

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y MANUFACTURERA
Sección de Post-Grado



"DESARROLLO DE CATALIZADORES DE COBRE
SOPORTADOS EN ARCILLAS NATURALES Y
EVALUACION DE LOS MISMOS EN LA REACCION DE
DESHIDROGENACION DE METANOL
A FORMIATO DE METILO"

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE
MASTER en CIENCIAS con mención
en INGENIERIA QUIMICA

Presentado por

MARIA del ROSARIO SUN KOU

LIMA • PERU • 1996

**A mi madre y
a mis hermanos**

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a quienes, de una u otra manera han contribuido a llevar a cabo este trabajo.

En primer lugar y en forma muy especial a la Dra. Sagrario Mendioroz Echeverría, por haberme permitido trabajar bajo su dirección, a ella le agradezco su amistad, su constante orientación, estímulo y ayuda.

Al Dr. Javier Soria Ruiz, Director del Instituto de Catálisis, al Dr. José Luis Sotelo, Director del Depto. de Ing. Quím. de la Universidad Complutense de Madrid, a los Ings. Jaime Santillana, Julia Salinas, Walter Zaldivar y a la Dra. María Jesús Ojeda de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) por las facilidades recibidas.

Mención muy especial, a los Drs. D. José Luis García Fierro, D. Antonio Guerrero, Dña Inmaculada Rodríguez, por todo lo que he aprendido de ellos, y por el apoyo y la ayuda prestada en la ejecución e interpretación de los análisis XPS, SEM-EDX y test de actividad. Asimismo, deseo agradecer a la Dra Vicenta Muñoz por sus valiosas observaciones y comentarios.

Agradezco también, a las personas que componen la Unidad de Apoyo del Instituto de Catálisis: M^a Soledad Faraldos y principalmente a M^a del Mar Alonso, que me han ayudado en todo momento. Finalmente mi reconocimiento a todas aquellas personas que de alguna u otra manera han colaborado a lo largo de la ejecución de la presente memoria, por brindarme su amistad y apoyo moral, a todas ellas quiero decirles que para mí, la gratitud es un sentimiento tan profundo que me resulta difícil expresarlas con palabras, tan solo puedo decirles gracias de todo corazón.

INDICE

	Pag.
I.- INTRODUCCION	2
II.- MATERIALES Y METODOS	
DE PREPARACION.....	16
II.1.- SOPORTES	17
II.1.1.- Bentonita	17
II.1.1.1.- Generalidades	17
II.1.1.2.- Características	22
II.1.2.- Sepiolita	25
II.1.2.2.- Generalidades	25
II.1.2.2.- Características	30
II.2.- METODOS DE PREPARACION	33

II.2.1.- Purificación	34
II.2.2.- Preparación de Catalizadores	35
II.2.2.1.- Método de Impregnación	36
II.2.2.2.- Método de Adsorción	39
III.- TECNICAS EXPERIMENTALES	45
III.1.- CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA ..	45
III.1.1.- Absorción Atómica	45
III.1.2.- Microscopía Electrónica de Barrido y EDX	48
III.1.3.- Isotermas de Adsorción Desorción de N ₂	49
III.1.4.- Porosimetría de Intrusión de Hg	50
III.1.5.- Difracción de Rayos X	52
III.1.6.- Análisis Térmico	52
III.1.7.- Espectroscopía Infrarroja	53
III.1.8.- Espectroscopía Fotelectrónica de Emisión (XPS)	54

III.2.- CONDICIONES DE REACCION Y EQUIPO	56
---	----

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Y DISCUSION	61
--------------------------	-----------

IV.1.- CARACTERIZACION	61
------------------------------	----

IV.1.1.- Determinación del Contenido de Cobre	62
IV.1.2.- Análisis Morfológico	68
IV.1.3.- Análisis Textural	77
IV.1.3.1.- Superficie Específica	81
IV.1.3.2.- Porosidad	81
IV.1.3.3.- Porosimetría de Hg	90
IV.1.4.- Análisis Mineralógico	98
IV.1.5.- Análisis Térmicos	110
IV.1.6.- Espectroscopía Infrarroja	125
IV.1.7.- Espectroscopía Fotelectrónica de Emisión (XPS)	130

IV.2.- ESTUDIO DE LA REACCION DE DESHIDROGENACION	139
IV.2.1.- Pretratamientos	139
IV.2.2.- Actividad Catalítica	143
IV.2.3.- Selectividad	147
IV.2.4.- Rendimiento a Formiato de Metilo	150
IV.2.5.- Desactivación de los Catalizadores	152
V.- RESUMEN Y CONCLUSIONES	159
VI.- BIBLIOGRAFIA	169

INDICE DE FIGURAS

	Pag.
Fig. 1 : Productos Químicos básicos obtenidos a partir del metanol.....	3
Fig. 2 : Potenciales aplicaciones de uso del formiato de metilo.....	7
Fig. 3 : Estructura de la Bentonita.....	20
Fig. 4 : Difractograma de Rayos X de la Montmorillonita.....	24
Fig. 5 : Estructura de la Sepiolita.....	27
Fig. 6 : Difractograma de Rayos X de la Sepiolita.....	32
Fig. 7 : Esquema del Equipo de Reacción.....	58
Fig. 8 : "Line Profile" de las muestras soportadas en Montmorillonita.....	64
Fig. 9 : "Line Profile" de las muestras soportadas en Sepiolita.....	66
Fig. 10 : Micrografías de muestras de Montmorillonita antes de reacción.....	70
Fig. 11 : Micrografías de muestras de Sepiolita antes de reacción.....	72
Fig. 12 : Micrografías de muestras de Montmorillonita y Sepiolita después de reacción.....	74
Fig. 13 : Isotermas de Adsorción-Desorción de N ₂ Catalizadores soportados en Montmorillonita.....	79

Fig. 14 :	Isotermas de Adsorción-Desorción de N ₂ Catalizadores soportados en Sepiolita...	80
Fig. 15 :	Curvas de Volumen Adsorbido versus "t" Muestra de Montmorillonita.....	84
Fig. 16 :	Curvas de Volumen Adsorbido versus "t" Muestra de Sepiolita.....	85
Fig. 17 :	Curva Volumen de Poro dV/dlog(D) Rama de adsorción en las muestras de Montmorillonita.....	87
Fig. 18 :	Curva Volumen de Poro dV/dlog(D) Rama de desorción en las muestras de Sepiolita.....	89
Fig. 19a:	Volumen Acumulado de Poro vs. Radio de Poro. Muestras de Montmorillonita.....	91
Fig. 19b:	Volumen Incremental de Poro vs. Radio de Poro. Muestras de montmorillonita.....	92
Fig. 20a:	Volumen Acumulado de Poro vs. Radio de Poro. Muestras de sepiolita.....	94
Fig. 20b:	Volumen Incremental de Poro vs. Radio de Poro. Muestras de sepiolita.....	95
Fig. 21 :	Volumen de Macroporos-Porosimetría de Hg	97
Fig. 22 :	Difractogramas de Rayos X de las muestras de Montmorillonitas antes de reacción...	99
Fig. 23 :	Difractogramas de Rayos X de las muestras de Sepiolitas antes de reacción.....	100
Fig. 24 :	Difractogramas de Rayos X de muestras de Montmorillonitas después de reacción....	107

Fig. 25 :	Difractogramas de Rayos X de muestras de Sepiolitas después de reacción.....	109
Fig. 26 :	Representación esquemática de la Estequiometría del Cu(II) hidratado, bajo condiciones en las que existe (A) una capa y (B) dos capas de agua que ocupan las regiones interlaminares.....	104
Fig. 27a:	Curvas ATG de las muestras en Mont	112
Fig. 27b:	Curvas ATD de las muestras en Mont	115
Fig. 28a:	Curvas ATG de las muestras en Sepi	120
Fig. 28b:	Curvas ATD de las muestras en Sepi	123
Fig. 29 :	Espectros FTIR de las muestras de Mont ..	126
Fig. 30 :	Espectros FTIR de las muestras de Sepi ..	129
Fig. 31 :	Análisis XPS de los catalizadores antes de reacción.....	131
Fig. 32 :	Análisis de los parámetros Auger en los catalizadores después de reacción.....	137
Fig. 33 :	Actividad Específica.....	144
Fig. 34 :	Selectividad a FM y DME.....	149
Fig. 35 :	Selectividad a FM y DME.....	151
Fig. 36 :	Rendimiento a FM.....	153
Figs.		
37-38 :	Perfil de la Desactivación del Catalizador BAB y BAA.....	155
Figs.		
39-40 :	Perfil de la Desactivación del Catalizador SAB y SAA.....	156

INDICE DE TABLAS

	Pag.
Tab. 1 : Precursores obtenidos por Adsorción.....	43
Tab. 2 : Condiciones de Medida por A.A.....	47
Tab. 3 : Contenido de Cobre en los Catalizadores..	62
Tab. 4 : Características Texturales de los Catalizadores.....	78
Tab. 5 : Parámetros deducidos de las curvas "t"...	83
Tab. 6 : Resultados de la Porosimetría de Mercurio.....	96
Tab. 7 : Espaciados Basales (d_{001}) en Å de Soportes y Catalizadores antes y después de Reacción.....	102
Tab. 8 : Análisis Termogravimétrico de las muestras en Montmorillonita.....	111
Tab. 9 : Datos del Análisis Térmico Diferencial...	116
Tab. 10: Análisis Termogravimétrico de las muestras en Sepiolita.....	119
Tab. 11: Datos del Análisis Térmico Diferencial...	124
Tab. 12: Análisis XPS de los Catalizadores.....	130
Tab. 13: Análisis XPS de los Catalizadores Usados en la Reacción de Deshidrogenación de Metanol.....	136
Tab. 14: Conversión, Selectividad y Rendimiento de las muestras de Montmorillonita.....	141
Tab. 15: Conversión, Selectividad y Rendimiento de las muestras de Sepiolita.....	142

I. INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

El desarrollo creciente de la tecnología impone cada vez más, la necesidad de realizar transformaciones partiendo de compuestos sencillos y de bajo costo (CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, etc.), y convirtiéndolas en sustancias con alto valor añadido.

Entre todos estos compuestos, el metanol es uno de los productos que se ha estudiado e investigado más intensamente en la última década (1). Además de su alta producción industrial (16 millones de toneladas en 1986), su demanda ha sido también dirigida hacia nuevas áreas, tales como la energética y la química fina; y es precisamente en este último campo en el que se pretende centrar este trabajo de investigación. En la figura 1, se muestra un esquema de las posibilidades de aplicación más utilizadas del metanol.

Una de las reacciones más interesantes es la conversión de metanol en gasolina, utilizando catalizadores zeolíticos, que es uno de los temas más tratados dentro de la química del C₁ (compuestos conteniendo una sola molécula de carbono).

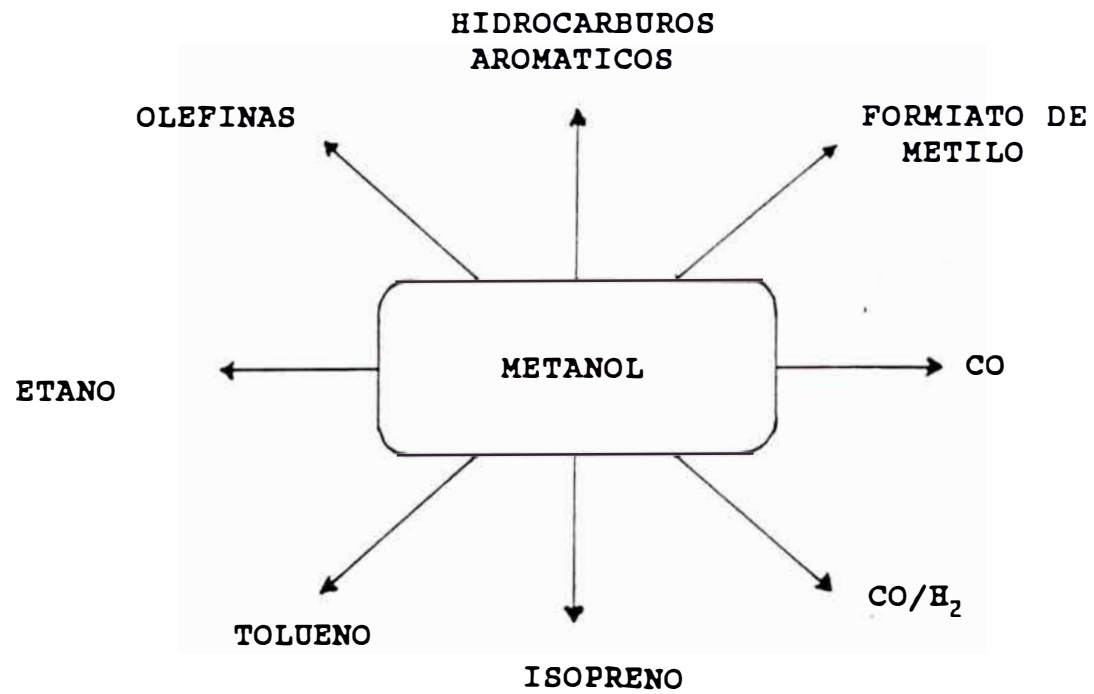
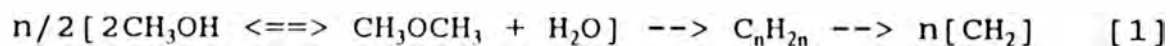


Figura 1: Productos químicos básicos obtenidos a partir del metanol.

La reacción de conversión se puede representar por:



donde $[\text{CH}_2]$ es la fórmula promedio de una mezcla de hidrocarburos parafínicos y aromáticos.

En esta reacción de deshidratación, el metanol pasa inicialmente a una mezcla en equilibrio con dimetil eter (DME) y agua; la posterior deshidrogenación favorece la formación de olefinas, las cuales se transforman en hidrocarburos aromáticos y parafinas en la etapa final.

La naturaleza del catalizador es de primordial importancia en esta reacción. Así, los primeros trabajos publicados en este campo fueron realizados por la compañía **Mobil Corporation** (2,3), aplicando zeolitas tipo ZSM-5. Mediante este proceso se sintetizaron olefinas ($\text{C}_2\text{-C}_4$) e hidrocarburos aromáticos ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$), con altas conversiones y rendimientos.

En posteriores trabajos (4,5,6) se ha profundizado en el conocimiento y la síntesis de varios tipos de zeolitas, y la forma de modificar la selectividad de las mismas para la formación de ciertos productos más específicos.

Ono et al. (7), encontraron que la introducción de cationes de zinc o galio en una zeolita ZSM-5, incrementaba apreciablemente la selectividad hacia hidrocarburos aromáticos.

Rikuchi et al. (8), describieron un método para sintetizar zeolitas del tipo ZSM-5, que dió alto rendimiento en alquenos de bajo número de carbonos. Ellos también encontraron que la selectividad hacia los alquenos se incrementaba cuando se aumentaba la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la zeolita ZSM-5.

La reacción de homologación del metanol para obtener etano, fue estudiada por **Hidai y col.** (9,10), utilizando como promotor yoduro de metilo y como catalizador una mezcla de metales de transición del tipo $\text{Na}[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]$. Trabajando bajo condiciones de reacción relativamente suaves (453-483 K, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$, presión inicial = 120 Kg/cm^2 a temperatura ambiente); ellos mostraron que el rendimiento y la selectividad hacia la producción de etano estaba relacionada con la concentración del yoduro de metilo, y con la temperatura de reacción.

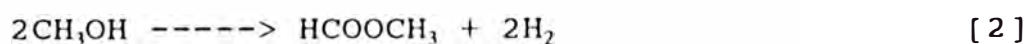
Otros productos químicos obtenidos a partir del metanol son el isopreno y el tolueno. El primero de ellos

se obtiene por reacción del metanol con 1-buteno (5,11), y el segundo a partir de la alquilación del benceno con metanol (11). También en este campo, se han realizado investigaciones para obtener por descomposición catalítica del metanol, monóxido de carbono e hidrógeno o mezcla de ambos (11,12,13).

Otra reacción de gran interés industrial es la **conversión de metanol en formiato de metilo**, ya que este producto se emplea como materia prima en la producción de ácido acético, dimetil formamida, acetona, monóxido de carbono, etc. (14,15,16), como se ilustra en la figura 2.

La reacción se puede realizar por dos vías:

- Deshidrogenación directa:



- Deshidrogenación oxidativa:



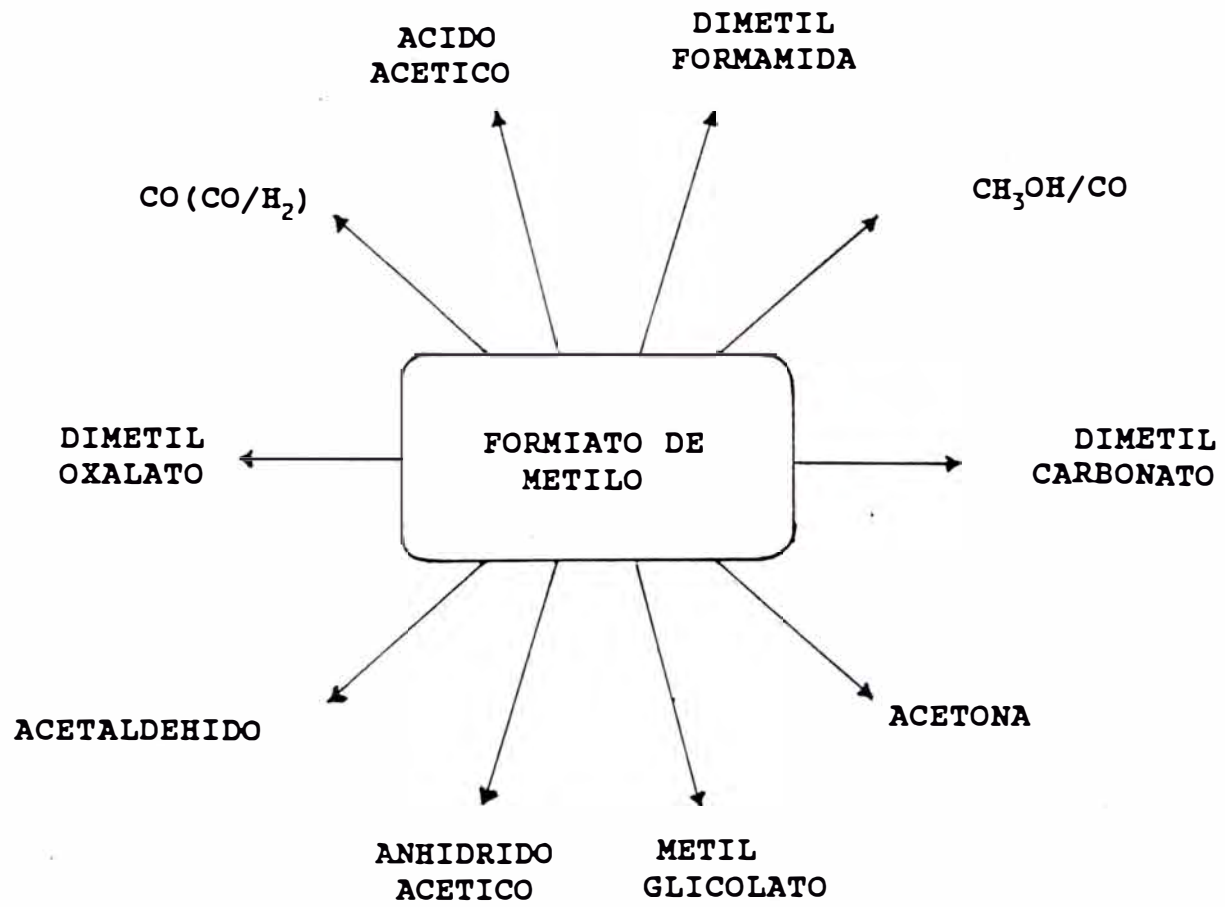


Figura 2: Potenciales aplicaciones de uso del formiato de metilo.

Como ya ha indicado Ai (17), muchos sistemas catalíticos son activos empleando la segunda vía, en la que se logran altos rendimientos debido a que no hay limitaciones termodinámicas. Sin embargo, en este caso se tiene la desventaja de la formación de agua, que reduce el interés económico de la reacción, por lo que, en la práctica se utiliza más la deshidrogenación directa, a pesar de que el rendimiento está limitado por el equilibrio termodinámico, que en este caso es del 40 %.

Para la reacción descrita por la ecuación [2], se han propuesto una serie de catalizadores basados principalmente en óxidos metálicos, tales como el óxido de zinc (18,19), y catalizadores conteniendo cobre (14,20,21,22).

Ambos tipos de catalizadores producen como producto principal el formiato de metilo, sin embargo en el caso del óxido de zinc, la principal desventaja que presenta su utilización, es la aparición de una apreciable cantidad de productos de deshidratación. Por el contrario, los catalizadores basados en cobre son más activos y selectivos para esta reacción, como lo demuestra el gran número de trabajos aparecidos en la literatura sobre el tema (14,18,20,22, 23,25,26).

Así, **Tournir y col.** (23), reseñan conversiones de metanol en el rango de 80-90 %, dando esencialmente dimetil eter con catalizadores de cobre soportados por impregnación en una alúmina amorfa.

Kobayashi y col. (24), prepararon catalizadores de cobre sobre diferentes soportes (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , MnO_2 , y ZrO_2), empleando varias técnicas de preparación y variando adicionalmente el contenido de la fase activa.

Probados en reacción, encontraron que, con bajos contenidos de cobre se formaba una apreciable cantidad de formiato de metilo junto con hidrogeno y dióxido de carbono; y con altos contenidos del metal, la reacción evolucionaba hacia la formación de H_2 y CO_2 .

Los experimentos realizados por **Sodesawa y col.** (25), mostraron que un catalizador Cu-SiO_2 preparado por intercambio iónico, tenía un tiempo de vida mayor para la deshidrogenación del metanol, cuando se le comparaba con aquellos obtenidos por otros métodos (impregnación y precipitación).

Rodriguez-Ramos y col. (26) estudiaron la deshidrogenación de metanol en catalizadores de cobre tipo perovskitas, alcanzando una selectividad hacia

formiato de metilo de aproximadamente el 65 %, con formación adicional de pequeñas cantidades de dimetil eter y metano. Después de dos horas en reacción, tanto la actividad como la selectividad permanecieron estables, sin ninguna desactivación aparente. Además, ellos encontraron que la prerreducción a temperaturas entre 473-723 K, a la que fueron sometidos los catalizadores, no modificaba ni la actividad específica ni la selectividad hacia formiato de metilo.

En los últimos años, el conocimiento de las características texturales y estructurales de algunos silicatos (27,28,29), ha motivado su uso como sustituto de los soportes convencionales (SiO_2 y Al_2O_3) en la preparación de catalizadores soportados, haciéndose uso sobre todo de sus reconocidas propiedades ácidas.

Así, **Kobayashi y Yamamota** (30,31) encontraron que las arcillas ácidas del tipo esmectitas, catalizaban la descomposición de hidrocarburos a altas temperaturas.

Los estudios realizados por **Rentería** (32) acerca de la influencia de las propiedades de la montmorillonita en el cracking de hidrocarburos (previa aplicación de diversos tratamientos ácidos y térmicos), demostraron que los mejores resultados se obtenían con la activación

ácida de la montmorillonita, aunque un tratamiento ácido excesivo producía una pérdida de actividad.

De la misma forma, **Thomas** (33,34) encontró que las arcillas, en las que se han intercalado iones metálicos hidratados, especialmente Al^{3+} y Cu^{2+} , favorecen numerosas reacciones de carácter ácido.

Otros investigadores han empleado montmorillonitas conteniendo cobre y plata para la deshidrogenación de alcoholes (35); cinc, níquel o cobalto para reacciones de desulfuración de hidrocarburos gaseosos (36); ó hierro para la oxidación de alcoholes (37).

En este campo también se han realizado investigaciones con otros tipos de arcillas. Así, **Pinnavaia et al.** (38), han investigado las actividades catalíticas de cationes metálicos intercalados en hectorita, encontrando que el catalizador mostraba una inusual selectividad, causada por las singulares propiedades del espaciado interlaminar del silicato, y especialmente de las propiedades ácidas.

Los estudios realizados por **Morikawa et al.** (39), demostraron que el cobre depositado por intercambio

iónico en una mica con el ión fluor en posición tetraédrica (Cu-TSM), catalizaba la deshidrogenación del metanol en forma selectiva hacia formiato de metilo, logrando valores de selectividad cercanos al 100 %. Este comportamiento del Cu-TSM ha sido atribuido a que, las láminas de la mica, actúan como un soporte inerte para el ión cobre, sin centros activos, siendo en consecuencia, el ión Cu (II) el que cataliza selectivamente la reacción de deshidrogenación del metanol.

En la presente memoria se estudia la reacción de deshidrogenación directa del metanol (ecuación [2]), utilizando dos materiales nacionales: una Bentonita de la Serrata de Nijar (Almería), y una Sepiolita BURRUS (Toledo), como catalizadores y soportes catalíticos.

La bentonita es un mineral arcilloso compuesto fundamentalmente por montmorillonita. Se ha tenido en cuenta la capacidad de cambio catiónico que poseen las bentonitas para introducir en ellas metales en forma de ión, en nuestro caso ión cobre; se busca obtener de esta manera, materiales más estables térmicamente con una gran dispersión y baja tendencia a la sinterización.

Dada la posición de los cationes en la superficie externa e interlaminar, se pueden producir diferentes tipos de interacciones en función de la localización de los iones cobre, bien en la superficie externa o dentro de la interlámina, influyendo de este modo en el comportamiento del catalizador resultante.

En el caso de la sepiolita, esta se corresponde químicamente con un silicato magnésico hidratado, de estructura fibrosa. Sus propiedades texturales y estructurales únicas, su estabilidad química y térmica, la existencia de centros activos de adsorción, así como su abundancia y bajo costo, fueron los factores que determinaron su elección, como material de soporte para la síntesis de los catalizadores, utilizándose como fase activa, el cobre. La incorporación de la fase activa se puede llevar a cabo de diferentes maneras: por un intercambio iónico con los Mg^{2+} terminales; con cationes intercambiables localizados a lo largo de las fibras; por depósito en el interior de las cavidades zeolíticas, o en la superficie externa de las fibras, con lo que se pueden producir diferentes grados de interacción Cu/soporte.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de los diferentes grados de interacción metal/soporte tanto

en la actividad catalítica, como en la selectividad para la producción de formiato de metilo; con este fin se prepararon catalizadores con el mismo contenido en fase activa (10 % de cobre), utilizando dos métodos diferentes de incorporación: impregnación a humedad incipiente y adsorción.

El estudio se completó con la realización de una detallada caracterización estructural y textural de los catalizadores, antes y después de probarse en reacción, con el fin de determinar la naturaleza, y función de los centros activos responsables de la reacción (ecuación 2).

II. MATERIALES Y METODOS DE PREPARACION

II.- MATERIALES Y METODOS DE PREPARACION

El progreso alcanzado actualmente en los catalizadores soportados se debe, en gran medida a, la selección de un soporte conveniente, la elección de un método apropiado de preparación o la combinación de ambos.

Aunque la composición química de los materiales de partida es un factor importante, muchas veces el grado de actividad o selectividad depende más de otras propiedades básicas como la estructura cristalina, porosidad, y área superficial (40).

En este estudio se han utilizado como soportes dos arcillas: una bentonita de la Serrata de Nijar y una sepiolita de la zona de Vicálvaro, comercializada por

TOLSA con el nombre de BURRUS.

La incorporación de la fase activa, Cu (II), se hizo mediante dos técnicas: impregnación y adsorción.

II.1.- SOPORTES

II.1.1.- Bentonita

II.1.1.1.- Generalidades

La bentonita es un mineral arcilloso, compuesto fundamentalmente por montmorillonita, que es un filosilicato de tipo laminar perteneciente al grupo de las esmectitas (41).

La red atómica de los filosilicatos está constituida por tetraédros de $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$, y por octaédros de $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ con $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} o Fe^{2+} .

Los tetraédros están unidos, unos a otros, compartiendo los oxígenos situados en sus vértices, y sus bases están en el mismo plano para formar una red hexagonal.

El oxígeno apical situado en el vértice opuesto a la base del tetraédro está orientado en la dirección normal a la lámina y al mismo tiempo forma parte de la lámina octaédrica adyacente.

El plano común de unión de las láminas octaédrica y tetraédrica está formado por oxígenos apicales compartidos, más grupos OH no compartidos que se ubican en el centro de cada anillo cerrado formado por seis oxígenos apicales y colocados al mismo nivel que aquellos.

La unidad estructural de los filosilicatos contiene tres posiciones octaédricas; dependiendo de si todas estas posiciones están ocupadas o no, se han clasificado a las esmectitas como:

- Trioctaédricas, si están ocupadas las tres posiciones por cationes M^{2+} , y
- Dioctaédricas, si solo se ocupan dos por M^{3+} .

Una estructura formada por una lámina de tetraédros unida a otra de octaédros, forman una capa 1:1, caracterizada porque el plano no compartido de aniones en la capa octaédrica está constituido totalmente por grupos OH.

Una capa 2:1, está formada por una capa de alúmina octaédrica entre dos de sílice tetraédrica, ambas con los vértices dirigidos hacia la capa octaédrica.

Las superficies superior e inferior de las

láminas elementales son átomos de oxígeno y el enlace entre ellas es débil, lo que permite que puedan penetrar entre las láminas moléculas de agua u otras moléculas polares, formando un espacio que recibe el nombre de superficie interlaminar, dando lugar a la expansión de la estructura a lo largo del eje Z.

Particularmente, la montmorillonita tiene una configuración dioctaédrica y estructuralmente es un silicato laminar del tipo 2:1, como se muestra en la figura 3.

En la estructura existen cargas negativas, debido a que siempre hay sustituciones isomórficas tanto en las capas tetraédricas, de Si^{4+} por Al^{3+} , como en las octaédricas, de Al^{3+} por otros cationes divalentes, como Fe^{2+} , Mg^{2+} , etc., que son compensadas por cationes hidratados intercambiables situados entre las láminas.

Los cationes presentes más comunes son: Na^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} , si bien pueden haber otros cationes, incluso iones orgánicos, que se pueden introducir por reacciones de intercambio iónico.

La cantidad total de estos cationes se determina analíticamente y se expresa en meq /100 g

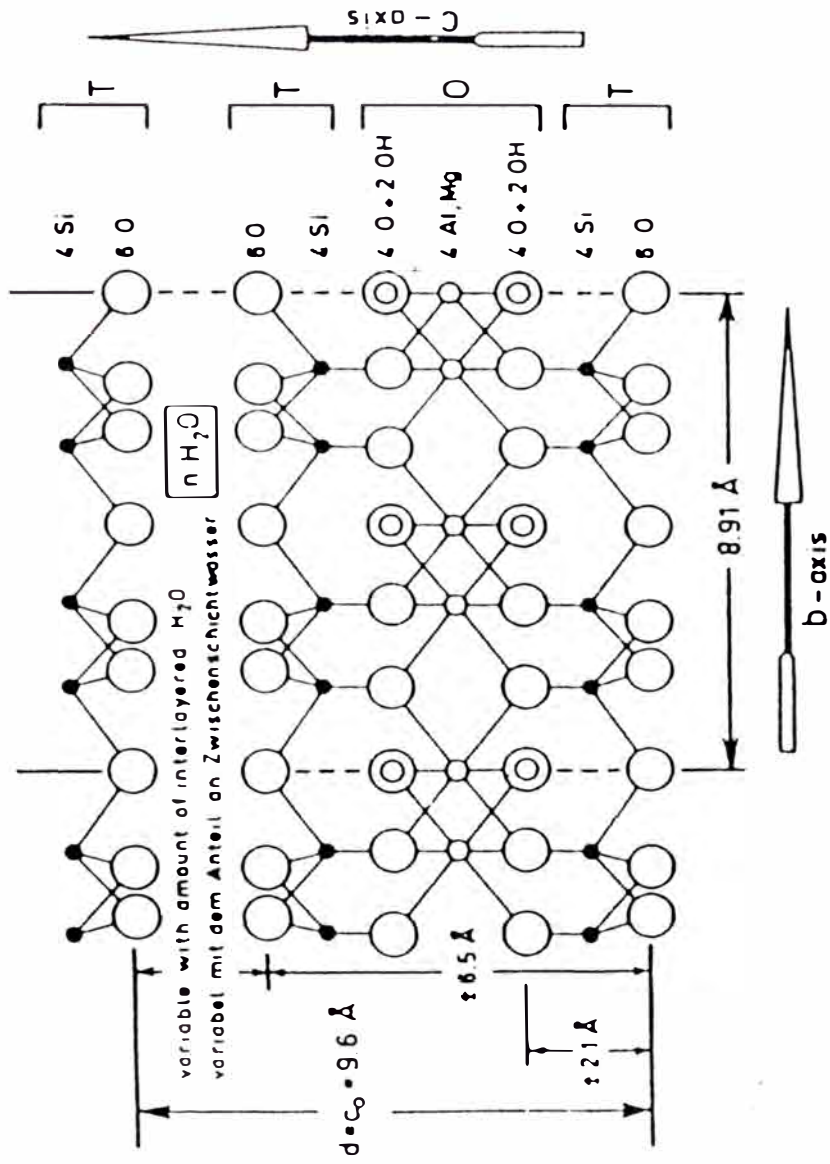
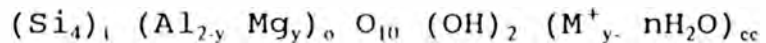


Fig.3. Estructura de la Bentonita

de muestra seca y se denomina capacidad de cambio catiónico de la arcilla.

La fórmula idealizada de la montmorillonita (42), considerando la mitad de la celda elemental y sin sustituciones tetraédricas sería



donde los cationes intercambiables están como iones monovalentes, M^+ y estos se muestran hidratados por $n \text{H}_2\text{O}$, que incluye el agua interlaminar no asociada específicamente con los iones.

El espaciado basal de la montmorillonita, puede variar en amplio rango, desde un mínimo de $9,6 \text{ \AA}$, cuando no se encuentren presentes moléculas polares entre las capas, hasta aproximadamente 21 \AA y más según el tipo de intercalación.

La bentonita tiene interesantes propiedades físico-químicas, que le confieren una gran número de aplicaciones en la industria, en la que se aprovechan fundamentalmente su gran capacidad adsorbente y sus propiedades ácidas (43).

El principal consumidor de esta materia prima es la industria del petróleo, que la utiliza como adsorbente para eliminar las impurezas en

suspensión, en los productos de la destilación fraccionada de los crudos, y como catalizador o soporte de catalizadores en reacciones de transformación de sus derivados. También se emplea en la industria textil, producción de caucho, industria del jabón, artículos de cosmética y farmacéuticos, cerámica, etc. Su utilización puede incrementarse y mejorarse modificando convenientemente su textura y los centros activos de su superficie.

II.1.1.2.- Características del Material de Partida

Para este estudio se ha empleado una bentonita de la Serrata de Nijar (Almería), suministrada por Minas de Gador S.A. Presenta un color grisáceo y aspecto pulverulento, a la que denominaremos en adelante como Bent., y como montmorillonita (Mont.) cuando nos refiramos a la bentonita purificada.

