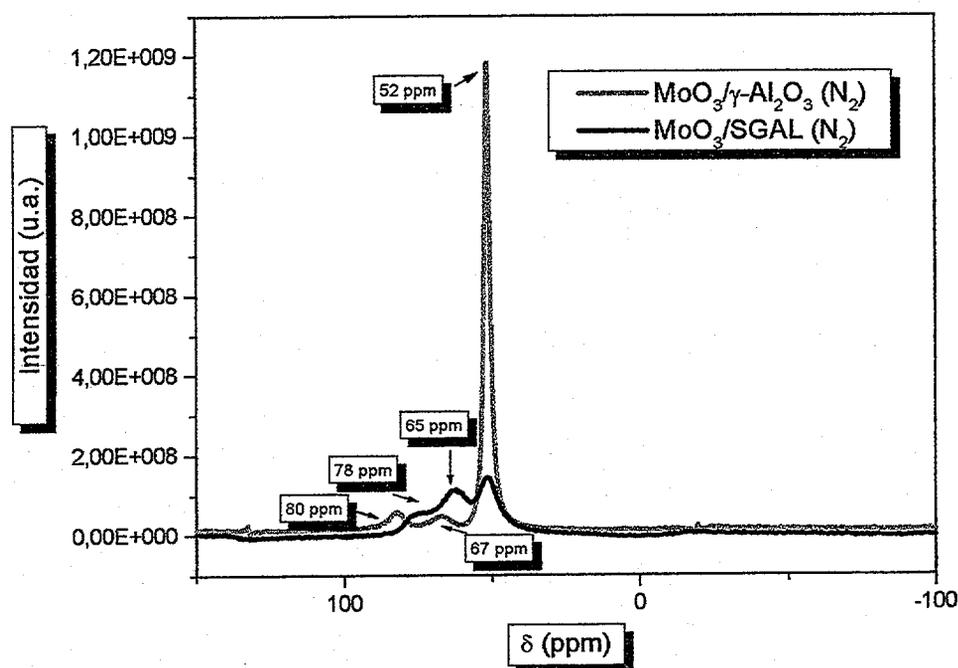


Figura 5.19. Espectro de ^{31}P MAS-RMN de los catalizadores $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ y $MoO_3/SGAL$ activados en atmósfera de N_2 e impregnados con óxido de trietilfosfina (TEPO).

Analizando el espectro de ^{31}P MAS-RMN de los catalizadores $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ y $MoO_3/SGAL$ activados en atmósfera de N_2 se puede observar cómo el perfil del espectro

correspondiente a la muestra MoO_3/SGAL difiere en gran medida del espectro correspondiente al catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ambos activados en atmósfera de N_2 . Las especies de molibdeno reaccionan en mucha menor medida con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activando el catalizador en N_2 en comparación con la activación en corriente de aire (la intensidad del pico a 52 ppm es mucho menor en comparación con la del soporte en el caso del catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activado en flujo de aire). En cambio, para el catalizador MoO_3/SGAL los resultados son prácticamente similares a los obtenidos en la activación en corriente de aire.

En la Tabla 5.6 se recogen los resultados obtenidos de conversión total (X) en las reacciones de metátesis de 1-hexeno para un tiempo de reacción de 2 h, activados ambos catalizadores en atmósfera de N_2 . Así mismo, a modo de comparación, se muestran en la tabla los resultados obtenidos al activar los catalizadores en flujo de aire.

Tabla 5.6. Conversiones totales en la reacción de metátesis de 1-hexeno empleando como catalizadores MoO_3/SGAL y $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activados en atmósfera de N_2 y aire (t reacción 2 horas).

CATALIZADOR	MoO_3 (% Peso)	$X_{2\text{horas}}$ (%) N_2	$X_{2\text{horas}}$ (%) Aire
$\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,5	6,33	21,20
MoO_3/SGAL	8,2	47,19	44,08

El catalizador MoO_3/SGAL activado en atmósfera de N_2 presenta una actividad catalítica mucho mayor que el catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activado también en atmósfera de N_2 . Si se compara la actividad de estos catalizadores con los resultados obtenidos anteriormente para la activación con flujo de aire, se aprecia que en el caso del catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la conversión disminuye, considerando el mismo tiempo de reacción (2 h). Esto puede ser debido a que las especies de Mo han interactuado en mucha menor medida con el soporte al activar éste en corriente de N_2 . En el caso del catalizador MoO_3/SGAL los resultados obtenidos en cuanto a conversión total son muy similares, lo cual era de esperar teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los análisis de ^{31}P MAS-RMN.

