

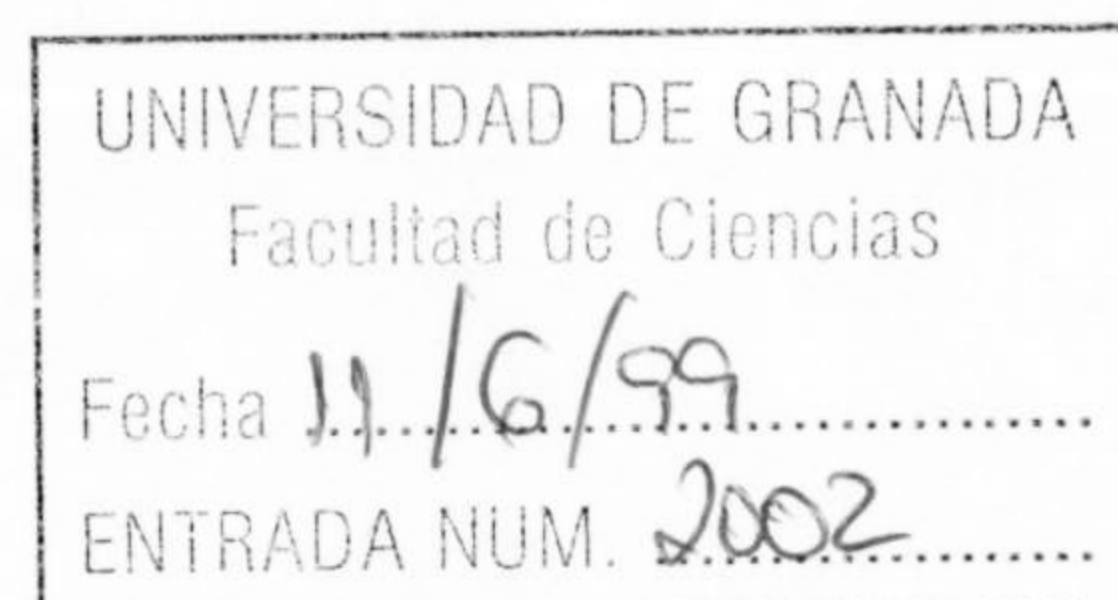
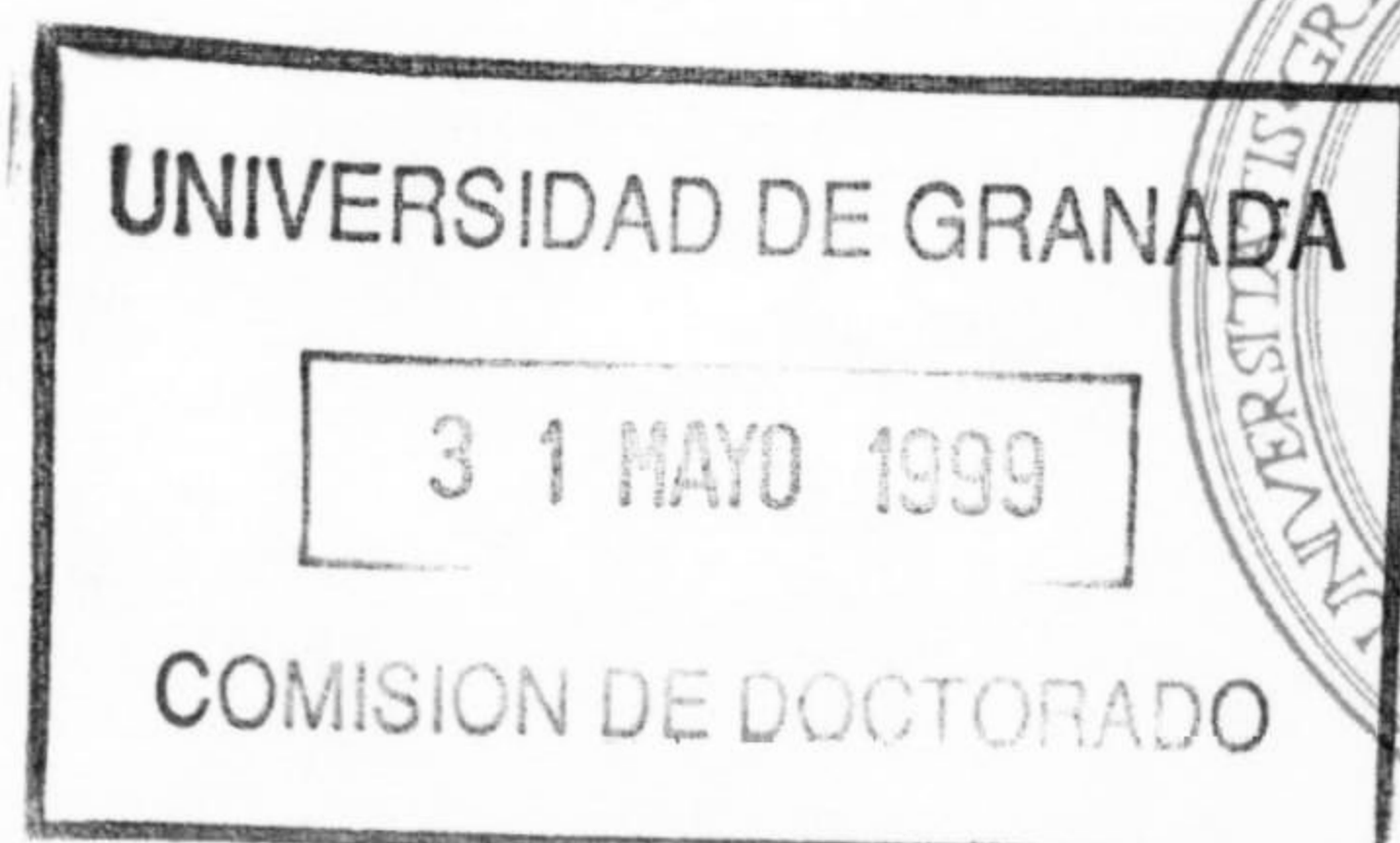
T 8 128

T. Prou. 33/38

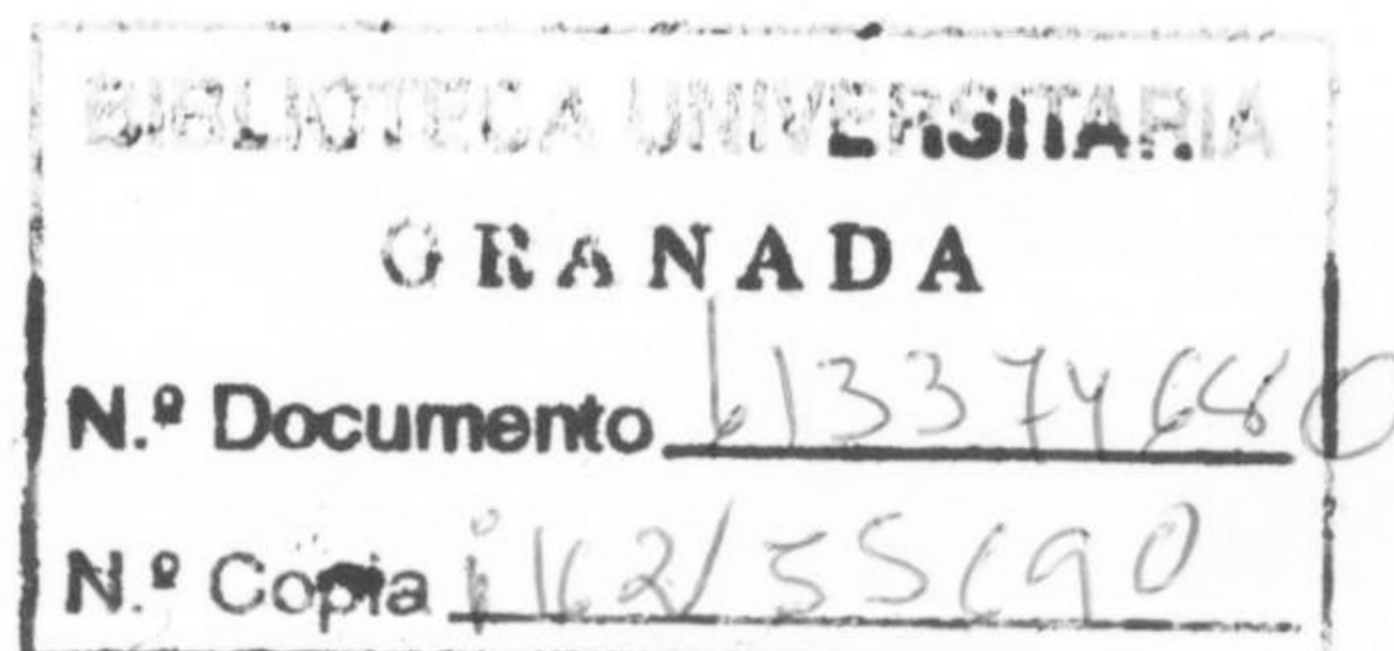
UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA



**CATALIZADORES DE WOLFRAMIO SOPORTADOS EN CARBON
ACTIVADO. PREPARACION, CARACTERIZACION Y USO EN
LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICION DE ALCOHOLES,
ISOMERIZACION DE 1-BUTENO Y HIDROGENACION DE
ETENO Y DE LOS OXIDOS DE CARBONO**



Miguel Angel Alvarez Merino

Granada 1999

**CATALIZADORES DE WOLFRAMIO SOPORTADOS EN CARBON
ACTIVADO. PREPARACION, CARACTERIZACION Y USO EN
LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICION DE ALCOHOLES,
ISOMERIZACION DE 1-BUTENO Y HIDROGENACION DE
ETENO Y DE LOS OXIDOS DE CARBONO**

Por

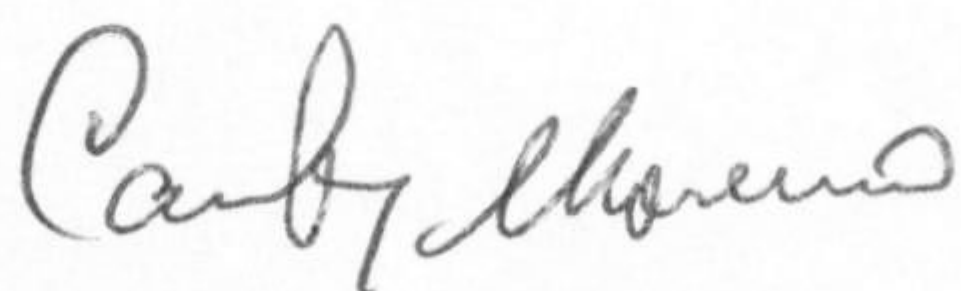
MIGUEL ANGEL ALVAREZ MERINO

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias.
Sección Químicas



Fdo.: Miguel Angel Alvarez Merino
Lcdo. en Ciencias, Sección Químicas

Los Directores de la Tesis



Prof. Dr. D. Carlos Moreno Castilla.
Catedrático del Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad
de Granada.



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


Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

A los Profesores Dr. D. Carlos Moreno Castilla y Dr. D. Francisco Carrasco Marín por haberme dado la posibilidad de realizar este trabajo, por su acertada dirección, dedicación y esfuerzos durante la realización de esta Tesis Doctoral. Han sido y son unos Directores que me han apoyado en todo momento haciendo del trabajo algo ameno y muy productivo.

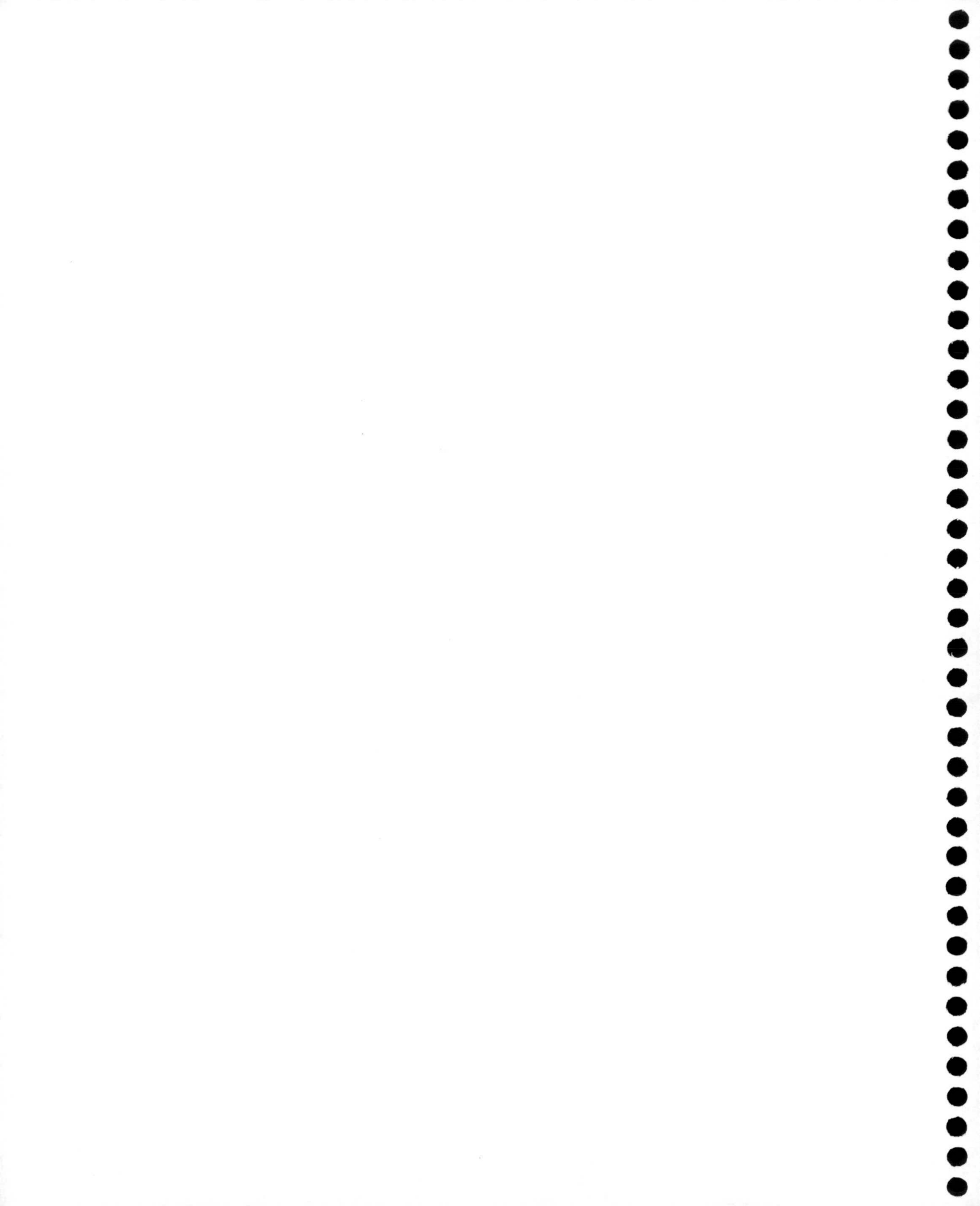
Al Prof. Dr. D. José Luis García Fierro del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (Madrid) por la realización de las medidas de XPS.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y en especial a los del Grupo de Investigación en Carbones con los cuales he trabajado más estrechamente, por su ayuda en el aprendizaje de las técnicas utilizadas y por su apoyo continuo durante el desarrollo de este trabajo.

Deseo agradecer a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica la concesión de una beca de Formación del Personal Investigador adscrita al proyecto PB97-0831, así como al proyecto PB94-0754, gracias a los cuales ha sido posible la realización de este trabajo de investigación.



a Beatriz
a María José
a mis padres



INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES DE WOLFRAMIO SOPORTADOS SOBRE CARBON ACTIVADO	5
1.1.- INTRODUCCION	7
1.2.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	17
1.3.- EXPERIMENTAL.....	19
1.3.1.- Preparación del carbón activado.....	19
1.3.2.- Preparación de los catalizadores de wolframio soportados.....	20
1.3.3.- Gases utilizados.....	22
1.3.4.- Técnicas experimentales de caracterización.....	22
1.3.4.1.- <i>Area superficial y porosidad</i>	22
1.3.4.2.- <i>Determinación del pH del punto cero de carga</i>	23
1.3.4.3.- <i>Análisis térmico</i>	24
1.3.4.4.- <i>Espectrometría de masas</i>	24
1.3.4.5.- <i>Difracción de rayos X</i>	25
1.3.4.6.- <i>Espectroscopía de fotoemisión de rayos X</i>	25
1.3.4.7.- <i>Determinación de la acidez superficial</i>	26

1.4.-	RESULTADOS Y DISCUSION	27
1.4.1.-	Area superficial y porosidad del soporte y de los catalizadores soportados.....	35
1.4.2.-	Naturaleza química y dispersión de la fase metálica	49
1.4.2.1.-	<i>Tratamientos térmicos en He</i>	49
1.4.2.2.-	<i>Tratamientos térmicos en H₂</i>	78
1.4.3.-	Acidez superficial de los catalizadores metálicos soportados	88
1.5.-	CONCLUSIONES	99
1.6.-	REFERENCIAS.....	101

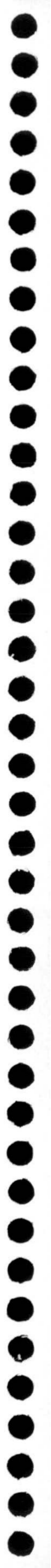
CAPITULO II. REACCIONES DE DESCOMPOSICION DE METANOL Y ETANOL	111
2.1.- INTRODUCCION	113
2.2.- EXPERIMENTAL	115
2.3.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	117
2.4.- CONCLUSIONES	135
2.5.- REFERENCIAS.....	137

CAPITULO III. ISOMERIZACION DE CADENA DEL 1-BUTENO	141
3.1.- INTRODUCCION	143
3.2.- EXPERIMENTAL	148
3.3.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	150

3.3.1.- Catalizadores de wolframio soportados sobre carbón activado.....	150
3.3.2.- Catalizadores de wolframio soportados sobre SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂	168
3.4.- CONCLUSIONES.....	177
3.5.- REFERENCIAS.....	178

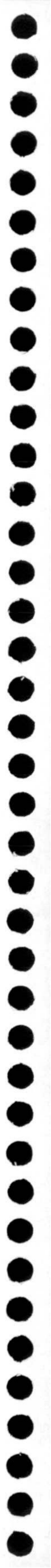
CAPITULO IV. HIDROGENACION DE ETENO Y DE LOS OXIDOS

DE CARBONO.....	183
4.1.- INTRODUCCION.....	185
4.2.- EXPERIMENTAL.....	186
4.3.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	188
4.3.1.- Hidrogenación de eteno.....	188
4.3.2.- Hidrogenación de monóxido de carbono.....	196
4.3.3.- Hidrogenación de dióxido de carbono.....	202
4.4.- CONCLUSIONES.....	205
4.5.- REFERENCIAS.....	206
APENDICE I.....	209
APENDICE II.....	225
APENDICE III.....	233
APENDICE IV.....	245
APENDICE V.....	257
APENDICE VI.....	269
APENDICE VII.....	277





INTRODUCCION



En la presente Memoria de Tesis doctoral se recoge el estudio sobre el comportamiento de diferentes catalizadores de wolframio, soportados sobre un carbón activado, en las reacciones de descomposición de alcoholes, isomerización de cadena del 1-buteno y hidrogenación de eteno y de los óxidos de carbono. Para llevar a cabo este estudio, se utilizó un carbón activado preparado a partir de cáscaras de almendras sobre el que se depositaron diferentes porcentajes de wolframio empleando diferentes precursores metálicos.

El primer Capítulo de esta Memoria recoge la preparación y caracterización, tanto de la textura como de la naturaleza química y dispersión de la fase metálica de los catalizadores, después de los diferentes tratamientos térmicos a los que se sometieron.

El segundo Capítulo recoge el comportamiento de los anteriores catalizadores en las reacciones de descomposición de metanol y etanol, comparándose los resultados obtenidos con estos alcoholes con aquellos de la descomposición del isopropanol. La actividad de los catalizadores se relacionará con sus características ácidas superficiales.

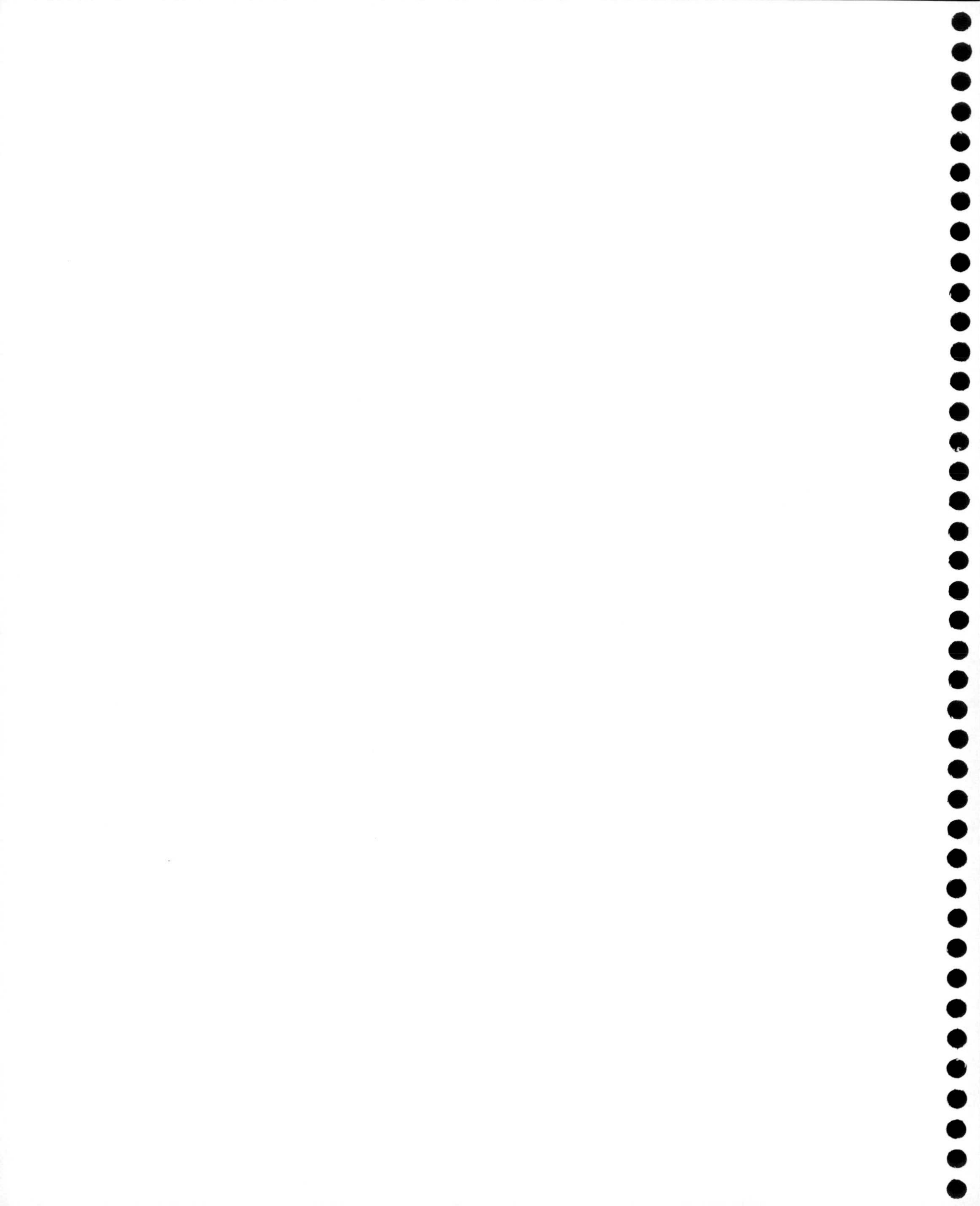
En el tercer Capítulo se estudia la isomerización del 1-buteno intentando relacionar la actividad de los catalizadores con sus características superficiales. Además, se compararán los resultados obtenidos con los catalizadores de wolframio soportados sobre carbón activado con los obtenidos usando como soportes Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 .

Por último en el cuarto Capítulo se aborda el estudio de las reacciones de hidrogenación de eteno y de los óxidos de carbono catalizadas por los catalizadores de wolframio soportados.



CAPITULO I

**PREPARACION Y CARACTERIZACION DE
CATALIZADORES DE WOLFRAMIO SOPORTADOS
SOBRE CARBON ACTIVADO**



1.1 INTRODUCCION

Los catalizadores soportados basados en el wolframio tienen, actualmente, grandes aplicaciones en catálisis heterogénea. Así, los catalizadores a base de óxido de wolframio son ampliamente utilizados en varias reacciones de importancia industrial como son: hidrotratamientos (hidrodesulfuración e hidrogenación), hidrocracking de fracciones pesadas del petróleo, deshidratación de alcoholes, metátesis e isomerización de olefinas¹⁻¹². También se ha puesto de manifiesto que los catalizadores basados en óxido de W soportados sobre TiO_2 son activos para la reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno con NH_3 a alta temperatura¹³⁻¹⁶, con la ventaja de que tienen un actividad más baja para la conversión del SO_2 a SO_3 . El origen de la actividad catalítica para tan variadas reacciones parece estar relacionado con las diferentes especies presentes sobre el soporte¹⁷⁻¹⁹.

Por otra parte, las propiedades catalíticas del carburo de wolframio han atraído bastante interés desde que, hace aproximadamente 25 años, Levy y Boudart²⁰ observaron similitudes desde el punto de vista cualitativo entre el comportamiento catalítico del Pt y el WC. Así, el campo potencial de aplicaciones del WC como catalizador heterogéneo en sustitución de metales preciosos ha crecido considerablemente²¹⁻²⁹, habiéndose realizado grandes progresos en la preparación de este material, así como de otros carburos de metales de transición, con un área superficial desarrollada³⁰⁻³⁵. Estos carburos se han mostrado catalíticamente activos en muchas reacciones que implican transferencia de hidrógeno, como la síntesis de amoníaco³⁶, hidrogenación de etileno^{21,37},

hidrogenación de CO³⁸, hidrogenación de benceno³⁹, metanación de CO⁴⁰ e hidrogenólisis de hidrocarburos^{38,41,42}.

Finalmente, también se ha demostrado que el uso de carbonilos metálicos de los elementos del Grupo 6 de la Tabla Periódica, soportados, puede producir catalizadores bien dispersos y con un grado de oxidación bajo o nulo, siendo activos en varias reacciones como la hidrogenación de olefinas y síntesis de Fischer-Tropsch⁴³⁻⁴⁷.

Muchos de estos catalizadores se utilizan soportados, principalmente sobre Al₂O₃ y TiO₂^{8,10,15,19,48-58}, aunque también se han usado otros soportes como, por ejemplo, SiO₂⁵⁹⁻⁶¹, MgO⁶² y MgF₂⁶. Sin embargo, y a pesar de la importancia de los materiales carbonosos como soporte de catalizadores metálicos⁶³, no se ha encontrado en la bibliografía ningún trabajo relativo al uso de estos materiales como soportes de catalizadores de óxido de wolframio, carburo de wolframio y wolframio metálico aunque si existe un trabajo en el que se estudia la actividad de catalizadores sulfurados de W/C y Ni-W/C en las reacciones de deshidrodesulfuración de tiofeno e hidrogenación de buteno⁶⁴. En este trabajo, también se estudian catalizadores de Mo soportados en carbón, aunque este metal a diferencia del W si ha sido ampliamente estudiado usando este soporte en las reacciones anteriormente mencionadas⁶⁵⁻⁷⁴.

Los catalizadores sulfurados de W y Mo soportados sobre carbón se compararon con aquellos soportados sobre alúmina y sílice. Debido a que el carbón es un material prácticamente inerte, las interacciones metal-soporte son

menores que las encontradas en el caso de alúmina o sílice, por tanto, las especies de W y Mo soportadas son más fáciles de convertir en la fase sulfuro. Estos autores⁶⁴, llegan a obtener mejores actividades por mol de metal en los catalizadores soportados sobre carbón, haciéndose la diferencia con respecto a los soportados sobre SiO₂ y Al₂O₃ mayor, cuando disminuye el porcentaje de metal soportado. Los resultados obtenidos son una consecuencia de la fuerte interacción de la SiO₂ y Al₂O₃ con las pequeñas partículas metálicas.

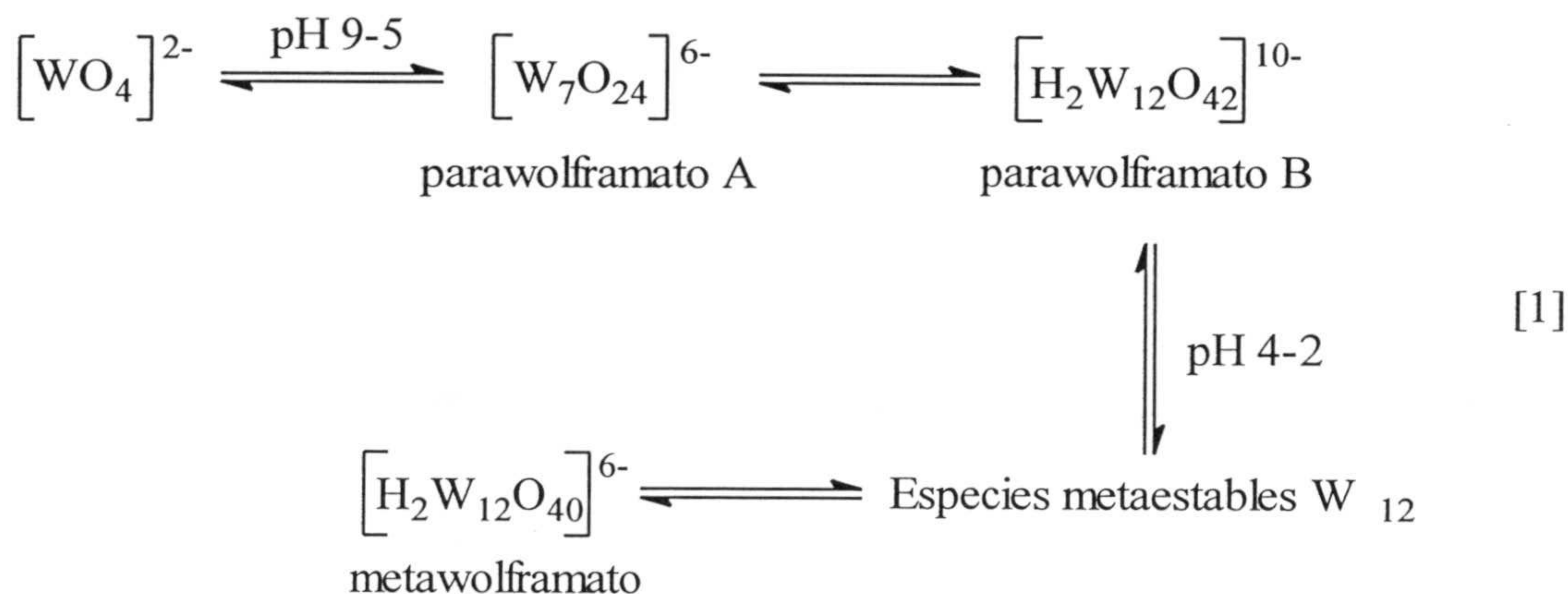
El primer paso en la preparación de catalizadores soportados consiste en la deposición del compuesto precursor sobre el soporte. Lo que generalmente implica que éste se impregne con una disolución acuosa de la sal precursora. A veces, el depósito se lleva a cabo mediante un proceso de adsorción en disolución. Después de depositar la sal precursora sobre el soporte, el siguiente paso consiste en un secado del catalizador soportado y posterior pretratamiento para descomponer la sal precursora a la fase catalíticamente activa.

Durante la impregnación y secado pueden darse una serie de interacciones entre la sal precursora y el soporte, que a menudo, determinan la dispersión y reparto de la fase activa, y que pueden afectar al comportamiento catalítico de la misma⁷⁵⁻⁷⁷.

Cuando se usa el método de impregnación o adsorción para preparar los catalizadores de W soportados, siempre se usan disoluciones acuosas de wolframatos. Estas disoluciones poseen una química bastante compleja, debido a la facilidad con que se polimerizan los aniones wolframato dando lugar a los

denominados isopoliwolfratos⁷⁸⁻⁷⁹. Además, las disoluciones de wolfrato pueden contener diferentes especies monómeras y polímeras de W. Por ejemplo, en disoluciones acuosas diluidas de Na₂WO₄·2H₂O en el rango de pH entre 7,8-5 se han encontrado especies W₆, W₇ y W₁₂, siendo la especie W₆ la que se encuentra siempre en menor proporción⁸⁰.

Las transformaciones que se producen en las disoluciones de wolfrato son demasiado complejas para ser descritas completamente, pero las transformaciones más importantes⁷⁹ aparecen en el esquema de reacciones [1]:



Las especies más importantes, producidas por acidificación progresiva de las disoluciones de wolfrato, son los parawolfratos, que son algo menos solubles que los wolfratos. Una acidificación posterior conduce a la formación de metawolfrato, el cual es bastante más soluble que los anteriores. La primera transformación de wolfrato en parawolfrato A, alcanza el equilibrio rápidamente en minutos e incluso segundos, mientras que las restantes reacciones alcanzan el equilibrio en horas e incluso semanas⁵⁷. Aunque evidentemente los

equilibrios indicados en el esquema simplificado [1] dependerán de la concentración, temperatura, velocidad de acidificación y naturaleza del catión⁷⁹.

En el caso de los catalizadores de óxido de wolframio se han usado mayoritariamente Al_2O_3 o TiO_2 como soportes, como ya se ha comentado con anterioridad. En estos casos se han usado indistintamente disoluciones acuosas de wolframato, parawolframato o metawolframato para la impregnación del soporte. Después del secado de los catalizadores soportados, estos se calcinaban en aire seco a una temperatura que generalmente estaba comprendida entre 723 y 773 K. El conocimiento de la estructura de la fase activa, y de los factores que la determinan, es importante para el posterior desarrollo y optimización del sistema catalítico heterogéneo formado por el óxido metálico soportado. Sin embargo, la caracterización de la estructura molecular de los óxidos metálicos soportados puede ser complicada, ya que estos pueden presentar diferentes estructuras moleculares, así como también estados químicos⁵⁵, lo cual depende del tipo de soporte usado, porcentaje de óxido depositado, atmósfera y temperatura de tratamiento.

Hercules y col.⁴⁹ han estudiado los catalizadores de óxido de wolframio/ Al_2O_3 mediante diferentes técnicas de espectroscopía superficial que incluyen: XPS (espectroscopía fotoelectónica de rayos X), ISS (espectroscopía de dispersión iónica) y LRS (espectroscopía Raman láser) y llegan a la conclusión de que la estructura molecular de la fase activa depende de la cantidad de óxido de wolframio (expresada como WO_3) depositado. Así, para bajos porcentajes las especies que interaccionan con la superficie del soporte son unidades tetraédricas

WO₄. Cuando el porcentaje de WO₃ se encuentra entre el 15-24% aparecen también especies octaédricas, WO₆, poliméricas en adición a las tetraédricas. El recubrimiento de la monocapa se produce para un contenido del 24% de WO₃. Por encima de este porcentaje aparecen cristales de WO₃ masivo sobre la monocapa del wolframio, no detectándose en ningún caso la presencia de Al₂(WO₄)₃. Cuando estos catalizadores se trataron en H₂ a 823 K durante 12 h, las especies tetraédricas y octaédricas que interaccionan con el soporte no son reducibles, y sólo en los catalizadores con porcentajes superiores al recubrimiento de la monocapa se puede reducir el WO₃ masivo a W metálico.

Posteriormente, Wachs y col.⁵¹ mediante XANES (espectroscopía de adsorción de rayos-X próximos al borde) del borde L₁ del W indicaron que en catalizadores óxido de wolframio/Al₂O₃, la simetría del entorno del W depende del recubrimiento superficial y de la presencia de agua coordinada. Así, para recubrimientos de menos de 1/3 de la monocapa, la especie de óxido superficial consiste en unidades tetraédricas distorsionadas. Cuando las muestras se exponen al aire a temperatura ambiente, se coordinan moléculas de agua que dan una simetría octaédrica, sin embargo, el agua se elimina a 773 K. El óxido de wolframio superficial se encuentra presente como unidades tetraédricas monómeras y dímeras. A recubrimientos próximos a la monocapa, y ausencia de agua coordinada, una fracción significativa del óxido de wolframio se encuentra en una geometría octaédrica distorsionada, y los efectos del agua coordinada son menos evidentes que a bajo recubrimiento. Estos autores concluyen que, a recubrimientos próximos a la monocapa el óxido de wolframio soportado sobre

Al_2O_3 posee una estructura polimérica, formada por unidades WO_4 y WO_6 dando lugar a cadenas infinitas.

Hilbrig y col.¹⁵ también estudiaron el sistema óxido de wolframio soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ y TiO_2 (compuesto de 75% de anatasa y 25% de rutilo). Los catalizadores se prepararon mediante mezcla física con WO_3 , y por impregnación con metawolframato amónico en disolución acuosa. Los resultados obtenidos por XANES y EXAFS indican que el óxido de wolframio sobre ambos soportes, e independiente del método de preparación, consiste en unidades tetraédricas, WO_4 , y pentaédricas, WO_5 , en el estado deshidratado después del tratamiento térmico a 673 K. Para contenidos en óxido de wolframio, expresados como WO_3 , por debajo de 1/3 de la monocapa predominan las unidades WO_4 , y próximo a la monocapa las unidades WO_5 . Después de la adsorción de agua, todos los átomos de W superficiales llegan a estar coordinados octaédricamente con una estructura comparable al $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Esta estructura se forma independientemente del soporte, del contenido en óxido de wolframio y del método de preparación. Para terminar, proponen un modelo de estructura en el cual se forman islas de especies wolframato superficiales, consistentes en cadenas ramificadas de unidades WO_5 y WO_4 ancladas a la superficie del TiO_2 mediante enlaces W-O-Ti. La longitud de estas cadenas, así como la relación WO_4/WO_5 está determinada por el grado de recubrimiento superficial del óxido de wolframio.

Wachs y col.⁵⁴ también estudiaron el sistema óxido de wolframio/ TiO_2 , e indicaron que para bajos contenidos de óxido de wolframio aparecían unidades WO_4 , mientras que para altos contenidos aparecían especies octaédricas formando

poliwolframatos. Por encima del 8%, la monocapa se excedía y aparecía también WO_3 cristalino sobre la superficie.

Hercules y col.¹⁹ también estudiaron el sistema óxido de wolframio/ TiO_2 mediante Raman y XPS, indicando que hasta tres especies pueden estar presentes en estos catalizadores. Así, para contenidos de W por debajo del 10% de WO_3 aparece una especie de wolframio que interacciona con el soporte y está uniformemente dispersa. Para catalizadores por encima del 10% de WO_3 aparece una especie desordenada de wolframio y también WO_3 . La especie de W desordenada incrementa su tamaño desde 12 Å para catalizadores por debajo del 16% de WO_3 , a ~25 Å para catalizadores con un contenido mayor del 22% de WO_3 , mientras que el tamaño de partícula del WO_3 es de aproximadamente 200 Å y constante para todos los catalizadores.

Por otra parte, la reducción del óxido de wolframio depende del tipo de soporte. Así, en los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 a recubrimientos igual a la monocapa o menores, la fuerte interacción del óxido de wolframio y la Al_2O_3 suprimía sustancialmente su reducibilidad, lo que es indicativo de una fuerte interacción óxido de W-soporte. Mediante XPS se observó que las pocas especies W (VI) que se reducían, lo hacían en un solo paso hasta wolframio metálico^{49,52,81-83} y no a través de sus estados intermedios: (V), (IV) y (II).

Por el contrario, cuando se usaba TiO_2 (anatasa) como soporte⁵², la reducción ocurría en dos pasos separados $\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(IV)} \rightarrow \text{W(0)}$. Esto se debía a que durante la reducción el TiO_2 es transformado de anatasa a rutilo, el cual tiene la

misma estructura cristalina y longitud de enlace M-O que el WO_2 , pudiendo así estabilizar el estado de oxidación (IV) del W. La reducción escalonada del W(VI) sobre Al_2O_3 no se observó, probablemente debido a la incapacidad de la alúmina para estabilizar los estados intermedios de oxidación del W⁵². Sin embargo, se ha encontrado recientemente⁸⁴ que la transición anatasa \rightarrow rutilo está inhibida por la presencia de especies de wolframio.

En un trabajo reciente⁸⁵, se estudiaron *in situ* diferentes catalizadores de óxido de W soportados sobre Al_2O_3 y TiO_2 mediante espectroscopía Raman. En este trabajo se propone que el óxido de W, a altos recubrimientos superficiales, posee una estructura octaédrica altamente distorsionada, con un enlace W=O corto (especies mono-oxo), mientras que a bajos recubrimientos superficiales, están presentes especies tetraédricas de óxido de wolframio.

Finalmente, Wachs⁸⁶ indica que bajo condiciones ambientales, y cuando la superficie está hidratada, las estructuras moleculares de las especies superficiales de óxido metálico están determinadas por el pH del punto cero de carga (pH_{PZC}) del sistema óxido metálico soportado. Por tanto, el pH_{PZC} del soporte puede condicionar la estructura del óxido metálico hidratado soportado. Así, se ha observado¹⁰ que, sobre Al_2O_3 y TiO_2 con pH_{PZC} de 8,5-9 y 6.0 respectivamente, las especies tetraédricas, WO_4 , se encuentran preferentemente sobre el primer soporte y las octaédricas, WO_6 , preferentemente sobre el segundo.

En resumen, todos estos resultados ponen de manifiesto la complejidad que presenta la estructura molecular del óxido de wolframio soportado sobre Al_2O_3 y

TiO₂, ya que dependiendo del porcentaje de óxido sobre el soporte, la presencia de humedad y el pH_{PZC} del soporte se pueden encontrar unidades tetraédricas, pentaédricas y octaédricas, aisladas o formando polímeros que se encuentran ancladas al soporte. Además, también se pueden formar cristales de WO₃ en determinadas condiciones.

En el caso de los catalizadores de carburo de wolframio, generalmente se utilizan masivos, es decir, sin soportar. Para prepararlos, se parte del WO₃ y se carburiza con mezclas CH₄/H₂ u otro hidrocarburo y hidrógeno a temperaturas entre 1073 y 1173 K^{26,27,34,35}. Este proceso de carburización, por deposición de carbono sobre la superficie metálica, hace que la superficie del carburo formado se encuentre, en mayor o menor extensión, cubierta por un residuo carboso polimérico, el cual, inhibe las propiedades catalíticas del carburo. Por tanto, una vez formado éste, hay que someterlo a un proceso de limpieza que, generalmente, se realiza mediante tratamiento con H₂^{30,36,42,87-92}. Desafortunadamente, se necesitan temperaturas bastante altas para limpiar la superficie del carburo, lo que puede conducir también a la eliminación del carbono tipo carburo de las capas superficiales, afectando de esta forma la actividad del catalizador^{26,42}.

Por otra parte, se ha observado que, independientemente, del método de preparación del carburo de wolframio, el oxígeno en forma de óxido se encuentra siempre presente, con concentración variable, sobre las superficies de estos carburos dando lugar a la formación de especies oxicarburos, WO_xC_y^{25,28,29,42,87,93-95}. La naturaleza de los sitios activos no está bien determinada en los catalizadores de carburo y oxicarburo de wolframio recién preparados, aunque es

conocido^{25,27,42,87,95-97}, que el oxígeno posee una gran influencia sobre la actividad y selectividad de estos catalizadores. Así, se produce una disminución en la hidrogenolisis de hidrocarburos y un incremento en la selectividad para la isomerización. Esta reacción parece resultar de un mecanismo bifuncional debido a la presencia sobre la superficie de dos tipos de sitios: ácidos, procedentes del oxycarburo, y metálicos, procedentes del carburo.

Debido a que el área superficial obtenida para el carburo de wolframio no es muy grande³⁴, alrededor de $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, se ha estudiado la posibilidad de obtenerlo soportado, empleando Al_2O_3 como soporte³³. Puesto que, como se ha indicado anteriormente, se produce una fuerte interacción óxido metálico-soporte que dificulta la reducción del W(VI) a W(0), para conseguir esta reducción se empleó el bombardeo con iones Ar^+ y el tratamiento con H_2 a 1073 K. La posterior carburización se realizó con una mezcla CH_4/H_2 consiguiéndose transformar en WC casi todo el W.

A la vista de toda esta información sobre las características y aplicaciones de los catalizadores de wolframio soportados y masivos, se han planteado una serie de objetivos a alcanzar en esta Tesis Doctoral y que a continuación se exponen en el siguiente apartado.

1.2 OBJETIVOS DEL TRABAJO

Como se ha comentado anteriormente, no existen estudios acerca de las características y utilización de catalizadores a base de óxido de W, carburo de W y

W metálico soportados en materiales carbonosos. Por lo que se inició este trabajo tendente a conocer las características de estos catalizadores y su uso en diferentes reacciones. Para ello, se ha utilizado un carbón activado preparado en el laboratorio a partir de cáscara de almendras.

La utilización de un carbón activado como soporte, puede tener una serie de ventajas frente a los soportes clásicamente utilizados con el wolframio. Así, el carbón activado presenta un área superficial más desarrollada que la Al_2O_3 , TiO_2 ó SiO_2 y, por tanto, cabría la posibilidad de conseguir una mayor dispersión. En segundo lugar, las interacciones entre las partículas de óxido de wolframio y el soporte cabe esperar que sean muy pequeñas o nulas, lo cual afectaría a la facilidad de reducción del óxido, a la naturaleza química de las especies de óxido de wolframio presentes y, posiblemente, a la reactividad y selectividad de estos catalizadores.

Finalmente, hay una característica de los materiales carbonosos que, según nuestro conocimiento de la bibliografía acerca de su uso como soportes, no ha sido suficientemente estudiada, y es la característica reductora de los mismos. Así, mediante tratamientos térmicos adecuados el soporte puede reducir a las partículas de óxido de wolframio, y posteriormente, difundir átomos de carbono en la red de las partículas de wolframio metálico, reaccionando con ellos y dando lugar al correspondiente carburo de wolframio en la interfase partícula metálica-soporte. Esta forma de obtener el WC tendría la posible ventaja, con respecto a otros métodos ya comentados, de que podría obtenerse el WC con mayor área superficial y, además, no se formaría el carbono polimérico que se obtiene sobre

la superficie de las partículas de WC por deposición del C a partir de CH₄, lo que evitaría el proceso de limpieza de las partículas de WC.

