

**CATALIZADORES DE ÓXIDO DE WOLFRAMIO SOPORTADOS SOBRE
CARBONES ACTIVADOS.
INFLUENCIA DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL SOPORTE SOBRE LAS
CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BÁSICAS DEL CATALIZADOR**

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Por

AGUSTÍN FRANCISCO PÉREZ CADENAS

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica Prof. Dr. D. Carlos Moreno Castilla y del Prof. Titular Dr. D. Francisco José Maldonado Hódar, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 19 de abril de 2002 en dicha Facultad por el siguiente tribunal:

PRESIDENTE:

Prof. Dr. D. José Luis García Fierro, Profesor de Investigación del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid.

VOCALES:

Dr. D. André Guillot, Ingeniero Investigador del Institut de Science et Genie des Matériaux et Procédés, CNRS, Perpignan-Francia.

Prof. Dr. D. Francisco Javier López Garzón, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. Diego Cazorla Amorós, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante.

SECRETARIO:

Prof. Dr. D. Francisco Carrasco Marín, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Calificación obtenida:

SOBRESALIENTE CUM LAUDE POR UNANIMIDAD

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Agustín Francisco Pérez Cadenas
D.L.: Gr. 2929 - 2007
ISBN: 978-84-338-4710-2

a Heliodoro y Ana María del Pilar, mis padres,

a mi hermana María

Quiero expresar mi agradecimiento:

A mis directores, Prof. Dr. D. Carlos Moreno Castilla y Prof. Dr. D. Francisco José Maldonado Hódar, por haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos, y así, poder realizar la presente Tesis Doctoral.

Al Prof. Dr. D. Francisco Carrasco Marín, profesor, compañero y amigo, por su tiempo y atención.

Al Prof. Dr. D. José Luis García Fierro del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, Madrid, por la acogida prestada e iniciarme en el aprendizaje del XPS.

A todos los compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, y en especial, a los del Grupo de Investigación en Carbones por su apoyo.

A los compañeros becarios: Miguel Angel Álvarez, Manuel Pérez, Ruth Ubago, M^a Carmen Almazán, Manuel Sánchez y Beatriz Cañabate por su ayuda y compañerismo.

A los amigos de mi pueblo, Escañuela, por su amistad.

Este Trabajo de Investigación ha sido financiado por la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación Científica, proyecto nº PB97-0831, y por la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología mediante la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador.

CAPÍTULO I**HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA DE LA PRESENTE**

TESIS DOCTORAL	1
1.2.- BIBLIOGRAFÍA	9

CAPÍTULO II**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES**

ACTIVADOS	13
2.1.- INTRODUCCIÓN	15
2.2.- EXPERIMENTAL	22
2.2.1.- Preparación de los soportes	22
2.2.1.1.- Preparación del carbón activado original	22
2.2.1.2.- Preparación de los carbones activados oxidados.....	23
2.2.1.3.- Preparación de los carbones activados clorados.....	24
2.2.1.4.- Pretratamientos de los soportes	25
2.2.2.- Caracterización textural de los soportes	26
2.2.2.1.- Adsorción física de gases	26
2.2.2.2.- Porosimetría de mercurio	27
2.2.3.- Caracterización química de los soportes	27
2.2.3.1.- Análisis elemental	27
2.2.3.2.- Determinación del pH del punto cero de carga (pH _{PZC}).....	29
2.2.3.3.- Desorción Térmica Programada (DTP).....	29
2.2.3.4.- Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS).....	30

2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
2.3.1.- Soportes oxidados.....	31
2.3.1.1.- Porosidad y área superficial.....	31
2.3.1.2.- Química superficial	33
2.3.1.2.1.- Soportes no pretratados	33
2.3.1.2.2.- Soportes pretratados en aire húmedo.....	37
2.3.1.2.3.- Soportes pretratados en aire seco y en He	44
2.3.2.- Soportes clorados.....	48
2.3.2.1.- Porosidad y área superficial.....	48
2.3.2.2.- Química superficial	49
2.3.2.2.1.- Soportes no pretratados	49
2.3.2.2.2.- Soportes pretratados en aire húmedo.....	53
2.4.- CONCLUSIONES.....	60
2.5.- BIBLIOGRAFÍA.....	62

CAPÍTULO III

CATALIZADORES DE ÓXIDO DE WOLFRAMIO SOPORTADOS SOBRE LOS CARBONES OXIDADOS. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SU ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD, DISPERSIÓN Y NATURALEZA QUÍMICA	71
3.1.- INTRODUCCIÓN.....	73
3.2.- EXPERIMENTAL	80
3.2.1.- Preparación de los catalizadores soportados sobre carbones activados oxidados.....	80
3.2.2.- Pretratamientos de los catalizadores.....	83

3.2.3.- Determinación del área superficial y porosidad de los catalizadores	83
3.2.4.- Determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores	84
3.2.4.1.- Difracción de rayos-X	84
3.2.4.2.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	84
3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	85
3.3.1.- Área superficial y porosidad.....	85
3.3.2.- Dispersión de los catalizadores soportados	89
3.3.2.1.- Difracción de rayos X.....	89
3.3.2.2.- Microscopía electrónica de alta resolución.	90
3.3.2.3.- Desorción térmica programada.....	97
3.3.2.3.1.- Catalizadores soportados sobre el carbón H y pretratados en He	99
3.3.2.3.2.- Catalizadores soportados sobre el carbón H y pretratados en aire.....	102
3.3.2.3.3.- Catalizadores soportados sobre carbones oxidados pretratados en AH.....	106
3.3.3.- Distribución y naturaleza química de los catalizadores soportados	107
3.4.- CONCLUSIONES.....	117
3.5.- BIBLIOGRAFÍA.....	118

CAPÍTULO IV

CATALIZADORES DE ÓXIDO DE WOLFRAMIO SOPORTADOS SOBRE LOS CARBONES OXIDADOS. CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL	125
4.1.- INTRODUCCIÓN.....	127
4.2.- EXPERIMENTAL	128
4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	129
4.4.- CONCLUSIONES.....	148
4.5.- BIBLIOGRAFÍA.....	150

CAPÍTULO V

CATALIZADORES DE ÓXIDO DE WOLFRAMIO SOPORTADOS SOBRE LOS CARBONES CLORADOS. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SU ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD, DISPERSIÓN, NATURALEZA QUÍMICA Y ACIDEZ SUPERFICIAL	153
5.1.- INTRODUCCIÓN.....	155
5.2.- EXPERIMENTAL	155
5.2.1.- Preparación de los catalizadores.....	155
5.2.2.- Área superficial de los catalizadores	156
5.2.3.- Dispersión y naturaleza química de los catalizadores	157
5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	157
5.3.1.- Área superficial de los catalizadores soportados.....	157
5.3.2.- Dispersión y naturaleza química de los catalizadores	158

5.3.2.1.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	158
5.3.2.2.- Difracción de rayos X.....	162
5.3.2.3.- Desorción térmica programada.....	162
5.3.2.4.- Espectroscopía de fotoemisión de rayos X.....	166
5.3.3.- Acidez superficial.....	177
5.4.- CONCLUSIONES.....	181
5.5.- BIBLIOGRAFÍA.....	183

CAPÍTULO VI

ISOMERIZACIÓN DE CADENA DEL 1-BUTENO USANDO CATALIZADORES DE ÓXIDO DE WOLFRAMIO SOPORTADOS SOBRE LOS CARBONES ACTIVADOS OXIDADOS Y CLORADOS.....	185
6.1.- INTRODUCCIÓN.....	187
6.2.- EXPERIMENTAL	192
6.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	194
6.3.1.- Catalizadores soportados sobre los carbones activados oxidados.....	195
6.3.2.- Catalizadores soportados sobre los carbones activados clorados.....	202
6.4.- CONCLUSIONES.....	208
6.5.- BIBLIOGRAFÍA.....	209

CAPÍTULO I

HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL

Los sólidos de características ácidas tienen aplicaciones como catalizadores en reacciones de importancia industrial como son las que implican las transformaciones de hidrocarburos, entre las que se encuentran la polimerización, isomerización y metatésis de olefinas, y, el craqueo y el reformado de hidrocarburos (1-23).

De acuerdo con la química inorgánica básica (24), dos tipos de centros ácidos pueden existir sobre las superficies sólidas. El primero corresponde a los centros ácidos de Lewis, los cuales están constituidos por átomos coordinativamente insaturados que pueden actuar aceptando un par de electrones de una especie que se comporta como una base de Lewis, dando lugar a un enlace dativo o de coordinación.

El segundo tipo de sitios ácidos se denomina de Brönsted, y actúa donando protones a una base. Estas definiciones no implican al agua como un medio de reacción. De los dos tipos de sitios ácidos que pueden estar presentes sobre superficies sólidas son los de Brönsted los únicos que tienen importancia en las reacciones anteriores (25).

Entre los sólidos de características ácidas utilizados como catalizadores se encuentran los óxidos metálicos de muchos elementos de transición. De todos ellos, los que presentan sitios ácidos de Brönsted más fuertes, siendo capaces de protonar a bases de distinta fortaleza como el amoníaco y la piridina, y de

producir la oligomerización catiónica de olefinas, son los que presentan un átomo metálico en estado de oxidación cinco o seis. En estos casos, además, se dan en el óxido enlaces dobles $M = O$ que permiten la deslocalización de la carga iónica que resulta de la donación de protones, estabilizando la correspondiente base conjugada. Los óxidos con estas características son los pentóxidos de vanadio y niobio y los trióxidos de molibdeno y wolframio (25,26). De todos estos óxidos es el de wolframio el que presenta la acidez de Brønsted más fuerte, tanto si se encuentra sin soportar (26-28) como soportado sobre SiO_2 (26), Al_2O_3 (5,16,25,29), TiO_2 (10,26) y ZrO_2 (14,22,30-32).

Por otra parte, Bernholc y col.(25) han puesto de manifiesto, mediante cálculos teóricos, que además de la deslocalización de la carga negativa en el óxido, debido a la presencia de enlaces $W = O$, se produce un fuerte incremento adicional de la acidez de Brønsted cuando la deslocalización de carga se extiende al soporte. De tal forma que la estabilización del estado ácido del catalizador soportado ocurre mediante deslocalización de la carga negativa entre los átomos de oxígeno terminales, los átomos metálicos y el soporte.

El fuerte efecto del soporte sobre la acidez de Brønsted del WO_3 sugiere, según los anteriores autores, que podría optimizarse el soporte mediante la adición a él, por ejemplo, de grupos altamente electronegativos que actúen retirando carga negativa de las partículas de óxido.

En la actualidad existen muy pocos estudios publicados sobre los catalizadores de wolframio soportados sobre materiales carbonosos (3,19,33-35),

a pesar de la importancia de éstos como soportes de catalizadores metálicos (36). Los resultados obtenidos en este laboratorio con catalizadores de wolframio soportados sobre carbón activado, y que fueron utilizados en la isomerización de cadena del 1-buteno (3) y en la deshidratación de alcoholes (19), parecen indicar que el soporte, que era de naturaleza básica ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 10,2$), modera en alguna medida la fortaleza ácida de las partículas de óxido de wolframio soportados en él, especialmente para bajos contenidos en W, como resultado de las interacciones entre el óxido metálico y el soporte.

Estos resultados, junto con la sugerencia propuesta por Bernholc y col. (25), nos hizo pensar que actuando sobre las características ácido-básicas del soporte carbonoso se podría influir sobre la acidez de las partículas de óxido de wolframio soportado sobre él. Para ello sería necesario fijar sobre el carbón grupos superficiales que actúen retirando densidad electrónica de las capas grafénicas. De esta forma, se haría disminuir la energía de los niveles LUMO correspondientes a ellas. Así, la carga aniónica de los sitios básicos conjugados de Brønsted, correspondientes a las partículas de óxido de wolframio, se podría deslocalizar fácilmente en el soporte. Esto puede conseguirse mediante tratamientos de oxidación y de halogenación, que den como resultado la fijación de los correspondientes complejos superficiales de oxígeno y de halógeno.

Por tanto, el objetivo del presente trabajo será estudiar el efecto de la variación de las propiedades ácido-básicas del soporte carbonoso sobre la acidez del óxido de wolframio soportado sobre él. Para ello se llevará a cabo la oxidación y cloración del soporte.

La oxidación del soporte fija una serie de grupos superficiales de oxígeno de distinta naturaleza, siendo los de tipo ácido carboxílico los que producen una mayor desactivación de los anillos aromáticos que componen la capas grafénicas. Sin embargo, estos grupos son bastante inestables térmicamente empezando a descomponerse a temperaturas próximas a los 475 K.

Por otra parte, los grupos superficiales de cloro son térmicamente más estables y aumentan la acidez del carbón activado que los posee (37). En la actualidad no existe ningún trabajo en la bibliografía que estudie la influencia de las propiedades ácido-básicas superficiales de los materiales carbonosos, cuando estos actúan como soportes, sobre la acidez o basicidad de las partículas del catalizador sobre el depositadas.

Para llevar a cabo estos objetivos se ha seguido la siguiente metodología experimental. Se preparó un carbón activado a partir de hueso de aceituna mediante carbonización en atmósfera inerte y activación con CO_2 a 1123 K, el cual era de naturaleza básica y de bajo contenido en oxígeno. Una porción de este carbón se trató con una disolución saturada de peroxidisulfato amónico en H_2SO_4 1M, con objeto de fijar complejos superficiales de oxígeno y aumentar su acidez. Varias porciones del carbón así preparado se calentaron, en atmósfera inerte, a diferentes temperaturas con objeto de variar su contenido en oxígeno.

El carbón original también se trató con cloro para fijar a éste sobre la superficie, y de esta forma, disminuir la basicidad del carbón aprovechando el

efecto inductivo que este halógeno puede desarrollar sobre las capas grafénicas de estos materiales debido a su electronegatividad.

Para la preparación de los catalizadores se emplearon tres compuestos precursores de wolframio, utilizando diferentes métodos de preparación para cada precursor. Así, para los catalizadores preparados a partir de hexacarbonilo de wolframio se utilizó el método de sublimación a vacío. Cuando se usó wolframato amónico como precursor se utilizó el método de impregnación incipiente a partir de una disolución acuosa del mismo. Mientras que cuando se usó pentaóxido de wolframio se utilizó el método de adsorción en disolución a partir de su disolución en n-hexano.

Antes de estudiar las características de los catalizadores, así como su comportamiento en la reacción de isomerización de 1-buteno, éstos fueron pretratados en diferentes atmósferas para descomponer el precursor, y obtener así la fase activa de trióxido de wolframio. Las atmósferas de los pretratamientos fueron aire húmedo o seco y atmósfera inerte (He).

La caracterización textural y química, tanto de los soportes como de los catalizadores, se ha estudiado mediante adsorción de gases, porosimetría de mercurio, desorción térmica programada y espectroscopía de fotoemisión de rayos X. Algunos catalizadores, además, se han estudiado mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de alta resolución y medidas de su pH_{PZC} . Los catalizadores se han probado en la reacción de descomposición de isopropanol

para estudiar su acidez, y así, de este modo, poner de manifiesto el efecto del soporte sobre la acidez del óxido de wolframio soportado.

Finalmente los catalizadores se han utilizado en la reacción de isomerización de 1-buteno para obtener isobuteno, la cual es de importancia práctica debido a que este compuesto se puede emplear, como producto de partida, para la obtención de otros compuestos como metil-t-butiléter y etil-t-butiléter.

La presente Memoria se desarrollará de acuerdo con la siguiente distribución en capítulos:

El Capítulo II de esta Memoria recoge la preparación y caracterización de los soportes, antes y después de los mismos tratamientos térmicos utilizados con los catalizadores soportados para descomponer los compuestos metálicos precursores del óxido de wolframio.

El Capítulo III recoge la preparación y caracterización, después de los pretratamientos térmicos, del área superficial, porosidad, dispersión y naturaleza química de los catalizadores de óxido de wolframio soportados sobre los carbones oxidados.

El Capítulo IV se dedica al estudio de la acidez superficial de los catalizadores de óxido de wolframio estudiados en el Capítulo III, utilizando la reacción de descomposición del isopropanol. Los resultados obtenidos en ésta se

compararán con los valores de pH_{PZC} de los catalizadores. Después de ser usados en la reacción los catalizadores fueron nuevamente caracterizados mediante XPS.

El Capítulo V se dedica a la caracterización de los catalizadores de óxido de wolframio soportados sobre los carbones clorados. Estudiándose su área superficial, dispersión, naturaleza química y acidez.

En el Capítulo VI se recoge el estudio de la actividad de todos los catalizadores en la reacción de isomerización de cadena del 1-buteno. Los resultados obtenidos se relacionarán con las características de los mismos.

1.2.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Jacobs, P. A., *Characterization of heterogeneous catalysts*, Delannay, F. and Dekker, M., New York, (1984).
- 2.- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., and Hattori, H., *New Solid Acids and Based, Their Catalytic Properties*, Elsevier, Amsterdam, (1989).
- 3.- M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, y C. Moreno-Castilla, *J. Catal.*, **192**, 374, (2000).
- 4.- A. G. Basrur, S. R. Patwardhan, y S. N. Vyas, *J. Catal.*, **127**, 86, (1991).
- 5.- V. M. Benitez, C. A. Querini, N. S. Fígoli, y R. A. Comelli, *Appl. Catal. A*, **178**, 205, (1999).

- 6.- C. Bigey y G. Maire, *J. Catal.*, **196**, 224, (2000).
- 7.- C. Bigey, L. Hilaire, y G. Maire, *J. Catal.*, **184**, 406, (1999).
- 8.- K. Chen, A. T. Bell, y E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1292, (2000).
- 9.- S. Eibl, R. Jentoft, B. Gates, y H. Knozinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 11, 2565, (2000).
- 10.- J. Engweiler, J. Harf, y A. Baiker, *J. Catal.*, **159**, 259, (1996).
- 11.- Z. R. Finelli, N. S. Fígoli, y R. A. Comelli, *Catal. Lett.*, **51**, 223, (1998).
- 12.- L. H. Gielgens, M. G. H. van Kampen, M. M. Broek, R. van Hardeveld, y V. Ponec, *J. Catal.*, **154**, 201, (1995).
- 13.- W. Hua, F. Zhang, Z. Ma, Y. Tang, y Z. Gao, *Catal. Lett.*, **65**, 85, (2000).
- 14.- E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, J. E. Baumgartner, W. E. Gates, G. A. Fuentes, y G. D. Meitzner, *11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary. Studies in Surface Science and Catalysis*, **101**, 533, (1996).
- 15.- R. Jin, X. Xia, W. Dai, J. Deng, y H. Li, *Catal. Lett.*, **62**, 201, (1999).
- 16.- V. Logie, G. Maire, D. Michel, y J.-L. Vignes, *J. Catal.*, **188**, 90, (1999).
- 17.- V. Logie, P. Wehrer, A. Katrib, y G. Maire, *J. Catal.*, **189**, 438, (2000).
- 18.- H. Makoto y A. Kazushi, *Appl. Catal. A*, **169**, 151, (1998).

- 19.- C. Moreno-Castilla, M. A. Alvarez-Merino, y F. Carrasco-Marín, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **71**, 1, 137, (2000).
- 20.- P. Patrono, A. La Ginestra, G. Ramis, y G. Busca, *Appl. Catal. A*, **107**, 249, (1994).
- 21.- I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina, y J. L. G. Fierro, *J. Mol. Catal. A*, **95**, 147, (1995).
- 22.- Y. Toda, T. Ohno, F. Hatayama, y H. Miyata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1615, (1999).
- 23.- J. C. Yori, C. R. Vera, y J. M. Parera, *Appl. Catal. A*, **163**, 165, (1997).
- 24.- Cotton, F. A. and Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4^a edn, Wiley, New York, (1980).
- 25.- J. Bernholc, J. A. Horsley, L. L. Murrell, L. G. Sherman, y S. Soled, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1526, (1987).
- 26.- G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 723, (1999).
- 27.- A. Gervasini y A. Auroux, *J. Catal.*, **131**, 190, (1991).
- 28.- P. Carniti, A. Gervasini, y A. Auroux, *J. Catal.*, **150**, 274, (1994).
- 29.- L. Karakonstantis, H. Matralis, Ch. Kordulis, y A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, **162**, 306, (1996).

-
- 30.- D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, y E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 630, (1999).
- 31.- D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, y E. Iglesia, *J. Catal.*, **181**, 1, 57, (1999).
- 32.- J. R. Sohn y M. Y. Park, *Langmuir*, **14**, 6140, (1998).
- 33.- C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, y E. Rodríguez-Castellón, *Appl. Catal. A*, **183**, 345, (1999).
- 34.- J. C. Duchet, E. M. van Oers, V. H. J. de Beer, y R. Prins, *J. Catal.*, **80**, 386, (1983).
- 35.- M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, J. L. G. Fierro, y C. Moreno-Castilla, *J. Catal.*, **192**, 363, (2000).
- 36.- Radovic, L. R. and Rodríguez-Reinoso, F., *Chemistry and Physics of Carbon*, **25**, Thrower, P. A. and Dekker, Marcel, New York, (1997).
- 37.- M. J. B. Evans, E. Halliop, S. Liang, y J. A. F. MacDonald, *Carbon*, **36**, 11, 1677, (1998).

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES

ACTIVADOS

2.1.- INTRODUCCIÓN

Para llevar a cabo los objetivos de la presente Tesis Doctoral se ha utilizado como soporte de los catalizadores de óxido de wolframio un carbón activado que fue tratado química y térmicamente.

Los carbones activados se obtienen a partir de una gran variedad de materias primas, fundamentalmente, carbones minerales y subproductos agrícolas (1-5). Los métodos de preparación pueden ser mediante activación física o química de la materia prima (5).

En el método de activación física las materias primas son sometidas a un proceso de carbonización en atmósfera inerte, a elevada temperatura, seguido de un proceso de gasificación en aire, vapor de agua o dióxido de carbono con objeto de desarrollar su porosidad.

El método de activación química (5-13) se usa, generalmente, cuando las materias primas son carbones vegetales, madera u otros materiales celulósicos, e implica inicialmente una impregnación con un agente químico, como por ejemplo: cloruro de zinc, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o potasa, y un posterior proceso de pirólisis seguido de otro proceso de lavado. La activación química necesita menor temperatura de pirólisis y se obtienen mejores rendimientos en la

activación. El área superficial, porosidad y química superficial del carbón activado obtenido depende del precursor utilizado y del grado de activación.

Los carbones activados son ampliamente utilizados en distintos procesos como adsorbentes (1,2,14-23), catalizadores (24-27) o soportes de catalizadores (28-36), dado la gran versatilidad que presentan tanto en sus características texturales, área superficial y porosidad, como en su naturaleza química superficial. Ésta, además, puede ser modificada mediante distintos tratamientos químicos, con objeto de introducir diferentes grupos superficiales, que doten a los carbones activados de unas características deseadas en cuanto a acidez, hidrofiliidad y carga superficial.

Son muy abundantes en la bibliografía los trabajos encaminados a modificar la química superficial de los carbones activados mediante la introducción de grupos superficiales de oxígeno (36-45). Existen varios métodos para introducir estos grupos en los carbones activados, los cuales se llevan a cabo, bien en atmósferas oxidantes como: dióxido de carbono, oxígeno y ozono, o bien en disolución acuosa con distintos agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, ácido nítrico, persulfato amónico o hipoclorito sódico. La concentración de los grupos superficiales de oxígeno depende del agente oxidante (41) y de las características del carbón activado, como son: área superficial, tamaño de partícula, temperatura de tratamiento, grado de carbonización y activación, y contenido en cenizas.

Los grupos superficiales de oxígeno también pueden desorberse de manera controlada mediante tratamientos térmicos (38,46,47), obteniéndose así materiales carbonosos con distinto contenido en estos grupos.

Las principales especies oxigenadas presentes en los carbones activados son ácidos carboxílicos, anhídridos, lactonas, fenoles, quinonas, hidroquinonas, peróxidos y éteres cíclicos (2,5,38,48), como puede apreciarse en la Figura 2.1.

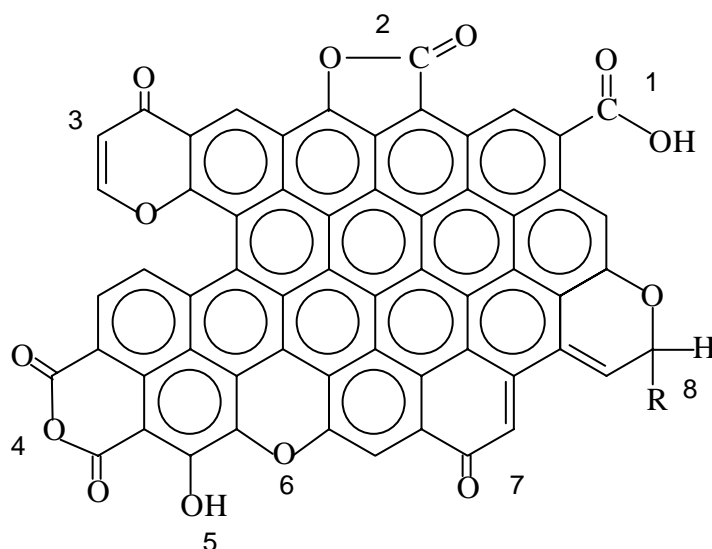


Figura 2.1.- Algunos grupos superficiales de oxígeno en carbones activados: 1, ácido carboxílico; 2, lactona; 3, pirona; 4, anhídrido; 5, fenol; 6, éter; 7, carbonilo; 8, cromeno.

Como es bien conocido (49), la superficie de los materiales carbonosos tiene naturaleza anfótera debido a la existencia de centros ácidos y básicos por separado. La naturaleza de los centros de tipo básico no está demasiado clara en la actualidad. Así, y aunque algunos de los grupos superficiales de oxígeno, como son los grupos cromeno y pirona, tienen características básicas (5,49), se ha comprobado (40) que el aumento en el contenido de oxígeno aumenta la acidez y disminuye la basicidad. Esto ha hecho que algunos autores piensen que la naturaleza de los grupos básicos esté relacionada con regiones ricas en electrones π situadas en el interior de las capas grafénicas. Recientemente, no obstante, Menéndez y col. (50) han demostrado mediante métodos de cálculo “ab initio” que existen algunos tipos de grupos funcionales de oxígeno que son fuertemente básicos.

Por otro lado, la introducción de complejos superficiales de oxígeno, además de incrementar la hidrofiliidad y acidez superficial de los materiales carbonosos, puede dar lugar a modificaciones en el área superficial y porosidad.

Los estudios realizados en este laboratorio (40,41,51,52) sobre las modificaciones superficiales producidas en un carbón activado, mediante distintos tratamientos de oxidación, pusieron de manifiesto que el uso del persulfato amónico en disolución acuosa no modifica, apreciablemente, el área superficial ni la estructura porosa de los carbones activados originales. Otros oxidantes más fuertes, como el ácido nítrico, produjeron mayores alteraciones texturales, destruyendo la microporosidad y aumentando el volumen de meso y macroporos. Además, también se observó que el tratamiento oxidante con persulfato amónico

fijaba grupos ácidos más fuertes que el tratamiento con ácido nítrico, a pesar de que este último fijó una mayor cantidad de grupos superficiales de oxígeno que se desorbían como CO₂.

Recientemente (27) se ha comprobado que los grupos carboxílicos de carácter ácido fuerte, introducidos en los carbones activados únicamente mediante oxidación con persulfato amónico, son los responsables de la alta actividad exhibida por dichos carbones oxidados en la formación de dimetiléter mediante la deshidratación catalizada de metanol. Estos resultados indican que la acidez de los carbones activados que resulta después de los tratamientos con persulfato amónico es de tipo Brønsted. Por otra parte, la capacidad de estos carbones oxidados de deshidratar el metanol se pierde rápidamente cuando se calientan a partir de 453 K, debido a la pérdida de los grupos carboxílicos de carácter ácido fuerte.

Aunque la naturaleza de los centros ácidos en los materiales carbonosos sea de tipo Brønsted, sin embargo no hay que descartar que puedan existir centros tipo Lewis. Así, algunos complejos de oxígeno como: ácidos carboxílicos, ésteres y carbonilos, al retirar carga, por efecto inductivo, de los anillos aromáticos de las capas gráficas (53), disminuyen su densidad electrónica pudiendo dar lugar a centros ácidos de Lewis (52,54). Esta acidez de Lewis estará determinada por la naturaleza de los grupos superficiales introducidos, así como, por el tipo de heteroátomo. Esto lleva a pensar en la posibilidad de introducir otro tipo de átomo diferente al oxígeno y de naturaleza electronegativa, como es el cloro, el cual por efecto inductivo sea capaz, por una parte, de generar centros superficiales de tipo

ácido de Lewis, y por otra, aumentar la acidez de tipo Brönsted de los grupos superficiales de oxígeno ya presentes.

Los métodos de halogenación de carbones activados son diversos. Evans y col. (55) han puesto de manifiesto, recientemente, que la fijación de cloro a temperaturas moderadas sobre distintos tipos de carbones activados, depende poco del contenido en oxígeno y cenizas de las muestras, y es independiente del contenido en hidrógeno susceptible de ser desorbido de las mismas. Estos resultados no coinciden con los obtenidos por Papirer y col. (56), que observaron como la cloración de un negro de carbón ocurrió, principalmente, a través de un proceso de sustitución de hidrógeno. Por otro lado, la fijación de cloro provocó un aumento de la acidez de los carbones activados más allá de lo esperado por su contenido en oxígeno (55). Esto hace pensar que los átomos de cloro fijados actúan retirando densidad electrónica según el mecanismo anterior.

El uso del fosgeno como agente halogenante parece implicar que la fijación de cloro es consecuencia de la sustitución de oxígeno. Los carbones activados tratados con fosgeno transformaron químicamente algunos grupos C-OH en C-Cl y C-COOH en C-COCl sin modificar sensiblemente la porosidad, aunque estos últimos grupos cloro-oxigenados son fácilmente hidrolizados a ésteres (57).

Los métodos de halogenación dependen del halógeno que se quiera introducir, ya que la reactividad que estos presentan disminuye muy significativamente al descender en su grupo de la Tabla Periódica, y, en el mismo

sentido, parece disminuir la estabilidad de los complejos químicos formados. De este modo, para obtener un carbón fluorado basta con hacer pasar una corriente de flúor, a temperatura ambiente y presión atmosférica, a través de un reactor donde hemos depositado el carbón activado (58,59). Sin embargo, para obtener un carbón clorado, mediante el mismo método experimental, hay que calentar el reactor y/o aumentar la presión del gas halogenante (55,57,60), y más aún si lo que se pretende halogenar es con vapor de bromo (43,61). También existen métodos de bromación en disolución acuosa o de tetracloruro de carbono (61).

Los métodos de halogenación también pueden modificar sensiblemente las características físicas de los soportes debido al tamaño de estos átomos (principalmente cloro y bromo). Además, estos materiales halogenados parecen adquirir propiedades hidrofóbicas que hay que tener en cuenta en su posterior uso (57).

Por último, hay que indicar que hasta la fecha, y según la revisión bibliografía realizada, no parece haberse usado carbones activados clorados como soportes de catalizadores metálicos.

En este Capítulo se va a presentar la preparación y caracterización de los distintos materiales carbonosos que han sido utilizados como soportes de los catalizadores de óxido de wolframio. Por tanto, se analizarán las transformaciones texturales y químicas producidas en los soportes a lo largo de los distintos procesos de activación, oxidación y halogenación. Para ello se han utilizado las siguientes técnicas experimentales: adsorción de gases, porosimetría de mercurio,

análisis elemental, desorción térmica a temperatura programada, espectroscopía de fotoemisión de electrones y medidas de pH del punto cero de carga.

2.2.- EXPERIMENTAL

2.2.1.- Preparación de los soportes

En el presente trabajo se han usado 7 carbones activados con distintas características químicas superficiales, los cuales se obtuvieron a partir de un carbón activado original denominado H.

2.2.1.1.- Preparación del carbón activado original

La preparación del carbón activado original se llevó a cabo a partir de un hueso de aceituna molturado procedente de la localidad granadina de Benalúa de las Villas, el cual fue tamizado hasta un diámetro comprendido entre 1,4 y 2,4 mm. El hueso fue tratado con una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 10% durante 48 horas, y posteriormente, lavado hasta la desaparición de sulfatos, lo cual se puso de manifiesto mediante adición de BaCl_2 a las aguas de lavado. La muestra seca se sometió a un proceso de carbonización, en corriente de N_2 de $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, a 1123 K durante 15 minutos calentando con una velocidad de 10 K min^{-1} . El carbonizado obtenido presentaba un 76% de pérdida de peso. Este carbonizado fue activado a 1123 K durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} , usando una corriente de CO_2 de $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Posteriormente, la muestra se enfrió en corriente de nitrógeno obteniéndose un carbón con un 22% de activación que se denominará carbón H.

2.2.1.2.- Preparación de los carbones activados oxidados.

El carbón H fue sometido a un proceso de oxidación, a 298 K, con una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en H_2SO_4 1M. De este modo se pretendió obtener un carbón activado con una acidez elevada y con pocos cambios estructurales con respecto al carbón original. Para ello, se utilizaron 75 g de carbón H y 750 cm^3 de disolución, manteniendo una suave agitación hasta la desaparición de efervescencia. El tiempo de contacto fue de 72 horas, lavándose posteriormente el sólido con agua destilada hasta que se eliminaron los sulfatos, lo que se comprobó con BaCl_2 . Finalmente, la muestra se secó en una estufa a 383K hasta pesada constante, obteniéndose un carbón activado oxidado que se denominará HOX.

Una porción del carbón HOX se sometió a un tratamiento térmico a 773 K durante 15 minutos con una velocidad de 10 Kmin^{-1} , en flujo de N_2 de $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, con objeto de obtener otro carbón con menor contenido en oxígeno. Una vez terminado el tratamiento la muestra se enfrió en N_2 . Durante este proceso el carbón HOX sufrió una pérdida de peso del 9%. El nuevo carbón activado se denominará HOX500.

Otra porción de HOX se sometió a un tratamiento en N_2 similar al anterior pero con una temperatura final de 1273 K. La pérdida de peso fue del 16% y la muestra así obtenida se denominará HOX1000.

Por último, otra porción del carbón H se calentó a 1273 K durante 15 minutos, con una velocidad de 10 Kmin^{-1} , en flujo de N_2 de $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La

pérdida de peso después de este tratamiento fue del 2% y el carbón así obtenido se denominará H1000.

2.2.1.3.- Preparación de los carbones activados clorados.

Se han obtenido dos carbones activados clorados a partir del carbón H utilizando una corriente de cloro a presión atmosférica. La corriente de cloro se generó haciendo gotear ácido clorhídrico concentrado sobre un exceso de permanganato potásico, conduciendo la corriente de cloro hasta un horno en cuyo interior se situó la muestra a tratar. Antes de proceder a la cloración la muestra fue pretratada, in situ, a 573 K en corriente de nitrógeno durante 30 minutos, con el propósito de eliminar la humedad y los gases fisisorbidos. Una vez terminado el pretratamiento se ajustó la temperatura de cloración a 473 ó 673 K, y la corriente de N₂ se cambió por otra de Cl₂ con el mismo flujo, manteniendo la misma durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, la corriente de Cl₂ se volvió a cambiar por la de N₂ y las muestras se calentaron a 673 K durante 45 minutos, enfriando posteriormente a temperatura ambiente en flujo de N₂. La muestra obtenida a 473 K se denominará H1 y la obtenida a 673 K, H2.

En la Tabla 2.1 se hace un resumen con la denominación de los soportes y su método de obtención.

Tabla 2.1.- Denominación y obtención de los soportes.

Nombre	Obtención
H	Hueso de aceituna carbonizado a 1123 K y activado en CO ₂ a 1123 K
H1000	Tratamiento térmico del carbón activado H a 1273 K en flujo de N ₂
HOX	Oxidación del carbón activado H con peroxidisulfato amónico
HOX500	Tratamiento térmico del carbón activado HOX a 773 K en flujo de N ₂
HOX1000	Tratamiento térmico del carbón activado HOX a 1273 K en flujo de N ₂
H1	Cloración del carbón activado H a 473 K
H2	Cloración del carbón activado H a 673 K

2.2.1.4.- Pretratamientos de los soportes

Los catalizadores soportados, como se verá en el Capítulo III, fueron pretratados antes de ser caracterizados o usados en las reacciones estudiadas con el propósito de descomponer los precursores metálicos a óxido de wolframio. Del mismo modo, con objeto de poder conocer los efectos que los pretratamientos tenían sobre los soportes, estos también fueron pretratados de la misma forma que los catalizadores. Así, los soportes fueron caracterizados recién preparados y después de ser pretratados.

Los pretratamientos se realizaron a una temperatura de 623 K durante 6 h pasando a través de las muestras una corriente de He, aire seco o aire húmedo. La corriente de aire húmedo se obtenía saturando el aire con vapor de agua a 298 K. Una vez terminado el pretratamiento las muestras se enfriaban a temperatura ambiente, o a la temperatura deseada, en la misma corriente gaseosa excepto en el

caso del aire húmedo que se cambiaba a aire seco. Las muestras una vez pretratadas se estudiaron mediante las distintas técnicas sin ser expuestas al aire.

2.2.2.- Caracterización textural de los soportes

El estudio de la estructura porosa y área superficial de los soportes se ha llevado a cabo mediante las técnicas de adsorción física de gases y porosimetría de mercurio.

2.2.2.1.- Adsorción física de gases

Se obtuvieron las isothermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono, para lo cual, se emplearon los gases He, N₂ y CO₂ suministrados por Air Liquide con una pureza del 99,999 %. Dichas isothermas se obtuvieron en un aparato volumétrico convencional, construido en vidrio Pyrex, provisto de medidores de vacío tipo Pirani y Penning, y un medidor de presión tipo Baratron. La muestra, alrededor de 0,15 g, se colocó en un bulbo de vidrio y se desgasificó a 383 K durante la noche con un vacío dinámico del orden de 10⁻⁶ Torr.

La adsorción de nitrógeno se llevó a cabo a 77 K y se aplicó la ecuación de BET para el cálculo del área superficial, S_{N₂}, considerando como área de la molécula de adsorbato (62) el valor de 0,162 nm². Por otro lado, la adsorción de dióxido de carbono se realizó a 273K, aplicando a la isoterma de adsorción obtenida la ecuación de Dubinin-Radushkevich (63,64) con objeto de calcular el volumen de microporos W_o.

2.2.2.2.- Porosimetría de mercurio

Esta técnica se ha utilizado para calcular el volumen y distribución de los poros con anchura mayor a 3,7 nm supuestos éstos cilíndricos, para lo cual, se utilizó un porosímetro Quantachrome, modelo Autoscan-60, que permite alcanzar una presión máxima de 4200 Kg cm⁻². A partir de las porosimetrías se obtuvieron los volúmenes de mesoporos con diámetro entre 3,7 y 50 nm, V₂, y de macroporos con diámetro mayor de 50 nm, V₃.

2.2.3.- Caracterización química de los soportes

Para la caracterización química de los soportes se han utilizado las técnicas de análisis elemental, determinación del pH del punto cero de carga, desorción a temperatura programada y espectroscopía de fotoemisión de rayos X.

2.2.3.1.- Análisis elemental

Para la determinación del contenido en carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre de los soportes se utilizó un analizador elemental Perkin Elmer del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, modelo 240-C CHNS-O equipado con un detector TCD.

El análisis del contenido en cloro de los soportes se ha realizado siguiendo el método descrito por Evans y col. (55). Para ello, se molturaron finamente 0,500 g de carbón y se mezclaron con 0,500 g de Na₂CO₃. Esta mezcla se calcinó en una mufla a 823 K durante 8 horas. El residuo obtenido se humedeció ligeramente y se disolvió en la mínima cantidad de HNO₃ concentrado (1:1), añadiendo a

continuación agua bidestilada hasta llevar la disolución a un volumen aproximado de 50 ml. Esta disolución se neutralizó con NaOH 1 M, y se añadió CaCO₃ en exceso para obtener un pH ligeramente alcalino (65). Finalmente se añadió 1 ml de una disolución acuosa al 5% en peso de K₂CrO₄ como indicador colorimétrico, y se procedió a la valoración de los cloruros utilizando una disolución contrastada de AgNO₃ 0,1 M.

Paralelamente se realizó una prueba en blanco para determinar la cantidad de AgNO₃ consumida por la matriz de la disolución a valorar. Todos los análisis se hicieron por duplicado obteniéndose muy buena reproducibilidad. La cantidad molar de AgNO₃ gastado en la valoración es equivalente a la de los cloruros presentes en la disolución. A partir de estos datos se calculó el porcentaje de cloro en las muestras de carbón. Los análisis elementales de las diferentes muestras se encuentran recogidos en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2.- Análisis elemental de los soportes no pretratados.

Soporte	% Cl	% H	% N	% C	% O (*)
H	-	0,37	0,47	95,78	3,0
H1000	-	0,32	0,62	94,30	4,4
HOX	-	1,48	0,50	76,91	20,9
HOX500	-	0,67	0,56	88,47	10,1
HOX1000	-	0,41	0,60	93,64	5,2
H1	8,4	0,22	0,40	86,62	4,0
H2	11,0	0,17	0,38	83,29	4,8

(*) Obtenidos por diferencia.

2.2.3.2.- Determinación del pH del punto cero de carga (pH_{PZC})

El pH_{PZC} de los soportes se determinó utilizando una variante (53) del método propuesto por Schwarz y col. (66). Para ello se añadieron 4 ml de agua destilada, y libre de CO_2 , a 250 mg de carbón. La suspensión obtenida se mantuvo en agitación, y termostatizada a 298 K, midiendo periódicamente el pH hasta que éste alcanzó un valor constante. De esta forma, el pH final obtenido se considera como el pH_{PZC} .

2.2.3.3.- Desorción Térmica Programada (DTP)

Para el análisis de las muestras mediante DTP se procedió de la siguiente forma. En un reactor de cuarzo equipado con un termopar en el centro se colocaron, aproximadamente, 110 mg de muestra y se calentó hasta 1273 K, con una velocidad de calentamiento de 50 K min^{-1} , en flujo de He de $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. El análisis de los gases desorbidos se llevó a cabo mediante un espectrómetro de masas Balzers, modelo MSC 200 Thermocube, el cual dispone de un sistema de inyección capilar termostatizado a 388 K.

El espectrómetro estaba controlado por un sistema informático de adquisición de datos, el cual registró los fragmentos iónicos correspondientes a los gases He, H_2 , H_2O , CO, CO_2 y Cl_2 . Previamente, los gases a registrar fueron calibrados utilizando patrones para su posterior análisis cuantitativo, excepto el cloro el cual solo se analizó en modo cualitativo.

2.2.3.4.- Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS)

Los experimentos de XPS se llevaron a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid. Para ello se utilizó un espectrómetro Fisons Escalab MKII 200 R, usando como fuente la radiación $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV) y un analizador hemiesférico de electrones. La fuente de rayos X operaba a 12 kV y 10 mA.