Presenta las siguientes características:

a.-) Análisis Elemental

Componentes	Comp. Química (% en peso)
SiO ₂	51,90
Al ₂ O ₃	15,72
Fe ₂ O ₃	2,25
MgO	5,84
CaO	1,29
Na ₂ O	2,95
K ₂ O	0,59
TiO ₂	0,43
NiO	0,025
H ₂ O	13,02
P.C. (CO+CO ₂)	5,99

b.-) Capacidad de Cambio (CEC) de la montmorillonita = 61.6 meq/100g.

c.-) - Superficie Específica (S_{BET}) = 87 m²/g
 - Constante (C_{BET}) = 339
 - Volumen de Poros ($P/P_0=0,98$) = 0.121 cc/g

d.-) El difractograma de rayos X de la muestra purificada (figura 4), se corresponde con

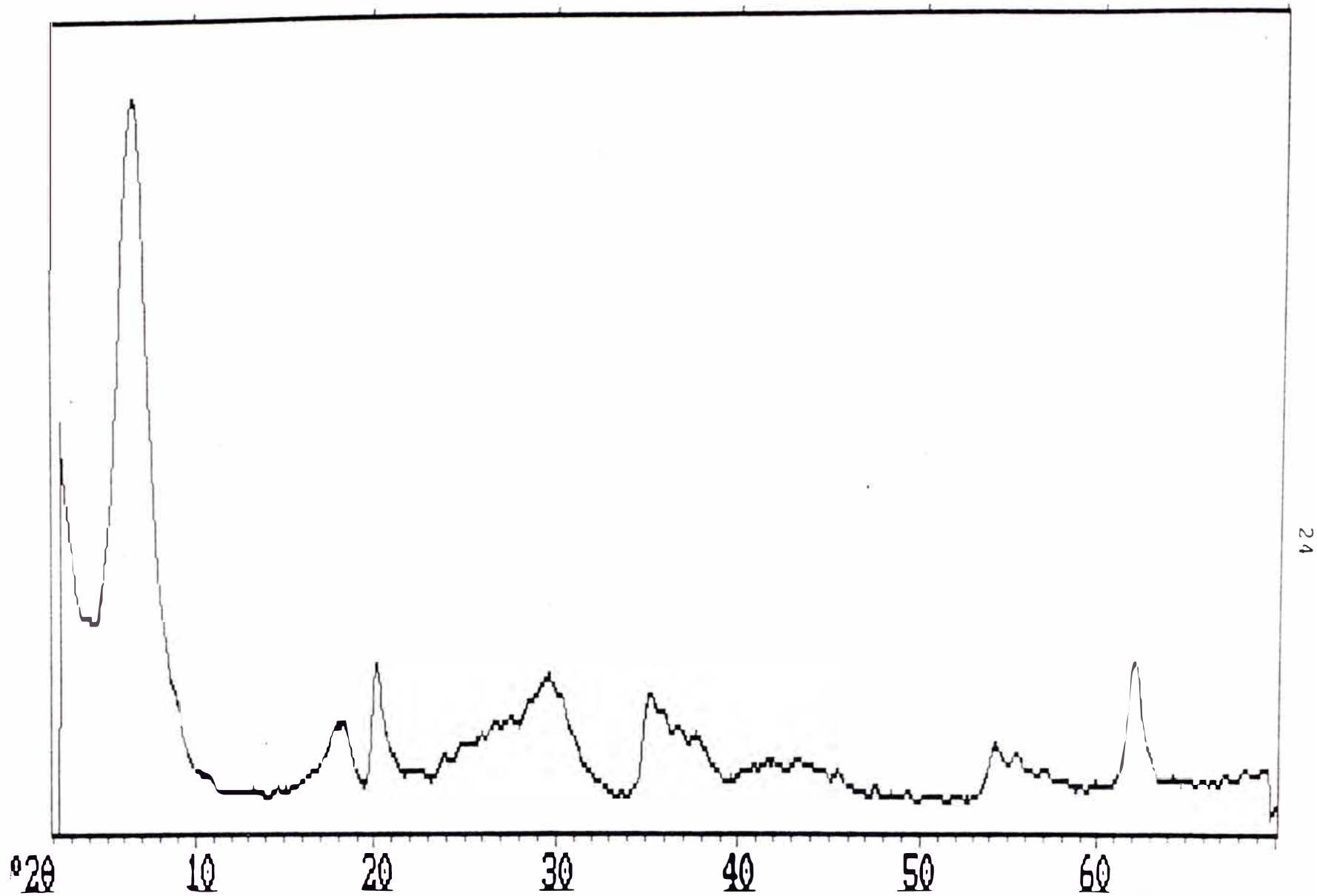


Fig. 4. Difractograma de Rayos X de la Montmorillonita.

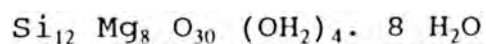
los encontrados en literatura (44) (fichas ASTM 13-259 y 29-1498), y pertenecen a muestras de montmorillonitas bastante puras. También, se observa un pico agudo aproximadamente a 1,49 Å, (reflexión 060), indicativo de un mineral dioctaédrico (42).

II.1.2.- Sepiolita

II.1.2.1.- Generalidades

Otra arcilla que en la actualidad está ganando interés en el uso como catalizador, es la sepiolita; este es un mineral arcilloso perteneciente al grupo de los filosilicatos conocido como sepiolita-paligorskita.

La sepiolita corresponde químicamente a un silicato magnésico hidratado, tipo caja, y cuya fórmula ideal según Brauner y Preisinger (45) es:



dispuesta en el monocristal que se representa en la figura 5.

Presenta una estructura fibrosa enormemente alargada en la dirección X pero está limitada lateralmente a lo largo del eje Y.

La sepiolita tiene 8 posiciones octaédricas por cada media celdilla unidad, normalmente ocupadas por magnesio, aunque pueden estar en estas posiciones otros cationes, tales como níquel o hierro.

Esta estructura difiere totalmente del resto de los minerales laminares, ya que la capa tetraédrica de sílice es continua, pero con los extremos apicales del tetraedro de sílice invertidos cada seis unidades tetraédricas, lo que produce discontinuidades en la capa octaédrica de magnesio (46).

Como consecuencia de la red tridimensional formada, las partículas de sepiolita no tienen una morfología laminar como las esmectitas, sino que presenta canales orientados en la dirección del eje longitudinal de las fibras de dimensiones $5,6 \times 10 \text{ \AA}^2$. Estos canales son denominados **canales zeolíticos**, por analogía con los presentes en las zeolitas, y

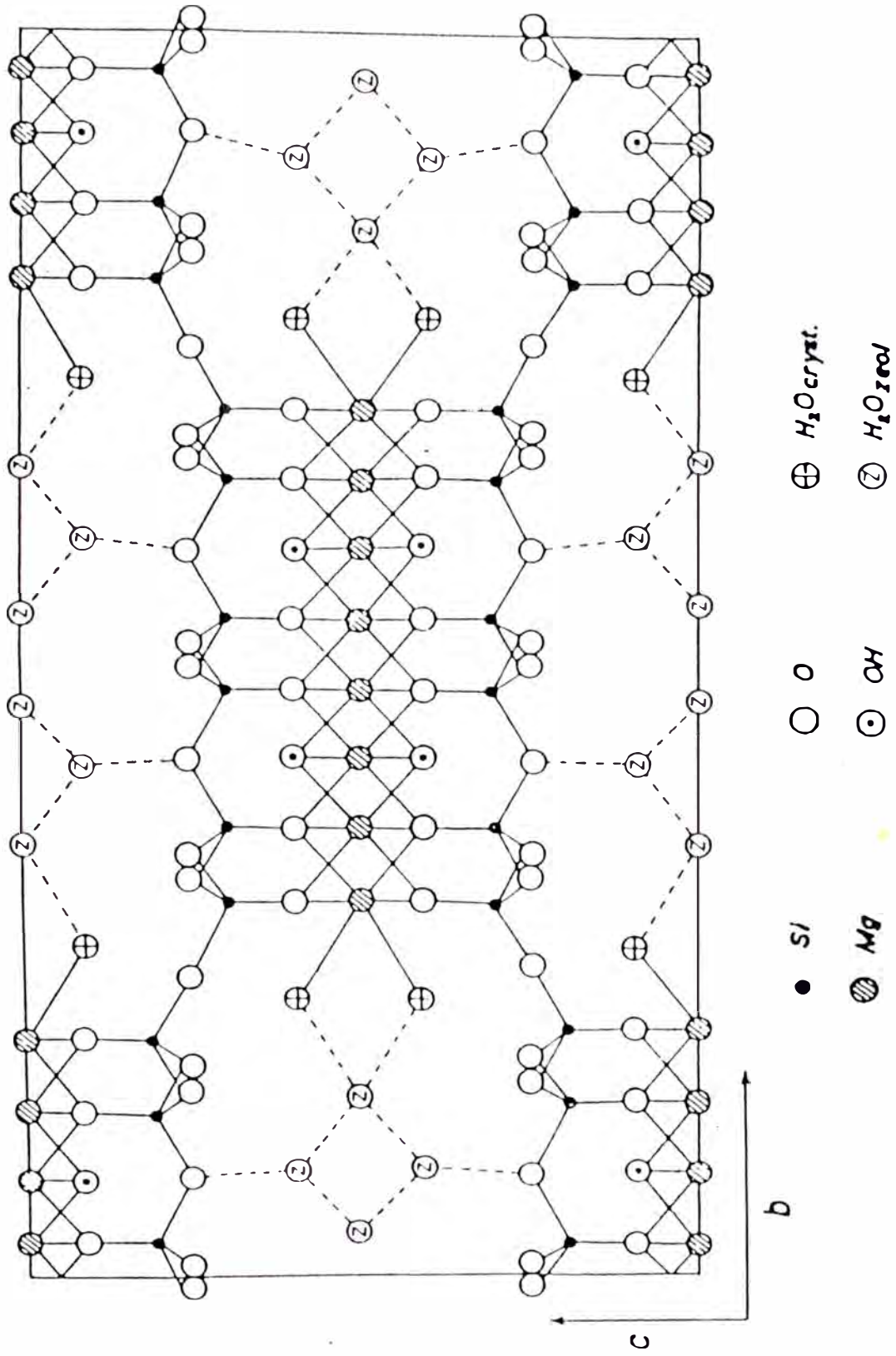


Fig.5. Estructura de la Sepiolita

son los que confieren al material unas propiedades singulares de microporosidad.

La superficie total de la sepiolita, calculada a partir del modelo estructural y teniendo en cuenta la superficie interna de los canales, es de 800 - 900 m²/g (47), si bien la superficie accesible suele estar entre los 200 - 350 m²/g.

En una sepiolita hay tres clases de centros de adsorción (48):

- Iones oxígeno (de las capas tetraédricas de sílice) que pueden tener actividad residual tras sustituciones isomórficas de los silicios correspondientes.

- Moléculas de agua coordinadas a iones Mg²⁺, que no muestran propiedades ácidas como las de las esmectitas, pero que pueden formar puente de hidrógeno con las especies adsorbidas (moléculas polares) en proporción hasta de un 50 %, dependiendo del tamaño, polaridad y tensión de vapor de los sustituyentes.

Grupos -SiOH superficiales (silanoles),

originados por la rotura de enlaces Si-O-Si en la superficie externa de la capa tetraédrica.

Estos grupos están situados a intervalos de 5 Å a lo largo del eje de la fibra y pueden interaccionar con moléculas adsorbidas sobre la superficie externa de la sepiolita, siendo capaces de formar enlaces covalentes con ciertos reactivos orgánicos.

La sepiolita tiene una gran variedad de aplicaciones industriales gracias a sus propiedades físico-químicas. Por su elevada superficie específica, resistencia mecánica y estabilidad térmica, la sepiolita se utiliza como soporte de catalizadores metálicos en procesos de demetalización, hidrodeshulfuración e hidrocraqueo.

También se la emplea en la producción de butadieno a partir de etanol, y en la obtención de hidrocarburos a partir del metanol.

Otros usos son: como soporte de fitosanitarios, agente decolorante, carga de caucho, filtro de cigarrillos, producto desodorante, adsorbente granular, etc.

Las propiedades de la sepiolita se pueden

modificar mediante diversos tratamientos mecánicos, térmicos o químicos, que actuarían sobre su superficie específica, porosidad, adsorción u otra característica de la superficie, y podría contribuir a la mejora de determinadas propiedades del material para su utilización en diversas aplicaciones tecnológicas (49).

II.1.2.2.- Características del Material de Partida

Se ha trabajado con una sepiolita denominada BURRUS, con una pureza del 95 %, y libre de asbestos, suministrada por TOLSA. Para su posterior identificación, a este material se ha denominado Sepi.

La caracterización de la sepiolita de partida, se ha hecho por diferentes técnicas experimentales, en nuestro laboratorio o bien se ha extraído de diferentes estudios hechos por otros autores (50,51,52).

Presenta las siguientes características:

a.-) Análisis Elemental

Componentes	Comp. Química (% en peso)
SiO ₂	60,5
Al ₂ O ₃	4,4
MgO	19,5
CaO	2,0
Fe ₂ O ₃	1,3
Na ₂ O	0,5
K ₂ O	1,3
P.C. (CO+CO ₂)	10,6

b.-) Capacidad de Cambio (CEC) = 10 meq/100g

c.-) - Superficie Específica (S_{BET}) = 238 m²/g

- Constante (C_{BET}) = 303

- Volumen de Poro($P/P_0=0,98$) = 0,528 cc/g

d.-) El difractograma de rayos X de la muestra (figura 6), muestra que se trata de un

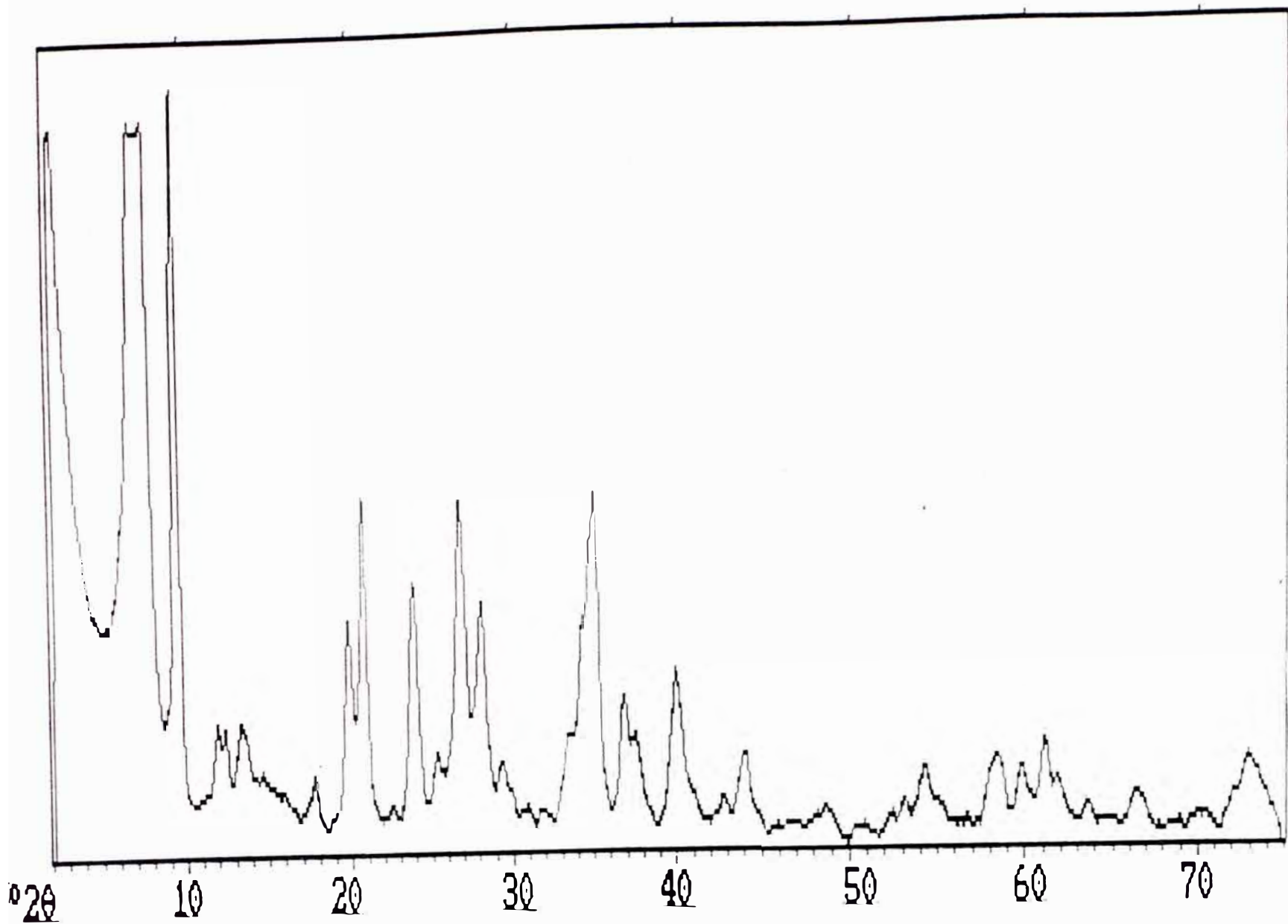


Fig. 6. Difractograma de Rayos X de la Sepiolita.

material de gran pureza; los espaciados basales registrados en el difractograma se corresponden con los encontrados en la literatura (52) (ficha ASTM 29-1492), observándose que la reflexión máxima es la de 12,10 Å.

II.2.- METODOS DE PREPARACION DE CATALIZADORES

La elección de las operaciones unitarias y el orden en el cual se efectúen dependerá del catalizador considerado y condicionaran en gran parte, sus propiedades catalíticas, térmicas y económicas (53).

Por tanto, es necesario tener en cuenta que en toda técnica de preparación, se debe distinguir las siguientes etapas (54):

- a) Preparación Química, de la cual dependerá la distribución del componente precursor sobre el soporte.
- b) Tratamiento Térmico, que comprende el secado y la calcinación del sólido resultante.

- c) Activación del componente químico que constituye el precursor (el cual podría, después de las etapas a) y/o b), no ser idéntico al precursor inicial), para obtener finalmente el estado metálico activo.

Para la preparación química de los catalizadores, materia de este estudio, se ha empleado las técnicas que se detallan a continuación.

II.2.1.- Purificación

Con el fin de eliminar las impurezas de otros minerales que acompañan a la bentonita (feldespatos, cuarzo, mica, y materia orgánica), se obtuvo la fracción de la arcilla con un diámetro equivalente $\leq 2 \mu\text{m}$.

La purificación se llevó a cabo siguiendo el procedimiento clásico de decantación en los tubos de Atterberg, (decantación controlada), separándose cada 24 h, los primeros 20 cm de la solución, que corresponden a la fracción $\leq 2 \mu\text{m}$. Esta operación de repite varias veces, al final de los cuales se

elimina la fracción más gruesa, que es la que contiene las impurezas.

II.2.2.- Preparación de Catalizadores

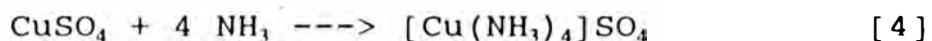
Se han preparado una serie de catalizadores de cobre soportados sobre los dos tipos de silicatos ya descritos, con un contenido teórico de 10 % de cobre. Dada las características peculiares de cada material de soporte, se realizó la incorporación de la fase activa por dos vías: ácida y básica, con la finalidad de estudiar su influencia en el material resultante, por ello en la preparación se han utilizado dos sales de cobre:

- **Nitrato de cobre hidratado** $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ para análisis, se eligió por ser fácilmente eliminable el NO_3^- , lo que evita posteriores problemas de envenenamiento en la reacción.

- **Complejo de cobre** $[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4]$ (55). Para la preparación de esta sal, se disolvieron 20g de CuSO_4 , en una mezcla de 30 ml de NH_3 y

20 ml de H₂O; la solución se enfria y agita continuamente con 30 ml de alcohol; una vez filtrada la muestra, se lava con 25 ml de una mezcla, a partes iguales en volumen de alcohol y amoniaco, y posteriormente con 25 ml de una mezcla de alcohol y éter; la sal resultante se seca en aire y se identifica por DRX.

Reacción:



La incorporación de la fase activa (cobre), se ha realizado por adsorción y por impregnación a humedad incipiente.

II.2.2.1.- Método de Impregnación

La técnica de impregnación consiste en el contacto del soporte preformado, con una solución de una sal metálica que contiene los elementos activos, posteriormente durante el secado el disolvente se elimina por evaporación.

Se pueden considerar, diferentes etapas en la preparación de un catalizador impregnado en un soporte:

- a) Evacuación del soporte.
- b) Contacto del soporte con la solución impregnante.
- c) Eliminación del exceso de solución.
- d) Secado.
- e) Calcinación y activación.

El tiempo de evaporación de la disolución debe ser pequeño a fin de evitar problemas de recristalización de la sal. Además, con esta técnica se consigue de que no haya ninguna interacción entre el precursor y el soporte.

Un problema que puede producirse es, la migración de la solución en el soporte impregnado durante el secado (56-57). Por otro lado, las ventajas de este método son la simplicidad técnica, el bajo costo y la reproducibilidad de la carga metálica.

También, si el contenido del metal está limitado por la solubilidad del componente metálico, se pueden hacer múltiples etapas de impregnación.

Cuando el volumen de la disolución del componente activo, es solo ligeramente superior al volumen de poros del soporte, aproximadamente un 30% (58), este método es denominado impregnación a humedad incipiente.

Debido a la escasa interacción, no se realiza ningún lavado después de la impregnación, ya que cualquier lavado podría eliminar fácilmente la fase del precursor.

Finalmente, se debe tomar en cuenta que durante la etapa de calcinación, pueden ocurrir dos fenómenos:

- a) Formación del óxido del precursor por descomposición de la sal impregnante.
- b) Creación de algunos enlaces químicos entre el óxido del precursor y el soporte.

La metodología experimental que se siguió fue: se determinó previamente el volumen de poros por gramo de la bentonita purificada, tamizada y calcinada a 573 K durante 2 horas, y se preparó una disolución de 1,5 g del complejo de cobre $[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4]$, con el volumen de agua destilada requerida (3,6 ml) para la impregnación. A dicha

disolución de $\text{pH} = 9,9$, se adicionaron 4 g de soporte, mezclando lentamente y manteniendo una temperatura de 298 K, con agitación constante durante unos minutos; seguidamente se secó en estufa a 313 K durante 16 horas.

En la terminología empleada para la denominación de los catalizadores obtenidos, se utilizó la primera letra para indicar el tipo de soporte, la segunda para el método de preparación, y la tercera para el medio en que fueron preparadas. Por consiguiente, para su identificación posterior este catalizador será denominado BIB.

II.2.2.2.- Método de Adsorción

A diferencia del método anterior, se emplea esta técnica cuando se pretende que el precursor interaccione con el soporte (58); estas interacciones están básicamente controladas por:

- a) El tipo de soporte y el estado de la superficie:

- Número y naturaleza de los grupos funcionales.
- Las propiedades ácido-base.

b) La solución de impregnación:

- pH
- Tipo, y concentración del metal precursor
- Presencia de iones competitivos.

Dependiendo de las fuerzas de adsorción involucradas, el tipo de enlace puede provenir de enlaces: electrostáticos, covalentes, puentes de H₂, etc.

En este método de preparación, el soporte se sumerge en la solución que contiene el componente metálico, el lodo formado se agita durante 2 horas, y el producto resultante se seca, previo filtrado y lavado.

Para unas determinadas condiciones, el número de centros o puntos de adsorción de la superficie del soporte es limitada, y por lo tanto, también lo es la cantidad de fase activa que puede incorporarse a ella.

En función de la fuerza difusora y condiciones

de adsorción de la especie precursora, se puede variar el número de centros potenciales de anclaje, y por lo tanto lograr un mayor control sobre la dispersión y una mejor distribución de las especies activas dentro del catalizador.

Otra característica interesante del método de intercambio iónico ó adsorción es que, el contraión que se introduce conjuntamente con el componente metálico en el soporte, puede ser fácilmente eliminado por lavado, debido a que éste es repelido por la superficie del soporte que posee carga del mismo signo.

El procedimiento empleado fue el siguiente: Previa a la incorporación del ión Cu (II), ambos soportes (bentonita y sepiolita) con tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,5 mm (luz de malla 0,5-0,4 mm), se les sometió a un tratamiento térmico a 573 K durante 2 h. Un peso determinado de soporte, 2 g, se dispersó en 800 ml de agua destilada y se mantuvo en agitación constante durante 2 h.

Se preparó una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con un 10 % de cobre en un medio ácido (pH=4,5), que se incorporó gota a gota al soporte. La mezcla

se mantuvo a temperatura ambiente y en agitación magnética continua por 10 horas, tiempo necesario para completar la reacción de intercambio entre el cobre y los cationes de cambio del soporte.

A continuación, se filtró la suspensión, y se introdujo esta, en las membranas de diálisis que estaban colocadas en recipientes con un volumen de agua tal que, la relación era de un litro de agua por gramo de arcilla. El agua se renueva cada 24 horas, hasta conseguir la eliminación total del catión excedente, controlada por medidas de conductividad. En todos los casos, la suspensión se secó en estufa a 383 K durante 16 horas.

Un procedimiento similar se realizó, utilizando una disolución acuosa del complejo de cobre $[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4]$, en un medio básico (pH = 9,5).

La denominación o referencia de la serie se indica en la Tabla 1, siguiendo la terminología adoptada anteriormente.

Tabla 1
Precursores obtenidos por Adsorción

Soporte	Sal de cobre	Denominación
Bentonita	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	BAA
Bentonita	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	BAB
Sepiolita	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	SAA
Sepiolita	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	SAB

III. TECNICAS EXPERIMENTALES

III.- TECNICAS EXPERIMENTALES

A continuación se va a considerar de una manera esquemática, las técnicas experimentales más importantes para la caracterización físico-química de los catalizadores, antes y después de reacción.

III.1.- CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA

III.1.1.- Absorción Atómica.

El análisis elemental y el contenido de cobre en las muestras, se realizó por el método de Langmyhr (60), que consiste en hacer una disgregación de la muestra con ácido fluorhídrico de una concentración del 38% como agente disgregante.

Se partió de 100 mg de muestra, que una vez disgregada se diluyó y enrasó hasta una concentración adecuada que estuviera dentro del rango de validez de la ecuación de Beer. En todo el tratamiento, se utilizó material aforado de polietileno.

El análisis se efectuó en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer, modelo 3030, equipado con CRT. La ganancia, la corriente de lámpara de cátodo hueco y el procesamiento de señales y datos, son controlados automáticamente. El modelo 3030 admite hasta ocho patrones, calibra automáticamente el cero y las concentraciones de calibración, incluyendo la corrección automática de curvatura, y se puede ajustar por una ecuación lineal de dos o tres coeficientes. Dispone además de un método estandar, para trabajar por adición, junto con un método de calibración de patrones de adición.

Para el análisis de los elementos, el sodio y el potasio se determinaron por emisión y el resto de los elementos por adsorción, utilizando como fuente de radiación, lámparas de cátodo hueco marca Intensitron. Las condiciones de medida, longitud de onda, anchura de rendija (nm) y composición de la

llama utilizadas, fueron en todo momento las indicadas en el manual de operación, y son las que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2
Condiciones de medida por A.A.

Elem.	Modo	λ (nm)	Rendija	Llama
Na	Emisión	589,0	0,7	aire-acetileno
K	Emisión	766,4	2,0	aire-acetileno
Si	Absorción	251,6	0,2	N ₂ O-acetileno
Al	Absorción	309,3	0,7	N ₂ O-acetileno
Mg	Absorción	285,2	0,7	aire-acetileno
Ca	Absorción	422,7	0,7	aire-acetileno
Fe	Absorción	248,3	0,2	aire-acetileno
Mn	Absorción	279,5	0,2	aire-acetileno
Ni	Absorción	232,0	0,2	aire-acetileno
Cu	Absorción	327,4	0,7	aire-acetileno

III.1.2.- Microscopía Electrónica de Barrido y EDX

Los estudios morfológicos de las muestras se han hecho en un Microscópio Electrónico de Barrido ISI DS-130, que lleva acoplado un procesador KEVEX 8000-II, y un detector Si/Li con ventana de Be de 7 μm , para el análisis por energía dispersiva de Rayos X (EDX) de los elementos con número atómico superior al sodio.

Las muestras, en forma de polvo, se montaron en un portamuestra de grafito y se pegaron con suspensión de grafito. Para evitar el efecto de acumulación de carga estática en los estudios morfológicos, las muestras se cubrieron con una película conductora de Au/Pd de unos 15 nm de espesor. Para los estudios analíticos, estas se analizaron sin ningún tipo de recubrimiento, porque el tratamiento con Au/Pd introduce las líneas de Au y Pd que solapan algunas líneas de elementos que interesan investigar.

Los elementos de interés en el análisis fueron: Si, Al, Cu, y Mg. El análisis semicuantitativo de las muestras se hizo siguiendo los métodos convencionales, y utilizando un programa de

deconvolución gaussiana.

Se utilizó además un programa MAGIC, para análisis sin patrón, las concentraciones obtenidas, normalizadas a 100, son las concentraciones relativas de los elementos de interés, sin tener en cuenta los elementos no detectados.

III.1.3.- Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂

La determinación de la superficie específica, así como de la meso y microporosidad de las muestras antes y después de reacción, se ha realizado a partir del estudio de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en un equipo Micromeritic ASAP-2000; lleva acoplado un ordenador ADI-DM-14F que sirve como base de tratamientos de datos.

Las muestras entre 0,7 a 1 g, fueron previamente desgasificadas a 413 K por 18 horas a 5×10^{-3} Torr de presión, posteriormente se sometieron a presiones crecientes de N₂ a la temperatura de -77 K; una vez alcanzada la saturación, se invierte el proceso obteniéndose así las isotermas de adsorción-desorción correspon-

dientes. De los primeros datos, a presiones relativas inferiores a 0,40 se obtiene la superficie específica, tomando como referencia la superficie transversal de la molécula de nitrógeno ($0,162 \text{ nm}^2$) y aplicando la ecuación BET (61).

En el análisis de microporos de las muestras, para la obtención de la curva t , se aplicó los criterios dados por Lecloux (62); las gráficas de distribución acumulada de volumen de poro frente al diámetro medio de poro se obtuvieron tomando en cuenta la rama de adsorción ó desorción de la isoterma, según el modelo de poro predominante en cada muestra.

III.1.4.- Porosimetría de Intrusión de Hg

Esta técnica consiste en forzar por presión, la penetración de mercurio en los poros y espacios interparticulares de la muestra.

Una vez medidos los volúmenes de Hg que han penetrado a presiones crecientes, se puede hacer una representación gráfica de la distribución del volumen de poros frente al radio de los mismos, por aplicación de la ecuación de Washburn (63).

$$P = [-2\gamma \text{ Cos } \theta]/r \quad [5]$$

donde:

P = presión aplicada

γ = tensión superficial del Hg

θ = ángulo de contacto Hg-sólido

r = radio de poro

En el caso del mercurio, los valores que se han tomado de las constantes son $\theta = 130^\circ$ y $\gamma = 485$ dinas cm^{-1} . Si la presión se expresa en psi, la ecuación anterior queda de la siguiente forma:

$$P = [90000/ r(\text{Å})] \quad [6]$$

Se ha utilizado un porosímetro Micromeritics Porosizer 9310, que alcanza presiones de 30,000 psi (2100 Kg/cm^2), pudiendo determinar volúmenes de poros con un radio mínimo de 30 Å. La sensibilidad del aparato permite detectar cambios de volumen de poro por debajo de 1 μl .

El equipo realiza medidas por encima y por debajo de la presión atmosférica. La muestra una vez desgasificada a 10^{-2} Torr, se somete a presiones crecientes desde 0,5 hasta 30000 psi.

III.1.5.- Difracción de Rayos X

Los diagramas de Difracción de Rayos X se obtuvieron en un Difractómetro Siemens modelo KRISTALLOFLEX D-500, usándose radiación $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda de $1,5418 \text{ \AA}$, filtro de níquel, 40 Kv y 25 mA. El barrido (entre 2° y 75°) se hizo a una velocidad de 2. grados por minuto, trabajando dentro del rango de intensidades de 1×10^3 y RTC de 2. El método escogido es el diagrama de polvo cristalino, las reflexiones obtenidas se recogen en un contador proporcional desde el que pasan al registro gráfico correspondiente. Las partículas cristalinas de la muestra están dispuestas al azar sin una orientación preferente.

III.1.6.- Análisis Térmico

Los análisis térmicos diferenciales, se realizaron en una termobalanza Stanton Redcroft STA-780, acoplado con un DC Amplifier, una microbalanza con un controlador de temperatura DTA 781 y UTP.

En todos los casos, los análisis se realizaron en condiciones de $V_p = 2$ mm/min; DTA = $50 \mu\text{V}$, rango de temperaturas de 293 - 1273 K, y sistema en aire estático.

Para los análisis termogravimétricos, la microbalanza dispone de un sistema de entrada de gases N_2 , H_2 , O_2 , He y aire en orden a realizar los análisis en atmósfera controlada, la sensibilidad es de $0,2 \mu\text{g}$.

El equipo permite trabajar en un rango de temperaturas de 298 - 1573 K, con velocidades de calentamiento comprendidas entre $0,1$ y $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, y un peso de muestra de 5 a 50 mg.

III.1.7.- Espectroscopía Infrarroja.

La identificación de los grupos superficiales por el estudio de las bandas de los espectros infrarrojos de las muestras, se ha llevado a cabo en un Espectrómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier Nicolet modelo 5ZDX, con un rango espectral de $4800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, y con una resolución de $2\text{-}4 \text{ cm}^{-1}$.

El detector es de tipo DTGS con una ventana de KBr y una velocidad móvil del interferómetro de

0,32 cm/seg. Las muestras se prepararon por dilución con KBr (aproximadamente el 98 % del total) y formando pastillas bajo una presión de 5 Kg/cm².

III.1.8.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Emisión (XPS)

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de emisión (XPS), se determinó el contenido de cobre y su estado de oxidación en la superficie de las muestras. El término superficial queda restringido aquí, no solamente a la superficie externa, sino también a una pequeña porción del sólido (sub-superficial) próxima a aquella. El espesor de esta región, que corresponde a la profundidad de escape de los electrones del sólido, depende del tipo de material; en nuestro caso es del orden de 10-30 Å.

Esta técnica (XPS), se basa en el bombardeo de la muestra con un haz monocromático de Rayos X, que arranca electrones de los niveles atómicos más profundos, y en el análisis de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos. Se obtiene así, un espectro que es la representación del número de electrones emitidos por intervalo de energía frente

a su energía cinética.

El haz de energía emitido al interaccionar con los átomos de esta región espectral, por efecto fotoeléctrico, causan la emisión de electrones cuya energía cinética (KE) viene dada por

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad [7]$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de ligadura del electrón en el orbital atómico y Φ_s es la función de trabajo del espectrómetro.

Los espectros XPS proporcionan información cualitativa acerca de la composición elemental de la superficie del sólido; y permiten la identificación del estado de oxidación en que se encuentre un elemento (61,62), debido a que la energía de ligadura, relacionada con la energía cinética de los electrones, es característica de cada elemento. El análisis cuantitativo de la superficie de la muestra (65) se realiza en base a las intensidades de los picos fotoelectrónicos.

Los espectros fotoelectrónicos se registraron en un equipo Leybold-Heraeus LHS 10, provisto de un anticátodo de magnesio ($MgK\alpha = 1253,6 \text{ eV}$), operando

a una potencia de 120 W. Para la obtención de los espectros, la presión residual dentro de la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 6×10^{-9} Torr ($1 \text{ Torr} = 133,3 \text{ N.m}^{-2}$). Las muestras, en forma de polvo, se prensaron, utilizando adicionalmente vacío, en pequeños cilindros (9 mm de diámetro por 1 mm de altura) con una presión entre 250-500 kg/cm² y se montaron sobre una barra horizontal que permite introducir las rápidamente en la cámara de análisis.

Cada región espectral fue una señal promediada para un número de emisiones, a fin de obtenerse una buena relación señal-ruido. Para la determinación con exactitud de las energías de ligadura, se tomó como carga de referencia el pico correspondiente al Si_{2p} a 103,4 eV.

III.2.- CONDICIONES DE REACCION Y EQUIPO

Los test de actividad para la dehidrogenación de metanol se realizaron en un reactor tubular de vidrio (0,9 cm OD) de lecho fijo, a presión atmosférica, equipado con válvulas de muestreo de gases de entrada y salida conectadas a un

cromatógrafo de gases (figura 7).

La temperatura de reacción se midió mediante un termopar colocado en la pared exterior del lecho catalítico. El metanol se alimenta dentro del reactor, burbujeando un flujo de helio ($50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) a través de un saturador - condensador mantenido a 293 K, el cual permite obtener una concentración constante de 12 % en volumen durante la prueba.

Se utilizó una carga de catalizador de 0,5 - 1,0 g en cada experimento. Previo a la reacción las muestras se sometieron "in situ", a la acción de una corriente de 50 cc/min de He ó bien de H_2 , durante 12 horas a 573 K, con el objeto de descomponer el precursor en el primer caso y de reducirlo en el segundo, para posteriormente estudiar su comportamiento en reacción.