Para conseguir estos objetivos, se han empleado una serie de catalizadores de W soportado, con distintos porcentajes de metal, sobre un carbón activado, empleando como compuesto precursor wolframato amónico y hexacarbonilo de wolframio. Los catalizadores, así preparados, se trataron térmicamente a diferentes temperaturas y diferentes atmósferas, caracterizando a continuación la naturaleza de la fase metálica. Por último, el comportamiento de estos catalizadores se estudió en una serie de reacciones como son: descomposición de alcoholes, isomerización de 1-buteno a isobuteno, hidrogenación de etileno y hidrogenación de los óxidos de carbono. En este primer Capítulo se abordará el estudio de la caracterización de los catalizadores preparados.

1.3 EXPERIMENTAL

1.3.1 Preparación del carbón activado

La preparación del carbón activado se llevó a cabo a partir de cáscaras de almendras, las cuales se molturaron y tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 1,40 y 2,38 mm.

La muestra se sometió a un proceso de carbonización, en corriente de N₂, a 1123 K durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de 10K min⁻¹ y un flujo de N₂ de 300 cm³ min⁻¹. El carbonizado obtenido fue activado con vapor de agua a

1023 K (a una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1}) durante 13 h, con un flujo de N_2 y H_2O de $300 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. El flujo de vapor de agua se obtuvo bombeando agua destilada con una bomba peristáltica, a una velocidad de $0,3 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, hasta un matraz calentado a 473 K y situado a la entrada del horno. El tiempo de activación fue de 13 h, obteniéndose un grado de activación del 40 % de quemado. El carbón activado fue de nuevo tamizado entre 1 y 2 mm, siendo este último el tamaño de partícula final utilizado en todas las experiencias.

El contenido en cenizas del carbón se determinó introduciendo 0,5 g en una mufla y calentando hasta 1073 K a 10 Kmin^{-1} . Una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo durante 4 h, dejándose enfriar posteriormente las cápsulas en el horno, y pesándose una vez frías. El contenido en cenizas fue inferior al 0,1 %. El carbón activado se denominará en el texto como S.

1.3.2 Preparación de los catalizadores de W soportado

Los catalizadores de W se prepararon a partir de wolframato amónico y de hexacarbonilo de wolframio, suministrados por Aldrich. En el primer caso, 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 para emplear, así, el mínimo volumen de disolvente. Se prepararon 4 catalizadores con porcentajes metálicos comprendidos entre 5 y 25% de W, aproximadamente. Los catalizadores con los porcentajes de W más altos se prepararon por impregnaciones sucesivas, entre ellas se secaba el catalizador soportado a 383 K. Todos los catalizadores preparados se secaron en

estufa al aire a la temperatura de 383 K durante la noche. El contenido metálico exacto se determinó mediante análisis termogravimétrico, calentando la muestra en aire ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a 20 K min^{-1} hasta 1073 K, y manteniendo la temperatura hasta pesada constante. El contenido metálico exacto, expresado en base a wolframio fue del 4,8; 9,1; 14,9 y 23,1 %W.

Cuando se usó el $\text{W}(\text{CO})_6$ como compuesto precursor se utilizó una técnica de sublimación, la cual fue utilizada anteriormente^{96,97}. Para ello, el carbonilo metálico en polvo se mezcló, en un tubo de vidrio Pyrex, con la cantidad apropiada de soporte, previamente secado en la estufa, con objeto de obtener alrededor de un 6 y un 15% de metal soportado. El tubo de vidrio Pyrex con la mezcla se cerró posteriormente a vacío, y se hizo girar mecánicamente durante 4 horas a una temperatura de 338 K, con objeto de facilitar la sublimación del carbonilo metálico, y su depósito homogéneo sobre el soporte. Finalizado este proceso, se abrió el tubo sellado una vez frío a temperatura ambiente, tamizándose el catalizador para eliminar las partículas más finas formadas durante el proceso de preparación. Por análisis termogravimétrico, al igual que antes, se determinó el contenido metálico exacto que fue del 6,1 y 15,1%.

Los catalizadores soportados se trataron, en flujo de He o H_2 , a diferentes temperaturas comprendidas entre 623 y 1223 K, con una velocidad de calentamiento de 2 K min^{-1} , y manteniendo la máxima temperatura durante 4 h, aunque también se realizaron experimentos a mayor tiempo de tratamiento como ya se indicará oportunamente. Todos los tratamientos térmicos se realizaron *in situ* antes de estudiar la actividad catalítica.

Los catalizadores preparados a partir del wolframato se denominarán como W, y los obtenidos a partir del hexacarbonilo como HW. En ambos casos, seguirá un número que indica el porcentaje de W metálico. Así, W9,1 indica que se trata de un catalizador preparado a partir de wolframato amónico con un contenido del 9,1% de wolframio metálico.

1.3.3 Gases utilizados

Los gases empleados para la caracterización, tanto del soporte como de los catalizadores de wolframio soportados, fueron He, N₂ y CO₂ con una pureza del 99,999 % y NH₃ con una pureza $\geq 99,96$ %. Todos los gases fueron suministrados por Air Liquide.

1.3.4 Técnicas experimentales de caracterización

El soporte y/o los catalizadores soportados fueron estudiados mediante diferentes técnicas experimentales que se describen a continuación.

1.3.4.1 *Area superficial y porosidad*

El área superficial y porosidad, tanto del soporte como de los catalizadores soportados, se determinó mediante adsorción de N₂ y CO₂ a 77 y 273 K, respectivamente. Las isothermas de adsorción 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 colocaba en un bulbo de vidrio y, previamente, se desgasificaba a 383 K durante la noche con un vacío dinámico del orden de 10^{-6} Torr.

El volumen y distribución de poros, con anchuras mayores de 3,6 nm, se determinó mediante porosimetría de mercurio utilizando un porosímetro Quantachrome, modelo Autoscan-60, en un rango de presiones comprendido entre 1 y 4218 Kg cm⁻².

1.3.4.2 Determinación del pH del punto cero de carga.

El pH del punto cero de carga del soporte, es decir, el pH por debajo del cual la superficie total de las partículas de carbón se encuentran positivamente cargadas⁹⁸, se determinó mediante el método denominado de la variación del pH inicial⁹⁹. Para ello, 50 cm³ de una disolución de NaCl 0,01 M se situaron en un vaso termostatzado a 298 K, haciéndose burbujear N₂ a través de esta disolución para evitar la disolución de CO₂. El pH se ajustó entonces a diferentes valores iniciales entre 2 y 12 añadiendo HCl o NaOH, y posteriormente, se añadieron 0,15 g de carbón activado. El pH final, alcanzado después de 48 h, se midió y se representó frente al pH inicial, tal y como se puede ver en la Figura 1.1.

El pH al cual la curva cruza la línea $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$ se toma como el pH del punto cero de carga del carbón, el cual resultó ser de 10,2.

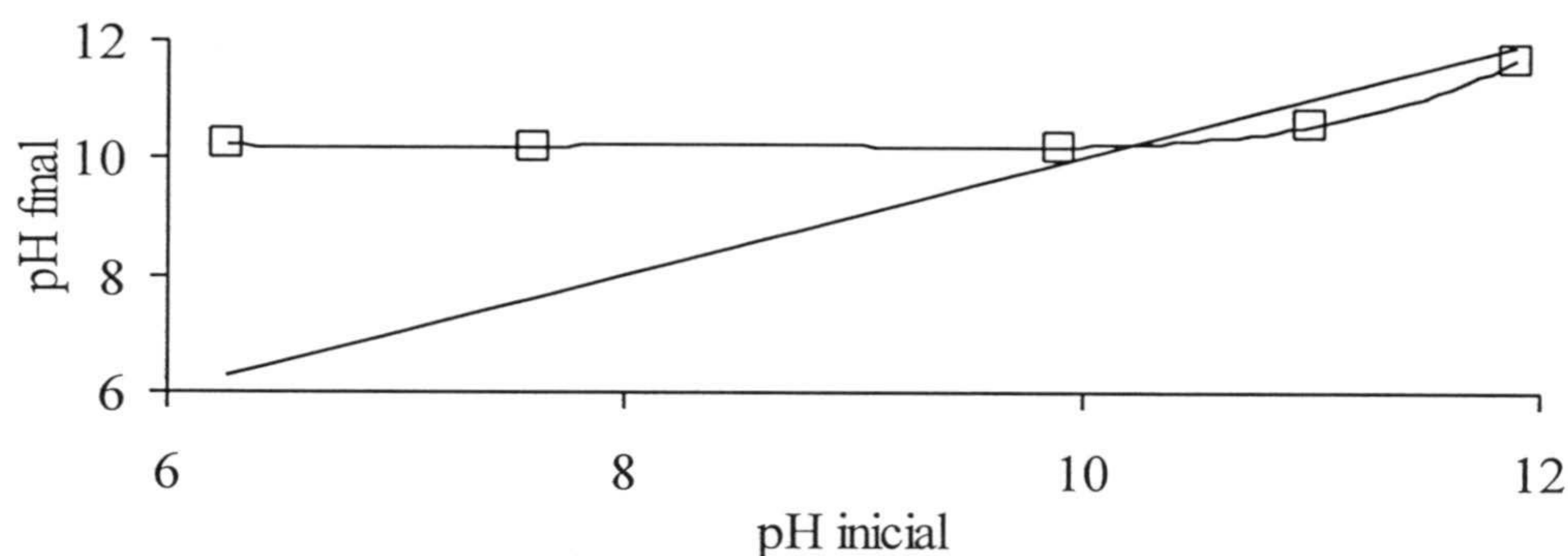


Figura 1.1.- Determinación del pH del punto cero de carga del carbón activado S.

1.3.4.3 Análisis térmico

El estudio de la descomposición de algunos catalizadores soportados, seleccionados, se llevó a cabo en una termobalanza CI Electronics Ltd. Para ello, el catalizador se calentó en flujo de nitrógeno ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) hasta 773 K a una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} .

1.3.4.4 Espectrometría de masas

La evolución cualitativa y cuantitativa de los gases desprendidos durante el calentamiento de diferentes muestras sólidas: soporte, catalizadores soportados o sal precursora, se siguió mediante espectrometría de masas. El equipo utilizado fue suministrado por Balzers, modelo Thermocube. Se utilizó alrededor de $0,1 \text{ g}$ de muestra, la cual se colocaba en un reactor de cuarzo equipado con un termopar en el centro. La muestra se calentó a distintas velocidades de calentamiento y hasta diferentes temperaturas. Los gases que se desprendían eran introducidos

directamente en la cámara de ionización del espectrómetro mediante un tubo capilar de cuarzo. Previamente, el espectrómetro se había calibrado mediante mezclas de gases diluidas en He (10%) para H₂, CO y CO₂ y una mezcla de NH₃ al 1% en He. Para calibrar la señal correspondiente al agua se utilizó CuSO₄.5H₂O.

1.3.4.5 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 CuK α , y eliminándose la radiación K β mediante un filtro de Ni. La asignación de los diferentes picos de difracción se realizó de acuerdo con los archivos JCPDS. En algunos casos se determinó el tamaño medio de los cristalitas metálicos mediante la ecuación de Scherrer [2]

$$d = \frac{0,95 \lambda}{\sqrt{B^2 - b^2} \cos \theta} \quad [2]$$

donde $\lambda = 0,15405$ nm. B y b son las anchuras, en radianes, medidas a la mitad de la altura del pico de máxima intensidad de la muestra a estudiar y del patrón, respectivamente. Como patrón se ha usado grafito policristalino, SP-1, usando su pico de difracción (101).

1.3.4.6 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

Los experimentos de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS o ESCA) 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 de 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, y eran tratadas en la cámara de pretratamiento en He a temperaturas igual o inferior a 748 K. Cuando la temperatura de tratamiento de los catalizadores soportados era superior a 748 K, el tratamiento se hizo en un reactor aparte en flujo de He o H_2 . Una vez finalizado éste y cuando la muestra se encontraba a temperatura ambiente, y sin dejar de pasar la corriente de gas, He o H_2 , se impregnó en n-octano. Así se aseguraba que después de los tratamientos térmicos, y hasta la realización del XPS, la muestra no había estado en contacto con el aire. Cuando se acabó de realizar el tratamiento térmico, de una u otra forma, la muestra se evacuó en la cámara de pretratamiento a alto vacío y temperatura ambiente, introduciéndose a continuación en la cámara de análisis, sin ser expuesta al aire, a una presión inferior a 10^{-8} Torr. Para cada una de las muestras se registraron los picos C 1s, O 1s y W 4f (7/2 y 5/2), acumulando cada uno de ellos 80 veces con objeto de tener una buena relación señal/ruido. A los espectros obtenidos se les restó el fondo y se ajustaron a curvas Lorentzianas y Gaussianas para determinar el número de componentes, la posición de los picos y las áreas (análisis cuantitativo).

1.3.4.7 Determinación de la acidez superficial

La acidez superficial total de los catalizadores de wolframio soportado se determinó mediante desorción térmica programada (DTP) de $NH_3^{100-106}$. Para ello, se realizó primero el pretratamiento de los catalizadores en flujo de He ($60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), manteniendo la máxima temperatura durante cuatro horas. Una vez finalizado, las

muestras se enfriaron hasta 373 K y se cambió el flujo de He por otro de amoniaco ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), pasando éste durante 30 min. Seguidamente se purgó, en flujo de He, durante 30 min para eliminar las especies fisisorbidas, y la desorción térmica programada del amoniaco fuertemente retenido se llevó a cabo calentando las muestras hasta 973 K (10 K min^{-1}) en flujo de He.

También se ha estudiado las características acido-básicas de los catalizadores mediante la reacción de descomposición del alcohol isopropílico¹⁰⁷⁻¹¹⁰. Para ello se utilizaron alrededor de 0,2 g de catalizador que se situaron en un microreactor de cuarzo, a través del cual se hizo pasar una corriente de He saturada con isopropanol a 273 K. El flujo total fue de $62 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y la presión parcial del alcohol de 8,44 Torr. La temperatura de la reacción fue de 383 K y el análisis de los productos de reacción se hizo por cromatografía de gases, usando un cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo 8500, conectado directamente a la salida del reactor. El detector usado fue de ionización de llama y la columna Carbopack B 80/120. Previamente los catalizadores fueron pretratados durante 4 h a diferentes temperaturas entre 623 y 1223 K en flujo de He.

1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores de la serie W fueron preparados por impregnación con una disolución acuosa de wolframato amónico. Este producto no es realmente el compuesto con el anión simple (wolframato), sino que está formado por una mezcla compleja de wolframato, parawolframato y metawolframato. La disolución con la que se impregnó el soporte tenía un pH de 6,3, lo que favorecería la formación del

parawolframato. El pH_{PZC} del soporte es de 10,2, por lo que al pH de la disolución se favorecerá la adsorción de los distintos iones wolframato sobre la superficie del soporte, ya que este estará positivamente cargado. Por otra parte, y debido a la alta basicidad del soporte, posiblemente se favorecerá, en alguna medida, la formación⁸⁶ de especies tetraédricas WO_4 .

En la Figura 1.2 se han representado los resultados del análisis termogravimétrico, TG y DTG, del catalizador W23,1. Se observa que aparecen picos en la curva DTG a 400, 573 y entre 673 y 723 K. Estos picos deben corresponder a la descomposición del “wolframato”, que produciría H_2O y NH_3 , así como, a la pérdida de peso del soporte.

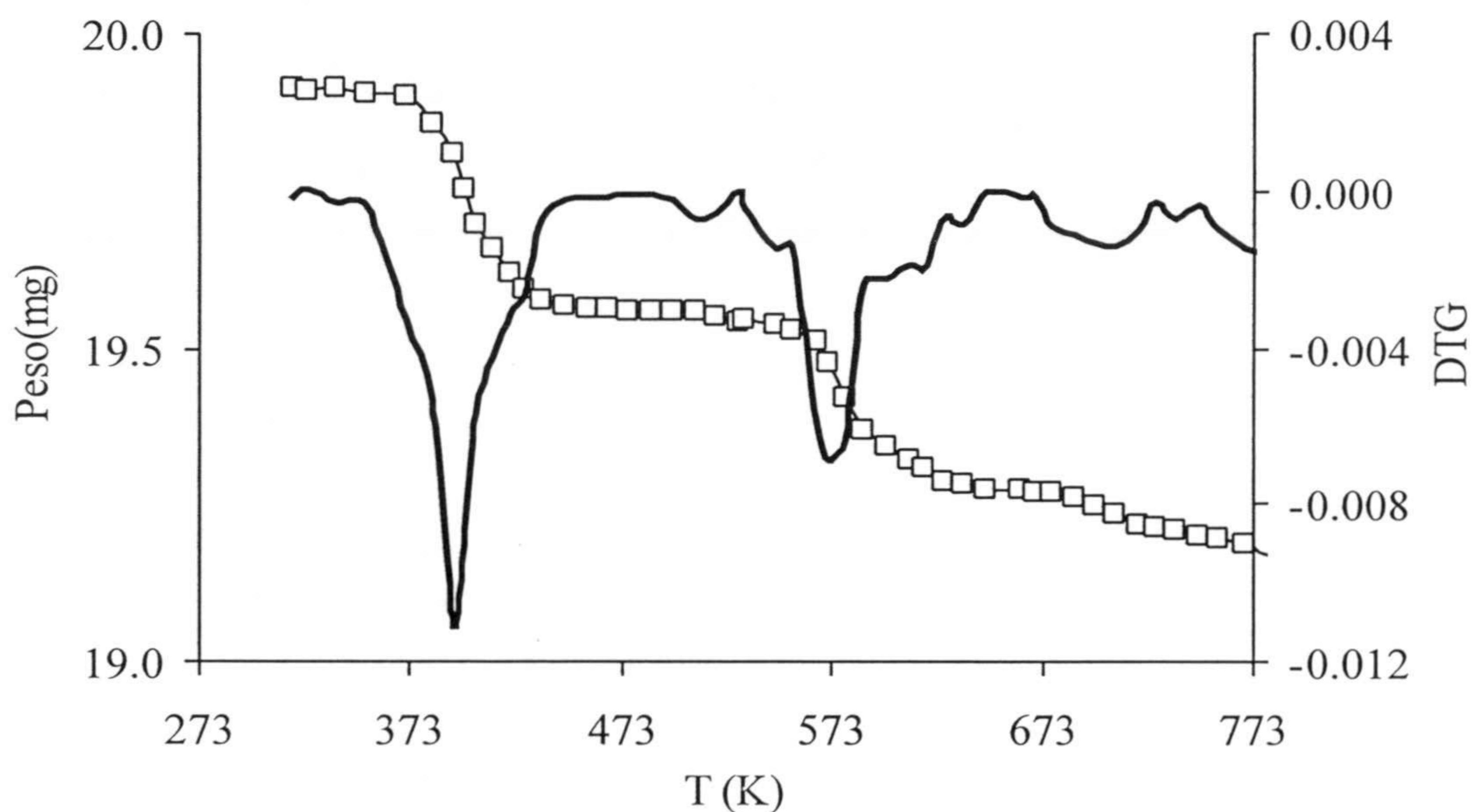


Figura 1.2.- Curvas de TG y DTG de la muestra W23,1. Velocidad de calentamiento 20 K min^{-1} .

En la Figura 1.3 se han representado los perfiles de descomposición térmica programada de la muestra W23,1 obtenidos al calentarla hasta 1223 K en He, y en la Figura 1.4 se representan los perfiles de DTP del soporte, con objeto de compararlos con los anteriores. Así, se puede observar que el perfil de H₂O presenta tres máximos situados aproximadamente a 375, 575 y 725 K, siendo el de 575 K el de mayor intensidad. El soporte también desprende H₂O con los máximos situados a 375 y 575 K aunque estos máximos son de menor intensidad que los que provienen del catalizador. El catalizador presenta un perfil de evolución de NH₃ con picos situados a 575 K, que es el de máxima intensidad y otro de muy pequeña intensidad situado a 725 K. Los máximos en los perfiles de evolución de H₂O y NH₃ son coincidentes con los picos encontrados en la curva de DTG representada en la Figura 1.2.

De estos resultados puede deducirse que el primer pico situado a 375 K correspondería a la eliminación de las moléculas de H₂O de hidratación del “wolframato” y los picos situados a 575 y 725 K a la descomposición de la sal, o mejor dicho, las sales que componen el “wolframato”, estando éstas completamente descompuestas a 775-800 K aproximadamente.

En el caso del soporte, la desorción de CO comienza aproximadamente a una temperatura de 775 K, presentando el perfil de evolución de este gas un hombro a aproximadamente 1075 K y el máximo de desorción a 1175 K, lo que se debe a la descomposición de distintos grupos superficiales que contienen oxígeno como son: cetonas, fenoles, aldehídos y éteres. El perfil de desorción del CO en el caso del catalizador soportado es bastante diferente. Así, presenta un máximo situado a 1125

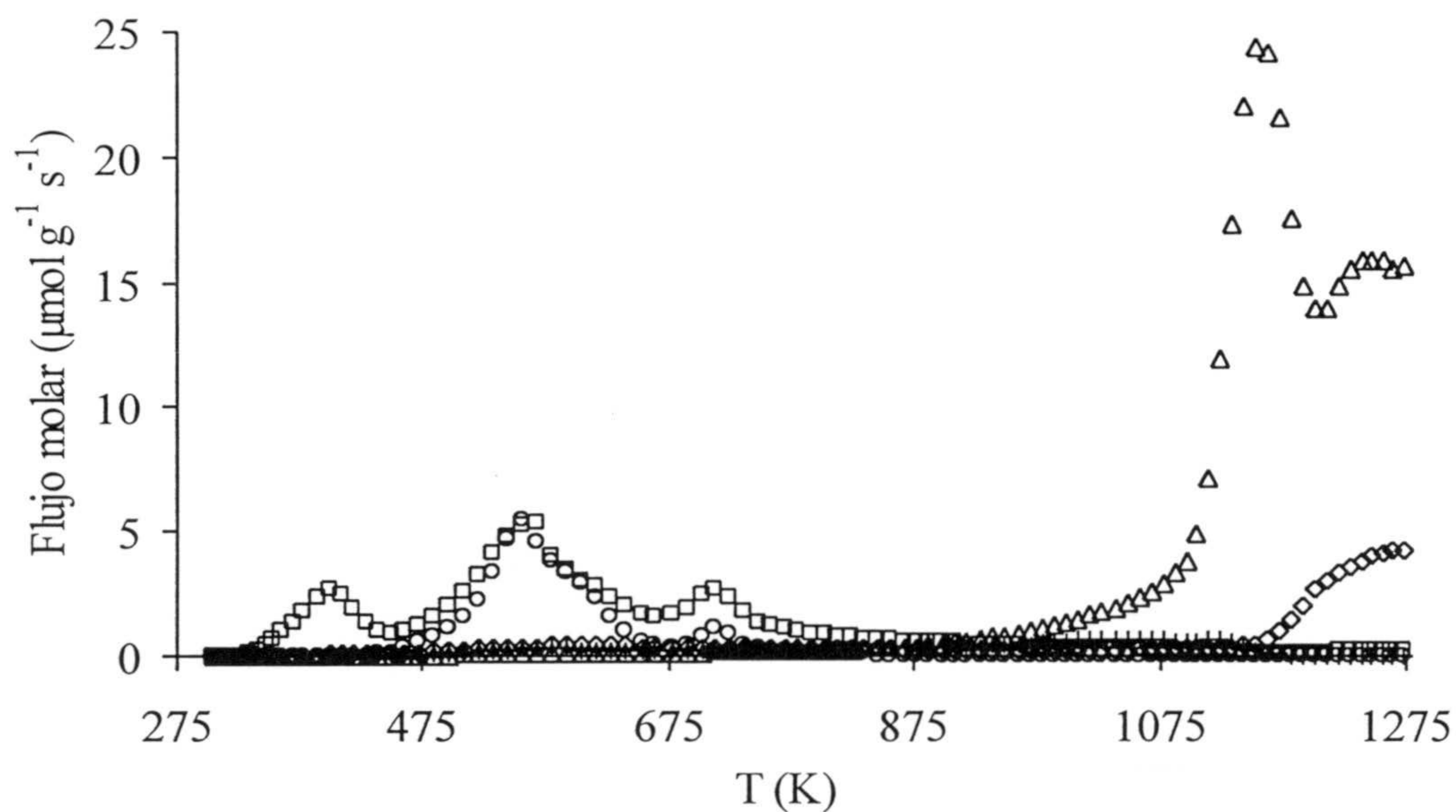


Figura 1.3.- Perfiles de descomposición térmica programada de la muestra W23,1 tratada hasta 1223 K en He a 50 K min^{-1} . \diamond , H_2 ; \square , H_2O ; \circ , NH_3 ; Δ , CO ; $+$, CO_2 .

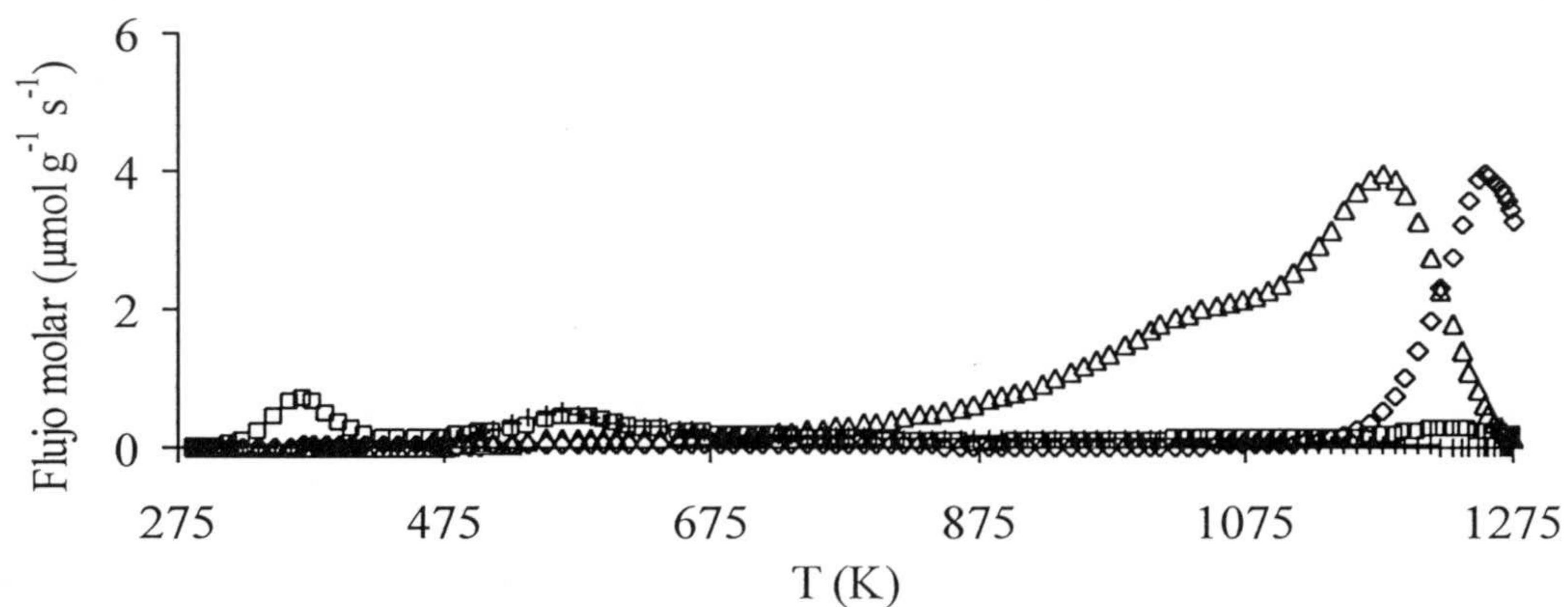


Figura 1.4.- Perfiles de desorción térmica programada del soporte tratado hasta 1223 K en He a 50 K min^{-1} . \diamond , H_2 ; \square , H_2O ; Δ , CO ; $+$, CO_2 .

K cuya intensidad es, aproximadamente, 6 veces mayor que la que se presenta en el soporte, apareciendo otro máximo de menor intensidad próximo a 1273 K. La producción de una mayor cantidad de CO en los catalizadores soportados que en el soporte se debe a que, en aquellos, una vez que se forman las partículas de óxido de wolframio por descomposición del wolframato, éstas son reducidas por el soporte a W metálico o a un óxido de wolframio con estado de oxidación menor al VI. Esta reducción está termodinámicamente favorecida¹¹¹ y tiene lugar en la interfase óxido de wolframio-soporte. La temperatura a la que se inicia esta reducción es a 1033 K, la cual se obtiene al superponer los perfiles de evolución del CO del soporte y del catalizador. El perfil de la evolución de CO presenta, además, otro pico a aproximadamente 1273 K, posiblemente debido a que la reducción del óxido de wolframio por el soporte va ocurriendo escalonadamente a estados de oxidación inferiores al VI.

En la Tabla 1.1 se recogen las cantidades de gases que se desprenden del soporte y de los catalizadores soportados cuando se calientan en flujo de He hasta 1273 K.

Tabla 1.1.- Cantidades de gases (mmol g⁻¹) desprendidas del soporte y catalizadores soportados de la serie W calentados en He hasta 1273 K a 50 K min⁻¹

Muestra	H ₂	NH ₃	H ₂ O	CO	CO ₂	NH ₃ /H ₂ O
S	0,61	0,00	0,23	1,09	0,15	-
W4,8	0,61	0,02	0,33	1,59	0,21	0,06
W9,1	0,62	0,08	0,62	2,19	0,27	0,13
W14,9	0,66	0,23	0,77	3,01	0,26	0,30
W23,1	0,71	0,55	1,23	4,04	0,27	0,45

A partir de estos resultados se han obtenido las representaciones de las Figuras 1.5 a y b. En estas Figuras se han corregido las cantidades de gases desprendidas de los catalizadores soportados con aquellas desprendidas del soporte.

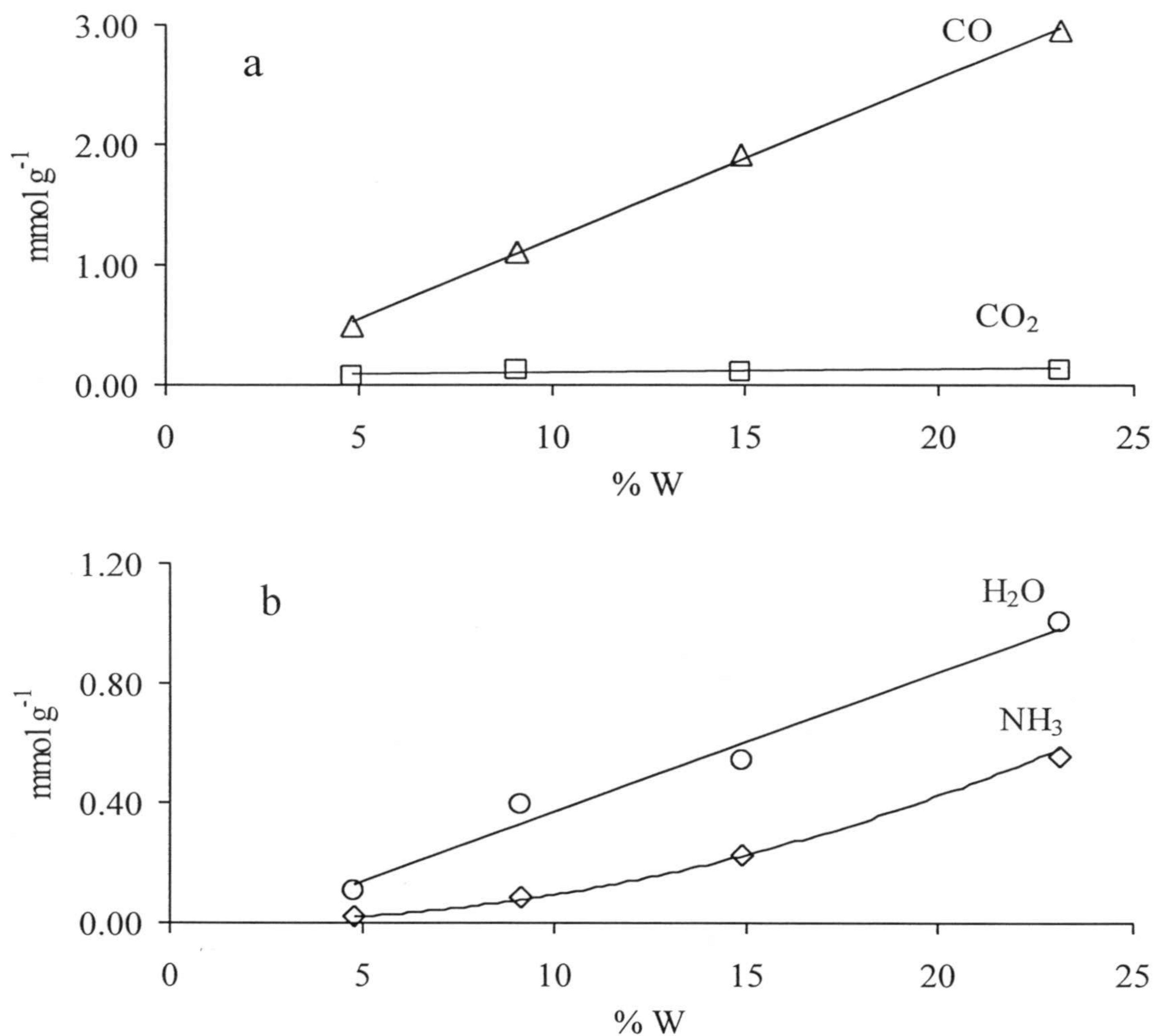


Figura 1.5.- Cantidades de gases desprendidas hasta 1273 K en He frente al porcentaje de wolframio en los catalizadores de la serie W. a: CO y CO₂; b: H₂O y NH₃.

En la Figura 1.5a se observa que la cantidad de CO desprendida aumenta linealmente con el porcentaje de wolframio del catalizador, lo que pone de manifiesto que las partículas de óxido de wolframio son reducidas por el soporte. La cantidad de CO₂ que se forma es muy pequeña e independiente del contenido en W.

La Figura 1.5b recoge la evolución de H₂O y NH₃ a partir de los catalizadores soportados, y mientras que el primer caso se produce un incremento lineal con el incremento en el contenido en W del catalizador, lo cual cabe esperar, en el caso del NH₃ se produce un incremento parabólico en su producción. Esto hace que la relación NH₃/H₂O no permanezca constante para los diferentes contenidos de W como puede verse en la Tabla 1.1, lo que es debido a que no todo el NH₃ formado tras la descomposición del wolframato sea desorbido, ya que el NH₃ desorbido podría reaccionar con el soporte produciendo distintos grupos superficiales de nitrógeno. Así, el contenido en nitrógeno del soporte era nulo, sin embargo el análisis elemental del catalizador W23,1, después de ser pretratado a 748 K, dio un contenido en N₂ del 0,41%, lo que indica que una parte del N se queda en el catalizador después de la descomposición del wolframato.

Con respecto a los catalizadores de la serie HW, los cuales fueron preparados con el hexacarbonilo de wolframio, en la Figura 1.6 se han dibujado los perfiles de descomposición térmica programada del catalizador HW6,1 como ejemplo. A partir de estos perfiles se han calculado las cantidades de gases desprendidas, las cuales se recogen en la Tabla 1.2. En ella puede apreciarse que las cantidades de H₂, H₂O y CO₂ desprendidas de los catalizadores soportados son las mismas que las que se desprendían del soporte, variando únicamente la cantidad de CO. Este CO

desprendido presenta un pico simétrico a 475 K, y otro pico asimétrico con un máximo situado a alrededor de 1125 K y un hombro a alrededor de 1175 K.

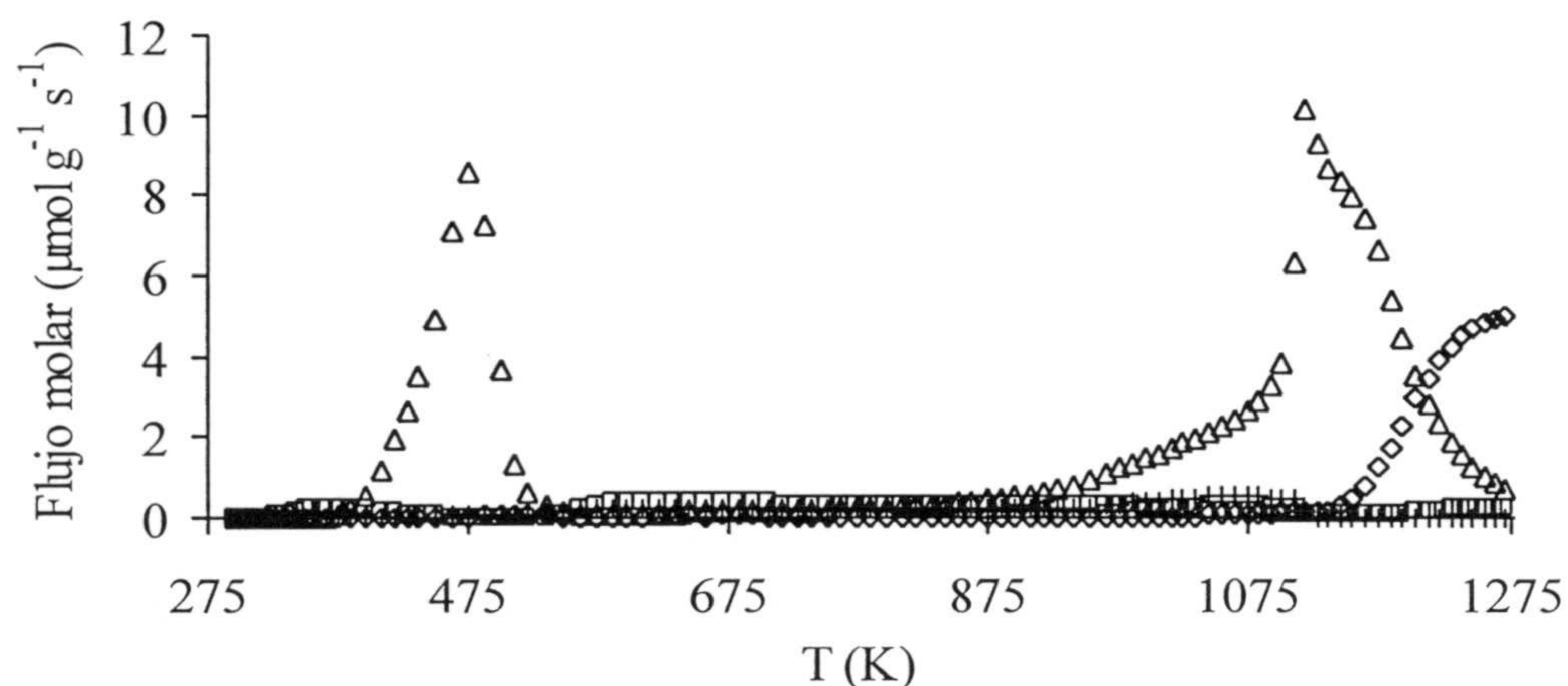


Figura 1.6.- Perfiles de descomposición térmica programada de la muestra HW6,1 tratada hasta 1273 K en He a 50 K min^{-1} . \diamond , H_2 ; \square , H_2O ; Δ , CO ; +, CO_2 .

Tabla 1.2.- Cantidades de gases (mmol g^{-1}) desprendidas del soporte y de los catalizadores soportados de la serie HW calentados en He a 1273 K a 50 K min^{-1}

Muestra	H_2	H_2O	CO_2	CO	
				298-575 K	575-1273K
S	0,61	0,23	0,15	0,02	1,07
HW6,1	0,59	0,23	0,18	0,53	1,53
HW15,1	0,55	0,23	0,13	2,82	1,93

Brenner y col.⁴⁷ encontraron que cuando el hexacarbonilo de wolframio se soportaba sobre TiO_2 deshidroxilado a 773 K, se producía una descarbonilación completa del $\text{W}(\text{CO})_6$ cuando se calentaba el catalizador soportado a una

temperatura entre 473 y 523 K, obteniéndose el metal en estado de oxidación cero. Cuando el $W(CO)_6$ se soportaba sobre Al_2O_3 se necesitó una temperatura más alta, 673 K, para la descarbonilación completa^{46,112,113}. Por todo esto se puede decir que el pico que aparece centrado a 475 K en la Figura 1.6 correspondería a la descarbonilación del $W(CO)_6$ soportado. Sin embargo, las cantidades de CO desprendidas de los catalizadores soportados hasta 575 K, Tabla 1.2, son menores que las que cabría esperar del contenido en W de los catalizadores, es decir, la descarbonilación no es completa. Así, del catalizador HW6,1 se desprende solo un 26% y del HW15,1 un 57%. Estos resultados indican que se forma un subcarbonilo con menor contenido en CO⁴⁷.

La cantidad de CO eliminada entre 575 y 1273 K es también mayor que la desprendida del soporte. Si se corrige con la cantidad que este desprende, resulta que el catalizador HW6,1 desprende un 23 % y el HW15,1 un 18 % del total de CO que cabría esperar del contenido en W de los catalizadores. Es decir, durante este experimento de DTP la descarbonilación no fue completa, a pesar de calentar hasta 1273 K. Otra posibilidad podría ser que parte del $W(CO)_6$ se hubiese descompuesto durante la preparación y no durante el experimento de DTP.

1.4.1 Area superficial y porosidad del soporte y de los catalizadores soportados

El área superficial y la porosidad son dos características físicas que tienen una gran importancia en catálisis heterogénea^{114,115}. Estas características se determinaron mediante adsorción de N_2 y CO_2 a 77 y 273 K, respectivamente, así como por porosimetría de mercurio. Las isothermas de adsorción de N_2 obtenidas sobre algunas

de las muestras usadas se encuentran, a título de ejemplo, representadas en la Figura 1.7. A partir de ellas se obtuvo el área superficial con N_2 , SN_2 , mediante la aplicación del método de BET a las isothermas de adsorción.

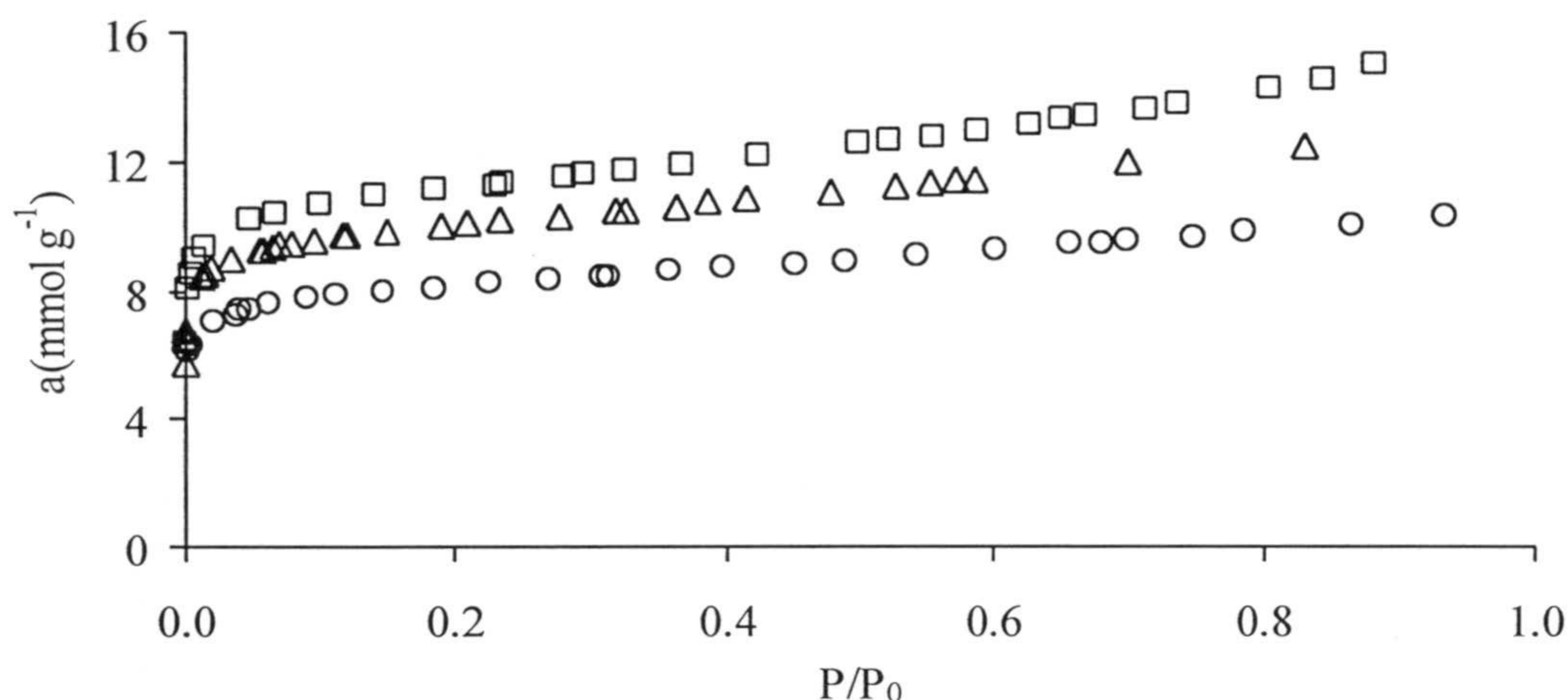


Figura 1.7.- Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K. \square , S; Δ , W9,1; \circ , W23,1. Las muestras se trataron previamente en H_2 a 748 K durante 4h.