Las muestras molturadas se disponían en un portamuestras de acero, siendo tratadas en la cámara de pretratamiento en diferentes condiciones que se detallarán más adelante. A continuación la muestra se introducía en la cámara de análisis, sin ser expuesta al aire, y se desgasificaba a una presión inferior a 10^{-8} Torr. Para cada una de las muestras se registraron los espectros de las regiones C_{1s} , O_{1s} , W_{4f} (7/2 y 5/2) y Cl_{2p} (3/2 y 1/2), acumulando cada uno de ellos el suficiente número de veces para obtener una buena relación señal/ruido.

Los espectros obtenidos, una vez restado el fondo, se deconvolucionaron por medio de un método iterativo de ajuste, usando funciones suma asimétricas Gaussianas-Lorentzianas para determinar el número de componentes, la energía de ligadura de los picos (EL) y las áreas de los mismos (análisis cuantitativo). La energía de ligadura del pico de la región C_{1s} , correspondiente a C=C (aromático-alifático) se tomó como pico de referencia para conocer la posición de los demás, asignándole el valor de 284,9 eV.

Los soportes tratados térmicamente se sumergieron recién preparados en n-octano, permaneciendo así hasta el momento de ser analizados por XPS.

Mediante este procedimiento se intentó evitar la reoxidación de los mismos por fijación de oxígeno atmosférico.

2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1.- Soportes oxidados

2.3.1.1.- Porosidad y área superficial

Las características superficiales se han estudiado, únicamente, en el caso de los soportes no pretratados. Así, en la Tabla 2.3 se recogen las características superficiales del carbón original y de los oxidados no pretratados. De estos datos se deduce que el carbón original H es un carbón bastante macroporoso. La oxidación de este carbón, para dar lugar al carbón HOX, produjo una disminución del volumen de macroporos, manteniendo prácticamente inalterados el volumen de mesoporos y la microporosidad accesible al CO₂. Esto hace que el valor de S_{N2} prácticamente no varíe, a pesar de que el contenido total de oxígeno incrementa desde el 3,0 al 20,9 %, como puede verse en la Tabla 2.2. Estos resultados vienen a confirmar lo publicado anteriormente (41), es decir, que el tratamiento de oxidación con persulfato amónico de los carbones procedentes de hueso de aceituna prácticamente no altera sus características superficiales.

El tratamiento térmico del carbón HOX para obtener los correspondientes soportes HOX500 y HOX1000 produce una disminución en la macroporosidad y, en menor medida, en el volumen de microporos, W₀, determinado con CO₂,

produciéndose al mismo tiempo un ligero incremento en S_{N_2} . Estas variaciones son debidas a la ligera gasificación del soporte que se produce por la descomposición térmica de los complejos superficiales de oxígeno que se eliminan como CO y CO₂. El tratamiento a 1273 K produce una gran disminución de la mesoporosidad del carbón oxidado HOX, debido también a la gasificación del mismo.

Tabla 2.3.- Características superficiales de los soportes original y oxidados no pretratados.

Soporte	Cenizas (%)	V ₃ (cm ³ g ⁻¹)	V ₂ (cm ³ g ⁻¹)	W ₀ (cm ³ g ⁻¹)	S _{N₂} (m ² g ⁻¹)
H	0,4	0,792	0,133	0,288	691
HOX	0,2	0,656	0,119	0,284	730
HOX500	0,2	0,425	0,130	0,267	775
HOX1000	0,2	0,418	0,062	0,275	789
H1000	0,4	n.d.*	n.d.*	0,317	746

*n.d. = no determinado

El tratamiento a 1273 K de la muestra H, para obtener la H1000, incrementa ligeramente el volumen de microporos y el área superficial con nitrógeno.

Por último, hay que indicar que todos los carbones tienen un contenido en cenizas muy bajo, siendo éste menor en los oxidados debido a que el tratamiento oxidante se realizó en medio ácido.

2.3.1.2.- Química superficial

2.3.1.2.1.- Soportes no pretratados

La caracterización química superficial de las muestras no pretratadas sólo se realizó mediante DTP. La Figura 2.2 recoge los perfiles de desorción hasta 1273 K en flujo de He obtenidos en la muestra HOX, la cual se ha tomado como ejemplo. A partir de estos perfiles se han determinado las cantidades de CO y CO₂ desorbidas, y a partir de ellas, el valor del %O_{DTP}. Estos resultados se encuentran recogidos en la Tabla 2.4 junto con los pH_{PZC}.

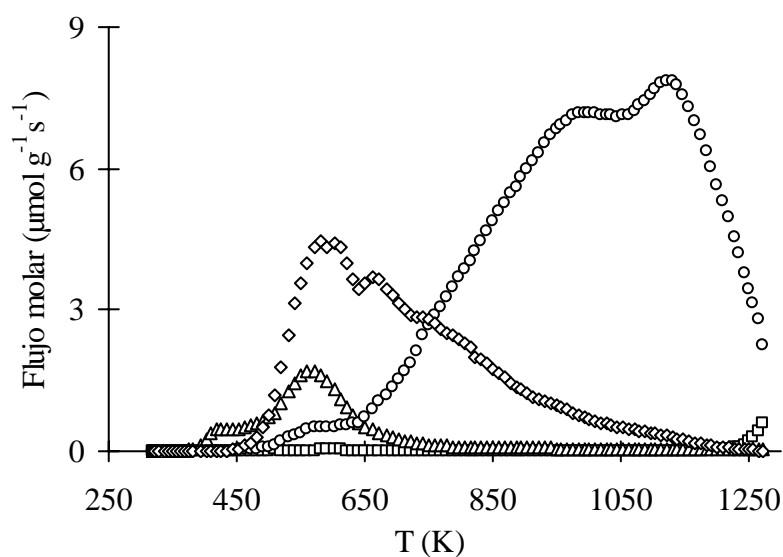


Figura 2.2.- Perfiles de desorción del soporte HOX no pretratado. CO₂ (◇), H₂O (Δ), H₂ (□), CO (○).

En primer lugar hay que indicar que el contenido en oxígeno obtenido por análisis elemental (Tabla 2.2) es muy superior al % O_{DTP}, aunque

hay que tener en cuenta que en este último valor no está incluido el oxígeno desorbido como H₂O, y además, el % O obtenido por análisis elemental está calculado por diferencia, lo que puede llevar consigo un error indeterminado. A pesar de todo, las diferencias entre ambos valores son lo suficientemente grandes, especialmente en la muestra HOX, como para poder decir que una cantidad importante de oxígeno es desorbida a temperaturas superiores a los 1273 K. Este oxígeno, podría estar formando parte de estructuras tipo cromeno y pirona (67), las cuales se ha indicado que pueden ser responsables del carácter básico de algunos carbones activados con alto contenido en oxígeno (5,49,50).

Tabla 2.4.- pH del punto cero de carga y cantidades de CO y CO₂ (μmol g⁻¹) desorbidas al calentar, hasta 1273 K en corriente de He, los soportes original y oxidados no pretratados.

Soporte	pH _{PZC}	CO	CO ₂	% O _{DTP}
H	9,89	827	194	1,94
HOX	3,51	3907	1448	10,88
HOX500	5,79	3349	448	6,79
HOX1000	9,65	(1190)* 71	(425)* 11	(3,26)* 0,15
H1000	10,93	391	123	1,02

* Los valores entre paréntesis son después de 6 meses de la preparación.

Como puede observarse en la Tabla 2.4, el carbón original es de naturaleza básica, con pH_{PZC} = 9,89, éste lógicamente se hace más básico en la muestra H1000. La oxidación de la muestra H para obtener la HOX produce un gran incremento en el contenido de complejos superficiales de oxígeno que desorben

como CO y CO₂, lo que lleva consigo una disminución en el pH_{PZC} hasta 3,51. Este incremento en la acidez superficial se debe fundamentalmente a la fijación de grupos ácidos carboxílicos superficiales.

El tratamiento térmico de esta muestra a 773 K, para dar la correspondiente HOX500, elimina, fundamentalmente, grupos que desorben como CO₂ dando lugar a una pérdida de acidez superficial. Cuando la muestra es calentada a 1273 K (HOX1000) se produce una pérdida mayor de grupos superficiales, ahora fundamentalmente los que desorben como CO, y la acidez superficial es prácticamente similar a la muestra original, H.

Las cantidades de complejos superficiales que desorben como CO y CO₂ de las muestras H1000 y HOX1000 recién preparadas son pequeñas. Sin embargo, como estas muestras fueron manipuladas al aire para preparar los catalizadores soportados es de esperar que, parcialmente, regeneren en su superficie parte de los complejos superficiales que poseían antes del tratamiento térmico. Por esta razón se realizaron los experimentos de DTP transcurridos 6 meses de la preparación. Los resultados mostrados en la Tabla 2.4, indican que se produjo un incremento en el contenido en oxígeno de estas muestras, tal y como ya había sido observado en un trabajo realizado en nuestro laboratorio (68).

El estudio de los perfiles de desorción de los complejos superficiales de oxígeno que se eliminan como CO y CO₂, con objeto de identificar los distintos grupos superficiales, es una tarea complicada. Así, en la mayoría de los casos los perfiles de desorción son asimétricos, presentando picos más o menos definidos y

hombros como resultado del solapamiento de varios picos de desorción. Esto se debe al hecho de que pueden existir complejos superficiales de oxígeno de distinta naturaleza química, o bien de la misma pero situados sobre sitios superficiales energéticamente diferentes.

Recientemente (69) se ha puesto de manifiesto, mediante la técnica de desorción térmica programada intermitente (DTPI), que no existe una distribución continua en la energía de desorción de los complejos superficiales de oxígeno, entre la temperatura ambiente y 1273 K, sino que ésta es discreta. De esta forma se ha podido conocer que existen, atendiendo a su energía de desorción, hasta 8 tipos de grupos que desorben como CO y 7 que desorben como CO₂. Su identificación química debe hacerse por otros métodos como FTIR, XPS, descomposición de sustancias patrones, etc.

Por otra parte, y para añadir más dificultad a la identificación de grupos superficiales de oxígeno, únicamente a partir de los perfiles de DTP, el proceso de desorción puede complicarse por el hecho de que éste se realice con readsorción, y, a veces, con reacción superficial. Por todo ello, la identificación de los distintos grupos superficiales a partir únicamente de los perfiles de desorción, sólo puede hacerse de una forma cualitativa en el caso de un número reducido de grupos superficiales.

Así, en los perfiles de desorción de CO₂ se observa un máximo de desorción alrededor de 500 K, el cual podría corresponder a grupos ácido carboxílico, ya que, los grupos tipo ácido de Brønsted fuerte, que poseen los

carbones activados oxidados con persulfato amónico, se eliminan al calentar a partir de los 453 K como se ha demostrado en un trabajo reciente (27). Por otro lado, a esas temperaturas se pueden formar en los carbones oxidados grupos anhídrido a partir de grupos carboxílicos adyacentes. Así, a una temperatura próxima a 570 K aparece un pico de formación de agua, posiblemente debido a que grupos carboxílicos adyacentes condensan y forman anhídridos. Estos grupos anhídrido se descompondrán a temperaturas superiores dando CO y CO₂, la cual podría ser alrededor de 950 K, ya que el anhídrido ftálico descompone dando CO y CO₂ a esa temperatura. También los grupos lactona, más estables que los carboxílicos se descompondrían por encima de 570 K.

En cuanto a la desorción de grupos superficiales que lo hacen como CO, hay que indicar que de acuerdo a los resultados encontrados recientemente (51), la desorción a baja temperatura podría ser debida a grupos aldehído o cetona. Alrededor de los 900 K se pueden desorber grupos tipo fenólicos o hidroquinona que son menos estables que los grupos quinónicos, que lo harían alrededor de 1000 K. Por último, la desorción de CO por encima de los 1000 K se ha asociado a grupos tipo pirona.

2.3.1.2.2.- Soportes pretratados en aire húmedo

Los soportes pretratados en aire húmedo (AH) se caracterizaron mediante DTP y XPS. El espectro de DTP de la muestra HOX, se encuentra como ejemplo en la Figura 2.3. A partir de ellos se han obtenido las cantidades de CO y CO₂ desorbidas así como el porcentaje de oxígeno. Estos valores están recogidos en la

Tabla 2.5. El espectro XPS de la muestra HOX mostrando los picos de las regiones C_{1s} y O_{1s} con su correspondiente ajuste se representa en la Figura 2.4.

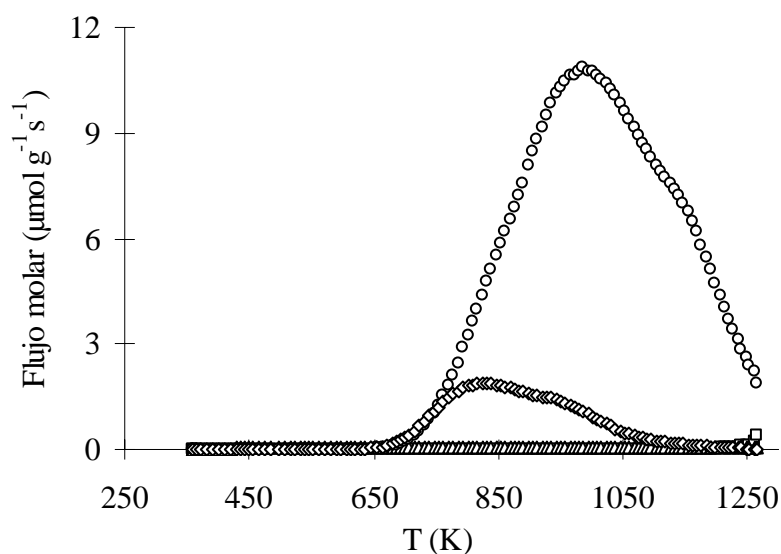


Figura 2.3.- Perfiles de desorción del soporte HOX pretratado en aire húmedo.

CO_2 (\diamond), H_2O (Δ), H_2 (\square), CO (\circ).

La técnica de XPS da información acerca de la composición de la superficie más externa de las partículas de carbón activado. Así, Papirer y col. (61) indican que, aproximadamente, el 80 – 90% del área de la región espectral O_{1s} se debe a la contribución de átomos superficiales, o a átomos que se encuentran en una capa externa de 3,5 a 4 nm de grosor. De igual forma el área de la región espectral C_{1s} se debe a átomos de carbono superficiales o a los encontrados en una capa externa de grosor entre 4 y 5 nm. En todos los casos, la

señal de C_{1s} mostraba un pico asimétrico. Esto es parcialmente debido a la asimetría intrínseca del pico del grafito (70,71) y a la contribución de los grupos superficiales de oxígeno. En la Tabla 2.6 se muestran las funciones asignadas a los picos obtenidos de la deconvolución de las regiones espectrales C_{1s} y O_{1s} . A partir de los perfiles de XPS se han obtenido, por una parte, el contenido en oxígeno de los soportes, O_{XPS} , el cual se encuentra recogido en la Tabla 2.5, y, por otra, las energías de ligadura (EL) y porcentajes de área de cada uno de los picos en que se deconvolucionaron los espectros. Estos resultados se encuentran en la Tabla 2.7.

Tabla 2.5.- pH del punto cero de carga y cantidades de CO y CO₂ ($\mu\text{mol g}^{-1}$) desorbidas al calentar hasta 1273 K en He, y contenido en oxígeno determinado por XPS de los soportes oxidados pretratados en aire húmedo.

Soporte	pH _{PZC}	CO	CO ₂	% O _{DTP}	% O _{XPS}
H	7,81	2429	298	4,84	5,37
HOX	n.d.*	4354	604	8,90	12,86
HOX500	n.d.*	4445	539	8,84	10,18
HOX1000	n.d.*	2692	277	5,19	5,04
H1000	n.d.*	2528	288	4,97	n.d.*

*n.d. = no determinado

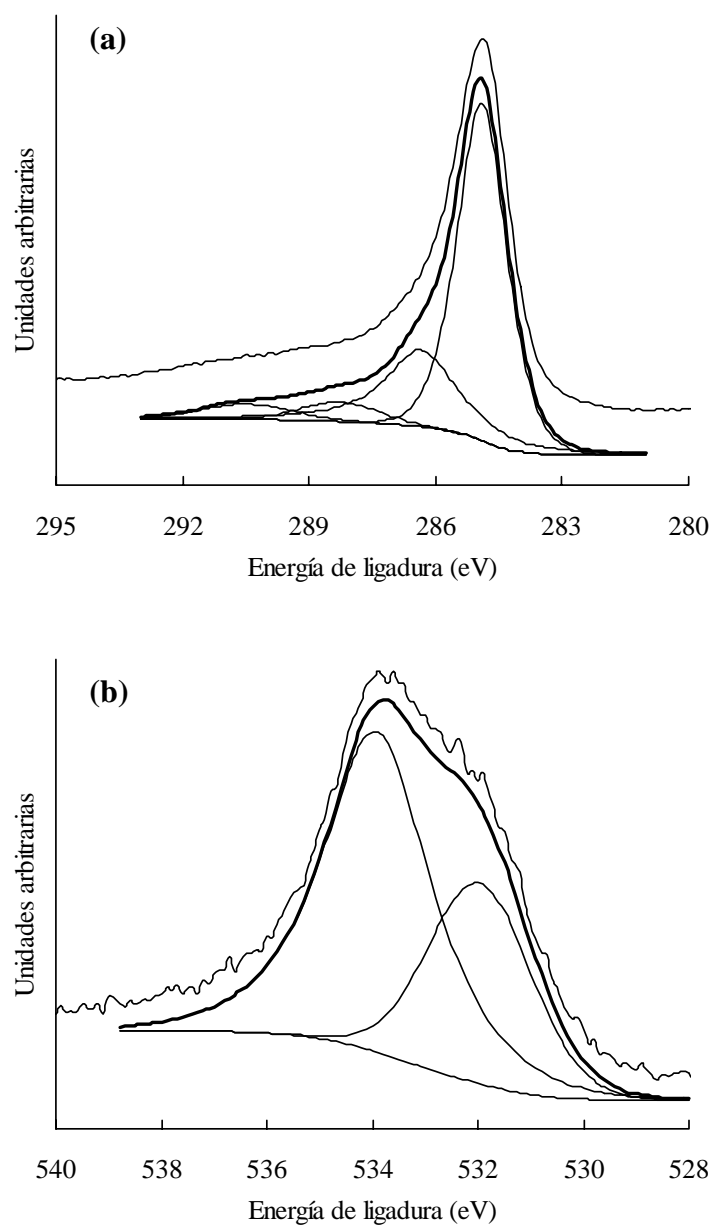


Figura 2.4.- Perfiles XPS de las regiones: (a) C_{1s} y (b) O_{1s} correspondientes al carbón HOX pretratado en aire húmedo.

Tabla 2.6.- Grupos funcionales asignados a las energías de ligadura de los picos obtenidos en la deconvolución de las regiones espectrales C_{1s} y O_{1s}.

Región espectral	C _{1s}	C _{1s}	C _{1s}	C _{1s}	O _{1s}	O _{1s}
E.L. aprox. (eV)	284,9	286,2	288,0	290,5	532,0	533,9
Asignación	C = C	C - O	C = O	COO ⁻	C = O	C - O

En la bibliografía se ha encontrado que los espectros XPS de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los materiales carbonosos se pueden deconvolucionar empleando un número variable de picos (38,39,46,67,72-75). Sin embargo, en nuestro caso el mejor ajuste de los espectros se obtuvo cuando éstos se deconvolucionaron atendiendo a los datos recogidos en la Tabla 2.6, los cuales son coherentes con los encontrados en la bibliografía consultada (39,46,73-75). Por otra parte hay que indicar que la cantidad de grupos carboxílicos, que algunos autores (39,67,74,75) asignan a una energía de ligadura para el C_{1s} alrededor de 289,1 eV, debe ser pequeña, ya que, todas las muestras fueron pretratadas a 623 K y a esta temperatura la mayoría de estos grupos podrían haberse eliminado (27,40,69).

La Figura 2.5 muestra que al aumentar el contenido en oxígeno de los soportes, determinado por XPS, disminuye linealmente el porcentaje de carbono aromático-alifático con energía de ligadura a 284,9 eV. Esta buena correlación es indicativa de que la deconvolución de la región C_{1s} correspondiente a enlaces carbono-oxígeno se ha hecho adecuadamente.

Tabla 2.7.- Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los soportes oxidados pretratados en aire húmedo. Entre paréntesis los porcentajes de cada pico.

Soporte	C _{1s}		O _{1s}	
H	284,9	(69)	532,1	(42)
	286,2	(20)	533,9	(58)
	287,7	(6)		
	290,5	(5)		
HOX	284,9	(65)	532,0	(35)
	286,3	(25)	533,9	(65)
	288,3	(5)		
	290,5	(5)		
HOX500	284,9	(66)	531,8	(38)
	286,2	(23)	533,9	(62)
	287,7	(7)		
	290,2	(5)		
HOX1000	284,9	(69)	531,3	(55)
	286,3	(19)	533,6	(45)
	288,2	(6)		
	290,7	(7)		

Al comparar los resultados de las muestras pretratadas en aire húmedo y de las correspondientes muestras no pretratadas, Tablas 2.5 y 2.4 respectivamente, se observa que el tratamiento en aire húmedo incrementó en contenido en O_{DTP} para las muestras H, H1000, HOX500 y HOX1000. Esto se debe fundamentalmente a

que el tratamiento en AH produce un incremento en el contenido en complejos superficiales de oxígeno, fundamentalmente que desorben como CO. La muestra HOX, sin embargo, posee un valor de O_{DTP} menor después del pretratamiento en AH, debido a que a la temperatura de 623 K se produce una disminución bastante grande de complejos superficiales que desorben como CO_2 .

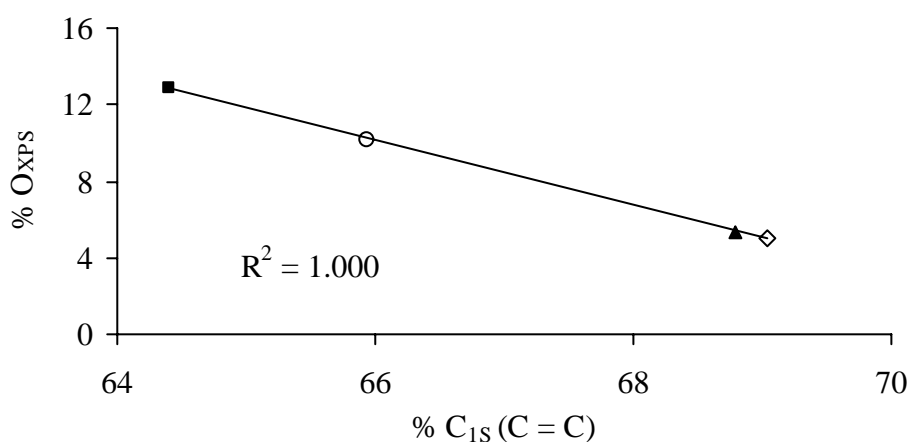


Figura 2.5.- Correlación entre el % O_{XPS} y el % C_{1S} (C = C) en los soportes H (▲), HOX (■), HOX500 (○) y HOX1000 (◇) pretratados en aire húmedo.

La comparación de los valores de O_{DTP} y O_{XPS} es una medida de la distribución de los complejos superficiales de oxígeno, ya que el primero es una medida del contenido total de oxígeno, mientras que el segundo lo es, principalmente, del que se encuentra en la superficie más externa de las partículas. Los resultados encontrados indican que en los carbones H y HOX1000, al ser similar ambos valores, el oxígeno estará distribuido homogéneamente. En las muestras HOX y HOX500 el valor de $O_{XPS} > O_{DTP}$, luego habrá una mayor

concentración de los complejos superficiales de oxígeno en la superficie más externa de las partículas.

Por último, los resultados de la Tabla 2.7 indican que en todas las muestras, excepto en la HOX1000, la proporción de complejos superficiales de oxígeno con enlace simple C-O es mayor que los que poseen enlace doble C=O.

2.3.1.2.3.- Soportes pretratados en aire seco y en He

Los soportes oxidados pretratados en aire seco (AS) y en He sólo se caracterizaron mediante XPS. Los porcentajes de O_{XPS} se encuentran recogidos en la Tabla 2.8 para los dos tratamientos, y los porcentajes de los picos que aparecen a las distintas energías de ligadura, en las regiones C_{1S} y O_{1S} , se dan en las Tablas 2.9 y 2.10 para los tratamientos en AS y He respectivamente. Al igual que en el caso del aire húmedo, las Figuras 2.6a y b muestran la relación lineal entre la cantidad de O_{XPS} y el porcentaje de carbono aromático-alifático.

Tabla 2.8.- Porcentaje de oxígeno (%) determinado mediante XPS de los soportes oxidados pretratados en aire seco y en He.

Pretratamiento	H	HOX	HOX500	HOX1000	H1000
AS	5,79	12,43	9,55	2,32	1,78
He	3,48	11,60	9,11	1,44	0,88

Las muestras tratadas en AS fijan generalmente una cantidad de oxígeno menor que cuando se trataron en AH, y, al igual que en este último tratamiento,

predominan los complejos superficiales de oxígeno con enlace simple C-O sobre los que poseen enlace doble C=O.

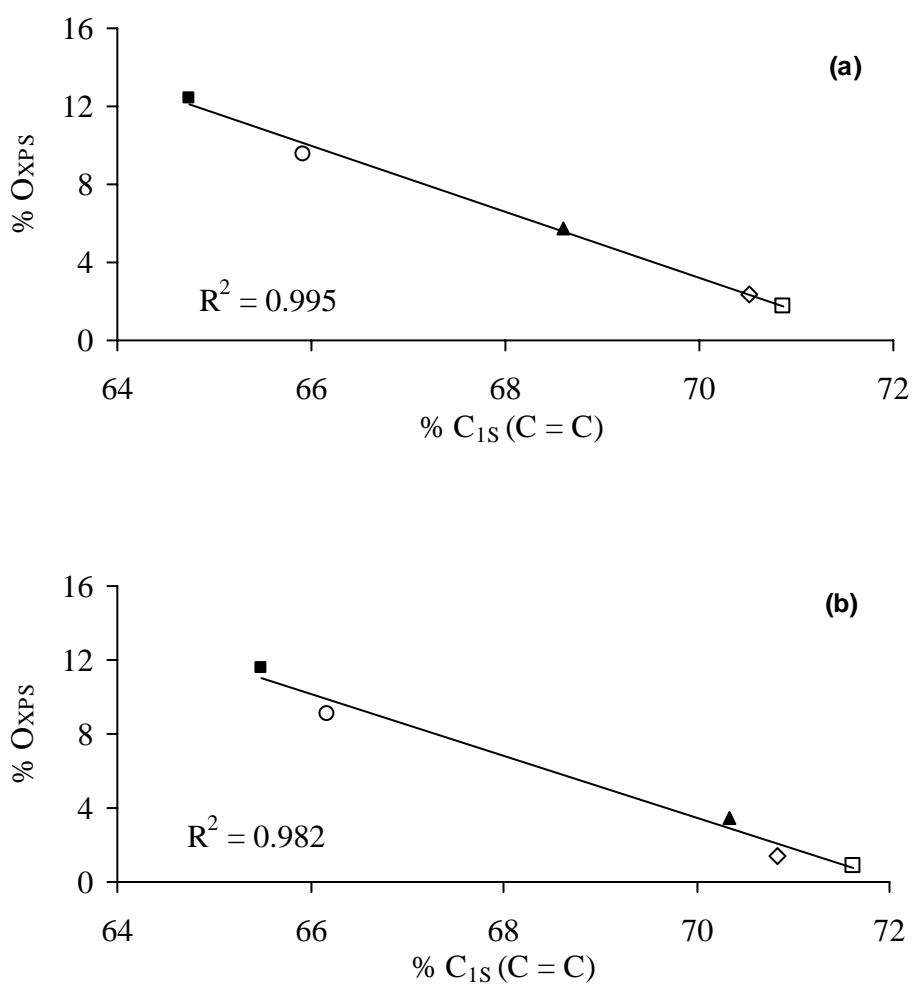


Figura 2.6.- Correlación entre el % O_{XPS} y el % C_{1S} (C=C) en los soportes H (▲), HOX (■), HOX500 (○), HOX1000 (◇) y H1000 (□) pretratados en: (a) aire seco y (b) He.

Tabla 2.9.- Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los soportes oxidados pretratados en aire seco. Entre paréntesis los porcentajes de cada pico.

Soporte	C _{1s}		O _{1s}	
H	284,9	(69)	531,9	(36)
	286,4	(19)	533,8	(64)
	287,9	(4)		
	290,5	(8)		
HOX	284,9	(65)	531,9	(37)
	286,4	(20)	533,9	(63)
	288,5	(9)		
	290,8	(6)		
HOX500	284,9	(66)	531,9	(35)
	286,1	(21)	534,1	(65)
	288,1	(7)		
	290,4	(6)		
HOX1000	284,9	(71)	531,7	(39)
	286,4	(14)	533,7	(61)
	288,2	(6)		
	290,7	(10)		
H1000	284,9	(71)	531,8	(36)
	286,5	(15)	533,5	(64)
	288,5	(5)		
	290,8	(9)		

Tabla 2.10.- Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los soportes oxidados pretratados en He. Entre paréntesis los porcentajes de cada pico.

Soporte	C _{1s}		O _{1s}	
H	284,9	(70)	531,9	(31)
	286,5	(18)	533,8	(69)
	288,0	(3)		
	290,6	(9)		
HOX	284,9	(65)	532,0	(35)
	286,6	(21)	533,9	(65)
	288,7	(6)		
	290,6	(7)		
HOX500	284,9	(66)	531,9	(32)
	286,3	(18)	534,1	(68)
	288,3	(7)		
	290,8	(8)		
HOX1000	284,9	(71)	532,6	(57)
	286,1	(18)	534,5	(43)
	288,1	(7)		
	290,8	(4)		
H1000	284,9	(72)	532,4	(50)
	286,5	(19)	533,9	(50)
	288,2	(2)		
	290,6	(7)		

El tratamiento en He, como cabe esperar, es el que da unos soportes con menor contenido en oxígeno. Como en los casos anteriores los complejos con enlace simple C-O predominan sobre los que poseen enlace doble C=O, pero ahora sólo en las muestras H, HOX y HOX500, ya que en la muestra H1000 la proporción de grupos con ambos tipos de enlaces es la misma, y en la HOX1000, predominan los complejos que poseen enlace doble C=O, siendo el contenido en oxígeno de estas muestras muy pequeño.

2.3.2.- Soportes clorados

2.3.2.1.- Porosidad y área superficial

La porosidad y área superficial de los soportes clorados se encuentra recogida en la Tabla 2.11. Estos parámetros disminuyen con la fijación de cloro,

Tabla 2.11.- Características superficiales de los soportes original y clorados no pretratados.

Soporte	Cl (%)	Cenizas (%)	V ₃ (cm ³ g ⁻¹)	V ₂ (cm ³ g ⁻¹)	W ₀ (cm ³ g ⁻¹)	S _{N2} (m ² g ⁻¹)
H	0,0	0,4	0,792	0,133	0,288	691
H1	8,4	0,4	0,448	0,082	0,265	543
H2	11,0	0,4	0,645	0,123	n.d.*	581

*n.d. = no determinado

aunque esta disminución es algo más acusada en el caso de la muestra H1 que contiene un porcentaje de Cl menor. Este resultado puede estar relacionado con la distinta temperatura a la que se realizó la cloración, 473 K en H1 y 673 K en H2.

2.3.2.2.- Química superficial

2.3.2.2.1.- Soportes no pretratados

La química superficial de los soportes clorados no pretratados se ha estudiado mediante medidas del pH_{PZC} y DTP. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2.12.

La fijación de los complejos superficiales de cloro sobre el carbón H hace que el contenido en oxígeno disminuya ligeramente, fundamentalmente debido a la pérdida de complejos superficiales que desorben como CO_2 , como consecuencia de la temperatura a la que se realizó la reacción de cloración. Además se produce una disminución del pH_{PZC} , resultando de carácter ligeramente ácidos los carbones H1 y H2 como puede comprobarse en la Tabla 2.12.

El incremento en acidez superficial que experimentan los carbones activados después de su cloración ha sido observado por otros autores (55), y se ha explicado considerando que el cloro enlazado en la superficie del carbón ejerce su efecto inductivo sobre grupos superficiales de oxígeno de carácter ácido débil haciéndolos más fuertes. La cloración de la superficie actúa entonces de manera

similar a la introducción de complejos superficiales de oxígeno, excepto que no produce nuevos sitios ácidos o potencialmente nuevos sitios ácidos.

Tabla 2.12.- pH del punto cero de carga y cantidades de CO y CO₂ (μmol g⁻¹) desorbidas al calentar hasta 1273 K en He los soportes original y clorados no pretratados.

Soporte	pH _{PZC}	CO	CO ₂	% O _{DTP}
H	9,89	827	194	1,94
H1	6,50	696	104	1,45
H2	6,09	797	117	1,65

Si éste es el mecanismo responsable del incremento en acidez de los carbones clorados, los grupos superficiales de oxígeno que sufren el efecto inductivo posiblemente sean grupos fenólicos debido a la mayor cantidad de grupos que desorben como CO en comparación a CO₂ que poseen estas muestras. Por otra parte, no hay que descartar la posibilidad de que puedan aparecer sitios de carácter ácido de Lewis al disminuir la densidad electrónica de las capas grafénicas como consecuencia del Cl enlazado a ellas.

Los perfiles de desorción de la muestra H1 no pretratada se encuentran en las Figuras 2.7 (CO, CO₂, H₂O, H₂) y 2.8 (Cl), como ejemplo. Es importante indicar que el cloro se empieza a desorber a una temperatura de aproximadamente 850 K, lo que indica que no hay cloro fisisorbido, y que no todo el cloro fijado sobre la superficie del carbón es eliminado a la temperatura máxima del tratamiento, 1273 K. Además en estos carbones clorados no se detectó la

desorción de hidrógeno en el rango de temperaturas estudiado. Este hecho ya ha sido observado anteriormente (76) y podría ser debido a que el mecanismo de cloración del carbón parece implicar la sustitución de un átomo de hidrógeno por otro de cloro (56).

La Figura 2.9 muestra que al aumentar el contenido en cloro del soporte, el máximo en el perfil de desorción del CO se desplaza a temperaturas más bajas. Es decir, la introducción de complejos superficiales de cloro hace más inestables térmicamente a los complejos superficiales de oxígeno que desorben como CO, debido al efecto inductivo que ejerce sobre ellos el cloro.

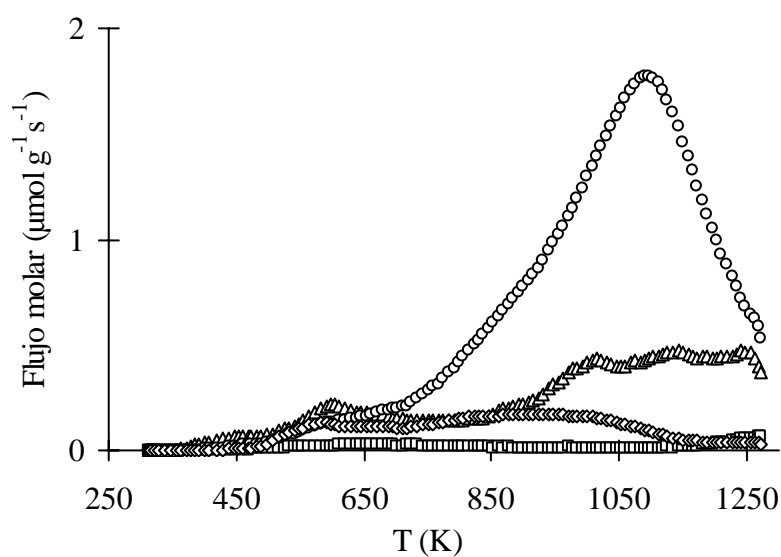


Figura 2.7.- Perfiles de desorción del soporte H1 no pretratado. CO_2 (\diamond), H_2O (Δ), H_2 (\square), CO (\circ).

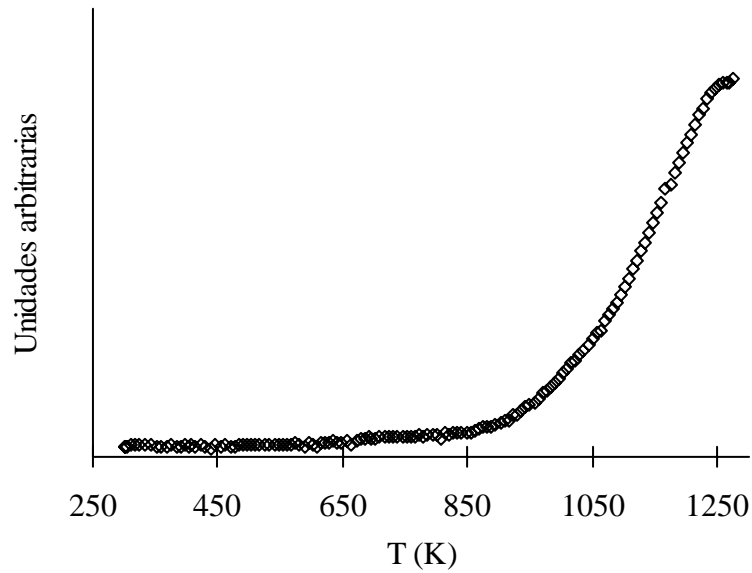


Figura 2.8.- Perfil de desorción de cloro del soporte H1 no pretratado.

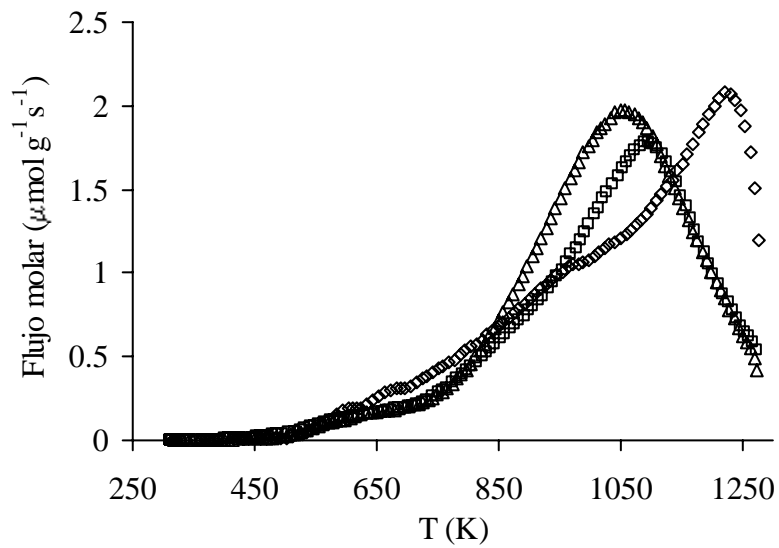


Figura 2.9.- Perfiles de desorción de CO de los soportes no pretratados H (◇), H1 (□) y H2 (△).

2.3.2.2.2.- Soportes pretratados en aire húmedo

Los soportes pretratados en aire húmedo fueron caracterizados mediante XPS además de por las técnicas anteriores. Los resultados obtenidos mediante DTP, XPS y las medidas del pH_{PZC} se encuentran en la Tabla 2.13.

Los perfiles de desorción de la muestra H1 pretratada en AH se encuentran en las Figuras 2.10 (CO , CO_2 , H_2O , H_2) y 2.11 (Cl), como ejemplo.

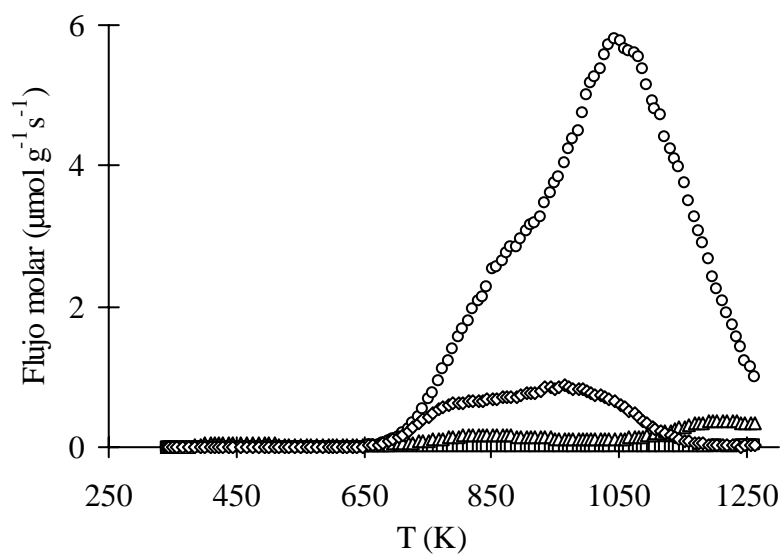


Figura 2.10.- Perfiles de desorción del soporte H1 pretratado en aire húmedo. CO_2

(\diamond), H_2O (Δ), H_2 (\square), CO (\circ).

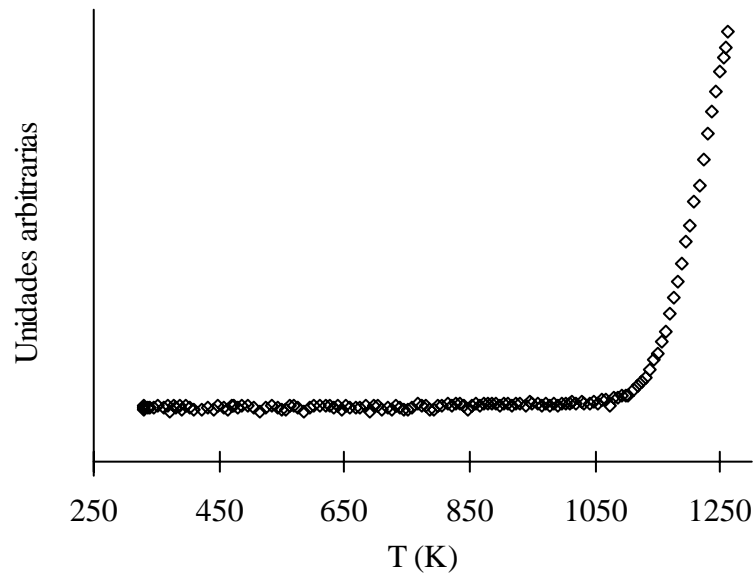


Figura 2.11.- Perfil de desorción de cloro del soporte H1 pretratado en aire húmedo.

El pretratamiento en AH de estos soportes produce un incremento en el contenido en oxígeno (O_{DTP}), como puede verse en la Tabla 2.13, el cual es sólo ligeramente inferior al contenido en oxígeno, O_{DTP} , de la muestra H sin clorar. Este incremento se debe, en el caso de las muestras cloradas, al aumento tanto de los grupos que desorben como CO como a los que desorben como CO_2 . Estos resultados indican que en las condiciones experimentales estudiadas, los complejos superficiales de cloro no previenen el envejecimiento de estos carbones, como se ha encontrado por otros autores en aire húmedo y condiciones ambientales (55).

Tabla 2.13.- pH del punto cero de carga, cantidades de CO y CO₂ (μmol g⁻¹) desorbidas al calentar hasta 1273 K en He y contenidos en oxígeno y cloro de los soportes original y clorados pretratados en aire húmedo.