La reacción se estudió entre 453 K y 523 K, a un tiempo de contacto fijado previamente. Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases (Hewlett Packard 5840 A), conectado en línea y equipado con un detector de ionización de llama y con una columna Chromosorb 101 para la separación de los productos.

Para comprobar la buena reproducibilidad de la metodología empleada y de los tests catalíticos, se

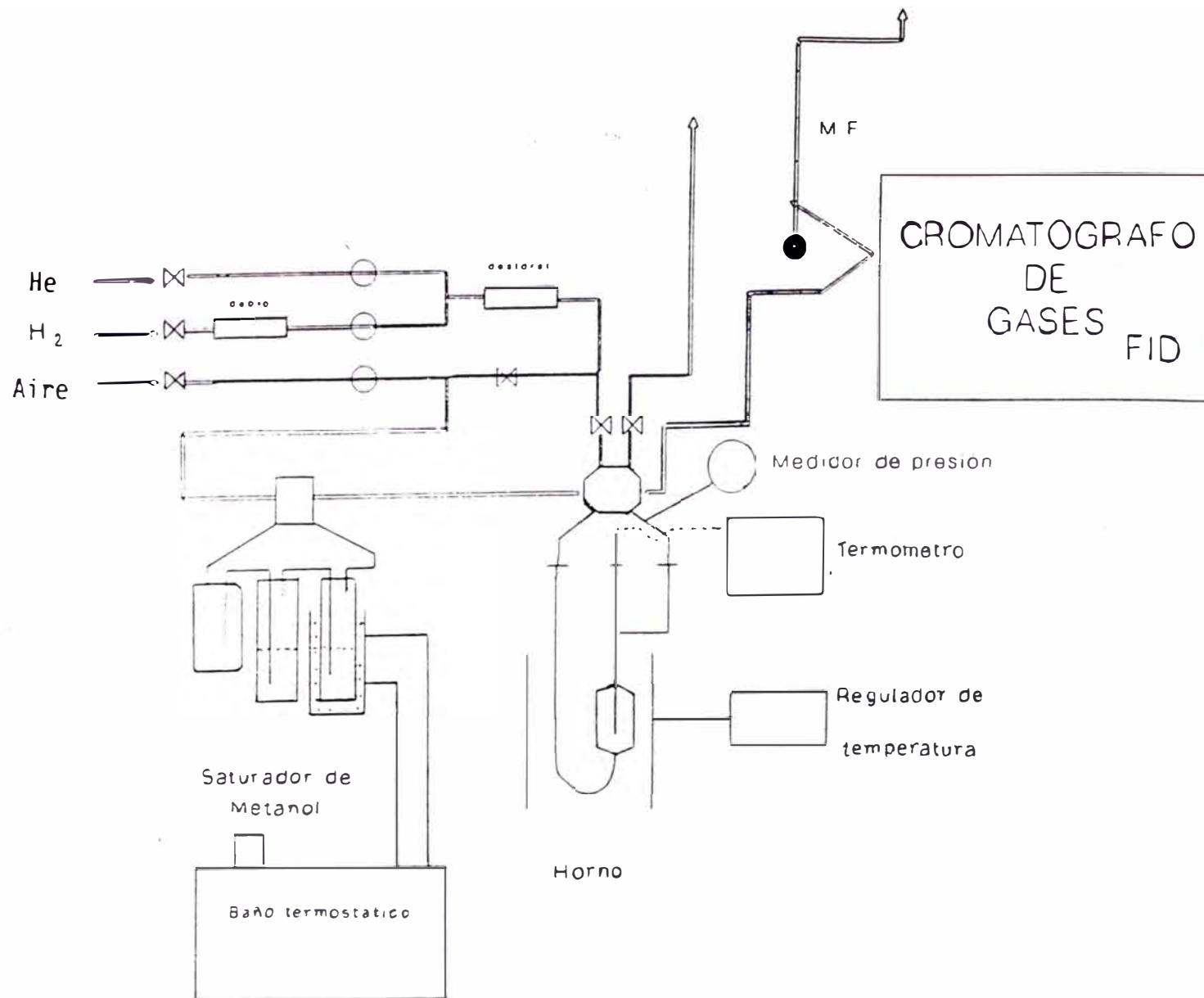


Fig. 7 Esquema del Equipo de Reacción

repiteieron las dos preparativas anteriormente descritas, con la misma concentración de cobre, obteniendo resultados muy similares que se encontraban dentro del intervalo de error del método.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

IV.1.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los catalizadores antes y después de ser utilizados en la reacción de deshidratación de metanol.

Para un mejor análisis de los datos obtenidos de cada técnica empleada, se han agrupado por soportes los resultados correspondientes a cada una de ellas, y con fines comparativos, se incluye tanto en figuras como en tablas, el perteneciente al material original.

IV.1.1.- Determinación del Contenido de Cobre

El contenido de cobre en los catalizadores, se muestra en la Tabla 3, y se determinó por absorción atómica y SEM-EDX, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado III.

Tabla 3
Contenido de Cobre en los Catalizadores

Catalizador	Contenido de Cobre (%)	
	Análisis Químico	EDX
BAA	3,0	3,6
BAB	10,8	11,9
BIB	10,5	12,3
SAA	1,3	1,0
SAB	8,4	8,4

Los resultados numéricos obtenidos por ambas técnicas, son muy parecidos y dado que la profundidad del análisis EDX es de $\sim 1 \mu\text{m}$ mientras que la absorción atómica es una técnica másica, lo

que parece indicar que el cobre se encuentra disperso más o menos uniformemente por toda la masa.

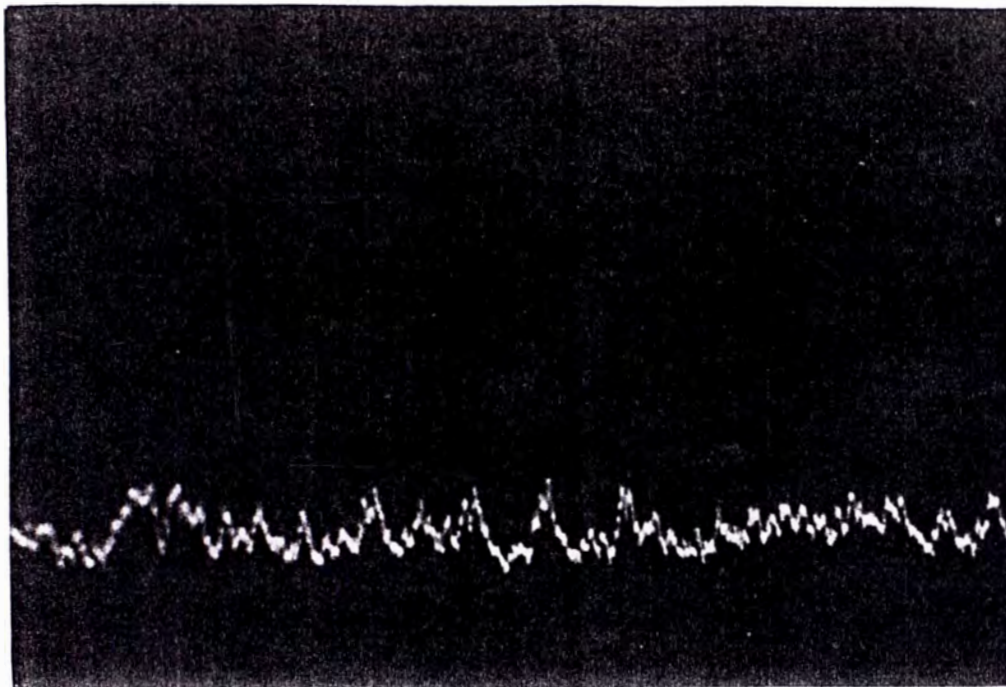
Sin embargo los "Line Profile" obtenidos por EDX mediante la línea $\text{CuK}\alpha$ (Fig. 8 y 9) muestran una heterogeneidad en la distribución del cobre menor en medio ácido que en medio básico, y a su vez menor en la montmorillonita que en la sepiolita.

El primer efecto se puede explicar por el propio mecanismo de incorporación (intercambio iónico), que supone una distribución homogénea de los iones compensantes. El segundo efecto por las distintas propiedades texturales de ambos materiales (66) que influirían en la mayor o menor accesibilidad al ión cobre.

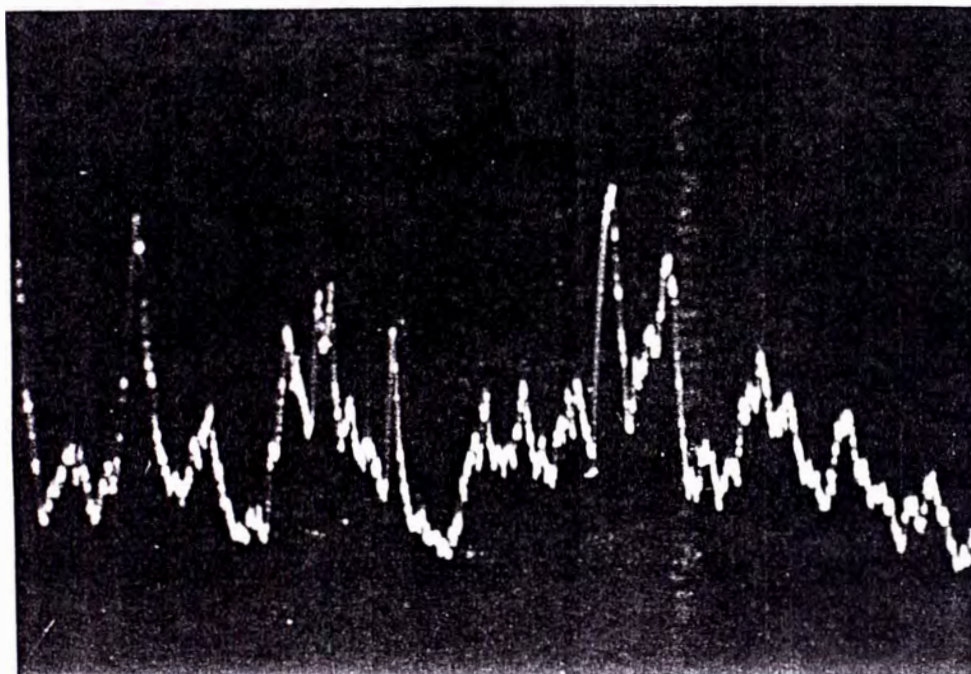
De la Tabla 3 se deduce que el pH del medio influye notablemente en la incorporación de cobre a las muestras. Las preparadas en medio básico (BAB, BIB y SAB), presentan un contenido mayor que sus homólogas preparadas en medio ácido (BAA y SAA).

Este hecho, puede estar relacionado con los fenómenos de polarización de la superficie del

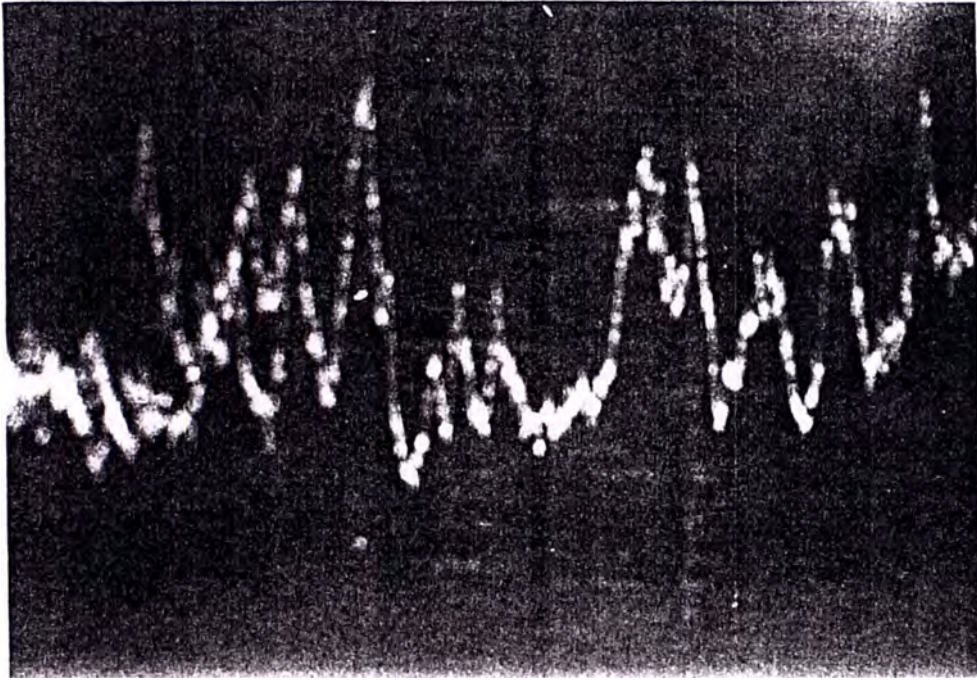
Fig. 8. "Line profile" de las muestras soportadas en montmorillonita



Muestra: BAA

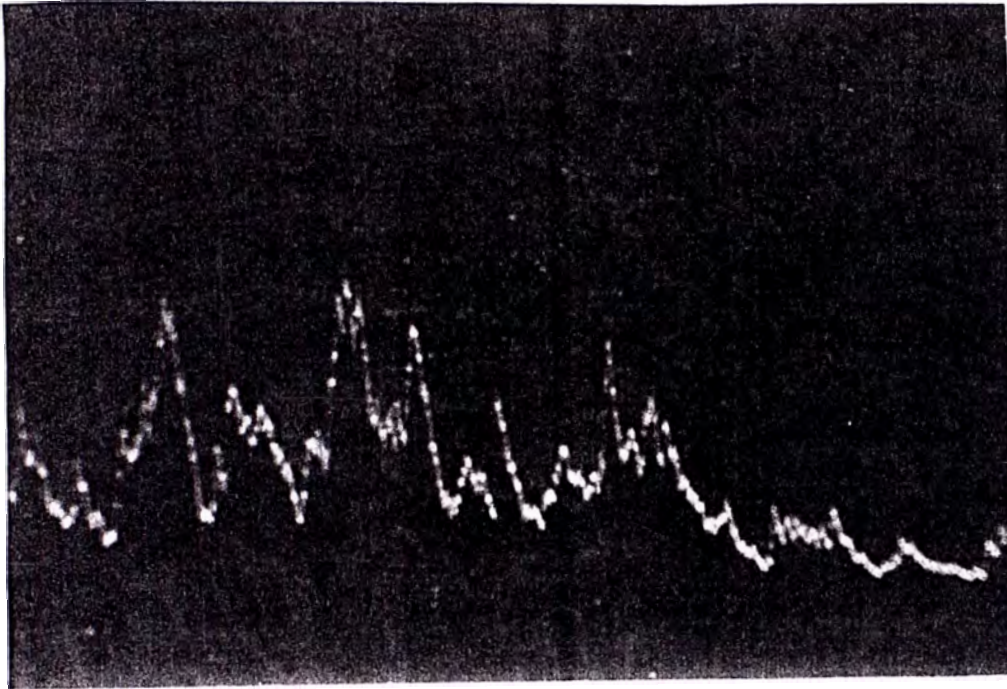


Muestra: BAB

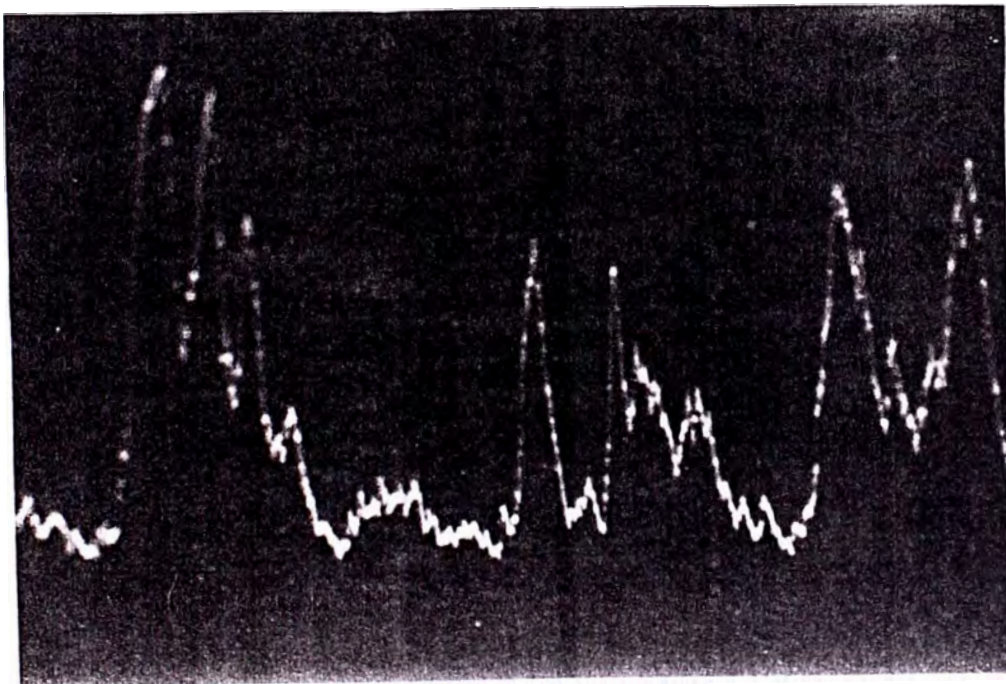


Muestra: BIB

Fig. 9. "Line profile" de las muestras soportadas en sepiolita



Muestra: SAA



Muestra: SAB

sólido en contacto con una solución acuosa, los cuales están influenciados por el pH de la solución.

En el punto isoeléctrico del soporte, todos los iones o especies cargadas en la superficie del sólido están neutralizados y la carga superficial es cero (punto de carga cero). En contacto con una solución de distinto pH se polariza hasta alcanzar el equilibrio eléctrico en la interfase. Como el punto isoeléctrico de las arcillas (cercano al del gel de sílice (67)), se alcanza a $\text{pH} \approx 2$ (68), y el pH de la solución ácida empleada es 4,5 apenas se producirá una pequeña polarización negativa de la superficie. Ello hace pensar que el cobre se incorporará, no tanto por un mecanismo de atracción por fuerzas electrostáticas como por intercambio iónico, lo que dada la capacidad de cambio de los soportes (61,6 meq/100g para la montmorillonita y 10 meq/100g para la sepiolita) equivaldría aproximadamente a los resultados detectados en el análisis.

Por el contrario, al incorporar el cobre desde un medio básico ($\text{pH} = 9,5$), la gran diferencia con el punto isoeléctrico se traduce en un alto grado de polarización de la superficie del sólido,

permitiendo que esta se cargue negativamente, y actúe como macroanión compensando su carga con la adsorción de cationes de cobre de la solución, lo que podría explicar la alta incorporación del metal al soporte.

Por otra parte, también se ve una influencia del tipo de material utilizado, siendo mayor el contenido metálico en la montmorillonita que en la sepiolita. En medio ácido la explicación está relacionada con la capacidad de cambio catiónico antes señalada, mientras que en medio básico el hinchamiento de las laminillas constituyentes de la montmorillonita y el aumento consiguiente de la superficie interna frente a la externa, que no se produce en la sepiolita, favorece la incorporación de fase activa, resultando en un mayor contenido de cobre según se ha detectado.

IV.1.2.- Análisis Morfológico

Los estudios morfológicos se llevaron a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), con el objeto de poder observar los cambios texturales

producidos por el método de preparación, tanto en la montmorillonita como en la sepiolita.

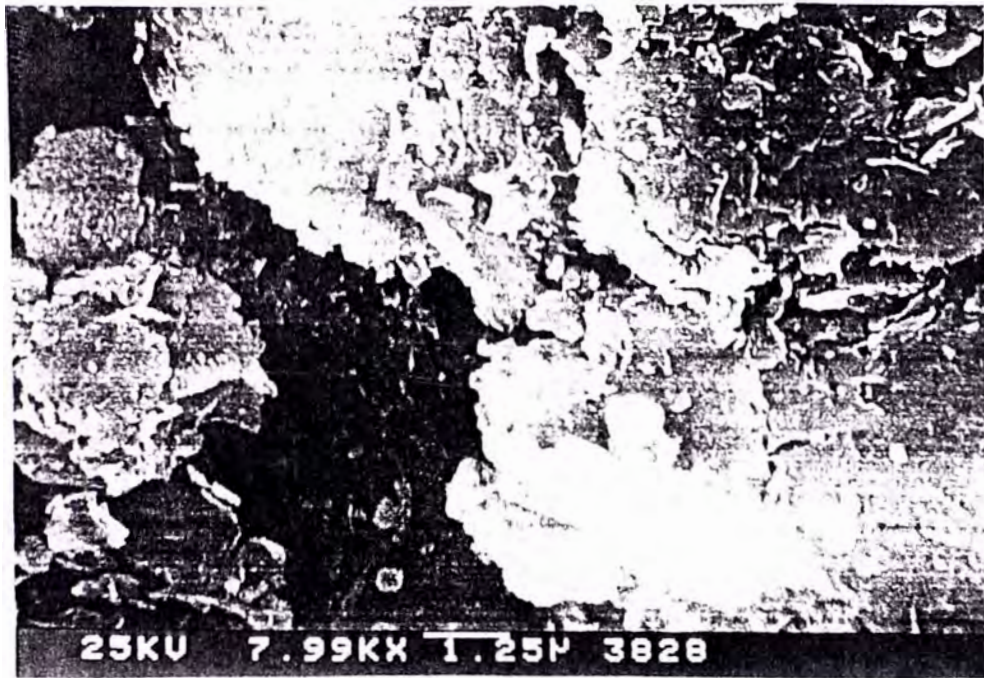
Las micrografías 10a, 10b, 10c y 10d corresponden a las muestras Mont, BAA, BAB y BIB respectivamente, y las micrografías 11a, 11b y 11c son de las muestras de sepiolita: Sepi, SAA y SAB.

Análogamente se hizo un estudio morfológico de las muestras BAB, BIB y SAB (micrografías 12a, 12b y 12c respectivamente) después de llevarse a cabo la reacción de deshidrogenación de metanol.

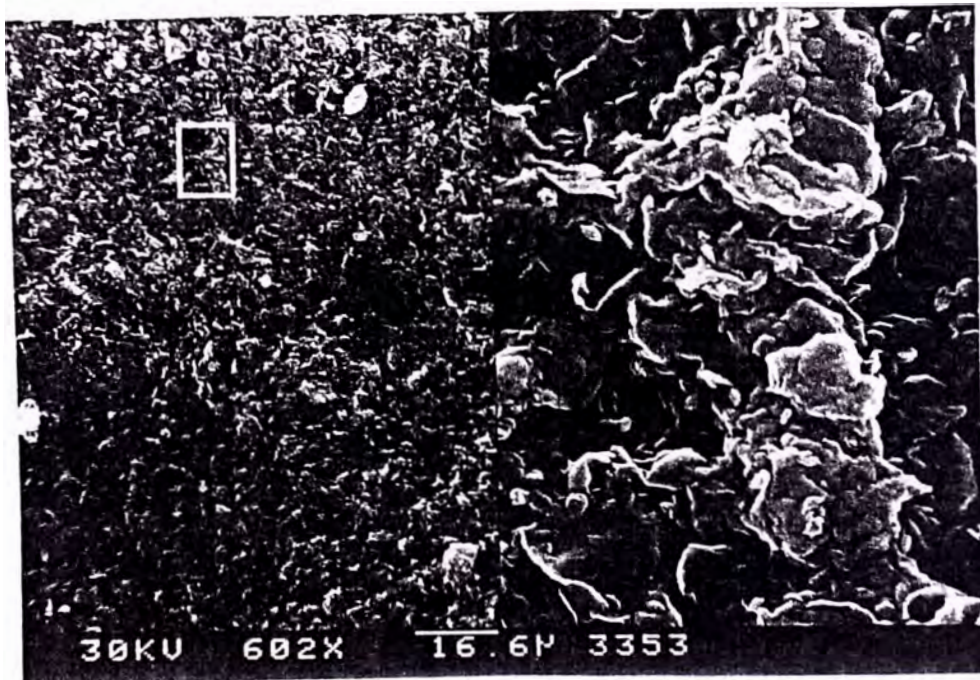
Los estudios morfológicos han puesto de manifiesto que el método de preparación influye notablemente en el estado de asociación de las partículas unitarias de los materiales estudiados.

En el caso de la muestra BAA (montmorillonita en medio ácido) (micrografía 10b) se observa una extensa delaminación y dispersión de los fragmentos con respecto a la muestra original (micrografía 10a). Por el contrario, la muestra BAB (micrografía 10c) tratada en medio básico presenta una aglomeración y solapamiento de las láminas, dando una apariencia más uniforme que la muestra anterior, quizás debido a que el Cu^{2+} actúa como un elemento de unión interlaminar. Contrariamente, la

Micrografías de muestras de montmorillonita antes de reacción



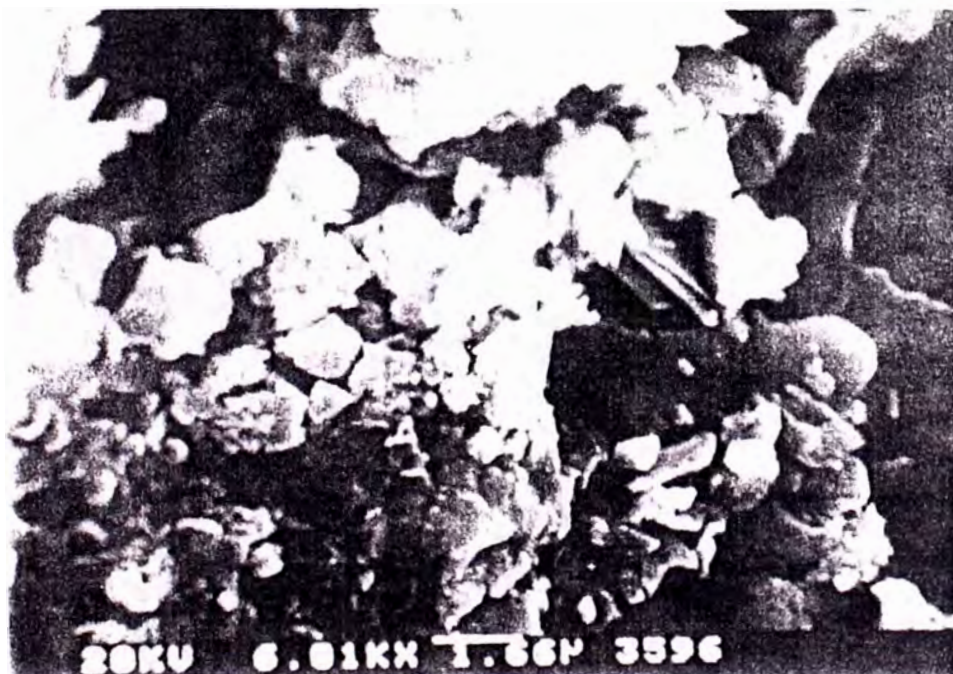
Micrografía 10a: Muestra mont.



Micrografía 10b: Muestra BAA



Micrografía 10c: Muestra BAB



Micrografía 10d: Muestra BIB

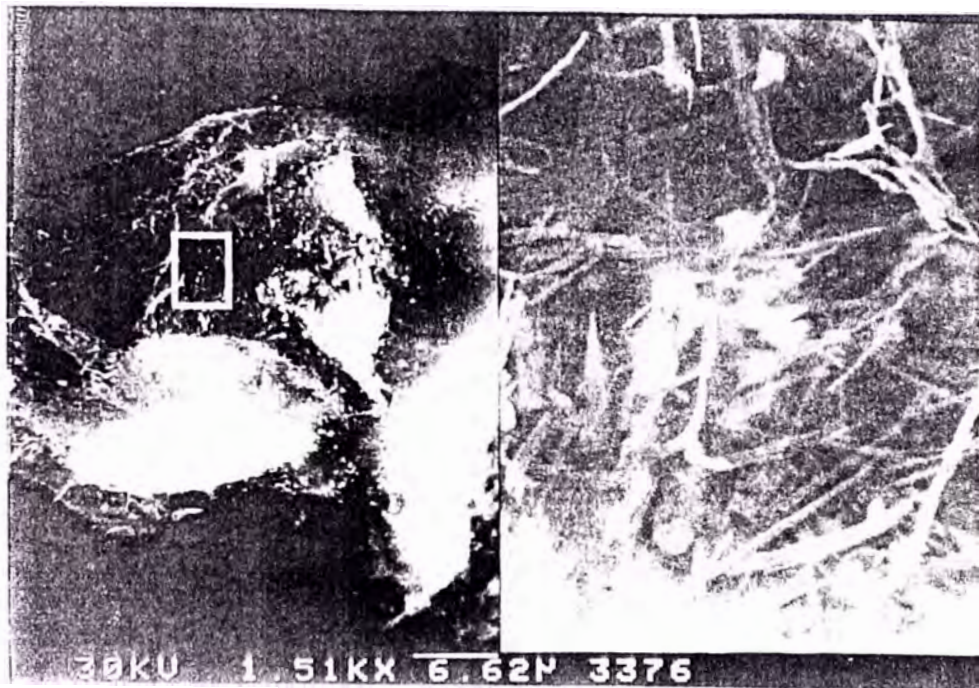
Micrografías de muestras de sepiolita antes de reacción



Micrografía 11a: Muestra SEPI

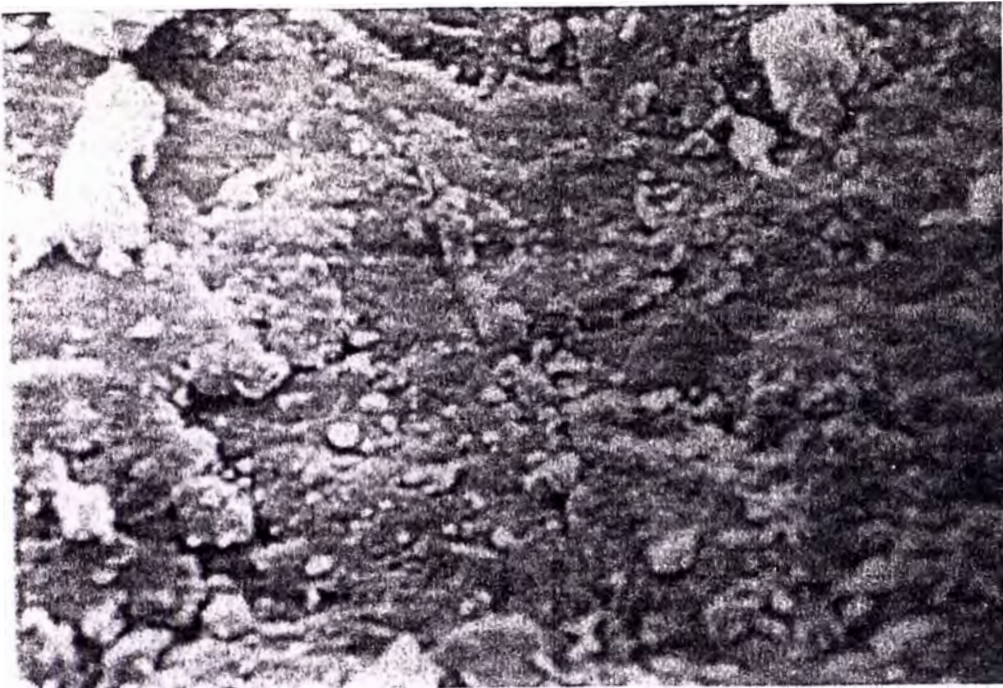


Micrografía 11b: Muestra SAA



Micrografía 11c: Muestra SAB

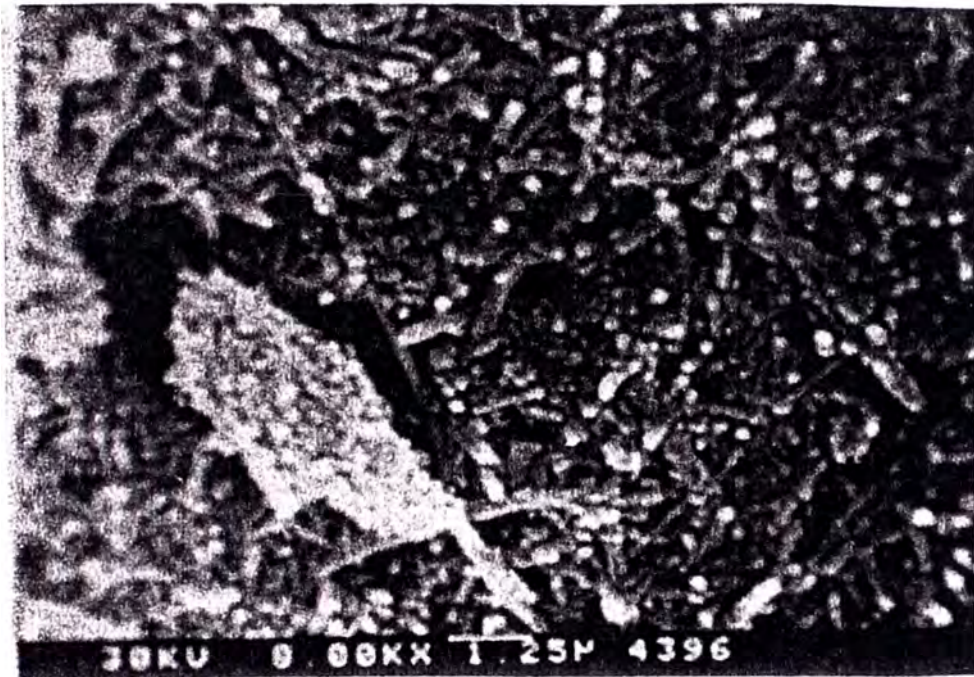
Micrografías de muestras de montmorillonita y sepiolita después de reacción



Micrografía 12a: Muestra BAB



Micrografía 12b: Muestra BIB



Micrografía 12c: Muestra SAB

muestra BIB (micrografía 10d) a pesar de estar preparada en medio básico, presenta una fuerte destrucción de las láminas de la montmorillonita.

En la muestra SAA (sepiolita en medio ácido) (micrografía 11b), la incorporación del cobre produce una aglomeración, sin ningún orden, de las fibras del material, con ligeras diferencias respecto al de partida (micrografía 11a).

La muestra SAB (micrografía 11c), preparada por adsorción del aminocomplejo de cobre en medio básico, presenta una importante disgregación de las partículas originales, dando un aspecto esponjoso, compuesto por fibras muy delgadas y entrecruzadas.

Después de la reacción de deshidrogenación de metanol, solamente las muestras preparadas en medio básico mostraron apreciables cambios morfológicos. Así, en la muestra BAB (micrografía 12a), se ve la presencia de pequeñas partículas, y dado que en los análisis posteriores mediante DRX y XPS se detectó la presencia de cobre metálico (Cu^0), es probable que dichas partículas correspondan a esta especie química.

Las partículas que aparecen en la muestra BIB (micrografía 12b), presentan formas prismáticas

bien definida de cobre metálico de tamaño alrededor de $4\mu\text{m}$, estando situadas entre láminas muy fragmentadas.

En el caso de la sepiolita en medio básico, SAB (micrografía 12c), se observa un ensanchamiento de las fibras, con pequeñas partículas dispuestas en las extremos de las mismas, perdiéndose el aspecto esponjoso que presentaba antes de ser sometida a reacción.

IV.1.3.- Análisis Textural

El análisis textural de las muestras se ha hecho a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. De los datos de adsorción hasta presiones relativas de 0,2 se obtuvo, por aplicación de la transformada BET, el área superficial. Del resto de la isoterma se obtuvo información acerca de la porosidad global, tipo y tamaño de poro.

Las isotermas están reunidas en la figura 13 para las correspondientes a la serie de montmorillonita (serie B). En forma similar, las

isotermas de la SAB, SAA y del soporte original (serie S), se encuentran en la figura 14.

En la Tabla 4 se presenta un resumen de los parámetros texturales, tanto de los soportes como de los catalizadores.