En la Tabla 5.7 se exponen los resultados obtenidos expresados en rendimiento (R) en las reacciones de metátesis de 1-hexeno para un tiempo de reacción de 2 h, activados ambos catalizadores en atmósfera de N_2 . Al igual que en caso anterior, se muestran en la tabla los resultados obtenidos al activar los catalizadores en flujo de aire, con el fin de comparar ambos.

Tabla 5.7. Rendimiento en la reacción de metátesis de 1-hexeno empleando como catalizadores $MoO_3/SGAL$ y $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ activados en atmósfera de N_2 y de aire (t reacción 2 horas).

CATALIZADOR	MoO_3 (% Peso)	R_{2horas} (%) N_2	R_{2horas} (%) Aire
$MoO_3/\gamma-Al_2O_3$	8,5	1,17	0,66
$MoO_3/SGAL$	8,2	6,56	8,05

El catalizador basado en alúmina mesoporosa $MoO_3/SGAL$ activado en atmósfera de N_2 presenta un rendimiento superior al del catalizador convencional $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ para tiempos de reacción de 2 h.

Comparando estos resultados con los obtenidos anteriormente para ambos catalizadores activados en corriente de aire, se aprecia cómo mientras que el catalizador $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ presenta un mayor rendimiento a metátesis cuando se activa en atmósfera de N_2 , para el caso del catalizador $MoO_3/SGAL$ su rendimiento en las reacciones de metátesis de 1-hexeno es ligeramente inferior a cuando el procedimiento de activación se lleva a cabo en corriente de aire.

En la Figura 5.20 se recogen las selectividades de los catalizadores $MoO_3/SGAL$ y $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ activados en atmósfera de N_2 hacia los diferentes productos de reacción, agrupados en fracciones de igual número de átomos de carbono para un tiempo de reacción de 2 h.

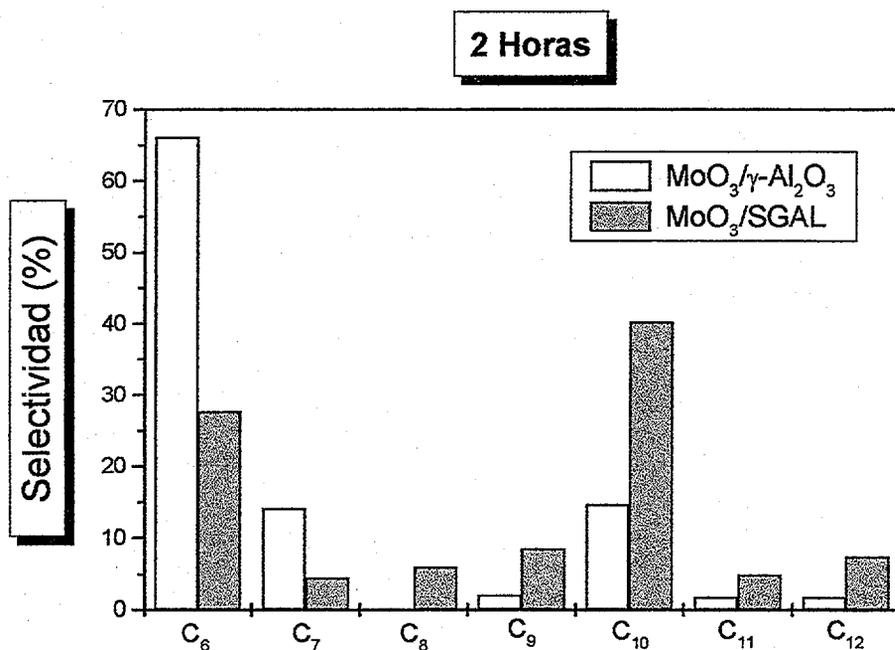


Figura 5.20. Selectividades de productos de reacción agrupados por fracciones C_x de los catalizadores MoO₃/SGAL y MoO₃/γ-Al₂O₃ activados en atmósfera de N₂ (tiempo de reacción 2 h).

El producto de reacción mayoritario al emplear como catalizador MoO₃/SGAL activado en atmósfera de N₂ es el 5-deceno, seguido de la fracción C₆, siendo las fracciones C₇, C₉, C₁₁ y C₁₂ las minoritarias. Además, para ambos catalizadores, la fracción C₈ es prácticamente inexistente. En el caso del catalizador MoO₃/γ-Al₂O₃ activado en corriente de N₂ se produce claramente un aumento en la producción de compuestos de 6 átomos de carbono, es decir, se producen más reacciones de isomerización de 1-hexeno, siendo ésta la fracción mayoritaria. Las fracciones C₇, C₉, C₁₀, C₁₁ y C₁₂ son las fracciones minoritarias. Esto nos indica que, como ya ocurría para este catalizador en el caso de su activación en corriente de aire, la reacción de metátesis de 1-hexeno es también en este caso una reacción secundaria. Para ambos catalizadores disminuye la fracción C₁₂, es decir, se ven desfavorecidas las reacciones de dimerización.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Una vez obtenidos los resultados del presente trabajo de investigación sobre la metátesis de 1-hexeno con catalizadores de MoO₃ soportado sobre alúmina mesoporosa sol-gel, se puede concluir que:

1. Se han sintetizado alúminas mesoporosas SGAL mediante un método sol-gel en presencia de un surfactante catiónico, que presentan estructuras de agujero de gusano, áreas BET superiores a 300 m² g⁻¹ y cuyas paredes están constituidas por nanocristales de γ -Al₂O₃.
2. Los catalizadores MoO₃/SGAL presentan áreas superficiales, volúmenes de poros y diámetro de poros superiores a los del catalizador MoO₃/ γ -Al₂O₃. En ambos catalizadores las especies de MoO₃ se encuentran bien dispersas sobre las alúminas soporte.
3. Los catalizadores MoO₃/SGAL y MoO₃/ γ -Al₂O₃ son activos en la reacción de metátesis de 1-hexeno, tanto cuando son activados en flujo de aire como en flujo de nitrógeno.
4. El catalizador MoO₃/SGAL presenta una conversión total y un rendimiento a metátesis de 1-hexeno muy superiores a la del catalizador MoO₃/ γ -Al₂O₃, posiblemente debido a su mayor área superficial y a su mayor contenido en centros ácidos elevada fortaleza.
5. Ambos catalizadores presentan selectividades a 5-deceno inferiores al 100 % debido a la aparición de reacciones de isomerización y dimerización de olefinas y posterior metátesis. En cualquier caso, la selectividad del catalizador MoO₃/SGAL supera claramente a la del catalizador MoO₃/ γ -Al₂O₃.