Soporte	pH _{PZC}	CO	CO ₂	% O _{DTP}	% O _{XPS}	% Cl _{XPS}
H	7,81	2429	298	4,84	5,37	-
H1	5,72	2101	323	4,39	6,66	8,69
H2	5,49	2182	338	4,57	6,47	11,58

Al igual que ocurría en los soportes no pretratados, en los soportes clorados los complejos superficiales que desorben como CO son menos estables térmicamente que en el carbón original, como puede verse en la Figura 2.12.

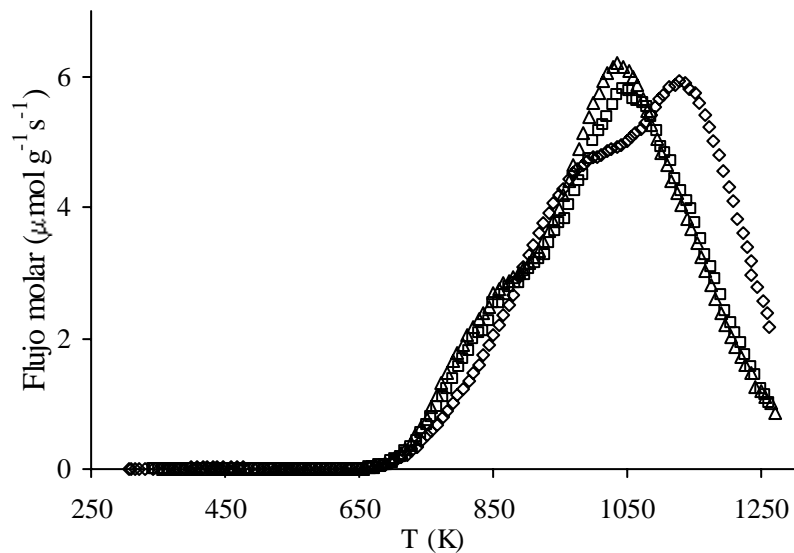


Figura 2.12.- Perfiles de desorción de CO de los soportes H (◇), H1 (□) y H2 (△) pretratados en aire húmedo.

Estos soportes pretratados en AH, como consecuencia del aumento en el contenido en oxígeno, ven disminuidos sus valores del pH_{PZC} (Tabla 2.13), obteniéndose además, valores inferiores del pH_{PZC} a medida que aumenta el contenido en Cl del carbón, tal y como ocurría con los soportes no pretratados.

Los perfiles XPS de las regiones espectrales $\text{C}_{1\text{S}}$, $\text{O}_{1\text{S}}$ y $\text{Cl}_{2\text{p}}$ se encuentran representados, a título de ejemplo, en la Figura 2.13 para el caso del soporte H1 pretratado en AH. Los porcentajes de O_{XPS} y Cl_{XPS} se encuentran recogidos en la Tabla 2.13. Estos resultados indican que en los soportes clorados el oxígeno se ha fijado fundamentalmente en la superficie de las partículas de carbón durante el tratamiento en AH. Por otra parte el cloro se encuentra distribuido homogéneamente por toda la superficie tanto externa como interna ya que el porcentaje de Cl_{XPS} coincide con el porcentaje total obtenido mediante análisis químico (Tablas 2.11 y 2.13).

El espectro XPS de la región 2p del Cl muestra que el pico $2\text{p}_{3/2}$ presenta un valor de la energía de ligadura a 200,5 eV, lo que indica que el cloro en estos soportes está unido covalentemente a carbono sp^2 (56,77,78). Los porcentajes de los picos que aparecen a las distintas energías de ligadura, en las regiones espectrales $\text{C}_{1\text{S}}$ y $\text{O}_{1\text{S}}$, se encuentran recogidos en la Tabla 2.14. En la región $\text{C}_{1\text{S}}$ el pico a 286,2 eV puede ser asignado tanto a enlaces C-Cl (56) como a enlaces simples C-O. La Figura 2.14 muestra que existe una relación lineal entre el porcentaje del área del pico a 286,2 eV y el contenido en Cl_{XPS} . De los porcentajes recogidos en la Tabla 2.14 se deduce que los complejos superficiales de oxígeno de estos carbones contienen mayoritariamente enlaces simples C-O.

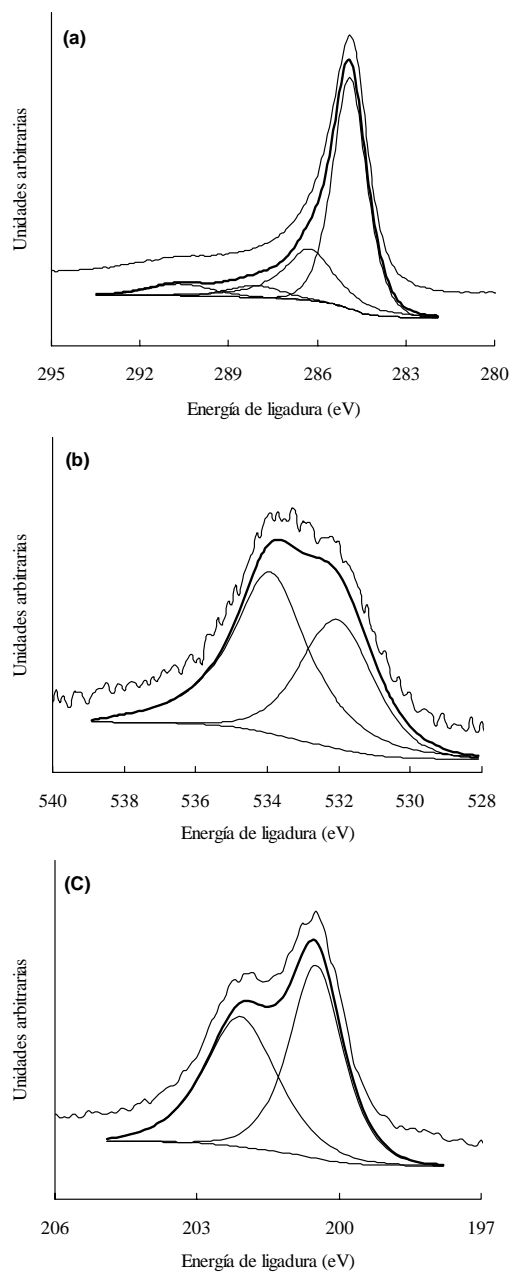


Figura 2.13.- Perfiles XPS de las regiones: (a) C_{1s}, (b) O_{1s} y (c) Cl_{2p} correspondientes al carbón H1 pretratado en aire húmedo.

Tabla 2.14.- Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los soportes original y clorados pretratados en aire húmedo. Entre paréntesis los porcentajes de cada pico.

Soporte	C _{1s}		O _{1s}	
H	284,9	(69)	532,1	(42)
	286,2	(20)	533,9	(58)
	287,7	(6)		
	290,5	(5)		
H1	284,9	(65)	532,0	(40)
	286,3	(25)	533,9	(60)
	288,1	(5)		
	290,6	(5)		
H2	284,9	(64)	531,9	(37)
	286,2	(27)	533,9	(63)
	287,9	(5)		
	290,4	(4)		

Finalmente, el Cl de estos soportes pretratados en AH desorbe a una temperatura mayor (1100 K), que en el caso de los soportes no pretratados (850 K), tal y como se observa en la Figura 2.15. Esto puede deberse a que la mayor concentración de grupos –OH que produce el pretratamiento, lleve consigo un aumento en la estabilidad térmica de los complejos superficiales de cloro debido al efecto inductivo. Así, si comparamos los máximos de desorción de CO para los

soportes clorados no pretratados y pretratados en AH (Figuras 2.9 y 2.12 respectivamente), observamos como se produce un desplazamiento de dichos máximos a valores menores de temperatura después del pretratamiento. Esto parece indicar que, una mayor desestabilización térmica de los grupos superficiales que desorben como CO lleva consigo una estabilización térmica de los grupos superficiales halogenados.

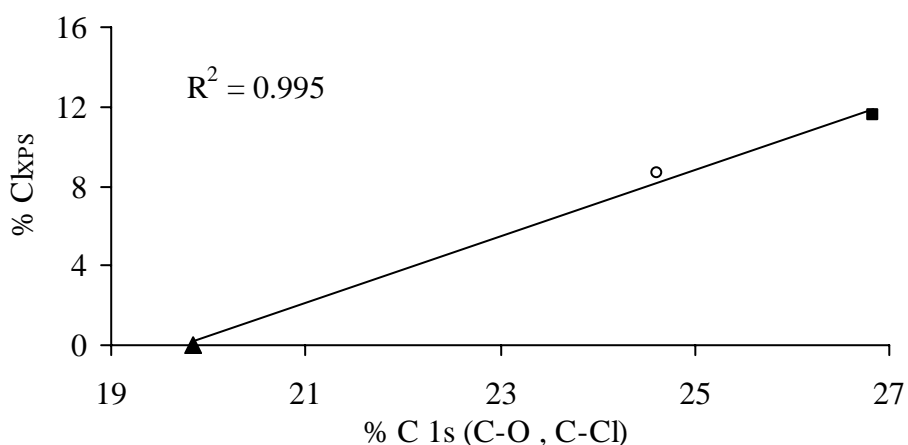


Figura 2.14.- Correlación entre el % Cl_{XPS} y el % C_{1s} (C-O, C-Cl) en los soportes H (▲), H1 (○) y H2 (■) pretratados en aire húmedo.

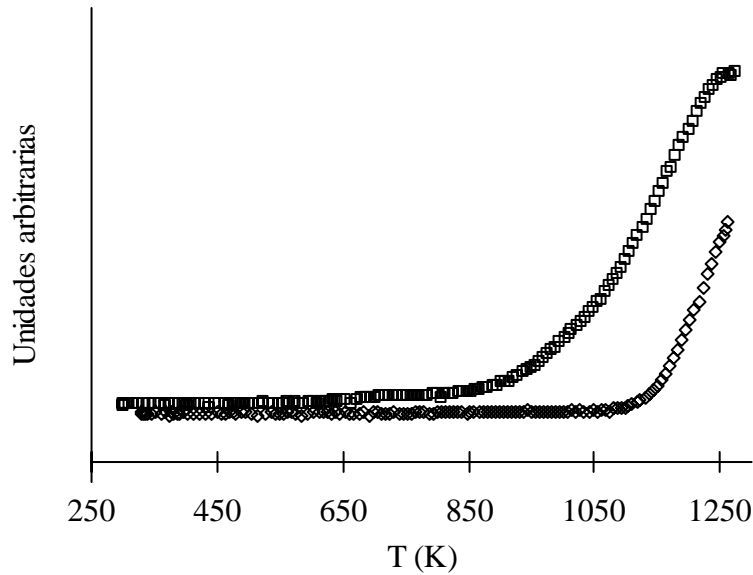


Figura 2.15.- Perfil de desorción de cloro del soporte H1 no pretratado (□) y pretratado en aire húmedo (◇).

2.4.- CONCLUSIONES

A partir de un carbón activado H se han obtenido una serie de carbones activados, mediante oxidación y cloración, que serán usados posteriormente como soportes del trióxido de wolframio.

La caracterización textural de los soportes no pretratados puso de manifiesto que la oxidación con persulfato amónico no modifica sensiblemente la textura porosa del carbón original. El tratamiento térmico del carbón oxidado para eliminar parte de sus complejos superficiales de oxígeno produce variaciones en los volúmenes de meso y macroporos y un aumento del área superficial. El

tratamiento de cloración produjo una reducción de la porosidad y del área superficial.

La naturaleza química superficial se ha estudiado mediante DTP, XPS y medidas del pH_{PZC} . Puesto que los carbones iban a ser utilizados como soportes de catalizadores, su química superficial se estudió después de los pretratamientos a los que serían sometidos éstos. Es decir, en He, aire seco y aire húmedo a 623 K.

La oxidación produce un fuerte incremento en el contenido en oxígeno determinado por DTP y un descenso del pH_{PZC} hasta valores ácidos. Los tratamientos térmicos en atmósfera inerte disminuyen el contenido en oxígeno y aumentan el pH_{PZC} hasta alcanzar el valor del carbón original. Los pretratamientos en aire producen quimisorción de oxígeno por los soportes (excepto en el soporte más oxidado). En general, la quimisorción de oxígeno es mayor con el pretratamiento en aire húmedo. Durante este proceso de quimisorción incrementa, fundamentalmente, la cantidad de grupos superficiales que desorben como CO debido a que la temperatura de pretratamiento no es apropiada para la fijación de grupos carboxílicos.

Mediante las técnicas de XPS y DTP se ha puesto de manifiesto que el Cl se encuentra enlazado covalentemente a C sp^2 , y que está distribuido homogéneamente sobre el soporte. La cloración hace disminuir el pH_{PZC} del carbón original por su efecto inductivo sobre los grupos superficiales de oxígeno, posiblemente fenólicos. Además hay que tener en cuenta que el Cl puede dar lugar a la formación de centros ácidos de Lewis en las capas grafénicas. El pretratamiento

en aire húmedo de estos carbones también incrementa el contenido en oxígeno de los mismos, principalmente, de grupos que desorben como CO. Al aumentar el contenido en Cl del soporte se desestabilizan los grupos que desorben como CO debido al efecto inductivo del Cl. Pero, además, por el mismo motivo una mayor desestabilización de los grupos que desorben como CO provoca un aumento en la estabilidad térmica de los grupos superficiales halogenados.

2.5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Mattson, J. S. and Mark, H. B., *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Dekker, Marcel, New York, (1971).
- 2.- Bansal, R. C., Donnet, J. B., and Stoeckli, F., *Active Carbon*, Dekker, Marcel, New York, (1988).
- 3.- Rodríguez-Reinoso, F. and Linares-Solano, A., *Chemistry and Physics of Carbon*, **21**, Thrower, P. A. and Dekker, Marcel, New York, (1989).
- 4.- F. Carrasco-Marín, E. Utrera-Hidalgo, J. Rivera-Utrilla, y C. Moreno-Castilla, *Fuel*, **71**, 575, (1992).
- 5.- Rodríguez-Reinoso, F., *Introduction to Carbon Technologies*, Marsh, H., Heintz, E. A., and Rodríguez-Reinoso, F., Secretariado de Publicaciones. Universidad de Alicante, (1997).

- 6.- Smisek, M. and Cerny, S., *Active Carbons: Manufacture, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, (1970).
- 7.- Yehaskel, A., *Activated Carbon: Manufacture and Regeneration* Noyes Data Corporation, Ridge, Park, New Jersey, USA, (1978).
- 8.- J. McDowell, *European Patent 0423967A2*, (1991).
- 9.- Jankowska, H., Swiatkowski, A., and Choma, J., *Active Carbon*, Ellis Horwood Chichester, (1991).
- 10.- M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. McEnaney, y F. Derbyshire, *Carbon*, **30**, 1089, (1992).
- 11.- R. Greinke, I. Lewis, y D. Ball, *European Patent 0467486A1*, (1992).
- 12.- M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, y M. J. Sellés, *Carbon*, **33**, 1105, (1995).
- 13.- T. Otowa, Y. Nojima, y T. Miyazaki, *Carbon*, **35**, 9, 1315, (1997).
- 14.- Lyman, W. J., *Carbon Adsorption Handbook*, Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, F., Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, (1978).
- 15.- Perisch, J. R., *Activated Carbon Adsorption from Waste Water Treatment*, CRC Press. Boca Ratón, (1981).
- 16.- M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, F. J. López-Garzón, C. Moreno-Castilla, y M. Pérez-Mendoza, *Langmuir*, **15**, 3226, (1999).

- 17.- M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, F. J. López-Garzón, C. Moreno-Castilla, y M. J. Prados-Ramírez, *J. Colloid Interface Sci*, **136**, 160, (1990).
- 18.- C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, E. Utrera-Hidalgo, y J. Rivera-Utrilla, *Langmuir*, **9**, 1378, (1993).
- 19.- M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, y F. J. López-Garzón, *Carbon*, **31**, 75, (1993).
- 20.- J. Rivera-Utrilla, F. Carrasco-Marín, M. V. López-Ramón, M. A. Ferro-García, y C. Moreno-Castilla, *Solid Fuel Chemistry*, **30**, 4, 27, (1996).
- 21.- C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, F. Carrasco-Marín, y M. V. López-Ramón, *Langmuir*, **13**, 5208, (1997).
- 22.- M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, y C. Moreno-Castilla, *Appl. Catal. B*, **13**, 229, (1997).
- 23.- J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, y M. A. Ferro-García, *Current Topics in Colloid Interface Sci.*, **1**, 51, (1997).
- 24.- F. Carrasco-Marín, A. Mueden, y C. Moreno-Castilla, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9239, (1998).
- 25.- E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, y A. Linares-Solano, *Carbon*, **39**, 231, (2001).

- 26.- F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, **36**, 3, 159, (1998).
- 27.- C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, C. Parejo-Pérez, y M. V. López-Ramón, *Carbon*, **39**, 869, (2001).
- 28.- A. E. Aksoylu, M. M. A. Freitas, M. F. R. Pereira, y J. L. Figueiredo, *Carbon*, **39**, 175, (2001).
- 29.- P. Albers, R. Burmeister, K. Seibold, G. Prescher, S. Parker, y D. Ross, *J. Catal.*, **181**, 1, 145, (1999).
- 30.- P. Albers, K. Deller, B. M. Despeyroux, G. Prescher, A. Schäfer, y K. Seibold, *J. Catal.*, **150**, 368, (1994).
- 31.- M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, J. L. G. Fierro, y C. Moreno-Castilla, *J. Catal.*, **192**, 363, (2000).
- 32.- M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, y C. Moreno-Castilla, *J. Catal.*, **192**, 374, (2000).
- 33.- G. De la Puente, A. Gil, J. Pis, y P. Grange, *Langmuir*, **15**, 18, 5800, (1999).
- 34.- E. D. Park y J. S. Lee, *J. Catal.*, **193**, 5, (2000).
- 35.- Ph. Serp, J.-C. Hierso, R. Feurer, Y. Kihn, y Ph. Kalck, *Carbon*, **37**, 527, (1999).
- 36.- O. N. Stavinskaya, E. I. Oranskaya, y V. K. Imshennik, *Carbon*, **39**, 291, (2001).

- 37.- B. Azambre, O. Heintz, A. Krzton, J. Zawadzki, y J. V. Weber, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **55**, 1, 105, (2000).
- 38.- J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, y J. J. M. Órfao, *Carbon*, **37**, 1379, (1999).
- 39.- T. Grzybek y K. Kreiner, *Langmuir*, **13**, 909, (1997).
- 40.- C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, y A. Mueden, *Carbon*, **35**, 10-11, 1619, (1997).
- 41.- C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marín, y J. Rivera-Utrilla, *Langmuir*, **11**, 11, 4386, (1995).
- 42.- G. Mul, J. P. A. Neeft, F. Kapteijn, y J. A. Moulijn, *Carbon*, **36**, 9, 1269, (1998).
- 43.- E. Papirer, R. Lacroix, y J. B. Donnet, *Carbon*, **34**, 12, 1521, (1996).
- 44.- M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, y F. J. López-Garzón, *Carbon*, **37**, 1463, (1999).
- 45.- P. Vinke, M. Van Der Eijk, M. Verbree, y A. F. Voskamp, *Carbon*, **32**, 4, 675, (1994).
- 46.- G. De la Puente, J. J. Pis, J. A. Menéndez, y P. Grange, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **43**, 125, (1997).
- 47.- Y. Otake y R. G. Jenkins, *Carbon*, **31**, 1, 109, (1993).

- 48.- Kinoshita, K., *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley-Interscience Publication, New York, (1988).
- 49.- Leon y Leon, C. A. and Radovic, L. R., *Chemistry and Physics of Carbon*, **24**, Thrower, P. A., Marcel Dekker, Inc, New York, (1994).
- 50.- J. A. Menéndez, D. Suárez, E. Fuente, y M. A. Montes-Morán, *Carbon*, **37**, 1002, (1999).
- 51.- C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hódar, y J. Rivera-Utrilla, *Carbon*, **36**, 1-2, 145, (1998).
- 52.- C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, y F. Carrasco-Marín, *Carbon*, **38**, 1995, (2000).
- 53.- C. A. Leon y Leon, A. A. Lizzio, J. M. Solar, V. Calemma, y L. R. Radovic, *Carbon*, **30**, 797, (1992).
- 54.- S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Halliop, y J. A. F. MacDonald, *Carbon*, **35**, 9, 1361, (1997).
- 55.- M. J. B. Evans, E. Halliop, S. Liang, y J. A. F. MacDonald, *Carbon*, **36**, 11, 1677, (1998).
- 56.- E. Papirer, R. Lacroix, J. B. Donnet, G. Nanse, y P. Fioux, *Carbon*, **33**, 63, (1995).
- 57.- C. R. Hall y R. J. Holmes, *Carbon*, **30**, 2, 173, (1992).

- 58.- G. Nanse, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet, y A. Tressaud, *Carbon*, **34**, 4, 515, (1997).
- 59.- G. Nanse, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet, y A. Tressaud, *Carbon*, **35**, 3, 371, (1997).
- 60.- A. Nakamura, T. Inui, N. Kinomura, y T. Suzuki, *Carbon*, **38**, 1361, (2000).
- 61.- E. Papirer, R. Lacroix, J. B. Donnet, G. Nanse, y P. Fioux, *Carbon*, **32**, 7, 1341, (1994).
- 62.- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, (1982).
- 63.- F. Carrasco-Marín, M. V. López-Ramón, y C. Moreno-Castilla, *Langmuir*, **9**, 11, 2758, (1993).
- 64.- M. M. Dubinin, *Carbon*, **19**, 4, 321, (1981).
- 65.- Bermejo-Martínez, Francisco, Bermejo-Barrera, Pilar, and Bermejo-Barrera, Adela, *Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental*, **1**, 7ª edn, Paraninfo, Madrid, (1991).
- 66.- J. S. Noh y J. A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci*, **130**, 157, (1989).
- 67.- U. Zielke, K. J. Hüttinger, y W. P. Hoffman, *Carbon*, **34**, 8, 983, (1996).
- 68.- F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, J. P. Joly, y C. Moreno-Castilla, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.*, **92**, 15, 2779, (1996).

- 69.- S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, A. Perrard, y J. P. Joly, *Carbon*, **38**, 1297, (2000).
- 70.- H. Darmstadt, C. Roy, y S. Kaliaguine, *Carbon*, **32**, 8, 1399, (1994).
- 71.- T. T. P. Cheung, *J. Appl. Phys.*, **55**, 5, 1388, (1984).
- 72.- T. Ohwaki y H. Ishida, *J. Adhesion*, **52**, 1-4, 167, (1995).
- 73.- J. M. Jiménez Mateos y J. L. G. Fierro, *Surf. Interface Anal.*, **24**, 223, (1996).
- 74.- M. Pakula, S. Biniak, y A. Swiatkowski, *Langmuir*, **14**, 3082, (1998).
- 75.- Z. R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. D. Gardner, y C. U. Pittman, *Carbon*, **37**, 1785, (1999).
- 76.- J. A. F. MacDonald, M. J. B. Evans, S. Liang, S. E. Meech, P. R. Norman, y L. Pears, *Carbon*, **38**, 1825, (2000).
- 77.- D. T. Clark, D. Kilcast, y W. K. R. Musgrave, *Chem. Commun.*, 516, (1971).
- 78.- D. T. Clark, D. Kilcast, D. B. Adams, y W. K. R. Musgrave, *J. Elect. Spectros.*, **6**, 117, (1975).

CAPÍTULO III

CATALIZADORES DE ÓXIDO DE WOLFRAMIO SOPORTADOS SOBRE LOS CARBONES OXIDADOS. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SU ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDAD, DISPERSIÓN Y NATURALEZA QUÍMICA

3.1.- INTRODUCCIÓN

El óxido de wolframio es un sólido de carácter ácido que presenta numerosas aplicaciones en catálisis heterogénea como ya se comentó en el Capítulo I.

En catálisis heterogénea es muy importante optimizar las propiedades de los catalizadores con objeto de obtener materiales más activos y selectivos. En este sentido se recurre a la preparación de los catalizadores soportados. El comportamiento de estos materiales se encuentra fuertemente influenciado por diversos factores, como la dispersión de la fase activa, su estructura, interacciones fase activa-soporte, etc., las cuales a su vez dependen de los métodos de preparación, así como de las condiciones experimentales utilizadas.

El óxido de wolframio ha sido utilizado como catalizador, principalmente soportado sobre otros óxidos inorgánicos tales como: SiO_2 (1,2), Al_2O_3 (3-6), TiO_2 (1,7) y ZrO_2 (8-12). Sin embargo, la bibliografía existente relativa a catalizadores de óxido de wolframio soportado sobre materiales carbonosos es muy escasa (13), siendo los trabajos realizados en nuestro laboratorio los más destacados de la bibliografía consultada (14-17).

Recientemente (15) se han estudiado catalizadores de óxido de wolframio soportados sobre carbón activado con diferentes contenidos en metal. Los catalizadores se prepararon usando wolframato amónico mediante impregnación en disolución acuosa, y hexacarbonilo de wolframio mediante sublimación a vacío. La descomposición de los compuestos precursores de wolframio se llevó a cabo a mediante tratamientos térmicos entre 623 y 1223 K en atmósfera inerte. En los catalizadores preparados con wolframato amónico se observó una disminución de la estequiometría O/W a medida que aumentaba la temperatura de tratamiento entre 623 y 1223 K, detectándose óxidos no estequiométricos mediante difracción de rayos X tales como $W_{25}O_{73}$, $W_{20}O_{58}$ y $W_{18}O_{49}$.

Al tratar estos catalizadores a 1273 K se detectó, mediante XPS y difracción de rayos X, la existencia de una mezcla de wolframio, carburo de wolframio y trióxido de wolframio. Por otro lado, los catalizadores preparados con hexacarbonilo de wolframio presentaron una alta dispersión no observándose picos de difracción de rayos X. En general, el aumento de la temperatura de tratamiento provocó un descenso de la acidez de estos materiales, lo cual fue puesto de manifiesto mediante medidas de desorción de amoniaco, así como, por el comportamiento de los mismos en la reacción de descomposición del isopropanol. La acidez máxima se obtuvo después del pretratamiento a 623 K.

La preparación de los catalizadores de óxido de wolframio soportados implica la deposición de un compuesto precursor sobre el soporte. Los métodos de preparación más extendidos son los de impregnación, usando generalmente agua como disolvente y sales de aniones wolframatos como compuestos de wolframio

(6,15,18,19). Estas disoluciones poseen una química bastante compleja, debido a la facilidad con que polimerizan los aniones wolframato dando lugar a los denominados isopoliwolframatos (20), así como a las diferentes especies monoméricas que pueden formarse en función del pH de la disolución. Así, Xu y col. (21) estudiaron, mediante microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X, la estructura del óxido de wolframio depositado sobre cuarzo y sílica a partir de soluciones coloidales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con distintos pH. Cuando el pH de la solución utilizada era menor de 3, el óxido de wolframio depositado presentaba estructura cristalina monomérica y uniforme de forma rectangular. Al aumentar el pH de la disolución, los monómeros de WO_3 formaron progresivamente una red conservando la estructura cristalina.

Por otra parte, también se usan disolventes y precursores metálicos donde el wolframio se deposita mediante procesos de adsorción en disolución, como por ejemplo compuestos organometálicos de wolframio disueltos en n-pentano (22,23) o también alcóxidos de wolframio disueltos en n-hexano (7,24) o n-butanol (25).

Otras técnicas de preparación de catalizadores utilizan compuestos metálicos fácilmente sublimables, los cuales son adsorbidos en fase gaseosa por el soporte a temperaturas relativamente bajas (26). De este modo, la alteración química de los soportes es mínima y la penetrabilidad en la porosidad es bastante elevada. En estos casos el compuesto de wolframio utilizado es el hexacarbonilo (15,27,28).

Independientemente del precursor depositado, una vez soportado se procede a la descomposición del mismo para la formación del óxido de wolframio. Para ello se utiliza un tratamiento térmico, el cual, puede llevarse a cabo en distintas atmósferas.

El trióxido de wolframio a temperatura ambiente es monoclinico (29) y su estructura está formada por unidades octaédricas WO_6 que comparten vértices estando estas unidades inclinadas ligeramente una con respecto a otra. También se han observado algunas pequeñas distorsiones en la superficie de los monocristales de WO_3 (30), pero a pesar de ello, como buena aproximación se puede decir que el WO_3 posee una estructura cúbica con los átomos de wolframio en los vértices y cada arista formada por unidades W-O-W (31).

Los distintos óxidos denominados “no estequiométricos” que puede formar el wolframio no necesitan crear lugares vacantes en la estructura cristalina, ya que los octaedros de WO_6 pueden pasar de compartir vértices a compartir aristas progresivamente a medida que la razón O/W disminuye por debajo de 3 (31). También, la creación de lugares vacantes en la estructura del WO_3 le confiere propiedades conductoras interesantes de cara a la aplicación de éste como sensor (32).

Sin embargo, la morfología, simetría y grado de cristalinidad del óxido de wolframio formado a partir de diferentes compuestos precursores soportados depende de varios factores, como la temperatura utilizada en la descomposición

del precursor (15), la dispersión alcanzada (15), el porcentaje de wolframio depositado (33-36) y el tipo de soporte utilizado (37).

Barton y col. (10) estudiaron la influencia del grado de cubrimiento sobre la estructura del WO_3 depositado sobre ZrO_2 . Cuando la densidad superficial del óxido de wolframio era menor de 4 átomos W nm^{-2} todas las partículas de óxido de wolframio interaccionaban con el ZrO_2 . A valores de densidad superficial entre 4 y 8 átomos W nm^{-2} se observaron zonas de crecimiento de poliwolframatos, las cuales parcialmente derivaron en la formación de WO_3 cristalino al aumentar la densidad superficial por encima de los 8 átomos W nm^{-2} .

Miyate y col. (38) observaron que las películas de óxido de wolframio, formadas por deposición de un vapor de WO_3 sobre distintos tipos de vidrios, presentaban una estructura amorfa. Dichas películas fueron sometidas a tratamientos térmicos en aire adquiriendo una estructura cristalina monoclinica por encima de los 350 °C.

Horsley y col. (34), a partir de estudios mediante XANES y Raman a cerca de WO_3 soportado sobre alúmina, propusieron la existencia de unidades tetraédricas de WO_4 aisladas y diméricas a grados de recubrimiento inferiores a 1/3 de la monocapa, las cuales, se estabilizaron mediante enlaces W-O-Al con la superficie del soporte. Estas estructuras de wolframio tetraédricamente coordinado se transformaron en octaédricas a medida que aumentó el grado de recubrimiento.

Las ventajas de la utilización de los carbones activados como soportes de catalizadores son varias y en parte fueron expuestas en la Introducción del Capítulo II. Entre ellas está la elevada área superficial y porosidad que pueden desarrollar estos materiales, favoreciendo así la dispersión de los compuestos depositados y aumentando la efectividad del catalizador al aumentar su superficie específica respecto a otros soportes, como por ejemplo los óxidos inorgánicos. La posibilidad de modificar fácilmente la porosidad de estos materiales permite obtener soportes más óptimos para un proceso que requiera un tamaño de poro determinado.

La posibilidad de recuperación de la fase metálica, mediante el quemado del soporte, también es una importante ventaja sobre todo cuando se trabaja a escala industrial.

Por otro lado, la superficie de los materiales carbonosos tiene naturaleza anfótera (39) debido a la existencia, en la misma, de centros ácidos y básicos por separado, los cuales pueden influir sobre las propiedades físico-químicas de la fase metálica depositada. Así, se ha puesto de manifiesto que la química superficial de los carbones activados oxidados puede influir de manera importante sobre la dispersión de la fase metálica depositada.

De la Puente y col. (40) han estudiado la influencia de los grupos superficiales de oxígeno de tres carbones con características texturales similares sobre la preparación de catalizadores de molibdeno, metal que en muchas ocasiones presenta un comportamiento químico similar al wolframio. Dicho

estudio puso de manifiesto que los grupos superficiales de oxígeno incrementaban la hidrofiliidad del carbón y la dispersión del metal. Los autores propusieron como causa del aumento de dispersión la existencia de interacciones entre los iones molibdato depositados y los complejos superficiales de oxígeno del carbón. En otros trabajos acerca de catalizadores de Pt (41) y Pd (42,43) soportados sobre carbones activados oxidados, se pone igualmente de manifiesto la importancia de los complejos superficiales de oxígeno de estos soportes en la misma línea anteriormente comentada.

Así, los complejos superficiales de oxígeno de los carbones activados podrían comportarse como puntos de interacción metal-soporte de los catalizadores preparados, y poder influir también en las propiedades químicas de la fase metálica depositada. En este sentido, Moreno-Castilla y col. (16) propusieron la posibilidad de que la acidez del óxido de wolframio soportado sobre un carbón activado pudiera estar atenuada por la elevada basicidad superficial de dicho soporte. Por lo tanto, y del mismo modo, los complejos superficiales de oxígeno de carácter ácido de los carbones activados oxidados podrían exaltar la acidez del óxido de wolframio soportado, hipótesis que constituye parte del objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral.

En este Capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de los catalizadores de wolframio soportados sobre los carbones activados oxidados. Para ello se han usado distintos compuestos precursores como son: hexacarbonilo de wolframio, wolframato amónico y pentaetóxido de wolframio. Los catalizadores, una vez pretratados en las mismas

condiciones que sus soportes, han sido caracterizados textural y químicamente usando las técnicas siguientes: adsorción de gases, porosimetría de mercurio, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, desorción térmica programada y espectroscopía de fotoemisión de rayos X. La temperatura de pretratamiento fue siempre de 623 K, ya que a esta temperatura se obtenían los catalizadores más ácidos (15).

3.2.- EXPERIMENTAL

3.2.1.- Preparación de los catalizadores soportados sobre carbones activados oxidados

Los compuestos de wolframio utilizados en la preparación de los catalizadores fueron wolframato amónico, pentaóxido de wolframio y hexacarbonilo de wolframio, suministrados por Merck. En todos los casos se utilizó la cantidad teórica de compuesto necesaria para obtener catalizadores con un contenido en wolframio total del 8 % en peso.

Para los catalizadores preparados con wolframato amónico se utilizó la técnica de impregnación incipiente usando una disolución acuosa de wolframato amónico. La disolución se preparó teniendo en cuenta la solubilidad del wolframato amónico en agua y el volumen de poros del soporte para emplear, así, el mínimo volumen de disolvente. Los catalizadores preparados se secaron en estufa al aire a la temperatura de 383 K. Estos catalizadores se denominarán añadiendo la letras Wa al nombre del soporte. Con el soporte HOX no se preparó

ningún catalizador, ya que la gran cantidad de complejos superficiales de oxígeno de características ácidas darían lugar a una dispersión muy baja, consecuencia de las repulsiones electrostáticas de las bases conjugadas de estos con los aniones wolframato.

Para los catalizadores preparados con hexacarbonilo de wolframio se utilizó una técnica de sublimación que fue utilizada anteriormente (44,45). Para ello, el carbonilo metálico en polvo se mezcló, en un tubo de vidrio Pyrex, con la cantidad apropiada de carbón previamente secado en la estufa. El tubo de vidrio Pyrex con la mezcla se cerró posteriormente a vacío y se hizo girar mecánicamente, calentando a una temperatura de 338 K con objeto de facilitar la sublimación del carbonilo metálico y su adsorción por el soporte. Este proceso duró entre 30 minutos y varias horas dependiendo del soporte utilizado. Cuando finalizó, se abrió el tubo sellado una vez frío a temperatura ambiente, y se tamizó el catalizador para eliminar las partículas más finas formadas durante el proceso de preparación. Los catalizadores así preparados se denominarán añadiendo la letra W al nombre de los soportes.

En el caso de los catalizadores preparados con pentaóxido de wolframio se utilizó una técnica de adsorción en disolución. El carbón fue introducido en un pequeño matraz de vidrio construido específicamente para este proceso el cual disponía de dos bocas. La primera se acopló a un sistema de vacío, y la segunda se cerró por un “septum”. El carbón se degasificó a vacío en dicho matraz a temperatura ambiente durante una hora. A continuación se cerró la salida de vacío e inmediatamente se inyectó el pentaóxido de wolframio disuelto en n-hexano a

través del “septum”. La cantidad de disolución añadida fue la mínima necesaria para cubrir al carbón. El tiempo de contacto fue de aproximadamente doce horas, tras el cual, el soporte había adsorbido la práctica totalidad de la disolución. Los restos que quedaban de ésta se eliminaron por arrastre en corriente de nitrógeno. Finalmente los catalizadores se secaron en estufa al aire a la temperatura de 383 K durante la noche. Esta serie de catalizadores se denominará añadiendo las letras We al nombre del soporte.

Tabla 3.1.- Resumen de los métodos de preparación de los catalizadores soportados en los carbones original y oxidados y su contenido real en wolframio.

Catalizador	Precursor	Método	% W
HW			8,0
HOXW			8,2
HOX500W	$W(CO)_6$	Sublimación a vacío	8,0
HOX1000W			7,9
H1000W			5,1
HWa			7,4
HOX500Wa	$(NH_4)_2WO_4$	Impregnación incipiente / acuosa	7,6
HOX1000Wa			7,0
H1000Wa			8,4
HWe	$W(EtO)_5$	Adsorción en disolución / n-hexano	6,9
HOXWe			6,9

En la Tabla 3.1 se recoge, a modo de resumen, todos los catalizadores preparados así como el precursor, método utilizado y porcentaje de wolframio. Estos últimos se obtuvieron mediante calcinación en aire de las muestras a una temperatura de 1123 K hasta pesada constante del residuo, el cual consistía en WO_3 .

3.2.2.- Pretratamientos de los catalizadores

Los pretratamientos se realizaron a una temperatura de 623 K durante 6 h pasando a través de las muestras una corriente de He, aire seco o aire húmedo. La corriente de aire húmedo se obtenía saturando el aire con vapor de agua a 298 K. Una vez terminado el pretratamiento las muestras se enfriaban a temperatura ambiente, o a la temperatura deseada, en la misma corriente gaseosa excepto en el caso del aire húmedo que se cambiaba a aire seco.

3.2.3.- Determinación del área superficial y porosidad de los catalizadores

En la caracterización textural de los catalizadores se han empleado las técnicas de porosimetría de mercurio y adsorción de gases ya descritas en el Capítulo II. En este Capítulo se ha calculado el área superficial obtenida mediante la adsorción de CO_2 (S_{CO_2}) a partir del volumen de microporos (W_0), obtenido al aplicar la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos experimentales, y teniendo en cuenta un área (46) de $1,87 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ por molécula de CO_2 .

3.2.4.- Determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores

En la determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores se han empleado las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR), desorción térmica programada (DTP) y espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).

3.2.4.1.- Difracción de rayos-X

Los experimentos de difracción de rayos-X (DRX) del polvo se llevaron a cabo con un equipo Phillips PW 1710, usando la radiación $\text{CuK}\alpha$, y eliminándose la radiación $\text{K}\beta$ mediante un filtro de Ni. Este equipo pertenece al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

3.2.4.2.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Los análisis mediante METAR se han realizado con un equipo Philips, modelo CM-20, con sistema EDAX de microanálisis mediante dispersión de energía de rayos X, perteneciente al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. La magnificación del equipo es de 660.000X, la máxima resolución es de 2,7 Å entre puntos y 1,4 Å entre líneas, y la tensión de aceleración es de pasos seleccionables de 20, 40, 80, 120, 160 y 200 KV.

La distribución de tamaños de partículas metálicas se obtuvo al aplicar un programa de análisis de imágenes a las microfotografías obtenidas con los distintos catalizadores. Para todas las partículas de cada microfotografía se calcularon 10 diámetros de Feret entre 0 y 180° a partir de un mismo eje de referencia. El cálculo del diámetro correspondiente a una partícula (d_i) fue el

resultado de la media aritmética de sus 10 diámetros de Feret. A partir de estos datos se obtuvieron las distribuciones del tamaño de partículas y el tamaño medio de partícula (\bar{d}) mediante la ecuación [1].

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{n} \quad [1]$$

Donde n_i es el número de partículas metálicas con tamaño d_i y n el número total de partículas.

3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1.- Área superficial y porosidad

Cuando se deposita un precursor catalítico sobre un soporte se puede producir un bloqueo parcial de la porosidad. Este bloqueo de la porosidad va a depender de diversos factores, como la propia textura porosa del soporte o la utilización de distintos precursores, y, en definitiva, de la accesibilidad del precursor al interior de la porosidad. No obstante, éste no es el estado en que el catalizador se encuentra cuando se utiliza en una reacción, ya que, normalmente, los catalizadores soportados son sometidos a tratamientos térmicos en distintas atmósferas con objeto de descomponer el precursor y transformarlo en la especie activa más apropiada. Estos procesos también pueden influir en las propiedades texturales de los catalizadores.

En la Tabla 3.2 se muestra la variación de la meso y macroporosidad de los soportes al preparar los catalizadores con hexacarbonilo y una vez que fueron pretratados en AH. Como se aprecia, los volúmenes V_2 y V_3 o permanecen prácticamente invariables o se produce una disminución de los mismos.

Tabla 3.2.- Volúmenes de meso (V_2) y macroporos (V_3) de los soportes y de los catalizadores de la serie W pretratados en AH.

Muestra	V_2 (cm^3g^{-1})	V_3 (cm^3g^{-1})
H	0,133	0,792
HW	0,081	0,883
HOX	0,119	0,656
HOXW	0,120	0,549
HOX500	0,130	0,425
HOX500W	0,067	0,383
HOX1000	0,062	0,418
HOX1000W	0,064	0,489

En la Tabla 3.3 se recoge los datos de área superficial correspondientes al catalizador HW tanto sin pretratar, como pretratado en distintas atmósferas. Los valores de área superficial determinados a partir de las isotermas de adsorción de CO_2 son ligeramente superiores a los determinados mediante la adsorción de N_2 , lo que indica la presencia de ciertas constricciones en la microporosidad que hacen al N_2 a 77 K algo menos accesible que el CO_2 a 273 K.

Las mayores diferencias entre el área superficial del soporte y la del catalizador se encuentran cuando éste aún no ha sido sometido a ningún tratamiento de descomposición del carbonilo. Tras los distintos pretratamientos, el carbonilo se transforma en la correspondiente fase activa (WO_3), liberando esta transformación parte de la porosidad bloqueada de forma que los valores de área superficial aumentan.

Tabla 3.3.- Áreas superficiales, S_{N_2} y S_{CO_2} , del soporte H y del catalizador HW tanto no pretratado como pretratado.

Muestra	Pretratamiento	S_{N_2} (m^2g^{-1})	S_{CO_2} (m^2g^{-1})
H	-	691	759
HW	-	575	603
HW	He	579	648
HW	AS	636	681
HW	AH	673	688

En la Tabla 3.3 se observa también cómo el catalizador HW presenta valores de área superficial que aumentan progresivamente dependiendo de la atmósfera de pretratamiento en el sentido $\text{He} < \text{AS} < \text{AH}$. Esto puede deberse al hecho de que el pretratamiento en atmósfera oxidante (AS, AH) favorece una ligera gasificación del soporte, posiblemente catalizada por el óxido de wolframio.

La Tabla 3.4 recoge los valores de área superficial de algunos de los catalizadores de la serie W no pretratados y pretratados en AH. Como puede

observarse el catalizador pretratado presenta, en todos los casos, un valor de S_{N_2} mayor que el catalizador no pretratado, lo cual es debido a que la descomposición del precursor hace más accesible la microporosidad.