A las isothermas de adsorción de CO_2 se les aplicó la ecuación de Dubinin-Astakhov [3]^{116,117}

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad [3]$$

donde W es la cantidad adsorbida a una presión relativa P/P_0 ; W_0 es el volumen de microporos; A es el trabajo molar diferencial definido por la ecuación $A=RT \ln P_0/P$; β es el coeficiente de afinidad que depende del adsorativo y la temperatura de adsorción, y cuyo valor¹¹⁸ es de 0,46 para CO_2 a 273 K. E_0 es la energía de adsorción característica en los microporos. Por último, n refleja la anchura de la distribución de energía y está relacionada con la distribución del tamaño de poros. Se han

encontrado valores de n mayores de 2 para carbones con características de tamiz molecular o carbones con microporos muy pequeños y homogéneos, mientras que para carbones con un alto grado de activación y microporosidad heterogénea en tamaño¹¹⁹⁻¹²¹ se han encontrado valores de n menores de dos.

La ecuación [3] tiene tres parámetros desconocidos: W_0 , E_0 y n , los cuales se calcularon aplicando a los resultados experimentales un programa de ordenador que utilizaba un método iterativo. En todos los casos, los valores finales de W_0 , E_0 y n fueron aquellos que mejor se ajustaban a la ecuación de Dubinin-Astakhov, con una suma de los residuos al cuadrado menor de 10^{-5} , lo que resultaba en un coeficiente de regresión mayor de 0,999. Para calcular el volumen de microporos se utilizó como densidad del CO_2 líquido a 273 K el valor de $1,03 \text{ g cm}^3$. En la Figura 1.8 se recoge, a título de ejemplo, la aplicación de la ecuación de Dubinin-Astakhov a las isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K sobre varios catalizadores de wolframio soportados.

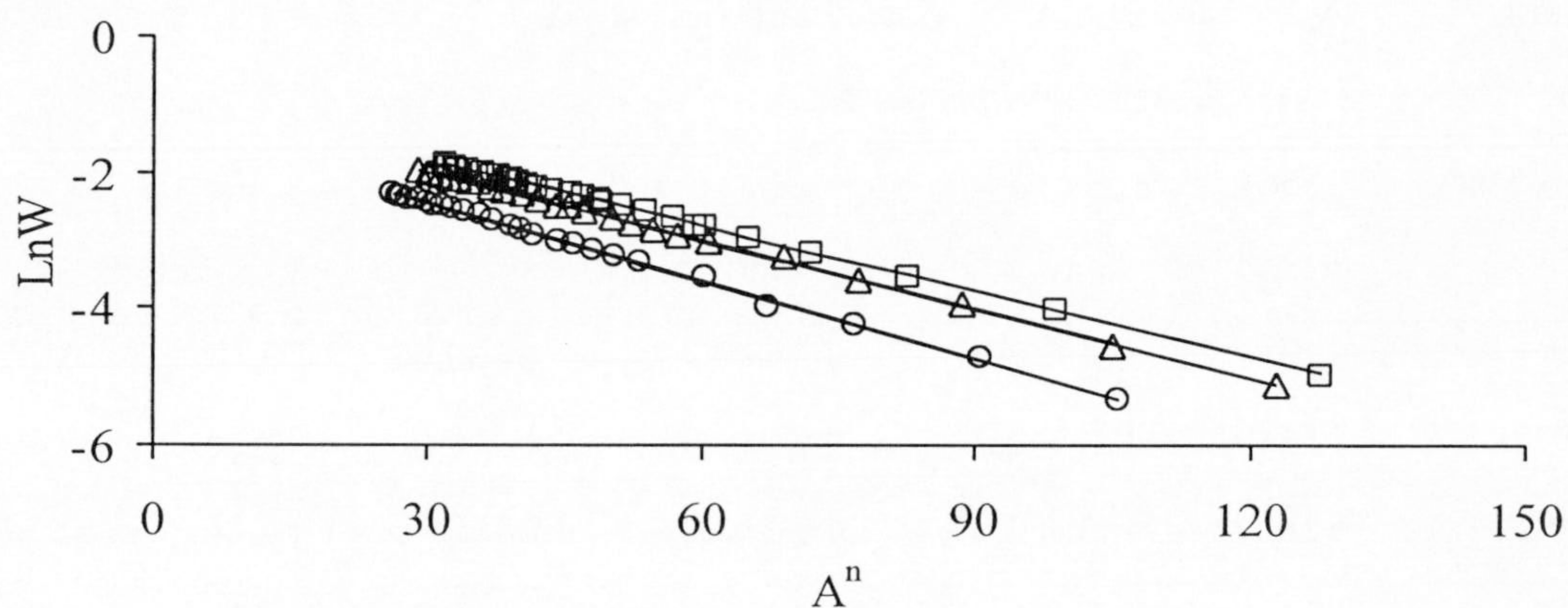


Figura 1.8.- Aplicación de la ecuación de Dubinin-Astakhov a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K. □, S; Δ, W4,8; ○, W23,1. Los catalizadores se trataron previamente en He a 1223 K durante 4 h.

Por último, a partir de las porosimetrías de mercurio se obtuvieron los volúmenes de poros con diámetros comprendidos entre 3,7 y 50 nm, V_2 , y mayor de 50 nm, V_3 . Al volumen V_2 lo denominaremos como volumen de mesoporos, aunque realmente este sería el comprendido entre 2 y 50 nm en anchura¹¹⁵. El volumen V_3 es el volumen de macroporos.

Los resultados de área superficial y porosidad encontrados para el soporte y distintos catalizadores soportados seleccionados, después de distintos tratamientos térmicos se encuentran recogidos en las Tablas 1.3 a 1.6.

En el caso de los catalizadores soportados recién preparados, es decir, que no fueron tratados térmicamente para descomponer el compuesto de wolframio precursor, los resultados se dan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3.- Área superficial y porosidad del soporte y de varios catalizadores soportados recién preparados

Muestra	SN_2 $m^2 g^{-1}$	W_0 $cm^3 g^{-1}$	E_0 $kJ mol^{-1}$	n	V_2 $cm^3 g^{-1}$	V_3
S	929±7	0,43±0,01	17,4±0,2	1,64±0,02	0,17	0,36
W4,8	816±9	0,36±0,01	18,5±0,3	1,68±0,03	0,16	0,30
W23,1	528±7	0,23±0,01	20,2±0,2	1,68±0,05	0,11	0,19
HW6,1	824±8	0,36±0,01	18,4±0,2	1,68±0,01	0,15	0,32
HW15,1	589±10	0,30±0,01	18,3±0,4	1,67±0,03	0,17	0,30

Los valores de SN_2 , W_0 , V_2 y V_3 del soporte disminuyen al depositar el wolframio, tanto en la serie W como en la HW, siendo la disminución mayor al aumentar el porcentaje de metal depositado. Además, en el caso de los catalizadores de la serie W el valor de E_0 aumenta con el porcentaje de metal soportado, lo que indica que se produce una disminución progresiva en el tamaño de los microporos, debido a que la sal precursora va depositándose homogéneamente sobre las paredes de los mismos haciendo disminuir su anchura.

En la Tabla 1.4 se recogen los resultados obtenidos cuando los catalizadores anteriores de la serie W se trataron en H_2 a 748 y 973 K.

Tabla 1.4.- Area superficial y porosidad de varios catalizadores soportados después de ser tratados en H_2 a 748 y 973 K

Muestra	Pretratamiento	SN_2 $m^2 g^{-1}$	W_0 $cm^3 g^{-1}$	E_0 $kJ mol^{-1}$	n	V_2 $cm^3 g^{-1}$	V_3
S	-	929±7	0,43±0,01	17,4±0,2	1,64±0,02	0,17	0,36
W4,8	H_2 748 K	853±13	0,42±0,01	16,6±0,2	1,61±0,02	0,17	0,37
W23,1	H_2 748 K	671±13	0,36±0,02	15,9±0,5	1,57±0,04	0,10	0,24
W4,8	H_2 973 K	832±9	0,40±0,03	16,5±0,8	1,62±0,07	0,16	0,31
W23,1	H_2 973 K	625±6	0,32±0,03	15,8±0,9	1,64±0,07	0,08	0,23

Como puede observarse, se produce un incremento en los valores de SN_2 y W_0 con respecto a los catalizadores recién preparados, lo cual se debe a que durante estos tratamientos se descompone la sal precursora obteniéndose W metálico, como se verá más adelante. Esta descomposición produciría una fase metálica con partículas de un volumen molar menor, las cuales bloquearían en menor extensión la

microporosidad y área superficial. Así, el volumen molar del W metálico¹²² es de $9,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, mientras que el de la sal precursora oscilaría entre¹²³ 123 y cerca de $1400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ dependiendo de la proporción de wolframato, metawolframato y parawolframato amónico en la sal precursora. El tratamiento a 748 K produce un incremento en SN_2 y W_0 algo mayor que cuando el tratamiento se realizó a 973 K, posiblemente porque a más alta temperatura de tratamiento las partículas de W metálico obtenidas son más grandes debido a su sinterización. En general, los valores de V_2 y V_3 también incrementan con el tratamiento térmico.

Todos los catalizadores de la serie W que se prepararon fueron tratados a 748 K en H_2 y las variaciones encontradas en área superficial y porosidad se encuentran representadas en las Figuras 1.9 y 1.10.

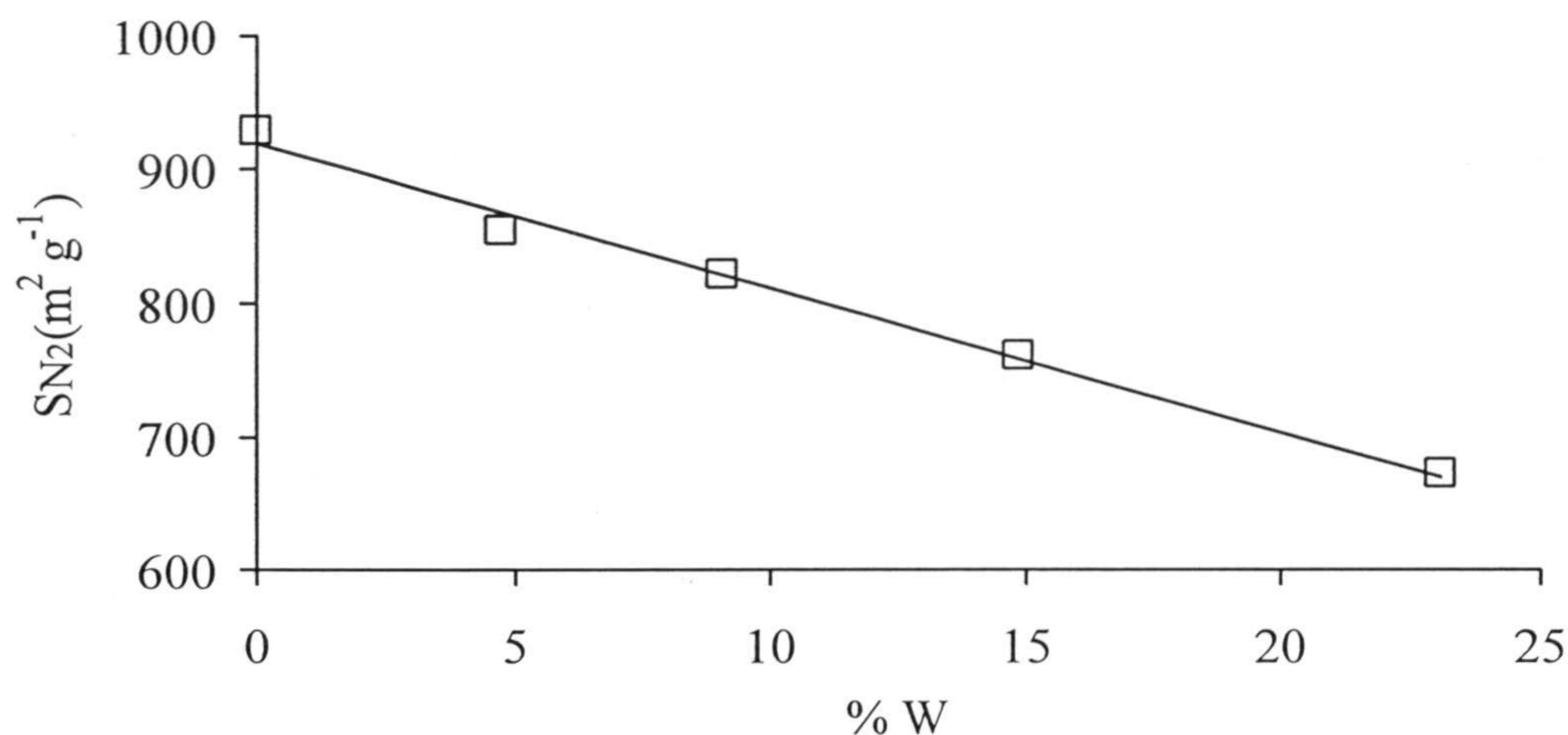


Figura 1.9.- Variación de SN_2 en función del porcentaje de W para los catalizadores tratados en H_2 a 748 K durante 4h.

La Figura 1.9 muestra que se produce una disminución lineal de SN_2 con el porcentaje de wolframio depositado, la línea recta obtenida presenta un coeficiente de correlación lineal de 0,9919, y a partir de la pendiente de la misma se ha calculado que la disminución en área superficial es de $0,20 \text{ m}^2 \mu\text{molW}^{-1}$.

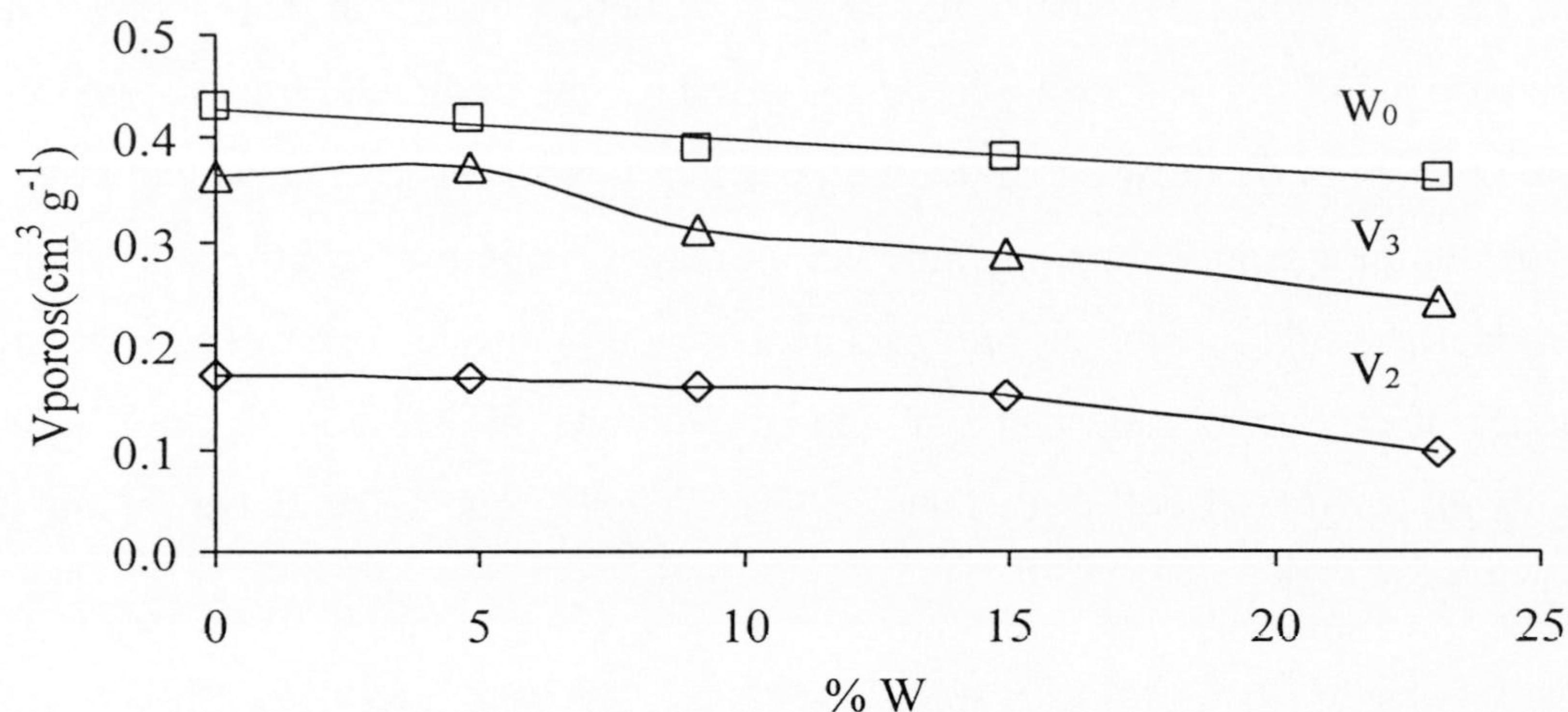


Figura 1.10.- Variación del volumen de micro, meso y macroporos en función del porcentaje de W para los catalizadores tratados en H_2 a 748 K durante 4h.

La Figura 1.10 muestra una disminución gradual en los volúmenes de poros W_0 , V_2 y V_3 al aumentar el porcentaje de wolframio depositado. Si suponemos que en el caso de los catalizadores tratados en H_2 a 973 K también se produce una disminución lineal de SN_2 con el porcentaje de W se ha calculado que esta disminución sería de $0,21 \text{ m}^2 \mu\text{molW}^{-1}$ (no teniendo en cuenta en este cálculo el soporte).

Cuando los catalizadores fueron tratados térmicamente en He, los resultados de área superficial y porosidad encontrados se recogen en la Tabla 1.5. Si al igual

que en el caso anterior, se supone que para una determinada temperatura de tratamiento SN_2 disminuye linealmente con el %W, nos encontramos que se produce una pérdida de superficie de 0,26; 0,26 y 0,24 $\text{m}^2 \mu\text{molW}^{-1}$ cuando las temperaturas de tratamiento fueron de 748, 973 y 1223 K, respectivamente. Es decir ahora se produce una pérdida en superficie mayor que cuando los tratamientos térmicos se realizaron a 748 y 973 K en H_2 lo que es debido a que durante el tratamiento en He la sal precursora da lugar en su descomposición a partículas con un volumen molar mayor que bloquean, comparativamente, un mayor número de centros superficiales que adsorberían N_2 . Como se verá más adelante durante estos tratamientos en He se produce óxido de wolframio, el cual tiene un volumen molar¹²² de $32,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y que es mayor que el del W metálico ($9,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) que se producía durante los tratamientos en H_2 .

Tabla 1.5.- Area superficial y porosidad de varios catalizadores soportados después de ser tratados en He a 748, 973 y 1223 K

Muestra	Pretratamiento	SN_2 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	W_0 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	E_0 kJ mol^{-1}	n	V_2 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	V_3
S	-	929±7	0,43±0,01	17,4±0,2	1,64±0,02	0,17	0,36
W4,8	He 748 K	834±6	0,40±0,03	17,6±1,1	1,56±0,09	0,20	0,33
W23,1	He 748 K	576±5	0,29±0,02	17,7±0,7	1,47±0,05	0,10	0,23
W4,8	He 973 K	842±5	0,39±0,03	17,1±0,9	1,64±0,07	0,16	0,30
W23,1	He 973 K	584±4	0,29±0,02	17,2±0,7	1,57±0,05	0,09	0,22
W4,8	He 1223 K	792±7	0,36±0,02	18,4±0,6	1,59±0,04	0,13	0,25
W23,1	He 1223 K	555±5	0,27±0,02	18,1±0,9	1,54±0,06	0,07	0,21

En el caso del tratamiento a 1223 K se produce una pérdida en superficie menor porque se obtiene una mezcla de óxido de wolframio, carburo de wolframio y wolframio metálico, como se verá más adelante.

Los valores de W_0 , V_2 y V_3 disminuyen al aumentar el contenido en wolframio del catalizador, y para un mismo porcentaje de wolframio, también disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento en He.

Tabla 1.6.- Area superficial y porosidad de varios catalizadores soportados después de ser tratados en He a 748 y 1223 K

Muestra	Pretratamiento	SN_2 $m^2 g^{-1}$	W_0 $cm^3 g^{-1}$	E_0 $kJ mol^{-1}$	n	V_2 $cm^3 g^{-1}$	V_3
S	-	929 ± 7	$0,43 \pm 0,01$	$17,4 \pm 0,2$	$1,64 \pm 0,02$	0,17	0,36
HW6,1	He 748 K	907 ± 10	$0,37 \pm 0,02$	$18,2 \pm 0,2$	$1,64 \pm 0,02$	0,19	0,34
HW15,1	He 748 K	696 ± 9	$0,28 \pm 0,01$	$19,0 \pm 0,4$	$1,68 \pm 0,04$	0,14	0,27
HW6,1	He 1223 K	698 ± 11	$0,35 \pm 0,02$	$17,8 \pm 0,7$	$1,63 \pm 0,06$	0,15	0,29
HW15,1	He 1223 K	552 ± 10	$0,27 \pm 0,02$	$17,7 \pm 0,3$	$1,65 \pm 0,03$	0,13	0,27

Por último, la Tabla 1.6 recoge las características superficiales de los catalizadores de la serie HW tratados en He a 748 y 1223 K. Cuando la temperatura de tratamiento fue de 748 K, el catalizador con un menor contenido en wolframio, HW6,1, presenta un área superficial SN_2 próxima a la del soporte, sin embargo este valor decrece bruscamente cuando incrementa el contenido en W, encontrándose una

disminución de $0,43 \text{ m}^2 \mu\text{molW}^{-1}$. El tratamiento a 1223 K hace disminuir bastante el valor de SN_2 de la muestra HW6,1, por lo que ahora la disminución de este parámetro con el porcentaje de W se hace menor que en el caso anterior, $0,30 \text{ m}^2 \mu\text{molW}^{-1}$. Al igual que en la otra serie de catalizadores, los valores de W_0 , V_2 y V_3 disminuyen al aumentar el porcentaje de W en el rango de concentraciones estudiado.

A partir de los parámetros W_0 , E_0 y n de la ecuación de Dubinin-Astakhov obtenidos se ha calculado la distribución del tamaño de los microporos, para el soporte y los catalizadores soportados. Así, en las Figuras 1.11 y 1.12 se representan las curvas de distribución del tamaño de los microporos para los catalizadores de la serie W tratados en H_2 y en He, respectivamente. Cuando el tratamiento se realizó en H_2 se produjo un incremento en la anchura media de los microporos, al mismo tiempo que una disminución en su volumen al aumentar el contenido en wolframio. Sin embargo, el tratamiento en He prácticamente no afectó al tamaño medio de los microporos al aumentar el contenido en wolframio, produciéndose únicamente una disminución en su volumen. Los mismos resultados se obtuvieron con los catalizadores de la serie HW tratados en He.

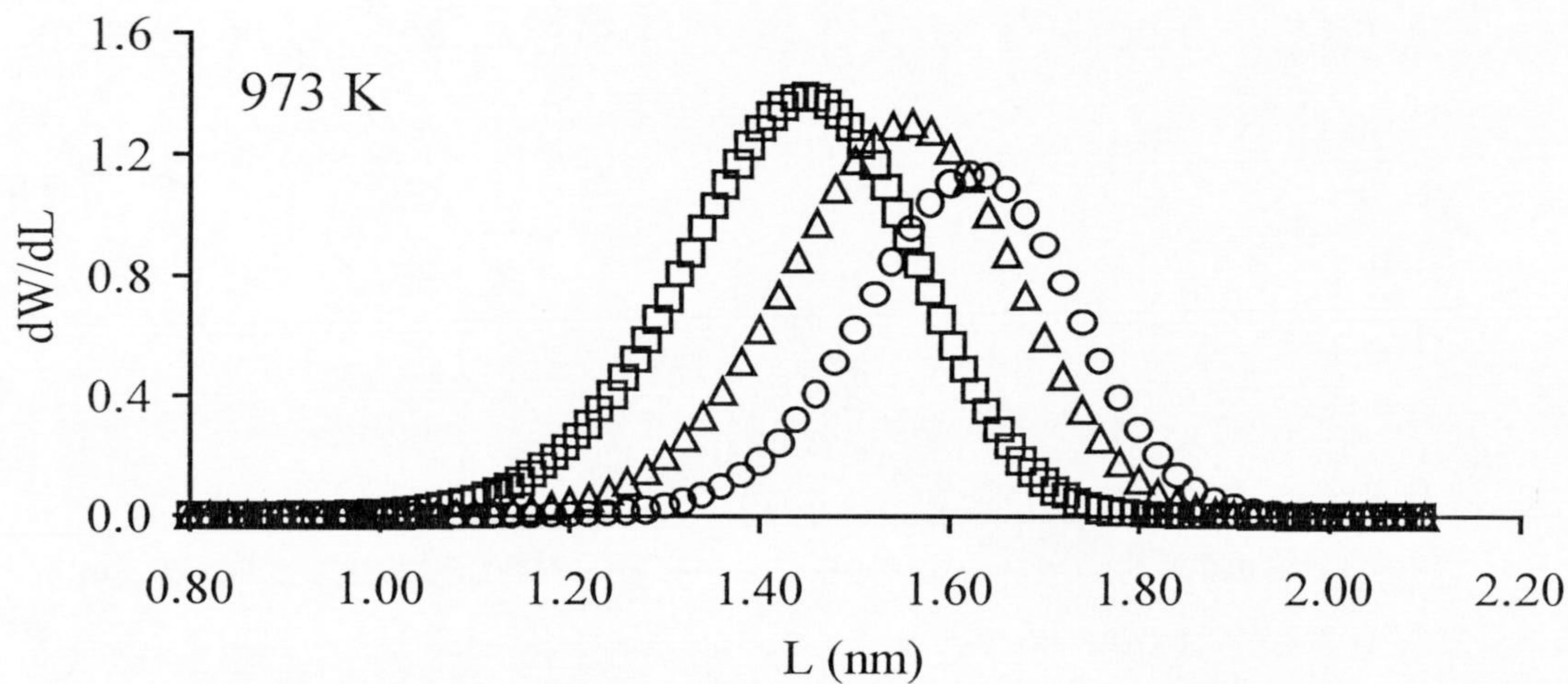
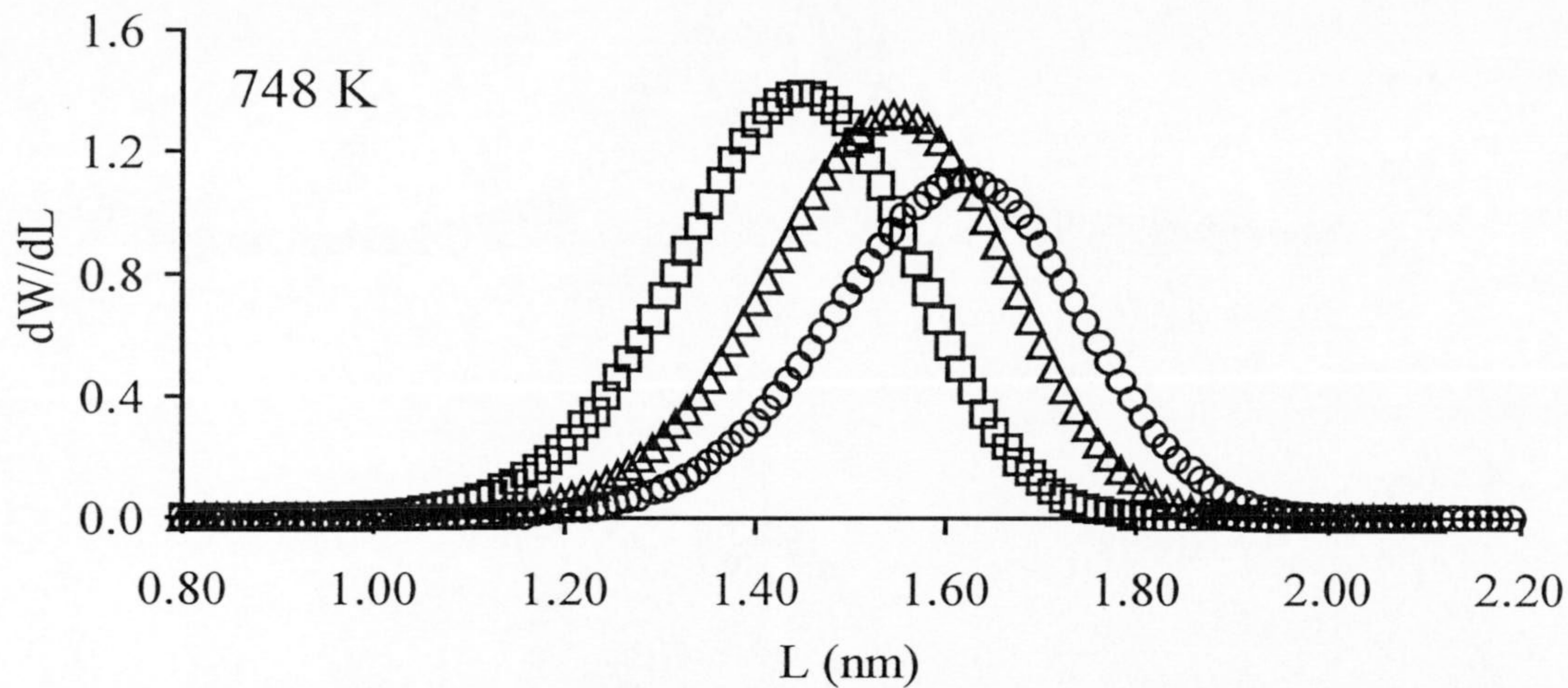


Figura 1.11.- Distribución del tamaño de los microporos en el soporte (\square) y en los catalizadores W4,8 (Δ) y W23,1 (\circ) después de ser tratados en H_2 a diferentes temperaturas.

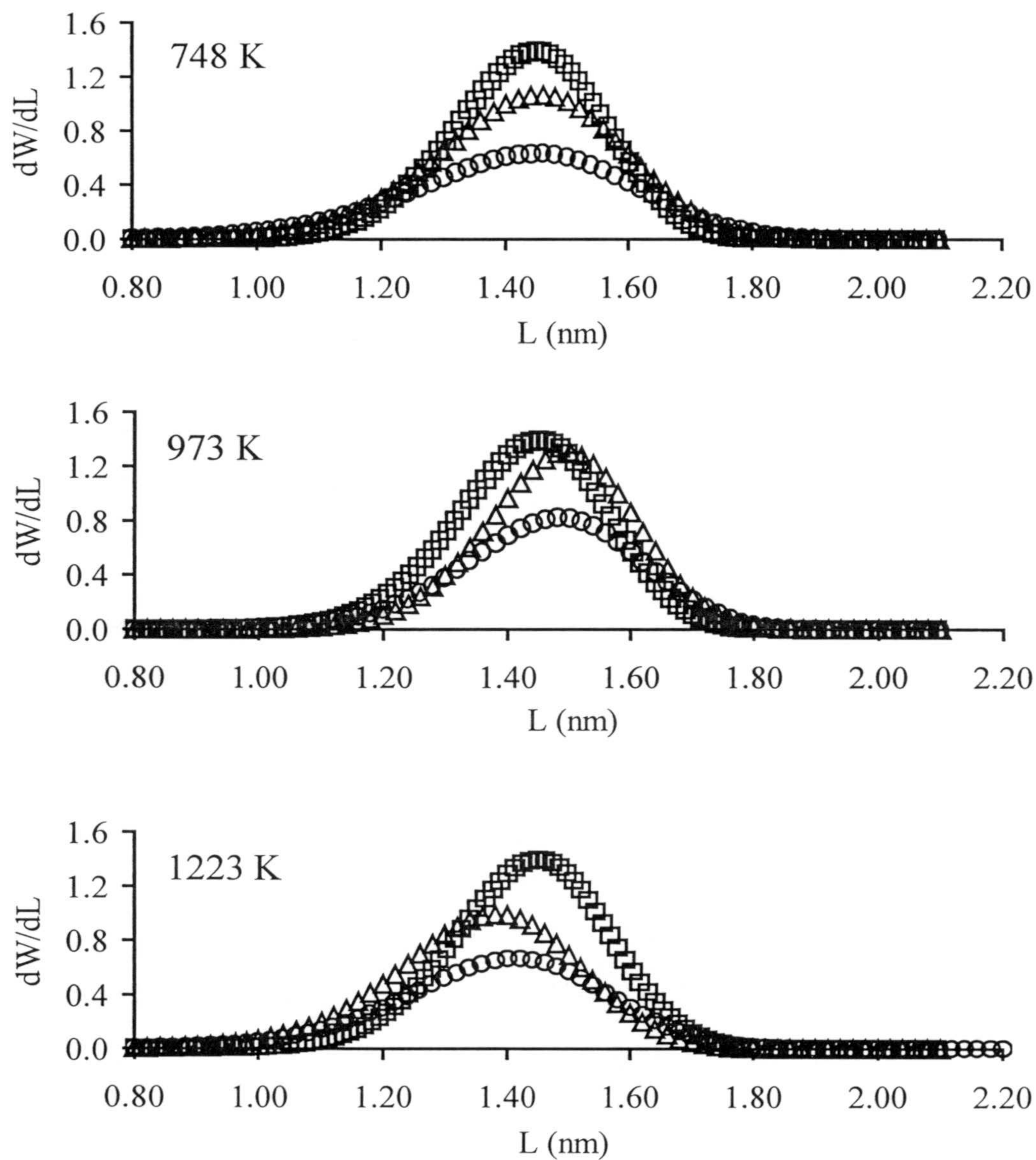


Figura 1.12.- Distribución del tamaño de los microporos en el soporte (\square) y en los catalizadores W4,8 (Δ) y W23,1 (\circ) después de ser tratados en He a diferentes temperaturas.

Las distribuciones del tamaño de meso y macroporos obtenidas de las porosimetrías de mercurio se encuentran representadas en las Figuras 1.13 y 1.14 para el soporte y los catalizadores de la serie W tratados en H_2 y He.

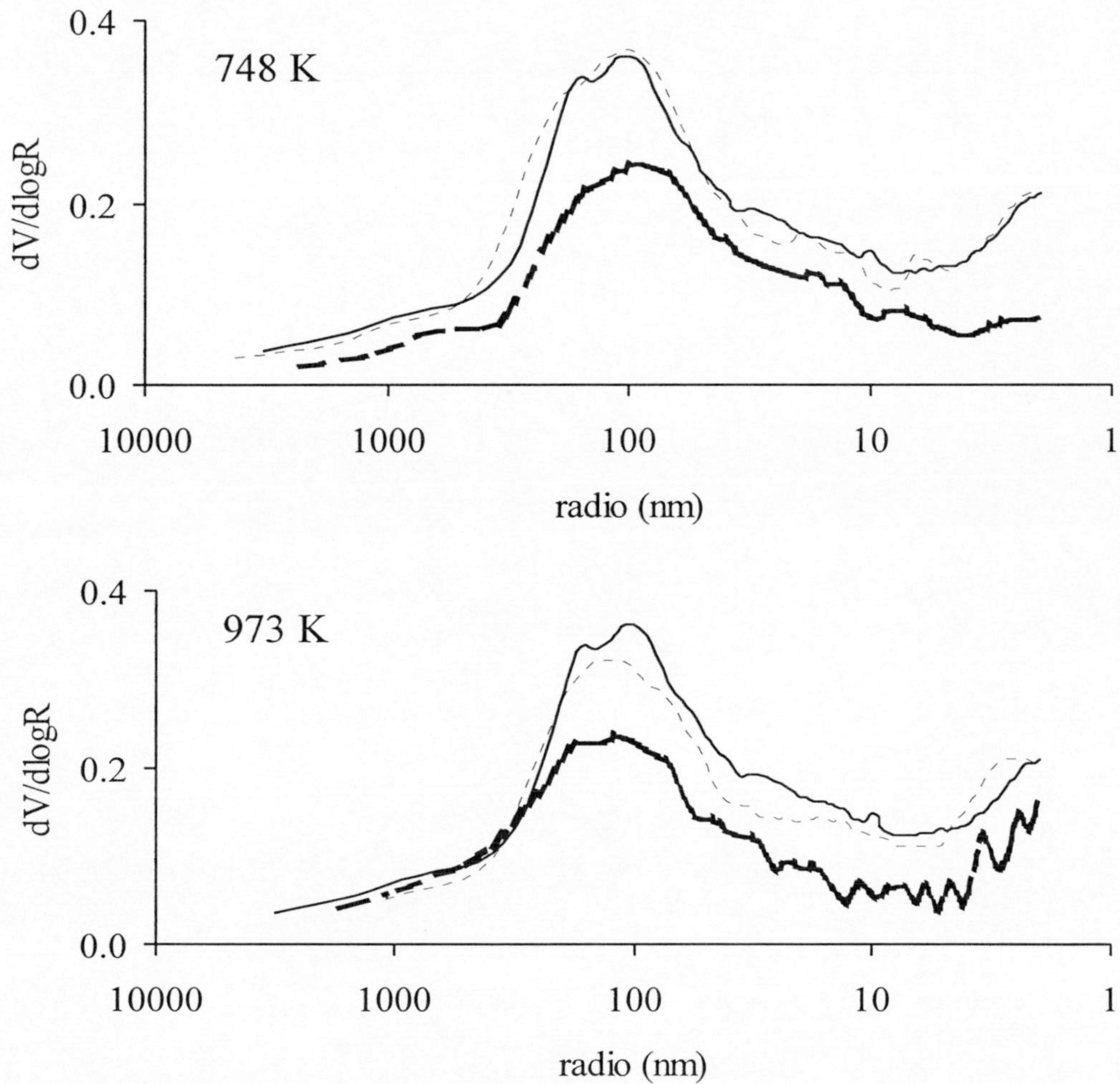


Figura 1.13.- Distribución del tamaño de poros en el soporte (—) y en los catalizadores W4,8 (----) y W23,1 (—) después de ser tratados en H_2 a diferentes temperaturas.

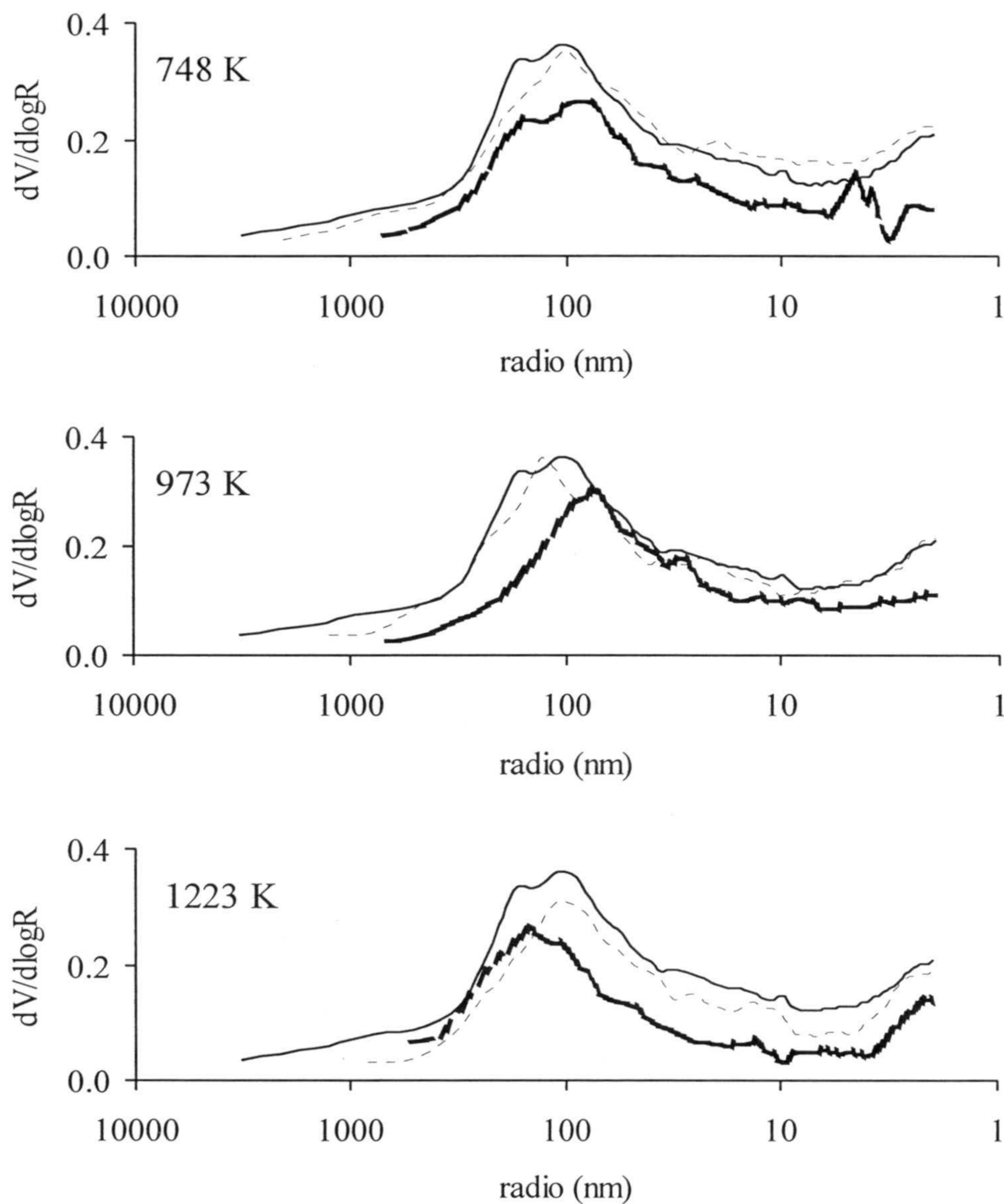


Figura 1.14.- Distribución del tamaño de poros en el soporte (—) y en los catalizadores W4,8 (---) y W23,1 (-.-) después de ser tratados en He a diferentes temperaturas.

De estas representaciones se deduce que las distribuciones de tamaños de poros permanecen prácticamente inalteradas en su forma después de los tratamientos térmicos, habiendo disminuido únicamente el volumen de poros en estos rangos con el incremento en el contenido en W del catalizador.

1.4.2 Naturaleza química y dispersión de la fase metálica

En este apartado se estudiará la naturaleza química y dispersión de la fase metálica, mediante DRX y XPS, después de que los catalizadores soportados se trataran en He o H₂ a diferentes temperaturas.

1.4.2.1 Tratamientos térmicos en He

Cuando el wolframato amónico se descompone en atmósfera inerte, se obtiene el óxido de wolframio WO₃, el cual presenta una estructura tipo ReO₃ consistente en un retículo tridimensional de unidades octaédricas, WO₆, que comparten los vértices⁷⁹. Sin embargo, la simetría del WO₃ es menor que la estructura cúbica ideal del ReO₃ debido a dos distorsiones: inclinación de las unidades octaédricas, y desplazamiento de los átomos de W fuera del centro del octaedro, aproximándose más a uno de los seis átomos de oxígeno^{124,125}. Este desplazamiento se estabiliza por un incremento en la covalencia del enlace wolframio-oxígeno¹²⁴. Las variaciones en los detalles de estas distorsiones dan lugar a varias transiciones de fase, adoptando al menos hasta siete modificaciones cristalográficas entre el cero absoluto y su punto de fusión a 1700 K.^{79,125}. Las

temperaturas a las que aparecen las distintas formas cristalográficas presentan grandes efectos de histéresis, por lo que no se encuentra un acuerdo universal en la bibliografía consultada acerca de las mismas. Las temperaturas que se dan a continuación son las recogidas por Greenwood y col⁷⁹. Así, aparece una forma monoclinica a bajas temperaturas que se transforma en otra monoclinica ferroeléctrica a 230 K, que vuelve a transformarse en otra variedad monoclinica a 293 K, dándose transiciones posteriores a una fase rómbica a 598 K y a una sucesión de distintas fases tetragonales a 973, 1173 y 1498 K.

Por otra parte, cuando el WO_3 se calienta en vacío⁷⁹, hay una pérdida gradual de oxígeno dando lugar a una serie de fases no estequiométricas hasta llegar a la formación del WO_2 . La formación de estas fases implica que el metal se encuentra en dos estados de oxidación distintos en el óxido. Estas fases son estructuralmente complejas y en ellas el metal se encuentra coordinado a 7 y 4 átomos de oxígeno, junto con la coordinación 6 que es la más abundante. Finalmente la reducción del WO_2 a W metálico se produce directamente. Así en la Tabla 1.7 se recogen aquellas fases no estequiométricas entre el WO_3 y WO_2 que aparecen en la bibliografía, y en la misma Tabla, también se recogen los ángulos a los que aparecen los picos de difracción de máxima intensidad. Las fichas completas de estos óxidos aparecen en el Apéndice I al final de esta Memoria de Tesis Doctoral.

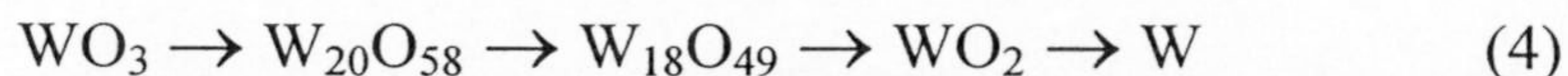
Tabla 1.7.- Angulos de los picos de difracción de los óxidos de W. Intensidades relativas entre paréntesis.