Tabla 4

Características Texturales de los Catalizadores

Cat.	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	$V_{\text{ad}(0,98)}$ (cc/g)	S_{acum} (m^2/g)	V_{acum} (cc/g)
Mont	87	339	0,121	50,2	0,114
BAA	98	335	0,114	46,7	0,103
BAB	69	227	0,119	46,7	0,124
BIB	1	65	---	---	---
Sepi	238	303	0,616	157,8	0,584
SAA	245	408	0,521	148,4	0,497
SAB	281	548	0,554	142,9	0,544

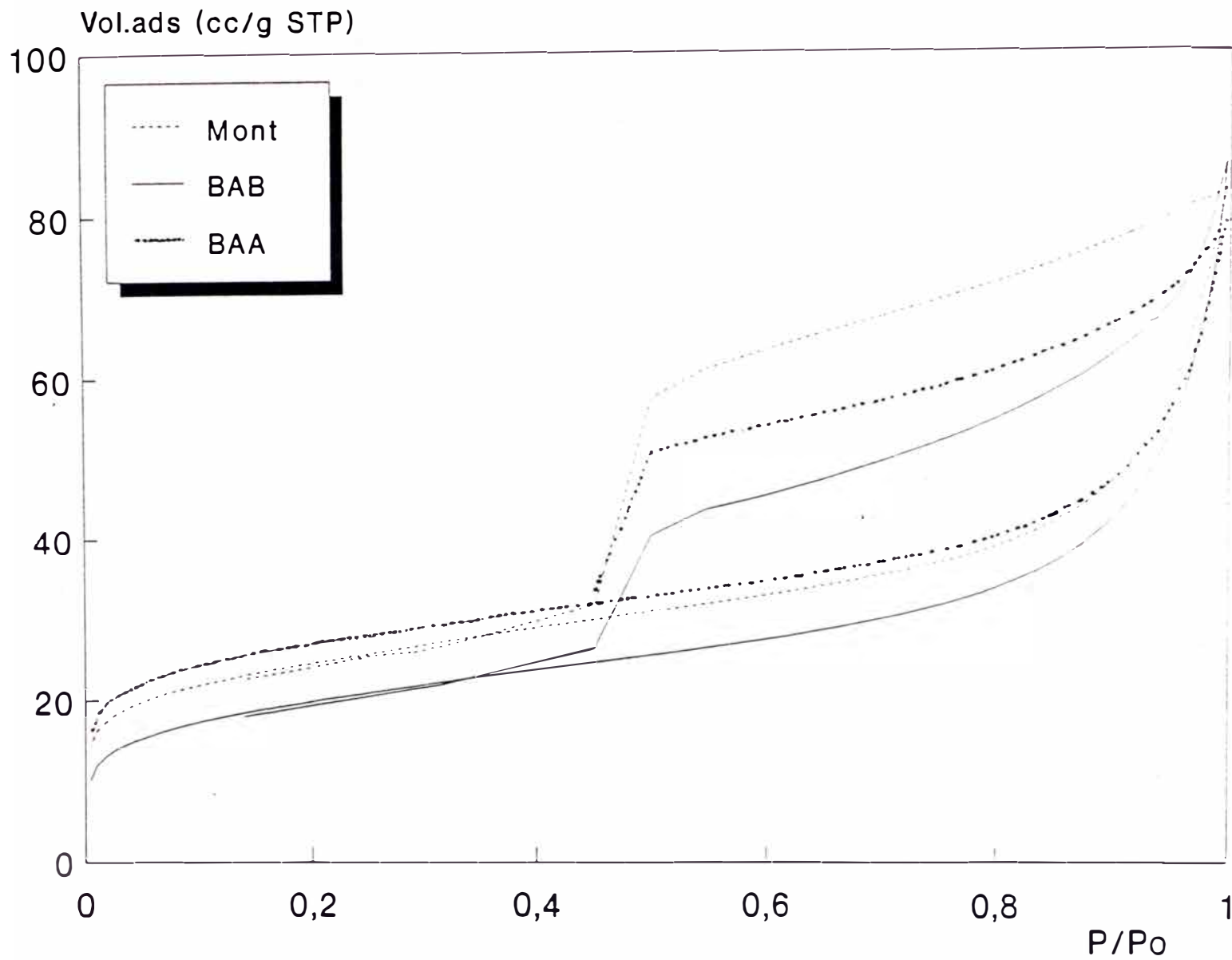


Fig.13 Isothermas de Adsorción-Desorción de N₂
Catalizadores soportados en Mont.

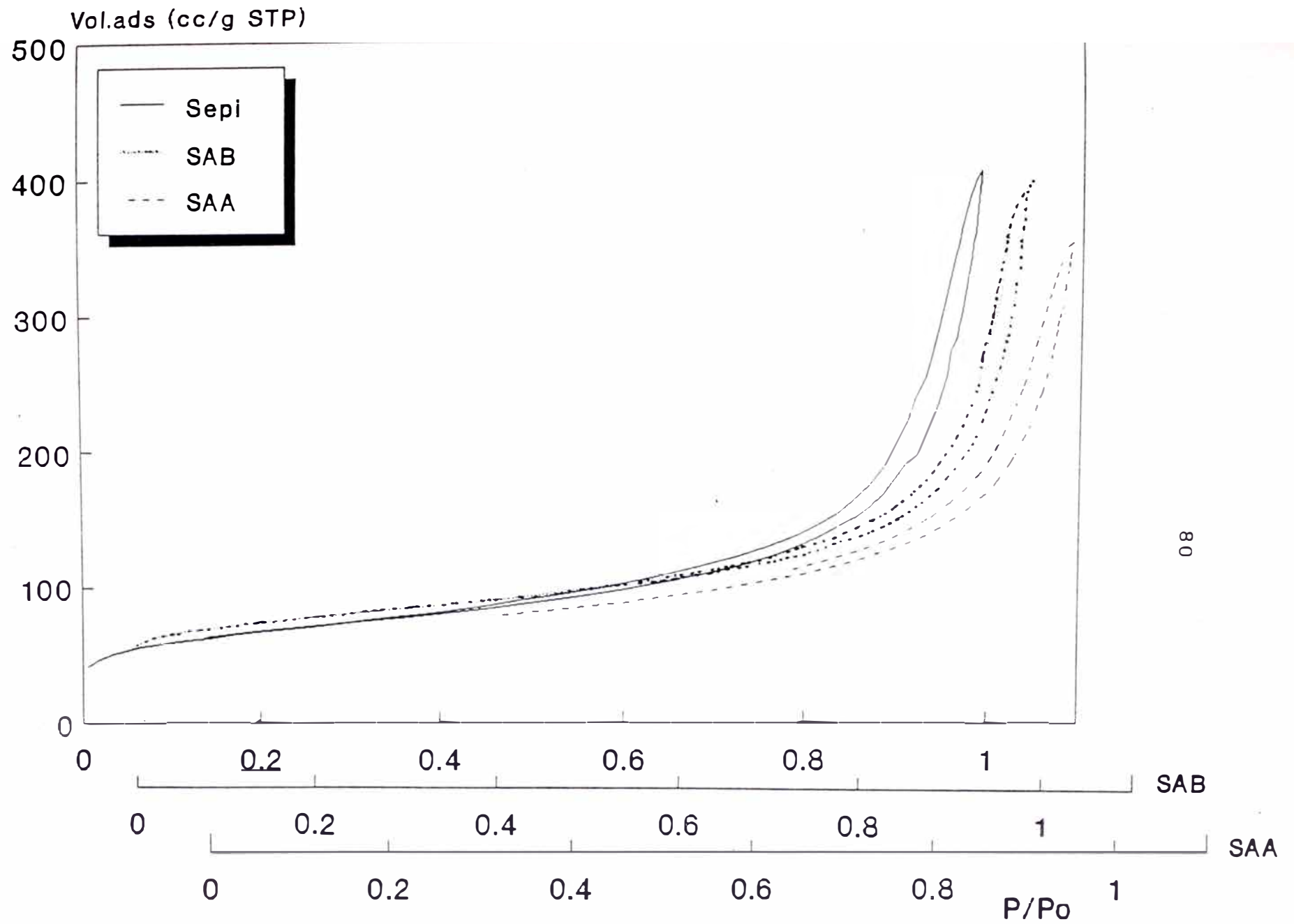


Fig.14 Isothermas de Adsorción-Desorción de N₂
Catalizadores soportados en sepiolita

IV.1.3.1.- Superficie Específica (S_{BET})

Los datos del área superficial obtenidos según se ha señalado anteriormente en el apartado III, están en la segunda columna de la Tabla 4, de ellos se deduce que la incorporación de cobre por adsorción, no produce grandes cambios, si acaso un aumento en la BAA como corresponde a la delaminación antes detectada, y una disminución en la BAB por agregación de partículas o por obturación de la entrada de los mesoporos por deposición de cobre.

En las muestras soportadas en sepiolita se produce un aumento de superficie en la SAB probablemente por la disgregación de los haces de partículas antes detectada.

IV.1.3.2.- Porosidad

Todas las isotermas pertenecen al tipo IV de la clasificación B.D.D.T., la parte inicial de la isoterma se atribuye a adsorción en monocapa-multicapa y su ciclo de histéresis se asocia con condensación capilar en mesoporos.

En las muestras en montmorillonita el bucle de histéresis corresponde al tipo H_2 , adscribible a poros en forma de rendija entre placas paralelas; sin embargo, en las muestras de sepiolita es del tipo H_1 , adscribible a poros cilíndricos como era de esperar para materiales con morfología en forma de aguja.

Los bucles de histéresis para cada serie (montmorillonita o sepiolita), presentan pocas diferencias entre sí, disminuyendo ligeramente el volumen de poros correspondiente a una p/p_0 de 0,98. En la tabla 4, se presentan también, los valores de S_{acum} y V_{acum} por aplicación del método BJH (69), de la comparación de estos valores con los de la S_{BET} y $V_{\text{ads}(0,98)}$, se deduce la presencia en todas las muestras de microporos, mientras que la mesoporosidad apenas cambia por efecto del tratamiento.

Para la evaluación del volumen de microporos, se empleó el método "t"; el valor empleado de t corresponde al espesor estadístico de la multicapa, calculado de la isoterma estándar, obtenido con un sólido de referencia no poroso, cuyos valores de C_{BET} sean semejantes a los de las muestras de

montmorillonita y sepiolita en estudio, y siguiendo los criterios dados por Lecloux (62). Cualquier diferencia en la porosidad con respecto a la de la isoterma estándar, se detecta como una desviación de la linealidad de la curva "t".

En las figuras 15 y 16 están dibujadas las curvas de volumen adsorbido frente a "t", para las muestras de montmorillonita y de sepiolita respectivamente, y en la Tabla 5 se presenta un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 5
Parámetros deducidos de las curvas "t"

Muestra	S_{Ext} (m ² /g)	$S_{\mu poro}$ (m ² /g)	$V_{\mu poro}$ (cc/g)
Mont	59	28	0,012
BAA	58	40	0,016
BAB	56	14	0,006
Sepi	166	73	0,031
SAA	158	87	0,037
SAB	153	129	0,053

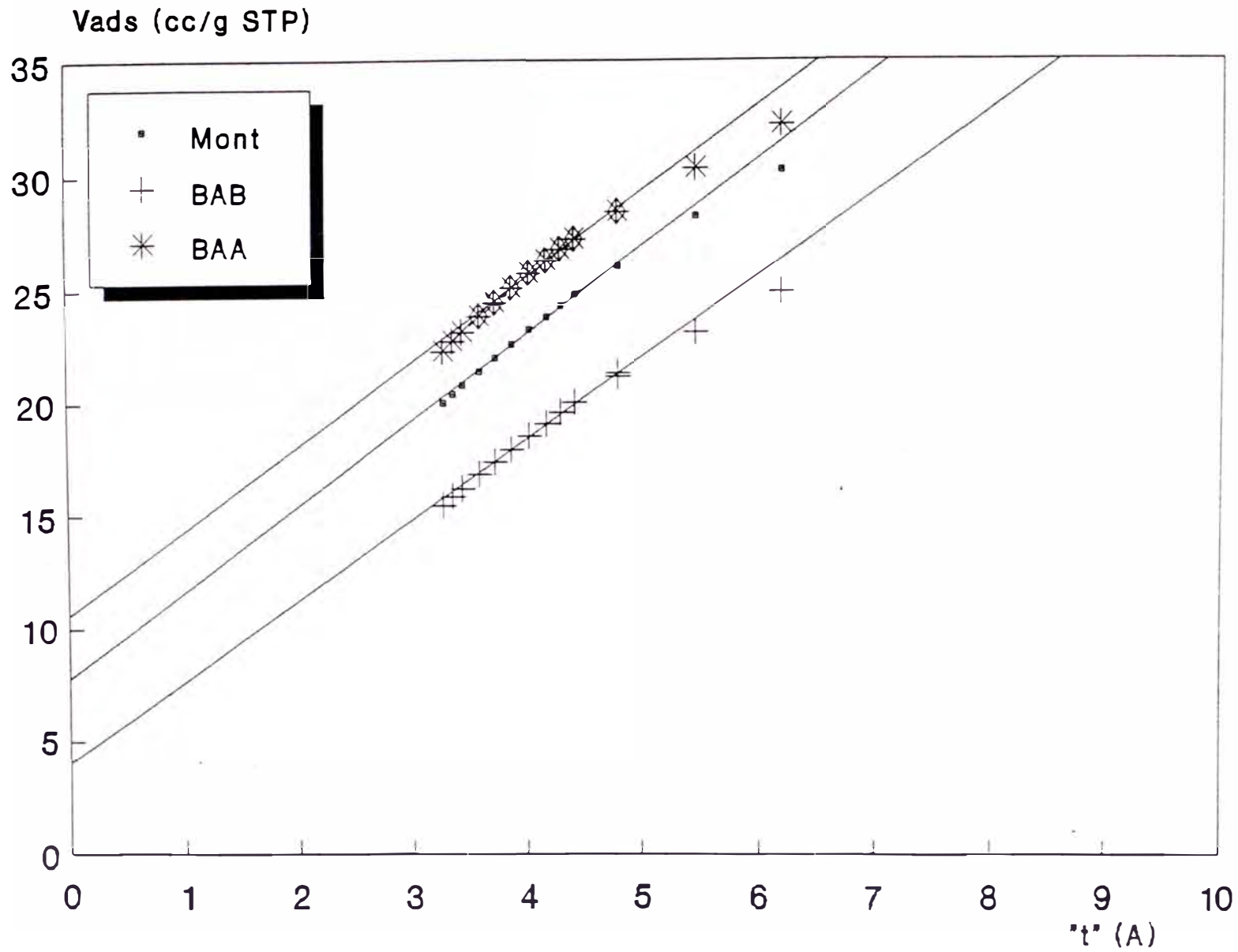


Fig.15 Curvas de Volumen Adsorbido versus "t"

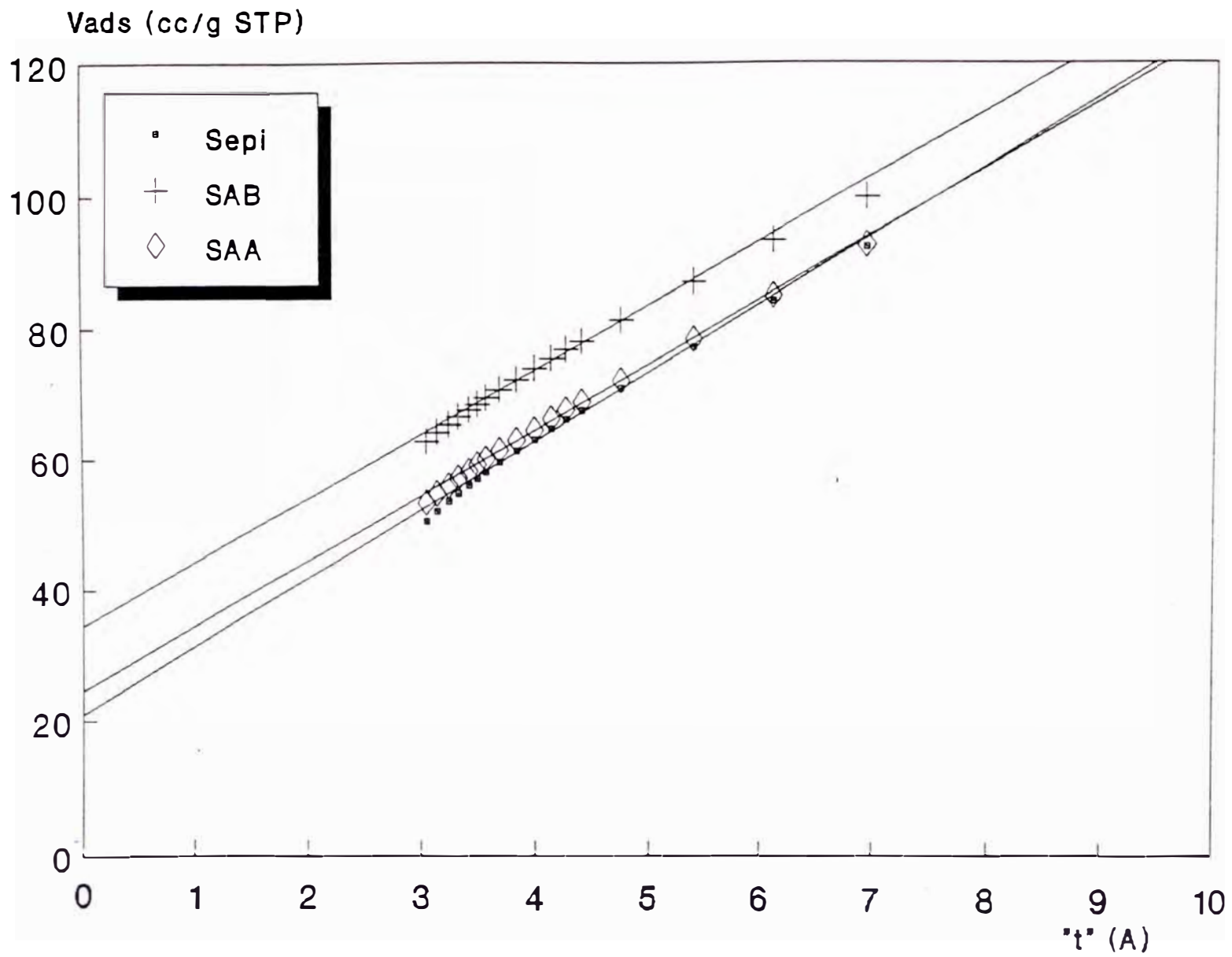


Fig.16 Curvas de Volumen Adsorbido versus "t"

En nuestro caso (Fig. 15 y 16), se puede observar que las curvas "t" muestran una ligera desviación de la linealidad hacia abajo, para altos valores de t, esto significa que por encima de este rango de poros, se ha producido el "llenado de mesoporos" que es un proceso distinto del recubrimiento superficial, capa a capa, que tiene lugar en las paredes de los macroporos o mesoporos abiertos, que se detectó por el espesor de la capa adsorbida; en el momento en que se llena el poro, a una determinada P/P_0 de condensación, $(P/P_0)_c$, su superficie ya no es accesible a la adsorción y esta disminuye, momento en que la curva "t" comienza a desviarse de la linealidad.

De las isotermas de adsorción-desorción, se puede deducir la distribución de tamaños de poro. Ahora bien la posición y la forma de la curva de distribución depende, de la rama del ciclo de histéresis que se use en el cálculo.

Para las muestras soportadas en montmorillonita (Fig. 17), se han tomado los valores correspondientes a la rama de adsorción, dado que el tipo de poros predominante es el de poros entre placas paralelas (la aplicación del método a la rama de desorción está limitada por el

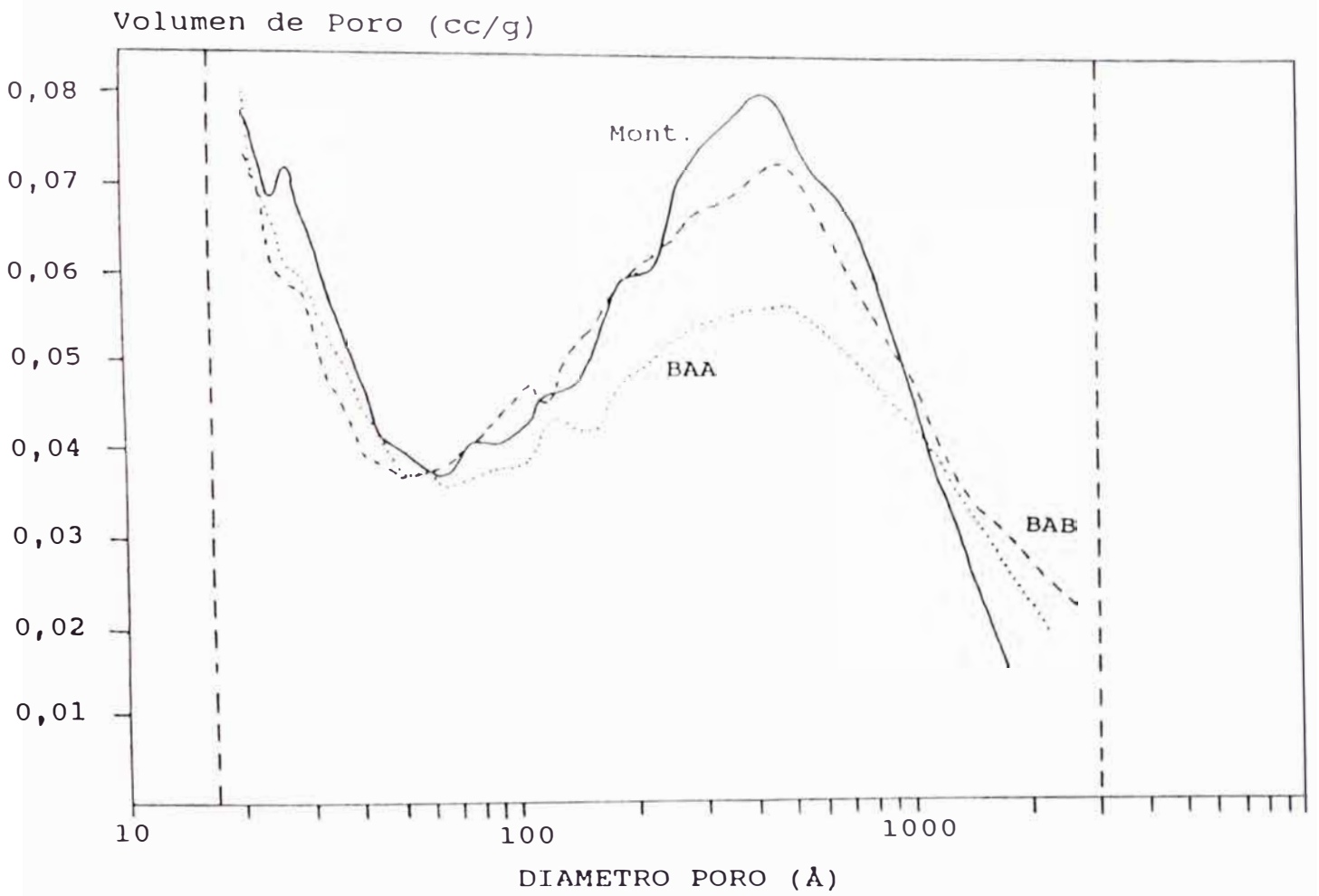


Fig. 17. Curva Volumen de Poro $dV/d\log(D)$
Rama de adsorción en las muestras de Montmorillonita

punto de cierre del bucle de histéresis, que en las condiciones señaladas es atribuida más a las características físico-químicas del sorbato que a la propia textura de la muestra, lo que podría dar una imagen engañosa de la estructura porosa). Para las muestras de sepiolita (Fig. 18), con poros cilíndricos, se consideran más significativos los datos obtenidos a partir de la rama de desorción.

El análisis de las curvas correspondientes a la serie B (montmorillonita) da un valor máximo a diámetros de poro de aproximadamente 500 Å (límite entre la meso y la macroporosidad), mientras que en la serie S (sepiolita) lo tiene alrededor de los 300 Å; también se observa que en la serie B, la incorporación de cobre desde el medio básico se produce en todo el rango de porosidad, mientras que desde el medio ácido se afecta exclusivamente a los grandes mesoporos. En la serie S el efecto es en sentido contrario.

Resumiendo, la incorporación de cobre por adsorción desde la solución, no produce cambios texturales significativos, si acaso una disminución de poros entre 70 Å y 1000 Å, más importantes en las muestras preparadas desde el medio ácido, por llenado de los mismos con la fase activa.

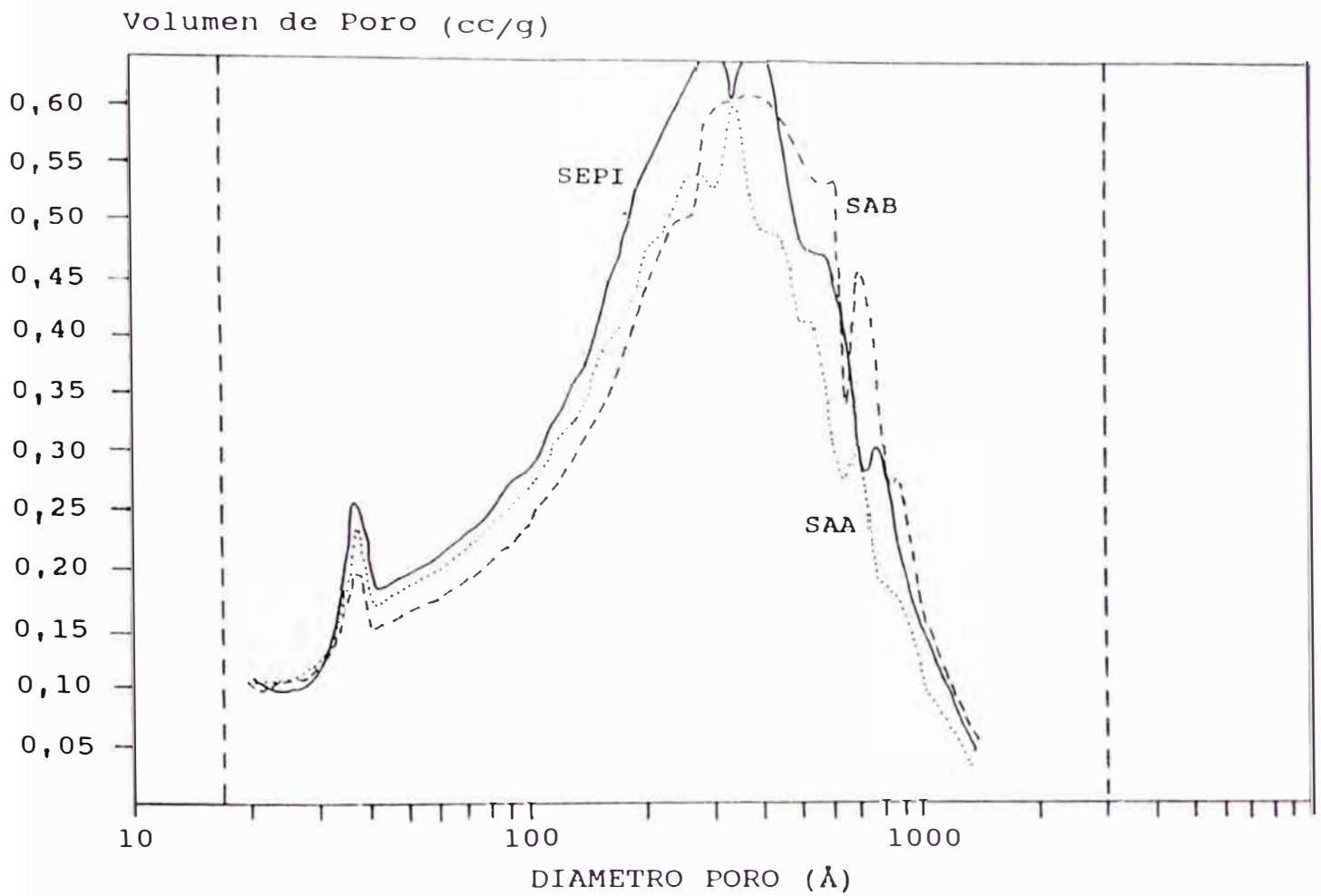


Fig. 18. Curva Volumen de Poro $dV/d\log(D)$
Rama de desorción en las muestras de Sepiolita

Igualmente el tipo de poro de los materiales empleados como soporte, parece no ser afectados por los diferentes métodos de preparación.

Por el contrario, la incorporación de la fase metálica por impregnación (BIB) causa grandes efectos, observándose que el área superficial desciende drásticamente hasta $1 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabla 4). Esto podría deberse a la oclusión de los poros por la fase metálica, constituyendo agregados no porosos en los que la superficie medida es exclusivamente externa.

IV.1.3.3.- Porosimetría de Mercurio

Para completar el análisis de la porosidad de las muestras hacia la zona macroporosa, se utilizó la técnica de porosimetría de penetración de mercurio.

Siguiendo la técnica indicada en el capítulo III, en las figuras 19a y 19b se representa el volumen de intrusión de Hg y su distribución frente al radio de poro, para las muestras soportadas en

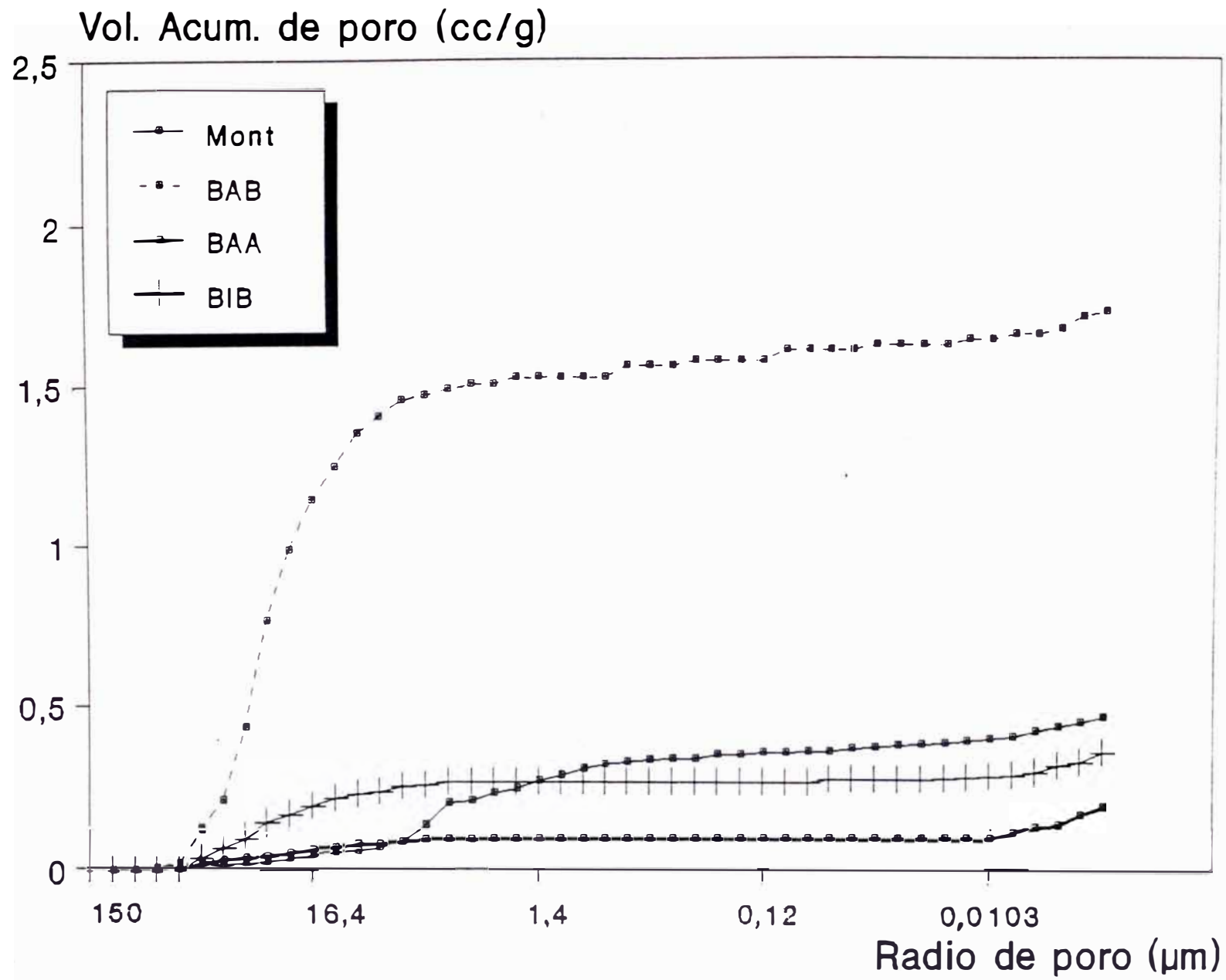


Fig.19a Volumen Acumulado de Poro vs. Radio de Poro

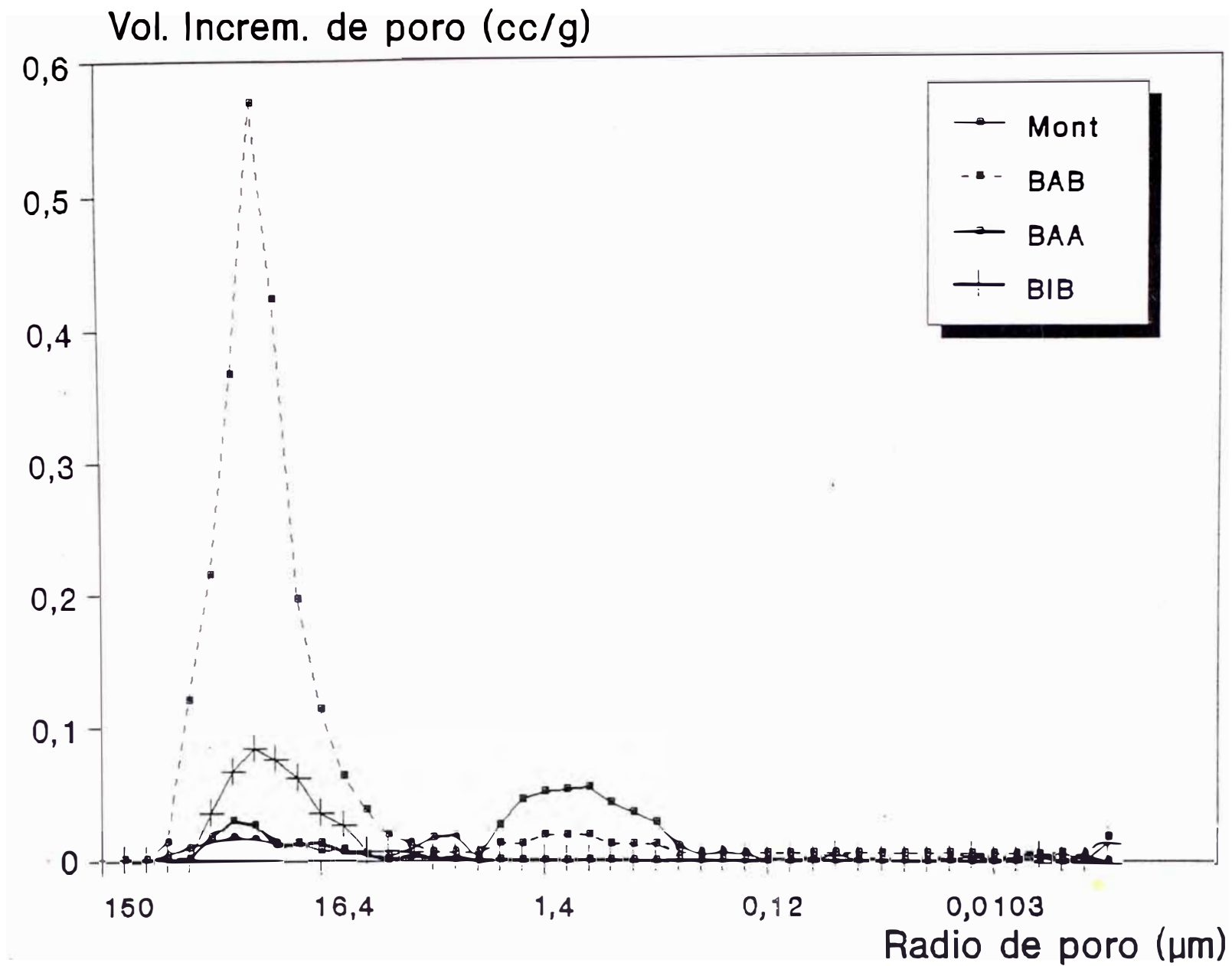


Fig.19b Volumen Incremental de Poro vs. Radio de Poro

montmorillonita. En las Fig. 20a y 20b se representa los correspondientes a las muestras con sepiolita.