Tabla 3.4.- Área superficial S_{N_2} de catalizadores de la serie W no pretratados y pretratados en AH.

Muestra	Pretratamiento	S_{N_2} ($m^2 g^{-1}$)
HW	-	575
HW	AH	673
HOXW	-	552
HOXW	AH	743
HOX1000W	-	587
HOX1000W	AH	727

Tabla 3.5.- Área superficial S_{N_2} del soporte H y sus catalizadores pretratados en AH.

Muestra	Pretatamiento	S_{N_2} ($m^2 g^{-1}$)
H	-	691
HW	AH	673
HWa	AH	631
HWe	AH	607

Finalmente, el área superficial de los catalizadores también depende del precursor usado y del método de preparación. Así, la Tabla 3.5 muestra cómo todos los catalizadores presentan valores de área superficial inferiores a la del soporte, pero que ésta disminuye en el sentido $HW > HWa > HWe$. Esta variación puede estar relacionada con la dispersión y distribución de la fase activa. Así, cabe esperar que cuanto mayor sean las partículas del óxido de wolframio, formado tras la descomposición del precursor, mayor será el bloqueo de la microporosidad, y, por tanto, menor el área superficial.

3.3.2.- Dispersión de los catalizadores soportados

La dispersión de los catalizadores soportados se ha estudiado mediante las técnicas de DRX, METAR, y DTP. En el presente apartado se expondrán y discutirán los resultados experimentales obtenidos tras la aplicación de estas técnicas.

3.3.2.1.- Difracción de rayos X

Mediante esta técnica se analizaron la práctica totalidad de los catalizadores preparados y pretratados en las distintas atmósferas utilizadas, no observándose en ningún caso picos de difracción correspondientes a la fase metálica. Estos resultados nos inducen a pensar que el óxido de wolframio formado posee poca cristalinidad, o bien que está constituido por nanopartículas muy dispersas de tamaño inferior a los 4 nm. En la Figura 3.1 se muestra a título de ejemplo el perfil de la señal de difracción obtenido con el catalizador HWa tratado en He. Este catalizador, como veremos más adelante, es uno de los que poseen una dispersión más baja.

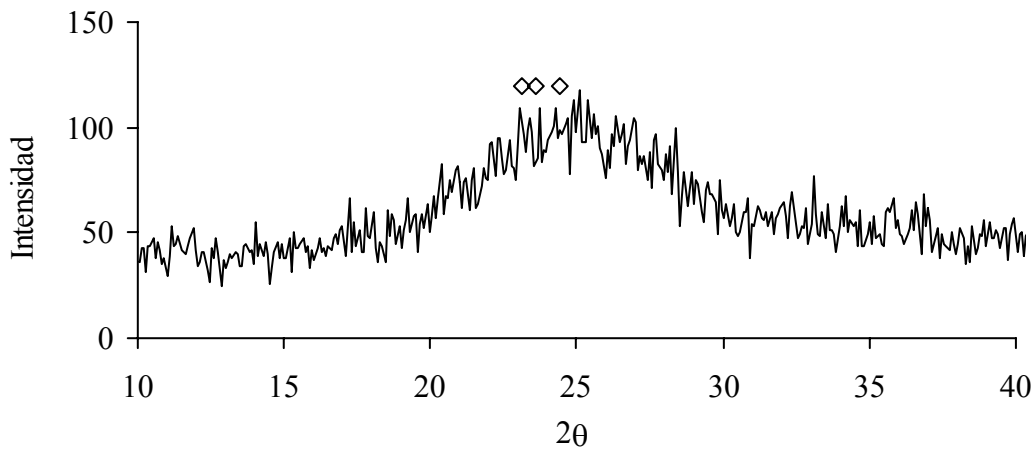


Figura 3.1.- Difractograma de rayos X correspondiente al catalizador HWa pretratado en He. Los puntos (◇) indican la posición de los picos de difracción con intensidad relativa superior a 50 correspondientes a WO_3 monoclinico.

3.3.2.2.- Microscopía electrónica de alta resolución.

Mediante esta técnica se han estudiado algunos de los catalizadores pretratados en diferentes atmósferas. En los catalizadores de la serie W no se observaron partículas metálicas. Esto puede ser indicativo de que las partículas metálicas son muy pequeñas, y presentan una alta dispersión, o bien que éstas forman láminas muy delgadas.

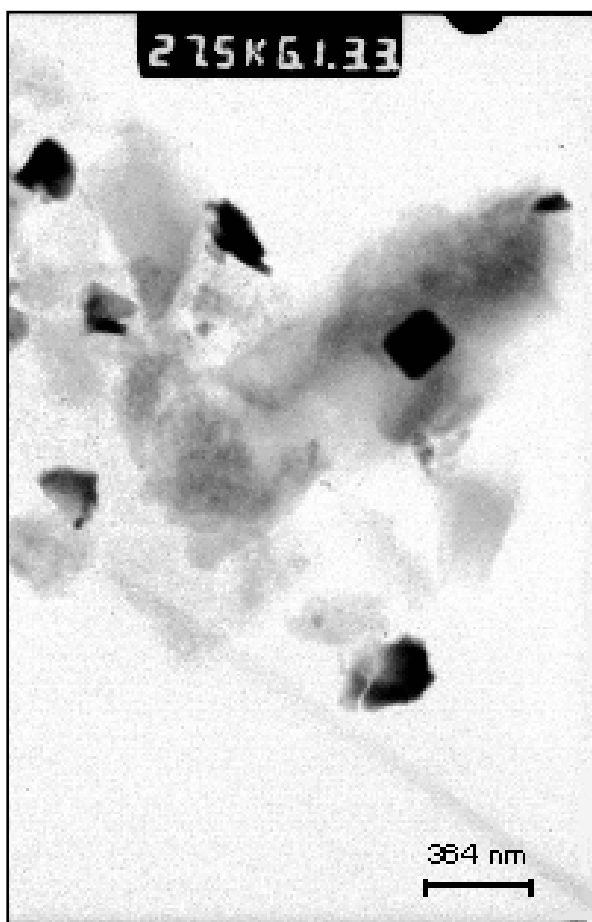


Figura 3.2.a.- Microfotografía del catalizador HWa pretratado en He.

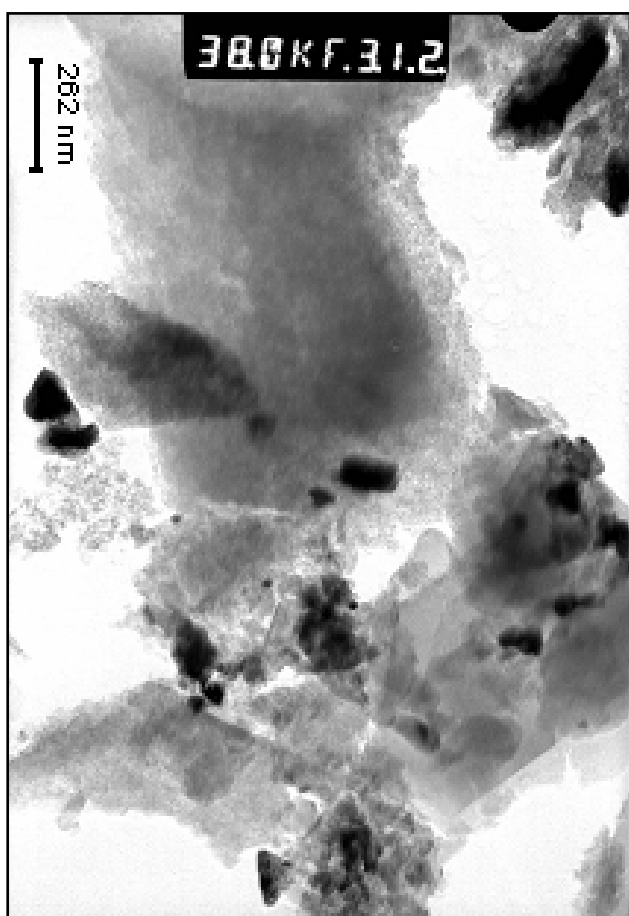


Figura 3.2.b.- Microfotografía del catalizador HWa pretratado en AH.

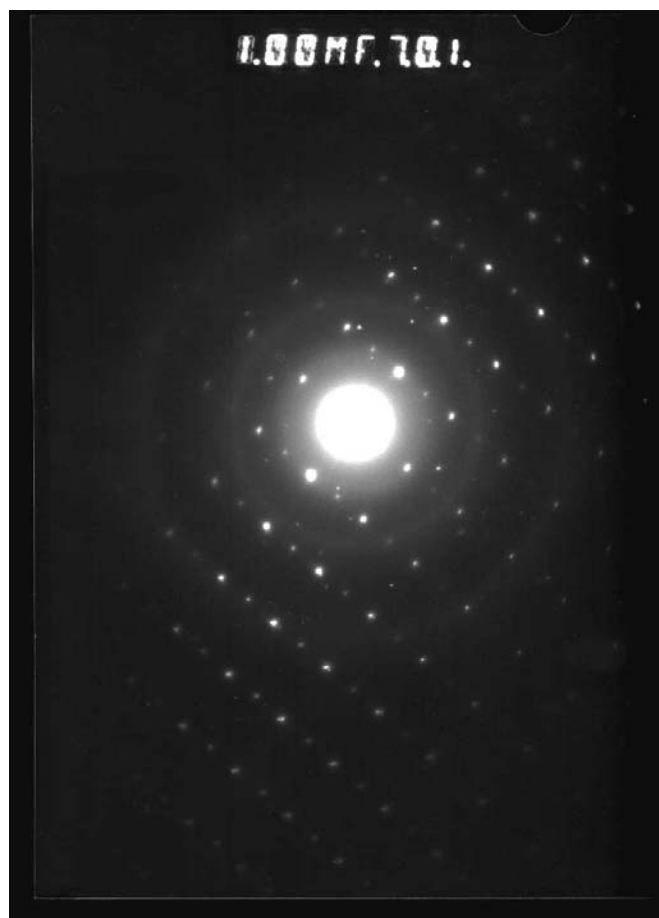


Figura 3.3.- Difracción de electrones de una nanopartícula de óxido de wolframio correspondiente al catalizador HWa pretratado en AH.

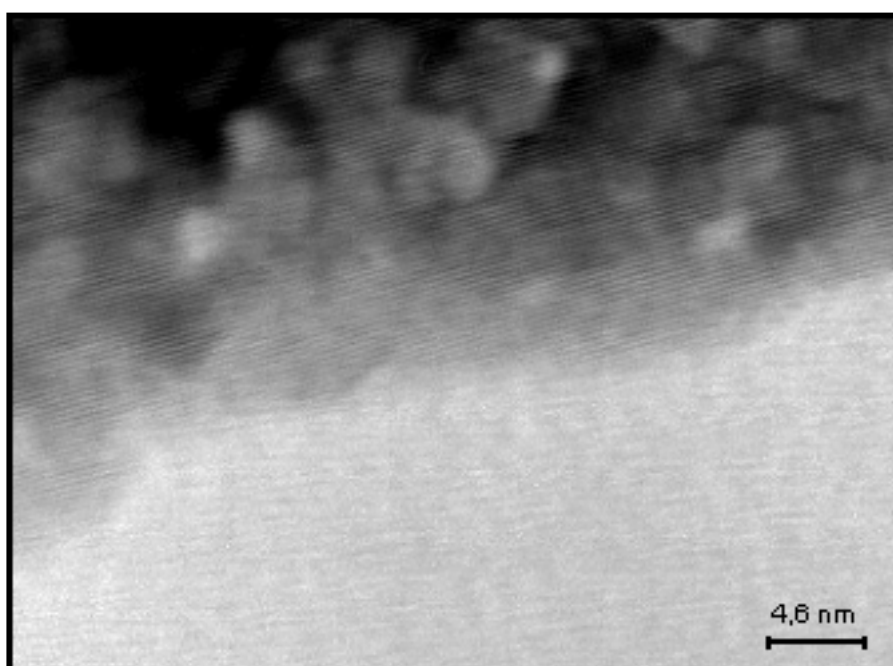


Figura 3.4.- Líneas correspondientes a los planos cristalográficos de una nanopartícula de óxido de wolframio perteneciente al catalizador HWa pretratado en AH.

En el resto de catalizadores estudiados se observaron partículas como puede verse en la Figura 3.2, en las que se muestran a título de ejemplo unas microfotografías del catalizador HWa tratado en AH y He. En ellas se puede observar que algunas partículas son perfectamente poligonales.

Por otra parte, muy pocas partículas mostraron difracción de electrones, y además, aquellas que la presentaban, sólo la tenían en determinadas direcciones, desapareciendo cuando se giraban. Esto parece indicar que las partículas de óxido de wolframio están formando láminas o películas muy delgadas. Así, en la Figura 3.3 se da un espectro de difracción de electrones obtenido en el catalizador HWa tratado en AH. La Figura 3.4 permite observar las líneas correspondientes a los planos cristalográficos y la identificación de los mismos a través de la magnitud de su espaciado. Tal fue el caso para el catalizador HWa tratado en AH (Figura 3.4) para el que se determinó un $d_{hkl} = 3,861 \text{ \AA}$, muy próximo a los planos 0 0 1 del WO_3 ($d_{001} = 3.8500 \text{ \AA}$ ficha JCPDS-20-1324).

A partir de microfotografías similares a las de la Figura 3.2 se han obtenido los histogramas que dan la distribución del tamaño de las partículas metálicas, tal y como se representa en la Figura 3.5 para los catalizadores HWa y HWe tratados en AH. Como puede observarse, el catalizador HWe presenta una distribución de tamaño de partículas más estrecho que el HWa. A partir de los histogramas se obtuvo el valor del tamaño medio de las partículas de óxido de wolframio, |. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.6.

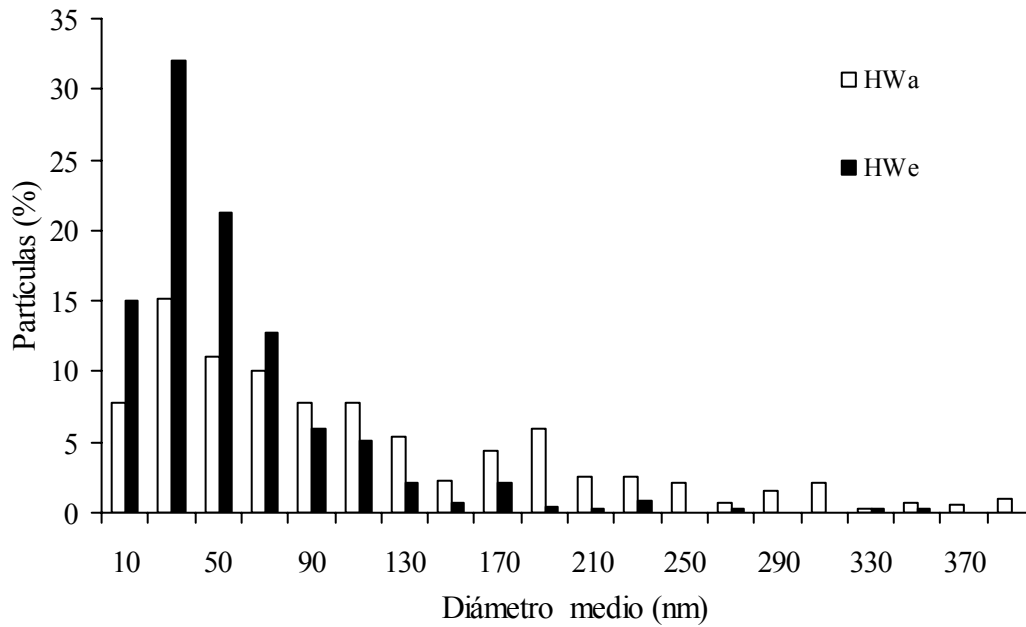


Figura 3.5.- Distribuciones del tamaño de las partículas metálicas en los catalizadores HWa y HWe pretratados en AH.

Tabla 3.6.- Tamaño medio de las partículas de óxido de wolframio \bar{d} .

Catalizador	Pretratamiento	\bar{d} (nm)
HOX500W	AH	n.dt.
HW	AH	n.dt.
HWe	AH	54
HWa	AH	111
HWa	He	65
HOX1000Wa	AH	103

n.dt. = no detectadas.

De los resultados recogidos en la Tabla 3.6, y, de las consideraciones anteriores, se puede deducir que los catalizadores de la serie W son los que presentan una mayor dispersión, posiblemente con partículas en forma de películas extremadamente delgadas y sin ninguna cristalinidad. El catalizador preparado con pentaóxido de wolframio presenta una mayor dispersión que los preparados con wolframato amónico, y, en estos últimos, si se compara el tratamiento en AH y He, el primero da lugar a una pérdida de dispersión. Ésta probablemente es debida a la sinterización de las partículas de óxido de wolframio por la presencia de humedad en la atmósfera de pretratamiento. Los resultados también indican que las partículas de los catalizadores de las series We y Wa son películas o láminas, más o menos delgadas y de baja cristalinidad.

3.3.2.3.- Desorción térmica programada.

La presencia de óxido de wolframio sobre la superficie del carbón puede influir, significativamente, sobre su química superficial tras los distintos pretratamientos, ya que puede participar en diferentes procesos, tales como: quimisorción de O_2 , gasificación del soporte o la reducción del WO_3 .

Así, de este modo, se realizaron diferentes medidas de DTP las cuales pueden dar una mayor información de la química superficial y de la dispersión del WO_3 en el catalizador soportado. Los resultados obtenidos se describen a continuación, usando siempre como referencia el correspondiente soporte pretratado en idénticas condiciones que su catalizador.

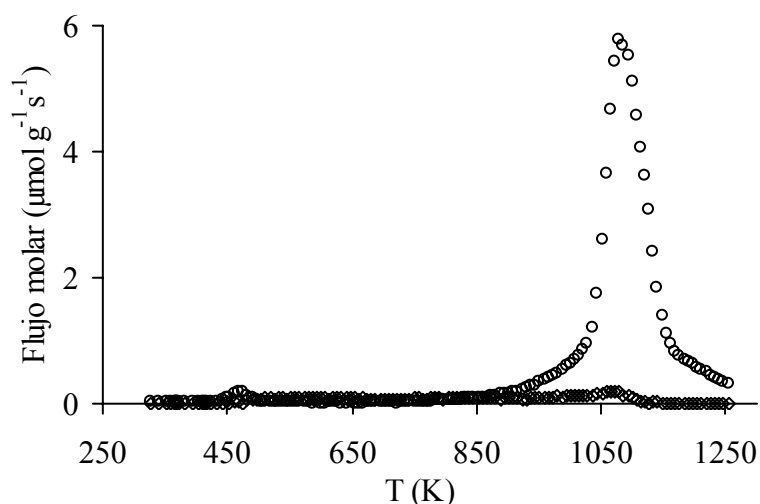


Figura 3.6.- Perfiles de desorción de CO (○) y CO₂ (◇) del catalizador HW no pretratado.

Por otra parte, a partir de los espectros de DTP de los catalizadores no pretratados se puede conocer si los compuestos precursores se han descompuesto después del pretratamiento. Así, en el caso del catalizador HW se produce un pequeño pico de desorción de CO alrededor de los 450 K (Figura 3.6), temperatura a la cual descompone el carbonilo de wolframio (15,28,46). La poca intensidad de este pico indica que el carbonilo de wolframio ya se había prácticamente descompuesto antes del pretratamiento, posiblemente durante la preparación y secado del catalizador a 390 K. El pico de mayor intensidad alrededor de 1100 K se debe a una reducción del óxido de wolframio por el soporte, proceso que ya se había puesto de manifiesto anteriormente (15). En cuanto a la descomposición de los catalizadores no pretratados de la serie Wa mediante DTP, se ha comprobado en trabajos anteriores de muestras muy

similares (15) que los perfiles de desorción de NH_3 y H_2O son coincidentes, y presentan el pico máximo alrededor de 575 K.

3.3.2.3.1.- Catalizadores soportados sobre el carbón H y pretratados en He

En las Figuras 3.7 y 3.8 se dan los perfiles de desorción de CO y CO_2 correspondientes a los catalizadores HW, HWa, HWe, y soporte H (para comparar), pretratados en He a 623 K durante 6 horas. De estos perfiles se han obtenido las cantidades de CO y CO_2 que se recogen en la Tabla 3.7. En el caso de los catalizadores se observa un pico de desorción de CO en torno a 1130 K. Además también se observa un considerable incremento de la cantidad de CO desorbido con respecto al soporte. Esto indica que a dicha temperatura se produce la reducción de óxido de wolframio, previamente formado mediante la acción del soporte. Esta reducción, que está favorecida termodinámicamente (47), ocurrirá en la interfase óxido metálico-soporte. Además, también se ha puesto de manifiesto experimentalmente (15) este proceso de reducción.

La reducción completa de un mol de WO_3 mediante el carbono del soporte daría lugar a la producción 3 moles de CO. Los cálculos teniendo en cuenta el contenido en wolframio de cada uno de los catalizadores se recoge en la Tabla 3.7. Las cantidades son muy similares al valor de Δ CO obtenido al restar a las cantidades de CO desorbidas de los catalizadores la correspondiente al soporte. En el caso de la desorción de CO_2 se observa que no se produce una variación significativa al pasar del soporte a los catalizadores. Esto indica que la reducción del óxido de wolframio no da lugar a la formación de CO_2 .

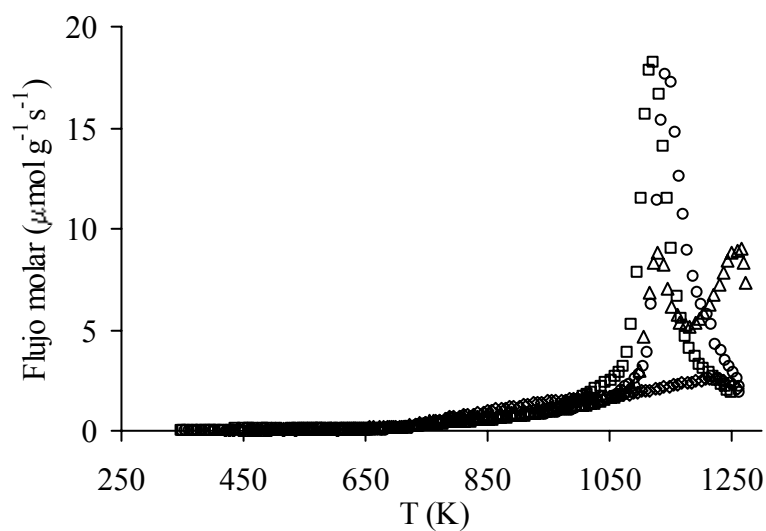


Figura 3.7.- Perfiles de desorción de CO de las muestras H (\diamond), HWa (\triangle), HW (\square) y HWe (\circ) pretratadas en He.

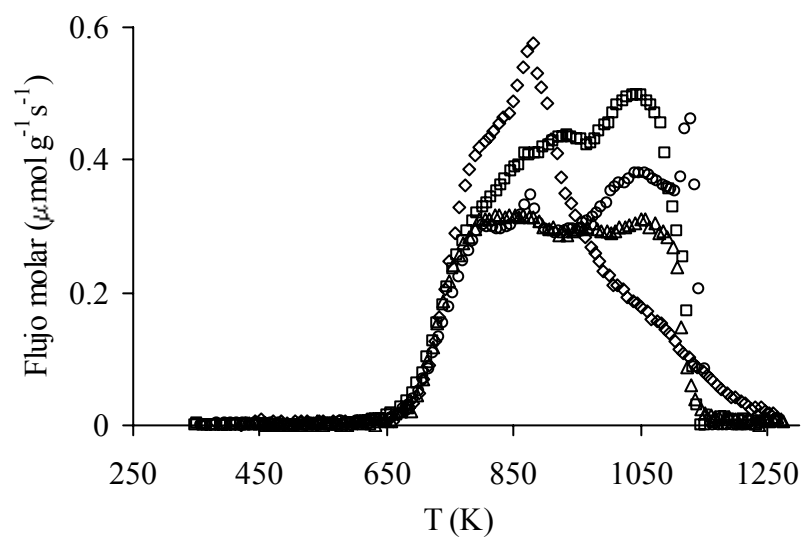


Figura 3.8.- Perfiles de desorción de CO₂ de las muestras H (\diamond), HWa (\triangle), HW (\square) y HWe (\circ) pretratadas en He.

Tabla 3.7.- Cantidades de CO y CO₂ desorbidas ($\mu\text{mol g}^{-1}$) hasta 1273 K del soporte correspondientes al soporte H y sus catalizadores pretratados. Entre paréntesis figuran los correspondientes valores teóricos.

Muestra	Pretratamiento	CO	ΔCO	CO ₂	ΔCO_2	Q
H	Helio	832		164		-
HW	Helio	2069	1238 (1305)	197	33	-
HWe	Helio	2047	1215 (1208)	167	3	-
HWa	Helio	2024	1192 (1126)	142	-22	-
H	Aire húmedo	2429		298		-
HW	Aire húmedo	3701	1272	629	331	1934
HWe	Aire húmedo	3197	768	523	225	1218
HWa	Aire húmedo	2990	561	368	70	700
H	Aire seco	2729		372		-
HW	Aire seco	4047	1318	840	469	2255
HWe	Aire seco	3802	1073	802	431	1934
HWa	Aire seco	3257	528	525	153	834

Por otra parte, no parece darse tampoco la reacción de desproporción del CO formado, la cual puede estar catalizada por la fase metálica. Por tanto, se puede decir que el incremento en la cantidad de CO desorbido hasta 1273 K en los catalizadores con respecto al soporte, se debe a la reducción de las partículas de WO₃. Esta reacción será tanto más fácil cuanto más disperso se encuentre el catalizador, es decir, cuanto más pequeñas sean sus partículas, de tal forma que aumente la superficie del contacto entre éstas y el soporte.

Los catalizadores HW y HWe presentan un único pico de desorción de CO a la temperatura de 1130 K como puede verse en la Figura 3.7. Sin embargo, en el caso del HWa la desorción de CO presenta dos picos: el primero de ellos como en los casos anteriores a 1130 K, mientras que el segundo alrededor de los 1260 K. Esta mayor dificultad para producir la reducción de las partículas de WO_3 podría estar relacionada con un mayor tamaño (peor dispersión) de las mismas en el catalizador HWa.

3.3.2.3.2.- Catalizadores soportados sobre el carbón H y pretratados en aire

A partir de los espectros de DTP de los catalizadores soportados sobre el carbón H pretratados, tanto en aire húmedo como seco, se han obtenido las cantidades de CO y CO_2 desprendidas de ellos al calentarlos hasta 1273 K. Estas cantidades se encuentran recogidas en la Tabla 3.7. Como puede observarse, las cantidades de CO desorbidas después de los pretratamientos en aire son mayores que el caso del pretratamiento en He. Anteriormente se comentó que la reducción del óxido de wolframio, por el soporte, da lugar a la formación de CO a alta temperatura, luego el CO que se desorbe después de los tratamientos en aire puede provenir, tanto del proceso de reducción del óxido de wolframio, como de la eliminación de grupos superficiales que desorben como CO.

La cantidad de CO_2 desorbida de los catalizadores pretratados en AH y AS también es mayor que la correspondiente al soporte pretratado en las mismas condiciones. Esta cantidad mayor de CO_2 puede provenir de un mayor contenido de complejos superficiales de oxígeno que desorben como CO_2 en los catalizadores en relación al soporte. Este incremento en las cantidades de CO y

CO₂ desorbido se debe a que las partículas de óxido de wolframio quimisorben disociativamente al dióxígeno del aire durante el pretratamiento, el cual por posterior migración al soporte daría lugar, en la interfase óxido metálico-carbón, a complejos superficiales de oxígeno que desorberían como CO₂ y también como CO.

Otra explicación a la mayor cantidad de CO₂ desorbida de estos catalizadores puede ser debida a que las partículas de óxido de wolframio actúen como catalizador en la reacción de desproporción del CO que se desprende. Esta reacción se descartó en el caso del pretratamiento en He, sin embargo, en este caso la mayor cantidad de CO desprendido podría hacer que tuviese lugar.

Los espectros de desorción de CO₂ de los catalizadores y del soporte después de los pretratamientos en AH y AS se dan en las Figuras 3.9 y 3.10. En ellos se observa que todos tienen una forma similar al obtenido con el soporte y que se da en mismo rango de temperaturas. Esto indica que durante el pretratamiento en AH se forman los mismos complejos superficiales (al menos desde el punto de vista de la estabilidad térmica) que ya existían en el soporte.

Tanto si la mayor cantidad de CO₂ desorbido de estos catalizadores proviene de la quimisorción de oxígeno por parte del óxido de wolframio como de su participación en la desproporción del CO desorbido, ambos procesos estarán relacionados con la dispersión de las partículas metálicas. De acuerdo con esto, una mayor cantidad de CO₂ desorbido implicaría una mayor dispersión del

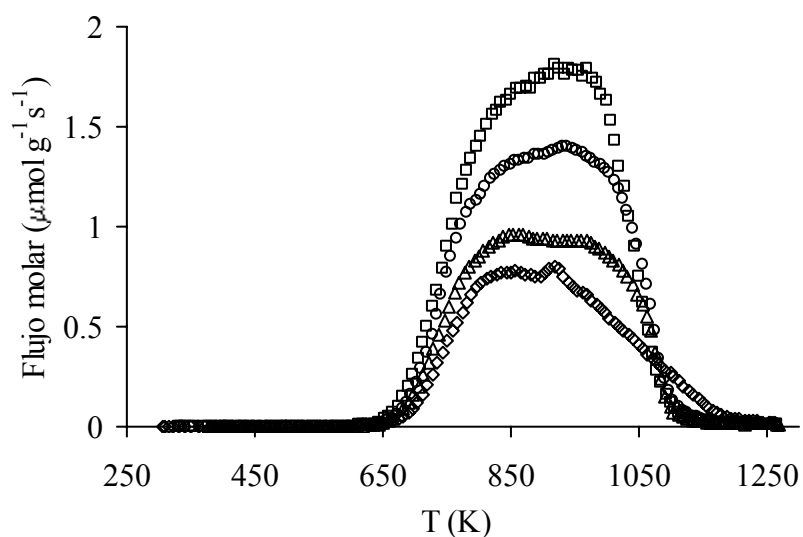


Figura 3.9.- Perfiles de desorción de CO₂ de las muestras H (\diamond), HWa (\triangle), HW (\square) y HWe (\circ) pretratadas en AH.

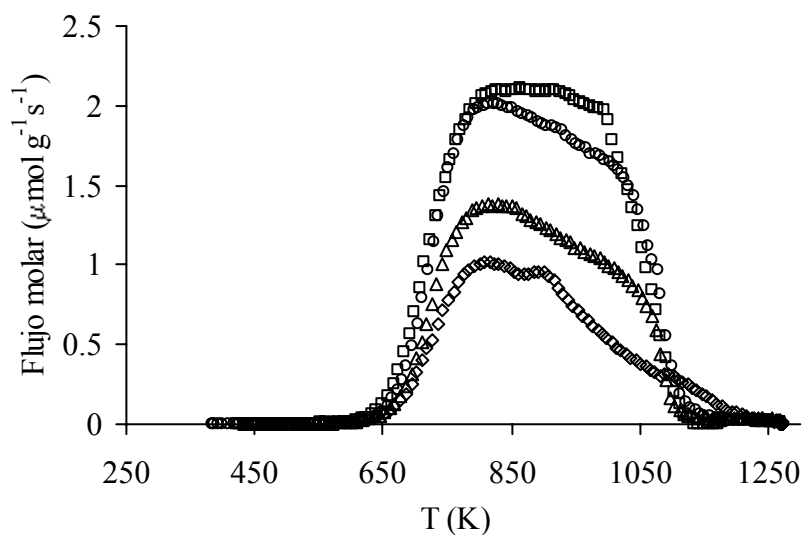


Figura 3.10.- Perfiles de desorción de CO₂ de las muestras H (\diamond), HWa (\triangle), HW (\square) y HWe (\circ) pretratadas en AS.

catalizador. Además, hay que tener en cuenta que el CO desorbido proviene de dos procesos distintos, reducción del óxido de wolframio por el soporte y desorción de grupos que se han fijado en el soporte a través de la quimisorción disociativa del dioxígeno sobre el óxido metálico. Ambos procesos estarían también favorecidos por un incremento en la dispersión del óxido.

Por tanto, se puede definir un parámetro Q que está íntimamente relacionado con la dispersión, de tal forma que:

$$Q = [\text{CO}_{\text{CAT}} - \text{CO}_{\text{SOP}}] + 2 \times [\text{CO}_2_{\text{CAT}} - \text{CO}_2_{\text{SOP}}]$$

Siendo las unidades de Q, $\mu\text{mol}_{\text{oxígeno}} \text{g}^{-1}$.

En la Tabla 3.7 se recogen los distintos valores de Q, observándose que la dispersión disminuye en todos los casos en el sentido $W > W_e > W_a$. Estos resultados son coincidentes con lo encontrado mediante METAR. Además, en todos los casos el pretratamiento en AH produjo catalizadores menos dispersos que en AS. Como ya se comentó anteriormente, este fenómeno es posible que sea debido al efecto del vapor de agua sobre la sinterización de las partículas del óxido.

Por último, a partir de los valores de ΔCO hay que destacar que, fundamentalmente, en el caso del catalizador HWa después del pretratamiento en AH y AS, la reducción del óxido de wolframio por el soporte está más inhibida

posiblemente debido al mayor tamaño de las partículas de óxido y al mayor contenido en oxígeno del soporte, lo que lo hace menos reductor.

3.3.2.3.3.- Catalizadores soportados sobre carbones oxidados pretratados en AH.

A partir de los correspondientes espectros de DTP se han obtenido las cantidades de CO y CO₂ desprendidas de los catalizadores soportados sobre los carbones oxidados que fueron pretratados en AH. Estas cantidades se recogen en la Tabla 3.8, y, a partir de ellas, se ha calculado en valor del parámetro Q como se ha indicado anteriormente.

Tabla 3.8.- Cantidades de CO y CO₂ desorbidas ($\mu\text{mol g}^{-1}$) hasta 1273 K de los soportes oxidados y sus catalizadores pretratados en aire húmedo.

Muestra	CO	ΔCO	CO ₂	ΔCO_2	Q
HOX	4354		604		-
HOXW	5418	1064	1098	494	2052
HOXWe	5240	886	813	209	1304
HOX500	4445		539		-
HOX500W	4989	544	1007	468	1480
HOX500Wa	4704	259	583	44	347
HOX1000	2692		277		-
HOX1000W	3585	893	660	383	1659
HOX1000Wa	2600	-92	316	39	-14
H1000	2528		288		-
H1000W	3535	1007	570	282	1571
H1000Wa	2585	57	322	34	125

Como puede observarse en la Tabla 3.8, el valor de Q o dispersión de los catalizadores de óxido de wolframio disminuye, independientemente del soporte utilizado, en el sentido $W > W_e > W_a$. Este orden también es el mismo que se encontró anteriormente en los catalizadores preparados con el soporte H y pretratado en diferentes atmósferas. Por otra parte, los catalizadores de la serie W_a soportados sobre los carbones HOX500, HOX1000 y H1000 pretratados en AH son los que presentan el valor de dispersión más bajo de los encontrados.

Por último, en las Figuras 3.11 y 3.12 se han representado los perfiles de desorción de CO_2 de varios de los catalizadores que aparecen en la Tabla 3.8. En ellos se observa, al igual que en el caso de los catalizadores soportados sobre el carbón H, que el CO_2 desorbido lo hace dentro del mismo rango de temperatura que el soporte. Además, en el caso de los catalizadores parece predominar el pico de desorción de CO_2 a alta temperatura, lo que puede ser indicativo de que en ellos predomina el proceso de desproporción del CO catalizado por el óxido de wolframio.

3.3.3.- Distribución y naturaleza química de los catalizadores soportados

La distribución y naturaleza química de la fase activa de los catalizadores soportados pretratados en diferentes atmósferas se ha estudiado mediante XPS. Los espectros de las regiones O_{1s} y W_{4f} correspondientes al catalizador HW pretratado en AH se recogen en la Figura 3.13 a título de ejemplo.

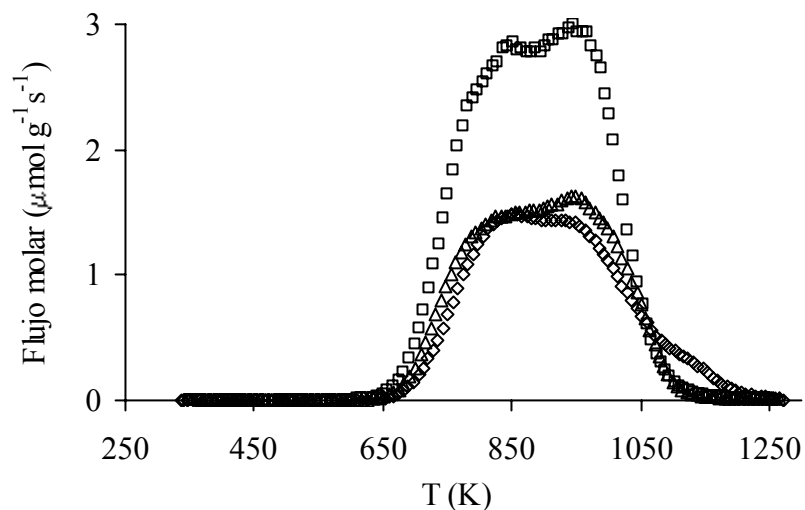


Figura 3.11.- Perfiles de desorción de CO₂ de las muestras HOX500 (∇), HOX500Wa (\triangle) y HOX500W (\square) pretratadas en AH.

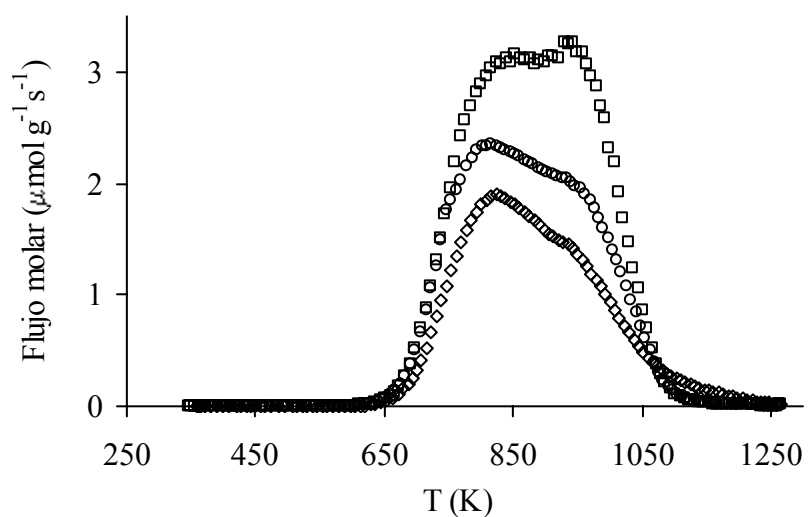


Figura 3.12.- Perfiles de desorción de CO₂ de las muestras HOX (∇), HOXW (\square) y HOXWe (\circ) pretratadas en AH.

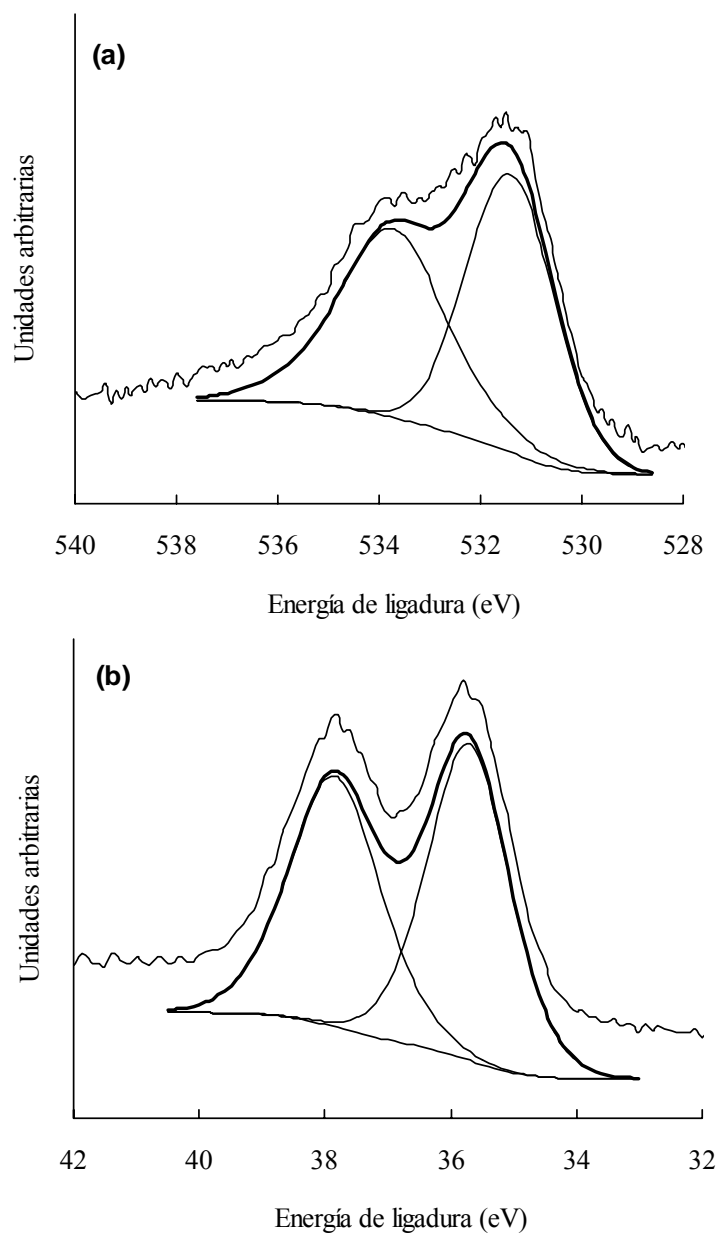


Figura 3.13.- Perfiles XPS de las regiones: (a) O_{1s} y (b) W_{4f} del catalizador HW pretratado en AH.

El perfil XPS del O_{1s} , Figura 3.13.a, se ha deconvolucionado en dos picos o componentes al igual que se hizo con los soportes. El de más baja energía de ligadura, a aproximadamente 532,0 eV, que en los soportes fue asignado a enlaces dobles C=O, en los catalizadores además incluye los enlaces W-O (33,48,49). De hecho, aunque se intentó deconvolucionar la región espectral O_{1s} en tres componentes, para diferenciar el C=O del W-O imponiendo para ello la EL de la componente C=O obtenida con los respectivos soportes, el mejor ajuste se obtenía, tras sucesivas iteraciones, teniendo en cuenta únicamente las dos componentes comentadas. Finalmente, el pico que aparece a mayor EL en esta región espectral se ha asignado, al igual que se hizo con los soportes, a enlaces simples C – O no incluyendo ninguna componente debida a enlaces W-O.

En cuanto al espectro XPS del W_{4f} , Figura 3.13.b, se ha deconvolucionado también en dos picos correspondientes en este caso a sus componentes $7/2$ y $5/2$, siendo la componente $W_{4f_{7/2}}$ la de más baja EL (49) y la usada para discutir la naturaleza y estado de oxidación del wolframio.