Compuesto	O/W	2θ							
WO ₃ mon.	3,00	23,14 (100)	23,61 (97)	24,40 (99)	33,29 (39)	33,60 (27)	41,48 (14)	56,01 (18)	
WO ₃ rómb	3,00	23,10 (100)	23,73 (65)	24,12 (95)	28,80 (25)	33,36 (35)	33,67 (35)	34,05 (50)	41,56 (16)
		47,27 (20)	49,73 (20)	50,54 (16)	55,16 (16)	55,45 (16)			
WO ₃ tetrag	3,00	22,80 (40)	24,05 (100)	28,24 (30)	33,18 (85)	41,42 (45)	48,97 (50)	54,63 (50)	55,34 (60)
WO _{2,92}	2,92	23,29 (100)	24,18 (78)	33,05 (40)	33,83 (38)	54,45 (17)			
W ₂₀ O ₅₈	2,90	22,86 (55)	23,60 (100)	24,05 (55)	24,45 (60)	32,82 (80)	33,96 (50)	34,22 (60)	40,81 (70)
		47,93 (50)	48,31 (60)	54,11 (60)	59,65 (65)				
W ₁₉ O ₅₅	2,89	22,84 (55)	23,49 (72)	24,04 (64)	24,44 (100)	32,65 (86)	34,13 (27)		
W ₂₄ O ₆₈	2,83	23,20 (80)	23,50 (100)	33,27 (64)	53,66 (35)	54,07 (30)			
W ₅ O ₁₄	2,80	23,39 (100)	24,42 (40)	30,89 (43)	34,09 (42)	39,11 (30)	47,93 (48)		
W ₁₇ O ₄₇	2,76	23,49 (100)	30,10 (36)	32,54 (25)					
W ₄ O ₁₁	2,75	22,68 (60)	23,54 (100)	24,52 (70)	32,68 (80)	34,22 (70)	40,64 (70)	53,93 (70)	59,65 (60)
W ₁₈ O ₄₉	2,70	23,51 (100)	23,81 (50)	24,44 (50)	26,16 (40)	33,72 (35)	34,16 (30)	35,53 (40)	
WO ₂ tetrag	2,00	25,90 (100)	36,99 (80)	52,93 (70)	53,59 (40)	53,93 (40)			

Venables y Brown^{126,127} han publicado, recientemente, sus resultados sobre la reducción del WO_3 con carbono en el rango de temperaturas entre 1208 y 1373 K, empleando para ello mezclas físicas de WO_3 con grafito o con negro de carbono. La reducción la llevaron a cabo en régimen isoterma y en atmósfera inerte, empleando una corriente de Ar. Los resultados que obtuvieron indican que el proceso se realiza en dos pasos hasta el W metálico, pasando a través del WO_2 , no detectándose la formación del carburo metálico. La velocidad de la reacción dependía de la temperatura, flujo de Ar y de las relaciones CO/CO_2 y $\text{WO}_3/\text{carbón}$. Entre el WO_3 y WO_2 aparecieron diferentes fases no estequiométricas tales como el $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ y $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, cuya mayor o menor abundancia en la mezcla reactante, dependía del tiempo y de la temperatura de reacción. Por ejemplo, a 1208 K después de 160 min de reacción de la mezcla $\text{WO}_3/\text{grafito}$ se encontró: W, WO_2 y pequeñas cantidades de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. A la temperatura de reacción de 1308 K, después de 120 min se encontró: W y pequeñas cantidades de WO_2 . Por otra parte, los anteriores autores pusieron de manifiesto que la forma original de las partículas de WO_3 se mantenía, pero se hacían más porosas al disminuir el volumen molar de las fases presentes, encontrando que, tanto las partículas de W como las de los óxidos de W, presentaban cierta movilidad.

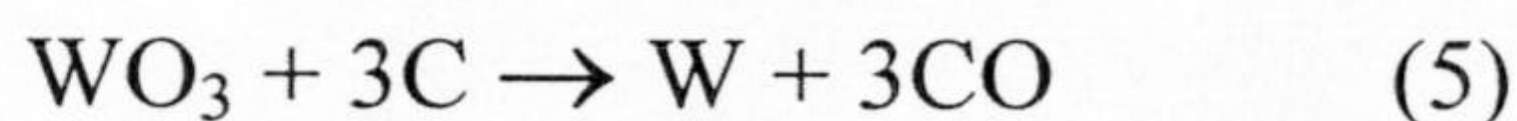
Los anteriores autores¹²⁸ también estudiaron la reducción del WO_3 con CO a temperaturas de reacción comprendidas entre 923 y 1173 K. Encontrando que, evidentemente, en función de la temperatura y tiempo de reacción, se obtenían en cantidades apreciables las fases no estequiométricas $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ y $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, así como WO_2 y W metálico, pero ahora el producto final obtenido era el WC, con lo que el proceso de reducción era distinto al que se daba con carbono.

Por último, también se ha estudiado la reacción de reducción con H_2 del WO_3 y de mezclas WO_3 -grafito¹²⁹ a temperaturas entre 848 y 1248 K. Los resultados indican que la reacción transcurre según la secuencia (4)

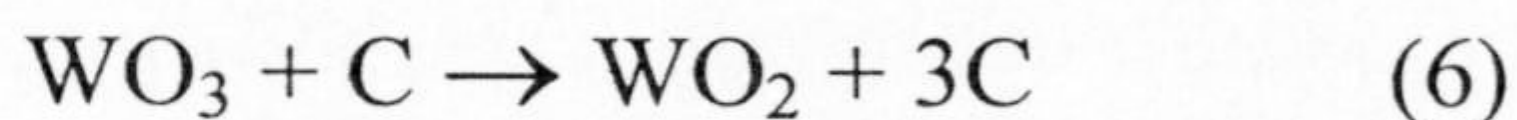


Las fases no estequiométricas se producían también en cantidades apreciables durante los primeros momentos de la reacción.

En nuestro caso, los catalizadores soportados de la serie W y HW se trataron en flujo de He a 623, 748, 973 y 1223 K durante 4 h. De acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía¹¹¹, la reducción del WO_3 a W metálico mediante el soporte ocurre de acuerdo con la reacción (5)



que sólo sería termodinámicamente posible a 1223 K. La reducción a WO_2 según (6)



sería termodinámicamente posible a 973 K y 1223 K. El WC podría también, desde el punto de vista termodinámico, formarse a 1223 K.

Estos datos, junto con los anteriores sobre la reducción del WO_3 con diferentes agentes¹²²⁻¹²⁵, pueden ser orientativos acerca de la naturaleza de las fases metálicas que cabe esperar después de los tratamientos térmicos. Así,

después de calentar a 623 y 748 K se encontraría mayoritariamente el WO_3 , y posiblemente en una pequeña proporción, algunos de los óxidos no estequiométricos que se forman entre el WO_3 y WO_2 . A la temperatura de 623 K cabe esperar óxidos no estequiométricos con una relación atómica O/W próxima a 3, y a la temperatura de 748 K esta relación puede estar más alejada de 3.

En el caso del tratamiento a 973 K cabría esperar una mezcla de WO_3 , óxidos no estequiométricos y WO_2 . En este caso, la proporción de WO_3 sería menor y habría una mayor proporción de los óxidos no estequiométricos que en los casos anteriores. De igual modo la relación O/W en estos sería más alejada de tres.

En el tratamiento a 1223 K cabría esperar que se formase W metálico y carburo de wolframio. Posiblemente también podría encontrarse en una pequeña proporción el WO_2 .

Con todos estos comentarios en mente, se pasará a continuación a analizar los resultados de DRX que se encuentran en las Figuras 1.15 a 1.20 para los catalizadores tratados térmicamente entre 623 y 973 K. Como puede verse en la Tabla 1.7, muchos de los óxidos que en ella se recogen presentan ángulos de difracción que son muy próximos, o incluso coincidentes, por lo que la asignación resulta muy complicada. No obstante, a partir de los difractogramas de los catalizadores con un mayor contenido en W se han determinado los óxidos que aparecen recopilados en la Tabla 1.8. Hay que resaltar, de todas formas, que la asignación de estos óxidos se ha hecho en base a los difractogramas y a lo que cabría esperar a partir de los resultados de la bibliografía.

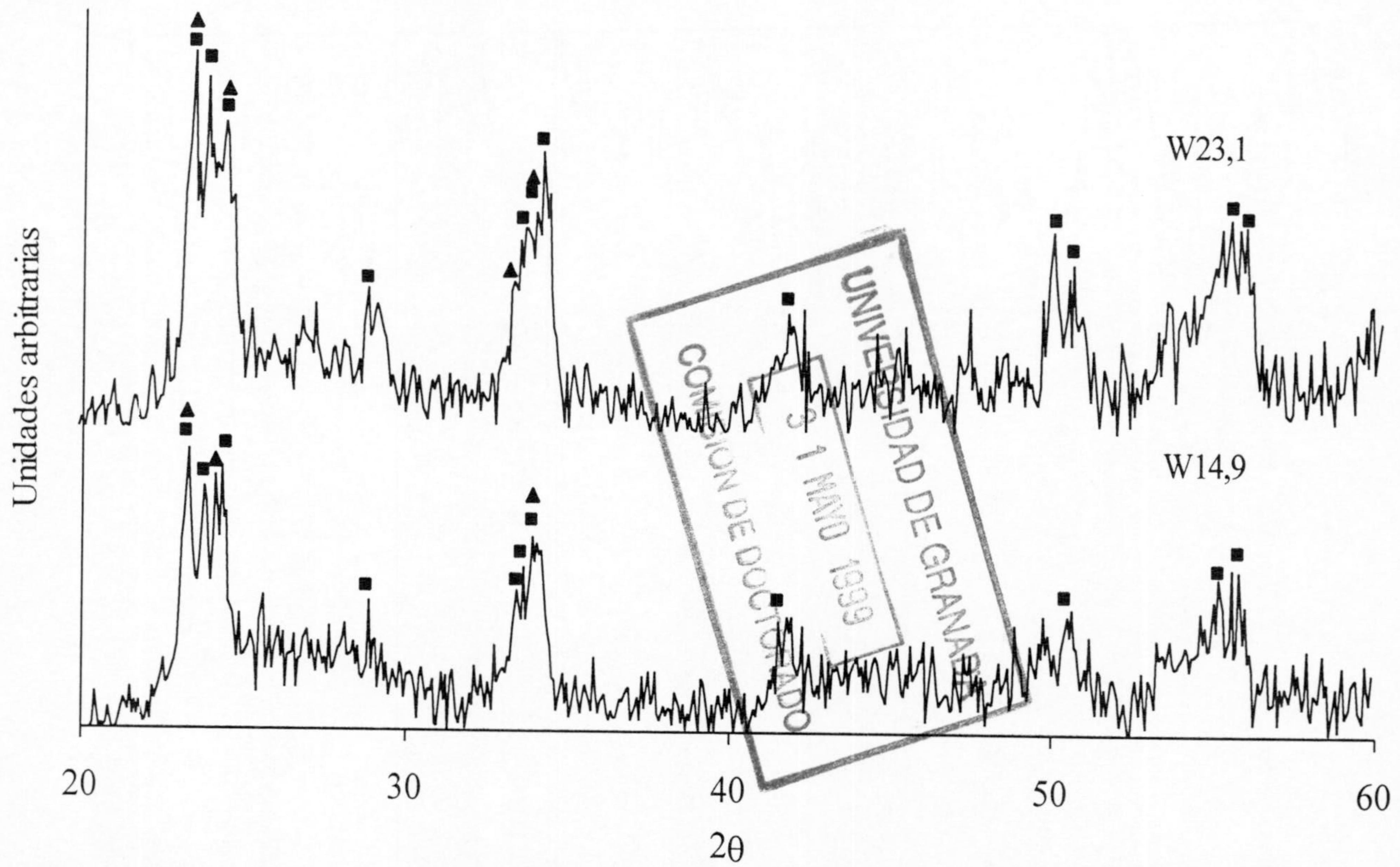


Figura 1.15.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores W14,9 y W23,1 tratados en He a 623 K. ■, WO_3 rómbico; ▲, $\text{WO}_{2,92}$.

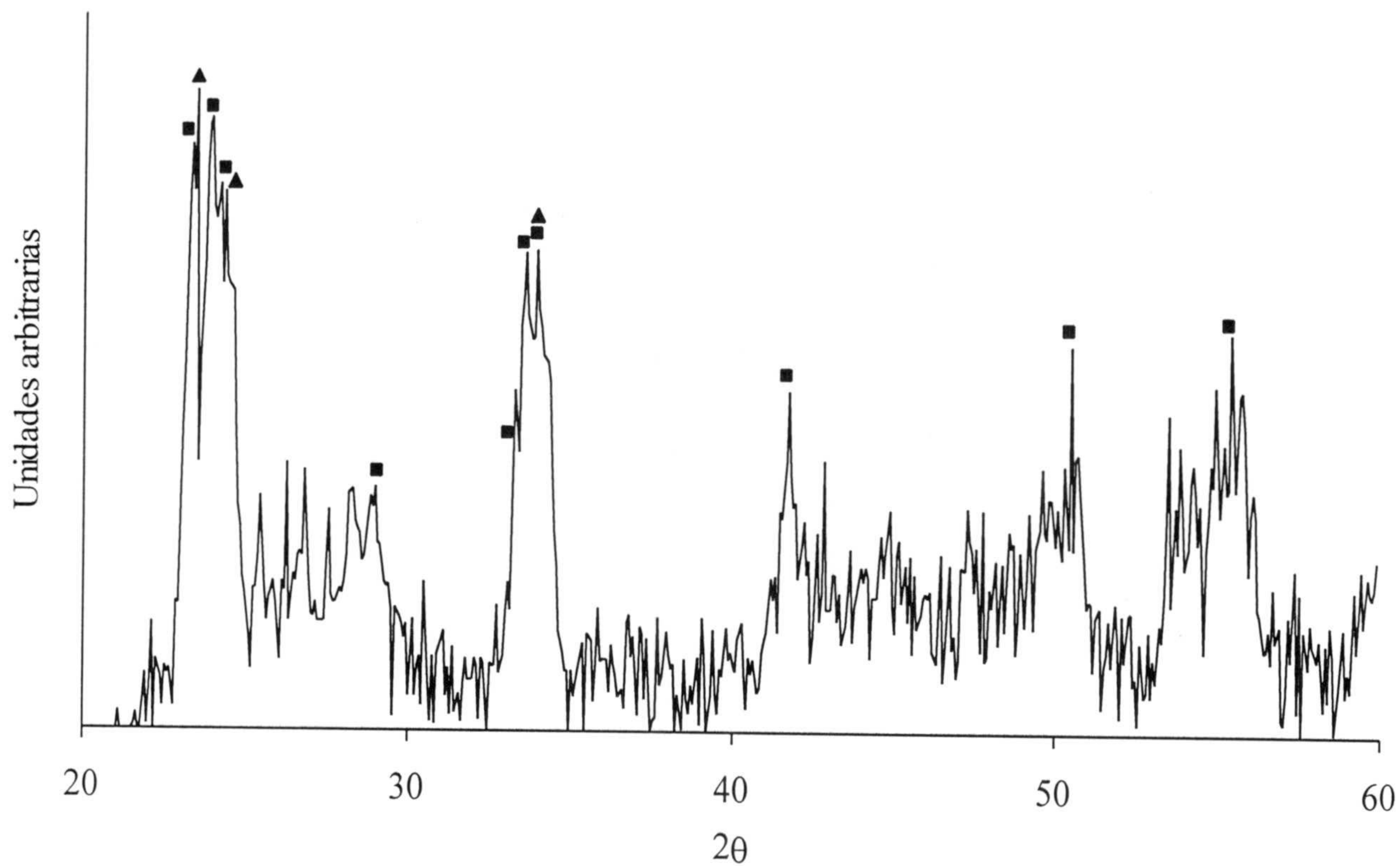


Figura 1.16.- Difractograma de rayos X del catalizador W14,9 tratado en He a 673 K. ■, WO_3 rómbico; ▲, $\text{WO}_{2,92}$.

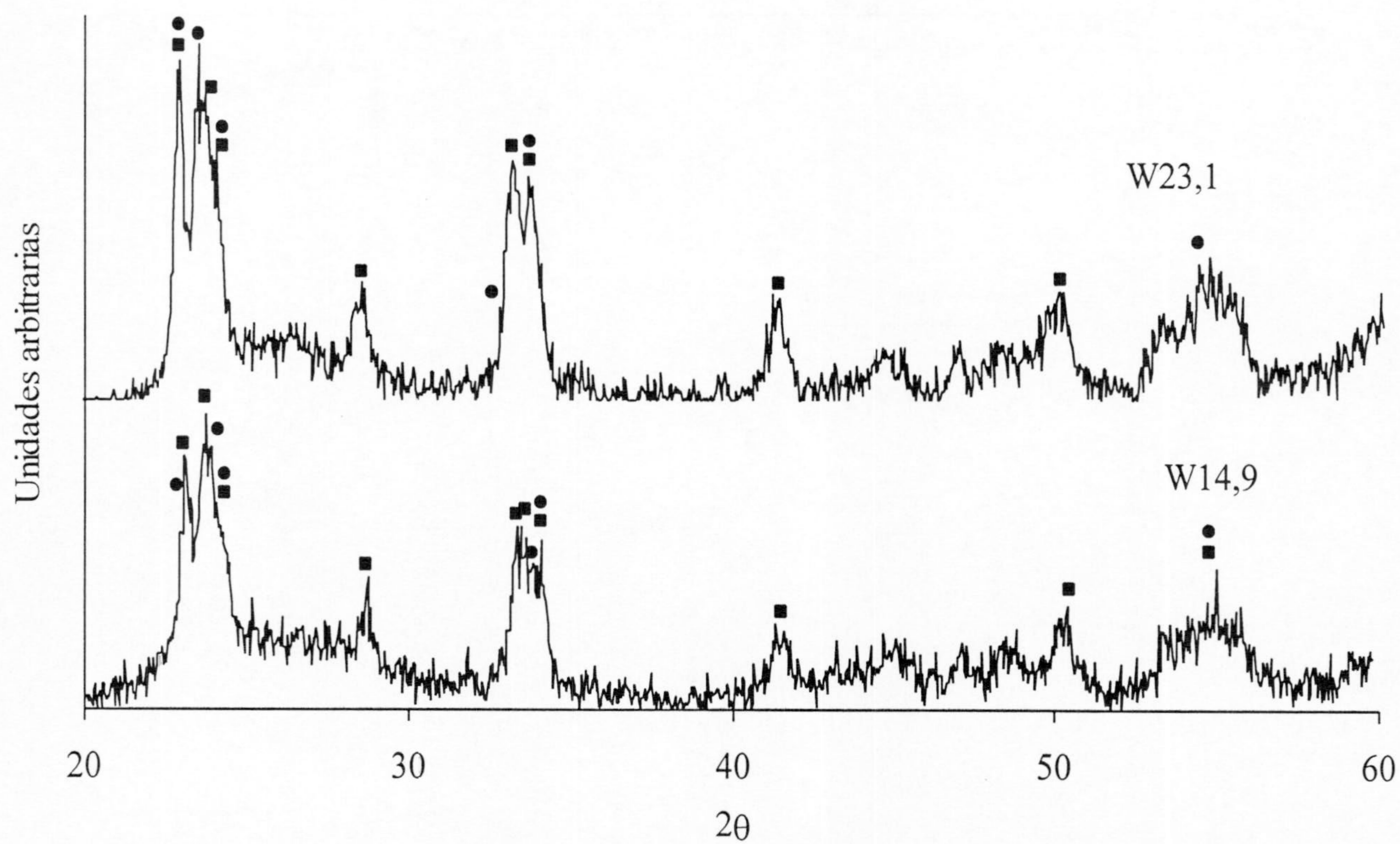


Figura 1.17.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores W14,9 y W23,1 tratados en He a 748 K. ■, WO_3 rómico; ●, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$.

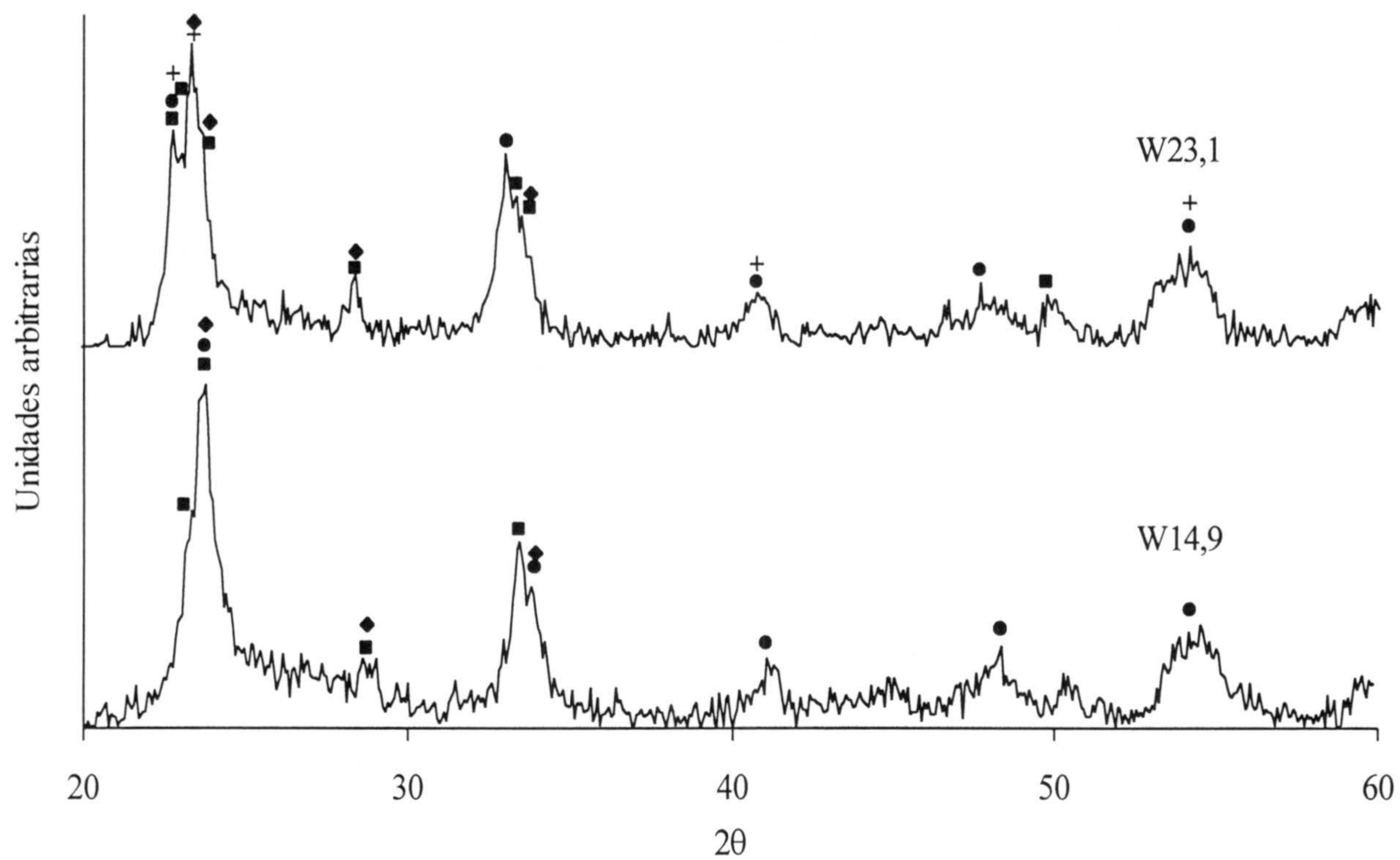


Figura 1.18.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores W14,9 y W23,1 tratados en He a 973 K. ■, WO_3 rómico; ●, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$; ◆, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$; +, W_4O_{11} .

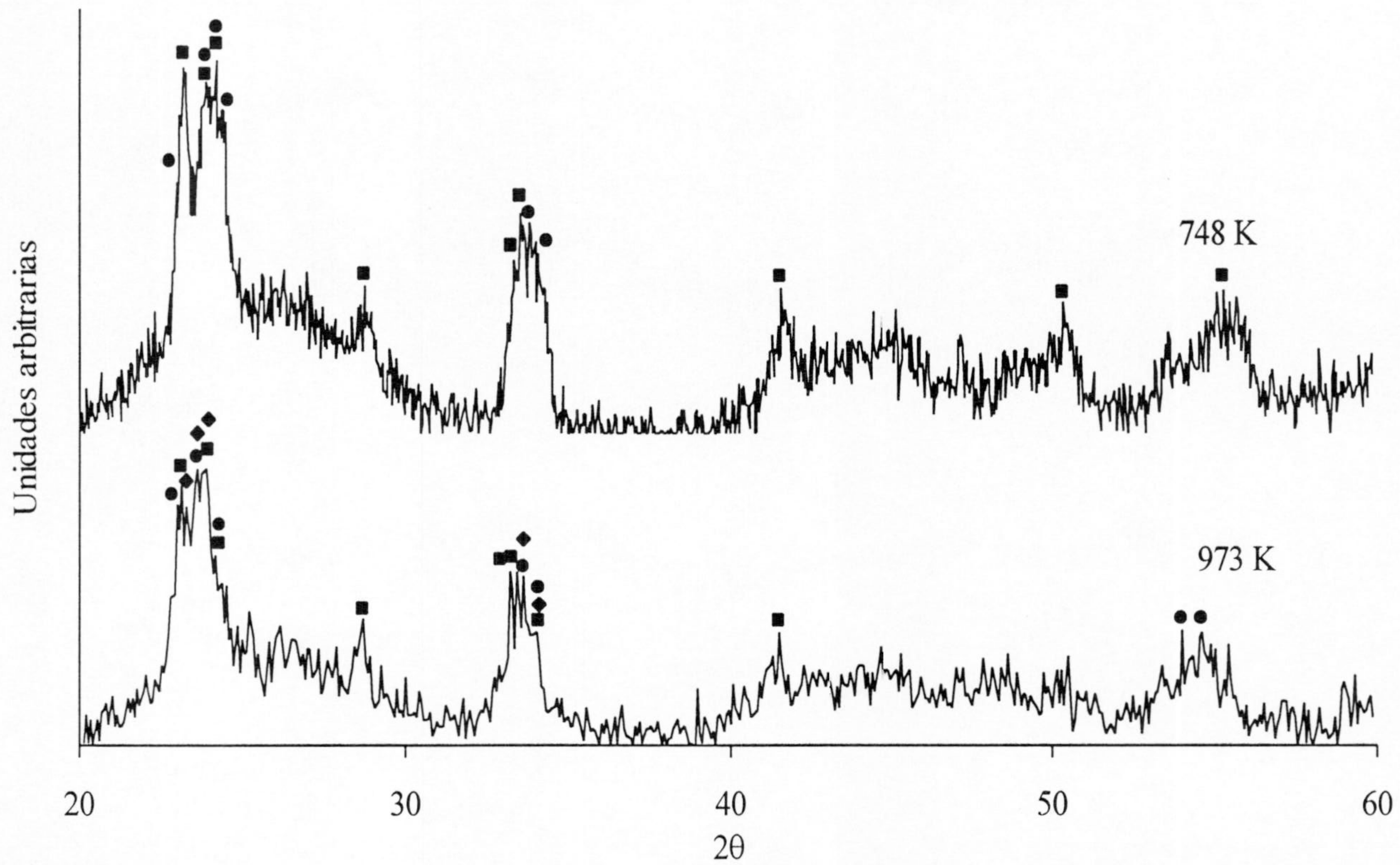


Figura 1.19.- Difractogramas de rayos X del catalizador W9,1 tratado en He a 748 y 973 K. ■, WO₃ rómbico; ●, W₂₀O₅₈; ◆, W₁₈O₄₉.

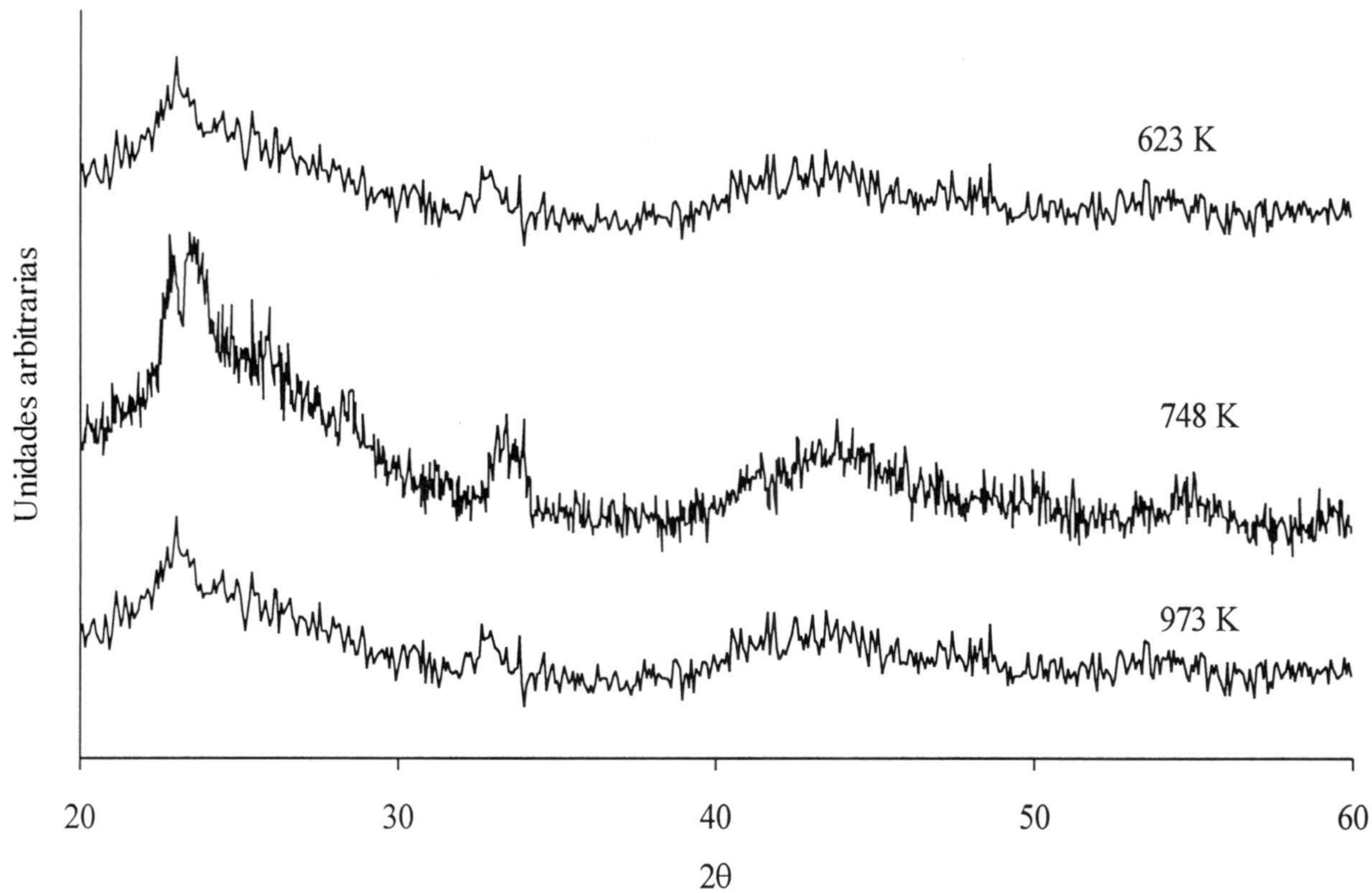


Figura 1.20.- Difractogramas de rayos X del catalizador W4,8 tratado en He a diferentes temperaturas

Tabla 1.8.- Óxidos de wolframio determinados por análisis de los difractogramas de rayos X de algunos catalizadores de la serie W tratados en He a temperaturas comprendidas entre 623 y 973 K

Muestra	623 K	673 K	748 K	973 K
W9,1	-	-	WO ₃ (r)+W ₂₀ O ₅₈	WO ₃ (r)+W ₂₀ O ₅₈ +W ₁₈ O ₄₉
W14,9	WO ₃ (r)+WO _{2,92}	WO ₃ (r)+WO _{2,92}	WO ₃ (r)+W ₂₀ O ₅₈	WO ₃ (r)+W ₂₀ O ₅₈ +W ₁₈ O ₄₉
W23,1	WO ₃ (r)+WO _{2,92}	-	WO ₃ (r)+W ₂₀ O ₅₈	WO ₃ (r)+W ₂₀ O ₅₈ +W ₁₈ O ₄₉ +W ₄ O ₁₁

Así, para los tratamientos a 623 y 673 K se detectó la presencia de dos óxidos: WO₃ en su forma rómbica y WO_{2,92}. Al aumentar la temperatura de tratamiento a 748 K, aparece una mezcla de WO₃ rómbico y W₂₀O₅₈ (la relación atómica O/W aquí es de 2,90), y por último, en el tratamiento a 973 K se obtiene una mezcla de WO₃ rómbico, W₂₀O₅₈ y W₁₈O₄₉ (O/W = 2,70). En el catalizador con mayor contenido en W aparece también el W₄O₁₁ (O/W = 2,75). Es decir, al aumentar la temperatura de tratamiento van apareciendo óxidos no estequiométricos, con una relación atómica O/W cada vez más alejada de tres.

Por otra parte, hay que destacar que en ninguno de los catalizadores tratados a 973 K aparecen los picos de difracción del WO₂, a pesar de que termodinámicamente, a esa temperatura, es posible la reducción según la reacción (6). En el caso del catalizador W4,8 debido a su bajo contenido en wolframio, éste se encontraría mejor disperso que en los casos anteriores, apareciendo algunos picos de difracción que son más difíciles de asignar que en los casos anteriores, ya que además, solapan con los que provienen del soporte.

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores de la serie HW se dan en la Figura 1.21. Como puede observarse, en estos catalizadores el óxido de wolframio se encuentra con un alto grado de dispersión, ya que no aparecen más que los picos de difracción de los cristales gráficos del soporte, excepto en el caso de las muestras calentadas a 973 K en los que aparece un pequeño pico de difracción a un ángulo 2θ de $23,60^\circ$, el cual podría ser debido a la presencia de $W_{20}O_{58}$ (véase la Tabla 1.7). Estos resultados ponen de manifiesto que en los catalizadores de esta serie, preparados a partir del $W(CO)_6$, la fase metálica se encuentra bien dispersa y en estado amorfo, o bien en forma de monocristales menores de 4 nm en tamaño, límite de detección de la técnica de rayos X.

Los difractogramas de rayos X de las muestras tratadas a 1223 K aparecen en las Figuras 1.22 y 1.23 para los catalizadores de la serie W y HW respectivamente. En el caso de los catalizadores de la serie W se puede ver que aparecen los picos de difracción correspondientes al wolframio metálico, así como los correspondientes al WC y a un carburo no estequiométrico de composición $W_6C_{2,54}$ (véase la Tabla 1.9). Estos resultados indican, como ya se puso de manifiesto anteriormente, que el óxido de wolframio es reducido por el soporte a wolframio metálico, y éste es capaz de reaccionar con el mismo dando lugar a carburos de wolframio. Es de destacar también que no aparecen los picos correspondientes al WO_2 , estos resultados indican que la reducción del WO_3 , y de los óxidos no estequiométricos, se produce directamente a W metálico sin pasar por el WO_2 , al contrario de lo encontrado por Venables y Brown^{126,127}. Estos resultados pueden ser debidos a que en nuestro caso, la dispersión del óxido de wolframio sobre el carbón activado debe ser mayor que la conseguida por los anteriores autores, que usaron una mezcla física de WO_3 con

grafito y, por tanto, la reducibilidad también debe ser mayor, teniendo en cuenta, además, que las interacciones del óxido con la superficie carbonosa deben ser débiles. Por otra parte, por DRX no se detectó la presencia de ningún oxcarburo.

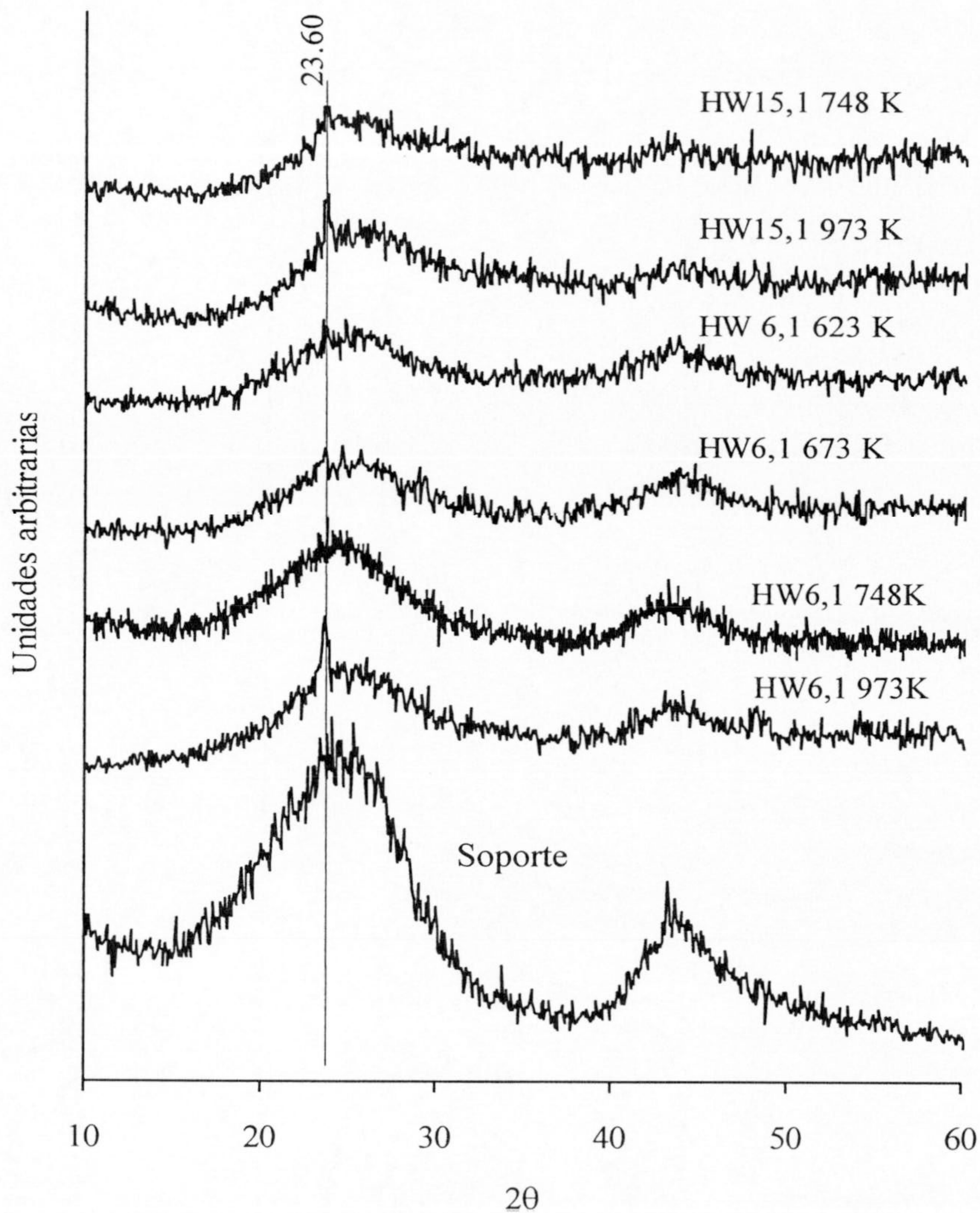


Figura 1.21.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores de la serie HW tratados en He a diferentes temperaturas.

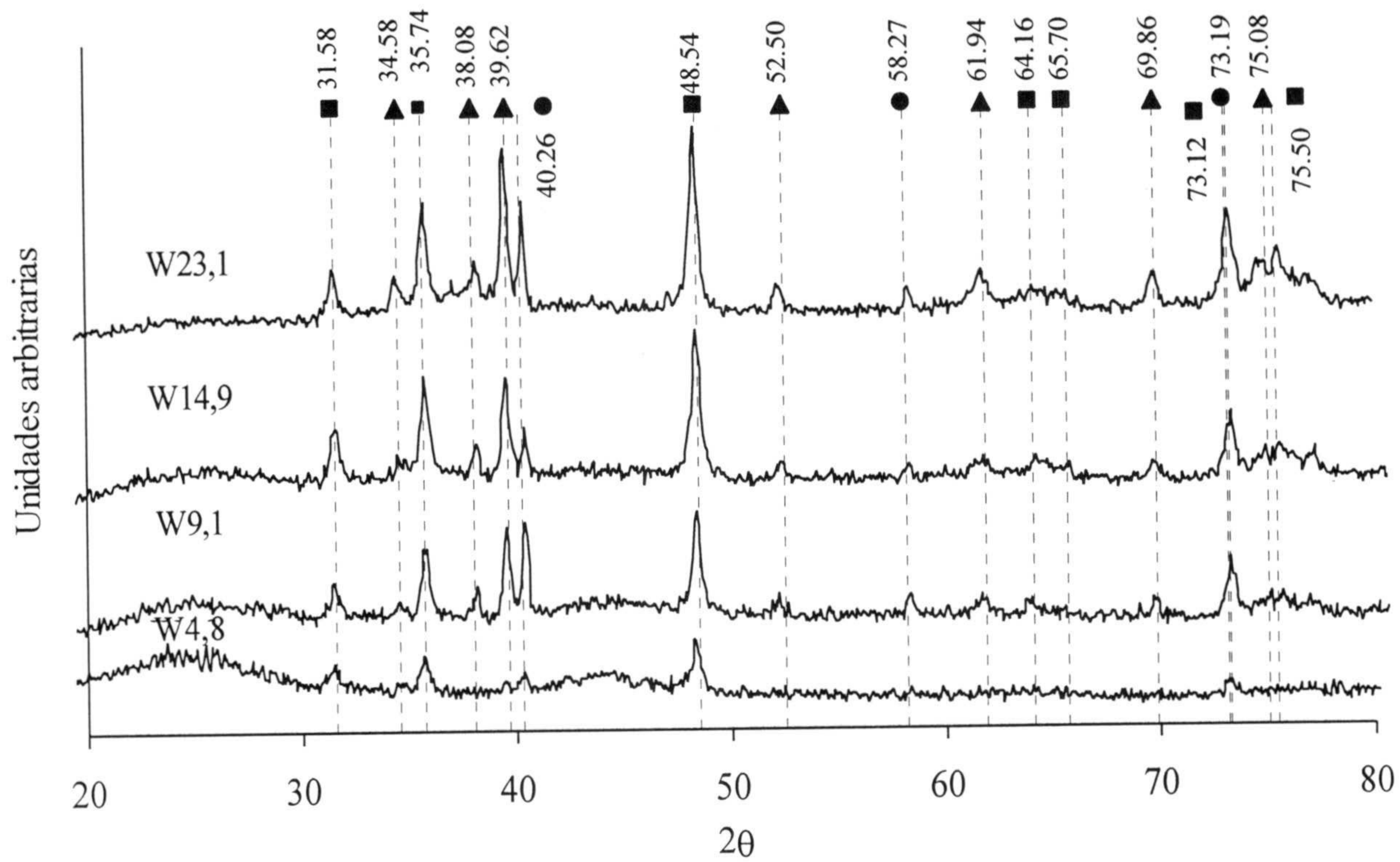


Figura 1.22.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores de la serie W tratados en He a 1223 K. ●, W; ■, WC; ▲, W₆O_{2,54}.

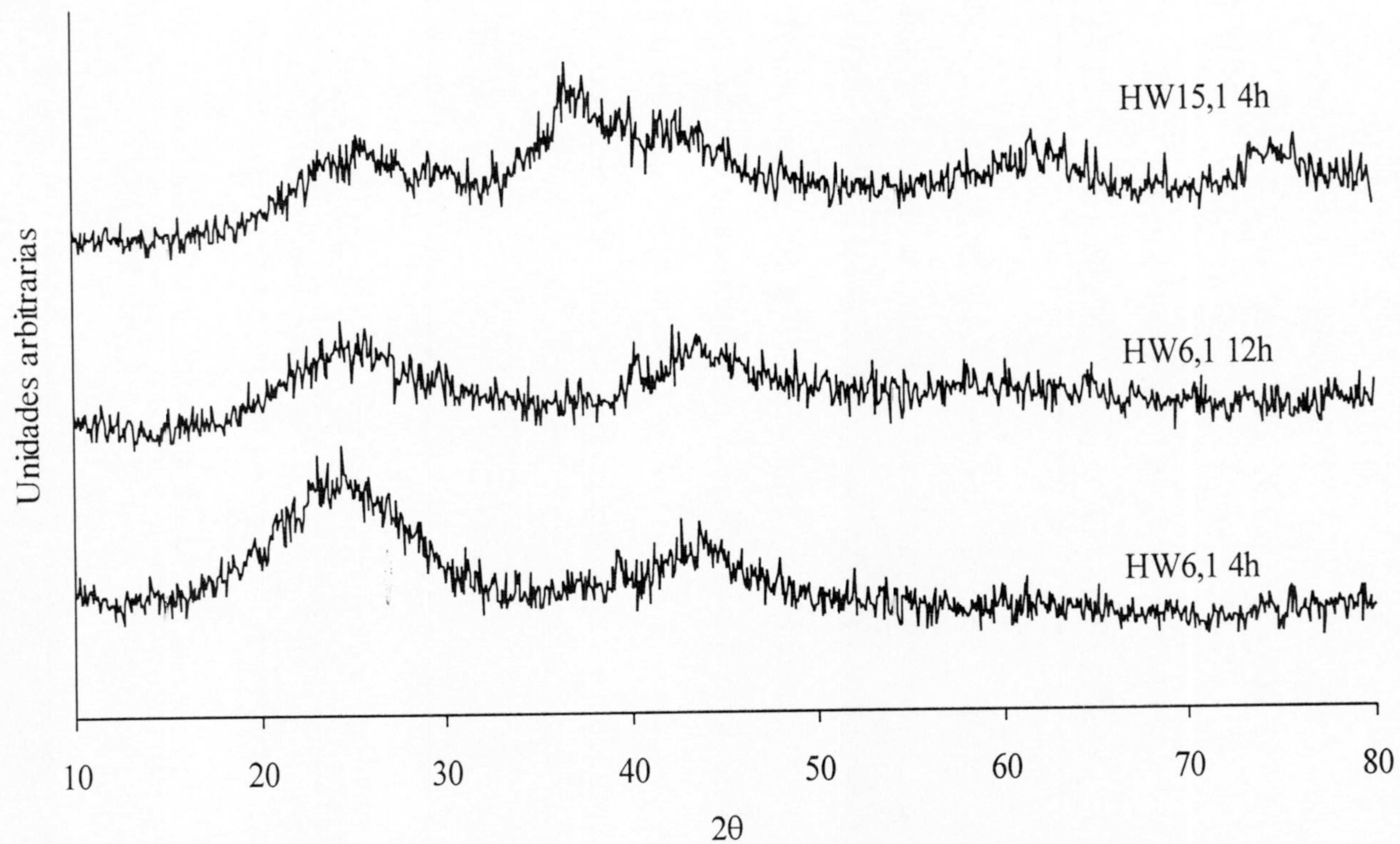


Figura 1.23.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores de la serie HW tratados en He a 1223 K durante 4 y 12 h.