Para el cálculo del volumen de macroporos, $V_{p_{Hg}}$, se ha considerado el intervalo de presiones comprendido entre 1,3 a 3500 psia, que se corresponden con radio de poros entre 70×10^4 y 250 Å. En la tabla 6, se encuentran los resultados obtenidos de la porosimetría de mercurio. Tomando como límite entre la meso y la macroporosidad un radio de poro de 250 Å, se ha representado en la figura 2i el volumen de macroporos de cada material respectivamente.

La superficie de poros accesibles S_{Hg} , a la presión máxima de 3500 psia (límite de macroporosidad) se ha calculado mediante la integración de la curva de distribución de volumen de poro (PdV), aplicando la ecuación:

$$S_{Hg} = (0,02253/m) \int P \cdot dV \quad [8]$$

donde S_{Hg} viene expresada en m^2/g , m es el peso de la muestra en gramos, P la presión expresada en psi y V es el volumen en cc. Finalmente, el radio medio

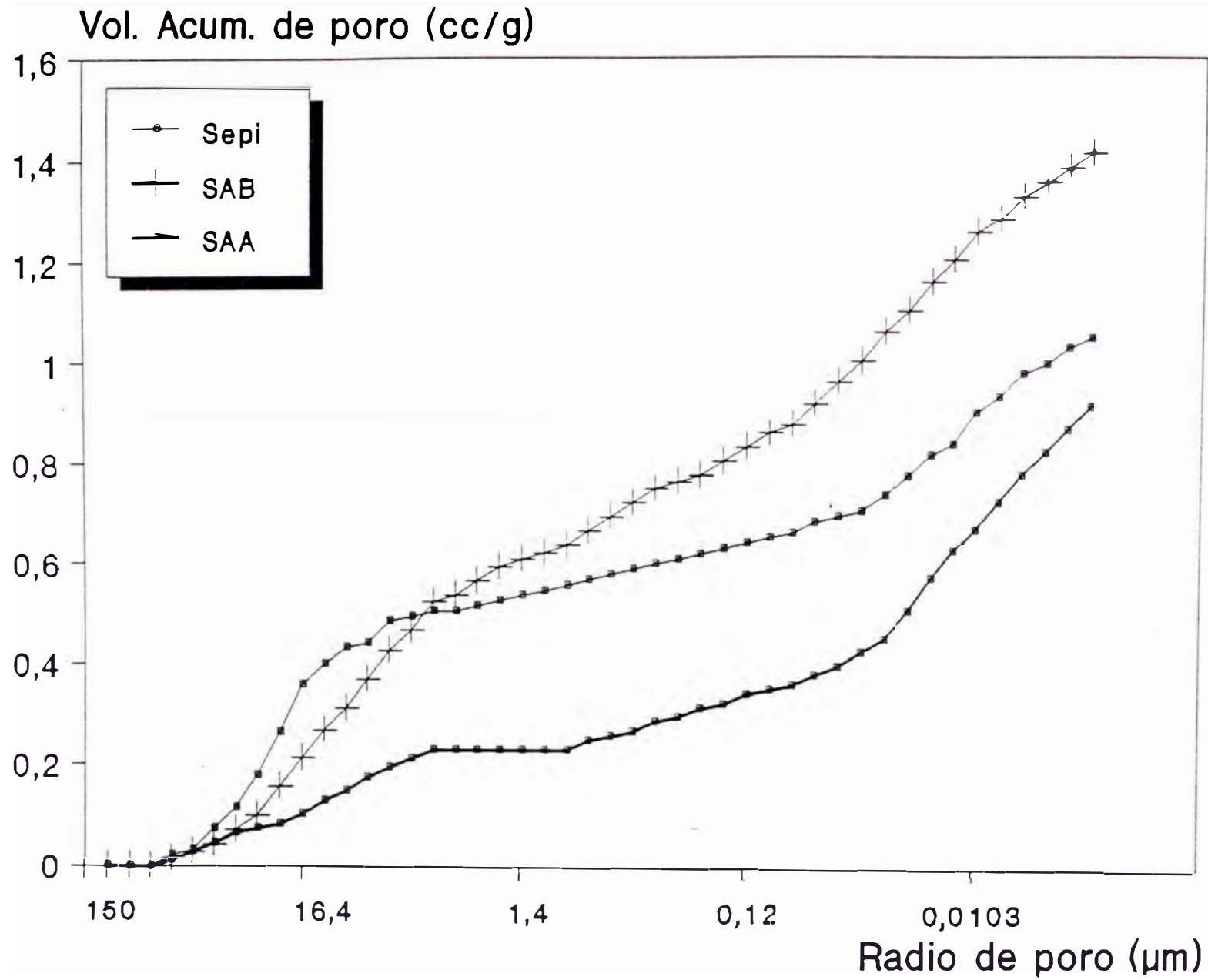


Fig.20a Volumen Acumulado de Poro vs. Radio de Poro

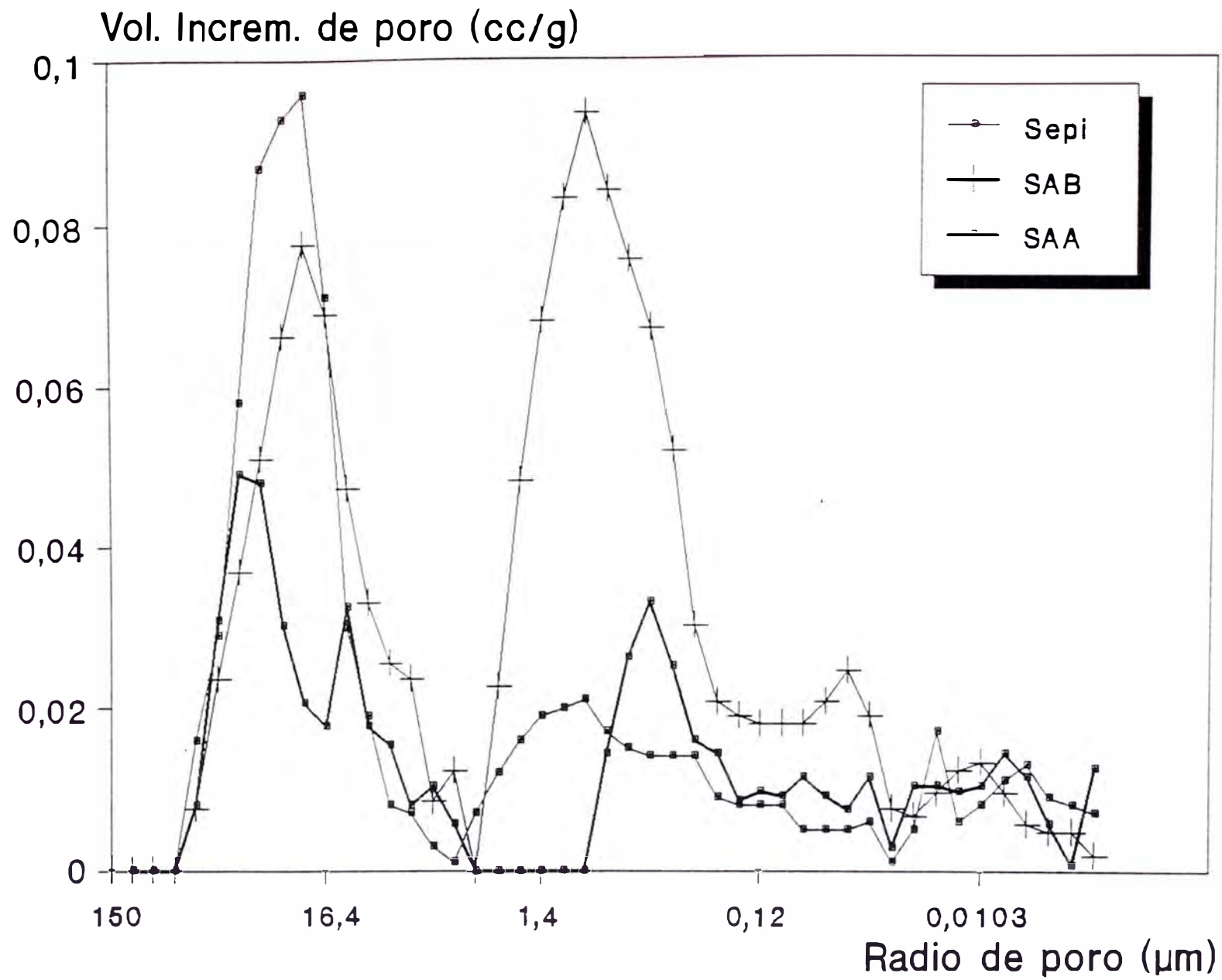


Fig 20b Volumen Incremental de Poro vs. Radio de Poro

de poro (r_m) es calculado a partir de la expresión:

$$r_m (\text{\AA}) = 20000 \times [V_{p_{Hg}} / S_{Hg}] \quad [9]$$

Tabla 6

Resultados de la Porosimetría de Mercurio

Muestra	V _{macrop} (cc/g)	S _{Hg} m ² /g	r _m (x10 ³) (\AA)
Mont	0,38	1,31	5,8
BAA	0,09	0,01	180,0
BAB	1,61	1,03	31,2
BIB	0,27	0,24	22,9
Sepi	0,74	5,31	2,8
SAA	0,47	7,30	1,3
SAB	1,09	13,0	1,7

Los resultados obtenidos de la porosimetría de mercurio, para las muestras soportadas en montmorillonita, indican que la incorporación del cobre afecta fundamentalmente a la procedente de medio

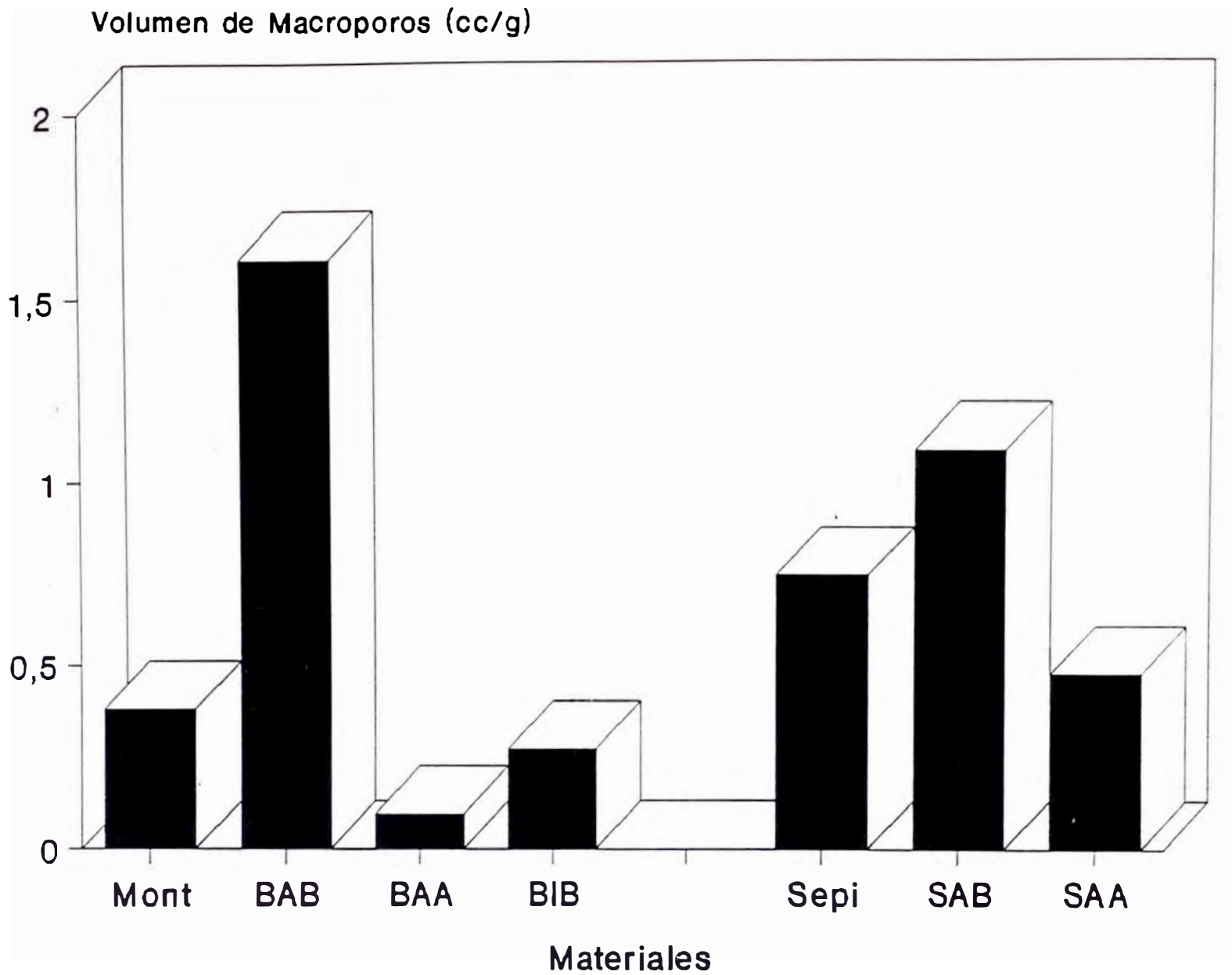


Fig.21 Volumen de Macroporos-Porosimetría de Hg

básico (BAB), aumentando drásticamente el volumen de poros de radio superior a 250 Å (Fig. 21); en el caso de las muestras soportadas en sepiolita, la incorporación del cobre desde el medio básico (SAB), aumenta también el volumen total de poros, pero el aumento es fundamentalmente (a diferencia de lo observado en las muestras con montmorillonita) en los poros menores de 20000 Å.

En medio ácido se produce una disminución del volumen de poro, adscribible principalmente a poros mayores de 20000 Å, indicando una disgregación de las fibras de la sepiolita, y por lo tanto una desaparición de huecos interparticulares, no detectados por SEM.

IV.1.4.- Análisis Mineralógico

Siguiendo las condiciones operacionales que se indicaron en el apartado III.1.5, se hizo la difracción de rayos X sobre cada uno de los catalizadores preparados. En las figuras 22 y 23 se dan los difractogramas de las muestras de

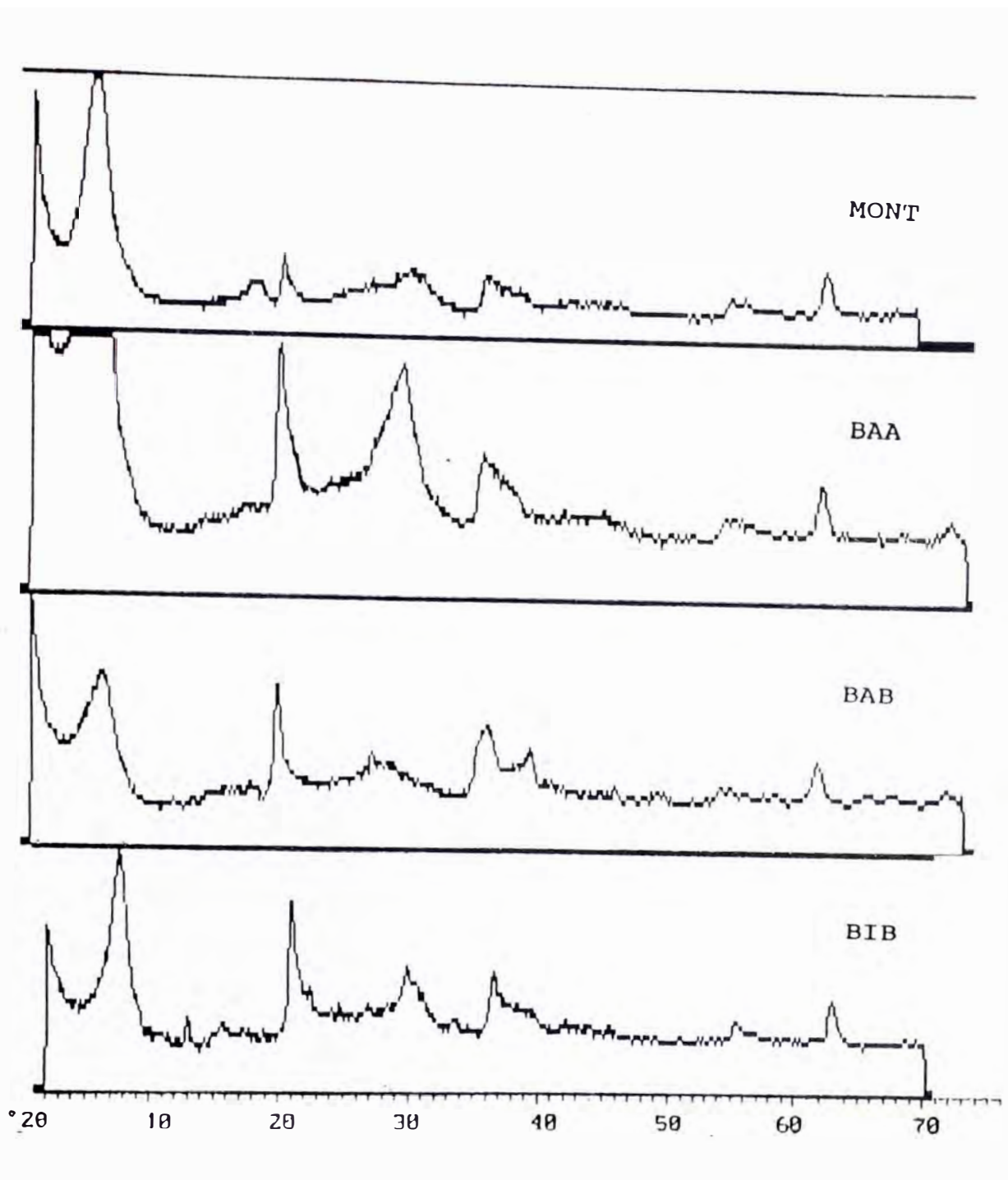


Fig.22 Difractogramas de Rayos X de las muestras de Montmorillonitas antes de reacción

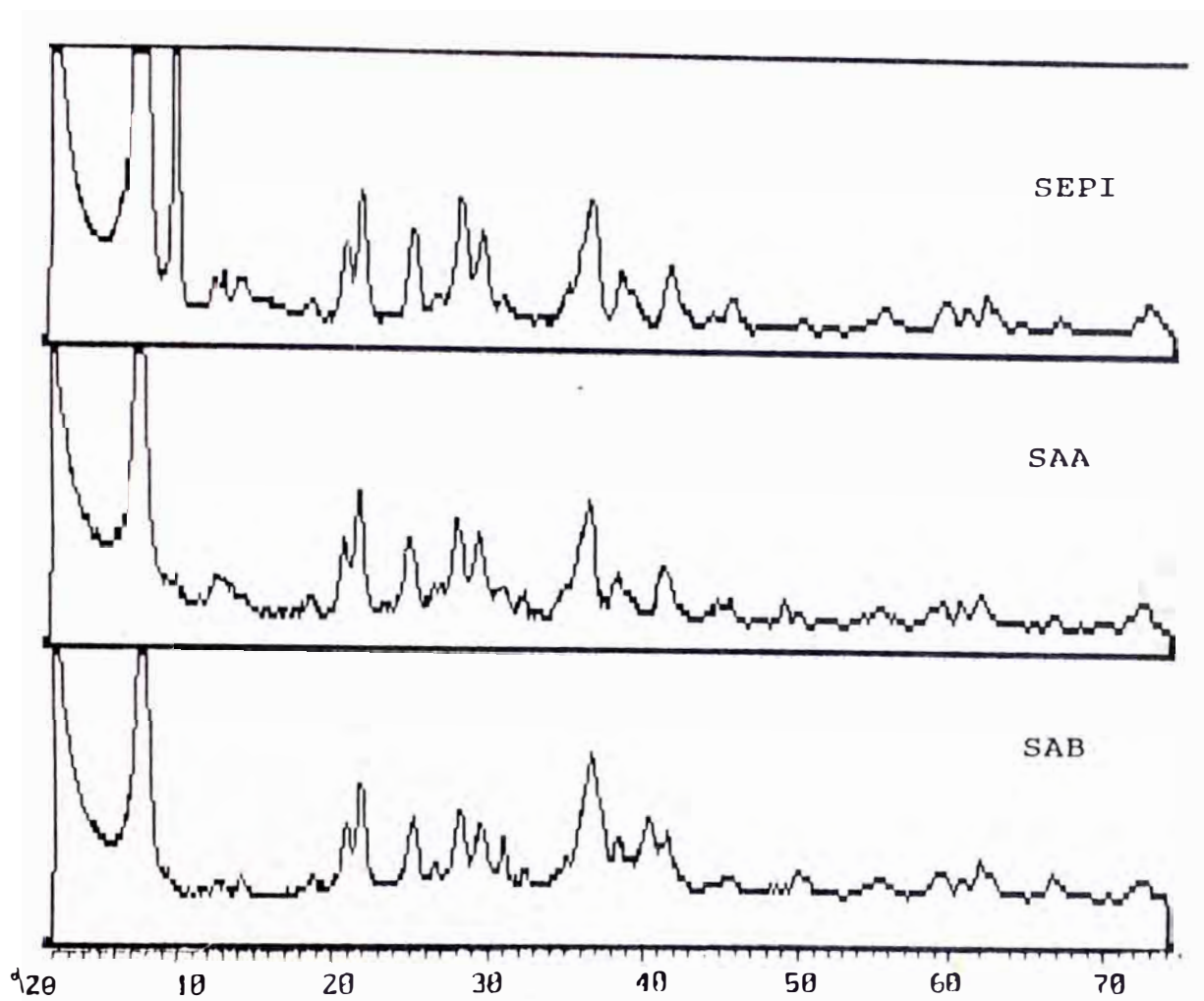


Fig.23 Difractogramas de Rayos X de las muestras de Sepiolitas antes de reacción

montmorillonita y de sepiolita respectivamente.

Análogamente se hizo el análisis de rayos X a los catalizadores después de someterlos a la reacción de deshidrogenación de metanol, para identificar la naturaleza final de los compuestos de cobre formados; los difractogramas de las muestras soportadas en montmorillonita y sepiolita, están en las figuras 24 y 25 respectivamente. Para facilitar el análisis de los resultados se ha incluido, en forma de diagrama de barras, los picos de difracción más intensos del Cu(0) (ficha ASTM 4-0836) y del Cu(I) (ficha ASTM 5-0667).

En la Tabla 7, se dan los valores del espaciado basal $d_{(001)}$ en Å, tanto de los soportes como de los catalizadores, antes y después de reacción.

De la figura 22, tomando como referencia el espaciado basal de la bentonita pura ($d_{(001)} = 13,3 \text{ Å}$), se observa un marcado decrecimiento de este valor con la incorporación de la fase activa, a $12,8 \text{ Å}$ (BAB), $12,4 \text{ Å}$ (BAA) y $12,1 \text{ Å}$ (BIB), independientemente de la naturaleza del complejo de cobre empleado en la preparación (tanto del aminocomplejo

como del aquocomplejo).

Tabla 7
Espaciados Basales (d_{001}) en Å de Soportes y
Catalizadores antes y después de Reacción

Muestra	Antes de Reacción	Después de Reacción
Mont	13,27	9,61
BAA	12,44	9,81
BAB	12,80	10,25
BIB	12,10	11,62
Sepi	12,16	11,72
SAA	12,70	11,96
SAB	11,94	11,11

La disminución del espaciado basal (d_{001}) puede explicarse porque al sustituirse los cationes de cambio (Ca^{2+} ó Na^+) de la montmorillonita por Cu^{2+} , los iones del complejo de cobre formados presentan una capacidad de hidratación menor.

Esto está en concordancia con los estudios de

Hofmann y Bilke (70) y Mielenz (71), sobre la cantidad de agua adsorbida a distintas presiones de vapor de agua, en función del espaciado interlaminar, para montmorillonitas saturadas con cada uno de los cationes de cambio: Na^+ , H^+ , y Ca^{2+} , los autores encontraron que estos cationes en presencia de agua se solvatan con un número de moléculas de agua en función de su carga y radio, de este modo hay un aumento del espaciado basal ($d_{(001)}$), sin que la estructura cristalina experimente variación alguna.

El valor $d_{(001)} = 12,4 \text{ \AA}$ encontrado en la muestra BAA, está de acuerdo con el valor encontrado para la monocapa del complejo hidratado $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}_4$ (72), (este complejo interlaminar se forma al secar en aire el ión $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}_6$ formado inicialmente en la solución acuosa). Dicho complejo tiene una configuración plano cuadrada (Fig. 26), que permite la interacción directa del ión cobre central con las láminas del silicato, a través de las dos posibles posiciones apicales, dando lugar a una estructura tipo sandwich.

La deshidratación del Cu(II) intercambiable, permite a estos iones, o bien colocarse en las cavidades hexagonales de la red del silicato, o

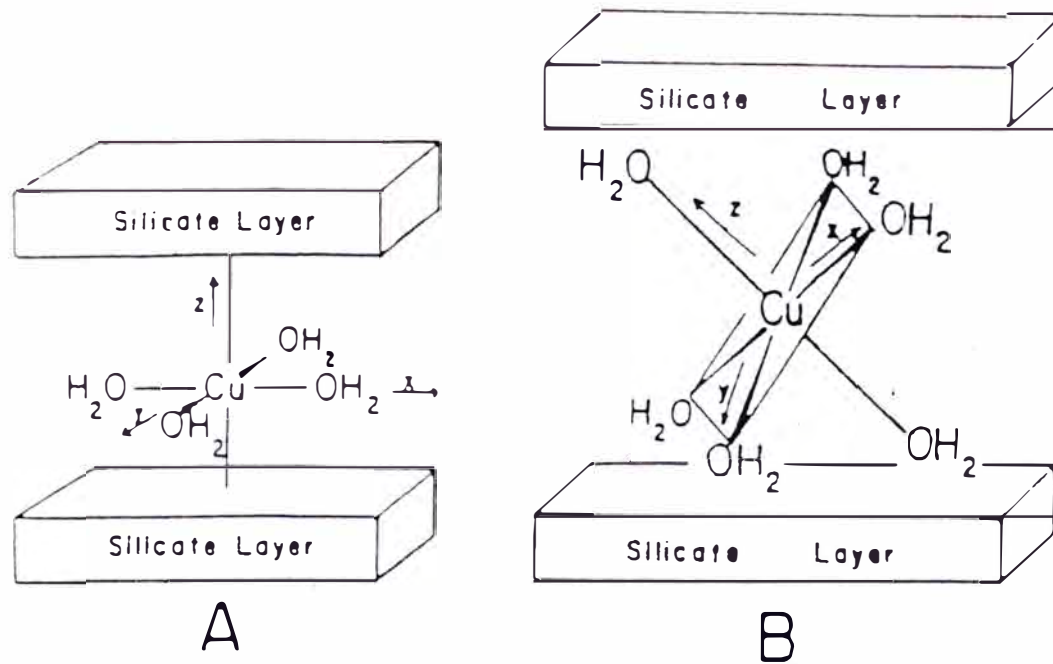


Fig. 26. Representación esquemática de la Estequiometría del Cu(II) hidratado, bajo condiciones en las que existe (A) una capa y (B) dos capas de agua que ocupan las regiones interlaminares.

bien penetrar dentro de las posiciones octaédricas vacías, produciendo una disminución en la carga catiónica de la arcilla, dejando el cobre atrapado entre las láminas.

En la muestra BAB, la banda a 3,13 Å se asigna a las especies complejas del cobre (acuó y amino complejos), situada en las interláminas del silicato (66), pero también puede deberse a la migración de Cu^{2+} hacia las vacantes existentes en la capa octaédrica de la montmorillonita (favorecido por el alto pH). Además se observa, una pérdida de orden cristalino, en contraposición con el pico bien definido que se observa a 3,04 Å en la muestra BAA.

Estas variaciones en el espaciado estarían en concordancia con los estudios realizados con Cu(II) tetra-alquilamonio en montmorillonitas (73), que muestran la presencia de diferentes especies intermedias producidas en las interláminas.

En el difractograma de la muestra BIB se observan nuevas líneas de difracción, las cuales se asignan a los complejos $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ y CuO . La menor intensidad del espaciado $d_{(001)}$, que presenta esta muestra hace considerar que se puede haber producido un cierto desorden de la estructura

de la montmorillonita, por la inclusión de los complejos anteriores.

En la figura 23 se dan los difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados en sepiolita. En la muestra SAA no aparecen nuevos picos con respecto a la sepiolita de partida; en la SAB se observa que algunos picos característicos del material, se han reforzado por el solapamiento con otros que corresponden a los cobre-amino-complejos (ficha ASTM 24-1269).

En los DRX de los catalizadores usados en reacción y soportados en montmorillonita (Tabla 7), hay un desplazamiento del espaciado basal d_{001} en las muestras, hacia valores menores con respecto a sus homólogas antes de la reacción.

Así, en la montmorillonita después de reacción (Fig. 24), se produce una disminución del espaciado basal ($d_{001} = 9,61 \text{ \AA}$), coincidiendo este valor con el diagrama de difracción de la montmorillonita calentada a 823 K (ficha ASTM 13-259), lo que hace suponer que se produce una deshidratación.

Igualmente, en la BAA ($d_{001} = 9,81 \text{ \AA}$), se observa el efecto producido por la deshidratación del sustrato, no encontrando variaciones

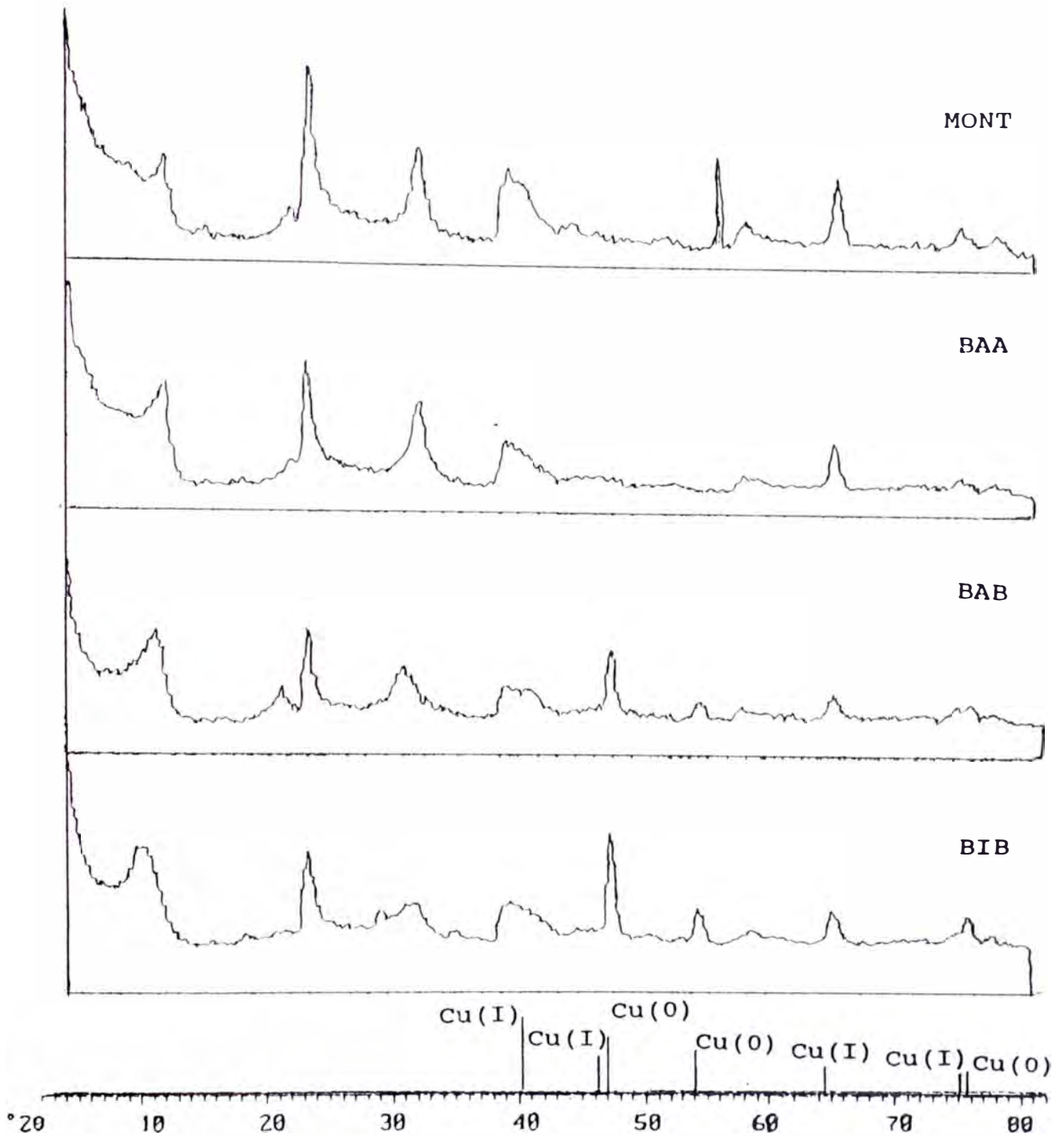


Fig.24 Difractogramas de Rayos X de muestras de Montmorillonitas después de reacción

significativas en los demás espaciados con respecto a su homóloga antes de reacción.

Para la BAB, además de producirse una deshidratación del material de soporte ($d_{(001)} = 10,25 \text{ \AA}$), aparecen líneas nuevas muy intensas que son debidas a la presencia de Cu^0 (ficha ASTM 4-0836).

De igual manera, en la muestra BIB, se detecta la presencia de Cu^0 , produciéndose además una disminución menor del espaciado basal, respecto a las muestras anteriores ($d_{(001)} = 11,62 \text{ \AA}$)

En los catalizadores soportados en sepiolita después de la reacción, según los resultados DRX (Fig. 25), no hay una variación notable del espaciado basal $d_{(001)}$, con respecto a sus homologas antes de reacción (Tabla 7).

Por otro lado, en el diagrama de rayos X de la muestra SAA (en función del escaso contenido de cobre) no se aprecian líneas de difracción correspondientes a ningún tipo de cobre, al igual que antes de la reacción, pero si se observa un aumento del orden cristalino en la estructura de la sepiolita mostrando picos mucho más estrechos y de mayor intensidad.