En la Tabla 3.9 se recogen las EL y porcentajes de área de los picos de las regiones espectrales O_{1s} y W_{4f} , correspondientes a los soportes oxidados y sus catalizadores pretratados en las tres atmósferas utilizadas. Además del análisis cuantitativo de los espectros XPS también se ha obtenido el porcentaje másico, W_{XPS} , que ha permitido calcular la relación $\%W_{XPS} / \%W_{TOTAL}$. Estos parámetros se recogen en las Tablas 3.10 a 3.12.

Tabla 3.9.- Energías de ligadura de las regiones espectrales O_{1s} y W4f_{7/2} de los catalizadores oxidados y pretratados. Los valores entre paréntesis indican los porcentaje de área de los picos.

Muestra	He		AS		AH	
	O _{1s}	W4f _{7/2}	O _{1s}	W4f _{7/2}	O _{1s}	W4f _{7/2}
H	531,9 (31)		531,9 (36)		532,1 (42)	
HW	533,8 (69)		533,8 (64)		533,9 (58)	
HWa	531,7 (52)	36,1	531,5 (41)	35,5	531,4 (53)	35,7
HWe	533,6 (48)		533,7 (59)		533,7 (47)	
	531,5 (72)	36,1	531,4 (61)	36,0	531,3 (66)	36,0
	533,7 (28)		533,5 (39)		533,6 (34)	
					531,3 (62)	35,9
					533,6 (38)	
HOX	532,0 (35)		531,9 (37)		532,0 (35)	
HOXW	533,9 (65)		533,9 (63)		533,9 (65)	
HOXWe	531,6 (39)	35,7	531,8 (41)	35,5	531,8 (39)	35,5
	533,8 (61)		533,9 (59)		533,8 (61)	
					531,4 (58)	36,0
					533,6 (42)	
HOX500	531,9 (32)		531,9 (35)		531,8 (38)	
HOX500W	534,1 (68)		534,1 (65)		533,9 (62)	
HOX500Wa	531,4 (37)	35,7	531,4 (38)	35,5	531,6 (41)	35,5
	533,9 (63)		533,9 (62)		533,9 (59)	
	531,4 (62)	36,0	531,3 (61)	35,9	531,3 (57)	35,9
	533,8 (38)		533,7 (39)		533,7 (43)	
HOX1000	532,6 (57)		531,7 (39)		531,3 (55)	
HOX1000W	534,5 (43)		533,7 (61)		533,6 (45)	
HOX1000Wa	531,5 (55)	35,9	531,1 (47)	35,5	531,6 (43)	35,6
	533,8 (45)		533,6 (53)		533,8 (57)	
	531,4 (62)	36,1	531,3 (66)	35,9	531,4 (53)	35,9
	533,7 (38)		533,6 (34)		533,7 (47)	
H1000	532,4 (50)		531,8 (36)			
H1000W	533,9 (50)		533,5 (64)			
H1000Wa	531,4 (54)	35,8	531,4 (51)	35,6		
	533,6 (46)		533,7 (49)			
	531,5 (60)	36,1				
	533,5 (40)					

Tabla 3.10.- Porcentajes de wolframio de los catalizadores pretratados en He.

Muestra	% W _{XPS}	% W _{TOTAL}	%W _{XPS} /%W _{TOTAL}
HW	14,06	8,0	1,8
HWa	15,94	7,4	2,1
HOXW	6,60	8,2	0,8
HOX500W	7,26	8,0	0,9
HOX500Wa	18,02	7,6	2,4
HOX1000W	7,91	7,9	1,0
HOX1000Wa	12,55	7,0	1,8
H1000W	13,62	5,1	2,7
H1000Wa	11,41	8,4	1,4

Tabla 3.11.- Porcentajes de wolframio de los catalizadores pretratados en AS.

Muestra	% W _{XPS}	% W _{TOTAL}	%W _{XPS} /%W _{TOTAL}
HW	9,50	8,0	1,2
HWa	14,10	7,4	1,9
HOXW	5,08	8,2	0,6
HOX500W	7,45	8,0	0,9
HOX500Wa	17,24	7,6	2,3
HOX1000W	9,87	7,9	1,2
HOX1000Wa	14,71	7,0	2,1
H1000W	10,32	5,1	2,0

Tabla 3.12.- Porcentajes de wolframio de los catalizadores pretratados en AH.

Muestra	% W _{XPS}	% W _{TOTAL}	%W _{XPS} /%W _{TOTAL}
HW	13,41	8,0	1,7
HWa	15,10	7,4	2,0
HWe	17,79	6,9	2,6
HOXW	5,64	8,2	0,7
HOXWe	23,52	6,9	3,4
HOX500W	4,42	8,0	0,5
HOX500Wa	15,25	7,6	2,0
HOX1000W	5,02	7,9	0,6
HOX1000Wa	11,21	7,0	1,6

Los resultados recogidos en la Tabla 3.9 indican que en todos los casos el pico de la región O_{1s}, que en los soportes aparece alrededor de los 532 eV, aparece desplazado a menores EL en sus correspondientes catalizadores. Esta disminución es mayor en el caso de las muestras que poseen valores más grandes de %W_{XPS}, es decir los catalizadores preparados mediante métodos de impregnación (series Wa y We). Además, la disminución comentada en la EL va acompañada de un aumento del porcentaje del área de dicho pico O_{1s} en los catalizadores respecto al de sus correspondientes soportes. Tanto el desplazamiento de la EL de dicho pico, como el aumento de su peso porcentual, es debido a la formación de óxido de wolframio en estas muestras, ya que el valor bibliográfico de EL para enlaces W-O correspondiente a WO₃ cristalino y aislado es de 531,0 ± 0,2 eV (48,50).

En cuanto a las EL de la región W_{4f} hay que comentar, en primer lugar, que en todos los catalizadores pretratados, en cualquiera de las atmósferas estudiadas, sólo se ha detectado wolframio en estado de oxidación VI. Las EL obtenidas están comprendidas entre 35,5 y 36,1 eV encontrándose ambas en la bibliografía asignadas a dicho estado de oxidación (12,21,33,48,49,51-54).

Los catalizadores de la serie W en cualquier atmósfera de pretratamiento presentan, en general, valores de EL $W_{4f_{7/2}}$ de hasta 0,5 eV menores que los catalizadores con igual soporte y pretratamiento de la serie Wa. Esto puede estar relacionado con la mayor dispersión y menor tamaño de partícula que deben tener estos catalizadores, lo cual haría posibles interacciones metal-soporte. Estas interacciones se darían a través de los oxígenos terminales de los nanocristales de óxido, donde el átomo de wolframio se encontraría coordinado al oxígeno en un entorno octaédrico más o menos distorsionado (31). Del mismo modo que otros soportes, como SiO_2 (2), ZrO_2 (12), TiO_2 (24) o Al_2O_3 (6), pueden modificar el entorno químico del óxido de wolframio depositado, los complejos superficiales de oxígeno del carbón activado podrían influir, de alguna manera, en el entorno electrónico del óxido soportado. De hecho, la coordinación alrededor de los átomos de metales de transición con altos estados de oxidación ($\geq +5$) es más “elástica” y con frecuencia muy distorsionada (1).

Los valores de la relación $\%W_{XPS} / \%W_{TOTAL}$ pueden ser una medida de la homogeneidad en la distribución de la fase metálica sobre la superficie del soporte. Así, los valores de este parámetro indicarían una distribución más homogénea cuanto más se aproximen a la unidad. Desde este punto de vista,

valores superiores a la unidad indicarían que existe una mayor concentración de la fase metálica en la superficie externa del soporte, mientras que valores inferiores a la unidad indicarían, en general, una mayor concentración de la fase metálica en el interior de las partículas del soporte. Aunque a veces, las partículas grandes depositadas en la superficie externa pueden dar lugar a una relación $\%W_{XPS} / \%W_{TOTAL}$ pequeña.

A partir de los datos recogidos en las Tablas 3.10 a 3.12 se ha representado en la Figura 3.14 la relación $\%W_{XPS} / \%W_{TOTAL}$ para los catalizadores estudiados. En esta Figura se pone de manifiesto que, en general, los catalizadores preparados a partir del hexacarbonilo de wolframio (serie W) presentan valores más próximos a la unidad, y, por tanto, una fase metálica más homogéneamente distribuida que los preparados a partir de los otros precursores metálicos. Esta mejor homogeneidad en la dispersión de los catalizadores de la serie W posiblemente sea debida a su método de preparación por sublimación a vacío del precursor metálico.

El efecto de la atmósfera de pretratamiento sobre la relación $\%W_{XPS} / \%W_{TOTAL}$ también se puede observar en la Figura 3.14. Así, los tratamientos en aire dan lugar a una distribución más homogénea de la fase activa. Esto ocurre en el caso del tratamiento en AS para los catalizadores soportados sobre H, H1000 y en AH para los soportados sobre HOX500 y HOX1000, ya que en el soportado sobre HOX (preparado a partir del carbonilo) la homogeneidad de la distribución es la misma en las tres atmósferas de pretratamiento.

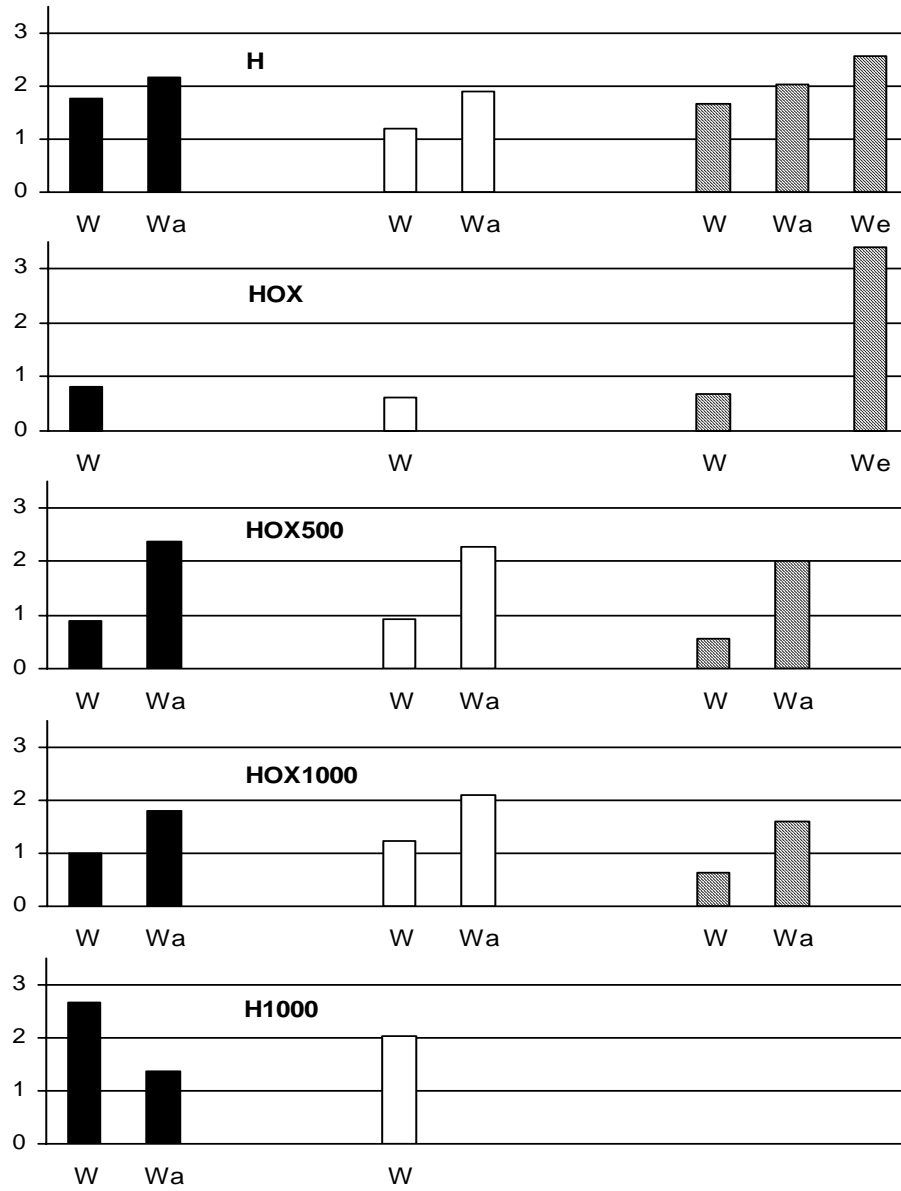


Figura 3.14.- Relación $\%W_{XPS} / \%W_{TOTAL}$ de los catalizadores pretratados en He (negro), AS (blanco) y AH (rayado) ordenados por tipo de soporte.

3.4.- CONCLUSIONES

Los resultados del área superficial y porosidad de los catalizadores que se seleccionaron indican que los catalizadores pretratados tenían áreas superficiales mayores que los no pretratados, como consecuencia de la descomposición del precursor. Además, para un mismo soporte y pretratamiento, el área superficial incrementó en el sentido $W > Wa > We$. El mayor valor del catalizador de la serie W puede estar relacionado con su mayor dispersión. Por último, el área superficial varía con el pretratamiento en el sentido $He < AS < AH$. Los mayores valores obtenidos en aire pueden deberse a la ligera desgasificación del soporte.

A partir de los resultados obtenidos mediante la aplicación de las técnicas de DRX, METAR, DTP y XPS a los catalizadores de óxido de wolframio soportados sobre diferentes carbones oxidados, y, pretratados en diferentes atmósferas, se puede concluir que en todos los casos la dispersión del óxido de wolframio disminuye en el orden $W > We > Wa$. El pretratamiento en AH produce una menor dispersión que en AS, posiblemente debido a que la presencia de humedad hace que se sintericen las partículas de óxido de wolframio.

Las partículas de óxido de wolframio poseen una bajísima cristalinidad, la cual no da lugar a la aparición de picos de difracción mediante DRX. En el caso de los catalizadores de la serie W no se observaron partículas mediante METAR. Sin embargo en los de la serie We y Wa se observaron partículas, algunas de las cuales presentaba el correspondiente espectro de difracción de electrones pero sólo en unas pocas direcciones. Todos estos resultados indican que las

nanopartículas de óxido de wolframio deben tener la forma de películas o láminas muy delgadas sobre la superficie del soporte.

En todos los casos el wolframio se encuentra en estado de oxidación VI, siendo los catalizadores de la serie W, preparados a partir del carbonilo de wolframio, en donde el óxido de wolframio se encuentra más homogéneamente distribuido a través del carbón. Además, en los catalizadores de esta serie existen indicios de la posible interacción de las partículas del óxido de wolframio con los complejos superficiales de oxígeno del soporte. Esta interacción podría ser posible debido al menor tamaño de las partículas de óxido de wolframio de estos catalizadores.

3.5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 723, (1999).
- 2.- X. Xia, R. Jin, Y. He, J. Deng, y H. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **165**, 255, (2000).
- 3.- V. M. Benitez, C. A. Querini, N. S. Fígoli, y R. A. Comelli, *Appl. Catal. A*, **178**, 205, (1999).
- 4.- V. Logie, G. Maire, D. Michel, y J.-L. Vignes, *J. Catal.*, **188**, 90, (1999).
- 5.- J. Bernholc, J. A. Horsley, L. L. Murrell, L. G. Sherman, y S. Soled, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1526, (1987).

- 6.- L. Karakonstantis, H. Matralis, Ch. Kordulis, y A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, **162**, 306, (1996).
- 7.- J. Engweiler, J. Harf, y A. Baiker, *J. Catal.*, **159**, 259, (1996).
- 8.- E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, J. E. Baumgartner, W. E. Gates, G. A. Fuentes, y G. D. Meitzner, *11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary. Studies in Surface Science and Catalysis*, **101**, 533, (1996).
- 9.- Y. Toda, T. Ohno, F. Hatayama, y H. Miyata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1615, (1999).
- 10.- D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, y E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 630, (1999).
- 11.- D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, y E. Iglesia, *J. Catal.*, **181**, 1, 57, (1999).
- 12.- J. R. Sohn y M. Y. Park, *Langmuir*, **14**, 6140, (1998).
- 13.- B. Pawelec, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, A. Greenwood, y P. T. Vasudevan, *Appl. Catal. A*, **206**, 295, (2001).
- 14.- M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, y C. Moreno-Castilla, *J. Catal.*, **192**, 374, (2000).
- 15.- M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, J. L. G. Fierro, y C. Moreno-Castilla, *J. Catal.*, **192**, 363, (2000).

- 16.- C. Moreno-Castilla, M. A. Alvarez-Merino, y F. Carrasco-Marín, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **71**, 1, 137, (2000).
- 17.- C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, y E. Rodríguez-Castellón, *Appl. Catal. A*, **183**, 345, (1999).
- 18.- L. Pizzio, C. Cáceres, y M. Blanco, *Catal. Lett.*, **33**, 175, (1995).
- 19.- C. Martín, V. Rives, y G. Solana, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **58**, 2, 243, (1996).
- 20.- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, **23**, 2ª edn, Butterworth-Heinemann, Oxford, (1997).
- 21.- N. Xu, M. Sun, Y. W. Cao, J. N. Yao, y E. G. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **157**, 81, (2000).
- 22.- O. Alexeev, M. Shelef, y B. C. Gates, *J. Catal.*, **164**, 1, (1996).
- 23.- O. Alexeev, G. W. Graham, D.-W. Kim, M. Shelef, y B. C. Gates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5725, (1999).
- 24.- A. Scholz, B. Schnyder, y A. WoKaun, *J. Mol. Catal. A*, **138**, 249, (1999).
- 25.- C. Cantalini, M. Z. Atashbar, Y. Li, M. K. Ghantasala, S. Santucci, W. Wlodarski, y M. Passacantando, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 4, 1873, (1999).
- 26.- Y. Iwasawa, *Prep. Solid Catal.*, 427, (1999).
- 27.- D. A. Hucul y A. Brenner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 830, (1982).

- 28.- P. N. González, M. A. Villa-García, y A. Brenner, *J. Catal.*, **118**, 360, (1989).
- 29.- E. Salje y K. Wiswanathan, *Acta Crystallogr. A.*, **31**, 356, (1975).
- 30.- M. A. Langell y S. L. Bernasek, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 1296, (1980).
- 31.- R. D. Bringans, H. Höchst, y H. R. Shanks, *Physical Review B*, **24**, 6, 3481, (1981).
- 32.- S. C. Moulzolf, S. Ding, y R. J. Lad, *Sens. Actuators B*, **77**, 375, (2001).
- 33.- L. Jr. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown, y D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3700, (1981).
- 34.- J. A. Horsley, I. E. Wachs, J. M. Brown, G. H. Via, y F. D. Hardcastle, *J. Phys. Chem.*, **91**, 15, 4014, (1987).
- 35.- F. Hilbrig, H. E. Göbel, H. Knözinger, H. Schmelz, y B. Lengeler, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6973, (1991).
- 36.- R. B. Quincy, M. Houalla, y D. M. Hercules, *J. Anal. Chem.*, **346**, 676, (1993).
- 37.- I. E. Wachs, *Catal. Today*, **27**, 437, (1996).
- 38.- K. Miyake, H. Kaneko, M. Sano, y N. Suedomi, *J. Appl. Phys.*, **55**, 7, 2747, (1984).

- 39.- Leon y Leon, C. A. and Radovic, L. R., *Chemistry and Physics of Carbon*, **24**, Thrower, P. A., Marcel Dekker, Inc, New York, (1994).
- 40.- G. De la Puente y J. A. Menéndez, *Solid State Ionics*, **112**, 103, (1998).
- 41.- Richard, D. and Gallezot, P., *Preparation of Catalysts IV*, Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P. A., and Poncelet, G., Amsterdam, (1987).
- 42.- Y. A. Ryndin, O. S. Alekseev, P. A. Simonov, y P. A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **55**, 109, (1989).
- 43.- Y. A. Ryndin, M. V. Stenin, A. I. Boronin, V. I. Bukhtiyarov, y V. I. Zaikovskii, *Appl. Catal. A.*, **54**, 277, (1989).
- 44.- C. Moreno-Castilla, M. A. Salas-Peregrín, y F. J. López-Garzón, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **95**, 223, (1995).
- 45.- C. Moreno-Castilla, M. A. Salas-Peregrín, y F. J. López-Garzón, *Fuel*, **74**, 830, (1995).
- 46.- *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60^a edn, Weast, Robert C., CRC Press, Florida, (1980).
- 47.- Kubachewski, O., Evans, E. Ll., and Alcock, C. R., *Metallurgical Thermochemistry*, 4^a edn, Pergamon Press, New York, (1967).
- 48.- F. Verpoort, L. Fiermans, A. R. Bossuyt, y L. Verdonck, *J. Mol. Catal. A*, **90**, 43, (1994).

- 49.- *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., and Muilenberg, G. E., Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, Eden Prairier, M.I., (1978).
- 50.- K. T. Ng y D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **80**, 19, 2094, (1976).
- 51.- I. Su, Q. Dai, y Z. Lu, *Spectrochim. Acta Part A*, **55**, 2179, (1999).
- 52.- C. Bigey, L. Hilaire, y G. Maire, *J. Catal.*, **184**, 406, (1999).
- 53.- C. Bigey, V. Logie, A. Bensaddik, J. L. Schmitt, y G. Maire, *J. Phys. IV France*, **8**, Pr5, 553, (1998).
- 54.- M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, J. C. Bernéde, E. El Idrissi, E. Benseddik, y A. Kachouane, *Thin Solid Films*, **358**, 40, (2000).

CAPÍTULO IV

**CATALIZADORES DE ÓXIDO DE WOLFRAMIO
SOPORTADOS SOBRE LOS CARBONES OXIDADOS.
CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL**

4.1.- INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado en Capítulos precedentes, el óxido de wolframio es el que presenta la mayor acidez de Brønsted de entre los óxidos de los metales de transición (1-3). El estudio de la acidez superficial de sólidos puede hacerse mediante diferentes técnicas entre las que destacan las espectroscópicas, calorimétricas, adsorción-desorción de bases de diferente fortaleza y las que utilizan como test reacciones que son catalizadas por sólidos ácidos (1-5). Así, en trabajos anteriores (6,7) hemos estudiado como variaba la acidez de los catalizadores de óxidos de wolframio soportados en carbón activado, en función de la temperatura de pretratamiento en He y del contenido en wolframio. Para ello, se usaron las técnicas de desorción térmica de amoníaco previamente adsorbido, desorción térmica programada intermitente de amoníaco y la reacción de descomposición del isopropanol. Los resultados obtenidos indicaban una buena correlación lineal entre la cantidad de amoníaco desorbida y la actividad del catalizador para deshidratar el isopropanol produciendo propeno. Esto es indicativo de que la acidez de estos catalizadores es fundamentalmente de tipo Brønsted.

En el presente Capítulo se estudiarán las características ácidas de los catalizadores previamente estudiados en el Capítulo III mediante el uso de la reacción de descomposición del isopropanol y medidas del pH_{PZC} . Además, se analizarán los catalizadores una vez empleados en la reacción mediante XPS.

4.2.- EXPERIMENTAL

La reacción de descomposición del isopropanol se llevó a cabo utilizando alrededor de 0,2 g de catalizador. Este se situó en un microreactor de vidrio, a través del cual se hizo pasar una corriente de He saturada con isopropanol a 273 K. El flujo total fue de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y la presión parcial del alcohol de 8,44 Torr. La temperatura de la reacción osciló entre 343 y 443 K, dependiendo de la actividad de los distintos catalizadores. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases usando un cromatógrafo Varian, modelo CP-3800, conectado directamente a la salida del reactor. El detector usado fue de ionización de llama y la columna Carbopack B 80/120.

Antes de la reacción los catalizadores fueron pretratados, *in situ*, como se indicó en el Capítulo III. Una vez terminado el pretratamiento la muestra se enfrió, hasta la temperatura de reacción, en la misma atmósfera del pretratamiento, excepto en los casos de pretratamiento en aire húmedo donde el flujo se cambiaba por aire seco. A continuación, se pasó gas portador (He) durante 20 minutos para purgar el sistema experimental, tras lo cual se hizo pasar la mezcla reactiva durante 30 minutos antes de analizar los gases de salida del reactor. Después de la toma de muestra se cambiaba el flujo de la mezcla reactiva por otro de He, y se variaba la temperatura de reacción; una vez estabilizada ésta, se volvía a cambiar el flujo a la mezcla reactiva, y se analizaban los productos que salían de reactor después de 30 minutos. Este procedimiento se continuó durante todo el rango de temperaturas estudiado, alternando consecutivamente temperaturas ascendentes y descendentes.

En esta reacción la actividad se calculó mediante la ecuación [1]:

$$r_X = \frac{F_{IP} \cdot C_X}{W} \quad [1]$$

Donde F_{IP} es el flujo de isopropanol que pasa a través del catalizador en mol min^{-1} , C_X es la conversión de isopropanol a la especie X en tanto por uno y W es el peso de wolframio en gramos correspondientes a la masa de catalizador utilizada.

4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de la acidez superficial de los catalizadores pretratados se llevó a cabo mediante la determinación del pH_{PZC} de los mismos, así como usando la reacción de descomposición del isopropanol. Esta reacción es usada como test de acidez en función de la distribución final de los productos principales de los procesos de deshidratación (propeno) y deshidrogenación (acetona).

Así, Ai y col. (8-13) indicaron que la deshidratación del isopropanol está catalizada por los sitios ácidos superficiales, mientras que la deshidrogenación está catalizada por sitios ácidos y básicos superficiales en un mecanismo concertado. De tal forma que, la actividad para la formación de propeno es una

medida de la acidez, y, el cociente entre la actividad de deshidrogenación y la de deshidratación es una medida de la basicidad.

En la Figura 4.1 se recoge, a título de ejemplo, la variación de las actividades para la formación de propeno (r_P) y acetona (r_A) en función de la temperatura de reacción. Como puede verse en dicha Figura, el propeno fue el producto mayoritario y su velocidad de formación aumentó rápidamente con la temperatura. La acetona es el siguiente producto de reacción, pero la actividad para su formación permanece prácticamente invariable con la temperatura. Por último, hay que indicar que en todos los casos también se detectó la formación de diisopropiléter, pero en cantidades despreciables en todo el rango de temperaturas, por lo que no ha sido tenido en cuenta en la discusión de los resultados.

La energía de activación para la formación de propeno en el rango de temperaturas estudiado se ha obtenido mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius a los datos de actividad. Las representaciones de Arrhenius para los catalizadores de la Figura 4.1 se encuentran en la Figura 4.2. En esta Figura cada punto experimental lleva asociado un número que indica el orden cronológico en que se obtuvo. Es de destacar el buen acuerdo existente entre los puntos medidos en el curso ascendente y descendente de la temperatura, siguiendo el método experimental indicado anteriormente. Esto pone de manifiesto que no se produce desactivación del catalizador durante los experimentos de reactividad en el intervalo de temperaturas estudiado.

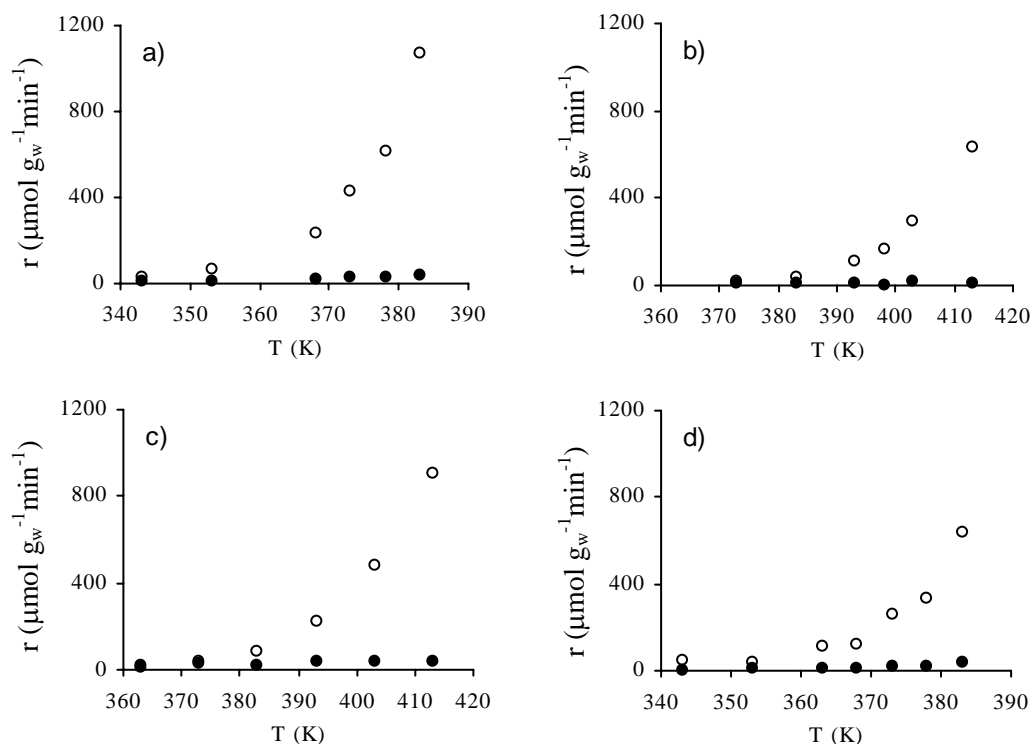


Figura 4.1.- Actividades para la formación de propeno (○) y acetona (●) en función de la temperatura de reacción: (a), HOXW pretratado en AH; (b), HOX1000Wa pretratado en AS; (c), HOX500W pretratado en He y (d), HWe pretratado en AH.

Los resultados de las actividades para la formación de propeno (r_P) y acetona (r_A), conversión total (C), la energía de activación para la formación de propeno (E_P) y la relación (r_A / r_P) correspondientes a todos los catalizadores pretratados en He, AS y AH se recogen en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 respectivamente. Como puede observarse, los resultados de actividad de las Tablas 4.2 y 4.3 (AS y AH) corresponden a la temperatura de reacción de 383 K

mientras que los de la Tabla 4.1 (He) corresponden a temperaturas superiores, esto es, 403 y 423 K para las series W y Wa respectivamente debido a la enorme diferencia de actividad que han mostrado los catalizadores dependiendo del precursor y pretratamiento utilizado. Hay que señalar, que aunque se han escogido las citadas temperaturas para expresar los resultados anteriores, las diferencias de actividad entre los catalizadores que se aprecian en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 son cualitativamente proporcionales en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

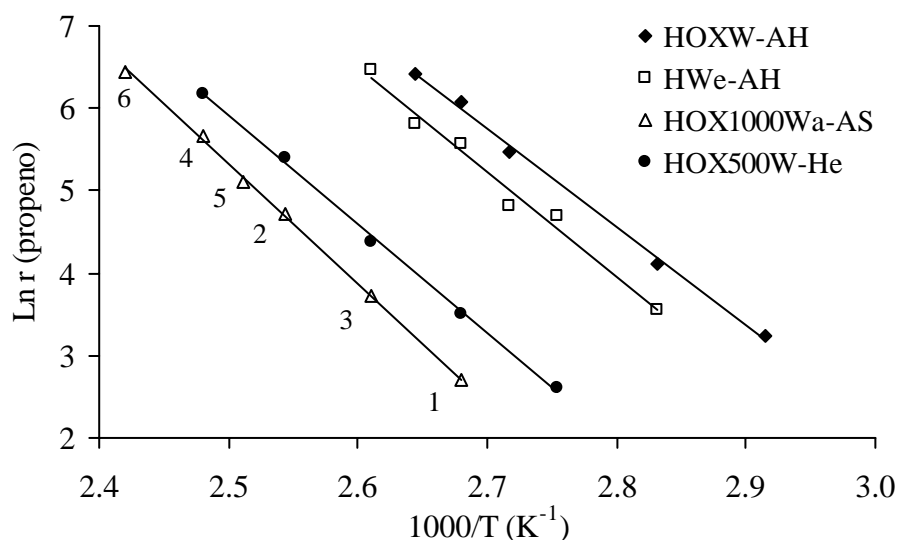


Figura 4.2.- Representaciones de Arrhenius para la formación de propeno correspondientes a los catalizadores de la Figura 4.1.

En dichas Tablas se observa claramente el carácter netamente ácido de los catalizadores, puesto que los valores de r_P son muy superiores a los de r_A en todos los casos. De estos se deduce una elevadísima selectividad para la formación de propeno a temperaturas relativamente bajas (383 K en los catalizadores

pretratados en aire seco o húmedo). En cuanto a la relación (r_A / r_P) se observa que ésta es mayor en los catalizadores de la serie Wa, debido fundamentalmente al menor valor de r_P de estos catalizadores.

Tabla 4.1.- Resultados obtenidos en la reacción de descomposición del isopropanol con los catalizadores pretratados en He.

Catalizador	C (%)	r_P (403 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A (403 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A / r_P	E_P (*) (kJmol^{-1})
HW	52,1	927,5	10,2	0,011	$110,1 \pm 4,4$
HOXW	55,9	934,8	12,9	0,014	$106,8 \pm 2,5$
HOX500W	29,8	484,3	38,5	0,079	$107,0 \pm 2,5$
HOX1000W	10,1	161,7	6,8	0,042	$99,5 \pm 2,7$
H1000W	13,5	316,2	9,4	0,030	$100,3 \pm 2,1$

(*) Entre 363 y 393 K.

Catalizador	C (%)	r_P (423 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A (423 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A / r_P	E_P (*) (kJmol^{-1})
HWa	16,9	288,3	5,5	0,019	$102,9 \pm 6,1$
HOX500Wa	22,2	341,9	22,8	0,067	$96,0 \pm 6,1$
HOX1000Wa	11,4	201,7	7,3	0,036	$120,0 \pm 1,3$
H1000Wa	7,7	107,1	5,6	0,053	$112,4 \pm 3,6$

(*) Entre 373 y 423 K.

Con objeto de ver más claramente el efecto de la atmósfera de tratamiento y del soporte sobre la acidez del catalizador soportado, en la Figura 4.3 se ha representado la actividad para la formación de propeno, obtenida a 383 K,

correspondiente a los catalizadores de la serie W después de todos los pretratamientos. En dicha Figura se observa que los pretratamientos en aire dan lugar a catalizadores más ácidos que el pretratamiento en He. También se observa que, con la excepción del catalizador HOXW, el pretratamiento en AH genera catalizadores más ácidos que el AS, lo cual podría estar relacionado con la formación de una mayor cantidad de centros tipo Brønsted en el WO_3 por parte del primero debido a la humedad del mismo (1,14). Los catalizadores de la serie Wa también son más ácidos después del pretratamiento en AH, como puede observarse en las Tablas 4.1 a 4.3.

Tabla 4.2.- Resultados obtenidos en la reacción de descomposición del isopropanol con los catalizadores pretratados en AS.

Catalizador	C (%)	r_p (383 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A (383 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A / r_p	E_p (*) (kJmol^{-1})
HW	47,5	785,6	32,3	0,041	$106,9 \pm 7,1$
HOXW	80,8	1339,0	50,2	0,037	$93,4 \pm 4,6$
HOX500W	62,7	982,7	34,5	0,035	$103,2 \pm 4,9$
HOX1000W	26,1	357,0	25,3	0,071	$128,4 \pm 4,5$
H1000W	28,0	650,3	53,7	0,083	$107,3 \pm 4,1$
HWa	4,8	71,7	10,3	0,144	$103,3 \pm 1,2$
HOX500Wa	10,5	119,7	17,7	0,148	$99,5 \pm 5,7$
HOX1000Wa	2,4	41,2	9,0	0,218	$118,3 \pm 2,0$
H1000Wa	2,2	29,7	9,7	0,327	$107,0 \pm 4,6$

(*) Entre 343 y 373 K, y, 363 y 413 para las series W y Wa respectivamente.

Tabla 4.3.- Resultados obtenidos en la reacción de descomposición del isopropanol con los catalizadores pretratados en AH.

Catalizador	C (%)	r_P (383 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A (383 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A / r_P	E_P (*) (kJmol^{-1})
HW	58,0	900,8	29,6	0,033	$105,7 \pm 4,7$
HOXW	66,4	1071,3	36,6	0,034	$99,4 \pm 3,0$
HOX500W	66,9	1105,3	46,7	0,042	$97,7 \pm 5,3$
HOX1000W	36,4	529,9	38,0	0,072	$120,9 \pm 3,8$
HWa	8,1	134,8	16,2	0,120	$102,6 \pm 2,5$
HOX500Wa	15,5	225,1	45,5	0,202	$105,7 \pm 4,9$
HOX1000Wa	4,5	32,6	6,7	0,205	$115,8 \pm 6,5$
HWe	33,3	641,5	34,8	0,054	$108,2 \pm 5,1$
HOXWe	54,5	952,7	26,1	0,027	$102,8 \pm 1,5$

(*) Entre 343 y 373 K, 363 y 403, y, 353 y 393 para las series W, Wa y We respectivamente.

El efecto del soporte sobre la acidez del catalizador también se puede ver en la Figura 4.3. Así, en todos los pretratamientos los catalizadores con soportes más oxidados son los más activos, mientras que los catalizadores HOX1000W y H1000W son siempre los menos activos. Este efecto del soporte también se observa claramente en los catalizadores de las series Wa y We (Tablas 4.1 a 4.3). Por tanto, tal y como se acaba de comentar, es importante resaltar que los catalizadores más activos y por tanto más ácidos son los que se encuentran soportados sobre los carbones con mayor contenido en oxígeno, para todas las

series de catalizadores preparados e independientemente del pretratamiento utilizado.

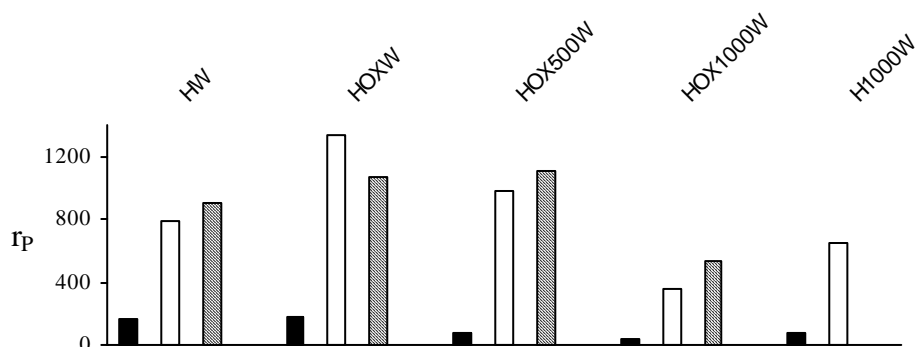


Figura 4.3.- Actividad para la formación de propeno ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$) a 383 K correspondiente a los catalizadores de la serie W. Pretratamiento en He (negro), AS (blanco) y AH (rayado).

En cuanto al efecto del precursor metálico utilizado sobre la acidez de los catalizadores, en la Figura 4.4 se ha representado la actividad para la formación de propeno obtenida a 383 K, y correspondiente a los catalizadores de todas las series pretratados en AH, ya que, es con este pretratamiento con el que se han hecho un mayor número de experimentos. Claramente se observa que los catalizadores de la serie W son los más activos seguidos de los We y finalmente los Wa. Dicho orden de actividad está también relacionado con la dispersión de la fase metálica, ya que, como se ha visto en el Capítulo III ésta varía en el orden $W > We > Wa$.

Los valores del pH_{PZC} de los catalizadores después de ser pretratados en AH se encuentran recogidos en la Tabla 4.4. En ella se observa que dentro de cada

una de las series, los valores más bajos corresponden a los catalizadores soportados sobre los carbones más oxidados.

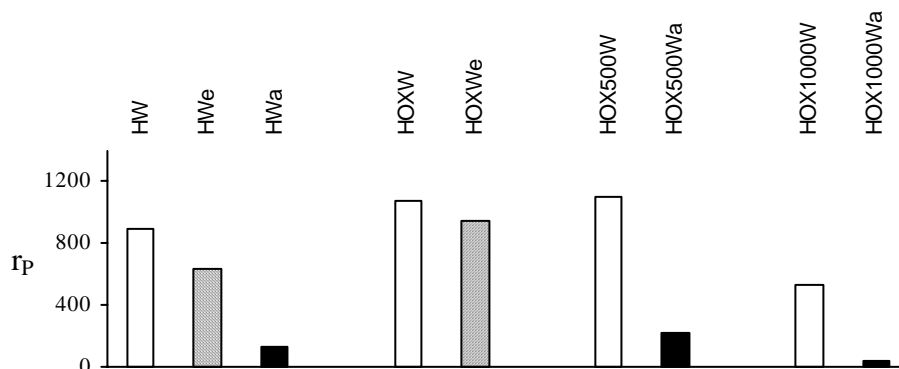


Figura 4.4.- Actividad para la formación de propeno ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$) a 383 K correspondiente a los catalizadores de las series W (blanco), We (rayado) y Wa (negro) pretratados en AH.

Tabla 4.4.- Valores del pH_{PZC} de los catalizadores pretratados en AH.

Catalizador	pH_{PZC}
HW	3,50
HOXW	3,20
HOX500W	3,20
HOX1000W	4,30
HWa	4,36
HOX500Wa	3,80
HOX1000Wa	4,90
HWe	3,60
HOXWe	2,96

En la Figura 4.5 se han representado los pH_{PZC} de estos catalizadores frente a sus actividades para la formación de propeno, observándose una correlación lineal muy buena para cada una de las series. Este resultado es importante ya que relaciona dos valores de acidez superficial de los catalizadores obtenidos mediante técnicas muy distintas. Por otra parte, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la influencia de la acidez del soporte sobre la acidez del óxido de wolframio soportado.

En todos los casos, excepto en los catalizadores que provienen del soporte HOX1000, en todos los casos, los valores de E_p prácticamente son independientes del tipo de soporte, del precursor y de la atmósfera de tratamiento. Esto indica que las variaciones en acidez superficial encontrados se deben a variaciones en el número de sitios ácidos superficiales y no a la naturaleza de los mismos. En el caso del catalizador HOX1000W, pretratado en AS y AH, y del catalizador HOX1000Wa, pretratado en He, AS y AH, los valores de E_p son los más altos encontrados, indicando que en estos casos se producen los sitios ácidos de menor fortaleza. Esto puede estar relacionado con la mayor basicidad del soporte como ya se ha puesto de manifiesto en varios trabajos realizados anteriormente en nuestro laboratorio (7,15).

Los catalizadores una vez usados en la reacción de descomposición del isopropanol se caracterizaron mediante XPS. Antes de registrarse los espectros las muestras se desgasificaron a 393 K durante una hora en condiciones de alto vacío. En la Figura 4.6 se representan los perfiles XPS de la región de W_{4f} para el

catalizador HWa pretratado en AS antes y después de haber sido utilizado en la reacción de descomposición del isopropanol.