Tabla 1.9.- Angulos de difracción del W, WC, W₆C_{2,54} y W₂(C,O). Intensidades relativas entre paréntesis

Compuesto	2θ				
W	40,30 (100)	58,33 (15)	73,27 (24)		
WC	31,62 (70)	35,77 (80)	48,69 (100)	64,14 (60)	65,71 (50)
	73,20 (70)	75,59 (60)	77,40 (70)		
W ₆ C _{2,54}	34,61 (22)	38,11 (24)	39,65 (100)	52,41 (15)	62,00 (17)
	69,93 (16)	75,15 (17)	76,15 (12)		
W ₂ (C,O)	36,84 (100)	42,65 (80)	62,32 (70)	74,07 (70)	78,38 (30)

A partir del pico de difracción de máxima intensidad, de cada una de las fases metálicas que aparecen en estos catalizadores, se ha calculado el tamaño medio de partícula para cada uno de ellos aplicando la ecuación [2] de Sherrer. Estos datos se recogen en la Tabla 1.10, en ella se observa que el tamaño de las partículas de wolframio metálico y del WC incrementa al aumentar el contenido en wolframio del catalizador soportado. Por el contrario, se produce una disminución del tamaño medio de partícula en el caso del W₆C_{2,54} al aumentar el porcentaje de wolframio del catalizador.

Tabla 1.10.- Tamaño medio de partícula (nm) de W, WC y W₆C_{2,54} en los catalizadores tratados previamente en He a 1223 K

Catalizador	W	WC	W ₆ C _{2,54}
W4,8	22,0	25,5	64,1
W9,1	36,3	24,3	42,4
W14,9	>200	27,0	34,8
W23,1	>200	29,6	31,9

Los difractogramas de rayos X de las muestras de la serie HW se encuentran en la Figura 1.23. En el caso del catalizador HW6,1, tratado durante 4 y 12 h, no aparecen picos de difracción distintos de los del soporte. En el caso del catalizador HW15,1 se insinúan picos de difracción pequeños y anchos para ángulos 2θ próximos a los carburos de wolframio. De nuevo estos resultados indican que, en los catalizadores de esta serie, la dispersión de la fase metálica es mayor que en los de la serie W.

En las Figuras 1.24 a 1.28 se representan los espectros XPS de la región 4 f del wolframio de algunos de los catalizadores tratados en He entre 623 y 1223 K, y en la Tabla 1.11 se recogen las energías de ligadura del nivel 4 $f_{7/2}$ obtenidas a partir de las Figuras anteriores.

Tabla 1.11.- Energías de ligadura (eV) del nivel 4 $f_{7/2}$ del wolframio en los catalizadores tratados en He a diferentes temperaturas

T _{Tratamiento} (K)	Catalizador				
	W4,8	W14,9	W23,1	HW6,1	HW15,1
623	35,6	35,8	35,6	35,5	32,4 (29)
					35,5 (71)
748	35,5	35,7	35,6	35,6	32,0 (21)
					35,7 (79)
973	35,7	35,7	35,7	35,5	35,7 (100)
1223	31,7 (7)*	31,6 (7)	31,7 (25)	31,8 (13)	31,9 (29)
	32,4 (16)	32,2 (33)	32,2 (40)	32,4 (25)	32,4 (41)
	35,5 (77)	35,5 (60)	35,5 (35)	35,6 (62)	35,4 (30)

* Los valores entre paréntesis se refieren a los porcentajes de cada pico.

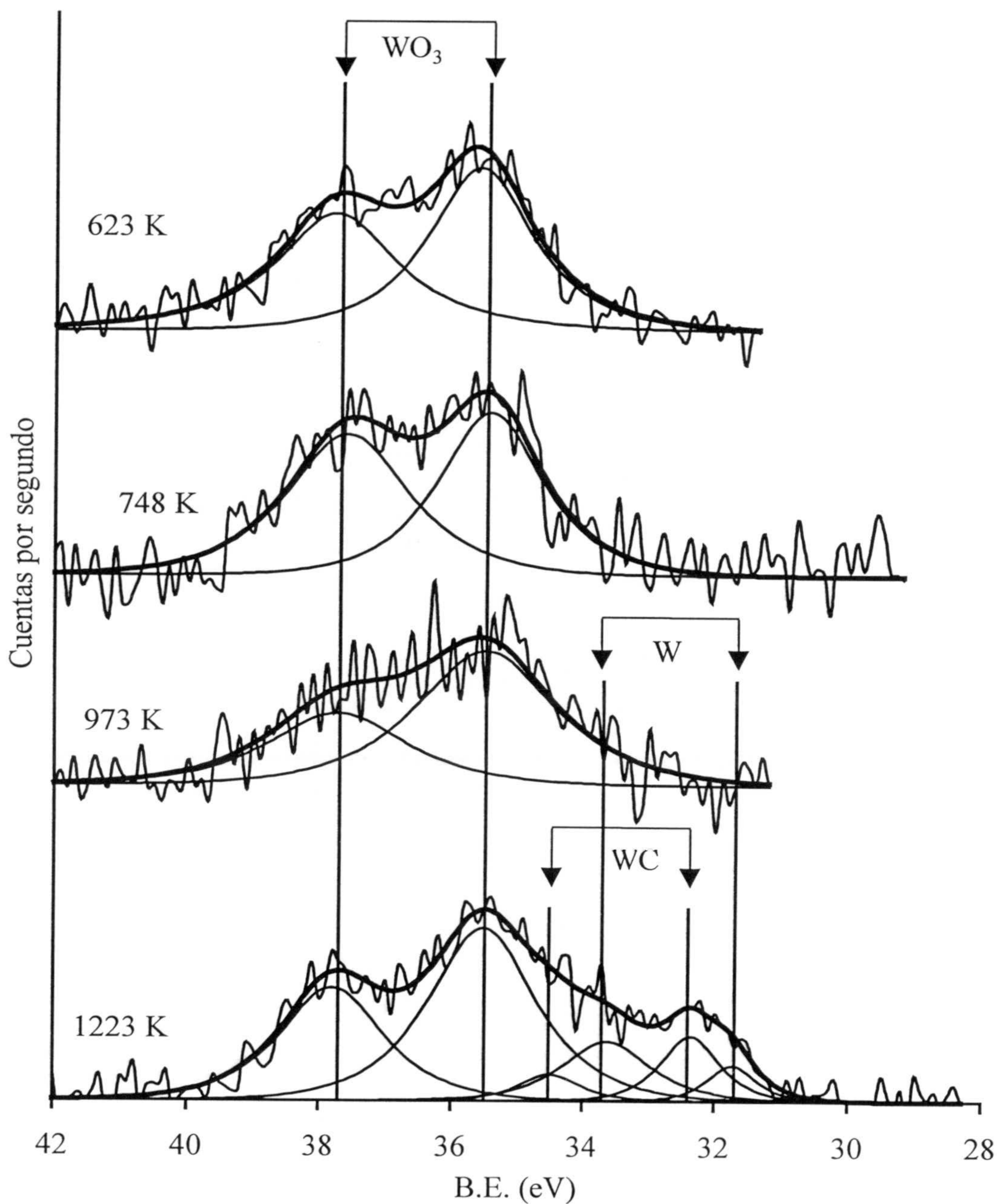


Figura 1.24.- Espectros de XPS de la región 4f del wolframio en el catalizador W4,8 tratado en He a diferentes temperaturas.

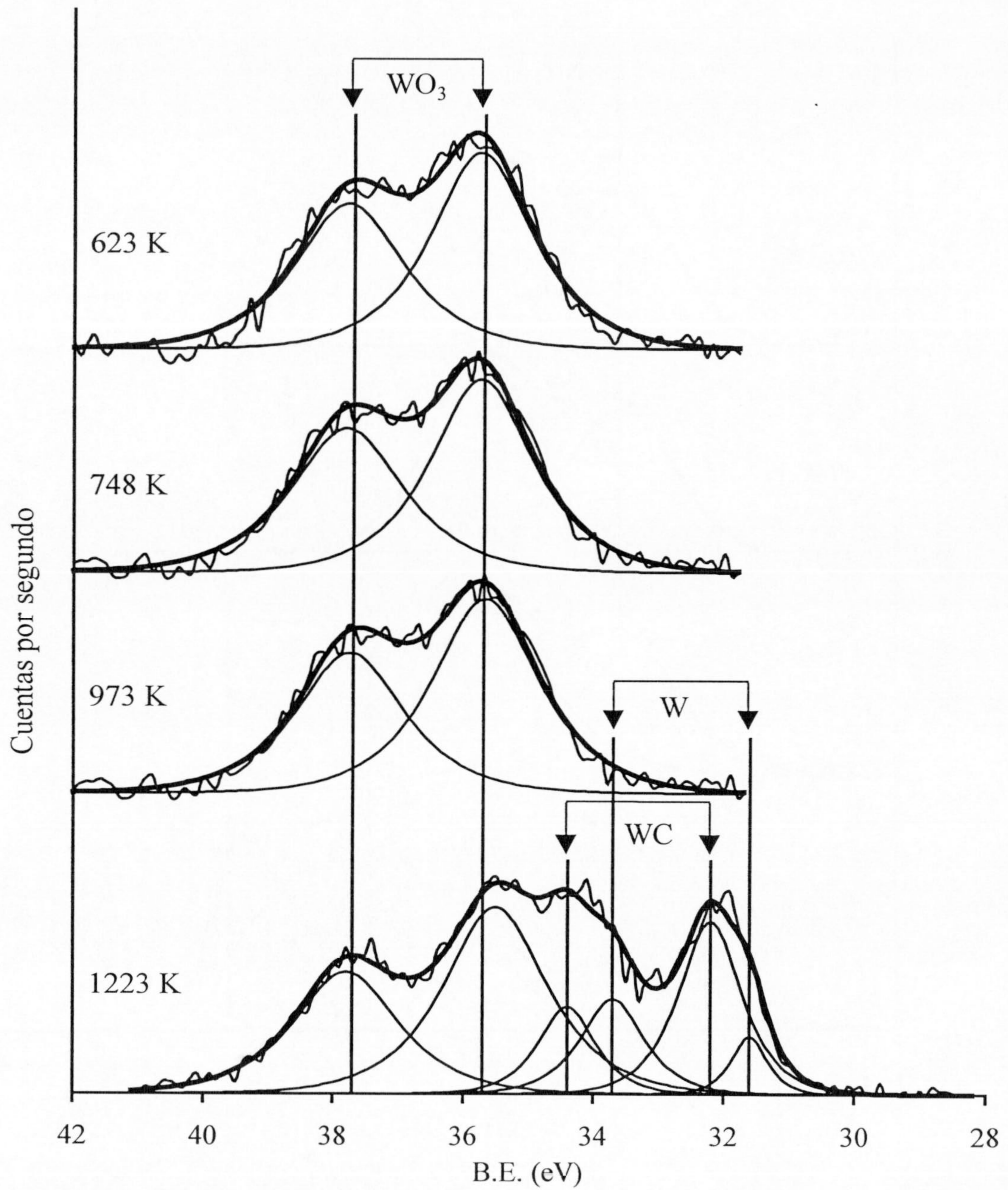


Figura 1.25.- Espectros de XPS de la región 4f del wolframio en el catalizador W14,9 tratado en He a diferentes temperaturas.

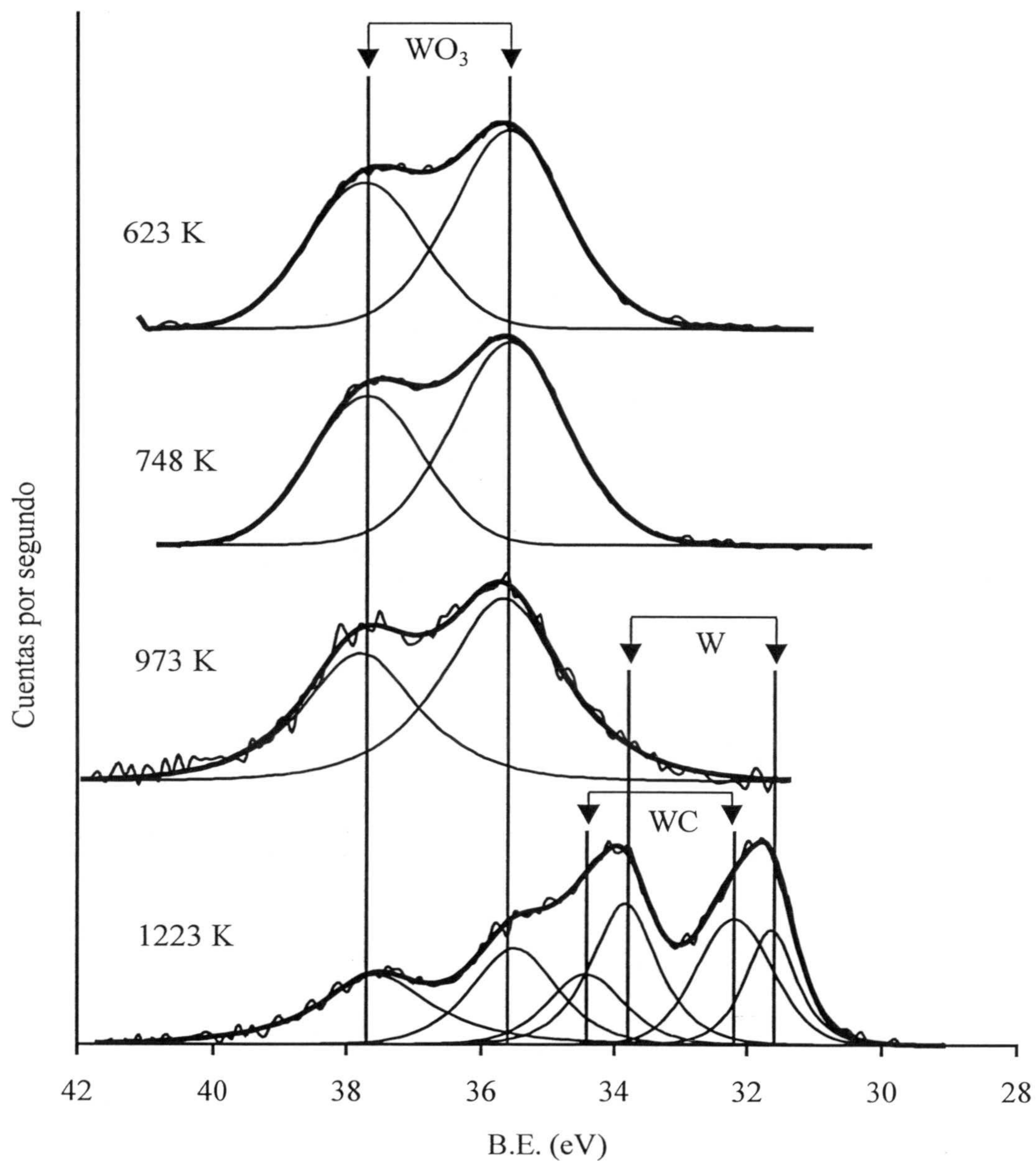


Figura 1.26.- Espectros de XPS de la región 4f del wolframio en el catalizador W23,1 tratado en He a diferentes temperaturas.

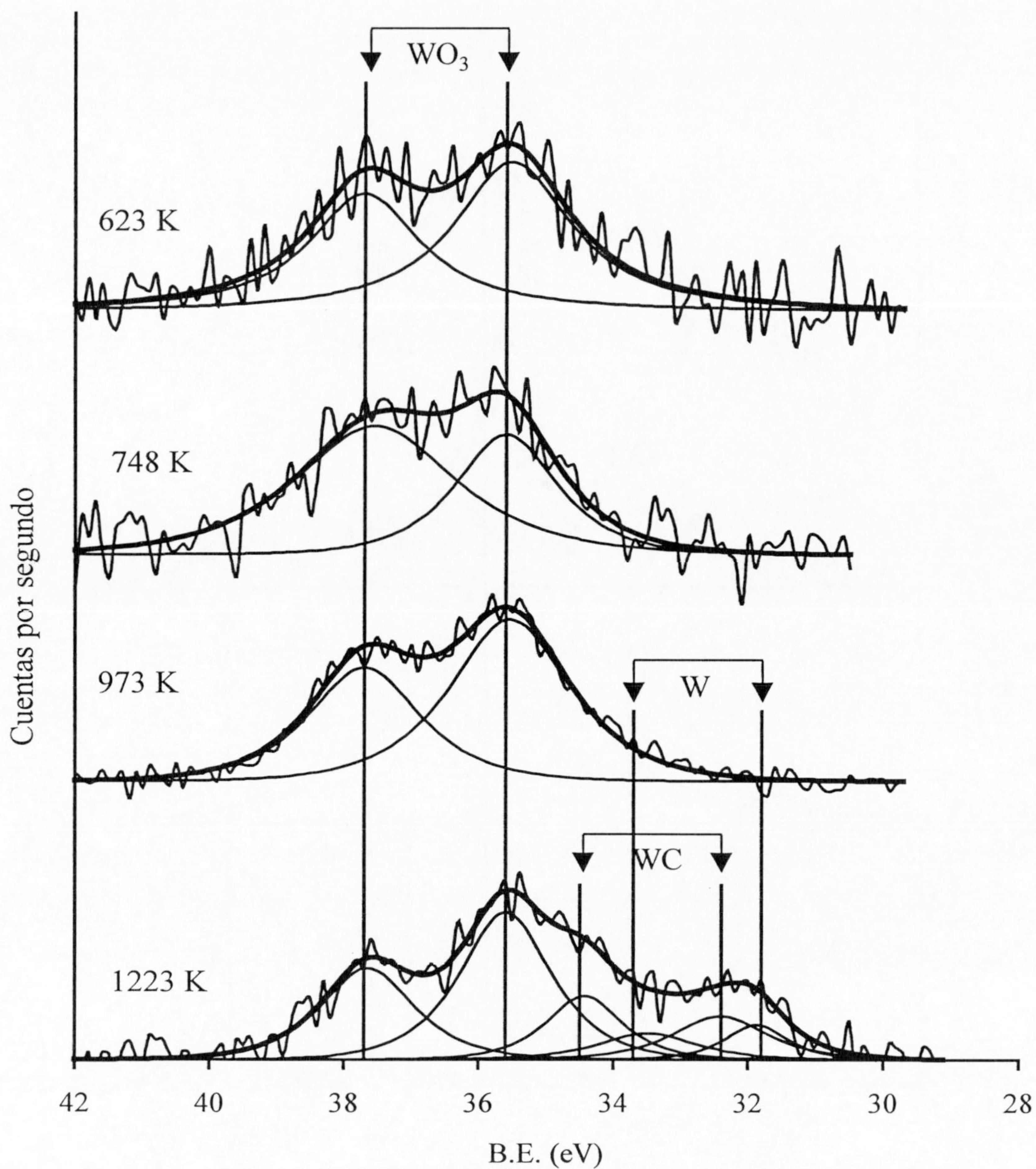


Figura 1.27.- Espectros de XPS de la región 4f del wolframio en el catalizador HW6,1 tratado en He a diferentes temperaturas.

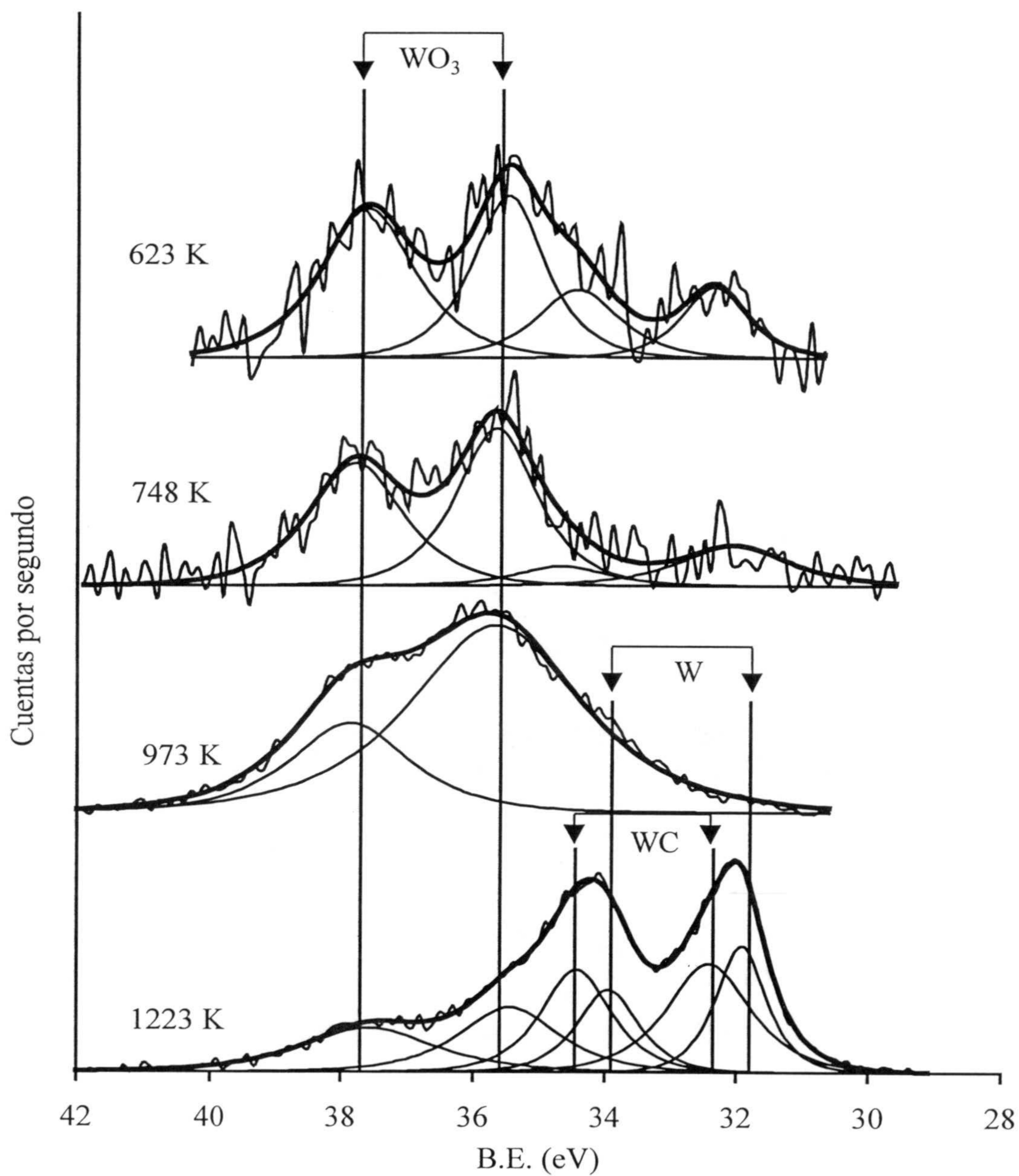


Figura 1.28.- Espectros de XPS de la región 4f del wolframio en el catalizador HW15,1 tratado en He a diferentes temperaturas.

En el Apéndice II incluido al final de la Memoria se encuentran recogidas las energías de ligadura de los otros elementos analizados C_{1s} y O_{1s} . Los picos C_{1s} presentan tres componentes: 284,9 eV debido al enlace C-C, otro próximo a 286,4 eV asociado a especies C-O y otro a 287,3 eV asociado a especies C=O. El O_{1s} muestra dos componentes: una situada a 531,2 eV típica de enlaces W-O en el WO_3 libre¹³⁰, habiéndose asignado también al WO_3 presente sobre la superficie de SiO_2 en la forma de monocristales^{60,131}; la otra componente, por encima de 533 eV, es típica de los enlaces del oxígeno unido al soporte. El pico a 531,2 eV también puede ser debido a grupos C=O del soporte, perteneciendo a cetonas y ácidos carboxílicos. Sin embargo, el contenido en oxígeno del soporte es muy pequeño (2,2 %), y además, el porcentaje del pico a 531,2 eV es mucho más pequeño que el que aparece a 533 eV, fundamentalmente en el caso de los catalizadores con bajo porcentaje en W, que serían los más parecidos al soporte, por lo que fundamentalmente, el pico a 531,2 eV sería debido a enlaces W-O.

De los resultados de la Tabla 1.11 se deduce que en los catalizadores de la serie W y en el catalizador HW6,1 tratados entre 623 y 973 K se encuentra el W(VI). En el caso del catalizador HW15,1 aparece una pequeña fracción del carbonilo de wolframio, BE a 32,4-32,0 eV, la cual va disminuyendo al aumentar la temperatura de tratamiento en He. Durante los experimentos de DTP, ya se puso de manifiesto, también, que no se producía una descarbonilación completa en los catalizadores de la serie HW. Este fenómeno no aparece en la muestra homóloga HW6,1, posiblemente debido a que el carbonilo, más disperso, se pudo oxidar a temperaturas más bajas, bien por los grupos oxígeno del carbón o durante el tratamiento de preparación del catalizador soportado.

En las muestras tratadas a 1223 K se obtiene una mezcla de wolframio metálico, con valores de BE a 31,6-31,9 eV, carburo de wolframio, con valores de la energía de ligadura que oscilan entre 32,4 y 32,2 eV y WO_3 a 35,5 eV. En ambas series de catalizadores se produce un incremento en la proporción de wolframio metálico y carburo de wolframio al aumentar el contenido en wolframio del catalizador soportado, así como una disminución en el contenido en WO_3 . El que este WO_3 no sea detectado por DRX posiblemente sea debido a que se encuentre muy bien disperso, o formando una capa muy fina sobre la superficie de las otras partículas metálicas.

Por otra parte, se ha demostrado que a partir de las relaciones atómicas superficiales metal/soporte, determinadas por XPS a partir de las áreas de los picos del espectro, se puede obtener información a partir de las partículas metálicas soportadas^{49,132,133}. Así, en la Figura 1.29 se ha representado la variación de la relación atómica superficial, $(\text{W/C})_s$, frente a la relación atómica total o nominal, $(\text{W/C})_t$, para los diferentes tratamientos térmicos en el caso de los catalizadores de la serie W. Como puede observarse, se da una relación lineal entre ambas relaciones atómicas, lo cual indica que la fase metálica se encuentra uniformemente dispersada sobre el soporte en el rango de concentraciones estudiado. La variación de la relación $(\text{W/C})_s$ con la temperatura de tratamiento, para cada catalizador, se representa en las Figuras 1.30 y 1.31 para las muestras de la serie W y HW, respectivamente.

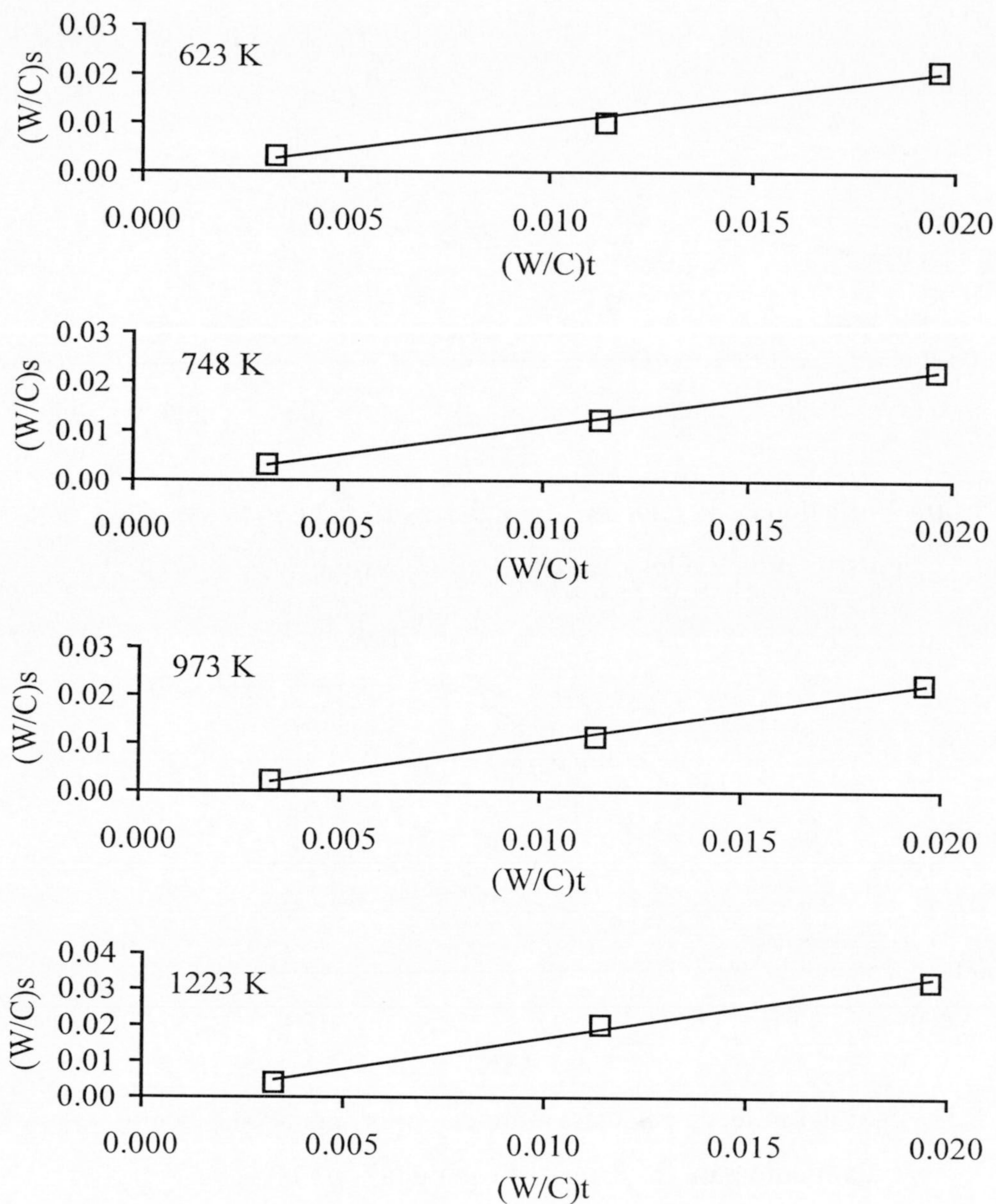


Figura 1.29.- Variación de la relación atómica superficial, $(W/C)_s$, frente a la relación atómica total, $(W/C)_t$, de los catalizadores de la serie W tratados a diferentes temperaturas en He.

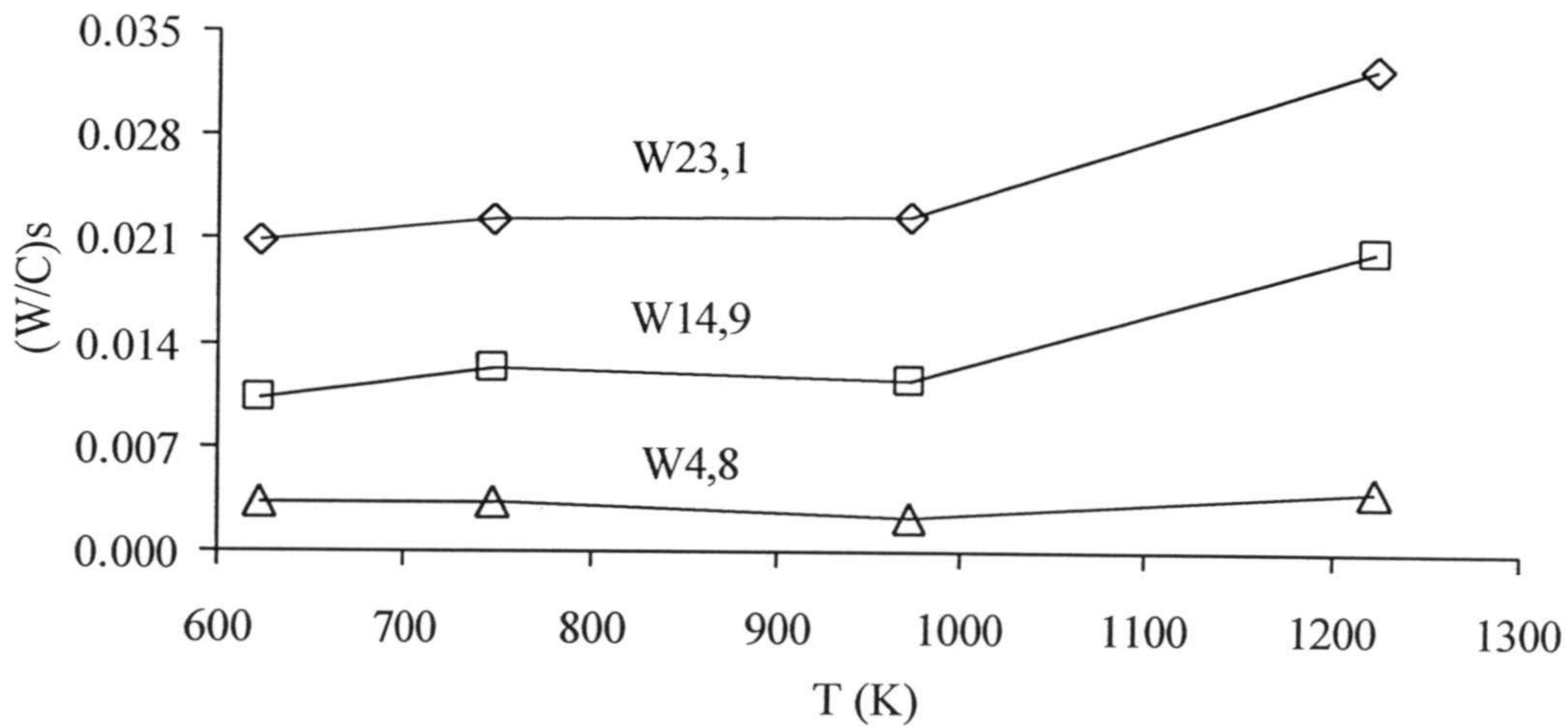


Figura 1.30.- Variación de la relación atómica superficial con la temperatura de tratamiento para los catalizadores de la serie W.

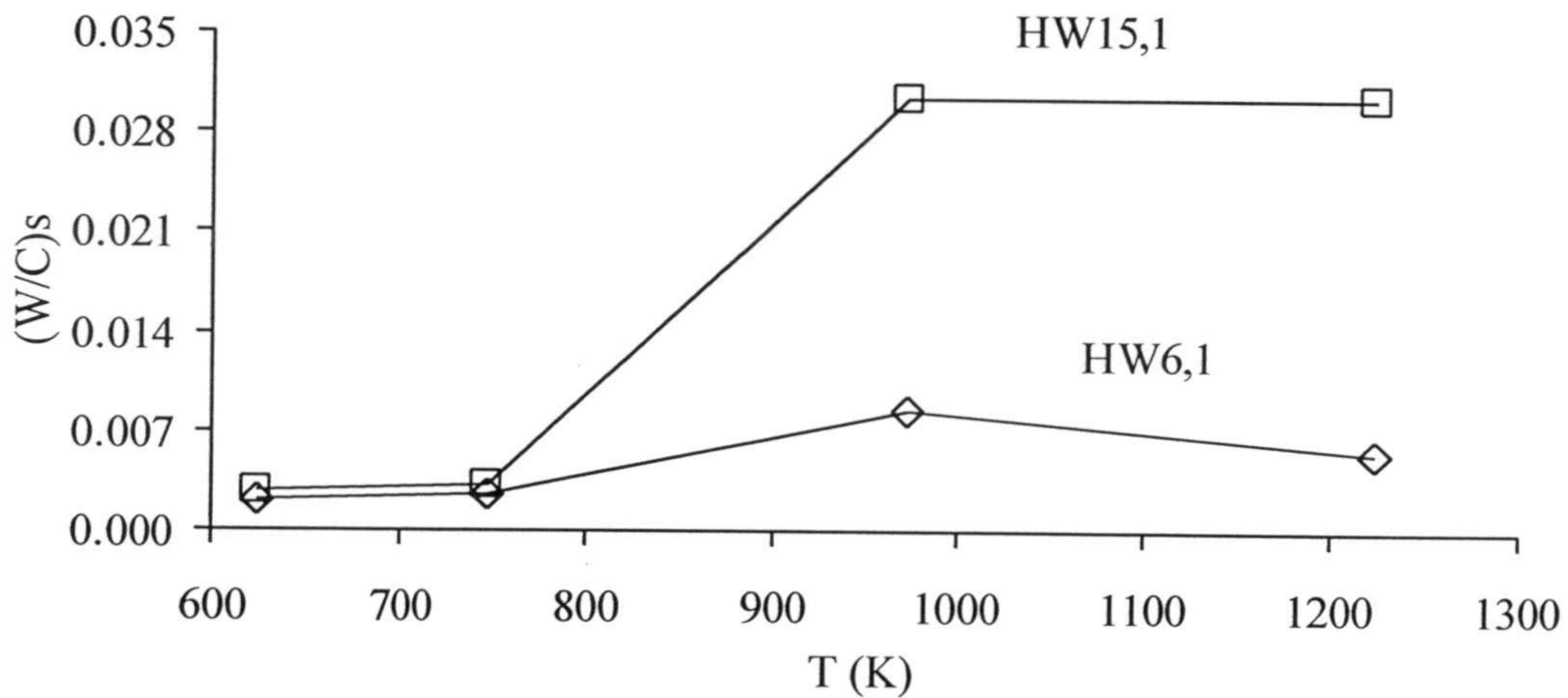


Figura 1.31.- Variación de la relación atómica superficial con la temperatura de tratamiento para los catalizadores de la serie HW.

En el caso de la serie W, la relación (W/C)s prácticamente no varía entre 623 y 973 K, pero cuando la temperatura de tratamiento se eleva a 1223 K, se produce

un incremento en la relación (W/C)_s en las muestras de mayor contenido en wolframio, lo que indica una segregación superficial de la fase metálica.

La relación (W/C)_s para los catalizadores de la serie HW no varía entre 623 y 748 K, produciéndose un incremento en la misma al calentar a 973 K. Este incremento es muy acusado en el caso del catalizador HW15,1, indicando una fuerte segregación superficial del wolframio. En esta serie, por tanto, la segregación superficial se produce a una temperatura de tratamiento menor que en la serie W. Estos resultados ponen de manifiesto que las especies de wolframio en los catalizadores de la serie HW son más móviles que las de la serie W. Además, la movilidad aumenta en mayor proporción al incrementar el contenido en wolframio.

La relación atómica superficial, (O/W)_s, tomando como referencia el pico del oxígeno de más baja energía de ligadura, 531,2 eV, en el caso de los catalizadores de las series W y HW, en función de la temperatura de pretratamiento, se encuentran recogidos en la Tabla 1.12.

Tabla 1.12.- Relación atómica superficial, (O/W)_s. El pico del oxígeno es el de más baja energía de ligadura a 531,2 eV

T _{Tratamiento} (K)	Catalizador				
	W4,8	W14,9	W23,1	HW6,1	HW15,1
623	3,00	3,01	2,96	2,98	3,00
748	2,93	2,83	3,03	2,86	2,83
973	2,90	2,66	2,29	1,82	2,75
1223	0,93	1,09	0,93	0,82	1,00

El pico seleccionado del oxígeno correspondería a enlaces W-O en el WO_3 , y en la Tabla se observa que los valores de la relación (O/W)_s disminuyen al aumentar la temperatura de pretratamiento de los catalizadores, haciéndose menores de 3, fundamentalmente, por encima de 748 K, lo que viene a indicar que en las partículas de WO_3 aparecen átomos de W con un estado de oxidación menor del (VI), como ya se puso de manifiesto mediante DRX. Cuando la temperatura de pretratamiento fue de 1223 K el valor de (O/W)_s es muy bajo, pues a esa temperatura tendríamos una mezcla de carburo de wolframio, wolframio metálico y óxido de wolframio.

1.4.2.2 Tratamientos térmicos en H_2

Los difractogramas de rayos X de las muestras calentadas a 748 K se encuentran dibujados en las Figuras 1.32 a 1.33, también se ha incluido el correspondiente al soporte. Se puede observar que en todos los catalizadores de la serie W, así como en el catalizador HW15,1, aparecen picos de difracción a ángulos 2θ de 40,26; 58,27 y 73,19, lo que de acuerdo con los datos de la Tabla 1.9 corresponden a W metálico. Esto indica que las interacciones del óxido de wolframio con la superficie del carbón no son tan fuertes como con Al_2O_3 , ya que las especies de wolframio soportadas sobre este último^{48,134} no son reducibles a 773 K.

En el caso del catalizador HW6,1 el difractograma obtenido es similar al del soporte no presentando ningún pico de difracción correspondiente a la fase

metálica, lo que indica que ésta se encuentra bien dispersa y en estado amorfo, o bien en forma de microcristales menores de 4 nm en tamaño.

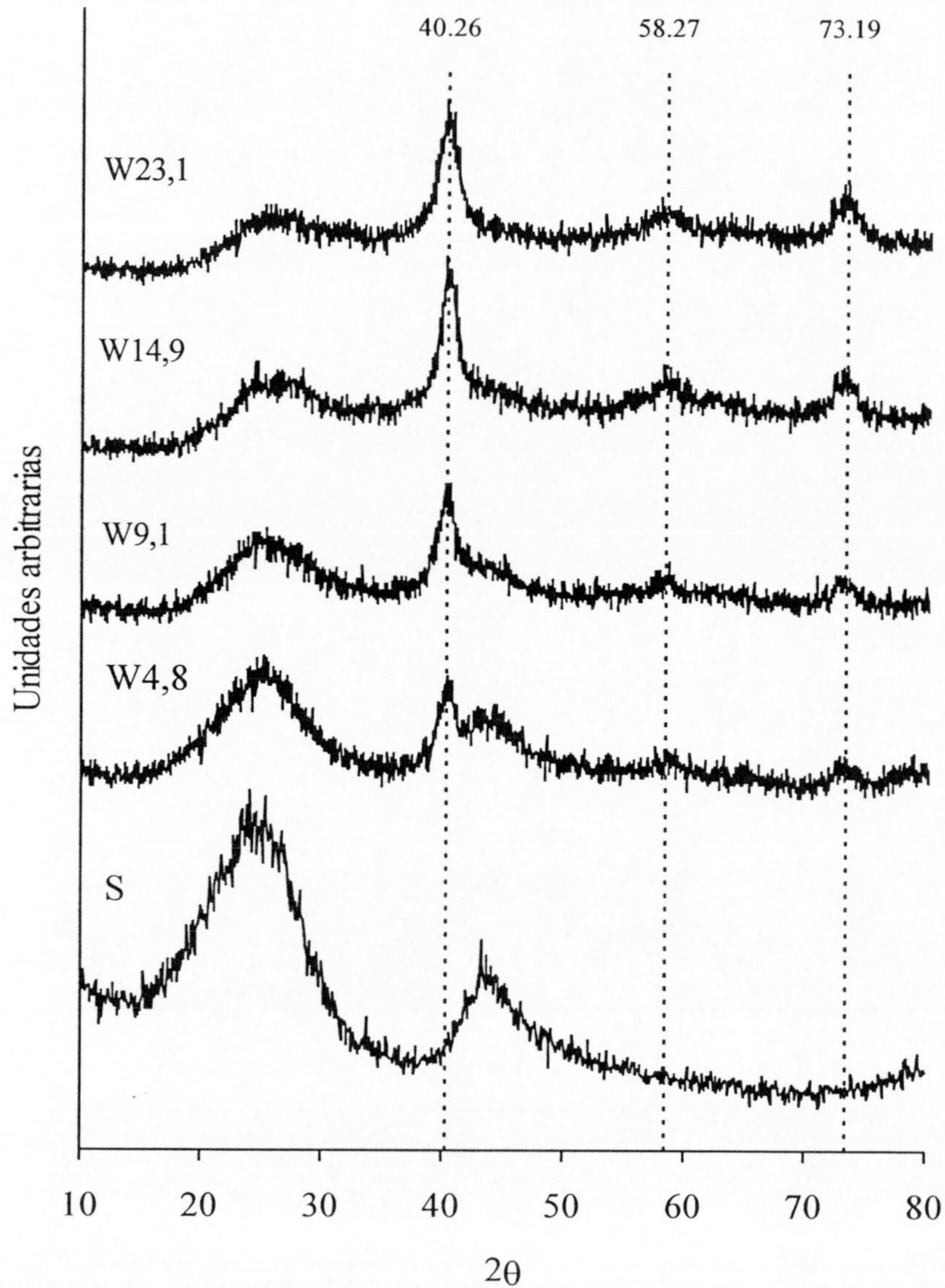


Figura 1.32.- Difractogramas de rayos X del soporte y de los catalizadores de la serie W tratados en H_2 a 748 K.