En el caso de la muestra con referencia SAB, el diagrama tiene unos picos de difracción muy

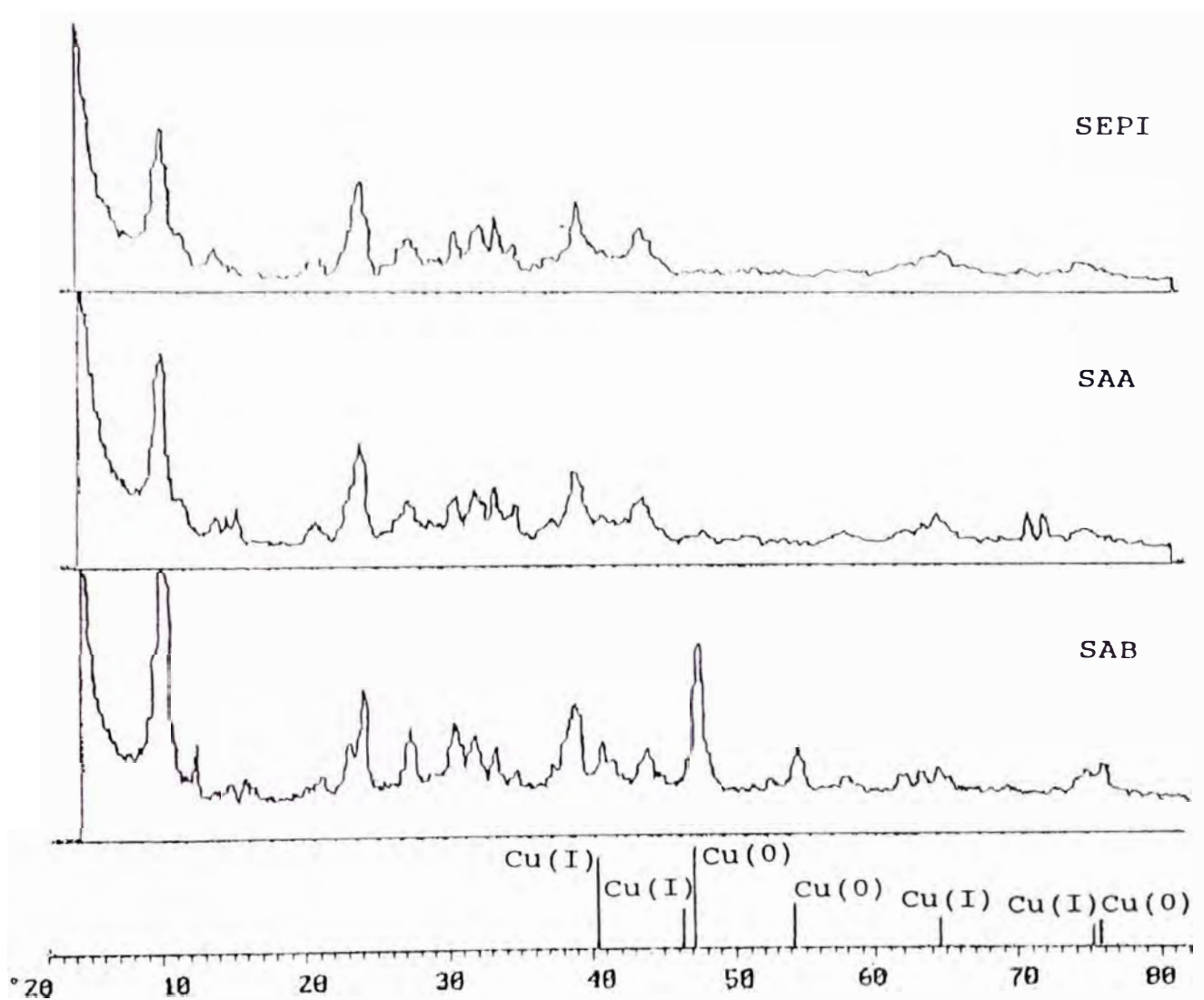


Fig.25 Difractogramas de Rayos X de muestras de Sepiolitas después de reacción

intensos debidos a la presencia del Cu^0 .

IV.1.5.- Análisis Térmicos

Los cambios de peso experimentados por la muestra en atmósfera de aire, se miden por termogravimetría (ATG ó DTG), y la energía involucrada en cada uno de los cambios por análisis térmicos diferenciales (ATD); estos análisis se llevaron a cabo en el intervalo de 20-1000°C, según se explicó en el apartado correspondiente del capítulo III.

En la figura 27a, se reúnen los termogramas de las muestras soportadas en montmorillonita, a partir de ellos y de sus derivadas (DTG), se han obtenido los rangos de temperatura en los que se producen las pérdidas de peso, así como el porcentaje de pérdida. Los datos obtenidos se dan en la Tabla 8, los rangos considerados son los que usualmente se toman en los termoanálisis.

En las muestras preparadas por adsorción de la serie B (BAB y BAA), la forma de la curva no se diferencia en mucho de la correspondiente al material de partida (Mont), presentando dos saltos

bien diferenciados.

Tabla 8
Análisis Termogravimétrico de las muestras en
montmorillonita

Perdidas	T(°C)	% de pérdida en peso			
		Mont	BAA	BAB	BIB
Agua Fisisorbida	20-100	6,1	4,8	4,6	4,7
Agua Interlaminar	100-350	2,7	5,1	3,9	5,9
Agua Reticular	> 350	4,2	4,6	4,7	11,6
Total	20-1000	13,0	14,5	13,2	22,2

En el primer salto de la curva TG, el mineral pierde la mayor parte de agua a 100°C, siendo esta agua adsorbida función de la superficie específica y de las condiciones ambientales, pero desde esta temperatura hasta el comienzo de la pérdida del agua reticular (segundo salto), existe todavía otra pérdida importante de agua (agua interlaminar), debida a la distinta fuerza con que se encuentran unidas las moléculas de agua a los cationes de cambio. Estos dos tipos de agua, constituyen el

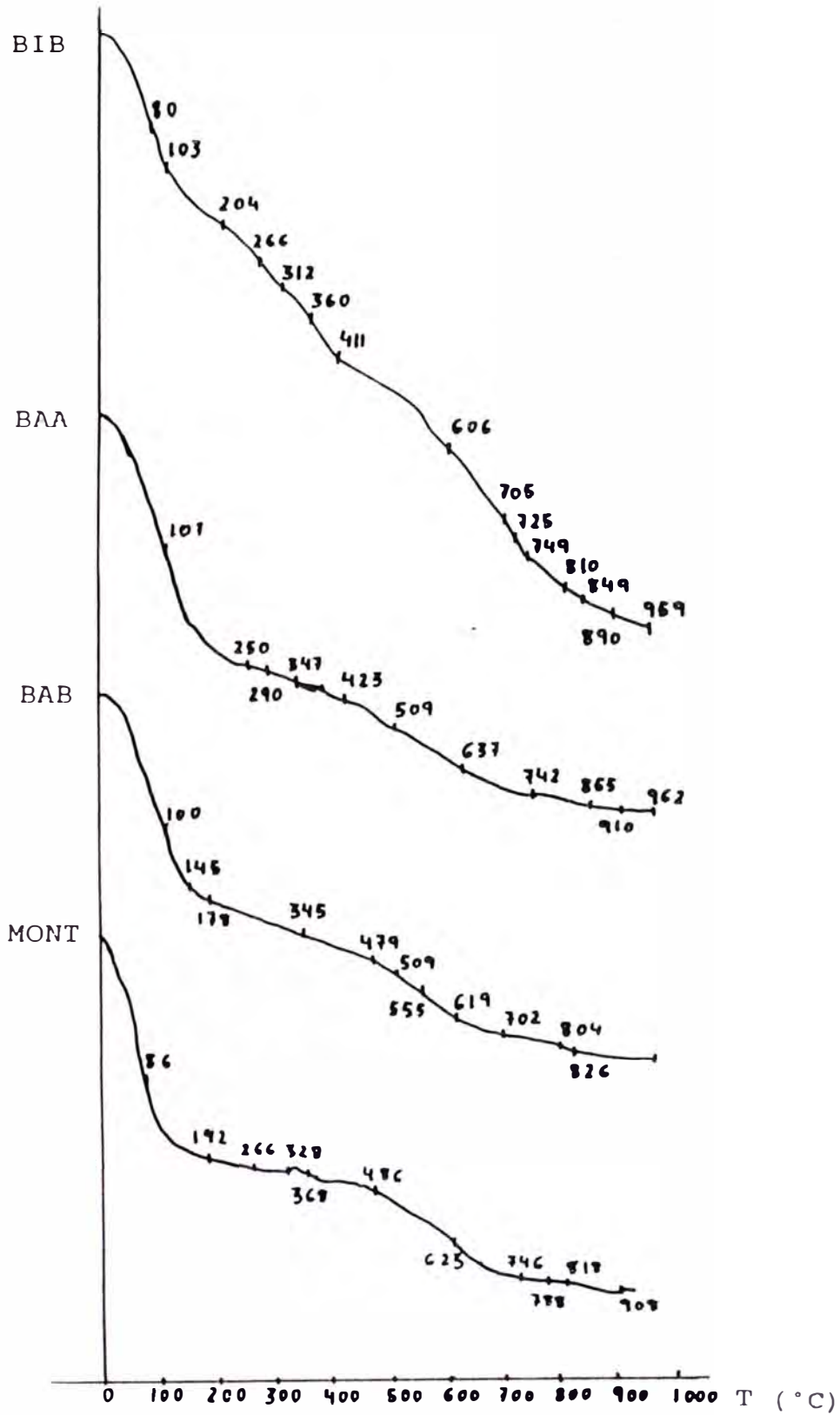


Fig. 27a. Curvas ATG de las muestras en Montmorillonita.

agua de hidratación, y en este caso sus pérdidas se superponen en todas las muestras exceptuando en la BIB, dando lugar a un primer salto en la curva TG.

Es de destacar que la deshidratación, es decir la pérdida de agua adsorbida en la montmorillonita pura es mayor que en las muestras que contiene cobre, estas diferencias son atribuidas al menor poder de hidratación del cobre frente a los aquo-iones que forman los cationes de cambio.

Por encima de 400°C (segundo salto en las curvas TG), se produce una nueva pérdida de agua que procede de los iones OH⁻ constituyentes de su red cristalina, este proceso (deshidroxilación) transcurre en un intervalo de temperatura corto, presentando un máximo alrededor de 500°C, temperatura a la cual se considera que comienza a romperse la red cristalina (74).

A diferencia de las muestras anteriores, la curva TG de la muestra BIB, presenta a partir de 100°C y hasta 400°C una pérdida muy pronunciada que deberá ser adscrita a la descomposición de los amino-complejos de cobre detectados por DRX, con eliminación de NH₃. Posteriormente y hasta 750°C se deberá producir pérdidas sucesivas del agua reticular y del SO₄²⁻ residual de la sal impregnante

para dar CuO , que finalmente llevará al cambio estructural de la montmorillonita de partida con probable formación de la espinela correspondiente.

En la figura 27b están representadas las curvas ATD, correspondientes a las muestras anteriores. En la MONT, BAB y BAA, la forma de las curvas se asemejan a la observada en bibliografía (74). A bajas temperaturas aparece un pico endotérmico correspondiente a la eliminación del agua superficial adsorbida e interlaminar, y su tamaño, forma y temperatura a la cual se produce, varían según la humedad relativa de la muestra y la naturaleza de los cationes de cambio.

El pico endotérmico medianamente pequeño, que aparece entre $500-700^{\circ}\text{C}$, y el pico endo-exotérmico en forma de S que se produce aproximadamente entre $800-1000^{\circ}\text{C}$, son debidos a la eliminación del agua reticular y destrucción de la red, respectivamente. Según Grim y Rowland (75), la red no se destruye con la eliminación del agua reticular (segundo efecto endotérmico), sino que el colapso de la red se presenta a temperaturas más altas seguido de la formación de otra estructura (en este caso cuarzo-mulita), a expensas de los cationes octaédricos,

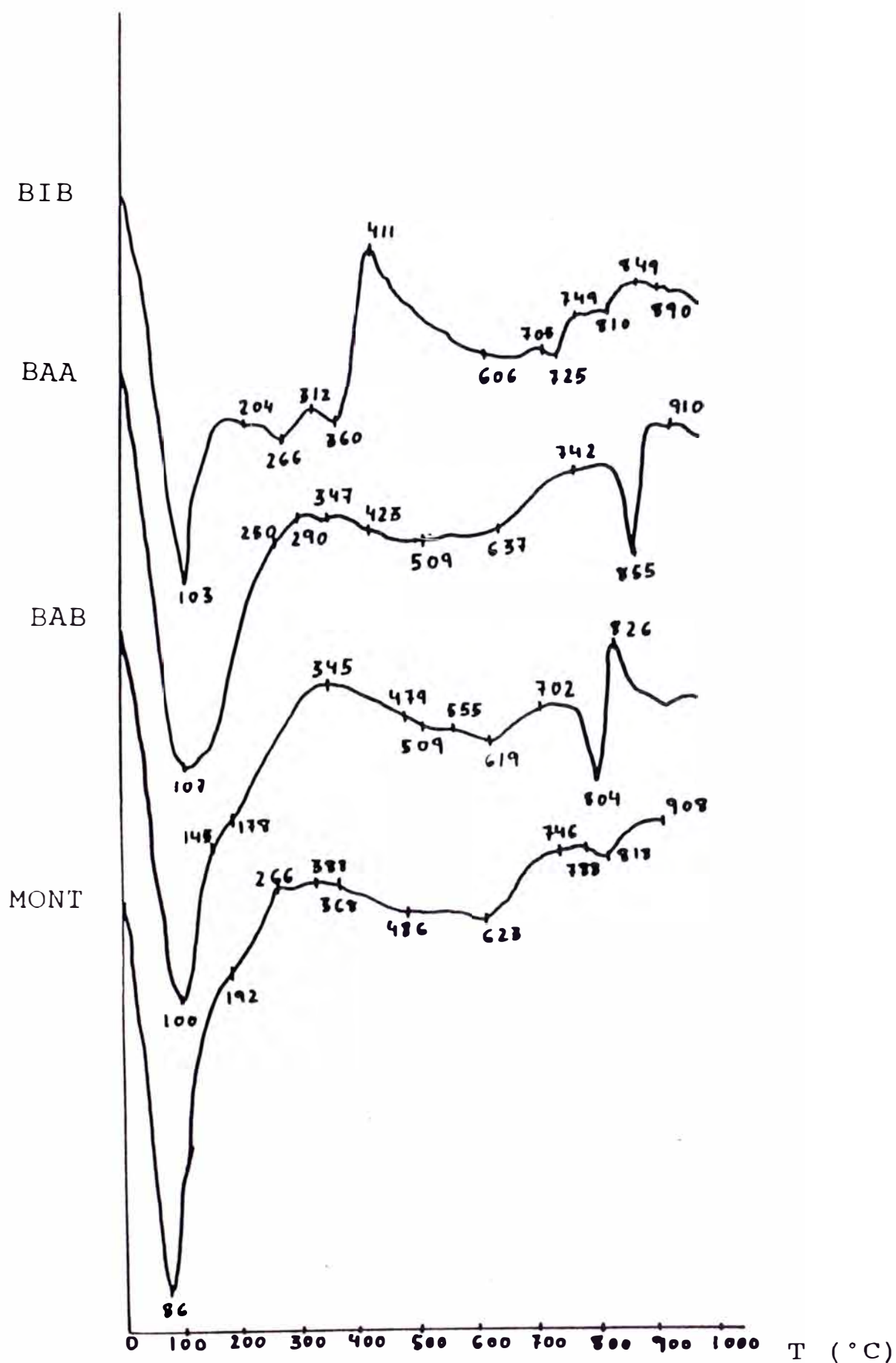


Fig. 27b. Curvas ATD de las muestras en Montmorillonita.

dando lugar a un proceso exotérmico.

En la Tabla 9, se dan las temperaturas en las que aparecen los picos endotérmicos y exotérmicos.

Tabla 9
Datos del Análisis Térmico Diferencial

Muestra	Temperatura (°C)						
	Endotérmico					Exotérmico	
Mont	86	486	623	818		908	
BAA	107	347	509	855		910	
BAB	100	509-619		804		826	
BIB	103	266	360	725	810	890	849

Las dimensiones del primer pico endotérmico es diferente en todas las muestras, además se aprecia una pequeña inflexión a unos 200°C, que puede interpretarse debida al solapamiento de la pérdida de agua coordinada a los cationes de cambio, con la del agua superficialmente adsorbida. Esto es corroborado por las investigaciones de Hendricks y col. (76), que muestran que el proceso de deshidratación no es simple, sino que en él intervienen varios procesos diferentes. Como

consecuencia del carácter endotérmico del fenómeno, la curva obtenida por ATD presenta un máximo. Dichos autores observan que esos máximos no son simples, sino que están constituidos por la superposición de otros picos situados a temperaturas diferentes, aunque próximas que corresponden a otros tantos procesos energéticamente diferentes.

La forma del pico exo-endotérmico debido al colapsamiento de la estructura, es más pronunciada en las referencias BAB y BAA, con respecto al material de partida, lo cual es atribuido a la presencia de cobre en estas muestras.

Como ya se mencionó anteriormente, la naturaleza del catión intercambiable tiene una marcada influencia en el pico endotérmico a baja temperatura; esto es como resultado de diferencias en las energías de hidratación de los diferentes cationes (77).

Pero se ha observado además, que la naturaleza del catión intercambiable también afecta tanto a la temperatura del pico correspondiente con la deshidroxilación, como al del pico en forma de S a altas temperaturas, particularmente del componente exotérmico. Las modificaciones en la temperatura

del pico de la deshidroxilación depende del tamaño del catión y por consiguiente parece tener un origen estérico (78). El componente endotermico del pico en forma de S, de acuerdo con Greene-Kelly (79), podría ser asociado con algún cambio en la entropía, mientras que el componente exotérmico es debido a la recristalización de nuevas fases, como ya fue indicado.

En la BIB, el análisis ATD muestra, en el intervalo entre 100-400°C, además del primer pico endotérmico a 103°C, otros picos a 266°C y 360°C, que pueden ser debidos a los cambios energéticos producidos por la descomposición térmica de los amino-complejos presentes en la muestra y cuyas perdidas en peso fueron detectados por ATG.

Los estudios realizados en montmorillonitas con ciertos cationes saturados, por ejemplo Mg^{2+} (77-80), y en montmorillonitas con cationes intercambiables de alta energía de hidratación (81), indicaron que la deshidroxilación se iniciaba antes de completarse la pérdida de todo el agua reticular, a pesar de la amplia diferencia de temperaturas entre la deshidratación y la deshidroxilación, esto fue evidenciado claramente por las curvas TG, las cuales mostraron una pérdida

gradual y continua de peso entre las dos inflexiones, en nuestro caso la pérdida continua detectada en la BIB, es además adscribible a la descomposición del sulfato residual a CuO.

En la figura 28a, se dan las curvas TG de las muestras soportadas en sepiolita, los datos obtenidos se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10
Análisis Termogravimétrico de las muestras en sepiolita

Perdidas	T (°C)	% de pérdida en peso		
		Sepi	SAA	SAB
Agua adsorbida y zeolítica	20-195	8,39	7,02	7,63
Agua Coordinada a cat. octaédricos	195-350	3,15	2,38	2,26
	350-650	3,04	3,41	3,01
Agua Reticular	650-1000	2,62	3,62	2,90
Total	20-1000	17,20	16,43	15,80

En todas estas muestras la forma de la curva TG, son similares. La primera pérdida corresponde

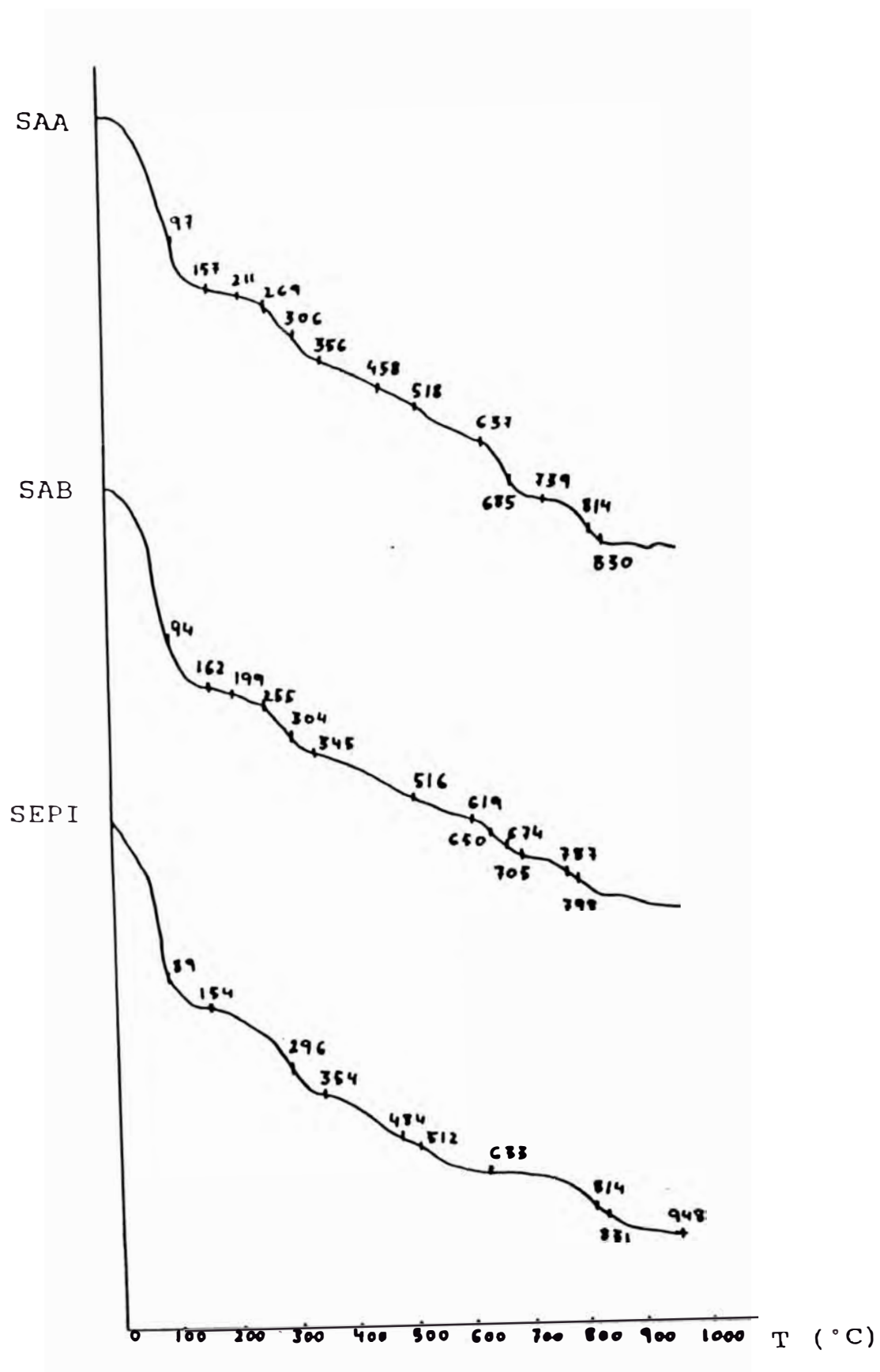


Fig. 28a. Curvas ATG de las muestras en Sepiolita.

al agua adsorbida en la superficie, que adquiere naturaleza zeolítica cuando está situada en los canales, es reversible y puede recuperarse en condiciones ambientales.

La segunda pérdida, da origen a una variación estructural y textural importante en el material, se produce en dos etapas, 195-350°C y 350-600°C, y corresponde al agua unida a los átomos de magnesio de la capa octaédrica que se encuentran en el borde de las hojas, y que al no ser equivalentes producen una modificación en la energía de enlace de una parte del agua de cristalización. Así, la pérdida alrededor de 250-350°C, ocasiona el fenómeno conocido como "doblado" de las fibras (82), que se manifiesta en un estrechamiento de los canales estructurales (menor accesibilidad de la superficie interna) y en una "exfoliación" de los haces en sentido longitudinal (empaquetamiento menos compacto), con disminución de la rugosidad superficial (83). Por encima de 500°C, se produce la pérdida total del agua coordinada con cambios en los parámetros cristalográficos y una cierta disminución de la superficie.

Como puede observarse las pérdidas de estos dos tipos de agua, en el material de partida

(sepi), es mayor que en las que contiene cobre, estas diferencias son atribuidas al intercambio de los iones cobre por los magnesio terminales del material, ya que la fuerza con que se encuentran unidas las moléculas de agua a los cationes de cobre (con menor poder de hidratación), son menores.

En el intervalo entre 650-1000°C, comienzan a perderse los OH estructurales (tercera perdida en peso), procedentes de Mg_3OH y $SiOH$; y por encima de los 800°C se inicia la destrucción total de la red cristalina, y formación de una nueva fase clinoenstatita (84).

En la figura 28b, se dan las curvas ATD de las muestras mencionadas anteriormente, y en la Tabla 11 se resumen los datos obtenidos.

El primer efecto producido durante el calentamiento de estos minerales, es la perdida de agua adsorbida y zeolítica, manifestada en dos picos endotermicos alrededor de 100 y 300°C (84).

En la SAB se observa un pico endotérmico a 255°C (que en la SAA se insinua muy poco a 269°C), que se superpone al correspondiente a la perdida de agua zeolítica y que se puede relacionar con la presencia de especies aminocomplejos de cobre en la

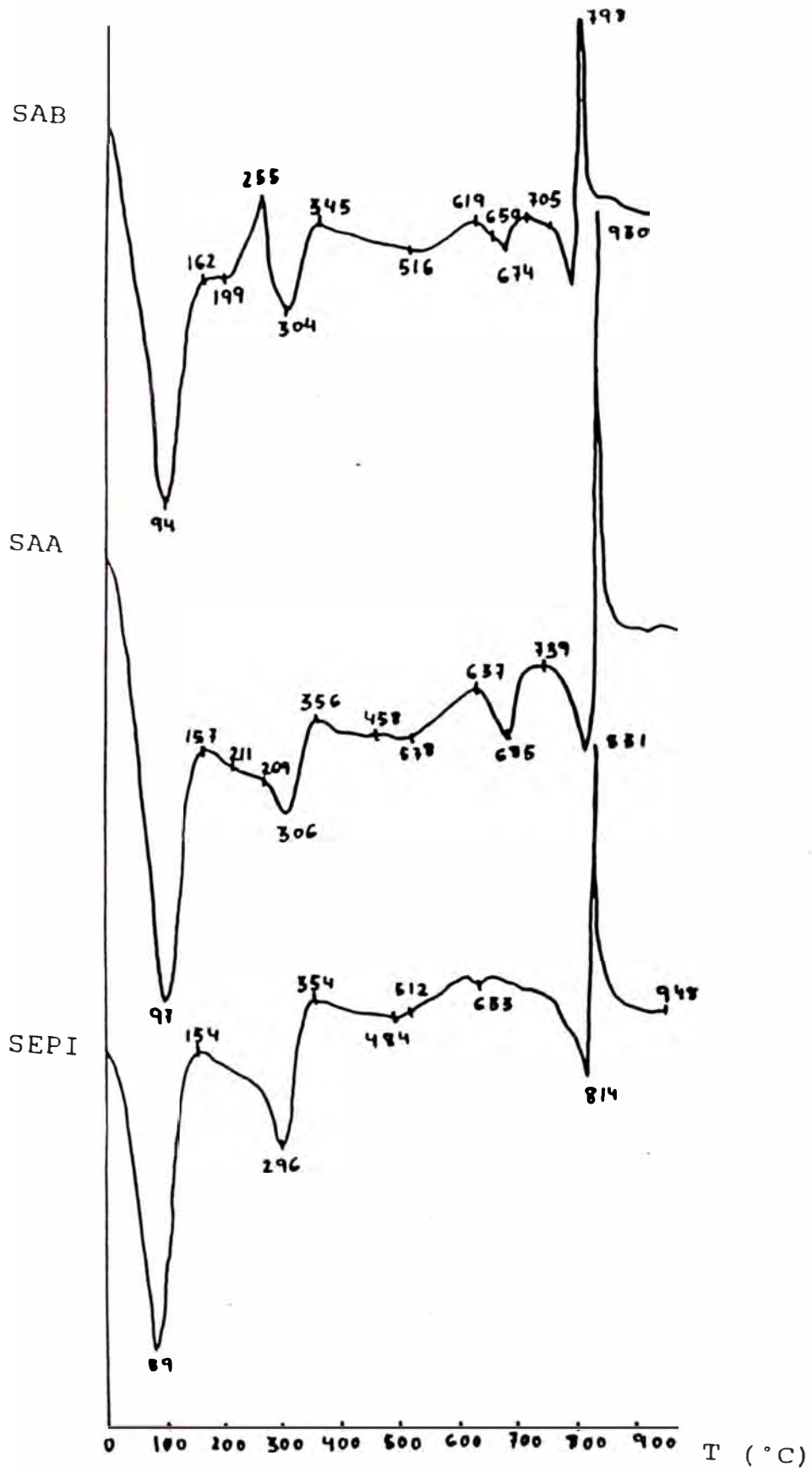


Fig. 28b. Curvas ATD de las muestras en Sepiolita.

SAB (identificados por DRX) lo cual parece concordar con otros trabajos realizados en silicatos, con canales estructurales de dimensión fija (85). La deshidroxilación de la estructura, se manifiesta en un efecto endotérmico alrededor de 650°C, con el máximo a 484°C. En las muestras SAB y SAA, se ha producido un ligero desplazamiento a temperaturas más altas, indicativo de la sustitución parcial de los magnesios terminales por cobre en ambos casos. Finalmente conforme aumenta la temperatura aparece un doble efecto endo-exotérmico entre 800-1000°C, correspondiente a la transformación de la estructura y cristalización de la nueva fase clinoenstatita.

Tabla 11
Datos del Análisis Térmico Diferencial

Muestra	Temperatura (°C)						Exotérmico
	Endotérmico						
Sepi	89	296	484	633	814		831
SAA	97	211	306	518	685	814	830
SAB	94	199	304	516	674	787	798

En definitiva la incorporación de la fase activa a la sepiolita, afecta fundamentalmente a los cationes de cambio y a los Mg^{2+} terminales de la capa octaédrica, sustituyéndolos y modificando correspondientemente el comportamiento térmico de la sepiolita de partida.

IV.1.6.- Espectroscopía Infrarroja

Para poder complementar los resultados DRX, se ha realizado la identificación de los grupos superficiales, mediante el estudio de las bandas de los espectros infrarrojos de los sólidos en estudio.

En la figura 29 se muestran los espectros IR, tanto del material de partida, tomado como referencia, como de los catalizadores de cobre soportados en montmorillonita. En forma similar, en la figura 30 se pueden observar los espectros IR para las muestras Sepi, SAA y SAB.

Las vibraciones de tensión correspondientes a los enlaces de hidrogeno entre el agua interlaminar

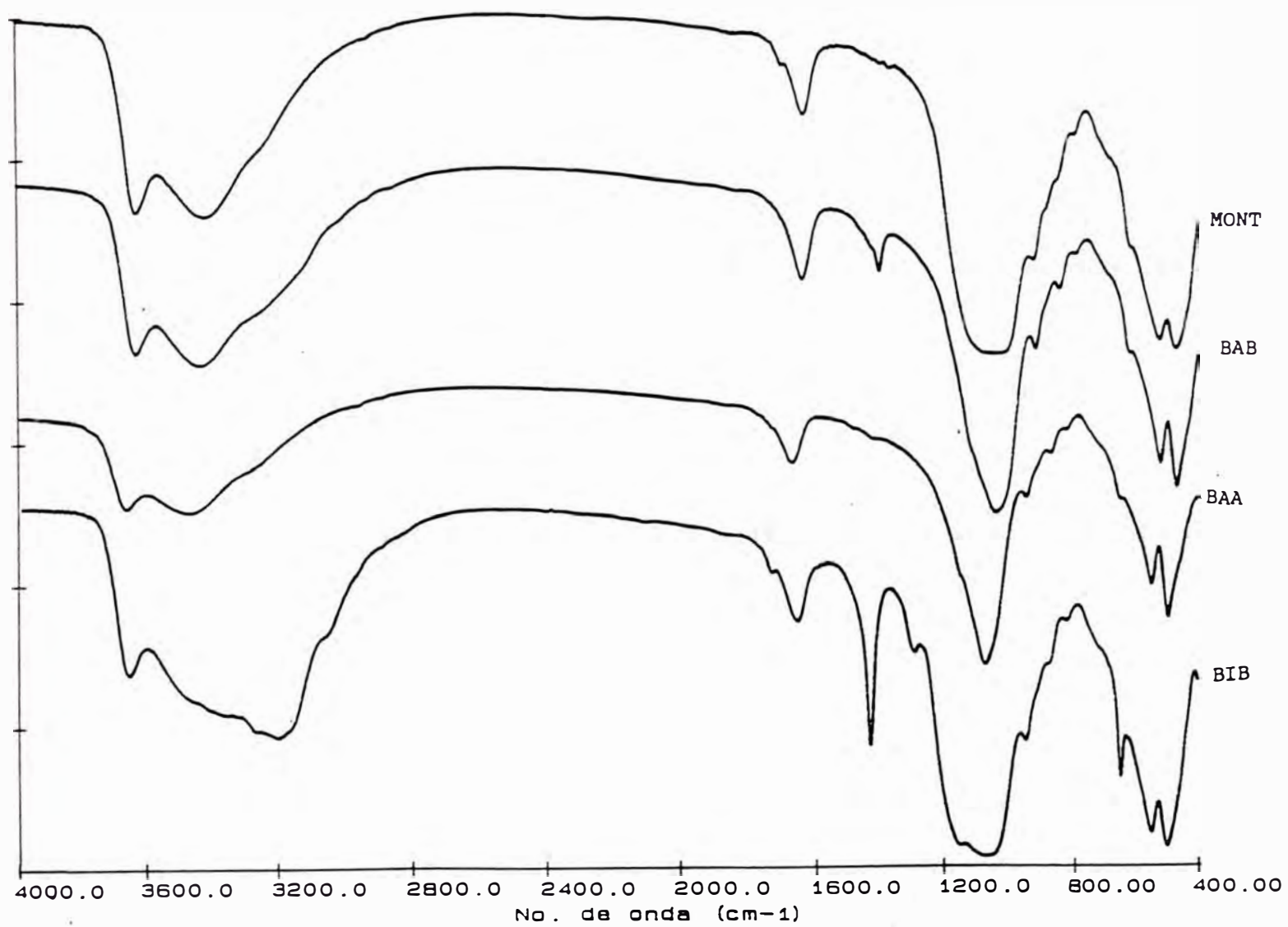


Fig.29 Espectros FTIR de las muestras de Montmorillonitas

y los oxígenos superficiales dan lugar, en las muestras con montmorillonita, a una banda hacia $3610-3630\text{ cm}^{-1}$, que se solapa con las vibraciones de tensión de los hidroxilos en la capa octaédrica (86). Esta banda presenta variaciones en la anchura debido a las sustituciones isomórficas, los cuales también producen un desplazamiento de la banda de adsorción (perteneciente a las vibraciones Al-OH-Al) hacia frecuencias más bajas. Según Carcium (87) esta banda de adsorción es un indicador bastante adecuado para conocer la cuantía de dicha sustitución.

Las bandas a 797 cm^{-1} y 460 cm^{-1} atribuidas a sílice libre (88), se ven más agudizadas en las muestras BAA y BAB en comparación con lo observado en el material de partida. Según Farmer (86), en la región por debajo de 500 cm^{-1} , las vibraciones de deformación del Si-O contribuyen a la absorción y esta es sensible a la naturaleza y al número de cationes octaédricos presentes, en este caso Al^{3+} ; el efecto se detecta también en las bandas a 1115 y 915 debidas a vibraciones de tensión y deformación del Al-OH-Al octaédrico respectivamente, los cuales se ven más estrechas en las muestras BAB y BAA a consecuencia de la menor

presencia de Al^{3+} .

Por otro lado, en la muestra BIB y menos en la BAB, se observa además un ensanchamiento de la señal a 3200 cm^{-1} atribuida a los enlaces tipo N-H, derivados de los NH_4^+ , de los complejos aminados ($Cu(NH_3)_x^{2+}$) y que se diferencian de las bandas debidas a los OH que aparecen a longitudes de onda mayores. También se ve en el difractograma un pico hacia 1364 cm^{-1} asignado a la vibración de los enlaces tipo N-H del amoniaco, dicha señal se aprecia también en la BAB en forma menos intensa.

Los espectros IR de los precursores soportados en sepiolita se dan en la figura 30; como puede observarse no hay variaciones apreciables en los espectros con respecto al del material de partida tomado como referencia, salvo un pequeño decrecimiento en el pico a 3570 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión de los OH dioctaédricos unidos a Mg^{2+} (89), explicable en términos de la sustitución de los Mg^{2+} por Cu^{2+} durante la incorporación de la fase activa, y un aumento del agua total retenida por las muestras.