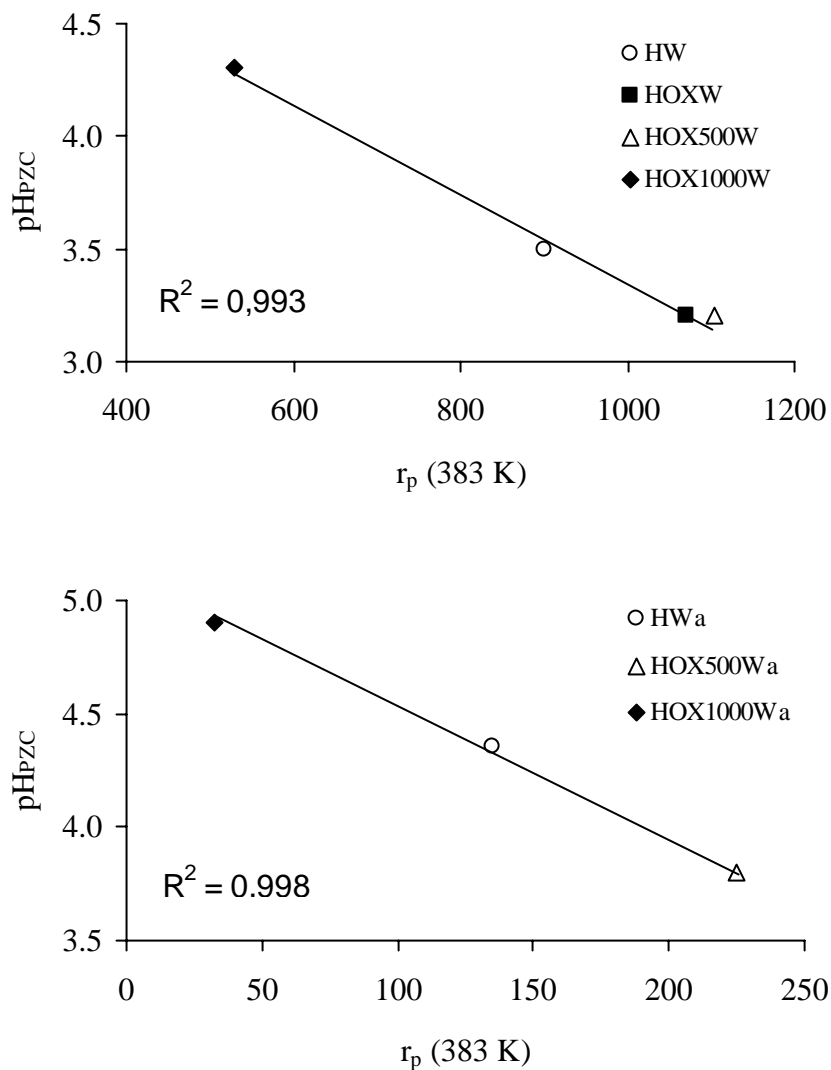


Figura 4.5.- Variación del pH_{PZC} frente a la actividad r_p correspondiente a los catalizadores de las series W (arriba) y Wa (abajo) pretratados en AH.

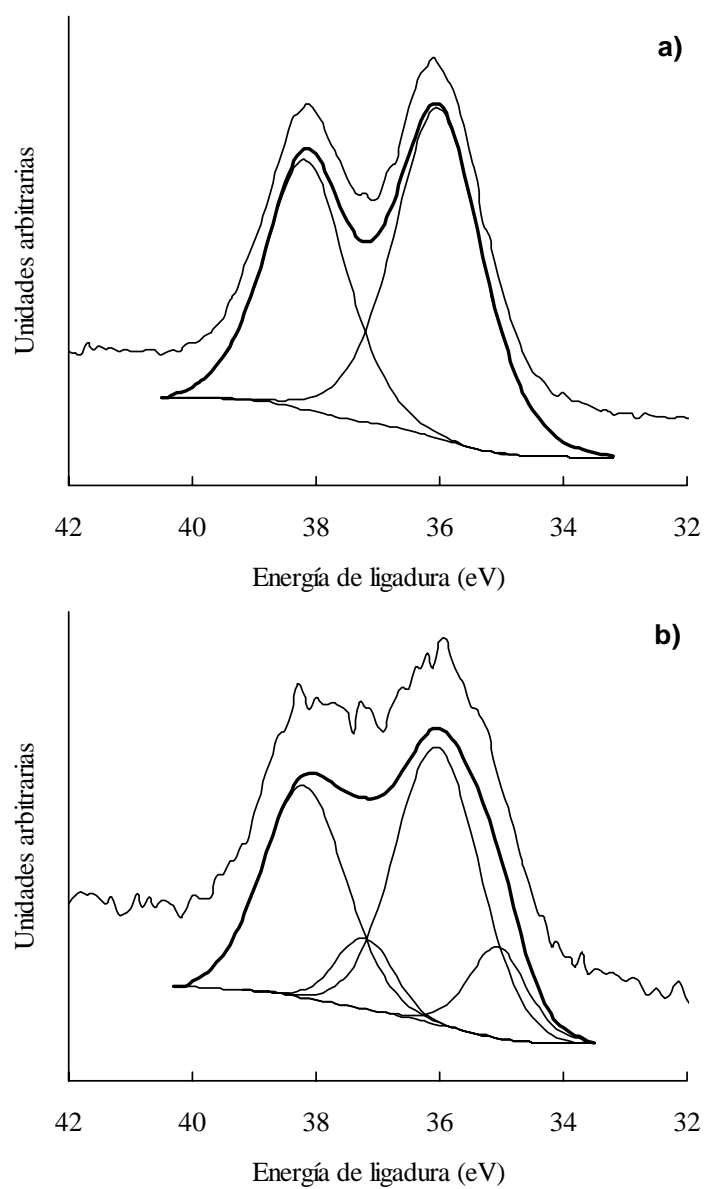


Figura 4.6.- Perfiles XPS de la región W_{4f} correspondientes al catalizador HWa pretratado en AS antes (a) y después (b) de ser usado en la reacción de descomposición del isopropanol.

Tabla 4.5.- Energías de ligadura (eV) de las regiones espectrales O_{1s} y W4f_{7/2} de los catalizadores pretratados en diferentes atmósferas. Frescos y usados en la reacción de descomposición del isopropanol.

Muestra	He			AS			AH		
	O _{1s}	He	W4f _{7/2}	O _{1s}	AS	W4f _{7/2}	O _{1s}	AH	W4f _{7/2}
HW (Fresco)	531,7 533,6	(52) (48)	36,1	531,5 533,7	(41) (59)	35,5	531,4 533,7	(53) (47)	35,7
HW (Usado)	531,2 533,3	(60) (40)	35,4 36,0	531,2 533,4	(44) (56)	35,6	531,2 533,5	(47) (53)	35,0 35,6
HWa (Fresco)	531,5 533,7	(72) (28)	36,1	531,4 533,5	(61) (39)	36,0	531,3 533,6	(66) (34)	36,0
HWa (Usado)	531,3 533,4	(50) (50)	35,2 36,1	531,3 533,5	(54) (46)	35,1 36,0	531,4 533,6	(50) (50)	35,2 36,1
HWe (Fresco)							531,3 533,6	(62) (38)	35,9
HWe (Usado)							531,3 533,5	(59) (41)	35,9
HOXW (Fresco)	531,6 533,8	(39) (61)	35,7	531,8 533,9	(41) (59)	35,5	531,8 533,8	(39) (61)	35,5
HOXW (Usado)	531,5 533,8	(41) (59)	35,5	531,4 533,5	(37) (63)	35,5	531,6 533,8	(37) (63)	35,6
HOXWe (Fresco)							531,4 533,6	(58) (42)	36,0
HOXWe (Usado)							531,3 533,6	(48) (52)	35,4 36,0
HOX500W (Fresco)	531,4 533,9	(37) (63)	35,7	531,4 533,9	(38) (62)	35,5	531,6 533,9	(41) (59)	35,5
HOX500W (Usado)	531,6 533,8	(35) (65)	35,5	531,5 533,8	(38) (62)	35,6	531,5 533,8	(42) (58)	35,5
HOX500Wa (Fresco)	531,4 533,8	(62) (38)	36,0	531,3 533,7	(61) (39)	35,9	531,3 533,7	(57) (43)	35,9
HOX500Wa (Usado)	531,5 533,7	(48) (52)	35,1 36,0	531,5 533,7	(49) (51)	36,0	531,4 533,6	(46) (54)	36,0
HOX1000W (Fresco)	531,5 533,8	(55) (45)	35,9	531,1 533,6	(47) (53)	35,5	531,6 533,8	(43) (57)	35,6
HOX1000W (Usado)	531,2 533,3	(36) (64)	35,4 35,9	531,2 533,5	(39) (61)	35,1 35,5	531,3 533,6	(36) (64)	35,1 35,6
HOX1000Wa (Fresco)	531,4 533,7	(62) (38)	36,1	531,3 533,6	(66) (34)	35,9	531,4 533,7	(53) (47)	35,9
HOX1000Wa (Usado)	531,4 533,5	(49) (51)	35,3 36,2	531,5 533,6	(49) (51)	35,1 36,0	531,4 533,5	(64) (36)	35,0 36,0
H1000W (Fresco)	531,4 533,6	(54) (46)	35,8	531,4 533,7	(51) (49)	35,6			
H1000W (Usado)	531,3 533,5	(40) (60)	35,2 35,8	531,6 533,7	(40) (60)	35,2 35,6			
H1000Wa (Fresco)									
H1000Wa (Usado)				531,4 533,5	(50) (50)	35,1 36,1			

Tabla 4.6.- Relaciones atómicas superficiales (O/W)_{at} y (W⁵⁺/W_T)_{at}, porcentajes máxicos O_{XPS} y W_{XPS}, y relación %W_{XPS}/%W_{TOTAL} de los catalizadores de la serie W pretratados en diferentes atmósferas. Frescos y usados (U) en la reacción de descomposición del isopropanol.

Muestra	Pretrat.	(O/W) _{at}	% O _{XPS}	% W _{XPS}	$\left(\frac{W^{5+}}{W_T}\right)_{at}$	$\left(\frac{\%W_{XPS}}{\%W_{TOTAL}}\right)$
HW	He	6,725	8,23	14,06	0,00	1,8
HW (U)	He	5,918	7,44	14,45	0,37	1,8
HW	AS	18,931	15,70	9,50	0,00	1,2
HW (U)	AS	10,384	9,36	10,36	0,00	1,3
HW	AH	8,079	9,43	13,41	0,00	1,7
HW (U)	AH	11,915	9,57	9,23	0,14	1,1
HOXW	He	18,617	10,69	6,60	0,00	0,8
HOXW (U)	He	19,620	12,15	7,12	0,00	0,9
HOXW	AS	28,091	12,42	5,08	0,00	0,6
HOXW (U)	AS	26,028	14,58	6,44	0,00	0,8
HOXW	AH	31,581	15,49	5,64	0,00	0,7
HOXW (U)	AH	29,000	14,09	5,58	0,00	0,7
HOX500W	He	14,972	9,46	7,26	0,00	0,9
HOX500W (U)	He	23,202	11,83	5,86	0,00	0,7
HOX500W	AS	15,350	9,96	7,45	0,00	0,9
HOX500W (U)	AS	21,286	12,61	6,81	0,00	0,8
HOX500W	AH	25,475	9,81	4,42	0,00	0,5
HOX500W (U)	AH	23,410	13,60	6,68	0,00	0,8
HOX1000W	He	7,074	4,87	7,91	0,00	1,0
HOX1000W (U)	He	10,582	5,94	6,45	0,39	0,8
HOX1000W	AS	8,084	6,94	9,87	0,00	1,3
HOX1000W (U)	AS	15,237	8,55	6,45	0,35	0,8
HOX1000W	AH	15,209	6,65	5,02	0,00	0,6
HOX1000W (U)	AH	16,312	9,86	6,94	0,19	0,9
H1000W	He	6,326	7,50	13,62	0,00	2,7
H1000W (U)	He	14,518	5,76	4,56	0,38	0,9
H1000W	AS	8,651	7,77	10,32	0,00	2,0
H1000W (U)	AS	20,366	9,81	5,53	0,26	1,1

Tabla 4.7.- Relaciones atómicas superficiales (O/W)_{at} y (W⁵⁺/W_T)_{at}, porcentajes máxicos O_{XPS} y W_{XPS}, y relación %W_{XPS}/%W_{TOTAL} de los catalizadores de la serie Wa pretratados en diferentes atmósferas. Frescos y usados (U) en la reacción de descomposición del isopropanol.

Muestra	Pretrat.	(O/W) _{at}	% O _{XPS}	% W _{XPS}	$\left(\frac{W^{5+}}{W_T}\right)_{at}$	$\left(\frac{\%W_{XPS}}{\%W_{TOTAL}}\right)$
HWa	He	4,682	6,50	15,94	0,00	2,1
HWa (U)	He	8,549	7,09	9,53	0,23	1,3
HWa	AS	5,558	6,82	14,10	0,00	1,9
HWa (U)	AS	10,582	7,78	8,45	0,19	1,1
HWa	AH	5,629	7,40	15,10	0,00	2,1
HWa (U)	AH	9,595	7,85	9,40	0,10	1,3
HOX500Wa	He	6,041	9,47	18,02	0,00	2,4
HOX500Wa (U)	He	11,119	11,08	11,45	0,18	1,5
HOX500Wa	AS	7,052	10,58	17,24	0,00	2,3
HOX500Wa (U)	AS	12,559	11,38	10,41	0,00	1,4
HOX500Wa	AH	7,585	10,07	15,25	0,00	2,0
HOX500Wa (U)	AH	11,055	11,98	12,46	0,00	1,6
HOX1000Wa	He	5,803	6,34	12,55	0,00	1,8
HOX1000Wa (U)	He	9,240	6,09	7,57	0,32	1,1
HOX1000Wa	AS	5,816	7,45	14,71	0,00	2,1
HOX1000Wa (U)	AS	11,287	8,08	8,22	0,04	1,2
HOX1000Wa	AH	7,749	7,56	11,21	0,00	1,6
HOX1000Wa (U)	AH	6,604	8,08	14,05	0,12	2,0

Tabla 4.8.- Relaciones atómicas superficiales $(O/W)_{at}$ y $(W^{5+}/W_T)_{at}$, porcentajes máxicos O_{XPS} y W_{XPS} , y relación $\%W_{XPS}/\%W_{TOTAL}$ de los catalizadores de la serie We pretratados en diferentes atmósferas. Frescos y usados (U) en la reacción de descomposición del isopropanol.

Muestra	Pretrat.	$(O/W)_{at}$	$\% O_{XPS}$	$\% W_{XPS}$	$\left(\frac{W^{5+}}{W_T}\right)_{at}$	$\left(\frac{\%W_{XPS}}{\%W_{TOTAL}}\right)$
HWe	AH	5,505	8,52	17,79	0,00	2,6
HWe (U)	AH	6,679	9,87	16,98	0,00	2,5
HOXWe	AH	6,929	14,18	23,52	0,00	3,4
HOXWe (U)	AH	9,189	13,84	17,30	0,29	2,5

Los resultados obtenidos a partir de estos espectros se encuentran recogidos en las Tablas 4.5 a 4.8, en ellos también se incluyen los resultados obtenidos con los mismos catalizadores frescos, es decir, antes de ser usados en la reacción de descomposición del isopropanol con objeto de ser comparados.

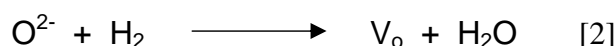
El hecho más importante que se puede destacar, al comparar los resultados obtenidos, es que en determinados catalizadores se detecta wolframio en estado de oxidación cinco después de la reacción. Así, se ha considerado que los picos que aparecen (Tabla 4.5) a una EL de $35,2 \pm 0,2$ eV en la región del $W4f_{7/2}$ corresponden a $W(V)$, como puede verse en la Figura 4.6. Los valores encontrados para la EL del $W(V)$ presentan una mayor variabilidad que para el

W(VI) o W(IV), ya que no existen patrones puros y estables para el W(V) igual que para los otros estados de oxidación. No obstante, la componente del W(V) en el conjunto del espectro (ver Figura 4.6) es claramente distinguible, apareciendo a menor EL que el W (VI) en un intervalo de entre 0,4 y 1,0 eV (16). Sin embargo, no se ha podido diferenciar en la región O_{1s} la proporción de oxígeno unido a W(V) dado que las EL se desplazan muy poco con respecto al WO₃, de hecho sólo se modifican entre 0,2 y 0,5 eV cuando se pasa de WO₃ a WO₂ (17,18). Por tanto, las diferencias serán aún menores en el caso del W(V).

La formación de W(V) se produce durante la reacción, y no se produce por reducción del WO₃ mediante el carbono del soporte, ya que, después del pretratamiento, que se realizó a una temperatura mayor que la de reacción, no se detectó. Además, una indicación de que la formación de W(V) se produce durante la reacción radica en el hecho de que la EL asignada al W(VI) es la misma antes y después de la reacción. Esto quiere decir que los picos asignados al W(VI) no abarcan también cierta componente del W(V) no deconvolucionado, y, que podría estar presente antes de la reacción, puesto que esto haría disminuir la EL respecto a los picos asignados después de la reacción. Por tanto, el pico a 35,2 eV es una nueva componente que aparece únicamente durante la reacción.

La aparición de W(V) en los catalizadores usados se debe a que las partículas de trióxido de wolframio son parcialmente reducidas por algunos de los reactivos o productos de la reacción. Así, por ejemplo, durante la reacción se produce hidrógeno como consecuencia de la formación de acetona mediante la deshidrogenación del isopropanol. Aunque la acetona es un producto muy

minoritario, sin embargo, la reacción de descomposición del isopropanol se llevó a cabo durante varias horas. De hecho, se ha calculado aproximadamente la cantidad de H₂ producida por los catalizadores durante la reacción, y aún en el caso más desfavorable (catalizador HOX1000W pretratado en He), se produjeron 400 μmoles de H₂ frente a los 86 μmoles de óxido de wolframio que tenía el catalizador usado en la reacción. Este hidrógeno puede dar lugar a una desoxigenación superficial parcial que creará vacantes aniónicas (19) de acuerdo con la ecuación [2].



Donde V_o es una vacante aniónica neutra que conservaría los dos electrones, por tanto para mantener la neutralidad eléctrica dos iones W(VI) pasarían a W(V).

Otra posibilidad sería que la acetona se formase en la reacción como consecuencia de la oxidación del propeno por la superficie del trióxido de wolframio, lo que daría también lugar a otra vacante aniónica neutra según la ecuación [3].



Así, por ejemplo, se ha publicado que la acetona es uno de los principales productos de reacción que se forman cuando el TiO₂ se reduce mediante propeno a 773 K (20). Sin embargo, este mecanismo aunque no se ha comprobado

experimentalmente podría descartarse en el trióxido de wolframio, ya que este posee unas características ácido-básicas superficiales muy diferentes a las del dióxido de titanio (3). Así, el mecanismo más apropiado para la formación de la acetona sobre el trióxido de wolframio, a partir de isopropanol y a las temperaturas a las que se llevó a cabo la reacción, sería mediante un mecanismo E1CB que transcurre sobre una pareja ácido-base. Mediante este mecanismo, en primer lugar se elimina un protón quedando una especie cargada negativamente (la base conjugada del sustrato), eliminándose a continuación un ion hidruro (21). Por esto, quizás el mecanismo más probable de formación de W(V) en estos catalizadores sea a través de la formación de vacantes aniónicas producidas por el hidrógeno desprendido en la formación de acetona.

La aparición de estas vacantes aniónicas, con la consiguiente formación de W(V), puede provocar que las unidades octaédricas de WO_6 , que forman la estructura del trióxido de wolframio, pasen de compartir vértices a compartir aristas (22), provocando una reestructuración de las partículas de óxido de wolframio que puede dar lugar a que se produzcan variaciones en la relación $\%W_{XPS} / \%W_{TOTAL}$ después de la reacción.

Como puede observarse en las Tablas 4.6 a 4.8 sólo en algunos catalizadores aparece W(V) después de su utilización en la reacción de descomposición del isopropanol, variando su porcentaje entre el 4 % para el catalizador HOX1000Wa, pretratado en AS, y el 39 % para el catalizador HOX1000W, en He. El que en otros catalizadores no se detectara W(V) puede ser debido, en principio, a que o bien no se formara durante la reacción, o por el

contrario si se formó se volvió a reoxidar a W(VI) una vez que el catalizador se sacó del reactor y se expuso al aire. Puesto que los experimentos de XPS no se realizaron “in situ” nada más terminar la reacción de descomposición del isopropanol.

Sin embargo, y a pesar de lo anterior, si se analizan los resultados recogidos en las Tablas 4.6 a 4.8 se observa que, por regla general, son los soportes con un alto contenido en oxígeno, tal y como viene determinado por la relación atómica superficial (O/W)_{at}, en los que no se detectó el W(V) después de la reacción. Esto sugiere que el oxígeno del soporte, por encima de un cierto porcentaje superficial, permite mantener al wolframio en estado de oxidación VI o bien reoxidó al W(V) a W(VI). Para ello, este oxígeno debe tener cierta movilidad superficial. Este fenómeno se puso de manifiesto durante el proceso de envejecimiento de determinados carbones activados oxidados (23). Todo esto será comprobado experimentalmente en trabajos posteriores.

4.4.- CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en la reacción de descomposición del isopropanol por los catalizadores de óxido de wolframio soportados, se puede decir que estos son netamente ácidos, ya que el producto mayoritario encontrado fue el propeno. En la reacción también se produjo una pequeñísima cantidad de acetona, no variando su concentración con la temperatura de reacción.

La acidez de los catalizadores está relacionada con la dispersión de los mismos, habiéndose encontrado que esta varía en el orden $W > W_e > W_a$. La atmósfera de pretratamiento también tiene gran influencia sobre la acidez de los catalizadores. Así, los pretratamientos en aire dan lugar a catalizadores más ácidos que el pretratamiento en He, y de aquellos, el pretratamiento en aire húmedo dió lugar, generalmente, a los catalizadores más ácidos.

El soporte también tiene gran influencia. Así, los soportes oxidados dan lugar a los catalizadores más ácidos. Además, se ha encontrado que la actividad para la formación de propeno crece linealmente al disminuir el pH_{PZC} de los catalizadores soportados.

La energía de activación para la formación de propeno prácticamente no varía con el tipo de soporte, pretratamiento y compuesto precursor. Esto indica que las variaciones en acidez encontradas se deben a variaciones en el número de sitios activos superficiales y no a su naturaleza. Esto es cierto excepto para el catalizador HOX1000W, pretratado en AH y AS, y para el catalizador HOX1000W_a, pretratado en He, AS y AH, en los que la E_p es más alta que en el resto. Esto indica que los grupos ácidos son de menor fortaleza, posiblemente por influencia de la basicidad del soporte.

Por último, el análisis mediante XPS de los catalizadores usados en la reacción revela que algunos de ellos poseen W(V). Éste se pudo producir por formación de vacantes aniónicas mediante desoxigenación superficial con el hidrógeno producido. La creación de estas vacantes aniónicas podría hacer que las

unidades octaédricas de WO_6 , que comparten vértices en el trióxido de wolframio, pasaran a compartir aristas, lo que haría variar las proporciones de W_{XPS} / W_{TOTAL} después de la reacción. El que en algunos catalizadores no aparezca $W(V)$, no está claro aún, pero puede estar relacionado con el mayor contenido en oxígeno superficial de los mismos, que en alguna medida evitaría la formación de vacantes aniónicas

4.5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 723, (1999).
- 2.- P. Carniti, A. Gervasini, y A. Auroux, *J. Catal.*, **150**, 274, (1994).
- 3.- A. Gervasini y A. Auroux, *J. Catal.*, **131**, 190, (1991).
- 4.- B. B. Bardin, S. V. Bordawekar, M. Neurock, y R. J. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10817, (1998).
- 5.- U. Flessner, D. J. Jones, J. Roziere, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, M. Trombetta, y G. Busca, *J. Mol. Catal. A*, **168**, 247, (2001).
- 6.- M. A. Alvarez-Merino, J. P. Joly, F. Carrasco-Marín, y C. Moreno-Castilla, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Enviado a publicar., (2002).
- 7.- M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, J. L. G. Fierro, y C. Moreno-Castilla, *J. Catal.*, **192**, 363, (2000).

- 8.- M. Ai y S. Suzuki, *J. Catal.*, **30**, 362, (1973).
- 9.- M. Ai y T. Ikawa, *J. Catal.*, **40**, 203, (1975).
- 10.- M. Ai, *J. Catal.*, **40**, 327, (1975).
- 11.- M. Ai, *J. Catal.*, **40**, 318, (1975).
- 12.- M. Ai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1328, (1976).
- 13.- M. Ai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2579, (1977).
- 14.- J. Bernholc, J. A. Horsley, L. L. Murrell, L. G. Sherman, y S. Soled, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1526, (1987).
- 15.- C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, y E. Rodríguez-Castellón, *Appl. Catal. A*, **183**, 345, (1999).
- 16.- C. Bigey, V. Logie, A. Bensaddik, J. L. Schmitt, y G. Maire, *J. Phys. IV France*, **8**, Pr5, 553, (1998).
- 17.- A. Scholz, B. Schnyder, y A. WoKaun, *J. Mol. Catal. A*, **138**, 249, (1999).
- 18.- L. Jr. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown, y D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3700, (1981).
- 19.- D. Haffad, A. Chambellan, y J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A*, **168**, 153, (2001).
- 20.- I. Aso, M. Nakao, N. Yamazoe, y T. Seiyama, *J. Catal.*, **57**, 287, (1979).

- 21.- Morrison, R. T. and Boyd, R. N., *Química Orgánica*, 2^a edn, Addison-Wesley Iberoamericana, Mexico, (1987).
- 22.- R. D. Bringans, H. Höchst, y H. R. Shanks, *Physical Review B*, **24**, 6, 3481, (1981).
- 23.- F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, J. P. Joly, y C. Moreno-Castilla, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.*, **92**, 15, 2779, (1996).

CAPÍTULO V

**CATALIZADORES DE ÓXIDO DE WOLFRAMIO
SOPORTADOS SOBRE LOS CARBONES CLORADOS.
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SU ÁREA
SUPERFICIAL, POROSIDAD, DISPERSIÓN, NATURALEZA
QUÍMICA Y ACIDEZ SUPERFICIAL**

5.1.- INTRODUCCIÓN

En el presente Capítulo se estudian las características de los catalizadores de óxido de wolframio soportados sobre los carbones activados clorados. En la revisión bibliográfica realizada no se ha encontrado ninguna publicación referente a este tipo de materiales, aunque si se han encontrado algunos trabajos recientes en los que se estudian sistemas químicos carbono-cloro-wolframio. Así, por ejemplo, se ha utilizado carburo de wolframio para la degradación de los CFC_s (1), también se ha usado WCl₆ en la activación química de carbonizados (2) e incluso se ha utilizado WO₃ como sensor de Cl₂ (3). Sin embargo, no se ha encontrado ninguna publicación referente a la preparación y caracterización de catalizadores de óxido de wolframio soportados sobre carbones activados clorados, ni a su uso en reacciones catalizadas.

5.2.- EXPERIMENTAL

5.2.1.- Preparación de los catalizadores

Para la preparación de los catalizadores se han utilizado (NH₄)₂WO₄ y W(EtO)₅ como compuestos precursores de wolframio, empleando los mismos métodos descritos el Capítulo III. También se intentó la preparación de catalizadores mediante el método de sublimación a vacío utilizando el W(CO)₆. Sin embargo, ésta no pudo llevarse a cabo debido a que el carbonilo no se

adsorbía en estos carbones. En la Tabla 5.1 figuran los catalizadores, sus precursores metálicos, métodos de preparación y contenido final en wolframio.

Tabla 5.1.- Resumen de los métodos de preparación de los catalizadores soportados en los carbones clorados y su contenido en wolframio.

Catalizador	Soporte	Precursor	Método	% W
H1Wa	H1	(NH ₄) ₂ WO ₄	Impregnación incipiente / acuosa	7,4
H2Wa	H2			8,1
H1We	H1	W(EtO) ₅	Adsorción en disolución / n-hexano	7,5
H2We	H2			7,7

Estos catalizadores solamente fueron pretratados en AH (procedimiento descrito en el Capítulo II) dado que con este pretratamiento se han obtenido los mejores resultados de actividad catalítica con los catalizadores soportados sobre carbones oxidados. Además, una atmósfera húmeda es óptima para el proceso de descomposición del W(EtO)₅ (4).

5.2.2.- Área superficial de los catalizadores

La caracterización textural de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante la técnica de adsorción de gases ya descrita en el Capítulo II.

5.2.3.- *Dispersión y naturaleza química de los catalizadores*

En la caracterización de la dispersión, naturaleza química y acidez de los catalizadores se han empleado las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, DRX, DTP, XPS y medidas de acidez, basadas en el comportamiento de los catalizadores en la reacción de descomposición del isopropanol y determinación del pH_{PZC} . Todas estas técnicas ya han sido descritas en Capítulos anteriores.

5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1.- *Área superficial de los catalizadores soportados*

Los valores de área superficial obtenidos de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K mediante la aplicación de la ecuación de BET se encuentran recogidos en la Tabla 5.2. Como puede observarse los valores de S_{N_2} de los catalizadores son similares a los de su soporte o ligeramente superiores.

Tabla 5.2.- Área superficial BET de los catalizadores pretratados en AH.

Catalizador	S_{N_2} (m^2g^{-1})	Catalizador	S_{N_2} (m^2g^{-1})
H1	543	H2	581
H1Wa	602	H2Wa	583
H1We	587	H2We	603

5.3.2.- *Dispersión y naturaleza química de los catalizadores*

En este apartado se van a estudiar la caracterización de los catalizadores mediante las técnicas de METAR, DTP y XPS.

5.3.2.1.- *Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución*

Mediante esta técnica se han estudiado los catalizadores de la serie Wa y We pretratados en AH. Algunas de las microfotografías obtenidas con los catalizadores H1Wa y H1We se recogen, como ejemplo, en la Figura 5.1. A partir de ellas se han obtenido los histogramas de la distribución del tamaño de partículas que se representan en la Figura 5.2. Los tamaños medios de partícula obtenidos de los histogramas se recogen en la Tabla 5.3. Como puede observarse, los valores de \bar{d} para los catalizadores H1Wa y H2Wa son similares, mientras que en los catalizadores de la serie We los valores de \bar{d} son menores que los de la serie Wa, disminuyendo este valor al aumentar el contenido en cloro del soporte. La mayor dispersión de los catalizadores de la serie We con respecto a los de la serie Wa ya fue encontrada anteriormente en los catalizadores preparados con los otros soportes no clorados. Por otra parte, en los catalizadores de la serie We el cloro del soporte parece jugar un papel importante en la dispersión de la fase metálica.

Tabla 5.3.- Tamaño medio de partícula de los catalizadores pretratados en AH.

Catalizador	\bar{d} (nm)	Catalizador	\bar{d} (nm)
H1Wa	82	H1We	54
H2Wa	75	H2We	36

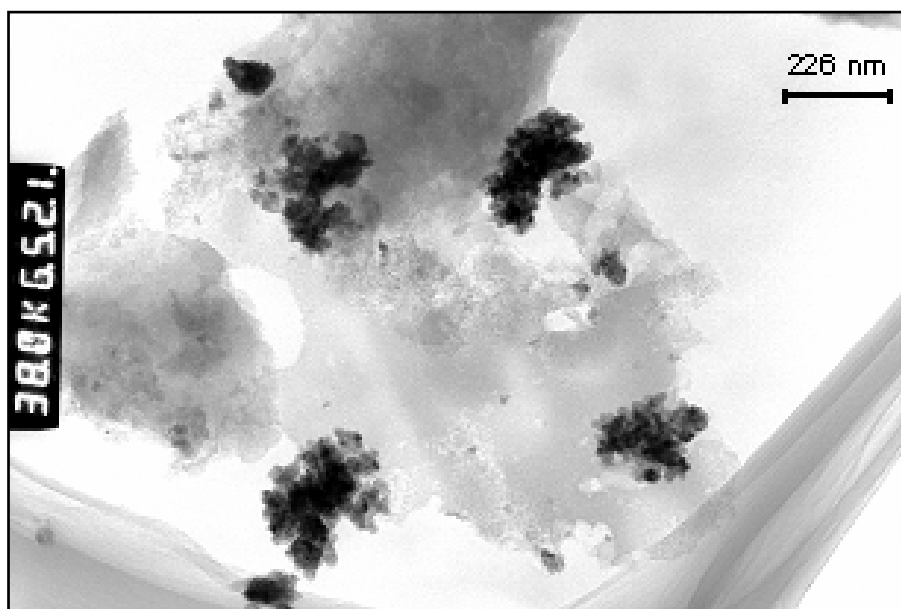


Figura 5.1.a.- Microfotografía correspondiente al catalizador H1Wa pretratado en AH.

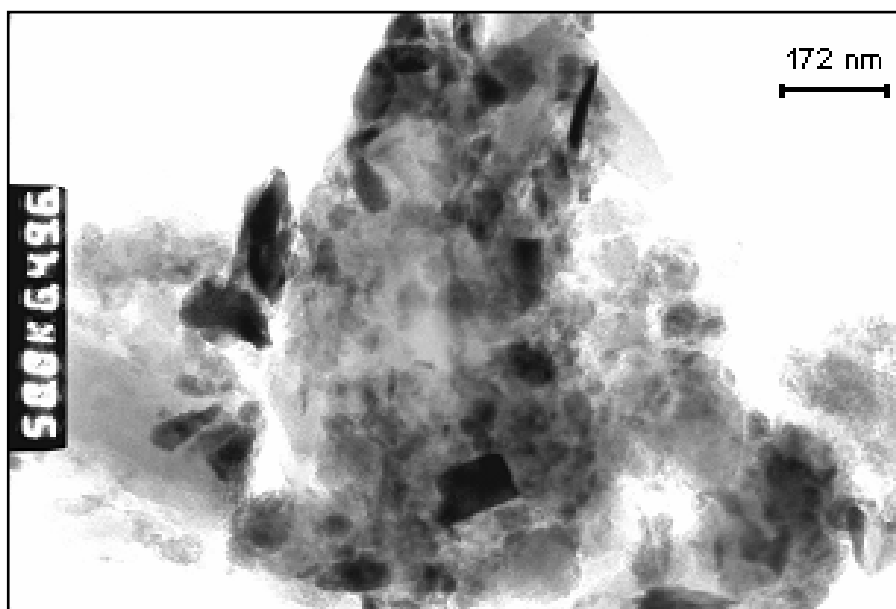


Figura 5.1.b.- Microfotografía correspondiente al catalizador H1We pretratado en AH.

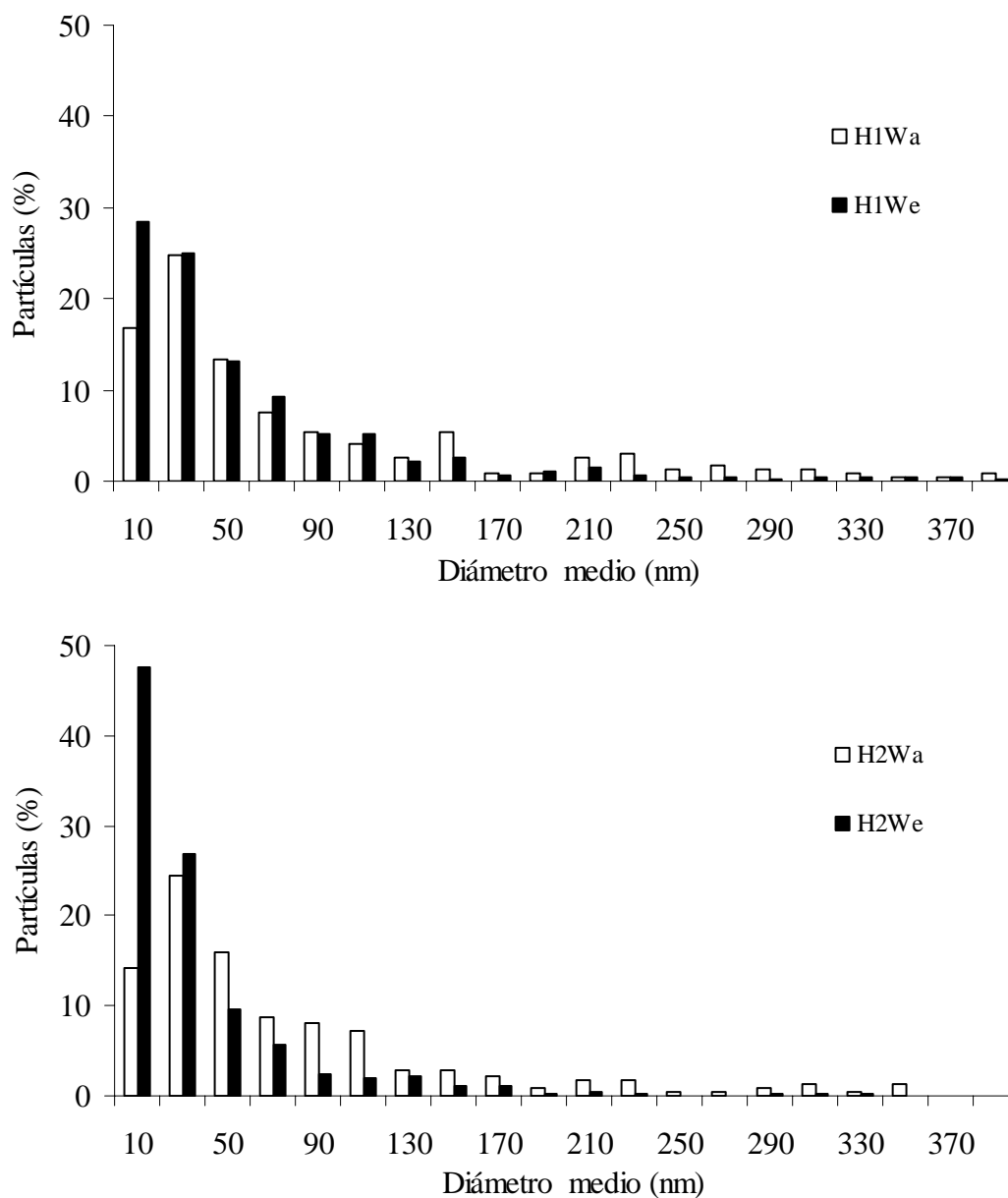


Figura 5.2.- Distribuciones de tamaño de partículas metálicas en los catalizadores H1Wa y H1We (arriba), y, H2Wa y H2We (abajo) pretratados en AH.

5.3.2.2.- Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores de ambas series pretratados en AH se recogen en la Figura 5.3. Como se observa en ella, los catalizadores de la serie We no presentan picos de difracción correspondientes a la fase metálica, mientras que los de la serie Wa presentan picos de difracción bien definidos a los ángulos 23,16; 23,56 y 24,30° que son coincidentes con los tres picos de máxima intensidad del WO₃ monoclínico (Ficha JCPDS-05-0363). Estos resultados, junto con los obtenidos mediante METAR, indican que las partículas de óxido de wolframio en el caso de los catalizadores de la serie We se encuentran, fundamentalmente, en forma de láminas delgadas y posiblemente de baja cristalinidad. Sin embargo, en los catalizadores de la serie Wa el óxido de wolframio se encontraría en forma de grandes partículas tridimensionales.

5.3.2.3.- Desorción térmica programada

En estas muestras, al igual que se hizo con sus respectivos soportes, se siguió de forma cuantitativa el CO, CO₂ y H₂ eliminado, y de forma cuantitativa el cloro.

En la Figura 5.4, y a título de ejemplo, se exponen los perfiles de desorción de Cl de los catalizadores de la serie We pretratados en AH, observándose como el catalizador H2We desorbe más cloro que el catalizador H1We del mismo modo que ocurría con sus respectivos soportes estudiados en el Capítulo II. En dicha Figura se observa que el cloro desorbe principalmente a partir de los 1100 K.

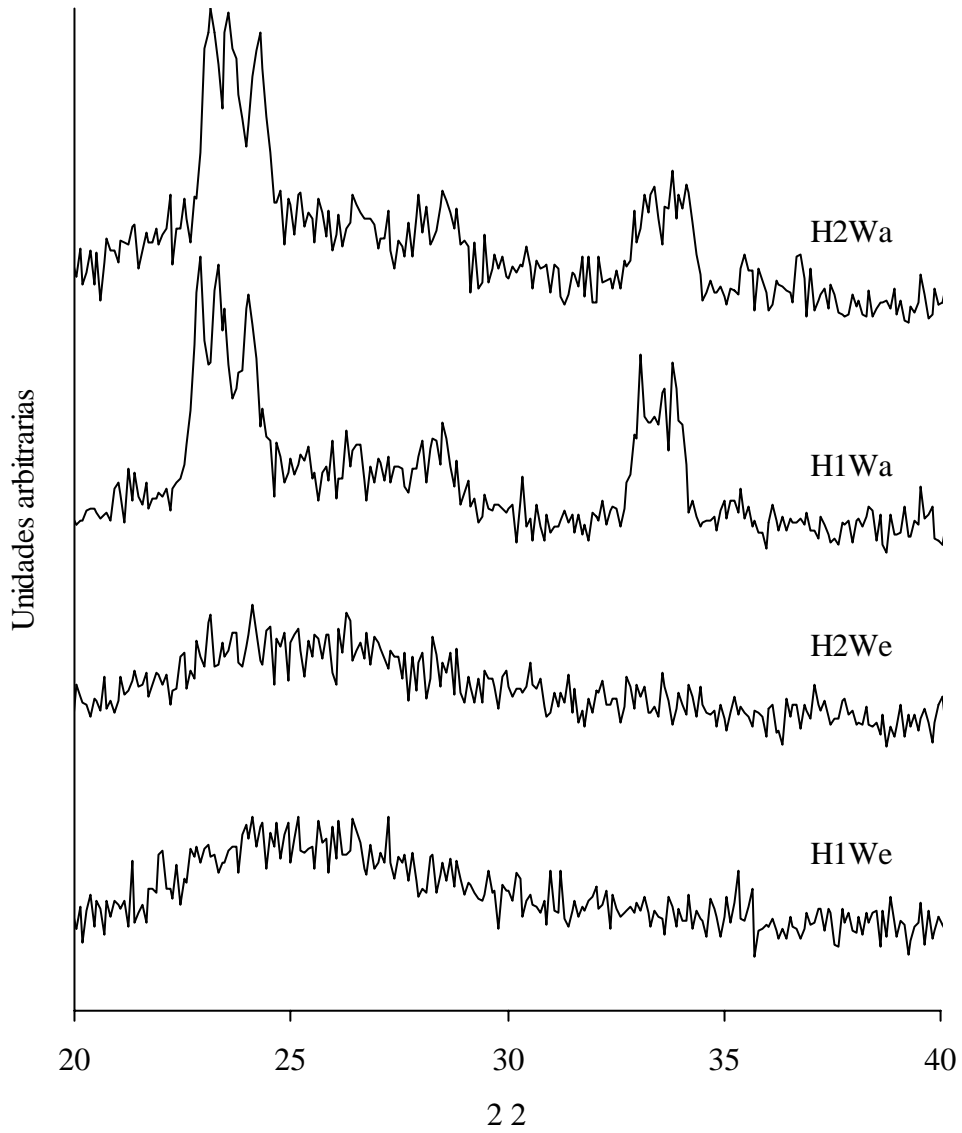


Figura 5.3.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores pretratados en AH.