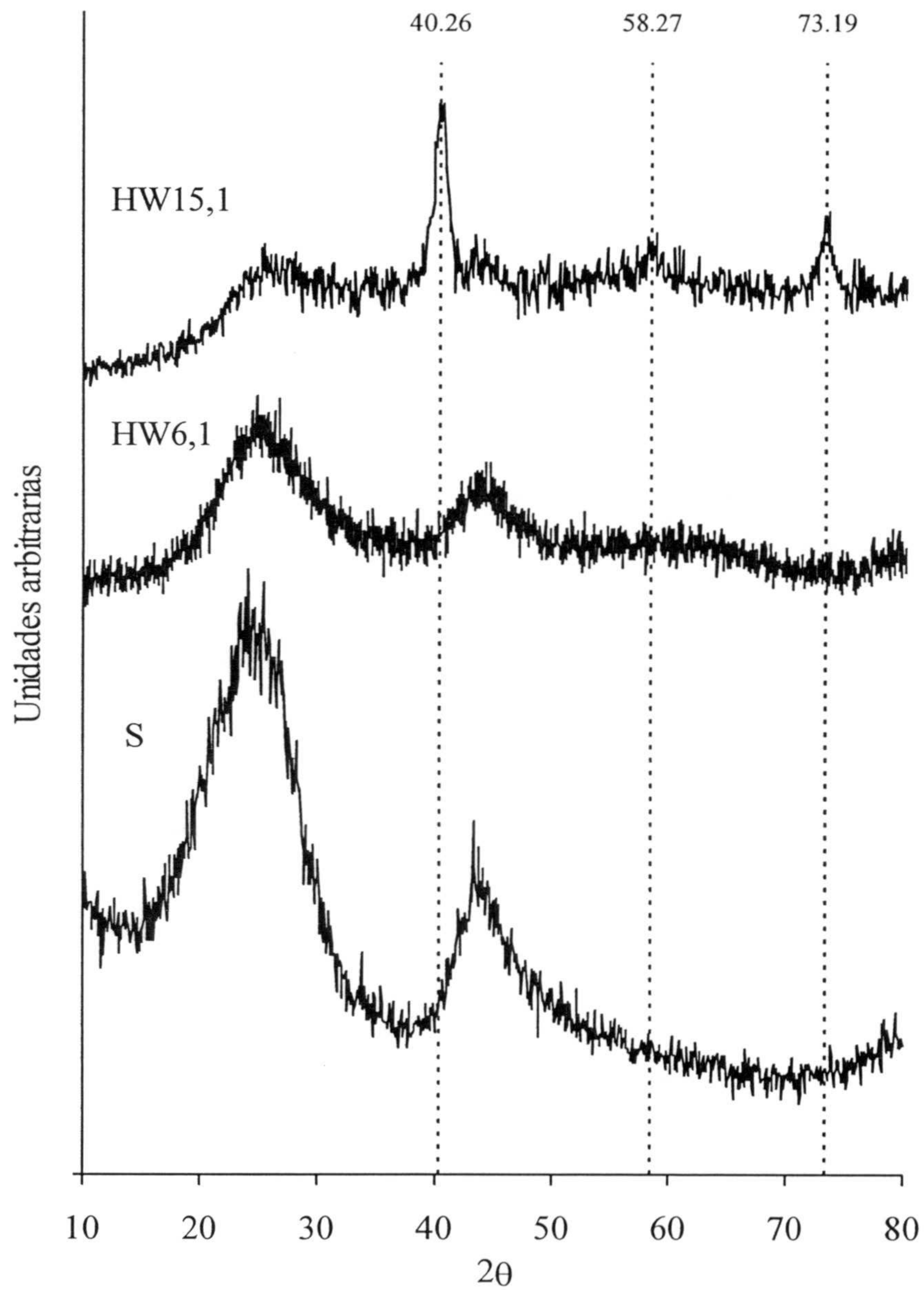


Figura 1.33.- Difractogramas de rayos X del soporte y de los catalizadores de la serie HW tratados en H₂ a 748 K.

Al pico de difracción de máxima intensidad se le ha aplicado la ecuación [2] de Sherrer, para obtener el tamaño medio de partícula del wolframio, resultando que este tamaño fue de 5,2 nm en todos los catalizadores de la serie W, no habiendo, por tanto, ningún efecto del contenido metálico sobre el tamaño.

En el caso del catalizador HW15,1, el tamaño medio de partícula metálica fue de 6,4 nm. Este resultado indica que el tratamiento en H₂ produce una fuerte sinterización de la fase metálica, debido a la reducción del óxido de wolframio, ya que cuando el tratamiento se realizó en He a la misma temperatura no se observó ningún pico de difracción correspondiente a la fase metálica.

Los difractogramas de las muestras calentadas a 973 K se encuentran representados en las Figuras 1.34 y 1.35. Los picos de difracción también corresponden al wolframio metálico, como cabe esperar, además, en la muestra HW6,1 aparecen ahora los picos de difracción del wolframio metálico. Todo esto indica que las partículas de W se sinterizan al aumentar la temperatura de tratamiento. Por otra parte, el tamaño medio de las partículas de wolframio, para los catalizadores de la serie W, aumenta linealmente, entre 11,1 y 17,5 nm, con el contenido en metal del catalizador, como puede observarse en la Figura 1.36, siendo el coeficiente de correlación lineal de esta recta de 0,9982 (considerando solo la serie W). Como los picos de difracción, en este caso, son de mayor intensidad y más estrechos, existirá una mayor proporción de cristales de wolframio que en el caso del tratamiento a 748 K, y con una distribución en tamaño más estrecha y próxima al tamaño medio calculado. En la Figura 1.36 también se ha incluido el catalizador HW6,1 cuyo valor de diámetro medio de partícula también se ajusta a la línea recta encontrada.

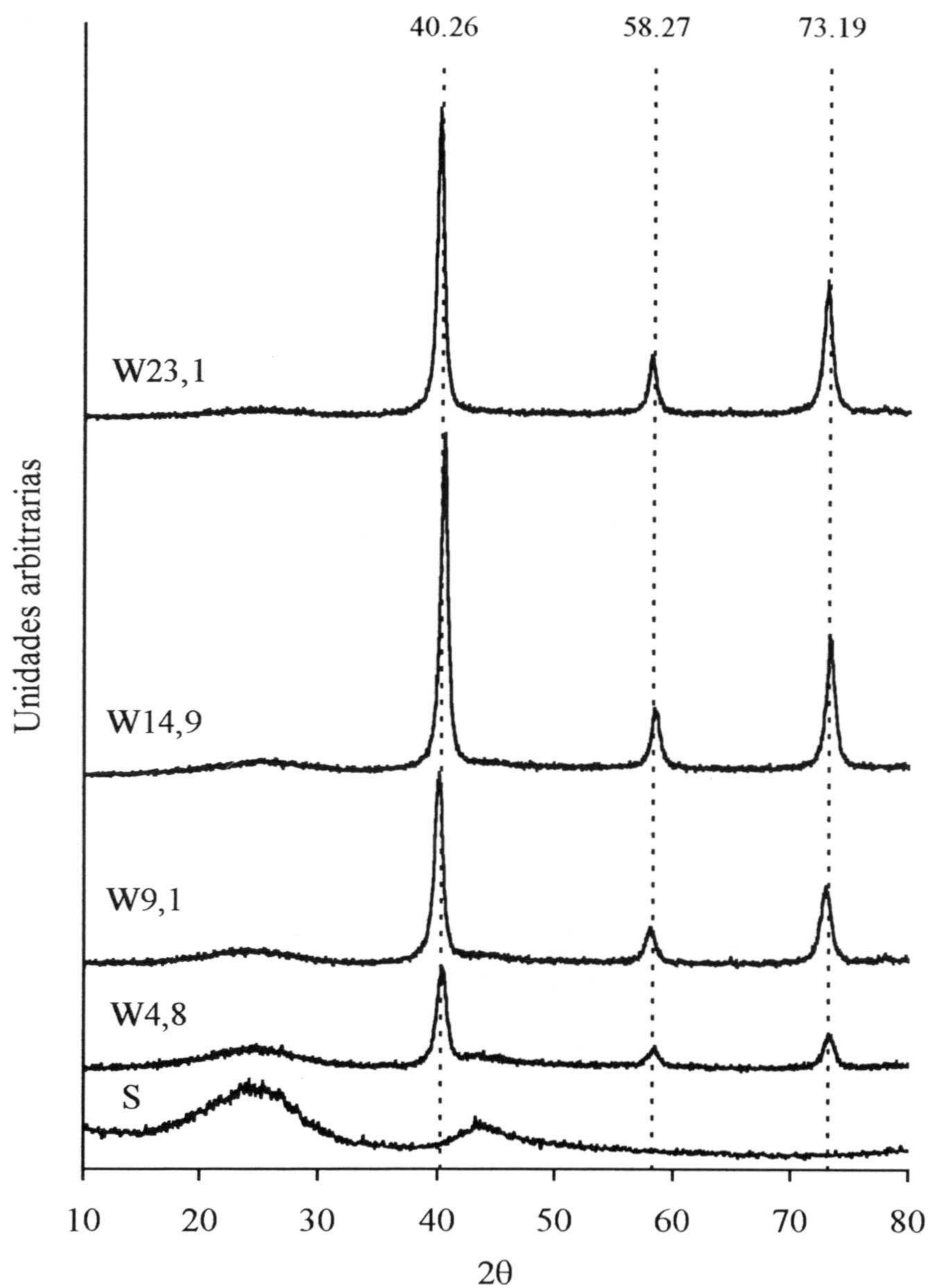


Figura 1.34.- Difractogramas de rayos X del soporte y de los catalizadores de la serie W tratados en H_2 a 973 K.

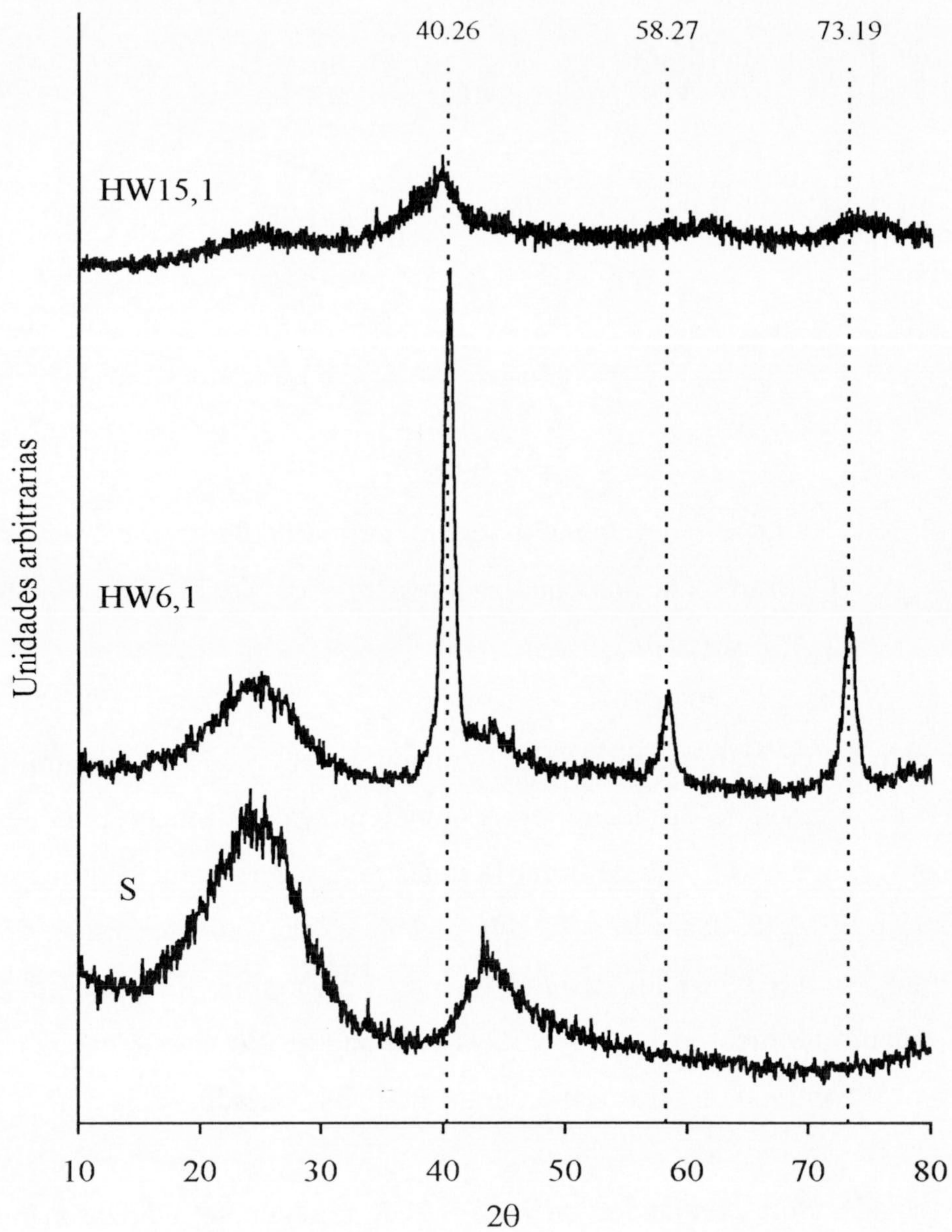


Figura 1.35.- Difractogramas de rayos X del soporte y catalizadores de la serie HW tratados en H_2 a 973 K.

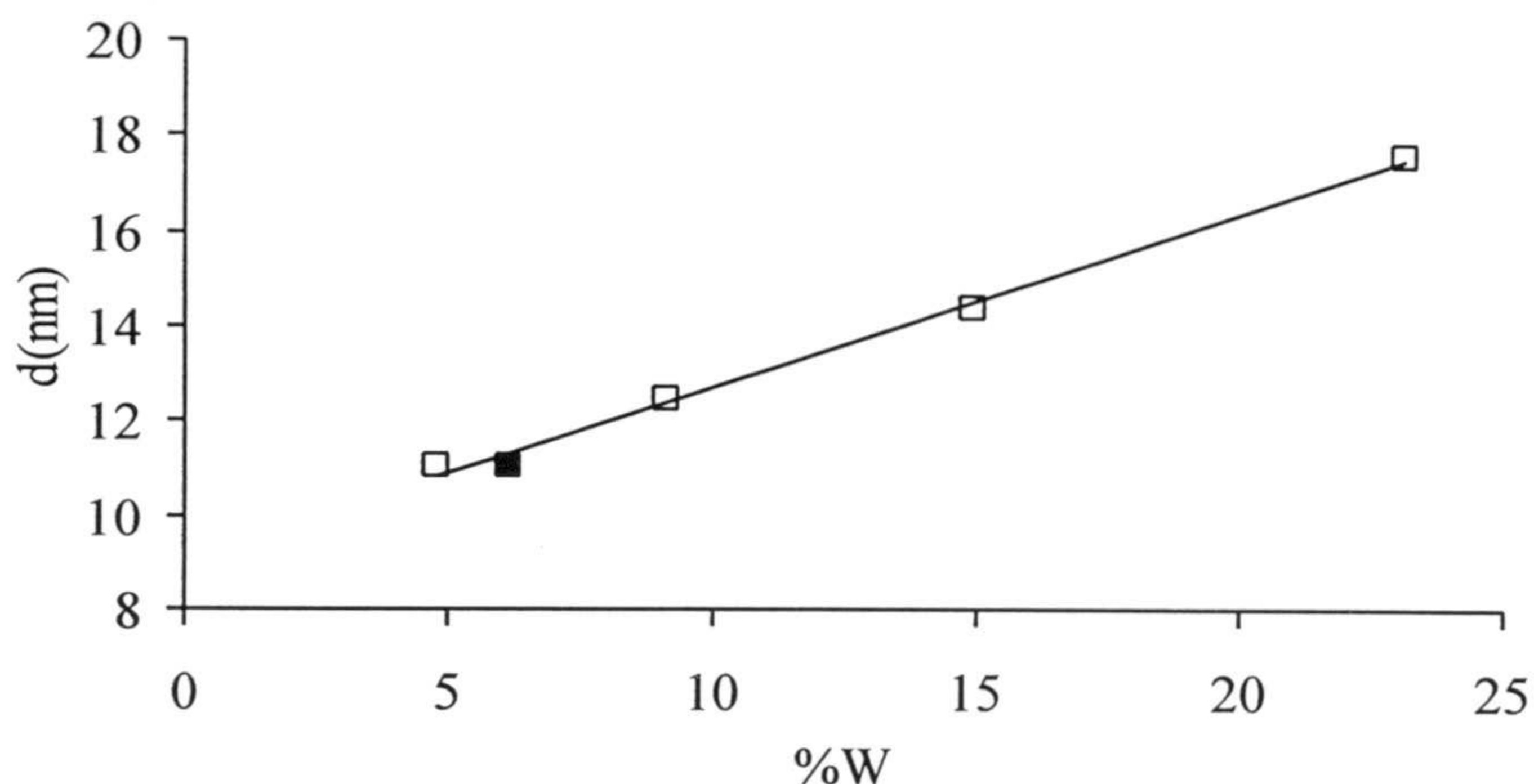


Figura 1.36.- Variación del tamaño medio de partícula con el contenido en wolframio de los catalizadores tratados a 973 K en H_2 . Serie W (□); HW6,1 (■).

En el caso de la muestra HW15,1 tratada en H_2 a 973 K, Figura 1.35, se observan unos picos de difracción correspondientes al W mucho más pequeños, en intensidad, que en el caso de tratar la muestra a 748 K, o incluso menores que la muestra HW6,1 tratada a 973 K. Una posible explicación sería que, debido al tratamiento térmico, se volatiliza parcialmente el carbonilo. Sin embargo, después del tratamiento térmico en H_2 a 973 K, la cantidad de W en este catalizador con respecto al encontrado en otros tratamientos no había variado.

Los catalizadores reducidos en H_2 a 973 K también se analizaron mediante XPS. La Tabla 1.13 recoge las energías de ligadura del nivel $4f_{7/2}$ de los catalizadores, y en las Figuras 1.37 y 1.38 se representan los espectros XPS de la región 4f del wolframio. El nivel $4f_{7/2}$, para todos los catalizadores presenta

valores de la energía de ligadura aproximadamente a 31,7 y 35,9 eV, que corresponde a la presencia de wolframio metálico y W(VI), respectivamente.

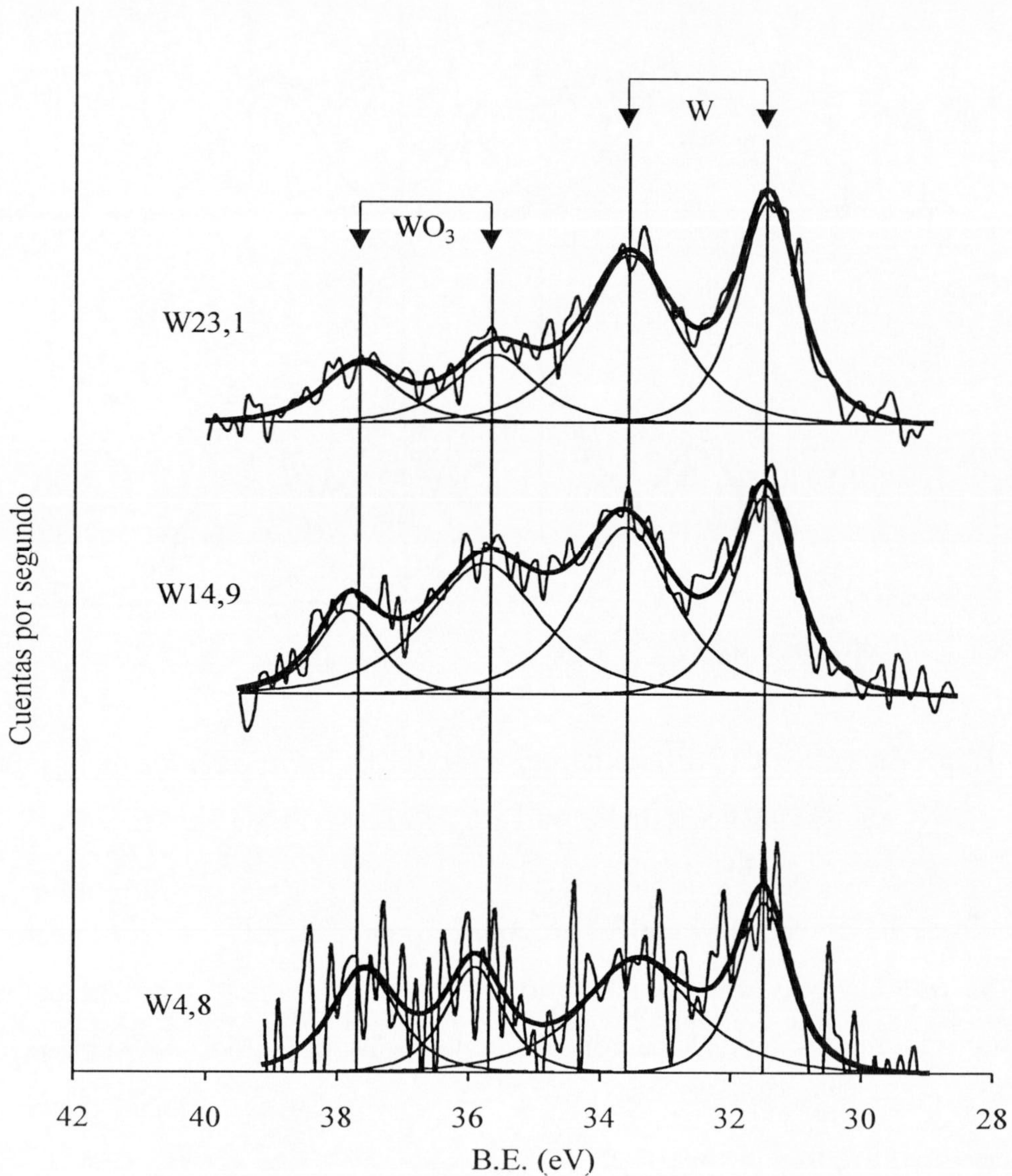


Figura 1.37.- Espectros de XPS de la región 4f del wolframio en los catalizadores de la serie W tratados en H₂ a 973 K.

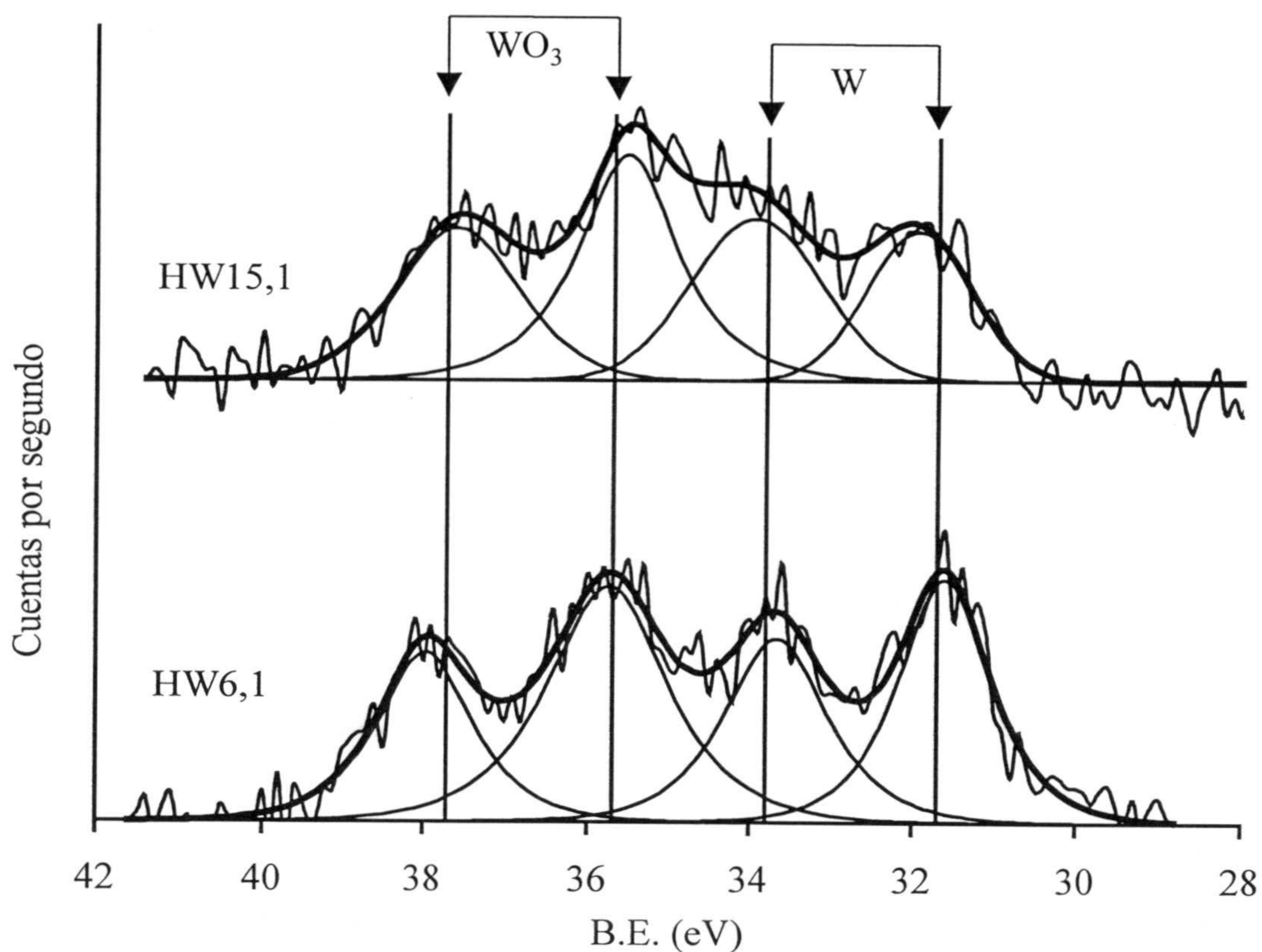


Figura 1.38.- Espectros de XPS de la región 4f del wolframio en los catalizadores de la serie HW tratados en H₂ a 973 K.

Como se ha puesto de manifiesto anteriormente, el WO₃ no se detectó por DRX en ninguno de estos catalizadores, habiéndose detectado únicamente wolframio metálico. Una explicación plausible sería que el WO₃ se encuentra en forma de monocristales menores de 4 nm, o en forma amorfa distribuido homogéneamente sobre la superficie del soporte.

Tabla 1.13.- Energías de ligadura (eV) del nivel $4f_{7/2}$ del wolframio en los catalizadores tratados en H_2 a 973 K

Catalizador	W $4f_{7/2}$	(O/W) _s
W4,8	31,5 (60)*	1,68
	35,6 (40)	
W14,9	31,5 (45)	1,36
	35,7 (55)	
W23,1	31,5 (71)	1,17
	35,7 (29)	
HW6,1	31,6 (40)	1,52
	35,7 (60)	
HW15,1	31,7 (45)	1,49
	35,5 (55)	

* Los valores entre paréntesis se refieren a los porcentajes de cada pico.

En la Tabla 1.13 también se recoge la relación atómica superficial, (O/W)_s, esta relación es lógicamente menor que la obtenida en el caso del pretratamiento a la misma temperatura en He, ya que ahora se obtiene, según XPS, una mezcla de wolframio metálico y óxido de wolframio. En ambas series se produce una disminución de esta relación al aumentar el contenido en W del catalizador.

En la Figura 1.39 se ha representado la relación atómica superficial, (W/C)_s, obtenida por XPS, frente a la relación atómica total o nominal, (W/C)_t, observándose que se produce un incremento lineal en el caso de los catalizadores de la serie W, lo cual es característico de una fase metálica que se encuentra uniformemente dispersada sobre el soporte en el rango de concentraciones estudiado.

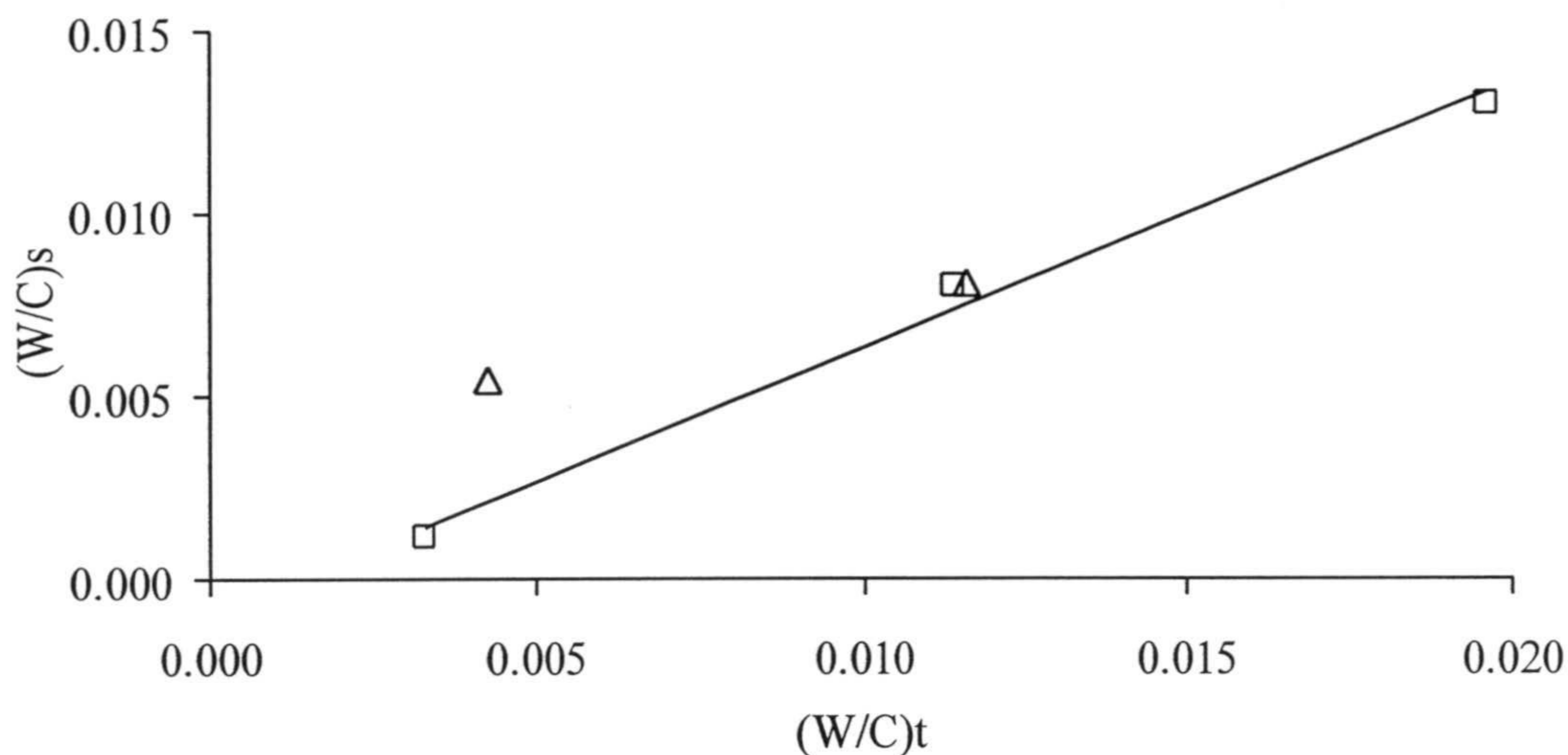


Figura 1.39.- Variación de la relación atómica superficial, $(W/C)_s$, obtenida mediante XPS frente a la relación atómica nominal, $(W/C)_t$. Serie W (□); Serie HW (Δ).

1.4.3 Acidez superficial de los catalizadores metálicos soportados

La acidez superficial de los catalizadores metálicos soportados se determinó mediante DTP de NH_3 previamente adsorbido a una temperatura de 373 K, así como estudiando el comportamiento de algunos catalizadores seleccionados en la reacción de descomposición del isopropanol.

Las propiedades ácidas superficiales de los óxidos metálicos, entre otras propiedades, son de gran importancia en la interpretación del comportamiento de estos materiales cuando se usan como catalizadores¹³⁵. En el caso del óxido de

wolframio es conocido su carácter ácido, tanto si se encuentra soportado como sin soportar^{136,137}, siendo su fortaleza ácida mucho mayor que la del resto de los óxidos de su grupo, y que la de los óxidos de los metales de los grupos 4 y 5, así como mayor que la del Al_2O_3 y Re_2O_7 ¹³⁶.

La superficie de estos óxidos está formada por sitios de distinta naturaleza, pudiendo existir dos tipos de sitios ácidos, los sitios ácidos de Lewis o los de Brönsted. El primer tipo de sitios ácidos aparece sobre átomos metálicos coordinativamente insaturados, que pueden aceptar un par de electrones y que posiblemente están asociados, en alguna medida, a los sitios básicos de Lewis. El segundo tipo de sitios ácidos, de Brönsted (-OH), aparece sobre aquellos sitios que pueden donar protones a una base¹³⁷. Los sitios ácidos de Brönsted son importantes en el cracking catalítico¹³⁸, así como también parecen jugar un papel importante en la isomerización de 1-buteno a isobuteno¹³⁵.

Generalmente se acepta, que el amoniaco es una molécula sonda excelente para determinar la acidez superficial total de los catalizadores, ya que, debido a su fuerte basicidad y pequeño tamaño molecular, permite la detección de sitios ácidos localizados también en poros estrechos¹³⁹⁻¹⁴³. El proceso de adsorción de amoniaco se llevó a cabo a 373 K, con objeto de hacer mínima la adsorción de éste sobre el soporte. Así, después de haber tratado el soporte a 623 K en He durante cuatro horas, éste adsorbía una cantidad de amoniaco a 373 K prácticamente despreciable, y al aumentar la temperatura de tratamiento aquella se hizo nula.

Los perfiles de desorción de NH_3 se encuentran recogidos en las Figuras 1.40 a 1.43 para el catalizador HW15,1, después de los diferentes tratamientos térmicos. El resto de los perfiles de desorción, obtenidos con los demás catalizadores, se encuentran en el Apéndice III al final de esta Memoria.

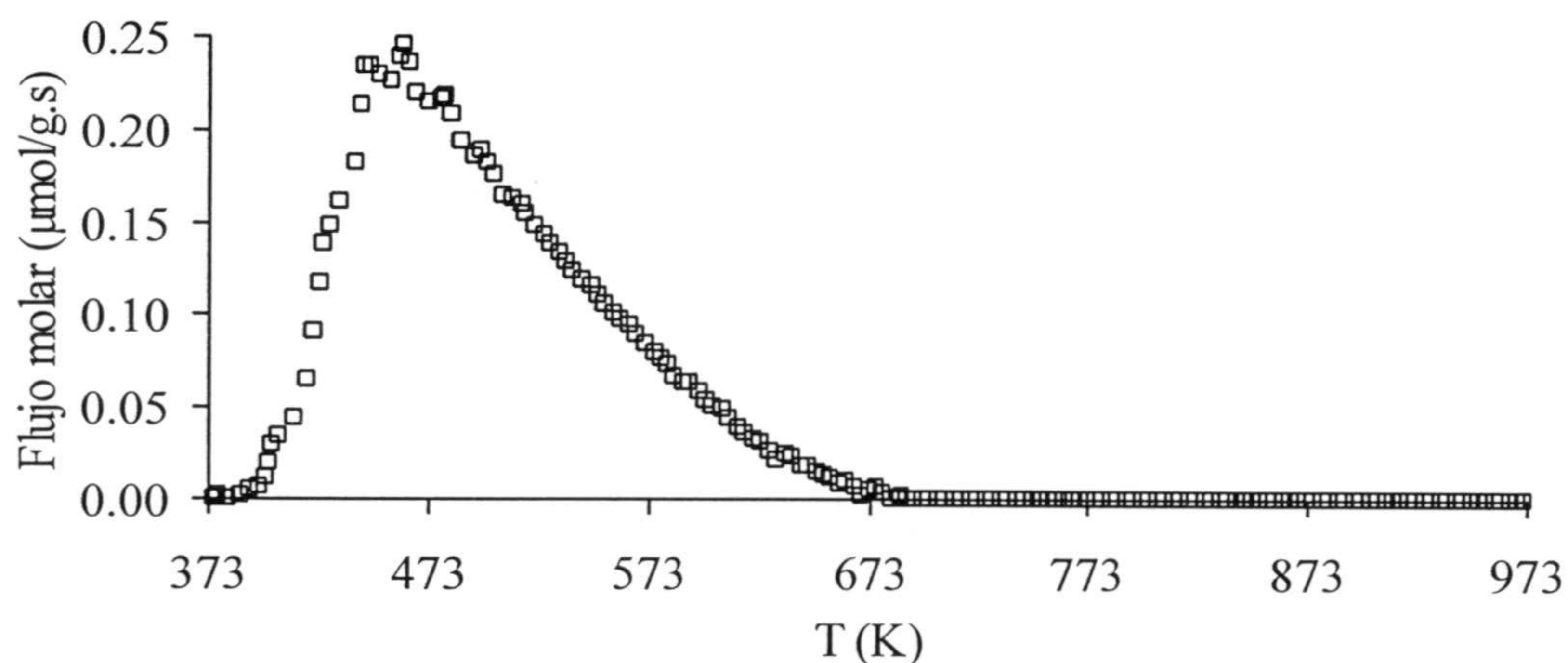


Figura 1.40.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador HW15,1 tratado en He a 623 K.

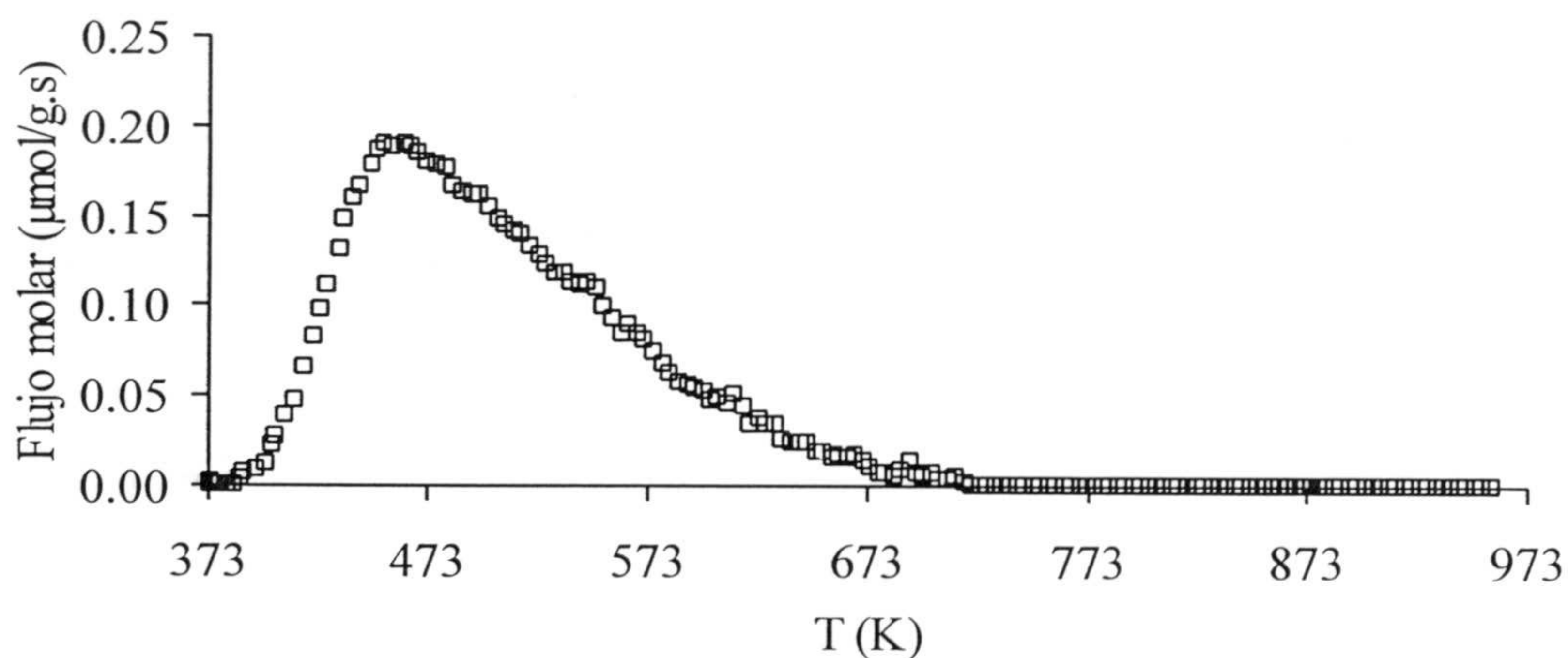


Figura 1.41.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador HW15,1 tratado en He a 748 K.

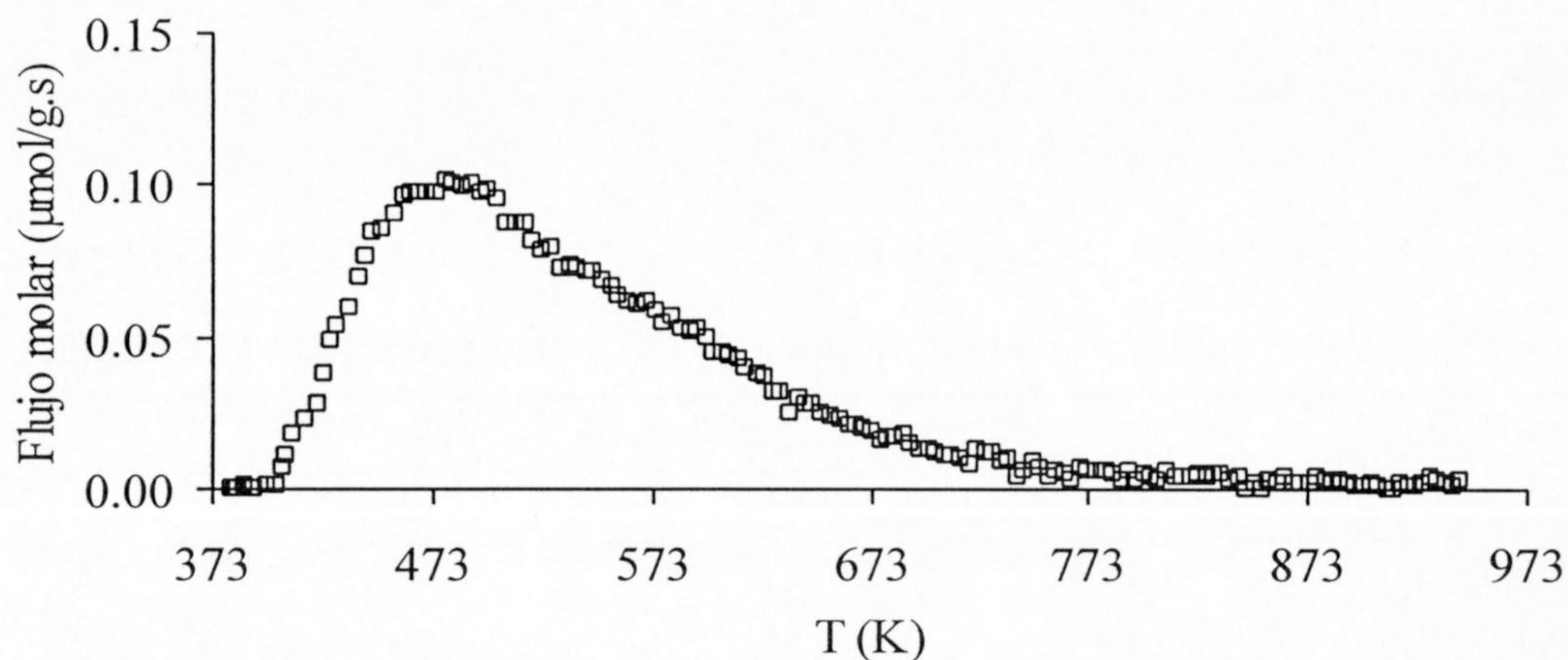


Figura 1.42.- Perfil de desorción de NH₃ del catalizador HW15,1 tratado en He a 973 K.

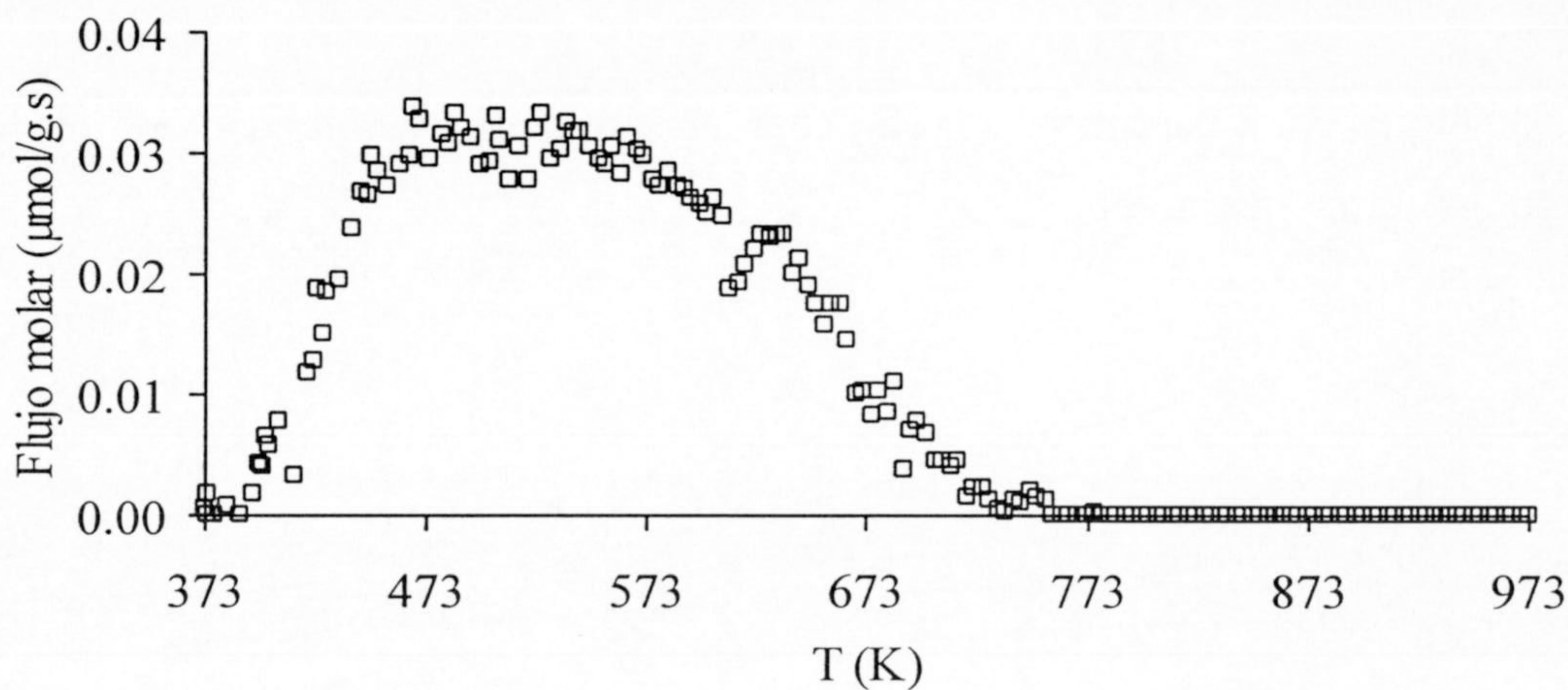


Figura 1.43.- Perfil de desorción de NH₃ del catalizador HW15,1 tratado en He a 1223 K.

A partir del área de estos perfiles se ha obtenido la cantidad total de NH₃ desorbido, lo que da una medida de la acidez superficial total. Estos valores se recogen en la Tabla 1.14, y en las Figuras 1.44 y 1.45 se representa la variación de

la acidez superficial total en función de la temperatura de pretratamiento de los catalizadores entre 623 y 1223 K.