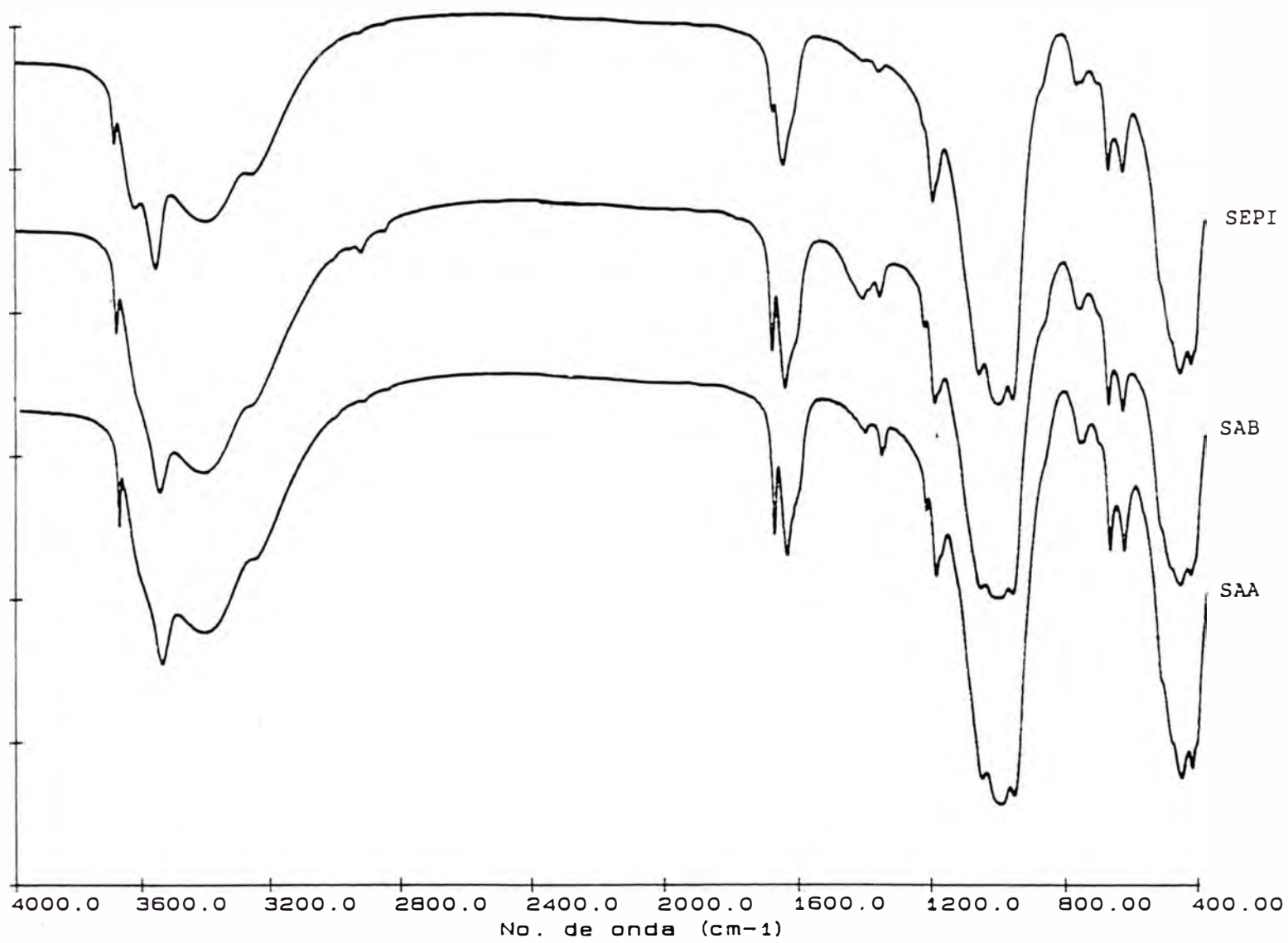


Fig.30 Espectros FTIR de las muestras de Sepiolitas

IV.1.7.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El estado de oxidación de la fase activa (cobre) en la superficie de los catalizadores, frescos y usados en reacción, se determinó mediante espectroscopía fotoelectrónica de emisión (XPS).

En la Tabla 12, se recogen las energías de ligadura del nivel Si2p, tomado como referencia, y de la línea más intensa del cobre, Cu2p_{3/2}.

Tabla 12
Análisis XPS de los Catalizadores

Energías de Ligadura en eV.		
Muestra	Cu2p _{3/2}	Si2p
BAA	935,0	103,4
BAB	933,9	103,4
BIB	933,1	103,4
SAA	932,5	103,4
SAB	933,5	103,4

En la figura 31 se muestran las fotoemisiones correspondientes a los niveles Cu2p_{1/2} y Cu2p_{3/2} de

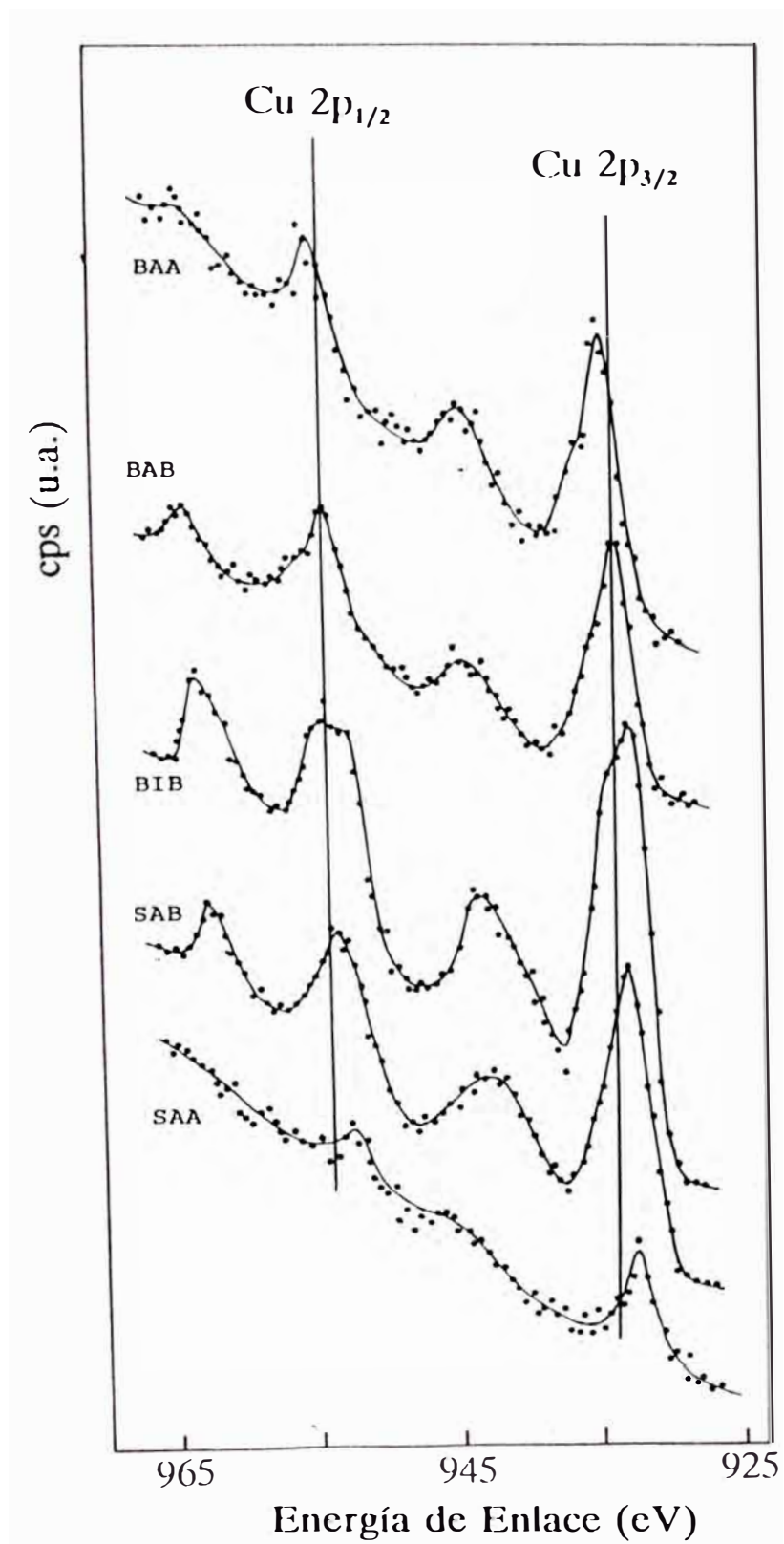


Fig.31 Análisis XPS de los catalizadores antes de reacción

los dos catalizadores de cobre soportados en montmorillonita, preparadas por adsorción del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (BAA) y por adsorción del complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (BAB), y de otros dos catalizadores soportados en sepiolita (SAA y SAB). Se incluye, para propósitos comparativos, el catalizador soportado en montmorillonita preparado por impregnación convencional (BIB).

En el eje de las abscisas se ha representado, la energía de ligadura (BE) de los electrones a un determinado nivel, que se calcula mediante la ecuación 7 que rige el efecto fotoeléctrico, ya descrito en el párrafo III.1.8.

Los catalizadores BAB y BAA muestran el doblete característico de la línea $\text{Cu}2p$ con picos satélite en la zona correspondiente a altas energías de ligadura (BE) de cada línea principal $\text{Cu}2p$, lo cual indica claramente que la especie dominante en los catalizadores no reducidos es la especie Cu^{2+} (90).

Aún considerando la presencia de iones Cu^{2+} en ambos métodos de preparación, el entorno químico que se produce parece ser diferente. El pico más intenso de $\text{Cu}2p_{3/2}$ aparece a 933,9 eV en la muestra BAB (Tabla 12), mientras que éste se desplaza a

935,0 eV en la muestra BAA. Las energías de ligadura del pico $\text{Cu}2p_{3/2}$ situado a 933,3 eV es típico del Cu(II) coordinado a varios ligandos amonio, y que está de acuerdo con lo que se esperaba que ocurriese en la muestra BAB, por adsorción del complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a un pH cercano a 9,5.

El desplazamiento de este pico hacia valores más altos de energía de ligadura (BE), en la muestra BAA indica un cambio en la esfera de coordinación del cobre. En concordancia con los resultados de los análisis anteriores, se esperaba que estuvieran presentes en la superficie de la montmorillonita, los aquocomplejos mencionados anteriormente.

En la muestra BIB, preparada por impregnación, la energía de ligadura para el pico más intenso ($\text{Cu}2p_{3/2}$), se encuentra ligeramente desplazada hacia energía más bajas (933,1 eV.), mostrando además un hombro, que se aprecia muy poco en las muestras anteriores (BAB y BAA). Este hecho, unido a la presencia de una línea satélite en la zona de mayores energías (BE), indican que pueden existir dos tipos de cobre en la superficie del sólido, a energías más altas, el procedente del cobre

interaccionando con oxígeno ó con grupos OH⁻, formando especies del tipo Cu(OH)⁺, Cu(OH)₂ ó algún hidrosilicato de cobre, y hacia valores más bajos de energía, el procedente de cobre unido a otros elementos diferentes del oxígeno, en este caso grupos -NH ó amonios.

En los catalizadores de cobre soportados en sepiolita, los resultados XPS de la muestra preparada en medio básico (SAB) son bastante próximos a los obtenidos para la muestra BAB (Fig.31). El pico más intenso del cobre tiene una energía de enlace de 933,5 eV, que es muy cercano al valor reportado para muestras de Cu(II) coordinado a varios ligandos amonio.

En la SAA (Fig.31), se aprecia que las líneas Cu2p_{1/2} y Cu2p_{3/2} son mucho menos intensas y están ligeramente desplazadas hacia menores energías de ligadura, esto conjuntamente con la poca nitidez que se aprecia del pico satélite, apunta a la presencia de especies reducidas de cobre. Ahora bien, dado el poco contenido de cobre que presenta esta muestra, dispersa en una alta superficie (245 m²/g), no hay una explicación clara de este hecho ya que es difícil distinguir si la reducción

parcial del Cu(II), es inherente a la muestra ó es producido por la irradiación con los fotones altamente energéticos en el curso del análisis XPS. En cualquier caso, sí indicaría una mayor reducibilidad de la muestra frente a los otros catalizadores.

En la Tabla 13 se dan los resultados del análisis XPS de los catalizadores usados en la deshidrogenación del metanol, y en la figura 32 se muestran los parámetros Auger CuL₃VV determinados para las tres muestras BAA, SAA, y SAB. Este parámetro resulta de gran utilidad, ya que las especies reducidas del cobre, del tipo Cu⁰ y/o Cu⁺, no pueden distinguirse por el espectro fotoelectrónico al presentar prácticamente el misma BE.

La abcisa de esta gráfica consiste en el parámetro Auger modificado (α'_λ) (91-92), que se define por la ecuación:

$$\alpha'_\lambda = h\nu + \alpha_\lambda = h\nu + (KE_{L,MM} - KE_{Cu2p_{3/2}}) \quad [10]$$

donde α_λ es el parámetro Auger, que representa la diferencia de energía cinética del electrón Cu_{L,MM} emitido y del electrón Cu2p_{3/2} fotoemitido.

Tabla 13
Análisis XPS de los Catalizadores Usados en la
Reacción de Deshidrogenación de Metanol

Cat.	Cu2p _{3/2} (eV) ^a	CuL _{3VV} (eV) ^b	α_{Λ} (eV) ^c
BAA	933,9	908,7	1848,4
BAB	934,2	----	----
BIB	933,1	---	---
SAA	932,5	911,3	1848,6
SAB	933,5	910,1(911,8)	1848,4(1851)

Como puede apreciarse en la Tabla 13, las energías de ligadura (BE) de los picos Cu2p_{3/2} de la muestra BAA, aparecen a valores ligeramente más bajos que en su homóloga oxidada, y en el resto de las muestras no se observa la estructura satélite al lado de la línea principal Cu2p. Ambos hechos permiten deducir la ausencia de especies Cu(II) en los catalizadores usados, por consiguiente deben formarse especies Cu⁺ y/o Cu⁰ durante la prerreducción previa a la reacción o durante la

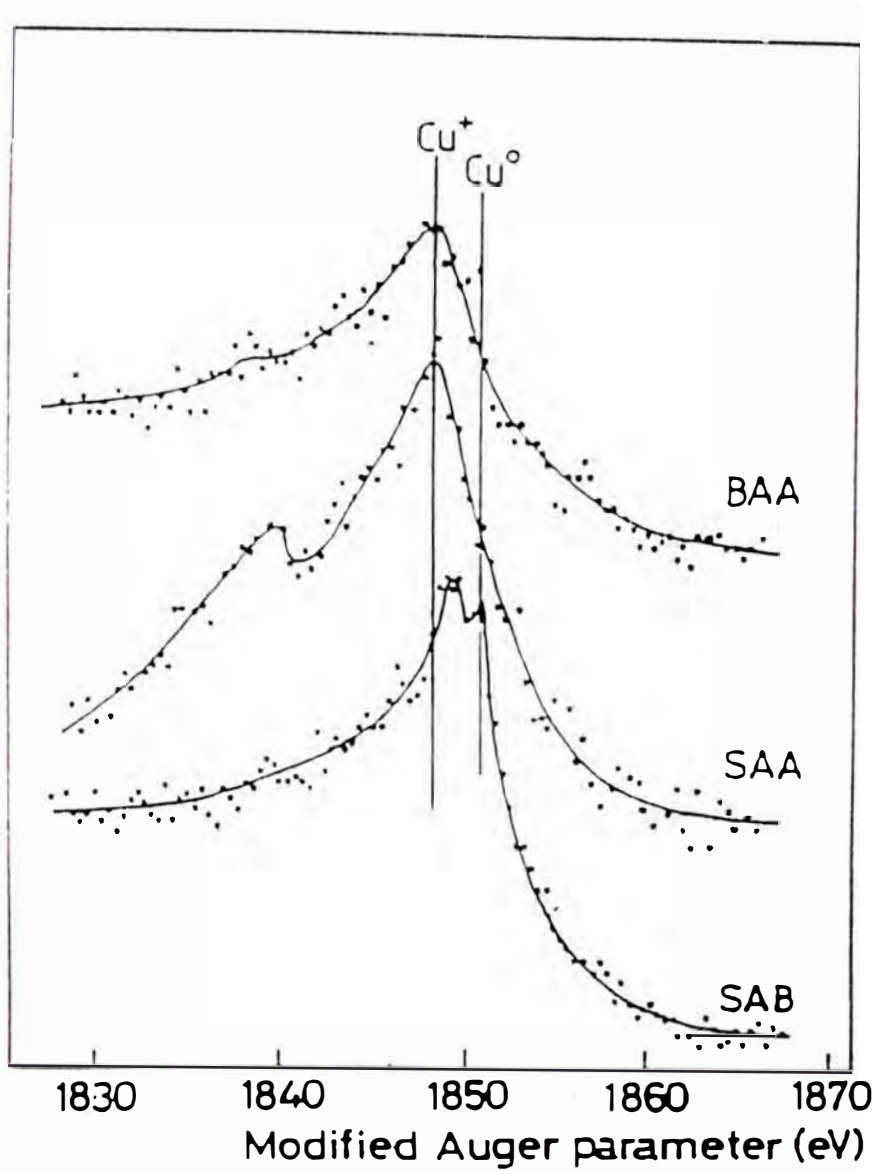


Fig.32 Análisis de los parámetros Auger en los catalizadores después de reacción

propia reacción.

Como se ha mencionado anteriormente, es difícil poder diferenciar estas especies reducidas utilizando tan solo la técnica de XPS, por ello se realizó simultáneamente la medida de la línea inducida Auger, más intensa (Cu L₃VV).

Como se observa en la figura 32 y en la Tabla 13, los catalizadores BAA, SAA y SAB dan un valor de 1848,6 eV para el parámetro α'_A , que es típico de especies Cu⁺; el catalizador SAB muestra además un pico menos intenso a 1851,5 eV que puede asignarse razonablemente a cobre metálico, y que corroboraría los resultados detectados por DRX.

En concordancia con este último resultado, y para la misma reacción de deshidrogenación de metanol, las investigaciones realizadas recientemente (93) en catalizadores de cobre tipo perovskitas (LaMn_{0,4}Cu_{0,6}O₃), y en catalizadores de Cu/SiO₂ (92), proporcionaron un valor de 1850,9 eV para el parámetro Auger modificado (α'_A), que se corresponde bastante bien con el valor esperado para el Cu⁰.

Del análisis de los datos experimentales resulta evidente que la estabilización del Cu⁺ ó del Cu⁰ dependen principalmente de la naturaleza

química de su entorno. En el caso de los silicatos tipo montmorillonita y sepiolita en medio básico, parece que las pequeñas partículas de cobre pueden interactuar con los grupos hidroxilos superficiales de estos silicatos, logrando de este modo la estabilización del cobre en la forma de Cu^+ , al contrario de lo que ocurre en los catalizadores de cobre depositados en soportes convencionales como la sílice.

IV.2.- ESTUDIO DE LA REACCION DE DESHIDROGENACION CATALITICA DEL METANOL

IV.2.1.- Pretratamientos

Todos los catalizadores fueron estudiados en la reacción de deshidrogenación de metanol después de ser sometidos a dos tipos de tratamientos "in situ". El primero, tendiente a la descomposición de los precursores, se realizó en atmósfera de He a la

temperatura de 573 K durante 12 horas. Como ya se indicó anteriormente (23-26), la formación de formiato de metilo (FM) ocurre sobre cobre metálico; al ponerse en contacto con la mezcla reactiva (metanol + He) es muy probable que se produzca una reducción del precursor oxidado con el H₂ generado de la descomposición de metanol, de acuerdo con la ecuación [2].

El segundo pretratamiento se realizó en un flujo de hidrogeno a 573 K por 12 horas, con lo que se pretende la reducción completa de los precursores de cobre.

Bajo las condiciones de operación indicadas en el apartado III.2, los principales productos de la reacción fueron: formiato de metilo (FM), dimetil eter (DME) y en menores cantidades también se detectó metano. En los balances de carbono se han incluido además, los óxidos de carbono producidos ya sea por degradación del formiato de metilo o por descomposición del metanol. Todos los resultados que se presentan en las Tablas 14 y 15, fueron obtenidos en estado estacionario.

Tabla 14

Conversión, Selectividad y Rendimiento de las muestras de Montmorillonita.

Muestra	Pretratamiento	T (°C)	Conv. (%)	S _{FM} (%)	S _{DME} (%)	Y _{FM} (%)
MONT	He	200	3,9	-	33,3	-
		220	4,2	-	55,8	-
		240	5,2	-	76,0	-
BAA	He	200	2,4	-	85,1	-
		220	5,4	-	95,3	-
		240	10,0	-	93,0	-
BAA	H ₂	200	18,4	2,2	76,4	0,4
		220	24,8	2,6	83,1	0,6
		240	30,9	2,9	71,2	0,9
BAB	He	200	12,1	59,5	34,5	7,2
		220	22,3	71,3	24,1	16,0
		240	28,0	66,7	24,8	19,0
BAB	H ₂	200	9,1	65,1	29,6	5,9
		220	14,7	60,0	34,0	8,8
		240	21,1	44,4	38,4	9,4
BIB	He	200	-	-	-	-
		220	-	-	-	-
		240	-	-	-	-
BIB	H ₂	200	7,8	-	66,1	-
		220	7,0	-	86,6	-
		240	7,5	-	96,3	-

Tabla 15

Conversión, Selectividad y Rendimiento de las muestras de Sepiolita.

Muestra	Pretratamiento	T (°C)	Conv. (%)	S _{FM} (%)	S _{DME} (%)	Y _{FM} (%)
SEPI	He	200	1,9	-	1,3	-
		220	1,9	-	7,4	-
		240	1,8	-	19,6	-
SAA	He	200	8,2	84,8	2,0	6,5
		220	23,0	95,3	5,5	21,9
		240	40,2	71,8	14,6	28,8
SAA	H ₂	200	26,4	97,9	3,7	25,8
		220	43,5	76,7	11,2	33,4
		240	57,3	44,9	26,3	25,7
SAB	He	200	20,0	95,9	1,1	19,2
		220	40,5	91,2	5,1	37,0
		240	53,1	69,3	12,4	36,8
SAB	H ₂	200	17,9	97,0	1,8	17,4
		220	29,8	97,1	6,7	28,9
		240	42,8	73,1	17,5	31,3

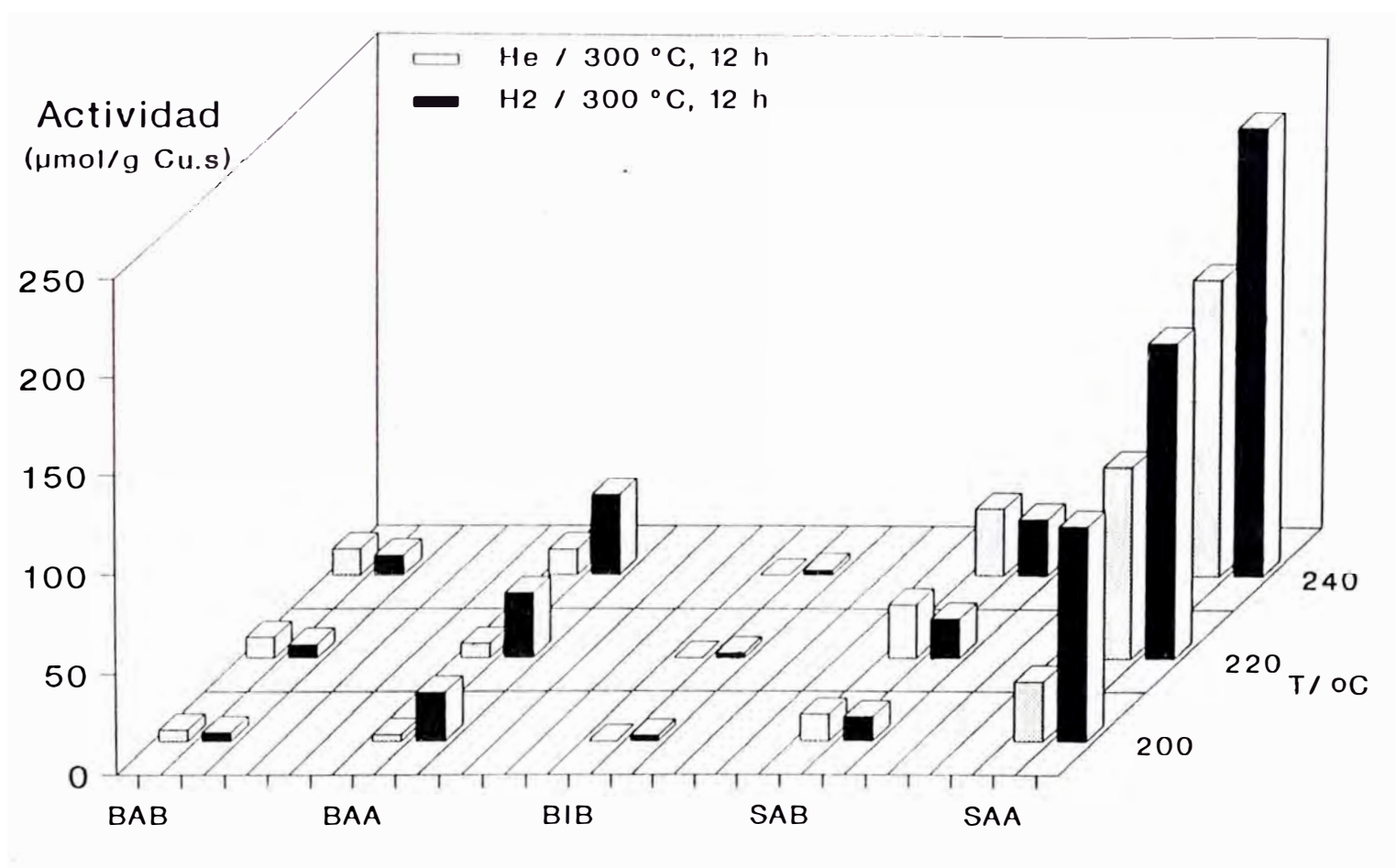
IV.2.2.- Actividad Catalítica

En la figura 33, se muestran las actividades específicas (expresadas como μ moles de metanol convertidos por gramo de cobre y por segundo), de los distintos catalizadores de cobre pretratados como se ha indicado anteriormente.

Como puede observarse, la actividad del catalizador BIB es extremadamente baja; tomando en consideración que en esta muestra la estructura de la montmorillonita está fuertemente afectada por el método de preparación, este comportamiento es consistente con la formación de grandes partículas de cobre y con la baja área superficial ($1\text{m}^2/\text{g}$) observada en la muestra. Bajo tales condiciones, habrá muy poca superficie activa para la reacción de deshidrogenación, e igualmente existirá en la superficie de la montmorillonita, un bajo número de centros ácidos capaces de deshidratar la molécula de metanol para producir dimetil eter.

También puede comprobarse una baja actividad específica de las otras muestras soportadas en montmorillonita (BAB y BAA), lo que podría en principio ser explicado en base a que gran parte del cobre situado en el espacio interlaminar,

Fig. 33. Actividad Específica



después de los pretratamientos de descomposición-reducción del acuo-complejo (BAA) y del amino-complejo (BAB), se vuelve inaccesible al reactivo (metanol), y de esta forma no se produce su reducción. Tampoco puede ser descartada la sinterización de las partículas de cobre, dado que los difractogramas DRX después de reacción, muestran claras líneas de difracción del cobre metálico.

Por otra parte, si se compara la eficacia de los tratamientos de reducción, resulta que en la muestra BAB de mayor contenido en cobre, las actividades son similares, y ligeramente inferiores las reducidas en H_2 ; mientras que en el catalizador BAA, la prerreducción en H_2 provoca un notable aumento de actividad catalítica. Una posible explicación a este comportamiento en la BAA, podría tener en cuenta que el menor contenido en cobre en esta muestra origine una mayor interacción con el soporte y una más difícil reducción catalítica, lo que implicaría probablemente una menor sinterización.

Lo mismo ocurre en los catalizadores soportados en sepiolita. Como el catalizador SAB posee un alto contenido en cobre, la actividad en

estado estacionario permanece practicamente independiente del pretratamiento realizado al catalizador, mientras que la muestra SAA, con un bajo contenido de cobre y una fuerte interacción metal/soporte, requiere unas condiciones más severas para completar la reducción total de los iones cobre, resultando en una alta dispersión del metal.

Es decir, la descomposición-reducción en He es menos eficaz en las muestras que proceden de medio ácido tanto en las soportadas en montmorillonita como en sepiolita. Por el contrario en las muestras procedentes de medio básico, es mejor el tratamiento en He, probablemente porque el mayor contenido de fase metálica supone mayor posibilidad de sinterización en el proceso exotérmico de reducción directa en H_2 .

Cabe por último remarcar la alta actividad específica del catalizador SAA con respecto al resto de los demás catalizadores, a pesar de su bajo contenido en cobre (1,3%); este comportamiento no es sorprendente si uno comprende que la fase metálica puede alcanzar un alto grado de dispersión como consecuencia de su intercambio con los Mg^+ terminales del soporte. De los ensayos en blanco

(sin cobre), se comprobó que la sepiolita, posee una actividad prácticamente nula en las condiciones de reacción estudiadas. En cambio la montmorillonita presenta por si misma, una notable actividad fundamentalmente para la reacción de deshidratación del metanol a dimetil eter.

IV.2.3.- Selectividad

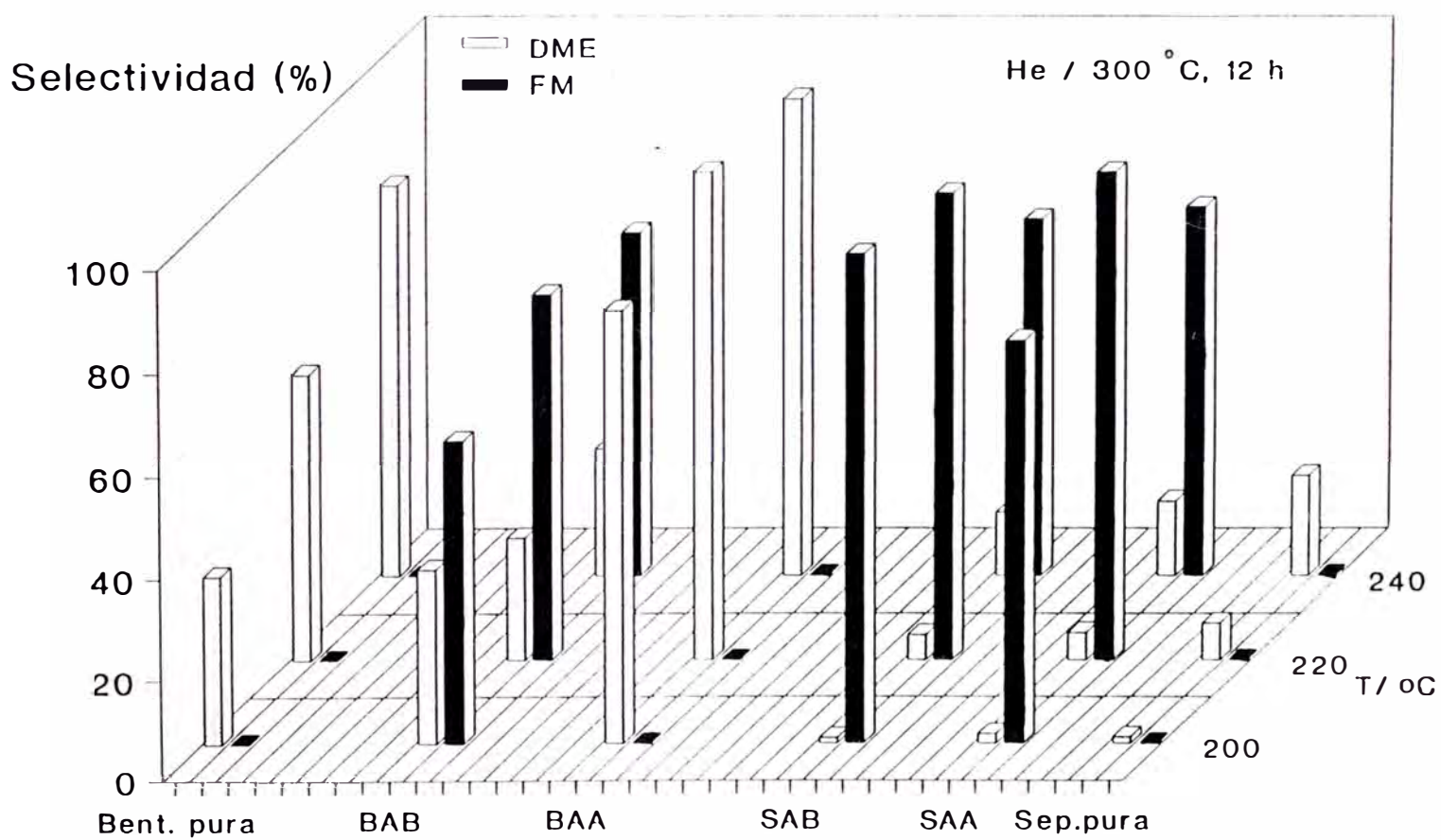
Todos estos catalizadores son bifuncionales, con una función deshidratante procedente de los centros ácido-base del soporte, y otra deshidrogenante adscribible a la función metálica. Dependiendo de cual domine en el conjunto se orientará la selectividad del catalizador a uno u otro producto.

Normalmente la selectividad se usa para describir la velocidad relativa de dos o más reacciones competitivas (en nuestro caso son reacciones de deshidrogenación y de deshidratación), y se va a referir a la distribución de productos obtenidos durante el proceso. Se ha definido en función del producto deseado, con respecto a 100 moles de metanol transformados.

En la figura 34 y en las Tablas 14 y 15, se muestran las selectividades a dimetil eter (DME) y formiato de metilo (FM), de los diversos catalizadores pretratados con He. Se puede observar que las muestras soportadas en sepiolita son altamente selectivas para la deshidrogenación, mientras que las soportadas en montmorillonita producen bastante deshidratación.

Aquí es importante indicar la contribución de los centros ácidos superficiales de la montmorillonita sin cobre, en la reacción de deshidratación, debido a las significativas cantidades de dimetil eter encontradas en experimento en blanco realizado. La única excepción es el catalizador BAB, cuya selectividad hacia formiato de metilo se vuelve aún más alta que la obtenida para el dimetil eter, tal como se esperaba, dado el alto contenido en cobre que presenta esta muestra, junto con la escasez de centros ácidos "neutralizados" durante la incorporación de la fase activa. La muestra BAA, sometida al mismo pretratamiento, si bien presenta una actividad similar con la BAB, es muy selectiva hacia la formación de dimetil eter, es decir solo actúa los centros ácidos, este comportamiento concuerda con la poca reducción catalítica

Fig. 34. Selectividad a FM y DME



producida en esta muestra.

En los catalizadores prereducidos en hidrogeno (Fig. 35), en la muestra BAB, la selectividad a FM disminuye ligeramente y casi en forma proporcional es el aumento de DME. Por otro lado, en la BAA presenta un ligero aumento de su selectividad hacia formiato de metilo, con respecto a los resultados del pretratamiento anterior.