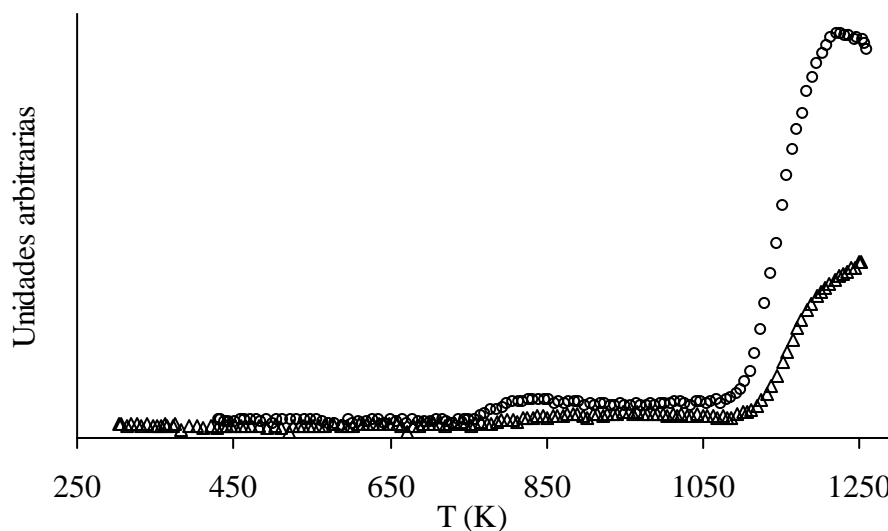


Figura 5.4.- Perfiles de desorción de Cl de las muestras H1We (Δ) y H2We (\circ) pretratadas en aire húmedo.

En la Tabla 5.4 se recogen las cantidades de CO, CO₂ y H₂ desorbidas de estos catalizadores, así como los valores del parámetro Q, el cual fue definido en el Capítulo III. El valor de Q, dependiendo de la serie a la que pertenezca el catalizador, varía de forma diferente al aumentar el contenido en Cl del soporte. Así, en el caso de los catalizadores de la serie Wa éste aumenta al pasar del HWa al H1Wa para volver a disminuir en el H2Wa, alcanzando el mismo valor que en HWa. Sin embargo, en los catalizadores de la serie We, se observa que Q incrementa, progresivamente y de forma considerable, con el contenido en cloro del soporte. Por otra parte, los valores de Q en los catalizadores de la serie We son mucho mayores que en los de la serie Wa. Estos resultados indican que los catalizadores de la serie We poseen una dispersión mayor (o menor tamaño de partícula) que los de la serie Wa. Además, en los primeros al aumentar el

contenido en cloro del soporte se produce un aumento de la dispersión del óxido de wolframio. Este efecto del cloro no parece observarse tan claramente en la serie Wa. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante METAR.

Tabla 5.4.- Cantidades de H₂, CO y CO₂ desorbidas ($\mu\text{mol g}^{-1}$) hasta 1273 correspondientes a los catalizadores pretratados en aire húmedo.

Muestra	H ₂	CO	CO ₂	Q
HWa	22	2990	368	700
H1Wa	4	3046	325	950
H2Wa	3	2926	319	706
HWe	28	3197	523	1218
H1We	7	3495	527	1804
H2We	1	4394	667	2870

Por otra parte, el efecto del cloro del soporte sobre la dispersión del óxido de wolframio podría ejercerse bien durante el proceso de deposición del precursor metálico sobre el soporte o bien durante el pretratamiento en AH a 623 K.

Como se observa en la Tabla 5.4, en el intervalo de temperaturas estudiado prácticamente no se detecta desorción de H₂ en estos catalizadores, tal y como ocurrió en los soportes. Esto puede deberse a que la fijación de Cl al soporte en parte se lleva a cabo por desplazamiento del hidrógeno del mismo.

Finalmente, en la Figura 5.5 se han representado los perfiles de desorción de cloro en los catalizadores preparados con el soporte H2. De ella se deduce que

la cantidad de cloro desorbida es menor en los catalizadores, particularmente en el de la serie We, que en el caso del soporte. Esto puede indicar la presencia de una cierta interacción enlazante entre el Cl del soporte y el óxido de wolframio, la cual sería mayor en el caso del catalizador H2We. Resultados similares se obtuvieron con los catalizadores soportados sobre H1.

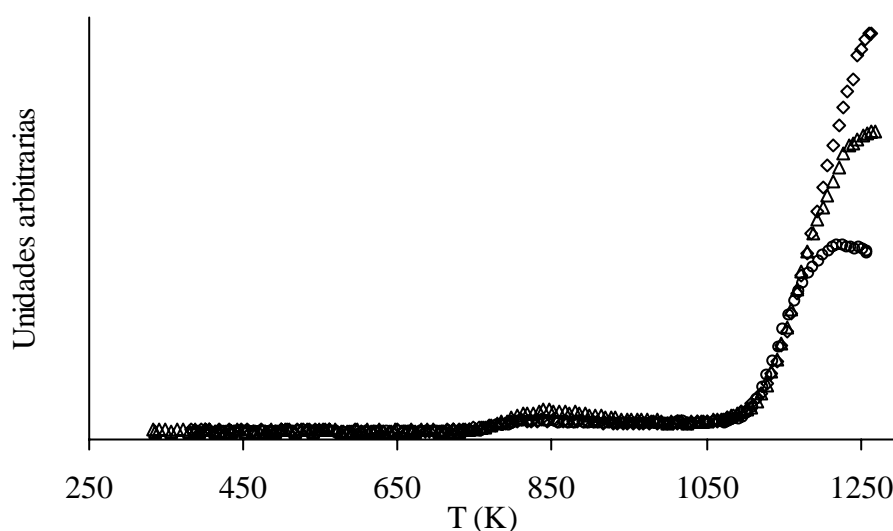


Figura 5.5.- Perfiles de desorción de Cl de las muestras H2 (\diamond), H2Wa (Δ), y H2We (\circ) pretratadas en aire húmedo.

5.3.2.4.- Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

Para los catalizadores soportados sobre los carbones clorados se han registrado los espectros de las regiones C_{1s} , O_{1s} , W_{4f} y Cl_{2p} . Estos espectros se han obtenido en todos los catalizadores antes y después del pretratamiento en aire húmedo a 623 K. A partir de ellos se han calculado los distintos porcentajes másicos y relaciones atómicas superficiales de la misma forma que se comentó en

Capítulos anteriores. En las Figuras 5.6 y 5.7 se representan, a título de ejemplo, los espectros de las regiones Cl_{2p} y W_{4f} correspondientes a los catalizadores H1Wa y H1We antes del pretratamiento en AH. En el espectro de la región Cl_{2p} aparecen dos picos correspondientes a las componentes 1/2 y 3/2 a 202,4 y 200,4 eV típicas de un cloro enlazado covalentemente (5-7) y similares a los encontrados con los soportes clorados. Sin embargo, en los perfiles XPS de la región del W_{4f} se pueden apreciar en cada caso dos especies diferentes de wolframio. A partir de los resultados de la deconvolución de estos espectros, así como de los de la región O_{1s} y N_{1s} , se han obtenido los valores de EL que aparecen en la Tabla 5.5. También de estos espectros se han obtenido los porcentajes máxicos y las relaciones atómicas que se recogen en la Tabla 5.6. En esta última Tabla, además de los datos cuantitativos discutidos en los Capítulos anteriores, se han introducido tres nuevas relaciones atómicas, las cuales se definen a continuación:

$(W^{Cl} / W_T)_{at}$: Relación de átomos de wolframio que interaccionan con cloro respecto al total de átomos de wolframio.

$(W^{NH_4^+} / W_T)_{at}$: Relación de átomos de wolframio que interaccionan con amonio respecto al total de átomos de wolframio.

$(N_{NH_4^+} / W_T)_{at}$: Relación de átomos de nitrógeno (en iones amonio) respecto al total de átomos de wolframio.

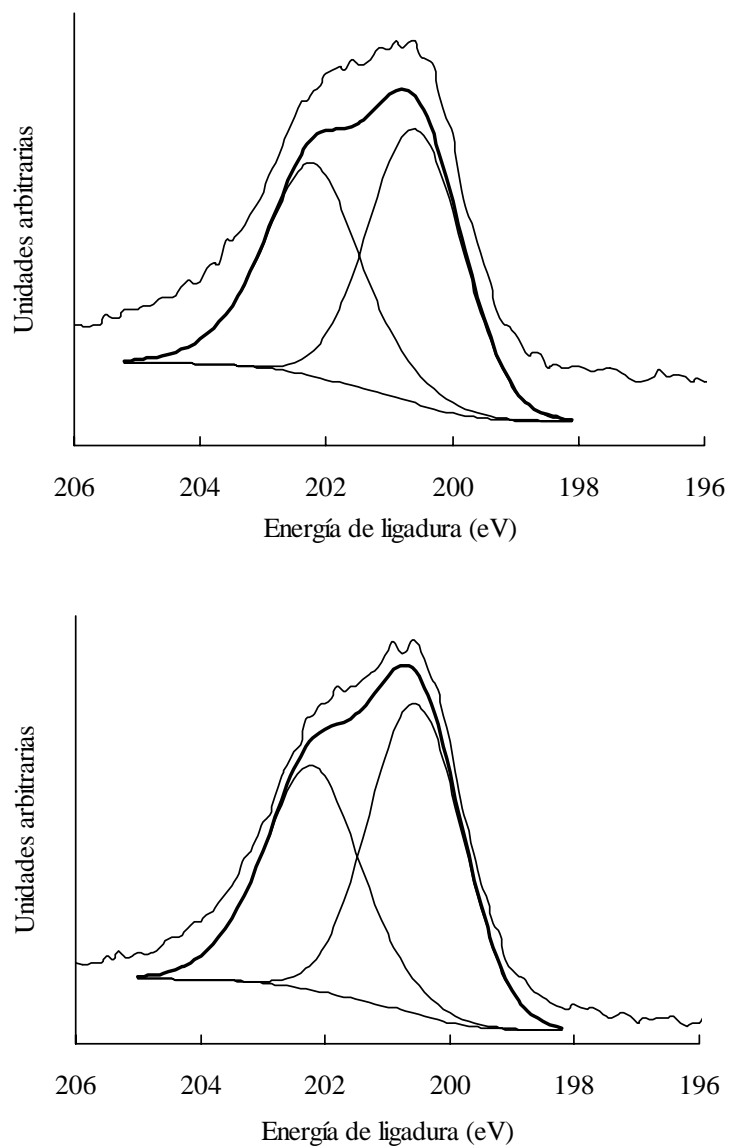


Figura 5.6.- Perfiles XPS de la región Cl_{2p} correspondientes a los catalizadores H1Wa (arriba) y H1We (abajo) sin pretratar.

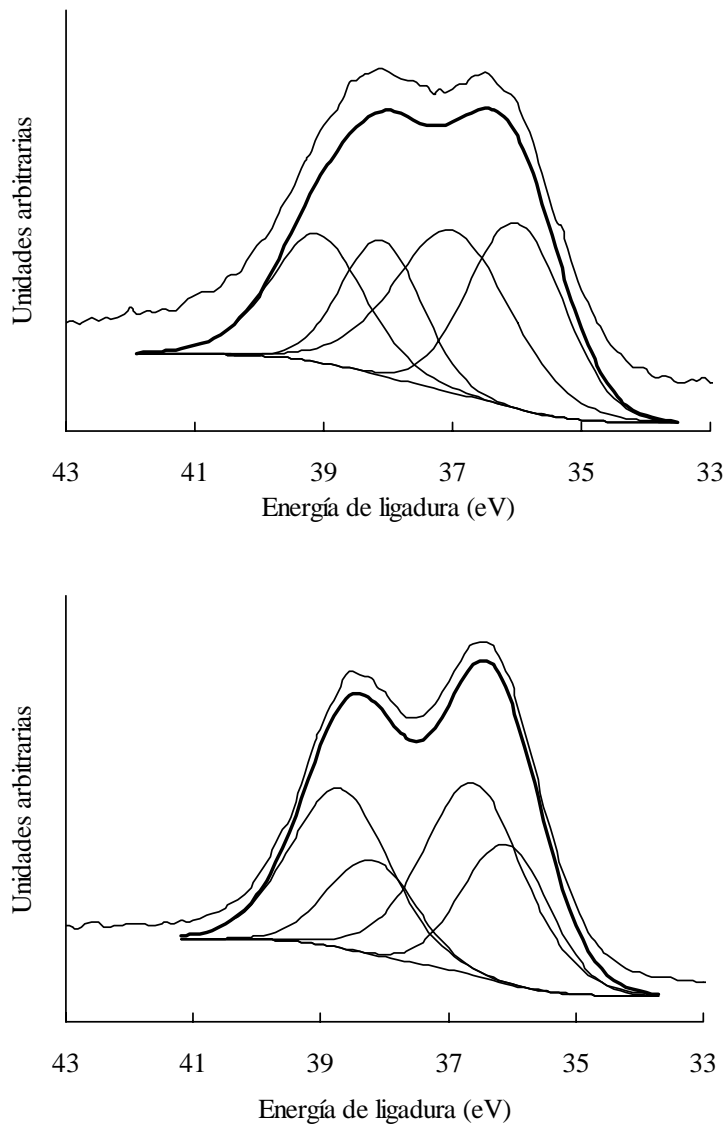


Figura 5.7.- Perfiles XPS de la región W_{4f} correspondientes a los catalizadores H1Wa (arriba) y H1We (abajo) sin pretratar.

Tabla 5.5.- Energías de ligadura (eV) de las regiones $W_{4f_{7/2}}$, O_{1s} , Cl_{2p} , y N_{1s} de los catalizadores sin pretratar obtenidas mediante XPS. Entre paréntesis los porcentajes de área de cada pico.

Muestra	$W_{4f_{7/2}}$	O_{1s}	$Cl_{2p_{3/2}}$	N_{1s}
H1Wa	36,0	531,5 (64)	200,6	400,3 (24)
	37,0	533,5 (36)		402,7 (76)
H2Wa	36,1	531,6 (66)	200,6	399,5 (21)
	36,9	533,5 (34)		402,6 (79)
H1We	36,1	531,4 (71)	200,6	
	36,6	533,0 (29)		
H2We	35,9	531,2 (70)	200,5	
	36,6	533,0 (30)		

Tabla 5.6.- Resultados cuantitativos obtenidos mediante XPS de los catalizadores sin pretratar.

Muestra	$\left(\frac{N_{NH_4^+}}{W_T}\right)_{at}$	$\left(\frac{W^{NH_4^+}}{W_T}\right)_{at}$	$\left(\frac{W^{Cl}}{W_T}\right)_{at}$	% W	% N	$\left(\frac{\%W_{XPS}}{\%W_{TOTAL}}\right)$
H1Wa	1,043	0,523	-	24,27	2,54	3,3
H2Wa	1,074	0,593	-	28,75	2,98	3,6
H1We	-	-	0,638	26,81	-	3,6
H2We	-	-	0,622	28,68	-	3,7

Los catalizadores de la serie Wa presentan dos picos $W_{4f_{7/2}}$ con EL de 36,0 y 37,0 eV, los cuales se han asignado a W(VI) en el óxido de wolframio y en el wolframato amónico respectivamente. También, la presencia de wolframato

amónico sin descomponer se pone de manifiesto por la presencia de un pico en la región N_{1s} a 402,6 eV correspondiente a NH_4^+ . Además, la relación atómica ($N_{NH_4^+} / W_T$)_{at} posee un valor doble al encontrado para la relación ($W^{NH_4^+} / W_T$)_{at}. En estos catalizadores, además, parte del nitrógeno (hasta un 20 %) se encuentra en forma de grupos amina (EL N_{1s} a 400 eV aprox.), posiblemente enlazado al carbono del soporte (6).

Por el contrario, en el caso de los catalizadores de la serie We los dos picos que aparecen a 36,1 y 36,6 eV corresponderían a la presencia de óxido de wolframio (VI) y a la existencia de enlaces W-Cl. Así, McGuire y col. (6,8), determinaron para el oxiclورو de wolframio, $WOCl_4$, una EL correspondiente al pico $W_{4f_{7/2}}$ 0,6 eV superior que la obtenida para el WO_3 en las mismas condiciones experimentales. Como pone de manifiesto la relación (W^{Cl} / W_T)_{at}, que se recoge en la Tabla 5.6, durante la preparación de los catalizadores se obtiene una alta proporción de átomos de wolframio enlazados al cloro previamente unido al carbón, obteniéndose de esta forma un anclaje de las partículas de óxido de wolframio al soporte. Es importante resaltar también, que en estos catalizadores no se detectó la presencia del pentaetóxido de wolframio, ya que, la reactividad de este compuesto con el agua es muy elevada, siendo suficiente la humedad ambiental para hidrolizar los enlaces entre el wolframio y los grupos etóxido (4). Por tanto, posiblemente la descomposición de este compuesto sucedió durante el proceso de secado el cual se realizó en aire a 383 K, tal y como se indicó en el Capítulo III. De todas formas, esto no debe afectar a la capacidad que presenta el pentaetóxido de wolframio, frente al wolframato

amónico, para anclarse al soporte a través de los grupos superficiales de cloro que presenta éste.

En los espectros Cl_{2p} no se han deconvolucionado los picos correspondientes a los enlaces W-Cl y Cl-C. Esto es debido a que las EL de estos enlaces están muy próximas como consecuencia del carácter covalente de los mismos, y por tanto, no se pudo cuantificar con precisión las áreas correspondientes a los distintos picos. No obstante, se aprecia que la anchura a mitad de altura de los picos Cl_{2p} de estos catalizadores es mayor que en el caso de sus correspondientes soportes, lo cual es coherente con la existencia de los enlaces Cl-W.

Por último, los resultados del % W_{XPS} y de la relación % W_{XPS} / % W_{TOTAL} que se recogen en la Tabla 5.6 indican que en los catalizadores, tanto de la serie Wa como de la We, existe una alta proporción de wolframio sobre la superficie más externa del soporte siendo además la misma en todos ellos.

De igual forma que ocurría en el caso de los catalizadores soportados sobre los carbones oxidados el pico de la región O_{1s} , que en los soportes aparecía a 532 eV, en los catalizadores aparece a menor EL (Tabla 5.5) como consecuencia de la presencia del óxido de wolframio, incrementando también su porcentaje de área por dicho motivo.

Los perfiles XPS de las regiones Cl_{2p} , O_{1s} y W_{4f} de los catalizadores anteriores también se obtuvieron después del pretratamiento en AH a 623 K.

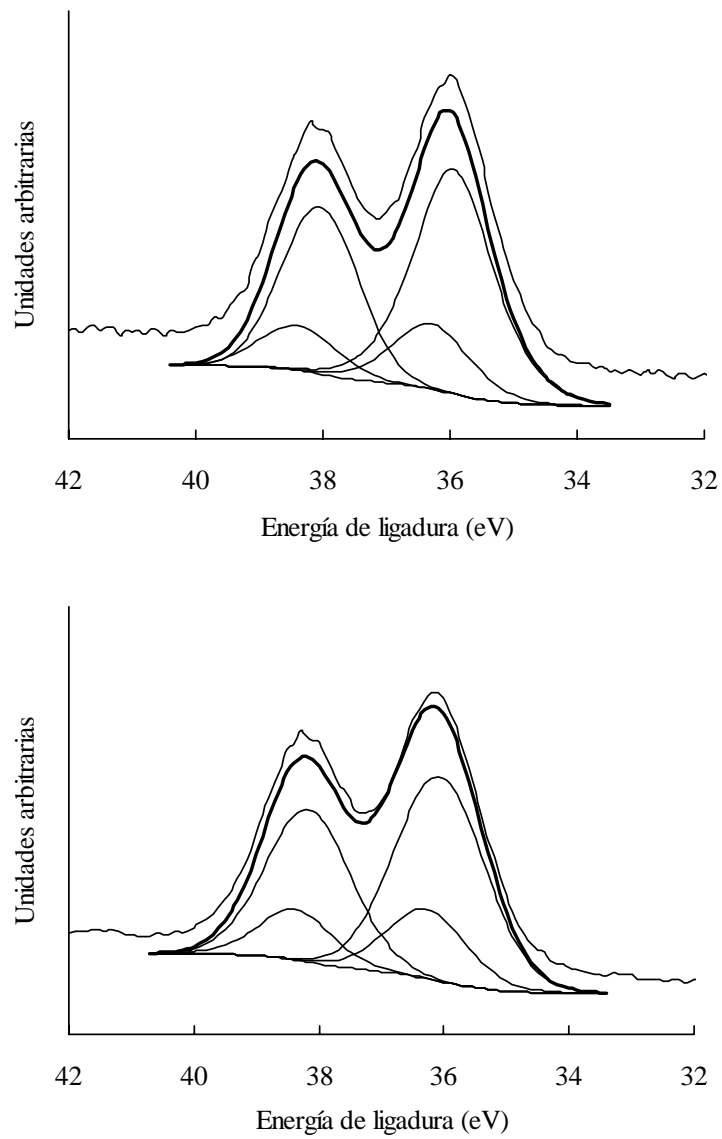


Figura 5.8.- Perfiles XPS de la región W_{4f} correspondientes a los catalizadores H1Wa (arriba) y H1We (abajo) pretratados en AH.

Como ejemplo, en la Figura 5.8 se recoge los perfiles XPS de la región W_{4f} de los catalizadores H1Wa y H1We. A partir de estos espectros se han obtenido las energías de ligadura que aparecen en la Tabla 5.7, así como las relaciones atómicas y porcentajes másicos que se recogen en la Tabla 5.8.

El perfil XPS de la región del W_{4f} muestra, tanto en los catalizadores de la serie We como a los de la serie Wa, dos picos correspondientes a energías de ligadura de 36,0 y de 36,3 – 36,5 eV. El primero corresponde al W(VI) en el óxido de wolframio, y, el segundo, se ha asignado a W(VI) enlazado a cloro tal y como se indicó anteriormente. Por tanto, en los catalizadores de la serie Wa, preparados con wolframato amónico, los enlaces W-Cl se forman durante la descomposición de esta sal en el pretratamiento en AH a 623 K.

Si se compara la relación $\%W_{XPS}/\%W_{TOTAL}$ antes y después del pretratamiento de los catalizadores, se observa que en los de la serie We no varía, y, en los de la serie Wa se produce una marcada disminución. Como se ha visto anteriormente, en la serie We ya existían enlaces W-Cl antes del pretratamiento y, además, el etóxido de wolframio (V) posiblemente se descomponga durante la preparación y manipulación posterior del catalizador preparado. Estas circunstancias harían que durante el pretratamiento en AH a 623 K prácticamente no se produjese una redistribución de la fase metálica, no afectando, por tanto este pretratamiento a la relación $\%W_{XPS}/\%W_{TOTAL}$ en los catalizadores de esta serie. Sin embargo, como puede verse al comparar los valores de las Tablas 5.6 y 5.8, la proporción de enlaces W-Cl detectados por XPS disminuye considerablemente durante el pretratamiento, posiblemente debido a que estos enlaces pueden

hidrolizarse mediante el vapor de agua de la atmósfera de pretratamiento. Por tanto, si esto es así, el número de enlace W-Cl que permanecerían podría ser los que están en equilibrio a la presión de vapor de agua utilizada.

Tabla 5.7.- Energías de ligadura (eV) de las regiones O_{1s} y W4f_{7/2} de los catalizadores pretratados en aire húmedo. Entre paréntesis los porcentajes de área de cada pico.

Muestra	O _{1s}		W4f _{7/2}
HWa	531,3	(66)	36,0
	533,6	(34)	
H1Wa	531,4	(65)	35,9
	533,6	(35)	
H2Wa	531,4	(67)	35,8
	533,7	(33)	
HWe	531,3	(62)	35,9
	533,6	(38)	
H1We	531,5	(69)	36,0
	533,6	(31)	
H2We	531,4	(75)	36,0
	533,5	(25)	

Tabla 5.8.- Resultados cuantitativos obtenidos mediante XPS de los catalizadores pretratados en AH.

Muestra	$\left(\frac{W^{Cl}}{W_T}\right)_{at}$	% W _{XPS}	% W _{TOTAL}	$\left(\frac{\%W_{XPS}}{\%W_{TOTAL}}\right)$
HWa	-	15,10	7,4	2,04
H1Wa	0,214	13,37	7,4	1,81
H2Wa	0,298	10,61	8,1	1,31
HWe	-	17,79	6,9	2,58
H1We	0,229	22,51	7,5	3,00
H2We	0,302	25,30	7,7	3,29

De acuerdo con lo comentado anteriormente, el pretratamiento de los catalizadores de la serie Wa produce, por una parte, la descomposición del wolframato amónico, que como se ha visto estaba preferentemente situado en la superficie externa del soporte, y, por otra, la formación de enlaces W-Cl. Este proceso si produce una redistribución de la fase metálica que hace disminuir marcadamente la relación % W_{XPS}/% W_{TOTAL}. De acuerdo con los resultados de DRX, en estos catalizadores se obtienen grandes partículas tridimensionales después del pretratamiento en AH. Esto explicaría la disminución que se produce en la anterior relación, ya que la formación de grandes partículas tridimensionales, en vez de laminares como ocurre en la serie We, llevaría consigo el que un menor número de átomos de wolframio superficiales puedan ser detectados mediante XPS.

5.3.3.- Acidez superficial

Las medidas de la acidez de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante la determinación del pH_{PZC} y estudiando el comportamiento de los catalizadores en la reacción de descomposición del isopropanol. Además, se analizarán los catalizadores usados en dicha reacción mediante XPS.

Los valores del pH_{PZC} de estos catalizadores se recogen en la Tabla 5.9, encontrándose que la acidez de los catalizadores de la serie Wa prácticamente es la misma en todos ellos, y en el caso de los catalizadores de la serie We aumenta con el contenido en Cl del soporte.

Tabla 5.9.- Valores del pH_{PZC} de los catalizadores pretratados en AH.

Catalizador	pH_{PZC}	Catalizador	pH_{PZC}
HWa	4,36	HWe	3,60
H1Wa	4,36	H1We	3,06
H2Wa	4,46	H2We	2,71

En la reacción de descomposición del isopropanol dan el mismo tipo de productos que los anteriormente estudiados en el Capítulo IV. En la Tabla 5.10 figuran los datos de actividad para la formación de propeno (r_{P}) y acetona (r_{A}), la relación ($r_{\text{A}} / r_{\text{P}}$) y la energía de activación para la formación de propeno (E_{P}) obtenida de la aplicación de la ecuación de Arrhenius.

Como puede observarse en dicha Tabla, los catalizadores de la serie We son mucho más activos que los de la serie Wa debido a la mayor dispersión alcanzada en los primeros. Este hecho ya se puso de manifiesto también en los catalizadores soportados en los carbones activados oxidados.

Tabla 5.10.- Resultados obtenidos en la reacción de descomposición del isopropanol con los catalizadores pretratados en AH.

Catalizador	C (%)	r_P (383 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A (383 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A / r_P	E_P (*) (kJmol^{-1})
HWe	33,3	641,5	34,8	0,054	$108,2 \pm 5,1$
H1We	28,0	461,3	17,0	0,037	$101,1 \pm 5,8$
H2We	22,6	348,4	12,3	0,035	$101,3 \pm 2,3$
Catalizador	C (%)	r_P (403 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A (403 K) ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	r_A / r_P	E_P (*) (kJmol^{-1})
HWa	39,6	691,4	11,5	0,017	$102,6 \pm 2,5$
H1Wa	13,1	214,2	7,0	0,033	$92,5 \pm 4,4$
H2Wa	11,7	177,8	10,1	0,057	$98,6 \pm 2,1$

(*) Entre 353 y 393 K, y, 363 y 403 K, para las series We y Wa respectivamente.

Por otra parte, los valores de r_P , en ambas series, disminuyen al aumentar el contenido en Cl del soporte. Este resultado parece sorprendente, al menos en los catalizadores de la serie We, ya que en ellos el pH_{PZC} disminuye al aumentar el contenido en Cl del soporte, habiéndose encontrado con los catalizadores estudiados previamente que r_P incrementa linealmente al disminuir el pH_{PZC} del catalizador.

Los resultados obtenidos en la reacción de descomposición del isopropanol parecen indicar que, los centros ácidos de Brönsted disminuyen al aumentar el contenido en Cl del soporte, ya que en ese sentido disminuye la actividad para la deshidratación, reacción que como es conocido es catalizada por este tipo de centros (9). Esto podría ser debido a la formación de enlaces W-Cl, ya que estos incrementan, como puede verse en la Tabla 5.8, con el contenido en cloro del soporte. Sin embargo, en los catalizadores de la serie We, la acidez determinada mediante medidas del pH_{PZC} incrementa al aumentar el contenido en cloro del soporte. Esto se debe a que este tipo de medidas de acidez puede determinar tanto los centros ácidos de Brönsted como los de Lewis. Por tanto, la presencia de enlaces W-Cl entre el soporte clorado y las partículas de óxido de wolframio hace que disminuya la acidez de Brönsted de los mismos y aumente su acidez de Lewis. El que el pH_{PZC} de los catalizadores de la serie Wa no varíe con el contenido en cloro del soporte, puede estar relacionado con el tamaño mucho mayor de las partículas metálicas de estos catalizadores, y con el menor número de enlaces W-Cl que presentan. Por último, hay que indicar que los valores de E_p en los catalizadores soportados sobre los carbones clorados son similares a los encontrados con los soportados sobre el carbón H, lo que indica que la disminución observada en r_p se debe a la pérdida de centros ácidos superficiales con la cloración.

Al igual que se hizo con los catalizadores del Capitulo anterior en este caso también se caracterizaron mediante XPS después de ser usados en la reacción de descomposición del isopropanol.

En la Tabla 5.11 se recoge los resultados del análisis cuantitativo de los perfiles XPS de las regiones Cl_{2p} y W_{4f} . Los resultados obtenidos muestran la formación de $W(V)$, que unido a la pérdida de concentración superficial de wolframio, son los mismos efectos que sucedían en los catalizadores del Capítulo anterior de las series Wa y We.

Tabla 5.11.- Resultados cuantitativos obtenidos mediante XPS de los catalizadores pretratados en AH. Frescos y usados (U) en la reacción de descomposición del isopropanol.

Muestra	$\%(W^{Cl})_{XPS} (*)$	$\% W_{XPS}$	$\left(\frac{W^{5+}}{W_T}\right)_{at}$	$\left(\frac{\%W_{XPS}}{\%W_{TOTAL}}\right)$
H1Wa	2,86	13,37	0,00	1,81
H1Wa (U)	1,71	8,96	0,00	1,21
H2Wa	3,16	10,61	0,00	1,31
H2Wa (U)	4,36	10,02	0,06	1,24
H1We	5,15	22,51	0,00	3,00
H1We (U)	2,92	19,35	0,25	2,58
H2We	7,64	25,30	0,00	3,29
H2We (U)	6,60	20,68	0,07	2,69

(*) Porcentaje másico de átomos de wolframio unidos a cloro.

Por otra parte, la relación $\%W_{XPS}/\%W_{TOTAL}$ en todos los casos disminuye en mayor o menor medida durante la reacción, esto implica que durante ella se produce un incremento en el tamaño de partícula de los catalizadores mediante

sinterización, o bien que debido a la aparición de W(V) se altere esta relación como ya se explicó en el Capítulo anterior.

Por último, el número de enlaces W-Cl, en general, disminuye durante la reacción. Una explicación podría ser que estos se hidrolicen debido a la formación de vapor de agua como producto secundario de la reacción.

5.4.- CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican claramente que en los catalizadores de la serie We se forman durante la preparación enlaces W-Cl, lo cual, ancla a las partículas de óxido de wolframio a los grupos halogenados del soporte. Además, todo el compuesto precursor se encuentra descompuesto. En el caso de los catalizadores de la serie Wa, no se forman estos enlaces durante la preparación, quedando una gran cantidad de wolframato amónico sin descomponer. En ambas series de catalizadores, el wolframio se encuentra, esencialmente, depositado en la superficie más externa de los soportes.

Durante el pretratamiento en aire húmedo 623 K de los catalizadores de la serie We no se produce una redispersión de la fase metálica, debido a que ésta en parte está anclada al soporte y a que el compuesto precursor ya estaba descompuesto. En definitiva, la concentración de óxido de wolframio en la superficie del soporte no varía, aunque si disminuye el número de enlaces W-Cl debido, posiblemente, a su hidrólisis por el vapor de agua de la atmósfera de pretratamiento. Por el contrario, durante el mismo pretratamiento, en los

catalizadores de la serie Wa se produce una redispersión de la fase metálica debido a la descomposición del wolframato amónico. Además, se originan enlaces W-Cl aunque en menor proporción que en el caso anterior. Dicha redispersión hace disminuir la relación de átomos de wolframio superficiales a átomos de wolframio totales.

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, difracción de rayos X y desorción térmica programada ponen de manifiesto que, después del pretratamiento, las partículas de óxido de wolframio en la serie We se encuentran en forma de láminas delgadas pequeñas de baja cristalinidad, mientras que en la serie Wa, el óxido de wolframio forma grandes partículas tridimensionales. Por tanto, los catalizadores de la serie We están mucho más dispersos que los de la serie Wa, y, además, en aquellos la dispersión aumenta con el contenido en cloro del soporte.

Las medidas de la acidez de los catalizadores, mediante determinación del pH_{PZC} y estudio del comportamiento en la reacción de descomposición del isopropanol, indican que la presencia de enlaces W-Cl hace disminuir el número de centros ácidos de Brønsted y aumentar los de Lewis. Esto se manifiesta por una disminución en la actividad para la deshidratación del alcohol y una disminución en el pH_{PZC} al aumentar el contenido en cloro del soporte. Este último punto no se detecta en el caso de las partículas de óxido de wolframio grandes y con pocos enlaces W-Cl.

Por último, durante la reacción de descomposición del isopropanol parte del W(VI) se reduce a W(V) en algunos catalizadores, como ya se puso de manifiesto en aquellos soportados sobre los carbones oxidados. Esto puede llevar consigo el que se produzcan variaciones en la relación de átomos de wolframio superficiales a totales, como ya se explicó en el Capítulo IV. Durante la reacción, también se produce, en general, una disminución del número de enlaces W-Cl, posiblemente debido a la hidrólisis de los mismos mediante el vapor de agua formado en la deshidratación del isopropanol.

5.5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- L. Delannoy, J. Giraudon, P. Granger, L. Leclercq, y G. Leclercq, *Catal. Today*, **59**, 231, (2000).
- 2.- F. Payot, D. Begin, G. Furdin, y J. Mareche, *J. Mater. Sci.*, **35**, 989, (2000).
- 3.- F. Bender, C. Kim, T. Mlsma, y J. F. Vetelino, *Sens. Actuators B*, **77**, 281, (2001).
- 4.- C. Cantalini, M. Z. Atashbar, Y. Li, M. K. Ghantasala, S. Santucci, W. Wlodarski, y M. Passacantando, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 4, 1873, (1999).
- 5.- E. Papirer, R. Lacroix, J. B. Donnet, G. Nanse, y P. Fioux, *Carbon*, **33**, 63, (1995).

-
- 6.- *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., and Muilenberg, G. E., Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, Eden Prairier, M.I., (1978).
 - 7.- D. T. Clark, D. Kilcast, D. B. Adams, y W. K. R. Musgrave, *J. Elect. Spectros.*, **6**, 117, (1975).
 - 8.- G. E. McGuire, G. K. Schweitzer, y T. A. Carlson, *Inorg. Chem.*, **12**, 10, 2450, (1973).
 - 9.- Morrison, R. T. and Boyd, R. N., *Química Orgánica*, 2^a edn, Addison-Wesley Iberoamericana, pg 491, Mexico, (1987).

CAPÍTULO VI

ISOMERIZACIÓN DE CADENA DEL 1-BUTENO USANDO

CATALIZADORES DE ÓXIDO DE WOLFRAMIO

SOPORTADOS SOBRE LOS CARBONES ACTIVADOS

OXIDADOS Y CLORADOS

6.1.- INTRODUCCIÓN

El isobuteno se ha estado utilizando durante los últimos años principalmente como reactivo para la producción de alquiltertbutiléteres (MTBE y ETBE). Estos compuestos se añaden a las gasolinas para aumentar el número de octano (1) y disminuir el porcentaje de hidrocarburos aromáticos, cumpliendo así la legislación existente en diferentes países, que además, obliga a que las gasolinas tengan una mínima cantidad de oxígeno (2,7 %) con objeto de disminuir la formación de CO, oxígeno que también es aportado por la adición de estos éteres.

Recientemente se han publicado algunos estudios sobre la toxicidad de los alquiltertbutiléteres (2), los cuales están provocando nuevos debates legislativos sobre la utilización de estos compuestos. Así, la detección de MTBE en aguas subterráneas (3) ha provocado la prohibición de este compuesto como aditivo de las gasolinas en algunos estados de EEUU.

A pesar de todo, la producción de isobuteno sigue teniendo, actualmente, interés en la industria petroquímica e incluso se espera un crecimiento de su demanda. El isobuteno puede ser usado como agente alquilante en la producción de alcanos ramificados, los cuales también son añadidos a mezclas de gasolina para mejorar el nivel de octano (1). Por otro lado, el isobuteno es utilizado en la producción de ácido metacrílico, poliisobuteno y otros polímeros.

La formación del isobuteno puede producirse a partir de cualquiera de los n-butenos aunque el reactivo usado es 1-buteno, ya que, la reacción de isomerización de la posición del doble enlace del 1-buteno es simultánea, y a su vez, sus productos (cis y trans) son competidores junto al 1-buteno como reactivos de la reacción de isomerización de cadena (4).

Los sitios activos superficiales en la isomerización de cadena del 1-buteno a isobuteno en particular, o la de alquenos a isoalquenos, en general, son sitios ácidos, incrementándose la actividad con el aumento de la fortaleza de dichos sitios (5). En la bibliografía existente (4) se describe a los sitios ácidos de Brønsted como los necesarios para que se produzca una isomerización rápida, los cuales, además, no deben tener una acidez demasiado fuerte para evitar una excesiva formación de subproductos y coque (4-10). Los sitios ácidos de Lewis parecen jugar un papel menos importante en la reacción (6), relacionándolos algunos autores con la formación de coque (11,12). Aunque también se ha propuesto que en la reacción de isomerización de cadena de otras olefinas, los centros de Lewis son los responsables de la adsorción de las moléculas de reactivo sobre la superficie del catalizador (13). Por lo tanto, el papel de los sitios de Lewis en esta reacción sigue sin estar demasiado claro hoy día.

Como se ha dicho, los sitios ácidos de fortaleza moderada son los responsables de la isomerización de cadena del 1-buteno (4). El aumento de la fortaleza ácida da lugar a reacciones no deseadas de oligomerización, aromatización y fragmentación de cadena. Estudios recientes sobre la composición de los depósitos carbonosos, originados durante la reacción, ponen

de manifiesto como el carácter alifático-olefínico de los mismos pasa a ser netamente aromático con el aumento de la fortaleza de los centros catalíticos (8,14).

La reacción de isomerización de cadena de los n-butenos puede transcurrir mediante un mecanismo intramolecular denominado comúnmente *monomolecular*, así como, mediante un mecanismo *bimolecular* basado en reacciones de oligomerización, isomerización y fragmentación (15). El predominio de uno u otro depende de distintos factores, tales como la porosidad y la densidad de sitios ácidos (16), así como de su fortaleza (17).

La isomerización de n-butenos a isobuteno, mediante un mecanismo monomolecular (16,18-21), requiere de un reagrupamiento intramolecular. Teóricamente hay varias posibilidades de cómo podría llevarse a cabo dicho reagrupamiento, como por ejemplo, con una migración de un grupo metilo en un carbocatión C₄ lineal desde un carbono 2 a un carbono 3, o también mediante la formación de un intermedio carbocatiónico metilciclopropano seguido de su posterior ruptura, aunque sin embargo, ninguna de estas posibilidades son termodinámicamente favorables según la química clásica (22).

Por otro lado, la isomerización de los n-butenos a isobuteno, mediante mecanismos bimoleculares, comenzaría con una dimerización de los n-butenos, o de una molécula de n-buteno con otra de isobuteno, previamente formada, dando lugar a octenos. En estos octenos, más o menos ramificados, se pueden producir o no transposiciones de los grupos metilo previamente a su fragmentación. Dicha

fragmentación puede generar una serie de moléculas con distinto número de carbonos entre las cuales se encuentran como más probables propeno, butenos y pentenos (4,15,16,19,23).

De acuerdo con estos mecanismos, el monomolecular produce una mayor selectividad a isobuteno, no forma depósitos de coque, y, por tanto, no desactiva al catalizador. Sin embargo, un mecanismo bimolecular deriva en la formación de octenos, y, como consecuencia, en la formación de oligómeros depositados sobre los centros activos, impidiendo la actividad de los mismos e incluso bloqueando la porosidad del catalizador. Recientemente, se ha puesto de manifiesto que tanto la presencia de sitios ácidos muy fuertes (17), así como, una elevada concentración de sitios ácidos (16) o de reactivos (8) favorecen la existencia de mecanismos bimoleculares.

Existen distintos compuestos y materiales capaces de catalizar la reacción de isomerización de cadena del 1-buteno (24) entre los cuales cabe destacar algunas zeolitas, pues debido a su acidez, y, sobre todo, a su estructura porosa pueden ser catalizadores selectivos que eviten la formación de subproductos (7-10,12,14-16,18,20,21,23,25-28). También algunos óxidos binarios (de W, Mo y Al) son activos en la reacción de isomerización del 1-buteno, siendo el de wolframio el que tiene mayor número de sitios ácidos débiles y moderadamente fuertes expuestos en la superficie (29). Por esto, sería el más adecuado para producir selectivamente isobuteno mediante un mecanismo monomolecular, evitando así la formación de productos indeseables mediante un mecanismo bimolecular que conduzca a su desactivación.

El óxido de wolframio ha sido soportado sobre materiales que, de por sí, son catalizadores de la isomerización de cadena, como la alúmina (11,30,31) y la ferrierita (32), con el propósito de optimizar la acidez total del catalizador. También se ha soportado sobre TiO_2 , SiO_2 y ZrO_2 (33-35) como catalizador de dicha reacción. Recientemente, el óxido de wolframio se ha soportado sobre materiales carbonosos como catalizador de la reacción de isomerización de cadena del 1-buteno. Así, en 1999 se publicó un trabajo realizado en nuestro laboratorio referente a la actividad catalítica de unos aerogeles carbonosos que contenían a los metales de transición del grupo 6 (36). Los resultados mostraron que el aerogel con óxido de wolframio era el más activo de la serie y que no producía subproductos procedentes de la dimerización y fragmentación. El rendimiento en isobuteno fue del 40 % a 448 K siendo, además, este catalizador más activo y selectivo que los otros descritos en la bibliografía de éste óxido. Esto parece poner de manifiesto que el soporte carbonoso favoreció claramente la reacción de isomerización de cadena. Posiblemente debido a que el soporte carbonoso modera la fortaleza ácida de los sitios activos del óxido de wolframio haciendo más selectiva la formación de isobuteno.