Tabla 1.14.- Cantidades de NH_3 desorbidas ($\mu\text{mol g}^{-1}$) de los catalizadores de W soportado, previamente tratados a diferentes temperaturas en He

Catalizador	Temperatura de tratamiento			
	623 K	748 K	973 K	1223 K
W4,8	44	41	24	18
W9,1	69	58	47	32
W14,9	95	74	59	49
W23,1	139	112 (95)*	68 (50)	53
HW6,1	53	48	24	21
HW15,1	173	147	92	41

* Los valores entre paréntesis se refieren a las cantidades de amoníaco desorbidas después del tratamiento en H_2 .

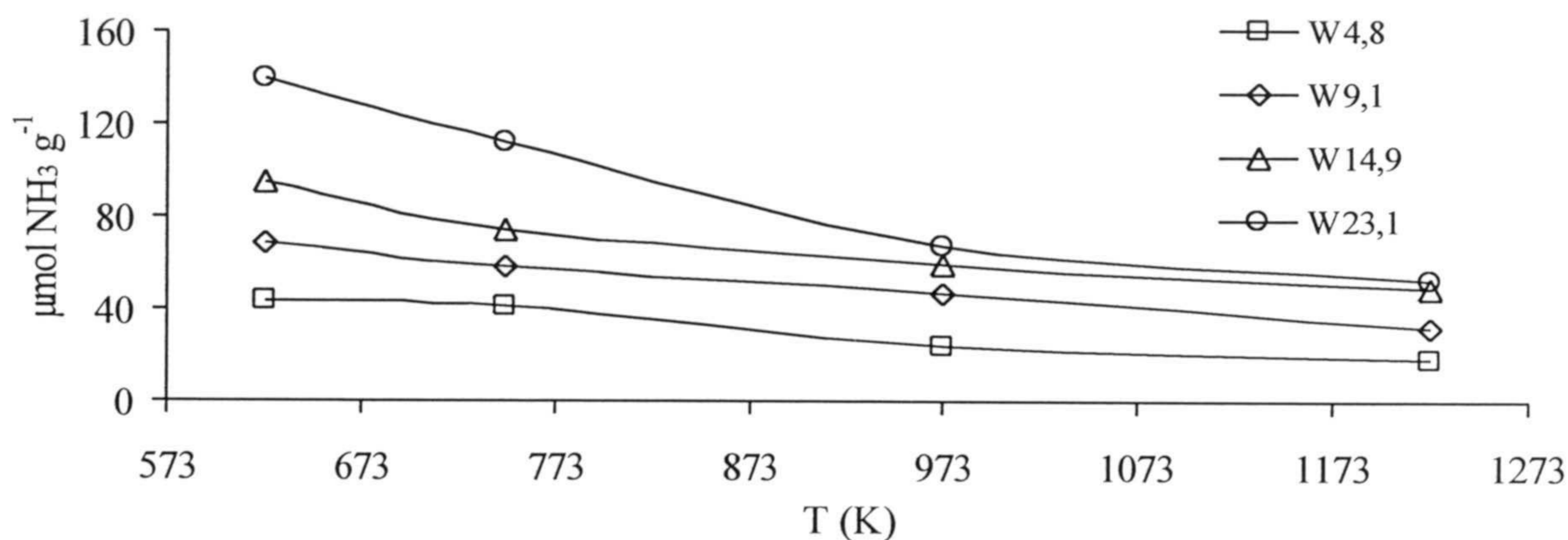


Figura 1.44.- Variación de la cantidad de NH_3 desorbida de los catalizadores de la serie W en función de la temperatura de tratamiento.

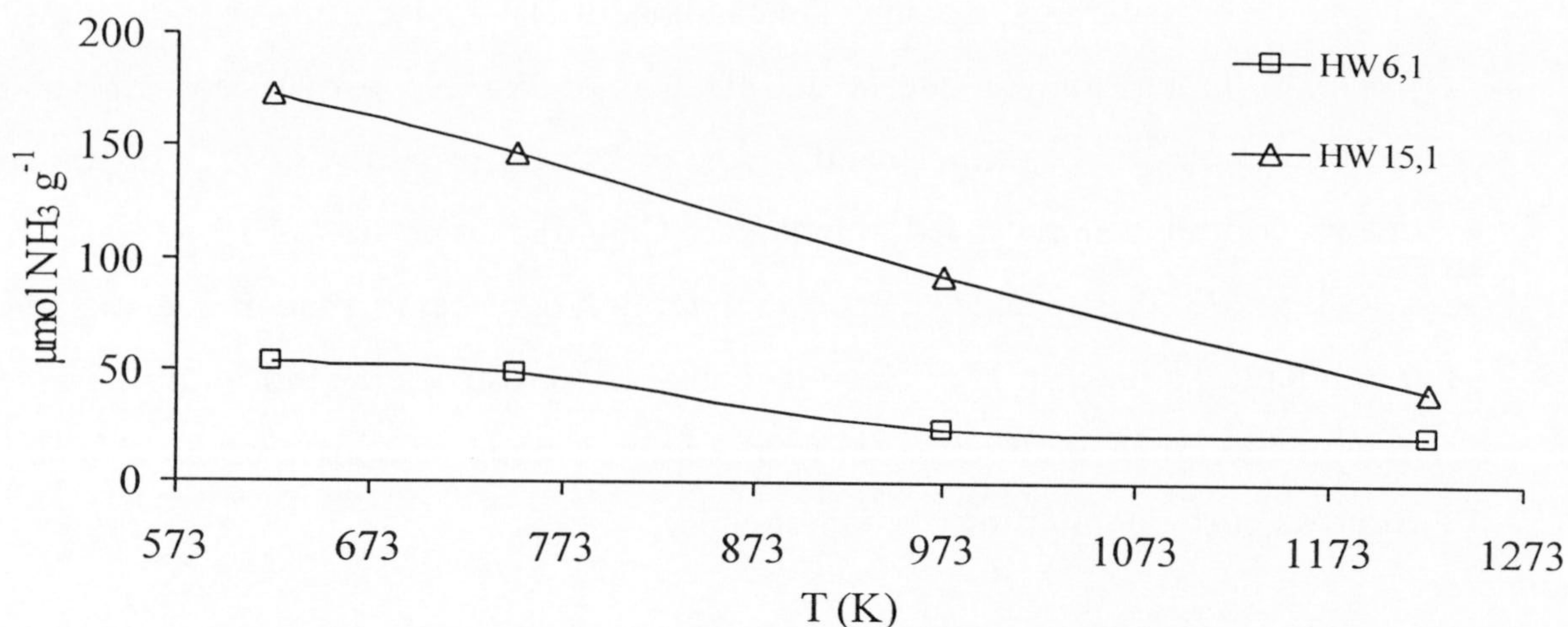


Figura 1.45.- Variación de la cantidad de NH₃ desorbida de los catalizadores de la serie HW en función de la temperatura de tratamiento.

La variación encontrada, se debe al hecho de que un incremento en la temperatura de tratamiento hace disminuir la relación atómica O/W por debajo de tres, apareciendo óxidos de wolframio no estequiométricos en los que el estado de oxidación del wolframio es menor de VI, como se puso de manifiesto a partir de los resultados de DRX, ya que una disminución en el estado de oxidación del metal, en el óxido, hace disminuir su acidez (de Lewis). El incremento en temperatura, por otra parte, también haría disminuir la acidez de Brönsted debido a la pérdida de grupos $-OH$ enlazados al W, y facilitados por el soporte (posiblemente por la humedad en él contenida). Además, el incremento en la temperatura de pretratamiento también produciría una pérdida en la dispersión del óxido, y por tanto, de área superficial, mayor, cuanto mayor es el contenido en metal, haciendo disminuir de esta forma la cantidad total de sitios ácidos superficiales.

Es de destacar la alta acidez del catalizador HW15,1 cuando se trató entre 623 y 973 K, mucho mayor que la del catalizador W14,9, lo que vuelve a ser una indicación de que el primer catalizador, preparado a partir de $W(CO)_6$, presenta una mayor dispersión del óxido metálico. Cuando la muestra W23,1 se trató en H_2 a 748 y 973 K su acidez superficial total fue bastante menor que cuando el tratamiento se hizo en He (véase la Tabla 1.14), esto es debido a que durante el tratamiento en H_2 gran parte del óxido de wolframio se convierte en W metálico como se puso de manifiesto mediante DRX y XPS.

Muchas reacciones catalíticas se han usado, también, para poder cuantificar la acidez de los catalizadores¹⁰⁷. Ai y colaboradores¹⁴⁴⁻¹⁴⁹ relacionaron con éxito la actividad catalítica de varios óxidos, en diferentes reacciones, con el carácter ácido-básico de sus sitios activos superficiales. Este carácter se determinó por medio de métodos indirectos y/o determinaciones directas de la acidez. Las determinaciones indirectas consistieron en medidas de la actividad catalítica en la descomposición del isopropanol, y las determinaciones directas en las medidas de la adsorción de moléculas gaseosas de carácter ácido o básico.

El mecanismo de reacción para la descomposición del isopropanol no está totalmente claro, habiéndose propuesto varios mecanismos que explican, tanto la deshidratación como la deshidrogenación¹⁵⁰⁻¹⁵².

El mecanismo E1 es un proceso en dos pasos en el que el paso determinante de la velocidad de reacción es la ionización del sustrato a un ion carbonio, por

pérdida de un grupo saliente OH^- , que rápidamente pierde un protón. Este mecanismo normalmente funciona sin una base.

En el mecanismo E2, tanto el grupo saliente como el protón parten simultáneamente, siendo arrancado el protón por un grupo básico. El mecanismo transcurre de esta forma en un simple paso.

Hay una tercera posibilidad, y es que el protón salga primero y le siga el grupo saliente. Este es un proceso en dos pasos y se denomina E1CB. El intermedio es un especie cargada negativamente (la base conjugada del sustrato). Este mecanismo transcurre sobre una pareja ácido-base. Estos tres mecanismos muestran más similitudes que diferencias. En cada caso hay un grupo saliente, que sale con su par de electrones, y otro, generalmente hidrógeno, que sale sin el. La única diferencia es el orden en que salen. Generalmente se acepta que hay un espectro de mecanismos que van de un extremo a otro, en el que el grupo saliente sale antes que el protón, E1 puro, al otro extremo en el que el protón sale primero y más tarde le sigue el grupo saliente, E1CB puro. El mecanismo E2 sería intermedio entre ellos. El propeno se podría formar con cualquiera de los tres mecanismos, pero la acetona sólo con el E1CB.

Los catalizadores con un gran número de sitios ácidos conducen, predominantemente, a la deshidratación mediante un mecanismo E1 y, sin embargo, la deshidrogenación ocurre solo en una limitada extensión vía un mecanismo E1CB. En sólidos con un gran número de sitios básicos, tanto la deshidrogenación como la deshidratación transcurren mediante un mecanismo

E1CB, predominando la primera sobre la segunda. Así, la interacción entre un sitio básico y una molécula de alcohol causa la eliminación de un protón del grupo alcohólico, produciendo una especie alcóxido adsorbida. La eliminación, en un paso posterior, de un hidruro del átomo de carbono alcóxido conduce a la formación de acetona. Akiba y col.¹⁵³, y Yamashita y col.¹⁵⁴ encontraron, al trabajar con isopropanol deuterado, que la formación de acetona está siempre precedida por la abstracción del H de un grupo -OH. La deshidratación, probablemente, resulta de la interacción de un sitio básico con el protón del carbono β , dando lugar a un carbanión adsorbido, seguido por la eliminación de un grupo -OH y la subsiguiente formación del alqueno¹⁵⁵.

En los catalizadores con carácter ácido-base similar, como el ZrO_2 , la deshidratación puede transcurrir mediante un mecanismo concertado E2. La interacción simultánea de un par ácido-base con el grupo -OH y el H^+ del carbono en el isopropanol, causaría la eliminación de ambos grupos y la formación de propeno. Sin embargo, la deshidrogenación transcurre mediante un mecanismo E1CB de acuerdo con lo explicado en el párrafo anterior.

Desde un punto de vista mecanístico, Ai y col.¹⁴⁴⁻¹⁴⁹ suponen que la deshidratación del isopropanol está catalizada por sitios ácidos, y la deshidrogenación tanto por sitios ácidos como básicos. De tal forma que, según estos autores, la velocidad de deshidratación sería una medida de la acidez, mientras que la relación de la velocidad de deshidrogenación a la de deshidratación una medida de la basicidad.

Los resultados obtenidos con los catalizadores W14,9, W23,1 y HW15,1 aparecen en la Tabla 1.15. En ella se observa que la actividad para la formación de propeno, r_p , es mucho mayor que para la formación de acetona, r_a , y que el valor de r_p disminuye al aumentar la temperatura de pretratamiento. Es decir, los catalizadores son esencialmente ácidos y esta acidez disminuye con la temperatura de tratamiento, como se ha puesto de manifiesto mediante la adsorción de amoníaco.

Tabla 1.15.- Actividad de los catalizadores para la formación de propeno, r_p , y acetona, r_a , a partir del isopropanol. Temperatura de reacción de 383 K

Catalizador	$T_{\text{tratamiento}}$ K	r_p $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	r_a	r_a/r_p
W14,9	623	18,72	1,41	0,075
W14,9	748	9,78	0,71	0,073
W14,9	973	3,72	0,10	0,027
W23,1	623	29,52	1,59	0,054
W23,1	748	20,82	1,08	0,052
W23,1	973	6,48	0,19	0,029
HW15,1	623	48,30	2,27	0,047
HW15,1	748	32,88	1,15	0,035
HW15,1	973	17,88	0,61	0,034

Por otra parte, la Figura 1.46 muestra que existe una buena correlación lineal ($R^2=0,9741$) entre la acidez de los catalizadores, determinada por adsorción de

amoníaco, y su actividad para la deshidratación de isopropanol, independientemente de la serie a la que pertenece el catalizador, y del tratamiento térmico al que se le sometió. La relación r_a/r_p , que sería una medida de la basicidad, es muy pequeña y también disminuye con el aumento de la temperatura de pretratamiento. Todos estos resultados nos indican que la deshidratación se produce sobre los sitios ácidos siguiendo un mecanismo E1, ya que los catalizadores estudiados son de naturaleza esencialmente ácida, como se ha indicado anteriormente.

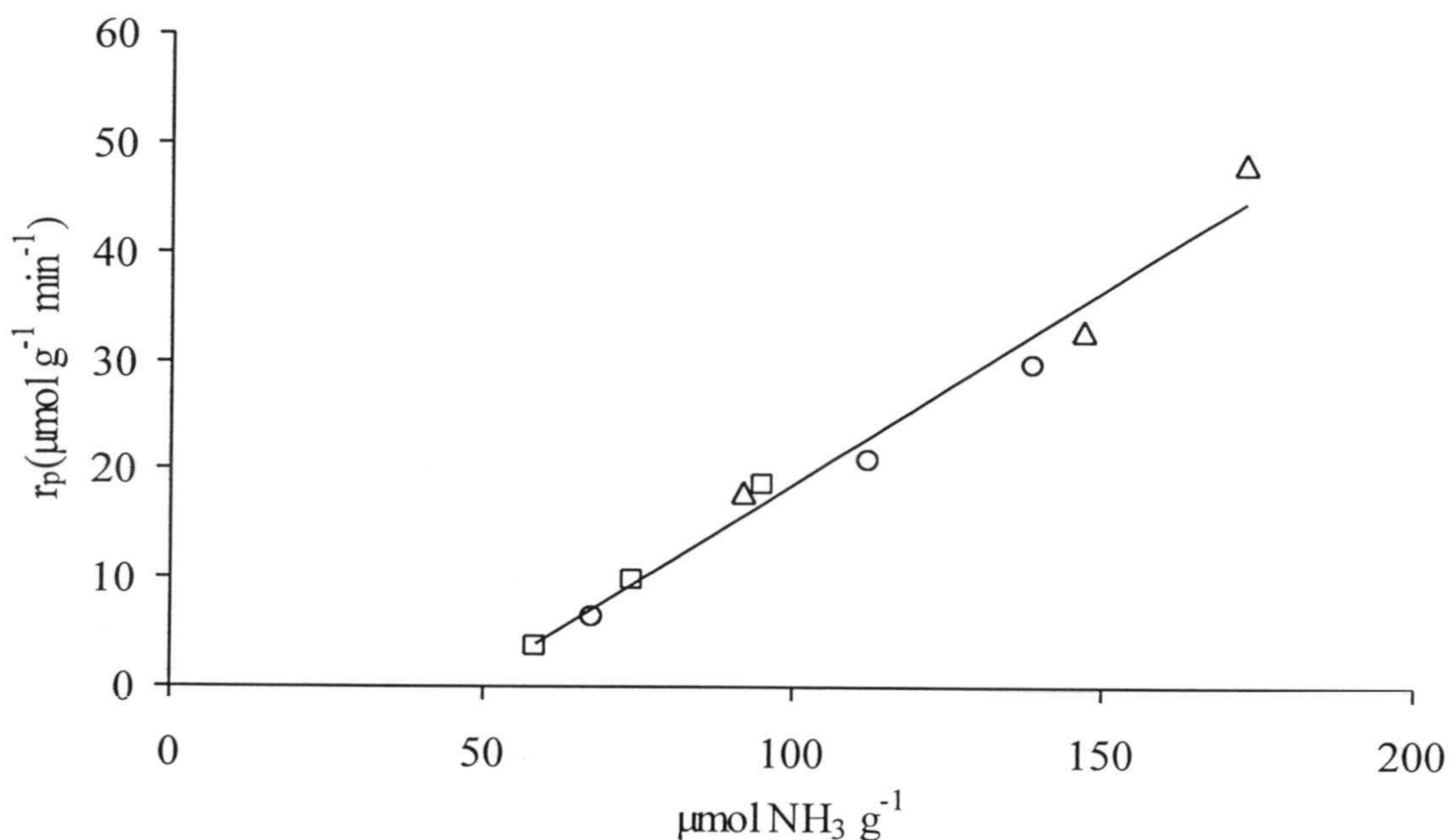


Figura 1.46.- Relación entre la actividad en la deshidratación del isopropanol y la acidez superficial total determinada por desorción de amoníaco. \square , W14,9; \circ , W23,1; Δ , HW15,1.

1.5 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y discutidos previamente, sobre la caracterización de los catalizadores de wolframio soportados sobre un carbón activado, se deducen las siguientes conclusiones.

Al aumentar el porcentaje de wolframio depositado sobre el carbón activado se produce una pérdida en área superficial y porosidad del soporte. La pérdida de área superficial está relacionada con el volumen molar de la fase metálica presente. Así, a mayor volumen molar se produce una mayor disminución en área superficial.

Los resultados de DRX muestran que, en el tratamiento de los catalizadores de la serie W en He a temperaturas entre 623 y 973 K aparecen, junto al WO_3 rómbico, una serie de óxidos no estequiométricos en los que la relación O/W se va haciendo menor de tres con el aumento de la temperatura. En las mismas condiciones, los catalizadores de la serie HW no mostraban picos de difracción, lo que indica que la fase metálica se encuentra bien dispersa y en estado amorfo, o bien en forma de monocristales menores de 4 nm. El tratamiento de los catalizadores de la serie W en He a 1223 K da lugar a una mezcla de carburos de wolframio y wolframio metálico, por lo que el soporte, a esa temperatura de tratamiento, es capaz de reaccionar con las partículas de wolframio produciendo carburos de wolframio con distintas estequiometrías. Este hecho, también se puso de manifiesto a partir de los resultados de descomposición térmica programada de los catalizadores. En los catalizadores de la serie HW, tampoco aparecen claros

los picos de difracción de las anteriores especies, demostrando de nuevo su mayor dispersión.

El estudio mediante XPS de los catalizadores pretratados en He a varias temperaturas, confirman también los anteriores hechos y, además, pone de manifiesto otros nuevos. Así, se produce una disminución en el estado de oxidación del W(VI) al aumentar la temperatura de pretratamiento, pues se encuentra una disminución en la relación atómica superficial, (O/W)_s. Se detectaron las mismas especies metálicas que por DRX, apareciendo otras que no lo fueron por esta técnica. En el caso de los catalizadores de la serie W, se produjo una distribución homogénea de la fase metálica al aumentar el contenido en wolframio del catalizador, y a cualquier temperatura de pretratamiento. La relación (O/W)_s incrementó bastante al aumentar la temperatura de 973 a 1223 K en los catalizadores de la serie W, pero en los de la serie HW este incremento se produjo al pasar de 748 a 973 K, por lo que en estos catalizadores las partículas metálicas son más móviles.

Los pretratamientos en H₂ de los catalizadores se realizaron a 748 y 973 K. En el caso de la serie W, después de ambos tratamientos se detectó wolframio metálico mediante DRX, y después del tratamiento a 973 K se detectó, además, W(VI) mediante XPS. Cuando el tratamiento se realizó a 748 K, el tamaño medio de las partículas de W no varió con el contenido en wolframio, mientras que después del tratamiento a 973 K, se produjo un incremento con este último. La distribución de la fase metálica después del pretratamiento a 973 K, también resultó ser homogénea según los resultados de XPS.

Las características ácidas superficiales se estudiaron mediante desorción de amoníaco previamente adsorbido a 373 K, y la reacción de descomposición del isopropanol. De acuerdo con la cantidad de NH_3 desorbido, la acidez superficial aumentó con el contenido en W del catalizador, especialmente en el HW15,1 debido a su alta dispersión. La acidez superficial disminuyó al aumentar la temperatura de pretratamiento, ya que en este sentido lo hacían, tanto la acidez de Lewis (disminución del estado de oxidación del wolframio) como la acidez de Brönsted (pérdida de grupos $-\text{OH}$ superficiales).

En la reacción de descomposición del isopropanol se produjeron propeno y acetona, siendo la actividad para la formación de propeno muchísimo más alta que para la formación de acetona. La velocidad para la formación de propeno disminuyó al aumentar la temperatura de pretratamiento, y varió linealmente con la cantidad de NH_3 desorbido. Los resultados encontrados ponen de manifiesto que los catalizadores preparados son esencialmente ácidos, y que la deshidratación del isopropanol transcurre predominantemente mediante un mecanismo E1.

1.6 REFERENCIAS

- 1.- C.L. Thomas. *Catalytic Processes and Proven Catalysts*; Academic Press: New York. (1970).
- 2.- A.J. Moffet, A. Clark, M.M. Johnson. *J. Catal.* 22, 379 (1971).
- 3.- M. Ai. *J. Catal.* 49, 305 (1977).
- 4.- T. Yamaguchi, Y. Tanaka, K. Tanabe. *J. Catal.* 65, 442 (1980).
- 5.- R. Thomas, E. M. Van Oers, V.H.J. de Beer, J. Medema, J.A. Moulijn. *J. Catal.* 76, 241 (1982).

- 6.- M. Wojciechowska, W. Gut, V. Szymenderska. *Catal. Lett.* 7, 431 (1990).
- 7.- L.H. Gielgens, M.G.H. van Kampen, M.M. Broek, R. van Hardeveld, V. Ponc. *J. Catal.* 154, 201 (1995).
- 8.- I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruíz, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina, J.L.G. Fierro. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 95, 147 (1995).
- 9.- C. Martín, V. Rives, G. Solana. *React. Kinet. Catal. Lett.* 58, 243 (1996).
- 10.- J. Ramirez, A. Gutiérrez-Alejandre. *J. Catal.* 170, 108 (1997).
- 11.- J.C. Yori, C.R. Vera, J.M. Parera. *Appl. Catal. A: General* 163, 165 (1997).
- 12.- Y. Yoshinaga, M. Kudo, S. Hasegawa, T. Okuhara. *Appl. Surf. Sci.* 121/122, 339 (1997).
- 13.- M. Imanari, Y. Watanabe, S. Matsuda, A. Nakajima. *Proc. of 7 th Cong. on Catalysis*. Eds. Seiyama, K. Tanabe.; Elsevier: Amsterdam. p. 841 (1981).
- 14.- S. Morikawa, K. Takahashi, J. Mogi, S. Kuvita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 2254 (1982).
- 15.- F. Hilbrig, H.E. Göbel, H. Knözinger, H. Schmelz, B. Lengeler. *J. Phys. Chem.* 95, 6973 (1991).
- 16.- F.C. Jentoft, H. Schmelz, H. Knözinger. *Appl. Catal. A: General* 161, 167 (1997).
- 17.- R.B. Quincy, M. Houalla, D.M. Hercules. *J. Catal.* 106, 85 (1987).
- 18.- R.B. Quincy, M. Houalla, A. Proctor, D.M. Hercules. *J. Phys. Chem.* 93, 5882 (1989).
- 19.- R.B. Quincy, M. Houalla, D.M. Hercules. *Fresenius J. Anal. Chem.* 346, 676 (1993).
- 20.- R.B. Levy, M. Boudart. *Science* 181, 547 (1973).
- 21.- I. Kojima, E. Miyazaki, Y. Inoue, I. Yasumoru. *J. Catal.* 59, 472 (1979).

- 22.- S.T. Oyama, G. Haller. *Catalysis. Specialist Periodicals Report*. Eds. G.L. Bond and G. Wedd. *The Chemical Society London*. (1981).
- 23.- L. Leclercq, A. Almazonari, G. Leclercq, D. Balloy. *12 Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Río de Janeiro, Vol. 2, p. 398 (1990).
- 24.- S.T. Oyama. *Catal. Today* 15, 79 (1992).
- 25.- E. Iglesia, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J.E. Baumgautner. *Catal. Today* 15, 307 (1992).
- 26.- G. Leclercq, M. Kamal, J.F. Lamonier, L. Feigenbaum, P. Malfoy, L. Leclercq. *Appl. Catal. A: General* 121, 169 (1995).
- 27.- V. Keller, P. Wehrer, F. Garin, R. Ducros, G. Maire, *J. Catal.* 153, 9 (1995).
- 28.- V. Keller, P. Wehrer, F. Garin, R. Ducros, G. Maire, *J. Catal.* 166, 125 (1997).
- 29.- F. Garin, V. Keller, R. Ducros, A. Muller, G. Maire, *J. Catal.* 166, 136 (1997).
- 30.- L. Volpe, M. Boudart. *J. Solid State Chem.* 59, 332 (1985).
- 31.- L. Volpe, M. Boudart. *J. Solid State Chem.* 59, 348 (1985).
- 32.- R.S. Wise, E.J. Markel. *J. Catal.* 145, 344 (1994).
- 33.- A. Katrib, F. Hemming, L. Hilaire, P. Wehrer, G. Maire. *J. Electron Spectroscopy* 68, 589 (1994).
- 34.- S. Ramanathan, S.T. Oyama. *J. Phys. Chem.* 99, 16365 (1995)
- 35.- S. Decker, A. Löfberg, J.M. Bastin, A. Frennet. *Catal. Lett.* 44, 229 (1997).
- 36.- M. Boudart, S.T. Oyama. L. Leclercq. *Proc. 7 th Int. Cong. Catal.*; Tokyo. Eds. Seiyama, K. Tanabe. New York . Vol. 1, p 578 (1980).
- 37.- I. Kojima, E. Miyazaki, Y. Inoue, Y. Yasumori. *J. Catal.* 73, 128 (1982).
- 38.- G.S. Ranhotra, A. T. Bell, J.A. Reiner. *J. Catal.* 108, 40 (1987).

- 39.- J.S. Lee, M.H. Yeon, K.Y. Park, I.S. Nam, J.S. Chung, T.G. Kim, S. H. Moon. *J. Catal.* 128, 126 (1991).
- 40.- M. Saito, R.B. Anderson. *J. Catal.* 63, 438 (1980).
- 41.- J.S. Lee, S. Locatelli, S.T. Oyama, M. Boudart. *J. Catal.* 125, 157 (1990)
- 42.- F.H. Ribeiro, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, J. Baumgartner, E. Iglesia. *J. Catal.* 130, 86 (1991).
- 43.- A. Brenner, D.A. Hucul. *Inorg. Chem.* 18, 2836 (1979).
- 44.- A. Brenner. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 251 (1979).
- 45.- A. Kasuzawa, R.H. Howe. *J. Catal.* 63, 447 (1980).
- 46.- D.A. Hucul, A. Brenner. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 830 (1982).
- 47.- P.N. González, M.A. Villa-García, A. Brenner. *J. Catal.* 118, 360 (1989).
- 48.- K.T., Ng, D.M. Hercules. *J. Phys. Chem.* 80, 2094 (1976).
- 49.- L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, D.M. Hercules. *J. Phys. Chem.* 85, 3700 (1981).
- 50.- S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, L. Wang, W.K. Hall. *J. Phys. Chem.* 88, 5831 (1984).
- 51.- J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via, F.D. Hardcastle. *J. Phys. Chem.* 91, 4014 (1987).
- 52.- D.C. Vermaire, P.C. van Berge. *J. Catal.* 116, 309 (1989).
- 53.- R.L. Brady, D. Southmayd, C. Contescu, R. Zhang, J.A. Schwarz. *J. Catal.* 129, 195 (1991).
- 54.- M.A. Vuurman, I.E. Wachs, A.M. Hirt. *J. Phys. Chem.* 95, 9928 (1991).
- 55.- M.A. Vuurman, I.E. Wachs. *J. Phys. Chem.* 96, 5008 (1992).
- 56.- F.M. Mulcahy, M. Houalla, D.M. Hercules. *J. Catal.* 139, 72 (1993).
- 57.- L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco. *Catal. Lett.* 33, 175 (1995).

- 58.- G. Marci, L. Palmisano, A. Sclafani, A.M. Venezia, R. Campostrini, G. Garturan, C. Martin, V. Rives, G. Solana. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 819 (1996).
- 59.- F.P. Kerkhof, J.A. Moulijn, A. Heeres. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 14, 453 (1978).
- 60.- L.L. Murrell, D.C. Grenoble, R.T.K. Baker, E.B. Prestidge, S.C. Fung, R. Chianelli, S.P. Cramer. *J. Catal.* 79, 203 (1983).
- 61.- S. Colque, E. Payen, P. Grange. *J. Mater. Chem.* 4, 1343 (1994).
- 62.- C. Martín, P. Malet, V. Rives, G. Solana. *J. Catal.* 169, 516 (1997).
- 63.- L. R. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso. *Chemistry and Physics of Carbon*. Ed. P.A. Thrower. Marcel Dekker Inc.: New York. vol. 25, p. 243 (1997).
- 64.- J.C. Duchet, E.M. van Oers, V.H.J. de Beer, R. Prins. *J. Catal.* 80, 386 (1983).
- 65.- V.H.J. de Beer, J.C. Duchet, R. Prins. *J. Catal.* 72, 369 (1981).
- 66.- F.J. Derbyshire, V.H.J. de Beer, G.M.K. Abotsi, A.W. Scaroni, J.M. Solar, D.J. Skrovanek. *Appl. Catal.* 27, 117 (1986).
- 67.- J.P.R. Vissers, V.H.J. de Beer, R. Prins. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 83, 2145 (1987).
- 68.- J.P.R. Vissers, T.J. Lensing, V.H.J. de Beer, R. Prins. *Appl. Catal.* 30, 21 (1987).
- 69.- J.P.R. Vissers, B. Scheffer, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, R. Prins. *J. Catal.* 105, 277 (1987).
- 70.- S.M.A.M. Bouwens, J.P.R. Vissers, V.H.J. de Beer, R. Prins. *J. Catal.* 112, 401 (1988).

- 71.- J. van Dorn, J. P. Walker, J.A.Moulijn, V.H.J. de Beer. *Appl. Catal.* 49, 319 (1989).
- 72.- P.J. Mangnus, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn. *Appl. Catal.* 67, 119 (1990).
- 73.- S.M.A.M. Bouwens, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, R. Prins. *J. Catal.* 128, 559 (1991).
- 74.- S.M.A.M. Bouwens, N. Barthe-Zahir, V.H.J. de Beer, R. Prins. *J. Catal.* 131, 326 (1991).
- 75.- J.P. Brunelle. *Preparation of Catalysts II*. (B. Delmon, P. Grange, G. Poncelet. Eds.). Elsevier: Amsterdam. p. 211 (1979).
- 76.- M. Komiyama. *Catal. Rev.* 27, 341 (1985).
- 77.- M. Che, C.O. Bennett. *Adv. Catal.* 36, 55 (1989).
- 78.- K.H. Tytko, O. Glemser. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19, 239 (1976).
- 79.- N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. 2nd edition. Butterworth-Heinemann. Oxford. Chapter 23, p. 1167 (1997).
- 80.- J.J. Cruywagen, I.F.J. van der Merwe. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 7, 1701 (1987).
- 81.- B. Scheffer, P. Molhock, J.A. Moulijn. *Appl. Catal.* 46, 11 (1989).
- 82.- I.E. Wachs, C.C. Chersich, J.H. Handerbergh. *Appl. Catal.* 13, 335 (1985).
- 83.- W. Grünert, E.S. Shpiro, R. Feldhaus, K. Anders, G.V. Antoshin, Kh.M. Minachev. *J. Catal.* 107, 522 (1987).
- 84.- G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani. *Langmuir* 8, 1744 (1992).
- 85.- D.S. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs. *J. Mol. Catal.* 106, 93 (1996).
- 86.- I.E. Wachs. *Catal. Today* 27, 437 (1996).

- 87.- F.H. Ribeiro, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, E. Iglesia. *J. Catal.* 130, 498 (1991).
- 88.- B. Vidick, J. Lemaitre, L. Leclerq. *J. Catal.* 99, 439 (1986).
- 89.- F.H. Ribeiro, R.A. Dalla Betta, G.J. Guskey, M. Boudart. *Chem. Mater.* 3, 805 (1991).
- 90.- W.Sh. Palanker, D.V. Sokolsky, E.A. Mazulevsky, E.N. Baybatyrov. *J. Power Sources* 1, 169 (1976).
- 91.- J.S. Lee, S.T. Oyama, M. Boudart. *J. Catal.* 106, 125 (1987).
- 92.- M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, J. Guille, H. Dunlop. *J. Catal.* 134, 384 (1992).
- 93.- A. Frennet, G. Leclerq, L. Leclerq, G. Maire. *Proc. 10th Int. Cong. Catal.* Budapest. 927 (1992).
- 94.- R.J. Colton, J.W. Rabalais. *Inorg. Chem.* 15, 236 (1976).
- 95.- E. Iglesia, J.E. Baumgartner, F.H. Ribeiro, M. Boudart. *J. Catal.* 131, 253 (1991).
- 96.- C. Moreno-Castilla, M.A. Salas-Peregrín, F.J. López-Garzón. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 95, 223 (1995).
- 97.- C. Moreno-Castilla, M.A. Salas-Peregrín, F.J. López-Garzón. *Fuel* 74, 830 (1995).
- 98.- C. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. *Carbon* 30, 797 (1992).
- 99.- E. Newcombe, R. Hayes, B. Harrison. *Colloids Surf. A.* 78, 65 (1993).
- 100.- S.L. Soled, G.B. McVicker, L.L. Murrell, L.G. Sherman, N.C. Dispenziere, Jr., S.L. Hsu, D. Waldman. *J. Catal.* 111, 286 (1988).
- 101.- Ch. Papadopoulou, H. Matralis, A. Lycourghiotis, P. Grange, B. Delmon. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 3157 (1993).

- 102.- M.W. Simon, S.L. Suib, C.L. O'Young. *J. Catal.* 147, 484 (1994).
- 103.- W.Q. Xu, Y.G. Yin, S.L. Suib, C.L. O'Young. *J. Catal.* 150, 14 (1994).
- 104.- L. Karakonstantis, H. Mastralis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis. *J. Catal.* 162, 306 (1996).
- 105.- S.Y. Baeck, W.Y. Lee. *Appl. Catal. A.* 168, 171 (1998).
- 106.- F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana. *Appl. Catal.* 170, 127 (1998).
- 107.- A. Gervasini, A. Auroux. *J. Catal.* 131, 190 (1991).
- 108.- P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breysse, G. Coudurier, J.C. Vedrine. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 193 (1994).
- 109.- A. Gervasini, G. Bellussi, J. Fenyvesi, A. Auroux. *J. Phys. Chem.* 99, 5117 (1995).
- 110.- M.A. Aramendía, V. Boráu, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 1431 (1997).
- 111.- O. Kubachewski, E. L. Evans, C.R. Alcock. *Metallurgical Thermochemistry*. 4th Edition. Pergamon Press: New York (1967).
- 112.- A. Brenner, R.L. Burwell, Jr. *J. Catal.* 52, 353 (1978).
- 113.- D.A. Hucul, A. Brenner. *J. Catal.* 61, 216 (1980).
- 114.- S. Brunauer. *The Adsorption of Gases and Vapors. Physical Adsorption*, Princeton University Press, Princeton, N.Y. USA. (1943).
- 115.- S.J. Gregg, K.S.W. Sing. *Adsorption Surface Area and Porosity*. 2nd edition. Academic Press: London. (1982).
- 116.- M.M. Dubinin, V.A. Astakhov. *Adv. Chem. Ser.* 102, 69 (1970).
- 117.- M.M. Dubinin, F. Stoeckli. *J. Colloid Interface Sci.* 75, 34 (1980).
- 118.- I.M.K. Ismail. *Carbon* 29, 119 (1991).
- 119.- B. Rand. *J. Colloid Interface Sci.* 56, 337 (1976).

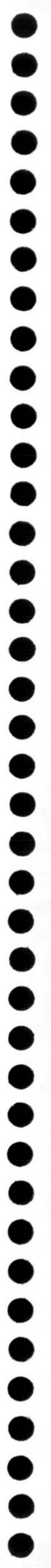
- 120.- G. Finger, M. Bülow. *Carbon* 17, 87 (1979).
- 121.- F. Kraehenbuehl, F. Stoeckli, A. Addoun, P. Ehrburger, J.B. Donnet. *Carbon* 24, 483 (1986).
- 122.- *Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. R.C. Weast. CRC Press Inc. Boca Raton. Florida. (1980).
- 123.- Catálogo de Alfa. Research Chemicals and Metals. (1997-1998).
- 124.- F. Corá, A. Patel, N.M. Harrison, R. Dovesi, R.A. Catlow. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 12174 (1996).
- 125.- P. Woodward, A.W. Sleight, T. Vogt. *J. Solid State Chem.* 131, 9 (1997).
- 126.- D.S. Venables, M.E. Brown. *Thermochimica Acta* 282/283, 251 (1996).
- 127.- D.S. Venables, M.E. Brown. *Thermochimica Acta* 282/283, 265 (1996).
- 128.- D.S. Venables, M.E. Brown. *Thermochimica Acta* 291, 131 (1997).
- 129.- D.S. Venables, M.E. Brown. *Thermochimica Acta* 285, 361 (1996).
- 130.- G.B. Wills, J. Fathikalajahi, S.K. Gangwal, S. Tang. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 96, M 110 (1977).
- 131.- F. Verpoort, L. Fiermans, A.R. Bossuyt, L. Verdonck. *J. Mol. Catal.* 90, 43 (1994).
- 132.- F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn. *J. Phys. Chem.* 83, 1612 (1979).
- 133.- S.C. Fung. *J. Catal.* 58, 454 (1979).
- 134.- P. Biloen, G.T. Pott. *J. Catal.* 30, 169 (1973).
- 135.- P. Carniti, A. Gervasini, A. Auroux. *J. Catal.* 150, 274 (1994).
- 136.- J. Bernholc, J.A. Horsley, L.L. Murrell, L.G. Sherman, S. Soled. *J. Phys. Chem.* 91, 1526 (1987).
- 137.- J. Houzvicka, V. Ponec. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 39, 319 (1997).

- 138.- P.M. Boorman, J.F. Kriz, J.R. Brown, M. Ternan. *Proc. 8th Int. Cong. on Catalysis*. Velag-Chemie, Berlin, vol II (1984).
- 139.- C.V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, Y. Murakami. *J. Catal.* 85, 362 (1984).
- 140.- G.I. Kapustin, T.R. Brueva, A.L. Klyachko, S. Beran, B. Wichterlova. *Appl. Catal.* 42, 239 (1988).
- 141.- H.G. Karge, V. Dondur. *J. Phys. Chem.* 94, 765 (1990).
- 142.- H.G. Karge, V. Dondur, J. Weitkamp. *J. Phys. Chem.* 95, 283 (1991).
- 143.- M.C. Abelló, A.P. Velasco, M.F. Gómez, J.B. Rivarola. *Langmuir* 13, 2596 (1997).
- 144.- M. Ai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 1328 (1976).
- 145.- M. Ai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 2579 (1977).
- 146.- M. Ai. *J. Catal.* 40, 318 (1975).
- 147.- M. Ai. *J. Catal.* 40, 327 (1975).
- 148.- M. Ai, T. Ikawa. *J. Catal.* 40, 203 (1975).
- 149.- M. Ai, S. Suzuki. *J. Catal.* 30, 362 (1973).
- 150.- M. Bowker, R.W. Petts, K.C. Waugh. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 78, 2573 (1982).
- 151.- M. Yamasita, F. Y. Day, M. Suzuki, Y. Saito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64, 628 (1991).
- 152.- C. Williams, M.A. Makarova, L.V. Malysheva, E.A. Paukshtis, K.I. Zamarev. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 3473 (1990).
- 153.- E. Akiba, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru. *Z. Phys. Chem.* 119, 103 (1980).
- 154.- M. Yamashita, F.-Y. Suzuki, Y. Saito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64, 628 (1991).
- 155.- H. Moller, J.A. Lercher, H. Vinek. *Mat. Chem. Phys.* 18, 577 (1988).



CAPITULO II

**REACCIONES DE DESCOMPOSICION DE
METANOL Y ETANOL**



2.1 INTRODUCCION

Como ya se ha indicado en el Capítulo precedente, las reacciones de descomposición de alcoholes pueden utilizarse, como métodos indirectos, para la determinación de las características ácido-básicas de las superficies sólidas. Así, la descomposición de alcoholes alifáticos primarios y secundarios, a olefinas y/o compuestos carbonílicos, sobre catalizadores que posean centros ácidos y/o básicos ha sido extensamente estudiada, siendo una muestra de los trabajos publicados las siguientes referencias¹⁻²⁴. Los productos de la deshidratación, olefinas y éteres, así como los de la deshidrogenación, aldehidos o cetonas, se pueden formar siguiendo diferentes mecanismos, que dependen de las características ácido-básicas superficiales, como ya se ha comentado en el primer Capítulo. Así, los catalizadores de wolframio soportados, cuya preparación y caracterización se estudió anteriormente, son esencialmente ácidos, de tal forma que en la descomposición de isopropanol son muy activos en la producción de propeno, mediante un mecanismo de eliminación E1, siendo la actividad para la producción de acetona comparativamente muy pequeña.

En el presente Capítulo, se estudiará el comportamiento de los anteriores catalizadores de wolframio soportados en las reacciones de descomposición de metanol y etanol, los cuales al ser de características ácidas producirán, fundamentalmente, los productos de deshidratación: dimetil éter (DME) y eteno (ET) y dietil éter (DEE), respectivamente.

El DME es un producto obtenido del gas natural²⁵, siendo un compuesto de partida para la fabricación de importantes compuestos químicos, también se usa como un propelente de aerosoles en productos tales como cremas de afeitar y sprays, debido a que no tienen los efectos de los CFC sobre el medio ambiente. También se ha sugerido, recientemente, que puede constituir un combustible alternativo al gasoil en los motores diesel. Así, estudios preliminares han puesto de manifiesto que con pocas modificaciones en los motores diesel, estos operan con eficiencias térmicas equivalentes a los combustibles tradicionales, con emisiones de NO_x mucho menores, producción de humos casi nula, y menor ruido del motor²³⁻²⁷.

En vista del posible uso del DME como un combustible limpio, alternativo al gasoil, se está, en la actualidad, investigando en la obtención del DME en grandes cantidades. Este compuesto, hoy en día, se obtiene en cantidades moderadas mediante deshidratación del metanol con catalizadores ácidos, como el ácido fosfórico puro soportado sobre γ -Al₂O₃²⁸. Sin embargo, este proceso puede ser caro ya que el metanol de por sí lo es. Una alternativa sería la producción de DME a partir del gas de síntesis, ya que esta reacción está termodinámicamente más favorecida que la de formación del metanol a partir del mismo gas de síntesis. Así, existen varias patentes de la Compañía Halder Topsoe^{29,30} en que se obtiene DME a partir del gas de síntesis mediante un catalizador híbrido, obtenido al añadir una zeolita especialmente tratada, H-ZSM-5, a un catalizador como el Cu/ZnO/Al₂O₃ usado tradicionalmente en la síntesis del metanol.

Por otra parte, uno de los procesos industriales más importantes es el denominado MTG (desde el metanol a la gasolina) desarrollado por Mobil³¹, en el cual, el metanol es primeramente deshidratado para producir DME y, posteriormente, éste es convertido en una mezcla de hidrocarburos, C₅-C₁₀^{32,33}, de la fracción de la gasolina.

Por tanto, uno de los objetivos de este estudio, será evaluar el comportamiento de los catalizadores de wolframio soportados en la obtención del DME mediante la deshidratación del metanol, como parte de un estudio más amplio tendente a desarrollar catalizadores, integrados o híbridos, para producir directamente, bien metanol a partir del gas de síntesis, o bien hidrocarburos de la fracción de la gasolina a partir del metanol.

En este trabajo, también se ha incluido el estudio de la reacción de descomposición del etanol, con objeto de comparar los resultados obtenidos con los de la descomposición de metanol e isopropanol, ya que estos resultados podrían arrojar más luz acerca de la naturaleza ácida de los catalizadores, puesto que la basicidad de los alcoholes incrementa con la sustitución de hidrógeno por grupos metilos. Por tanto, al aumentar la basicidad del alcohol se requerirán centros ácidos más débiles para catalizar la deshidratación de los mismos.