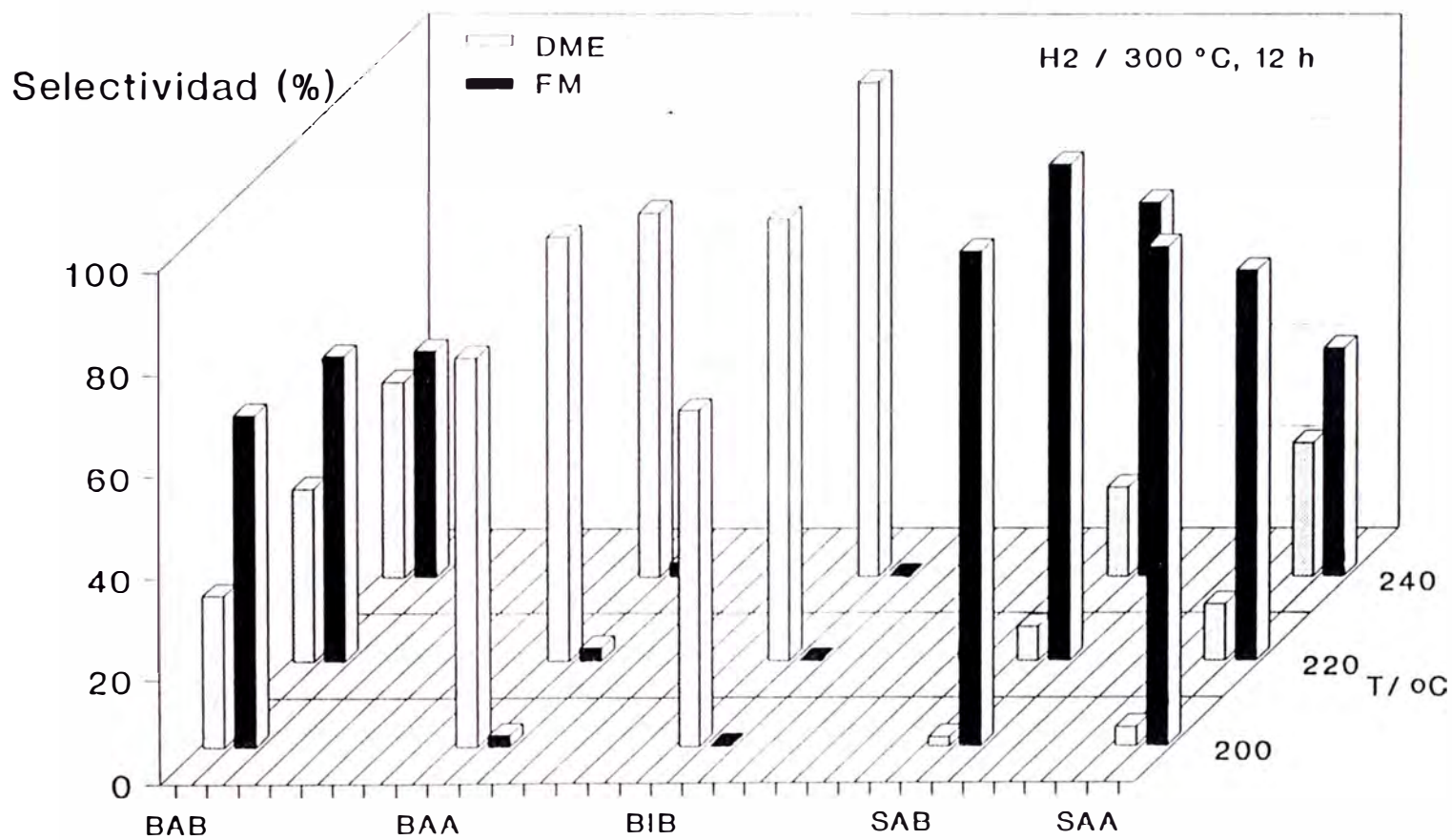
En la BIB, si bien no dió ningún resultado pretratandola con He, en corriente de H₂, presenta selectividad tan solo hacia dimetil eter, lo cual hace suponer que con este tratamiento se vuelven accesibles los pocos centros ácidos que posee esta muestra.

Por otro lado, en la SAB, las selectividades a FM y DME no se ven afectadas con el pretratamiento, presentando un comportamiento similar a los observados anteriormente. En la SAA sin embargo, la selectividad a dimetil eter ligeramente se incrementa cuando es reducida con H₂.

IV.2.4.- Rendimiento a Formiato de Metilo

El rendimiento a formiato de metilo se obtiene

Fig. 35. Selectividad a FM y DME



como producto de la conversión por la selectividad a formiato de metilo, alcanzada en el rango de temperaturas de 473-513 K.

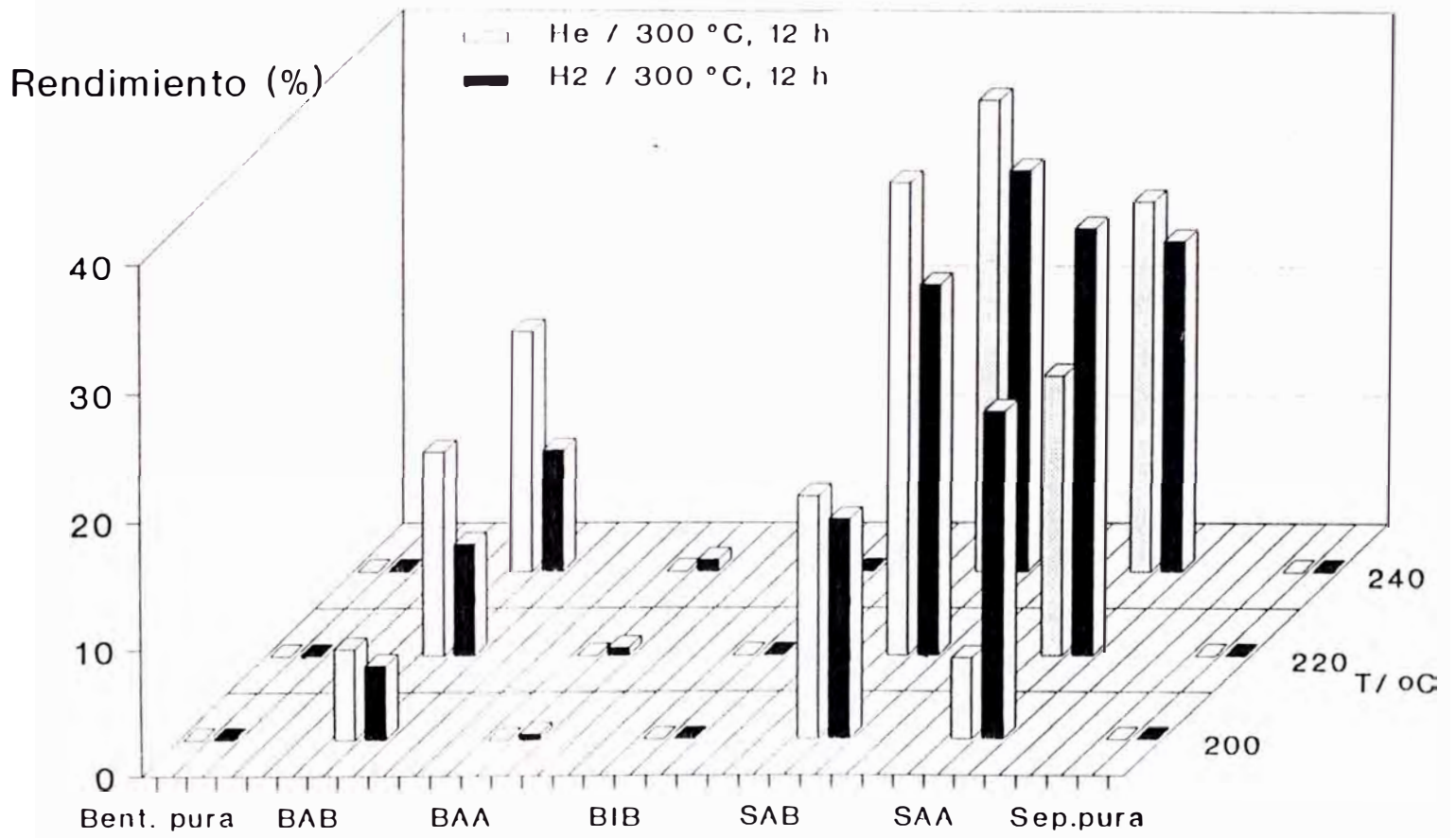
Como se ha señalado con anterioridad, la deshidrogenación de metanol, es una reacción de equilibrio, encontrándose que a las temperaturas de reacción estudiadas el rendimiento máximo teórico está en torno al 40% (39). En la figura 36, se muestra los rendimientos a formiato de metilo determinados para los diversos catalizadores. Cabe señalar como las muestras soportadas en sepiolita, y particularmente la SAB, producen rendimientos muy cercanos al máximo teórico, tanto más cuando son pretratadas en He como cuando lo son en H₂.

IV.2.5.- Desactivación de los Catalizadores

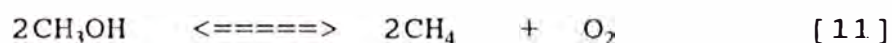
De las figuras 37-40, se observa en casi todas las muestras a excepción de la SAB, que la conversión tiende a disminuir con el tiempo de reacción, es decir sufre una desactivación.

Puesto que todas las muestras han sido previamente tratadas a 573 K, no cabe esperar que se produzca sinterización en el rango de 493-513 K,

Fig. 36. Rendimiento a FM



la cual pudiera justificar este decrecimiento, más bien la causa puede ser debida a una posible descomposición del metanol ó del formiato de metilo con la temperatura (94), detectado por la aparición de un mayor contenido de metano en los productos, de acuerdo a las reacciones:



ó bien a una posible decarbonilación del formiato de metilo (95):



Los estudios realizados por Tonner et al (22), trabajando con diferentes tipos de catalizadores de cobre, contribuirían a explicar la mayor reducción de actividad en las muestras de montmorillonita que en las de sepiolita. Ellos formularon dos posibles explicaciones, la primera basada en la posible existencia de la interacción cobre-soporte, la cual reduce la actividad del cobre, mientras la segunda involucra un posible exceso local de producto por

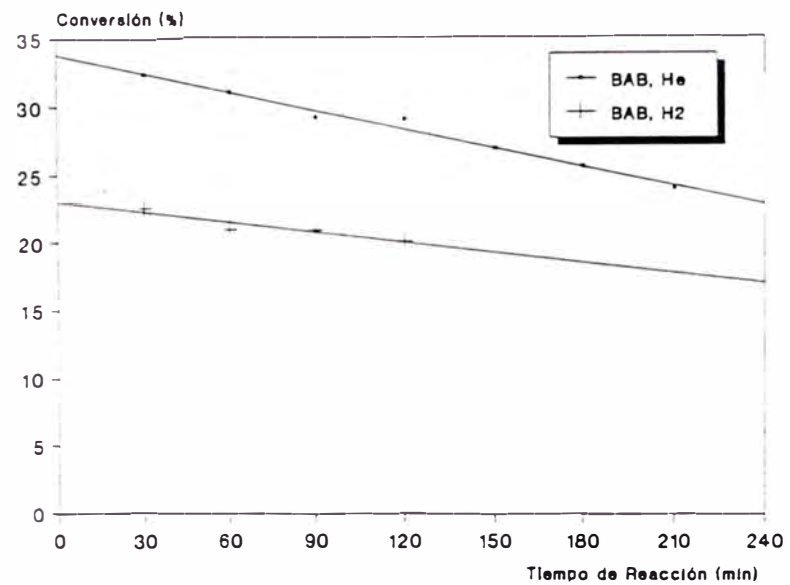


Fig. 37. Perfil de la Desactivación del Catalizador
Temp. 513 K. W/F - 0.2485 g-cat.aeg/mol

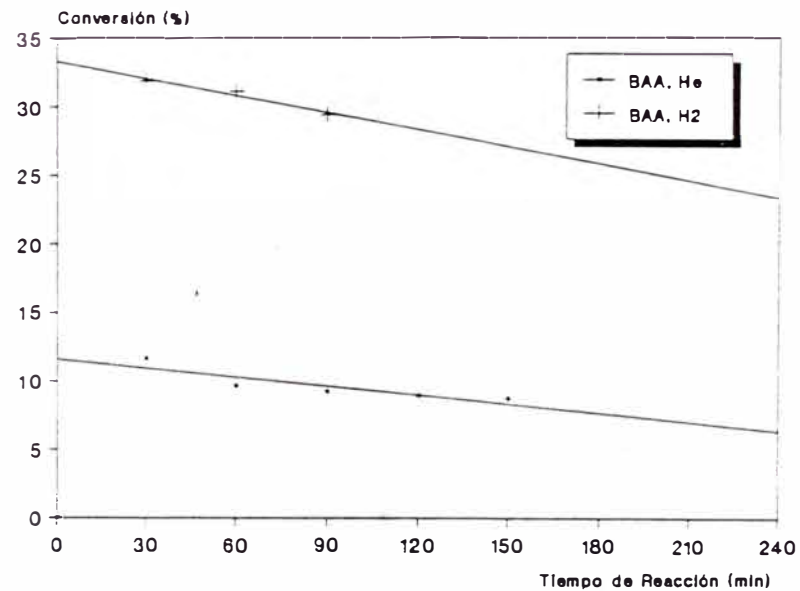


Fig. 38 Perfil de la Desactivación del Catalizador
Temp. 513 K. W/F - 0.3169 g-cat.aeg/mol

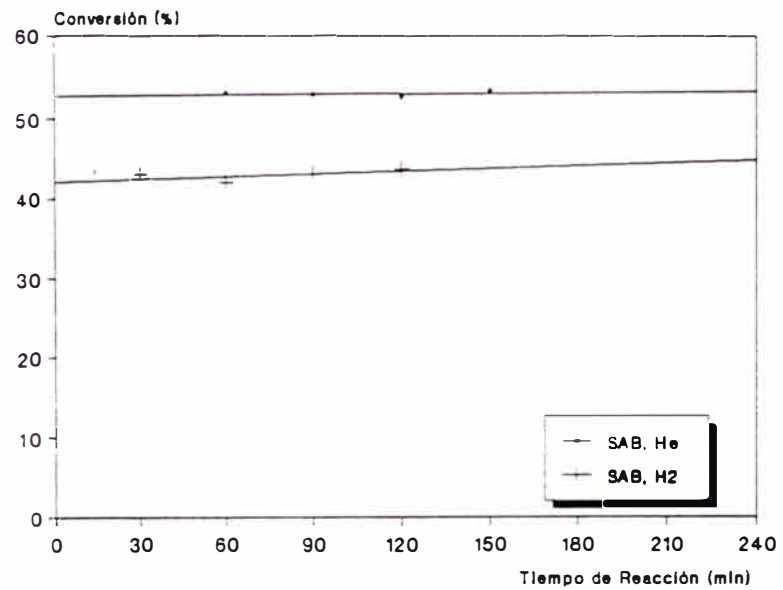


Fig. 39 Perfil de la Desactivación del Catalizador
Temp. 613 K, W/F - 0.2241 g-cat.seg/mol

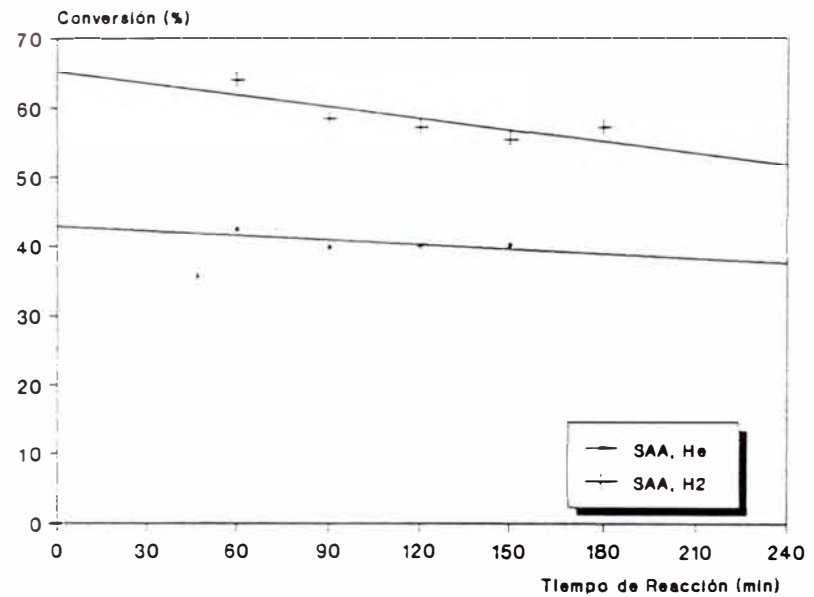


Fig. 40 Perfil de la Desactivación del Catalizador
Temp. 613 K, W/F - 0.2363 g-cat.seg/mol

adsorción, el cual podría favorecer que la reacción [2] se invierta hacia la izquierda. Es decir, la reacción de deshidrogenación produce H_2 , el cual puede adsorberse en el soporte; un exceso local de hidrogeno podría favorecer la reacción inversa y ocasionaría que la actividad del catalizador se redujera. Sus resultados confirman esto último, en muestras de cobre/sílice, las interacciones con el soporte, como se esperaba, fueron mínimas, ya que el hidrogeno no puede adsorberse en sílice, siendo alta la actividad catalítica resultante; en cambio con muestras de cobre/ Cr_2O_3 , como el hidrogeno puede adsorberse en el soporte, resulta en una baja actividad del catalizador.

Anteriormente se ha señalado la posibilidad de una adsorción de hidrogeno en el momento de la reducción, especialmente en las muestras procedentes de la incorporación del cobre en medio básico. Según esto tanto en las muestras en montmorillonita como en las de sepiolita, es posible que se produzca acumulaciones locales de hidrogeno, que se traduzcan en una disminución de la conversión de metanol.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

V.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha tratado con este trabajo de estudiar la reacción de deshidrogenación de metanol, utilizando como fase activa cobre, soportado en arcillas españolas: bentonita y sepiolita.

Se ha pretendido ver el efecto del método de preparación en las propiedades físico-químicas, y en la actividad de los catalizadores preparados; así se ha trabajado con un contenido de fase activa constante (~ 10%), y dos métodos distintos de incorporación: adsorción e impregnación. Finalmente se ha estudiado el efecto, en la actividad y selectividad final, tanto del pH de la solución de partida (en la preparación de los materiales), como del tratamiento de reducción de los precursores.

A la vista de los resultados obtenidos se ha llegado a las siguientes conclusiones:

En relación con las características físico-químicas de los productos obtenidos.

- 1.- Hay una clara influencia tanto del pH del medio impregnante, como de la naturaleza del sustrato, en la cantidad incorporada de fase activa. El estudio realizado ha demostrado

que, la incorporación de cobre es mayor en las muestras que proceden del medio básico, y más en la montmorillonita que en la sepiolita.

i) Dado que el punto isoeléctrico (p.i.e.) de los soportes es bajo ($\text{pH} \approx 2$), la polarización de la superficie del sólido es muy superior en aquellas muestras procedentes de medio fuertemente básico, favoreciendo la incorporación de fase activa.

ii) En el caso de la montmorillonita, cuando se realiza la incorporación desde el medio básico, el elevado pH favorece el hinchamiento de las láminas constituyentes, y por lo tanto la incorporación interlaminaar de fase activa es mayor. Parte del cobre permanecerá inaccesible a los reactantes, y de ahí la baja actividad específica mostrada.

2.- Los materiales preparados sobre montmori-

llonita tienen menor superficie específica y porosidad que sus homólogos sobre sepiolita. La incorporación de fase activa, no afecta fundamentalmente a ninguno de los soportes, manteniéndose prácticamente inalterada la mesoporosidad de los mismos. La microporosidad se desarrolla ligeramente en los obtenidos sobre montmorillonita en medio ácido, siendo el efecto contrario en la sepiolita. En las muestras preparadas de medio básico (BAB y SAB), la macroporosidad crece en ambos materiales, y disminuye en las preparadas en medio ácido (BAA y SAA), debido probablemente a agregaciones y disgregaciones de las partículas unitarias de los materiales.

- 3.- En medio básico, la especie que se incorpora en los dos casos es el derivado aminocomplejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. En medio ácido son los acuocomplejos del tipo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$, y aún los correspondientes a las especies $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_y(\text{OH})]^+$, con $(x > y)$, que en la montmorillonita forma un compuesto interlaminar, con una o dos capas de agua (dependiendo del grado de hidratación), de estructura

perfectamente determinada y señalada en el texto.

4.- Los resultados obtenidos por XPS han demostrado que, dependiendo del entorno, coexisten en la superficie de las muestras, antes de reacción, dos especies de Cu^{2+} .

En las procedentes del medio ácido, predomina el cobre interaccionando con grupos OH^- u O^- , (más fuertes), mientras que en las procedentes de medio básico, lo hace el unido a grupos amino (más débiles) La fortaleza del enlace decrece en la serie



En la muestra BIB hay un equilibrio entre ambas especies.

En relación con la actividad catalítica de los productos obtenidos.

1.- En cuanto al tipo de material empleado:

a) Dada la mayor área superficial que presenta la sepiolita frente a la montmorillonita, a igualdad del resto de las condiciones de

preparación, las actividades conseguidas por los materiales en ella soportados (SAB y SAA), son superiores a los obtenidos en las muestras sobre montmorillonita.

b) La textura altamente desarrollada de la sepiolita y su estructura, permiten una interacción más específica con la fase activa, que redundando en una mayor actividad.

c) La mayor acidez de la montmorillonita frente a la sepiolita, orienta la actividad catalítica hacia la formación de DME.

2.- El método de preparación por adsorción a partir de disolución, ha mostrado ser más eficaz que el método por impregnación en la actividad de los catalizadores preparados. Así se ha encontrado que la muestra BIB, con un contenido de cobre muy similar a la BAB, presenta una actividad específica muy inferior a ella, en función de las propiedades físico-químicas (S_{BET} , V_p y morfología) de los materiales resultantes.

3.- En el método de preparación por adsorción, comparando los pH de partida de la solución impregnante, encontramos:

a) El medio ácido, favorece el intercambio del cobre con los cationes de cambio y con los cationes terminales de ambos materiales, produciéndose una mayor interacción con el soporte y dificultando su sinterización, lo que redundaría en un aumento de la actividad de las muestras.

b) Las especies reducidas de cobre (Cu^+ y Cu^0), han demostrado ser las responsables de la reacción de deshidrogenación de metanol a formiato de metilo. El estado final del cobre, depende igualmente de la naturaleza química del entorno, predominando Cu^+ en medio ácido, y Cu^0 en medio básico.

4.- En cuanto a la influencia del método de reducción en la actividad, se ha observado que en el pretratamiento en H_2 aumenta la actividad específica en las muestras que proceden de medio ácido. Por el contrario, el pretra-

tamiento en He favorece más a las procedentes en medio básico. El efecto está relacionado con la mayor capacidad reductora del H₂ en unión con el contenido en fase activa; mayores cantidades de cobre suponen mayor facilidad de sinterización del material, en función del aumento de temperatura producida por la reacción exotérmica, en un proceso no controlado.

En relación con la selectividad tanto hacia FM como a DME, se ha encontrado.

1.- Todos los catalizadores preparados presentan una doble funcionalidad: ácida (procedente del substrato), que dirige la reacción a dimetil éter (DME), y metálica (procedente de la fase activa), que induce fundamentalmente a la formación de formiato de metilo (FM), y eventualmente de metano.

2.- En cuanto al tipo de material empleado.

a) De acuerdo con la naturaleza de los soportes, en términos generales, la función

ácida predomina en los materiales preparados sobre montmorillonita.

b) La función metálica está más desarrollada en los materiales con mayor contenido en cobre (procedentes de medio básico), y más sobre sepiolita que sobre montmorillonita.

3.- Con relación a la influencia del pH del medio.

a) La función ácida siempre domina en los catalizadores preparados sobre montmorillonita, si bien es menor en los procedentes de medio básico en los que se ha producido una neutralización parcial de la acidez de partida en la fase de preparación.

b) Por el contrario en los materiales preparados sobre sepiolita, el pH del medio no afecta a la función ácida, conservándose prácticamente inalterada la selectividad a DME del material de partida.

4.- Con relación a las muestras pretratadas con He, el pretratamiento con H₂.

a) La selectividad a DME aumenta en las muestras sobre montmorillonita procedentes de medio básico, mientras que la disminuye en las procedentes de medio ácido. La reducción no controlada de la fase metálica, según se ha señalado anteriormente, produce sinterización adicional en la primera, manteniendo alta la dispersión en la segunda.

b) En los catalizadores soportados en sepiolita (SAB y SAA), aumenta igualmente la selectividad hacia DME, disminuyendo en menor proporción la función metálica.

En definitiva, para la reacción de deshidrogenación de metanol a formiato de metilo, se ha encontrado que las muestras preparadas sobre sepiolita por adsorción en disolución, tanto en medio ácido y recibiendo un pretratamiento en H_2 , como las preparadas en medio básico y con un pretratamiento en He, compiten muy favorablemente con otros catalizadores más convencionales, alcanzando rendimientos a formiato de metilo cercanos al 40%, que es el límite obtenido por equilibrio termodinámico.

VI. BIBLIOGRAFIA

VI.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Olah, G.A., Kolpman, G., Scholosberg, R.H.; J. Amer. Chem. Soc., **91**, 3261 (1969).
- (2) Chang, C.D., Silvestri, A.J.; J. Catal., **47**, 249 (1977)
- (3) Chang, C.D.; Hydrocarbons from Methanol, Editor: Dekker, M., New York. Vol.5, 1983.
- (4) Chang, C.D.; Methane Conversion, Editors: Bibby, D.M., Chang, C.D., Howe, R.F. and Yurchak, S., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. Printed in The Netherland, p.127, 1988.
- (5) Howe, R.F.; Methane Conversion, Editors: Bibby, D.M., Chang, C.D., Howe, R.F. and Yurchak, S., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. Printed in The Netherland, p.157, 1988.
- (6) Ono, Y., Mori, T.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **77**, 2209 (1981).
- (7) Ono, Y., Adachi, H., Sendoda, Y.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **84**, 1091 (1988).
- (8) Kikuchi, E., Hamana, R., Hamanaka, S., Morita, Y.; Sekiyu Gakkaishi, **24**, 275 (1981).
- (9) Hidai, M., Orikasa, M., Ue, M., Uchida, Y., Yasufuku, K. and Yamazaki, H.; Chem. Lett., **143**, 1 (1981).
- (10) Hidai, M., Koyasu, Y., Yokota, M., Orikasa, M.,

- Uchida, Y.; Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 3951 (1982).
- (11) Fahey, D.R. (ed.) Industrial Chemical Via C₁ Processes ACS Symp. Ser., Washington D.C., p.328, 1987.
- (12) Sheffer, G.R., King, T.S.; J. Catal. **116**, 488 (1989).
- (13) Kobayashi, H., Takezawa, N. and Takahashi, K.; Preparation of Catalysts III. Editors: Poncelet, G., Grange, P. and Jacobs, P.A., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. Printed in The Netherlands, p.697, 1983.
- (14) Chono, M., Yamamoto, T.; Shokubai **23**, 3 (1981).
- (15) Keim, W., Becker, J.; J. of Molecular Catalysis. **54**, 95 (1989).
- (16) Keim, W., Becker, J., Kraneburg, P., Greven, R.; J. of Molecular Catalysis **54**, 37 (1989).
- (17) Ai, M.; J. Catal. **83**, 141 (1983).
- (18) Bowker, M., Houghton, H., Waugh, K.C.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **78**, 2573 (1982).
- (19) Cunningham, J., Hodnett, B.K., Ilyas, M., Tobin, J., Leahy, E.L., Fierro, J.L.G.; J. Chem. Soc. Faraday Disc., **72**, 283 (1981).
- (20) Ivannikov, P.Y., Zherko, A.V.; J. Appl. Chem. (USSR) **6**, 1148 (1933).
- (21) Charles, E.; Robinet, P.U.S. Patent 2504 497, 1950.

- (22) Tonner, S.P., Trimm, D.L., Wainwright, M.S., Cant, N.W.; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **23**, 384 (1984)
- (23) Tournier, G., Lacroix-Repellin, M., Pajonk, G.M., Teichener, S.J.; *Preparation of Catalysts IV*. Editors: Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P.A., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. Printed in The Netherlands, p.333, 1987.
- (24) Kobayashi, H., Takezama, N.; *Preparation of Catalysts III*. Editors: Poncelet, G., Grange, P., Jacobs, P.A., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. Printed in The Netherlands, p.697, 1983.
- (25) Sodesawa, T., Mitsunori, N., Onodera, A., Nozati, F.; *J. Catal.* **102**, 460 (1986)
- (26) Rodriguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., Rojas, M.L., Fierro, J.L.G.; *Applied Catalysis.* **68**, 217 (1991).
- (27) Brindley, G.W., Kao, Ch.; *Clays and Clay Minerals.* **28**, 435 (1980).
- (28) Lahav, N., Shani, U.; *Clays and Clay Minerals.* **26**, 107 (1978).
- (29) Brindley, G.W., Sempels, R.E.; *Clay Minerals.* **12**, 229 (1977).
- (30) Kovayashi, H., Takezawa, N., Minochi, C.; *J. Catal.* **69**, 487 (1981)
- (31) Kobayashi, H., Yamamota, K.; *J. Am. Chem. Ind.* **50**,

- 54 (1927).
- (32) Rentería, E.; Tesis Doctoral, Madrid (1959).
- (33) Thomas, J.M.; Intercalation Chemistry. Editors: Whittingham, M.S., Jacobson, A.J., Academic Press. USA, p.55, 1982.
- (34) Thomas, J.M.; Angew. Chem. Int. **27**, 1673 (1988).
- (35) Iosealiani, D.K., Aresludze, K.I., Chivadze, G.U.; Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. S.S.R. **91**, 357 (1978).
- (36) Nicolescu, I., Popa, O., Fordea, C., Melichian, I., Miu, I., Suciú, I.; Patente Rom. 58.608 (1975).
- (37) Cornelis, A., Laszlo, P.; Synthesis. **80**, 849 (1980).
- (38) Pinnavaia, T.J., Raythatha, R., Halloran, L.L.J., Lee, J.G., Hoffman, J.F.; J. Am. Chem. Soc. **101**, 6891 (1979)
- (39) Morikawa, Y., Takagi, K., Moro-oka, Y., Ikawa, T.; Chem. Lett. 1805 (1982).
- (40) Marcilly, C.; Rev. du L'Institut Français du Petrole. **39**, 189 (1984).
- (41) Schutz, A.; Ph. Dissertation U.C. de Louvain (Bélgica) (1985).
- (42) Brindley, G.W. and Brown, G., Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification. Editors: Brindley, G.W. and Brown, G., Mineralogical Society. London. Great Britain, p.323, 1980.
- (43) Shabtai, J.; Chim. Ind. **61**, 734 (1979).

- (44) Powder Diffraction File Inorganic Phases Search Manual. Ed. International Centre for Diffraction Data. Park Lane Swarthmore, PA 19081 USA. 1986.
- (45) Brauner, K. and Preisinger, A.; *Tschermarks Min. Petr. Mitt.* **6**, 120 (1956).
- (46) Preisinger, A.; *J. Clays and Clay Minerals.* **10**, 365 (1961).
- (47) Serna, C., Vanscoyoc, G.E.; *Proc. Int. Clay Conf.* Ed. Elsevier. Amsterdam, p.197, 1978.
- (48) Serratos, J.M.; *Surface Properties of Fibrous Clay Minerals.* Ed. Mortland, M.M. and Farmer, V.C. *Proc. Int. Clay Conf.*, Elsevier. Amsterdam, p.99, 1978.
- (49) Alvarez, A.; *Palygorskite-Sepiolite Occurrences, Génesis and Uses.* Ed. Singer, A. and Galán, E. Elsevier. Amsterdam, p.253, 1984.
- (50) TOLSA SA. Información Técnica. Ficha Técnica FT-08-91-01.
- (51) Alvarez, A., Santaren, J.; *Química Hoy.* **11**, 102 (1989).
- (52) Brown, G.; *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clays Minerals.* Ed. Mineralogical Society. London. Great Britain. 1961.
- (53) Cardew, P.T., Davey, R.J., Elliot, P., Nienow, A.W., Winterbottom, J.P.; *Proc. Prep. Catalysts IV.* Ed. Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P., Poncelet, G.,

- Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, p.15, 1987.
- (54) Traina, F., Pernicone, N.; *La Chimica e L'Industria*. **52**, 1 (1970).
- (55) Glemser, O., Sauer, H.; *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*. Ed. Brauer, G. Academic Press. New York, p.1021, 1965.
- (56) Summers, J.C., Ansen, S.A.; *J. Catalysis* **52**, 445 (1978).
- (57) Van den Berg, G.H., Rijnten, H.Th.; *Proc. Prep. Catalyts II*. Ed. Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P., Poncelet, G. Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, p.265, 1979.
- (58) Richardson, J.T., Dubus, R.J.; *J. Catalysis* **54**, 207 (1978).
- (59) Fenelonov, V.B., Neimark, A.V., Kheifets, L.I., Samakhov, A.A.; *Proc. Prep. Catalyts II*. Ed. Delmon, B., Grang, P., Jacobs, P., Poncelet, G., Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, p.233, 1979.
- (60) Langmyhr, F.J., Pons, P.E.; *Anal. Chim. Acta*. **43**, 397 (1968)
- (61) Anderson, J.R.; *Structure of Metallic Catalysts*. Academic Press. New York, p.469, 1975.
- (62) Lecloux, A., and Pirard, J.P.; *Journal of Colloid*

- and Interface Science **Vol.70 N°2**, June 15 (1979).
- (63) Halsey, G.; J. Chem. Phys. **16**, 931 (1948).
- (64) Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F.; Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Ed. Prairies. Minnesota, p.80, 1978.
- (65) Wagner, C.D., Davis, L.E., Zeller, M.V.; Surface Interface Anal. **3**, 211 (1981).
- (66) Serna, C., Fernandez, T.; Anales de Química, **71**, 371 (1975).
- (67) Parks, G.A.; Chem. Rev. **65**, 177 (1965).
- (68) Folgado, M.A., Tesina. Universidad Complutense de Madrid. 1983.
- (69) Harkins, W.D., Jura, G.; J. Chem. Phys. **11**, 431 (1943).
- (70) Hofmann, U., Bilke, W.; Kolloid Zeitsch **77**, 239 (1936).
- (71) Mielenz, R.C., Schieltz, N.C., King, M.E.; Clays Clay Technol. **3**, 146 (1955)
- (72) Brindley, G.W., Gozen, E.; Clays and Clay Mineral **19**, 399 (1971)
- (73) McBride, M.B., Mortland, M.M.; Clay Minerals **10**, 357 (1975)
- (74) Ross, C.S., Hendrick, S.B.; Minerals of the Montmorillonite Group. U.S. Dept. int. (Geol. Survey) Washington. 1945.

- (75) Grim, R.E., Rowland, R.A.; Amer. Min. **27**, 746
(1942)
- (76) Hendricks, S.B., Nelson, R.A., Alexander, L.T.; J.
Am. Chem. Soc. **62**, 1457 (1940).
- (77) Mackenzie, R.C.; Ber. Dt. Keram. Ges. **12**, 696
(1964).
- (78) Mackenzie, R.C., Bishui, B.M.; Clay Miner. Bull. **3**,
276 (1958).
- (79) Greene-Kelly, R.; The Differential Thermal
Investigation of Clay, Ed. Mackenzie, R.C.,
Mineralogical Society, London, pag.140, 1957.
- (80) Mackenzie, R.C.; Diferential Thermal Analysis
Academic Press, Vol.1, London, 1970.
- (81) Barshad, I.; Methods of Soil Analysis, Ed. Balck,
C.A., American Society of Agronomy Inc. Publisher.
Madison. Wisconsin USA, 1965.
- (82) Rautureau, M., Mifsud, A.; Clay Minerals **12**, 304
(1977).
- (83) Fernandez Alvarez, T.; Reunión Hispano-Belga de
Minerales de Arcilla, pag.202 Madrid, 1970.
- (84) Muñoz, I; Tesina. Universidad de Alcalá, 1991.
- (85) Fenoll Hach-Alí, P., Martin Vivaldi, J.L.; Anales de
la Real Sociedad Española de Física y Química.
Química. Tomo **LXVI** N°2 pag.141 Feb. 1970.
- (86) The Infrared Spectra of Minerals Ed. Farmer, V.C.;

Miner. Soc. London, 1974.

- (87) Cracium, C.; Spectroscopy Letter **17** (10), 579 (1984).
- (88) Fernandez, T.; Bol. Soc. Esp. CERM **Vol.11**, N°6, 366 (1972)
- (89) Serna, C., Ahlrichs, J.L., Serratosa, J.M.; Clays and Clay Minerals **23**, 441 (1975).
- (90) Rojas, M.L., Fierro, J.L.G., Tejuca, L.G., Bell, A.T.; J. Catal. **124**, 41 (1990).
- (91) Gaarenston, S.W. and Winograd, N.; J. Chem. Phys. **67**, 3500 (1977).
- (92) Sheffer, G.R. and King, T.S.; J. Catal. **116**, 488 (1989).
- (93) Guerrero-Ruiz, A., Rodriguez-Ramos, I., Fierro, J.L.G.; Appl. Catal. **72**, 119 (1991).
- (94) Hirose, A., Takahashi, K., Takezawa, N., Kobayashi, H.; Appl. Catal. **4(2)** 127 (1982).
- (95) Cant, N.W., Tonner, S.P., Trimm, D.L., Wainwright, M.S.; J. Catal. **91**, 197 (1985).