Más recientemente, y también en nuestro laboratorio, se ha estudiado el comportamiento de catalizadores de wolframio soportados sobre carbón activado en la reacción de isomerización de cadena del 1-buteno (37). El estudio tenía como objetivo el conocer el efecto del contenido en wolframio del catalizador, y, del tratamiento térmico en He al que se les sometía, sobre el comportamiento de los mismos en la reacción anterior. Los resultados obtenidos con estos

catalizadores, previamente tratados en flujo de He a 623 y 748 K, mostraron que la actividad no disminuía con el tiempo de reacción y aumentaba con el incremento de la acidez del catalizador. El producto mayoritario obtenido fue siempre el isobuteno, seguido de trans-2-buteno, con una relación cis/trans más pequeña de la unidad.

Cuando los catalizadores anteriores se pretrataron a 973 y 1223 K se observó una pérdida de actividad con el tiempo de reacción, apareciendo como productos compuestos formados como consecuencia de las reacciones de dimerización. Esto se atribuyó a la formación de especies de wolframio con estado de oxidación menor de VI, como consecuencia de las elevadas temperaturas del pretratamiento en atmósfera inerte.

En este el presente Capítulo se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores soportados sobre los carbones oxidados y clorados tendentes a conocer, los efectos de la acidez y naturaleza del soporte, así como, los del precursor metálico utilizado en el comportamiento de los catalizadores en la reacción de isomerización de cadena del 1-buteno.

6.2.- EXPERIMENTAL

Los catalizadores utilizados fueron pretratados únicamente en aire húmedo antes de ser usados en esta reacción, ya que, generalmente, se obtuvieron los catalizadores más ácidos después de este pretratamiento.

El sistema y método experimental seguido para estudiar la isomerización del 1-buteno fue similar al descrito en el Capítulo IV. En este caso, se utilizó una corriente de $55 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de He que contenía un 1,6 % de 1-buteno. La concentración de reactivos y productos se determinó con una columna capilar de la casa J&W Scientific (50 m x 0,53 mm, GS-alúmina), usando un detector de ionización de llama previamente calibrado con mezclas patrones. La cantidad de catalizador utilizado en cada experimento fue de 0,100 g. Una vez terminado el pretratamiento, la muestra se enfrió en aire seco hasta la temperatura de reacción, a continuación, se pasó gas portador (He) durante 20 minutos para purgar el sistema experimental, tras lo cual, se pasó la mezcla reactiva durante 30 minutos antes de analizar los gases de salida del reactor. Después de la toma de muestra se cambiaba el flujo de la mezcla reactiva por otro de He, y se variaba la temperatura de reacción. Una vez estabilizada ésta, se volvía a cambiar el flujo a la mezcla reactiva, y se analizaban de nuevo los productos que salían de reactor después de 30 minutos. Este procedimiento se continuó durante todo el intervalo de temperaturas estudiado alternando, consecutivamente, temperaturas ascendentes y descendentes.

La conversión obtenida en esta reacción se calculó mediante la ecuación [1].

$$C(\%) = \frac{[\text{1-buteno}]_{\text{entrada}} - [\text{1-buteno}]_{\text{salida}}}{[\text{1-buteno}]_{\text{entrada}}} \times 100 \quad [1]$$

La actividad para la obtención de una especie concreta, r_x ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1}$), se obtuvo a partir de la ecuación general [2]:

$$r_x = \frac{F_{1\text{-buteno}} \cdot C_x}{W} \quad [2]$$

Siendo: C_x la conversión de 1-buteno a la especie X en tanto por uno, $F_{1\text{-buteno}}$ el flujo de 1-buteno que pasa a través del catalizador en moles min^{-1} , y W el peso de wolframio en gramos correspondientes a la masa de catalizador utilizada.

La selectividad para la obtención de isobuteno, S_{IB} , se obtuvo a partir de la ecuación [3]:

$$S_{IB} (\%) = \frac{r_{IB}}{r_{IB} + r_{T2B}} \times 100 \quad [3]$$

Donde r_{IB} y r_{T2B} son las actividades para la formación de isobuteno y trans-2-buteno respectivamente.

6.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentarán y discutirán, en primer lugar, los resultados obtenidos con los catalizadores soportados sobre carbones activados

oxidados, y, a continuación, los correspondientes a los catalizadores soportados sobre los carbones clorados.

6.3.1.- Catalizadores soportados sobre los carbones activados oxidados

Los únicos productos obtenidos en la isomerización del 1-buteno fueron en todos los casos isobuteno (IB) y trans-2-buteno (T2B). Debido a que en ningún caso se detectó la formación de los subproductos $C_3 - C_5$ ni $C_2 - C_6$, procedentes de la dimerización de los butenos, se puede decir que en estos catalizadores el mecanismo bimolecular estaría suprimido. Por tanto, la reacción seguiría un mecanismo monomolecular que da lugar a la isomerización de cadena y del doble enlace, como ya se ha comentado ampliamente en la introducción.

Por otra parte es de destacar que, en ningún caso, se formase el isómero cis-2-buteno (C2B). La formación de los isómeros C2B y T2B puede ocurrir a través de un ión carbonio secundario, el cual, se considera como una especie metaestable que no es equivalente a un estado de transición (38-40). Desde el punto de vista termodinámico, el isómero trans es más estable que el cis, siendo la relación cis/trans encontrada en el equilibrio menor de 1 en el intervalo de temperaturas entre 300 y 1400 K (41). En catalizadores de wolframio soportados sobre materiales carbonosos (36,37) también se han encontrado valores bajísimos en la relación cis/trans, e incluso próximos a cero.

Los valores de la relación cis/trans parecen depender de la naturaleza de los sitios ácidos, su fortaleza y el mecanismo de reacción (41-43), habiéndose

sugerido que la formación del isómero cis se ve favorecida por sitios débilmente ácidos (41,44). Por tanto, los resultados obtenidos podrían indicar que los catalizadores no poseen sitios ácidos lo suficientemente débiles. Otra explicación podría ser que la formación del isobuteno se llevara a cabo también a partir de los 2-butenos (41), estando más favorecida la transformación del C2B que la del T2B en IB.

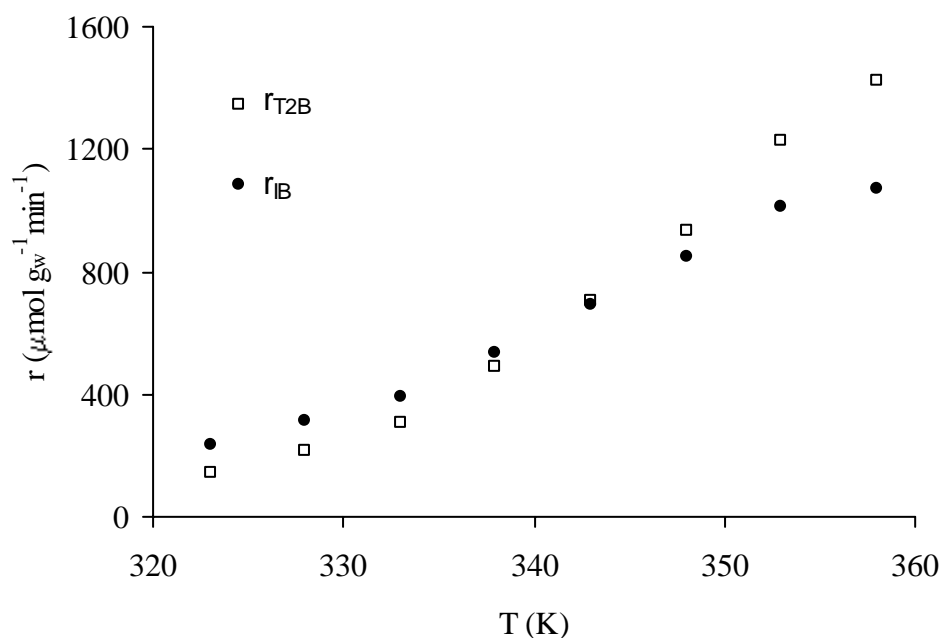


Figura 6.1.- Evolución de las actividades para la formación de trans-2-buteno e isobuteno en función de la temperatura de reacción con el catalizador HW.

En la Figura 6.1 se representa, a título de ejemplo, la variación de las actividades r_{IB} y r_{T2B} en función de la temperatura de reacción con el catalizador

HW. Se observa que a medida que aumenta la temperatura, además de aumentar ambas actividades, r_{IB} se hace menor que r_{T2B} . La evolución de la selectividad a isobuteno (S_{IB}) en función de la conversión total se ha representado en las Figuras 6.2 a 6.4 para los catalizadores de las series W, Wa y We respectivamente. En dichas figuras se pone de manifiesto que S_{IB} disminuye casi linealmente con el aumento de la conversión, coincidiendo en todos los casos que el 50 % de S_{IB} se obtiene, aproximadamente, para un 30 % de conversión total. Una disminución de S_{IB} al aumentar la conversión también se observó recientemente (36) con varios catalizadores de óxidos de metales del grupo 6 soportados sobre aerogeles carbonosos.

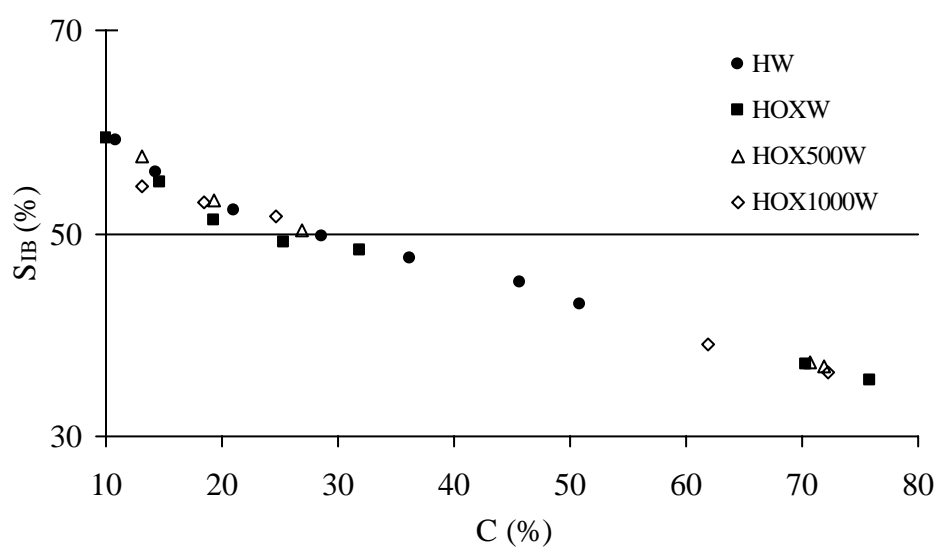


Figura 6.2.- Evolución de la selectividad a isobuteno en función de la conversión total para los catalizadores de la serie W.

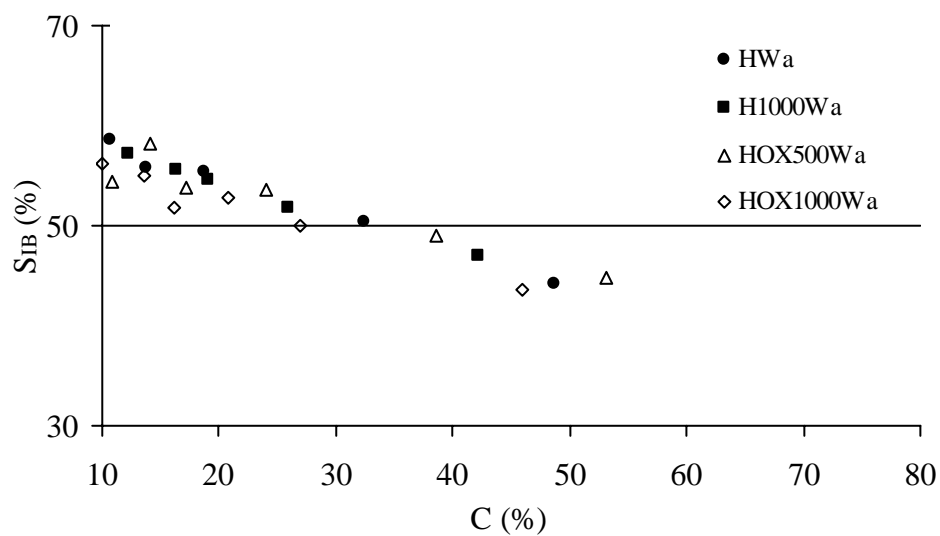


Figura 6.3.- Evolución de la selectividad a isobuteno en función de la conversión total para los catalizadores de la serie Wa.

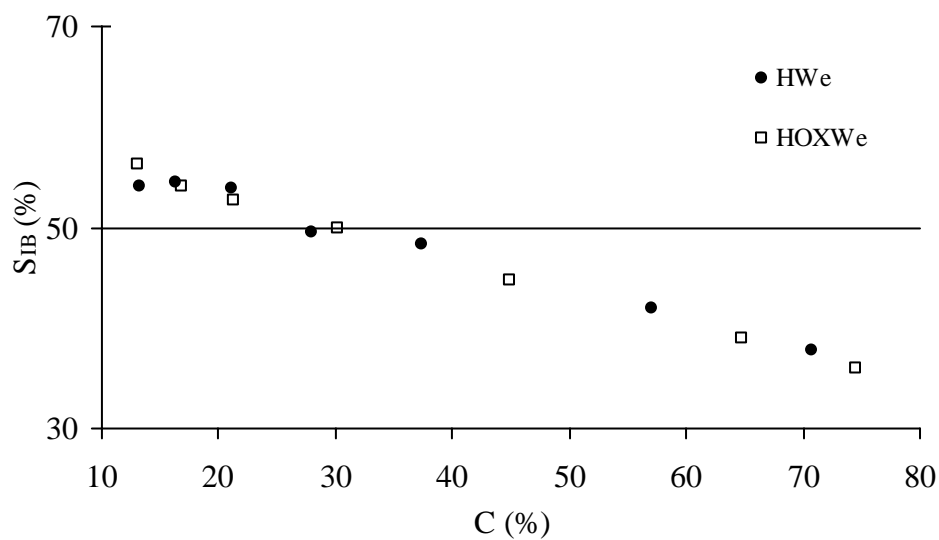


Figura 6.4.- Evolución de la selectividad a isobuteno en función de la conversión total para los catalizadores de la serie We.

En las Tablas 6.1 y 6.2 se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores a las temperaturas de 333 K para las series W y We y de 353 K para la serie Wa. Los valores de E_{IB} se obtuvieron a partir de la aplicación de la ecuación de Arrhenius a los resultados experimentales de actividad en función de la temperatura. Las representaciones pueden verse en la Figura 6.5 para los catalizadores de la serie W. Resultados similares se obtuvieron con las otras series. De esta Figura cabe destacar el buen acuerdo que existe, en todos los catalizadores, entre los puntos medidos en el curso ascendente y descendente de la temperatura siguiendo el método experimental indicado anteriormente. Esto pone de manifiesto que no se produce desactivación del catalizador durante los experimentos de reactividad en el intervalo de temperaturas estudiado.

Tabla 6.1.- Valores de conversión total, C, actividad y selectividad para la formación de isobuteno, r_{IB} y S_{IB} , a 333 K y energía de activación para la formación de isobuteno, E_{IB} , en el intervalo de temperaturas entre 313 y 343 K para los catalizadores de las series W y We.

Catalizador	C (%)	r_{IB} ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	S_{IB} (%)	E_{IB} (kJmol^{-1})
HW	14,3	391,9	56,0	$50,1 \pm 1,4$
HOXW	19,4	489,8	51,3	$43,1 \pm 1,5$
HOX500W	19,4	511,4	53,3	$54,2 \pm 1,9$
HOX1000W	13,1	361,2	54,6	$54,3 \pm 1,2$
HWe	13,2	403,4	54,1	$44,7 \pm 1,3$
HOXWe	16,8	516,4	54,1	$47,8 \pm 2,8$

Tabla 6.2.- Valores de conversión total, C, actividad y selectividad para la formación de isobuteno, r_{IB} y S_{IB} , a 353 K y energía de activación para la formación de isobuteno, E_{IB} , en el intervalo de temperaturas entre 328 y 368 K para los catalizadores de la serie Wa.

Catalizador	C (%)	r_{IB} ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	S_{IB} (%)	E_{IB} (kJmol^{-1})
HWa	18,8	557,3	55,41	$56,4 \pm 4,2$
HOX500Wa	24,0	664,2	53,57	$52,3 \pm 3,7$
HOX1000Wa	13,7	421,7	55,04	$57,9 \pm 5,2$
H1000Wa	12,1	324,6	57,22	$57,3 \pm 3,1$

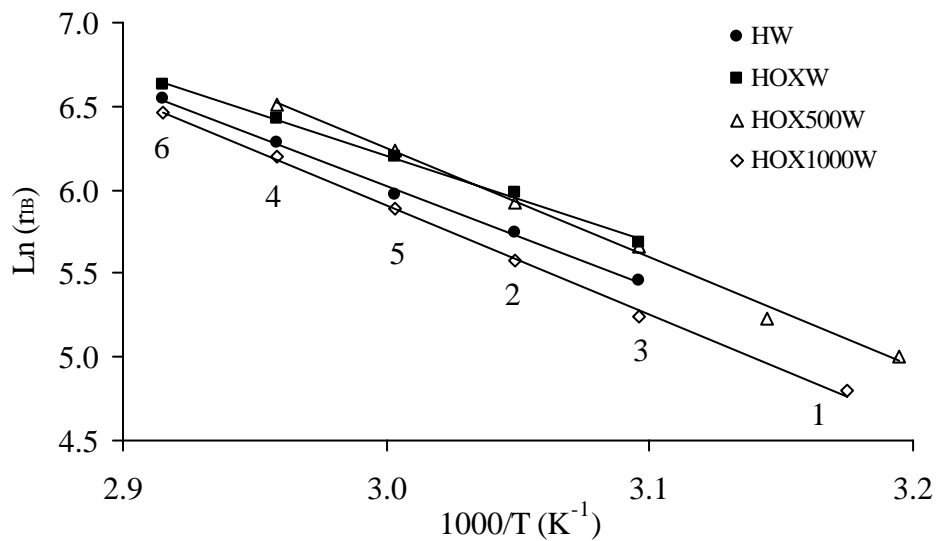


Figura 6.5.- Representaciones de Arrhenius para la formación de isobuteno con los catalizadores de la serie W.

En las Tablas 6.1 y 6.2 se observa que los catalizadores que presentan los valores de C y r_{IB} mayores son los soportados sobre los carbones activados más oxidados dentro de cada una de las series, al igual que ocurría con la formación de propeno en la reacción de descomposición del isopropanol. Estos resultados ponen de manifiesto que los catalizadores más activos en esta reacción son los más ácidos, como ya se observó anteriormente (37). Además indican que el aumento de la acidez del soporte hace incrementar la acidez del catalizador, como ya se ha visto en el Capítulo IV. La variación de la actividad para la formación de isobuteno a 333 K con la actividad para la formación de propeno a 383 K se ha representado en las Figuras 6.6 y 6.7 para los catalizadores de las series W y Wa respectivamente. Como se observa claramente, r_{IB} incrementa con la acidez superficial del catalizador.

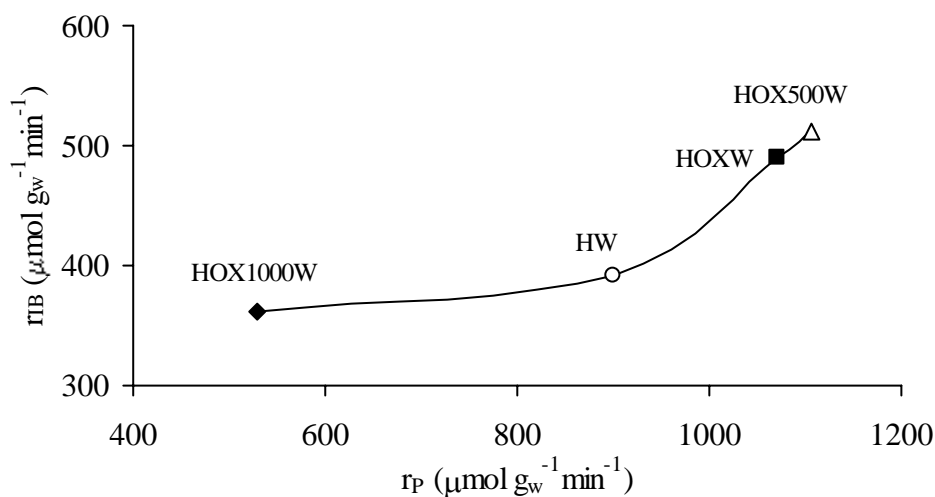


Figura 6.6.- Variación de la actividad para la formación de isobuteno, a 333 K, en función de la acidez superficial, a 383 K, en los catalizadores de la serie W.

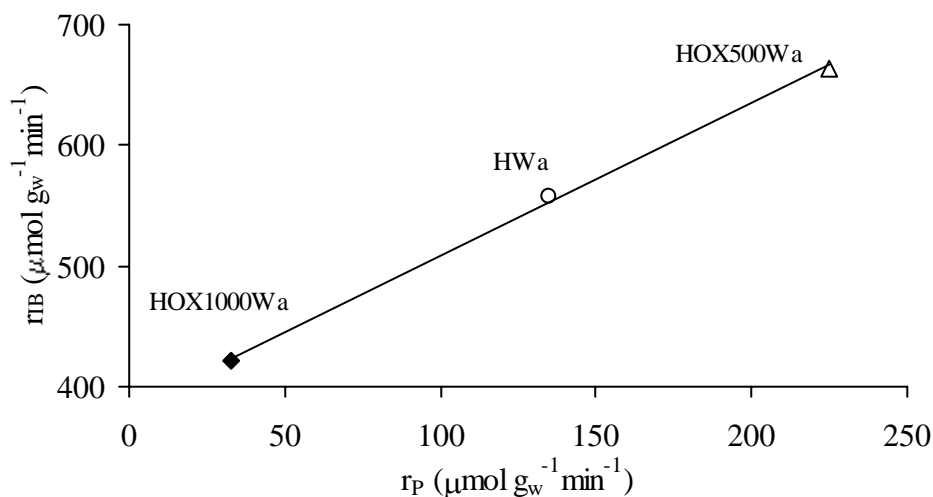


Figura 6.7.- Variación de la actividad para la formación de isobuteno, a 333 K, en función de la acidez superficial, a 383 K, en los catalizadores de la serie Wa.

6.3.2.- Catalizadores soportados sobre los carbones activados clorados

La distribución de productos con estos catalizadores fue la misma que la comentada con los catalizadores del apartado anterior, es decir, se obtuvo exclusivamente isobuteno y trans-2-buteno, por lo que también se hacen aquí extensibles los comentarios realizados en el apartado 6.3.1 sobre esta cuestión.

La variación de r_{IB} y r_{T2B} con C, para el catalizador H1We, se representa en la Figura 6.8, y, la variación de S_{IB} con C para los catalizadores de las series

Wa y We en las Figuras 6.9 y 6.10 respectivamente. Estos resultados son similares a los encontrados con los catalizadores soportados sobre carbones oxidados.

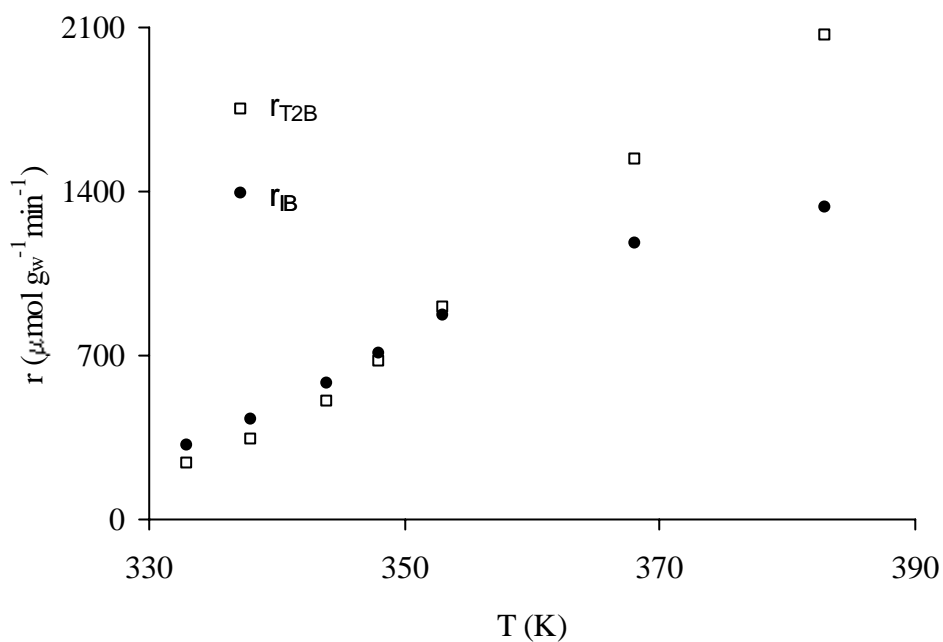


Figura 6.8.- Evolución de las actividades para la formación de trans-2-buteno e isobuteno en función de la temperatura de reacción con el catalizador H1We.

En las Tablas 6.3 y 6.4 se recogen los resultados obtenidos con estos catalizadores a las temperaturas de 333 K, para la serie We, y a 353 K para la serie Wa. Al igual que en los casos anteriores la variación de la actividad con la temperatura de reacción, en el intervalo estudiado, se ajusta a la ecuación de Arrhenius como se puede ver en la Figura 6.11, lo que además indica, que los catalizadores no se desactivan en las condiciones experimentales estudiadas.

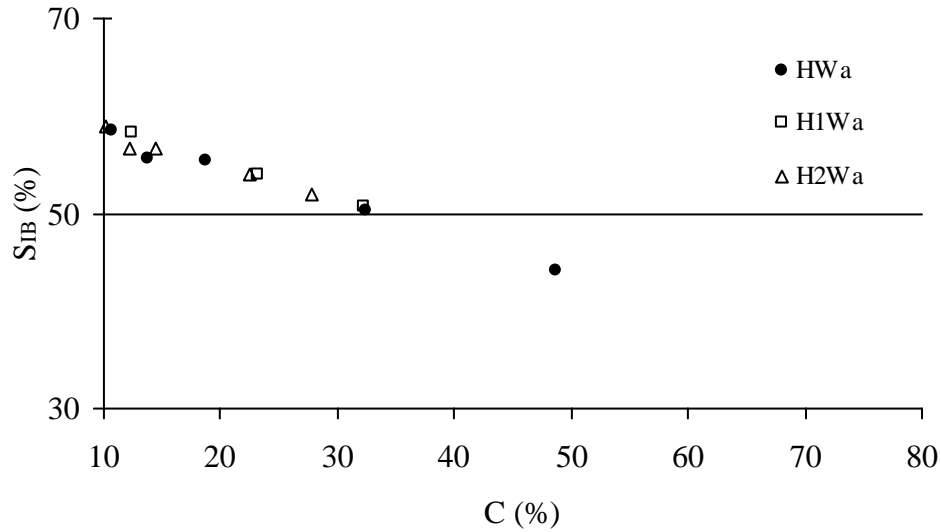


Figura 6.9.- Evolución de la selectividad a isobuteno en función de la conversión total para los catalizadores clorados de la serie Wa.

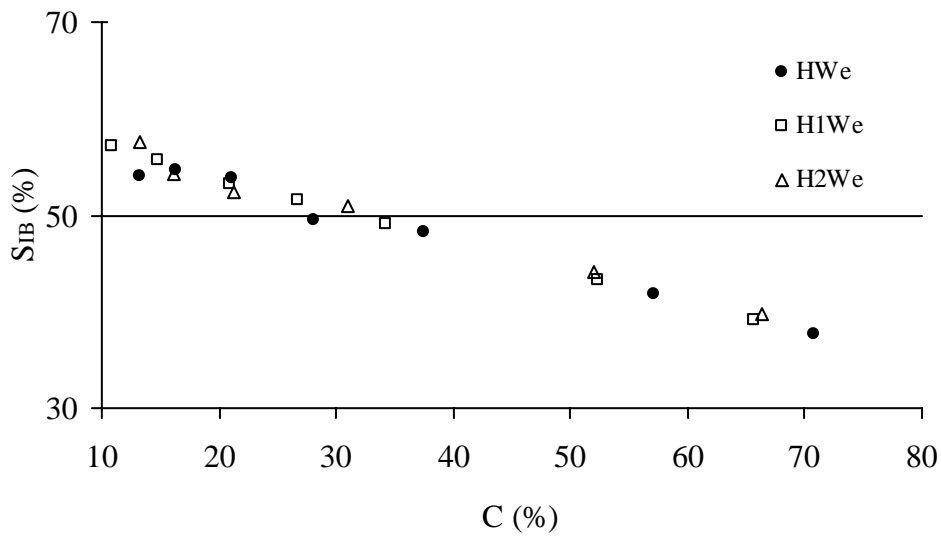


Figura 6.10.- Evolución de la selectividad a isobuteno en función de la conversión total para los catalizadores clorados de la serie We.

Tabla 6.3.- Valores de conversión total, C, actividad y selectividad para la formación de isobuteno, r_{IB} y S_{IB} , a 333 K y energía de activación para la formación de isobuteno, E_{IB} , en el intervalo de temperaturas entre 333 y 353 K para los catalizadores H1We y H2We.

Catalizador	C (%)	r_{IB} ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	S_{IB} (%)	E_{IB} (kJmol^{-1})
HWe	13,2	403,4	54,10	$44,7 \pm 1,3$
H1We	10,8	319,2	57,21	$49,2 \pm 1,3$
H2We	9,9	296,8	58,79	$46,4 \pm 3,4$

Tabla 6.4.- Valores de conversión total, C, actividad y selectividad para la formación de isobuteno, r_{IB} y S_{IB} , a 353 K y energía de activación para la formación de isobuteno, E_{IB} , en el intervalo de temperaturas entre 353 y 383 K, y, 333 y 368 K para los catalizadores H1Wa y H2Wa respectivamente.

Catalizador	C (%)	r_{IB} ($\mu\text{mol g}_w^{-1}\text{min}^{-1}$)	S_{IB} (%)	E_{IB} (kJmol^{-1})
HWa	18,8	557,3	55,41	$59,5 \pm 3,2$
H1Wa	12,4	384,1	58,32	$39,2 \pm 1,5$
H2Wa	6,7	190,2	59,50	$41,9 \pm 1,9$

Los catalizadores de la serie We son más activos que los de la serie Wa como consecuencia de la mayor dispersión y acidez superficial de los primeros. Además, tanto la conversión como la actividad para la formación de isobuteno

disminuyen al aumentar el contenido en cloro del soporte, lo cual es debido a la disminución, en el mismo sentido, de la acidez superficial de Brönsted.

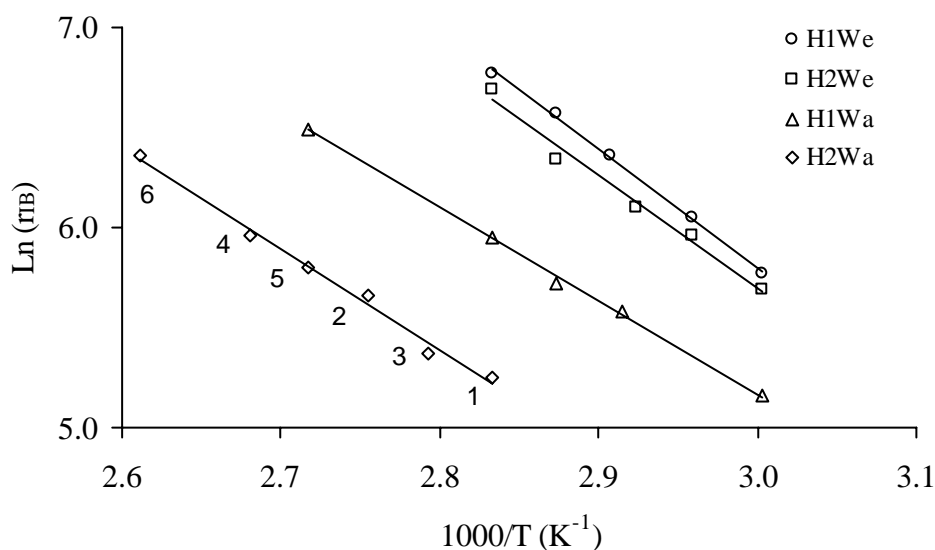


Figura 6.11.- Representaciones de Arrhenius para la formación de isobuteno con los catalizadores soportados sobre los carbones clorados.

En las Figuras 6.12 y 6.13 se ha representado la variación de r_{IB} con la acidez de los catalizadores, determinada mediante su actividad para la formación de propeno, observándose un incremento de r_{IB} con r_P , incremento que es lineal en el caso de los catalizadores We. De todos estos resultados se puede concluir que la presencia de Cl en el soporte no es beneficioso en la reacción de isomerización de cadena del 1-buteno, ya que, al formarse enlaces Cl-W con las partículas de óxido de wolframio, disminuye la acidez de Brönsted de las mismas.

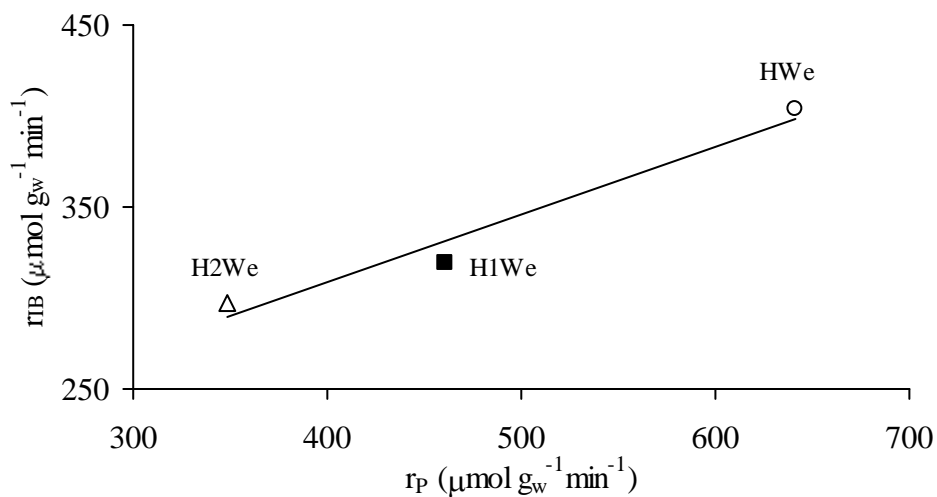


Figura 6.12.- Variación de la actividad para la formación de isobuteno, a 333 K, en función de la acidez superficial, a 383 K, en los catalizadores de la serie We.

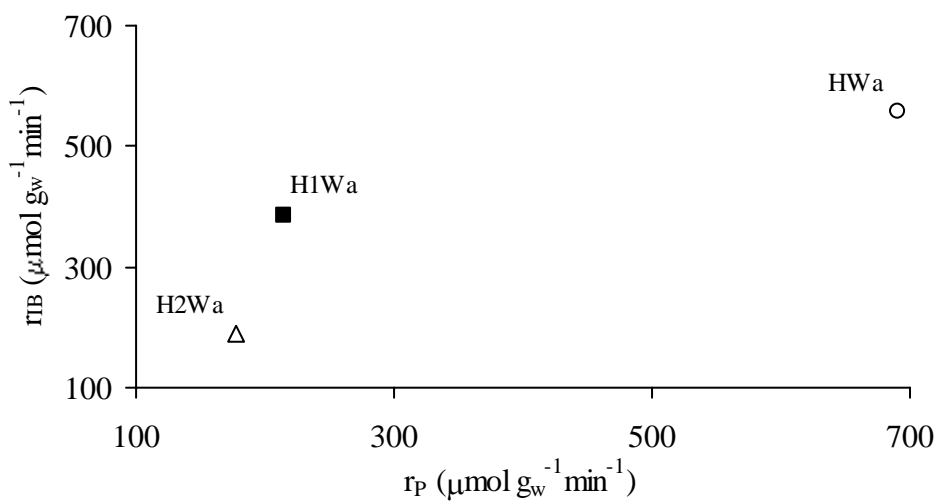


Figura 6.13.- Variación de la actividad para la formación de isobuteno, a 353 K, en función de la acidez superficial, a 403 K, en los catalizadores de la serie Wa.

6.4.- CONCLUSIONES

Los catalizadores de óxido de wolframio soportados tanto sobre los carbones oxidados como los clorados se comportaron, en general, de la misma forma. Así, se obtuvieron únicamente como productos de reacción el trans-2-buteno y el isobuteno, habiéndose comprobado que los catalizadores no se desactivan con el tiempo pasado en reacción en el intervalo de temperaturas estudiado. Esto es indicativo de que el isobuteno se forma selectivamente mediante un mecanismo monomolecular. Además, los sitios ácidos superficiales del catalizador deben de ser de fortaleza moderada, ya que no se forman subproductos procedentes de la dimerización de los butenos y su posterior ruptura.

Con todos los catalizadores la selectividad para formar isobuteno disminuyó al aumentar la temperatura de reacción y la conversión total. De tal forma que, en todos los casos estudiados, se alcanzó un 50% de selectividad para la formación del isobuteno al alcanzarse el 30% de conversión total. Por último, la actividad para la formación de isobuteno aumentó al hacerlo la acidez del catalizador, determinada en la reacción de descomposición del isopropanol. Debido a los enlaces W-Cl que se forman, y, que hacen disminuir la acidez de Brønsted de los catalizadores, el efecto de la cloración de los soportes sobre la actividad de los catalizadores de óxido de wolframio no es beneficioso en la reacción de isomerización del 1-buteno.

6.5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Warnatz, J., Maas, U., and Dibble, R. W., *Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation.*, Springer, Berlin, (1996).
- 2.- A. Vojdani y N. Brautbar, *J. Eur. Oncol.*, **3**, 3, 191, (1998).
- 3.- A. Rhodes, *Oil Gas J. April*, **5**, 39, (1999).
- 4.- J. Houzvicka y V. Ponec, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **39**, 4, 319, (1997).
- 5.- U. Flessner, D. J. Jones, J. Roziere, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, M. Trombetta, y G. Busca, *J. Mol. Catal. A*, **168**, 247, (2001).
- 6.- Z. X. Cheng y V. Ponec, *Appl. Catal. A.*, **118**, 127, (1994).
- 7.- P. Cañizares y A. Carrero, *Catal. Lett.*, **64**, 239, (2000).
- 8.- Z. R. Finelli, C. A. Querini, N. Figoli, y R. A. Comelli, *Appl. Catal. A*, **216**, 91, (2001).
- 9.- P. Cañizares, A. Carrero, y P. Sánchez, *Appl. Catal. A*, **190**, 93, (2000).
- 10.- H. C. Lee, H. C. Woo, R. Ryoo, K. H. Lee, y J. S. Lee, *Appl. Catal. A*, **196**, 135, (2000).

- 11.- V. M. Benitez, C. A. Querini, N. S. Fígoli, y R. A. Comelli, *Appl. Catal. A*, **178**, 205, (1999).
- 12.- B. Wichterlová, N. Zilkova, E. Uvarova, J. Cejka, P. Sarv, C. Paganini, y J. A. Lercher, *Appl. Catal. A*, **182**, 297, (1999).
- 13.- V. Logie, G. Maire, D. Michel, y J.-L. Vignes, *J. Catal.*, **188**, 90, (1999).
- 14.- Z. R. Finelli, C. A. Querini, N. S. Fígoli, y R. A. Comelli, *Appl. Catal. A*, **187**, 115, (1999).
- 15.- P. Meriaudeau, R. Bacaud, L. N. Hung, y A. T. Vu, *J. Mol. Catal. A*, **110**, L177, (1996).
- 16.- D. Rutenbeck, H. Papp, D. Freude, y W. Schwieger, *Appl. Catal. A*, **206**, 57, (2001).
- 17.- Z. X. Cheng y V. Ponec, *Catal. Lett.*, **25**, 337, (1994).
- 18.- M. A. Asensi y A. Martínez, *Appl. Catal. A*, **183**, 155, (1999).
- 19.- J. Cejka, B. Wichterlová, y P. Sarv, *Appl. Catal. A*, **179**, 217, (1999).
- 20.- G. Seo, M.-Y. Kim, y J.-H. Kim, *Catal. Lett.*, **67**, 207, (2000).
- 21.- D. Rutenbeck, H. Papp, H. Ernst, y W. Schwieger, *Appl. Catal. A*, **208**, 153, (2001).
- 22.- Norman, R. and Coxon, J. M., *Principles of Organic Synthesis*, 3^a edn, Blackie A & P, Chapman & Hall, Oxford, (1993).

- 23.- L. M. Petkovic y G. Larsen, *J. Catal.*, **191**, 1, (2000).
- 24.- S. van Donk, J. H. Bitter, y K. P. de Jong, *Appl. Catal. A*, **212**, 97, (2001).
- 25.- L. Domokos, L. Lefferts, K. Seshan, y J. A. Lercher, *J. Catal.*, **197**, 68, (2001).
- 26.- M. Guisnet, P. Andy, Y. Boucheffa, C. Travers, y E. Benazzi, *Catal. Lett.*, **50**, 159, (1998).
- 27.- M. Guisnet, P. Andy, N. S. Gnep, C. Travers, y E. Benazzi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 300, (1998).
- 28.- L. Domokos, L. Lefferts, K. Seshan, y J. A. Lercher, *J. Mol. Catal. A*, **162**, 147, (2000).
- 29.- P. Carniti, A. Gervasini, y A. Auroux, *J. Catal.*, **150**, 274, (1994).
- 30.- S. Meijers, L. H. Gielgens, y V. Ponec, *J. Catal.*, **156**, 147, (1995).
- 31.- L. H. Gielgens, M. G. H. van Kampen, M. M. Broek, R. van Hardeveld, y V. Ponec, *J. Catal.*, **154**, 201, (1995).
- 32.- Z. R. Finelli, N. S. Fígoli, y R. A. Comelli, *Catal. Lett.*, **51**, 223, (1998).
- 33.- P. Patrono, A. La Ginestra, G. Ramis, y G. Busca, *Appl. Catal. A*, **107**, 249, (1994).
- 34.- N. C. Ramani, D. L. Sullivan, y J. G. Ekerdt, *J. Catal.*, **173**, 105, (1998).

- 35.- Y. Yoshinaga, M. Kudo, S. Hasegawa, y T. Okuhara, *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 339, (1997).
- 36.- C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, y E. Rodríguez-Castellón, *Appl. Catal. A*, **183**, 345, (1999).
- 37.- M. A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, y C. Moreno-Castilla, *J. Catal.*, **192**, 374, (2000).
- 38.- J. W. Hightower y W. K. Hall, *J. Phy. Chem.*, **71**, 1014, (1967).
- 39.- J. W. Hightower y W. K. Hall, *Chem. Eng. Prof. Symp. Ser.*, **63**, 122, (1967).
- 40.- J. W. Hightower y W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 778, (1967).
- 41.- M. A. Parent y J. B. Moffat, *J. Catal.*, **177**, 335, (1998).
- 42.- A. Béres, A. Pálinkó, y I. Kiricsi, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59**, 47, (1996).
- 43.- J. S. Vaughan, C. T. O. Conner, y J. C. Q. Fletcher, *J. Catal.*, **147**, 441, (1994).
- 44.- T. Matsuda, M. Sato, T. Kanno, H. Miura, y K. Sugiyama, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.*, **77**, 3107, (1981).