7. APÉNDICE

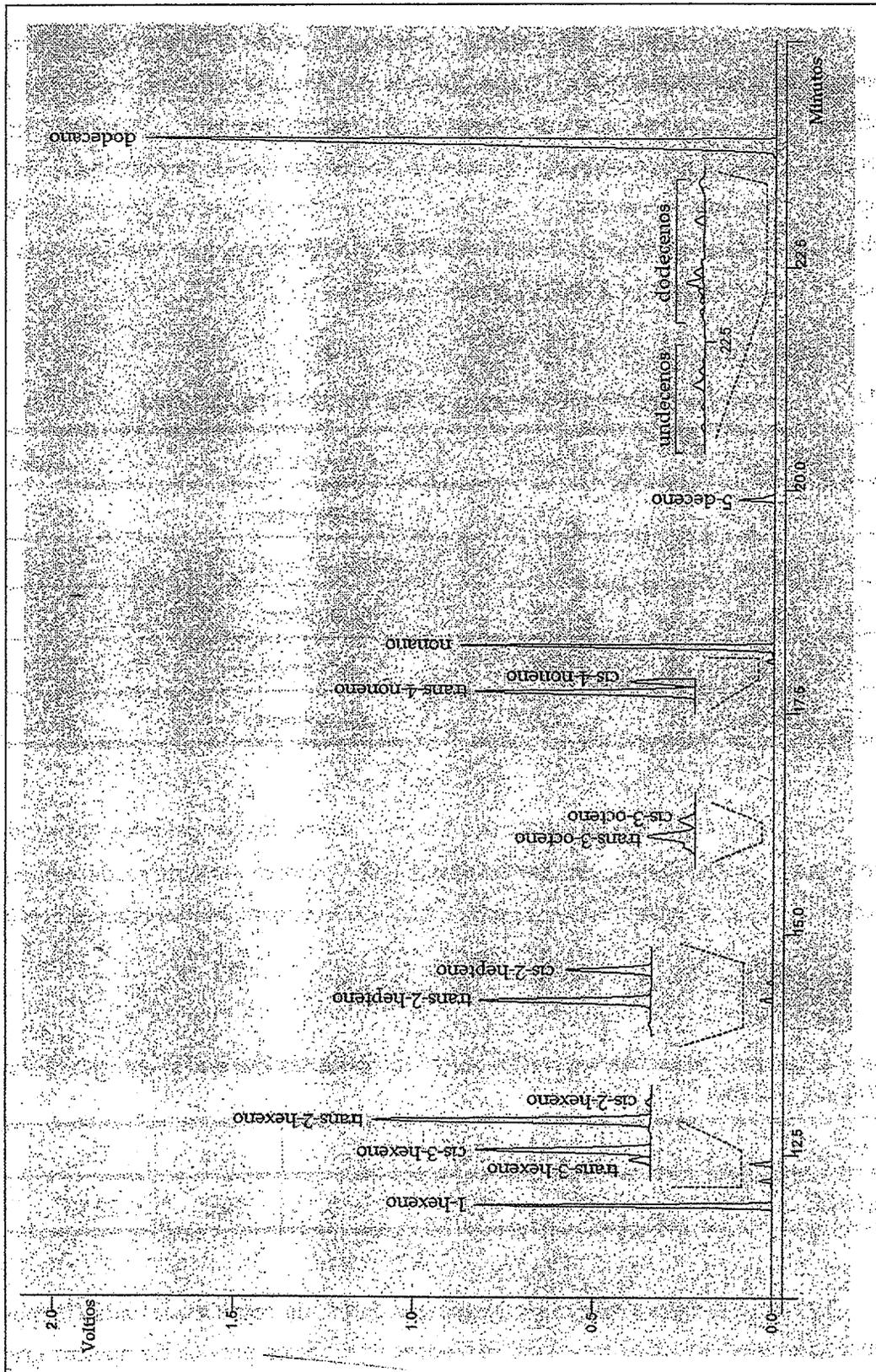


Figura A.1. Cromatograma típico de la fracción líquida de una reacción de metátesis de 1-hexeno con MoO_3/SGAL .



8. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- Ahn, H-G.; Yamamoto, K.; Nakamura, R.; Niiyama, H.; *Chem. Lett.*, 503, (1992).
- Amigues, P.; Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Lai, C.C.; Lin, Y.H.; Pan, J.M.; *Hydrocarbon Process*, 83 (1990) 79.
- Bagshaw, S.A.; Pinnavaia, T.J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1102.
- Banks, R.L.; Bailey, G.C.; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 3 (1964) 170.
- Banks, R.L.; *Chemtech*, 9 (1979) 494.
- Banks, R.L.; *Chemtech*, 16 (1986) 112.
- Buchacher, P.; Fischer, W.; Aichholzer, K.D.; Stelze, F.; *J. Mol. Catal.*, 115 (1997) 163.
- Cabrera, S.; El Haskouri, J.; Alamo, J.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Mendioroz, S.; Marcos, M.D.; Amorós, P.; *Adv. Mater.*, 11 (1999) 379.
- Engelhardt, J.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 21 (1982) 7.
- González-Peña, V.; Díaz, I.; Márquez-Álvarez, C.; Sastre, E.; Pérez-Pariente, J.; *Microporous Mesoporous Mater.*, 44-45 (2001) 203.
- Handzlik, J.; Ogonowski, J.; *Catal. Lett.*, 88 (2003) 119.
- Ivin, K.J.; Rooney, J.J.; Stewart, C.D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 604.
- Ivin, K.J.; Mol, J.C.; *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, Londres, (1997).

-
- Lippens, B.C.; Steggerada, J.J.; *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*; Linsen, B.G., Ed.; Academic New York, (1970).
 - Livage, J.; *Advanced Zeolite Science and Applications*, 85 (1994).
 - Misra, C.; *Industrial Alumina Chemicals*, Washington, (1986).
 - Mol, J.C.; *J. Mol. Catal. A*; 213 (2004) 39.
 - Osegovic, J.P.; Drago, R.S.; *J. Catal.*, 1-4 (1999) 1.
 - Osegovic, J.P.; Drago, R.S.; *J. Phys. Chem. B*, 10 (2000) 147.
 - Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.; Homs, N.; Ramírez de la Piscina, P.; Fierro, J.L.G.; *J. Mol. Catal.*, 95 (1995) 147.
 - Schmidt, R.; Akporiaye, D.; Stöcker, M.; ellestad, O.H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1493.
 - Schrock, R. R.; *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 342.
 - Sicard, L.; Lebeau, B.; Patarin, J.; Kolenda, F.; *Oil and Gas Science and Technology*, 58 (2003) 557.
 - Sohlberg, K.; Pennycook, S.J.; Pantelides, S. T.; *Condensed Matter Theories*, 14 (2000) 445.
 - Spronk, R.; Andreini, A.; Mol, J.C.; *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 219.
 - Streck, R.; *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 359.
 - Vaudry, F.; Khodabandeh, S.; Davis, M.E.; *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1451.
 - Yada, M.; Hiyoshi, H.; ohe, K.; Machida, M.; Kijima, T.; *Langmuir*, 13 (1997) 5252.

-
- Yada, M.; Hiyoshi, H.; ohe, K.; Machida, M.; Kijima, T.; *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5565.
 - Yang, P.; Zhao, D.; Margoiese, D.I.; Chmelka, F.; Stucky, G.D.; *Nature*, 136 (1998) 152.
 - Yang, P.; Zhao, D.; Margoiese, D.I.; Chmelka, F.; Stucky, G.D.; *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2813.
 - Yoldas, B.E.; *J. Mater. Sci.*, 10 (1975) 1856.
 - Zhang, Z.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12294.