2.2 EXPERIMENTAL

Los catalizadores de wolframio soportados fueron aquellos que se han estudiado previamente en el Capítulo I. Las reacciones de descomposición, tanto del metanol

como del etanol, se llevaron a cabo a presión atmosférica utilizando un reactor de cuarzo en el que se situaban cantidades variables de catalizador, entre 0,1 y 0,2 g, con objeto de mantener conversiones no muy altas. El catalizador era tratado, previamente al estudio de su reactividad, en flujo de He a temperaturas comprendidas entre 623 y 973 K durante 4 horas. Una vez terminado el tratamiento térmico, se bajó la temperatura hasta la de reacción, en el rango comprendido entre 393 y 493 K. Cuando la temperatura de reacción se estabilizó, el flujo de He se sustituyó por otro de He saturado con metanol o etanol a 273 K (29,23 y 11,71 Torr de presión parcial respectivamente). El flujo total de He era de $62 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La mezcla reactiva se dejaba pasar, a través del catalizador, durante 15 min antes de analizar los gases de salida del reactor. Después de la toma de muestra, se cambiaba el flujo de He/alcohol 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 del reactor después de 15 min. Este proceso se repitió varias veces en el rango de temperaturas de reacción estudiado, siguiendo un curso ascendente y descendente de temperatura. El análisis de los productos de reacción estudiados se llevó a cabo mediante cromatografía gaseosa, utilizando un Perkin Elmer modelo 8500, con detector de ionización de llama y columna Carbopack B80/120.

En la reacción de descomposición de metanol, solo se detectó DME como producto de reacción y la conversión se calculó mediante la ecuación [1]:

$$C(\%) = \frac{2 \text{ moles DME}}{\text{moles metanol iniciales}} \times 100 \quad [1]$$

En el caso de la reacción de descomposición de etanol se obtuvo eteno (ET), dietil éter (DEE) y acetaldehído (ACT). La conversión total, C, se calculó mediante la ecuación [2]:

$$C(\%) = \frac{\text{moles de ET} + 2 \text{ moles DEE} + \text{moles de ACT}}{\text{moles etanol iniciales}} \times 100 \quad [2]$$

La actividad para la obtención de una especie concreta, r_x , se obtuvo a partir de la ecuación general [3]:

$$r_x = \frac{F_{\text{alcohol}} \times C_x}{W} \quad [3]$$

Donde C_x es la conversión del alcohol a la especie x (en tanto por uno); F_{alcohol} es el flujo de alcohol, metanol o etanol, a través del catalizador en moles/min y W es el peso de la muestra en gramos.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSION

En el caso de la reacción de descomposición de metanol solo se detectó DME como producto de reacción. Los resultados de la actividad de los catalizadores a una temperatura de reacción de 473 K, y después de los distintos tratamientos térmicos, se encuentran recogidos en la Tabla 2.1. Los valores de la actividad para otras temperaturas de reacción, en el rango de 393 a 493 K, se encuentran recogidos en el apéndice IV al final de la Memoria.

La energía de activación para la obtención de DME en el anterior rango de temperaturas se ha obtenido aplicando la ecuación de Arrhenius a los datos de

actividad, y los valores de energía de activación y factor preexponencial se encuentran recogidas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1.- Valores de la conversión y actividad de los catalizadores en la formación de dimetil éter a 473 K

Catalizador	T _{tratamiento} K	C _{Total} (%)	r _{DME} μmol g ⁻¹ min ⁻¹
W4,8	623	0,61	2,66
W4,8	748	0,89	3,87
W4,8	973	0,40	1,76
W9,1	623	1,69	7,21
W9,1	748	1,82	7,03
W9,1	973	0,98	4,16
W9,1	1223	0,37	1,42
W14,9	623	3,18	17,22
W14,9	748	2,29	12,42
W14,9	973	1,51	8,19
W23,1	623	4,87	28,23
W23,1	748	3,34	19,38
W23,1	973	2,02	11,70
HW15,1	623	5,31	28,74
HW15,1	748	4,16	22,55
HW15,1	973	3,18	17,21

Tabla 2.2.- Valores de la energía de activación y factor preexponencial de la reacción de formación de dimetil éter en el rango de temperaturas entre 393 y 493 K

Catalizador	T _{tratamiento} K	E _a (DME) kJ mol ⁻¹	lnA
W4,8	623	60,4 ± 1,9	16,4 ± 0,5
W4,8	748	62,1 ± 1,0	17,2 ± 0,3
W4,8	973	57,9 ± 1,6	15,3 ± 0,4
W9,1	623	58,3 ± 1,9	16,9 ± 0,5
W9,1	748	61,2 ± 1,4	17,5 ± 0,4
W9,1	973	56,8 ± 1,2	16,0 ± 0,3
W9,1	1223	63,8 ± 2,4	16,6 ± 0,7
W14,9	623	50,2 ± 1,2	15,7 ± 0,3
W14,9	748	62,7 ± 1,3	18,5 ± 0,4
W14,9	973	64,7 ± 2,9	18,5 ± 0,8
W23,1	623	49,1 ± 1,5	15,8 ± 0,4
W23,1	748	60,2 ± 0,5	18,3 ± 0,1
W23,1	973	64,4 ± 1,8	18,7 ± 0,5
HW15,1	623	53,6 ± 1,3	17,1 ± 0,3
HW15,1	748	52,6 ± 1,9	16,4 ± 0,5
HW15,1	973	60,5 ± 0,4	18,2 ± 0,1

Las representaciones de Arrhenius para el caso de los catalizadores de la serie W pretratados a 623 K se recogen, como ejemplo, en la Figura 2.1. En esta Figura cada punto experimental lleva asociado un número que indica el orden cronológico en que se obtuvo. Es de destacar el excelente acuerdo que existe entre los puntos medidos en el curso ascendente y descendente de la temperatura, siguiendo el método experimental que ya se indicó con anterioridad, lo que pone de manifiesto que no se produce desactivación del catalizador durante los experimentos de reactividad a las distintas temperaturas estudiadas.

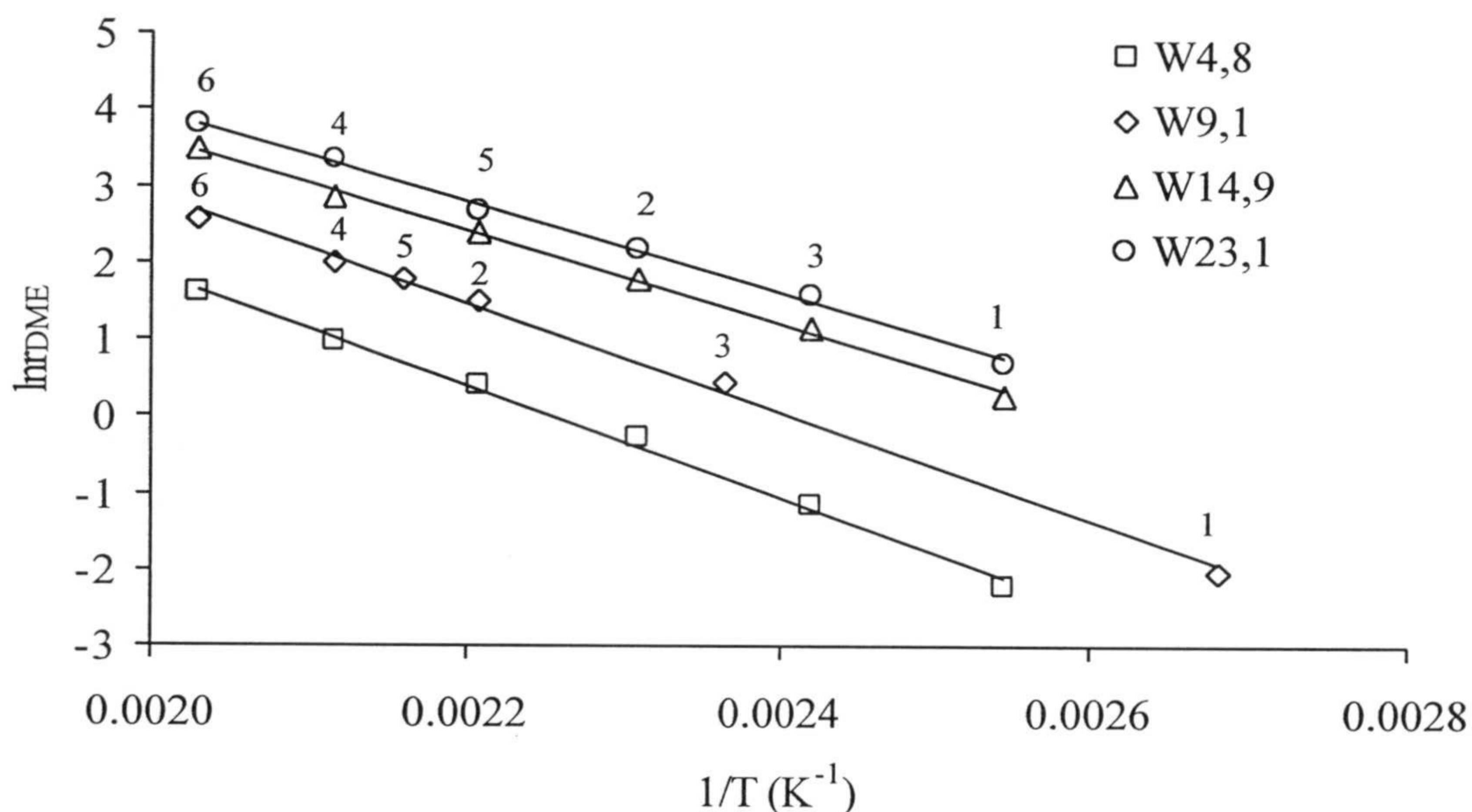


Figura 2.1.- Representaciones de Arrhenius para la formación de DME sobre los catalizadores de la serie W pretratados en He a 623 K durante 4 h.

En el caso de la reacción de descomposición del etanol se obtienen los productos de deshidratación, eteno (ET) y dietil éter (DEE), así como también se da

la reacción de deshidrogenación dando lugar a la formación de acetaldehído (ACT). La distribución de productos obtenida a la temperatura de 473 K se encuentra recogida en la Tabla 2.3 para los diferentes catalizadores.

Tabla 2.3.- Distribución de productos (%) obtenida en la reacción del etanol a 473 K con los catalizadores de wolframio soportados

Catalizador	T _{tratamiento} (K)	ET	DEE	ACT
W4,8	623	31,4	60,7	7,9
W4,8	748	23,1	57,3	19,6
W4,8	973	21,2	55,3	23,5
W9,1	623	28,9	64,4	6,7
W9,1	748	24,5	62,7	12,8
W9,1	973	30,4	54,3	15,3
W14,9	623	34,5	60,9	4,6
W14,9	748	26,6	65,2	8,2
W14,9	973	27,9	55,0	17,1
W23,1	623	32,1	65,0	2,9
W23,1	748	28,7	64,5	6,8
W23,1	973	27,5	59,6	12,9
HW15,1	623	37,1	59,8	3,1
HW15,1	748	32,8	61,4	5,8
HW15,1	973	28,2	65,0	6,8

En esta Tabla se puede observar que los productos de la deshidratación son los mayoritariamente obtenidos, y de ellos, el más abundante es el DEE. El acetaldehído es el producto minoritario, y su porcentaje en la mezcla obtenida, incrementa al aumentar la temperatura de tratamiento del catalizador. En algunos casos,

concretamente en los catalizadores con mayor acidez superficial, se detectaron trazas de 1,3-butadieno. Este producto se forma mediante la reacción de Prins entre el acetaldehído y el eteno por catálisis ácida³⁴.

En la Tabla 2.4 se recogen los valores de la actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído a la temperatura de reacción de 473 K.

Tabla 2.4.- Valores de la conversión total y la actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído a 473 K sobre los catalizadores de wolframio soportados

Catalizador	T _{tratamiento} K	C _{total} (%)	r _{ET}	r _{DEE} μmol g ⁻¹ min ⁻¹	r _{ACT}
W4,8	623	3,69	1,93	7,49	0,48
W4,8	748	2,87	1,20	5,96	1,02
W4,8	973	1,75	0,62	3,25	0,69
W9,1	623	9,11	3,95	17,55	0,91
W9,1	748	5,41	2,27	11,63	1,19
W9,1	973	3,50	1,70	6,06	0,85
W14,9	623	15,31	9,85	34,84	1,30
W14,9	748	7,91	3,93	19,23	1,21
W14,9	973	3,40	3,10	8,24	1,29
W23,1	623	12,91	13,75	55,70	1,23
W23,1	748	6,49	5,75	25,82	1,36
W23,1	973	4,05	3,87	16,75	1,82
HW15,1	623	19,86	15,31	49,43	1,27
HW15,1	748	11,91	7,81	29,23	1,39
HW15,1	973	7,62	4,40	20,19	1,07

Los valores encontrados a otras temperaturas de reacción se encuentran recogidos en el Apéndice IV, al final de esta Memoria de Tesis. A partir de los valores de actividad a diferentes temperaturas de reacción, se obtuvieron los valores de energía de activación y factor preexponencial para la formación de ET, DEE y ACT, aplicando la ecuación de Arrhenius. En la Figura 2.2 se recogen, como ejemplo, las representaciones de Arrhenius en el caso del catalizador W23,1 pretratado en He a 623 K. Al igual que en el caso del DME, se da una excelente correlación entre los valores de actividad y la temperatura, indicativo de que no hay desactivación de los catalizadores durante la reacción. Finalmente, los valores de energía de activación y factor preexponencial se encuentran recogidos en la Tabla 2.5.

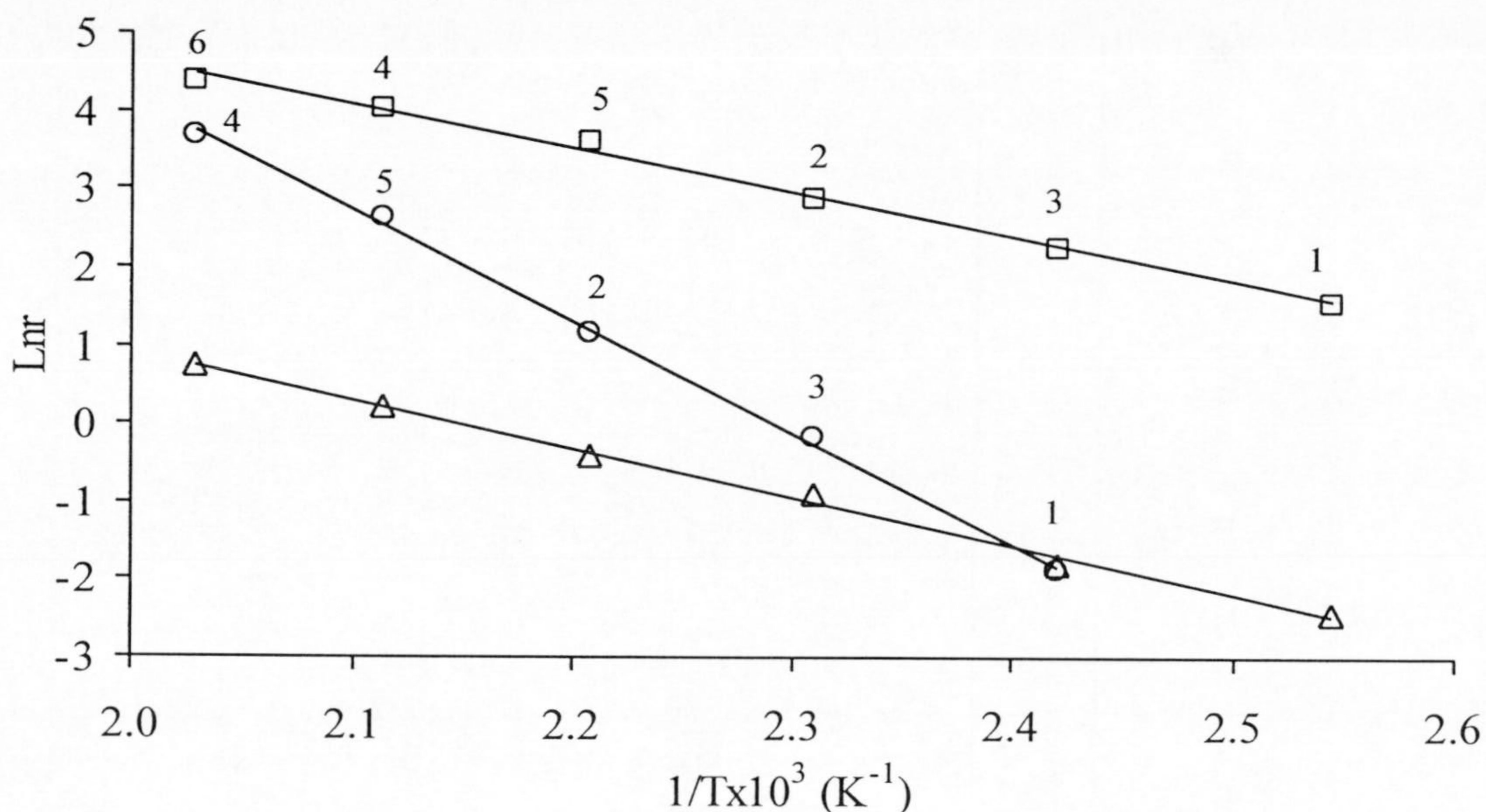


Figura 2.2.- Representaciones de Arrhenius para la formación de ET. O; DEE, □ y ACT, △ en el catalizador W23,1 pretratado en He a 623 K durante 4 h.

Tabla 2.5.- Valores de la energía de activación y factor preexponencial de la reacción de descomposición del etanol en eteno, dietil éter y acetaldehído en el rango de temperaturas entre 393 y 493 K

Catalizador	T _{pretratamiento} K	Ea(ET) kJ mol ⁻¹	lnA	Ea(DEE) kJ mol ⁻¹	lnA	Ea(ACT) kJ mol ⁻¹	lnA
W4,8	623	124,7 ± 1,5	32,4 ± 0,4	56,5 ± 1,7	16,3 ± 0,5	58,9 ± 2,1	14,4 ± 0,6
W4,8	748	124,9 ± 2,3	31,9 ± 0,6	48,5 ± 0,6	14,1 ± 0,2	56,5 ± 2,4	14,2 ± 0,7
W4,8	973	127,5 ± 1,3	32,0 ± 0,3	57,2 ± 2,3	15,7 ± 0,6	61,0 ± 1,7	15,1 ± 0,5
W9,1	623	123,5 ± 1,5	32,7 ± 0,4	53,6 ± 1,0	16,5 ± 0,3	59,2 ± 2,1	14,8 ± 0,6
W9,1	748	124,6 ± 0,5	32,5 ± 0,1	55,8 ± 1,6	16,5 ± 0,4	63,5 ± 2,3	16,2 ± 0,6
W9,1	973	128,5 ± 1,7	33,3 ± 0,4	57,1 ± 2,0	16,3 ± 0,5	60,7 ± 2,9	15,3 ± 0,8
W14,9	623	119,4 ± 2,9	32,6 ± 0,8	52,1 ± 0,4	16,8 ± 0,1	55,5 ± 2,3	14,3 ± 0,6
W14,9	748	123,6 ± 0,4	32,8 ± 0,1	55,9 ± 1,6	17,1 ± 0,5	57,8 ± 1,6	14,9 ± 0,4
W14,9	973	129,4 ± 0,5	33,6 ± 0,1	58,3 ± 1,7	16,9 ± 0,5	58,4 ± 1,7	15,0 ± 0,5
W23,1	623	118,2 ± 2,5	32,6 ± 0,7	49,1 ± 1,7	16,6 ± 0,5	51,8 ± 1,5	13,4 ± 0,4
W23,1	748	125,1 ± 1,4	33,7 ± 0,4	55,6 ± 1,1	17,4 ± 0,3	51,8 ± 1,3	13,6 ± 0,4
W23,1	973	133,7 ± 2,7	35,4 ± 0,7	59,0 ± 2,0	17,8 ± 0,5	50,2 ± 0,9	13,3 ± 0,3
HW15,1	623	114,3 ± 1,6	31,8 ± 0,4	41,3 ± 0,8	14,4 ± 0,2	60,2 ± 1,7	15,5 ± 0,5
HW15,1	748	121,0 ± 0,7	32,9 ± 0,2	46,9 ± 1,7	15,4 ± 0,5	61,4 ± 1,5	15,9 ± 0,4
HW15,1	973	127,7 ± 1,8	34,0 ± 0,5	52,9 ± 1,7	16,5 ± 0,5	61,7 ± 1,5	15,7 ± 0,4

Los valores de la actividad de los catalizadores para la deshidratación, recogidos en las Tablas 2.1 y 2.4, r_{DME} , r_{ET} y r_{DEE} , respectivamente, disminuyen con la temperatura de pretratamiento de los catalizadores. Esta disminución estaría relacionada con la pérdida en acidez superficial al aumentar la temperatura de pretratamiento, por lo que cabe esperar una relación entre ésta, y la actividad para la deshidratación del metanol y del etanol, al igual que ya se encontró en el caso del isopropanol, Figura 1.46.

Así, en la Figura 2.3 se representa la relación entre r_{DME} y la acidez superficial total determinada por desorción de amoniaco. En esta Figura se observa que, cuando los catalizadores se trataron a 623 y 748 K, todos los de la serie W se ajustan perfectamente a una línea recta que tiene un alto coeficiente de correlación lineal, como puede observarse en la Tabla 2.6, quedando el valor de r_{DME} para el catalizador HW15,1, por debajo del que teóricamente debía tener en relación a la serie W. Esto puede interpretarse en el sentido de que este catalizador, a estas temperaturas de pretratamiento, aunque posee más centros ácidos totales que el catalizador W23,1, sin embargo no todos son activos en la reacción de formación del DME. Por el contrario, cuando los catalizadores se pretrataron a 973 K en He, tanto en los de la serie W como en el HW15,1, el valor de r_{DME} incrementó linealmente con la acidez superficial total. Esto indica que, al calentar a 973 K, se pierden los centros ácidos inactivos que existían sobre el catalizador HW15,1 a las temperaturas de pretratamiento más bajas.

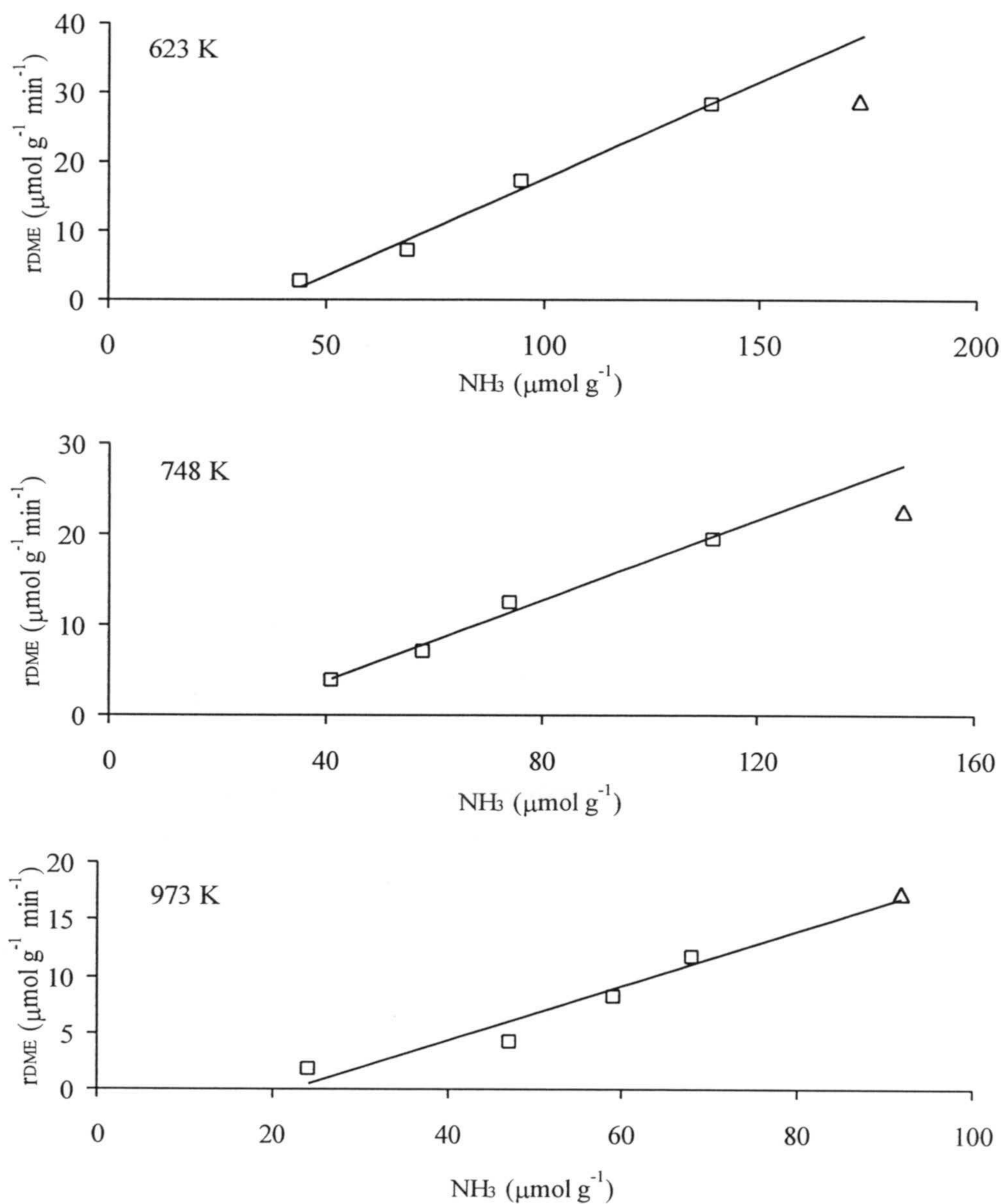


Figura 2.3.- Variación de la actividad para formar DME en función de la cantidad total de NH_3 desorbida de los catalizadores de la serie W y el catalizador HW15,1 a varias temperaturas de pretratamiento.

Tabla 2.6.- Parámetros de las rectas representadas en la Figura 2.3

$T_{\text{Pretratamiento}}$ (K)	R^2	Pendiente min^{-1}	$\text{NH}_3(r_{\text{DME}}=0)$ $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$
623	0,9887	0,28	37,1
748	0,9862	0,22	23,3
973	0,9597	0,24	22,0

En la Tabla 2.6 se recogen los valores de los coeficientes de correlación lineal, R^2 , de las rectas representadas en la Figura 2.3, siendo estos, como se ha comentado anteriormente, muy altos. Por otra parte, la pendiente de las rectas obtenidas puede tomarse como el valor de la actividad específica o frecuencia “turnover” de los catalizadores, pudiendo observarse que, prácticamente, no varía con la temperatura de pretratamiento de los catalizadores de la serie W (a 623 y 748 K), y de la serie W y el catalizador HW15,1 a 973 K. El valor de la acidez total cuando r_{DME} se hace nulo (columna 4 de la Tabla 2.6), es una medida de los centros ácidos superficiales totales que son inactivos en la formación de DME. En el caso de los catalizadores de la serie W, se produce una disminución muy acusada de los centros inactivos al pasar la temperatura de pretratamiento desde 623 a 748 K, no variando prácticamente el número de estos al aumentar el pretratamiento hasta 973 K.

La relación entre la actividad de los catalizadores para formar DEE con la acidez superficial total se encuentra en la Figura 2.4.

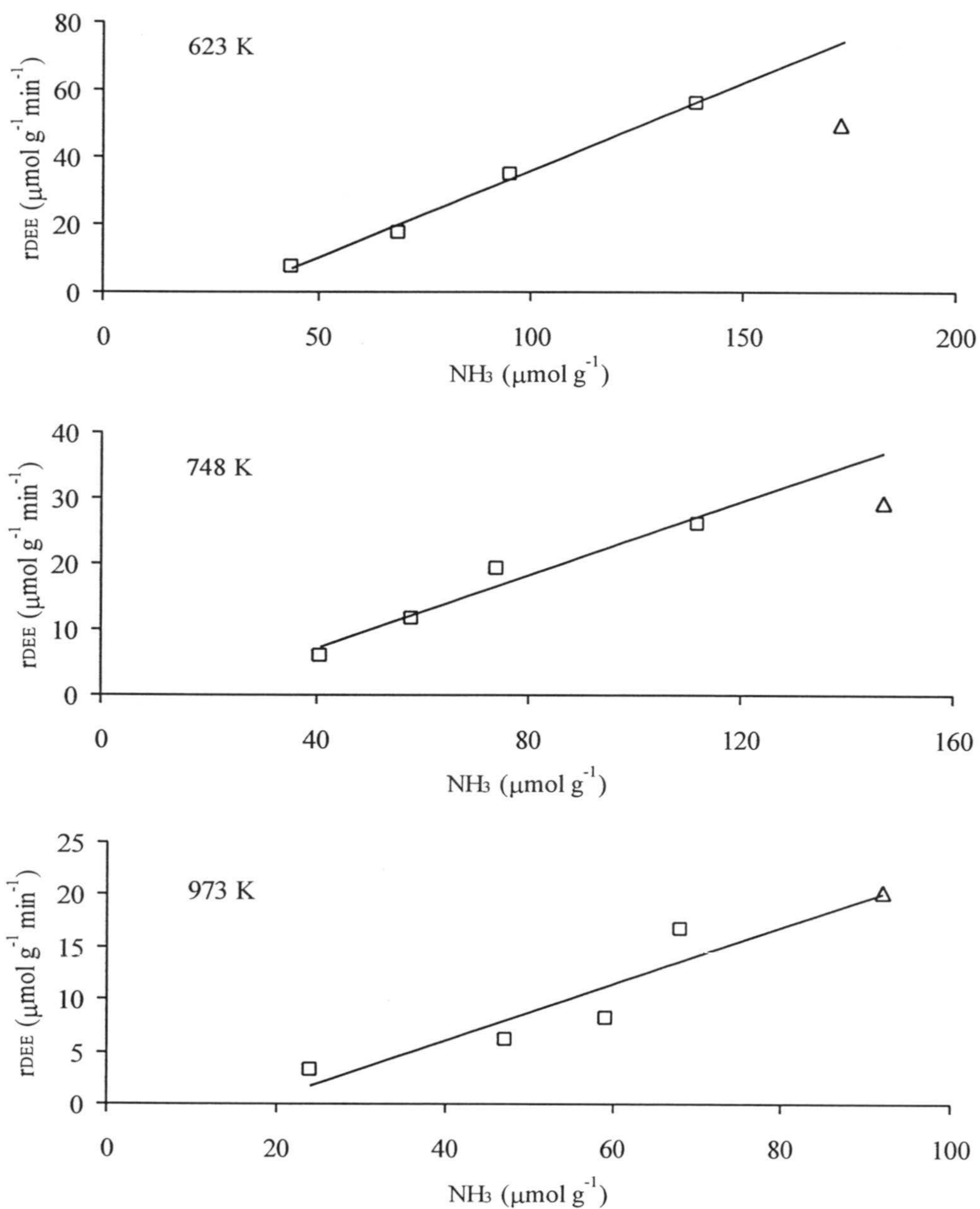


Figura 2.4.- Variación de la actividad para formar DEE en función de la cantidad total de NH_3 desorbido de los catalizadores de la serie W y el catalizador HW15,1 a varias temperaturas de pretratamiento.

Aquí se da una situación similar a la descrita para la formación de DME. Así, cuando la temperatura de pretratamiento fue de 623 ó 748 K el catalizador HW15,1 presenta, en relación a los de la serie W, un mayor número de centros ácidos superficiales inactivos para la formación de DEE, desapareciendo estos centros al calentar previamente el catalizador a 973 K.

Los parámetros de las rectas obtenidas en la Figura 2.4 se encuentran recogidos en la Tabla 2.7. Los valores de los coeficientes de correlación lineal son altos, decreciendo la pendiente de las rectas al aumentar la temperatura de pretratamiento de 623 a 748 K. Al igual que en el caso del DME, el número de sitios ácidos inactivos en la formación del DEE, en el caso de los catalizadores de la serie W, disminuye bruscamente al pasar la temperatura de pretratamiento de 623 a 748 K, y prácticamente no varía al incrementarla hasta 973 K.

Tabla 2.7.- Parámetros de las rectas representadas en la Figura 2.4

$T_{\text{Pretratamiento}}$ (K)	R^2	Pendiente min^{-1}	$\text{NH}_3(r_{\text{DEE}}=0)$ $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$
623	0,9940	0,52	31,2
748	0,9513	0,28	15,2
973	0,8840	0,27	17,7

La relación entre la r_{ET} y la acidez superficial puede verse en la Figura 2.5 y los parámetros de las rectas obtenidas se recogen en la Tabla 2.8.

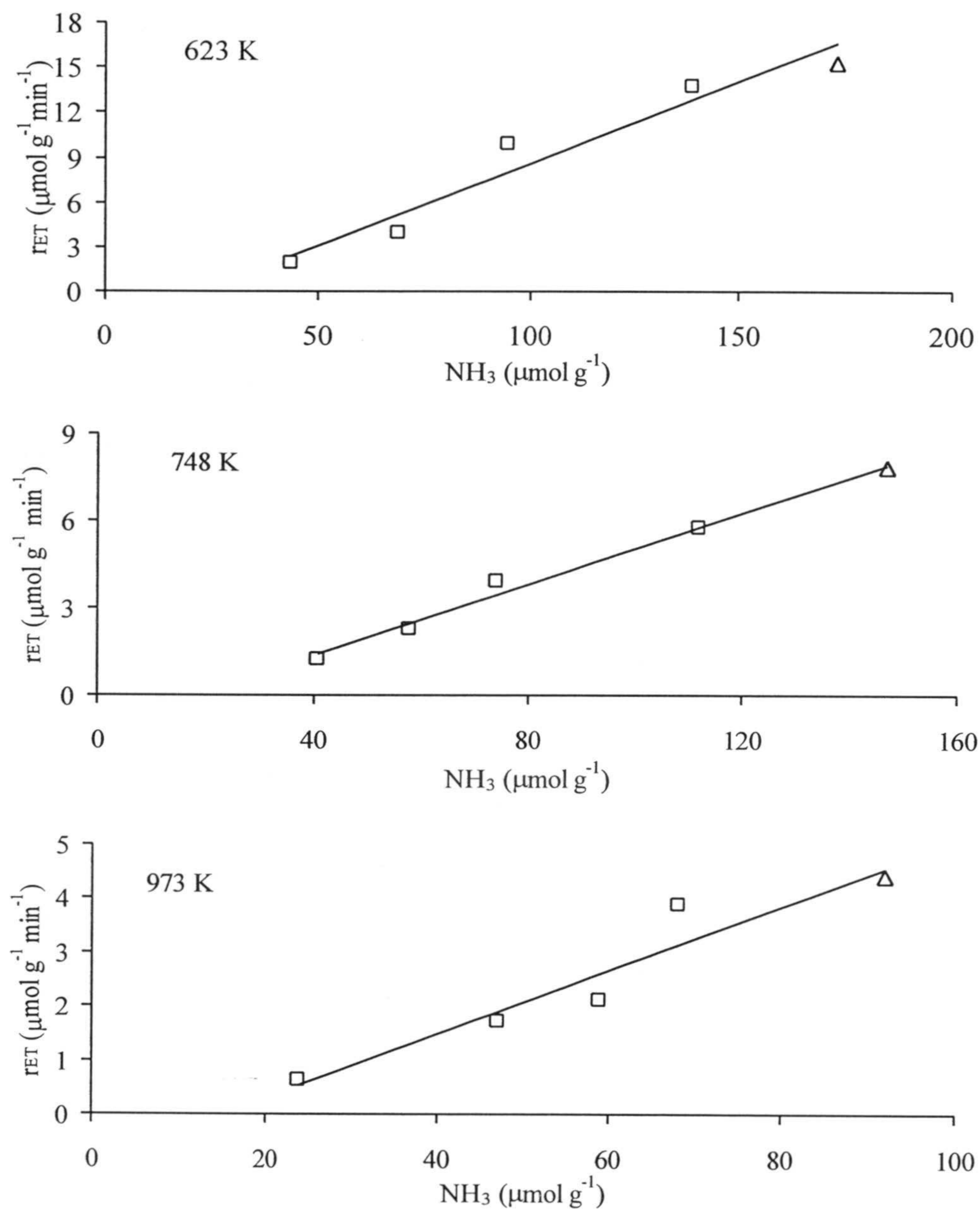


Figura 2.5.- Variación de la actividad para formar eteno en función de la cantidad total de NH_3 desorbido de los catalizadores de la serie W y el catalizador HW15,1 a varias temperaturas de pretratamiento.

Tabla 2.8.- Parámetros de las rectas representadas en la Figura 2.5

$T_{\text{Pretratamiento}}$ (K)	R^2	Pendiente min^{-1}	$\text{NH}_3(r_{\text{ET}}=0)$ $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$
623	0,9462	0,11	22,3
748	0,9883	0,06	18,4
973	0,9111	0,06	15,3

Aquí nos encontramos con una situación distinta a las descritas anteriormente para la formación de DME y DEE. Así, a las tres temperaturas de pretratamiento, los valores de r_{ET} frente a la acidez superficial, para los catalizadores de la serie W y el catalizador HW15,1, pueden ajustarse perfectamente a una línea recta con un valor de R^2 elevado. Estos hechos pueden explicarse de la siguiente forma: i) a las temperaturas de pretratamiento de 623 y 748 K, los sitios ácidos superficiales del catalizador HW15,1 que eran inactivos en la formación de DEE son, sin embargo, activos en la formación de ET, y/o ii) como es conocido, en algunos catalizadores ácidos³⁴, el DEE puede descomponerse en ET y alcohol etílico, es decir, el ET se puede producir por deshidratación directa del etanol o descomposición del DEE. Por tanto, podría ser que en el catalizador HW15,1, pretratado a 623 y 748 K, esté más favorecida la descomposición del DEE a ET que en los catalizadores de la serie W. Sin embargo, aunque este punto no se ha comprobado experimentalmente, el comportamiento similar del catalizador HW15,1 en la formación de DME y DEE podría descartar la segunda explicación.

La pendiente de las rectas obtenidas, al igual que en el caso del DEE, disminuye acusadamente al pasar la temperatura de pretratamiento desde 623 a 748 K. Sin

embargo, los valores de estas pendientes o frecuencias “turnover” son entre 4 y 5 veces menores que los encontrados en el caso del DEE, indicando que la formación de este último producto de deshidratación está más favorecida. Por último, el número de sitios ácidos inactivos en la formación de ET disminuye gradualmente con la temperatura de pretratamiento.

La deshidratación del isopropanol ya se vio en el Capítulo anterior, y en la Figura 1.46 se observa que la actividad para la formación de propeno incrementa linealmente con la acidez superficial total, independientemente de la muestra, serie W o HW, y de la temperatura de pretratamiento de la misma. La pendiente de la recta encontrada fue de $0,36 \text{ min}^{-1}$, por tanto, la actividad específica para la formación de propeno a 383 K es entre 3 y 6 veces más alta que para la formación de eteno a 473 K, lo cual es debido a la mayor basicidad del isopropanol con respecto al etanol¹⁸.

El comportamiento del catalizador W9,1 en la deshidratación del metanol, después de haberlo pretratado a 1223 K, también se estudió (Tabla 2.1). Como cabe esperar, el valor de r_{DME} fue el más bajo obtenido con este catalizador, pues a esa temperatura de pretratamiento, el número de centros ácidos superficiales del mismo fue el más pequeño.

Los valores de energía de activación y factor de frecuencia para la reacción de deshidratación del metanol y etanol, en el rango de temperaturas entre 393 y 493 K, se recogen en las Tablas 2.2 y 2.5, respectivamente. La energía de activación de la reacción dependerá de la naturaleza o fortaleza ácida de los sitios activos para la

reacción, mientras que la abundancia de estos determinará la actividad del catalizador^{14,18,35,36}. En el caso de la deshidratación del metanol para formar DME se observa que la variación en energía de activación se encuentra, aproximadamente, entre 49 y 65 kJ mol⁻¹. Para los catalizadores con menor contenido en wolframio, W4,8 y W9,1, $E_a(\text{DME})$ no varía con la temperatura de pretratamiento de los catalizadores, afectando ésta solamente al número de centros activos y por tanto a r_{DME} . Sin embargo, en los catalizadores W14,9 y W23,1, la energía de activación incrementa con la temperatura de pretratamiento desde aproximadamente 50 a 65 kJ mol⁻¹. Esto quiere decir que al aumentar la temperatura de pretratamiento desde 623 a 973 K, los sitios superficiales de tipo ácido fuerte son los que primero se van eliminando.

El que éste fenómeno se observe sólo en los catalizadores con mayor contenido en wolframio, puede deberse al hecho de que la acidez superficial de las partículas de óxido de wolframio se ve disminuida por efecto del soporte, efecto que es más acusado para los pequeños porcentajes de wolframio. Así, se ha indicado que la acidez de las partículas de óxido de wolframio soportadas puede depender de la naturaleza del soporte³⁷. Por otra parte, Auroux y col.³⁸ han observado que cuando se soporta el heteropolianión $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sobre carbón activado, la acidez del mismo se reduce enormemente, siendo esta disminución mayor para los catalizadores con menor porcentaje del heteropolianión, llegando a ser en ellos muy baja la actividad para la deshidratación del metanol. Esto se ha explicado en base a transferencias electrónicas entre el heteropolianión y el carbón activado, las cuales disminuyen al aumentar el contenido en heteropolianión, por la simple razón de que hay un mayor

número de estas unidades (de Keggin) aunque la capacidad electrónica del soporte sea la misma.

En cuanto a la deshidratación del etanol, el valor de $E_a(\text{DEE})$ varía entre 41 y 59 kJ mol^{-1} y el valor de $E_a(\text{ET})$ entre 114-134 kJ mol^{-1} , observándose que la energía de activación para la formación de DEE es bastante menor que para la formación de ET. Este fenómeno, que se ha encontrado anteriormente, pone de manifiesto que la formación de DEE requiere sitios ácidos superficiales de mayor fortaleza que el ET. También aquí nos encontramos un caso similar al descrito con el metanol, así para los catalizadores con mayor contenido en wolframio, principalmente para el W23,1 y HW15,1, el aumento en temperatura de pretratamiento del catalizador hace disminuir el número de sitios ácidos fuertes, pues se produce un incremento más acusado en la energía de activación.

En el caso de la descomposición del etanol, también se produce su deshidrogenación a acetaldehído paralelamente a la reacción de deshidratación (véase las Tablas 2.3 a 2.5). Los valores de la actividad para producir acetaldehído, r_{ACT} , son menores que r_{DEE} y r_{ET} , excepto en la muestra de menor contenido en wolframio (W4,8), en la que r_{ACT} es similar a r_{ET} sobre todo a altas temperaturas de pretratamiento. Por otra parte, los valores de r_{ACT} prácticamente no varían con la temperatura de pretratamiento para un catalizador dado y también varían muy ligeramente con el aumento en el porcentaje de wolframio soportado. Es decir, el número de centros activos superficiales responsables de la formación de acetaldehído, que deben ser de naturaleza básica, no varía ni con el porcentaje de óxido ni con la temperatura de pretratamiento, al contrario que los centros de

naturaleza ácida. Los valores de $E_a(\text{ACT})$ varían entre aproximadamente 50 y 63 kJ mol⁻¹, no encontrándose, ninguna relación en su variación.

Por último, los resultados encontrados, especialmente estos últimos, vuelven a poner de manifiesto que la deshidratación de los alcoholes, como se comentó en el Capítulo anterior, se produce mediante un mecanismo E1, ya que los catalizadores son esencialmente ácidos.

2.4 CONCLUSIONES

La discusión de los resultados obtenidos que se ha hecho en el apartado precedente, lleva a las siguientes conclusiones. La reacción de descomposición del metanol dio lugar a la formación de DME, como único producto; en el caso del etanol se obtuvieron los productos de deshidratación, DEE y ET, así como el de deshidrogenación, ACT, aunque este último en bastante menor proporción que los primeros.

La actividad para la formación tanto de DME como de DEE, en el caso de los catalizadores de la serie W pretratados a 623 y 748 K, incrementó linealmente con la acidez superficial de los mismos. Sin embargo, el catalizador HW15,1, a las mismas temperaturas de pretratamiento, tenía una actividad menor que la que debería tener por su acidez superficial. Esto indica que, en este catalizador y a esas temperaturas de pretratamiento, existe un mayor número de centros ácidos superficiales, en comparación a los de la serie W, que no son activos para la formación de DME o

DEE. Por el contrario, cuando el pretratamiento se llevó a cabo a 973 K, el exceso de sitios inactivos para la formación de éteres, presentes en ese catalizador, se pierden.

En el caso de la formación de eteno, la actividad de los catalizadores, tanto la del HW15,1 como la de los de la serie W, incrementó linealmente con la acidez superficial, cualquiera que fuese la temperatura de pretratamiento entre 623 y 973 K. Estos resultados indican que, a las temperaturas de pretratamiento de 623 y 748 K, los sitios ácidos del catalizador HW15,1, aparentemente inactivos en la formación del DEE, o bien propician la descomposición del DEE a ET, o bien son más activos para la obtención de este último compuesto que del primero.

La actividad para la formación de ACT es mucho más pequeña que para la formación de DEE o ET, no afectándole demasiado, ni la temperatura de pretratamiento entre 623 y 973 K, ni el contenido en wolframio.

La energía de activación de las reacciones de descomposición de alcoholes, es una medida de la naturaleza de los sitios activos en esa descomposición. Habiéndose observado, en los catalizadores con mayor contenido en wolframio, que la energía de activación para producir DME, DEE y ET incrementó con la temperatura de pretratamiento, lo que indica que los sitios superficiales de tipo ácido fuerte son los que primero se pierden al aumentar la temperatura de tratamiento del catalizador. El que este fenómeno no se observe con los catalizadores de menor contenido en wolframio, parece indicar que en ellos es más fácil una pérdida de la acidez superficial de las partículas metálicas por efectos del soporte. La energía de activación para la formación de DEE es mucho menor que la encontrada para la

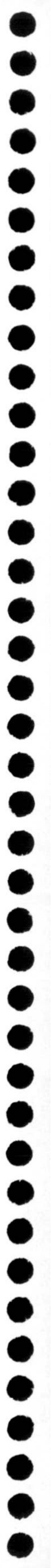
formación de ET, lo que pone de manifiesto que en la formación del éter intervienen grupos ácidos de mayor fortaleza.

2.5 REFERENCIAS

- 1.- O.V. Krylov. *Catalysis by Nonmetals*; Academic Press, New York, p. 115 (1970).
- 2.- M. Ai, S. Suzuki. *J. Catal.* 30, 362 (1973).
- 3.- H. Knozinger. *Adv. Catal.* 25, 184 (1975).
- 4.- M. Ai, T. Ikawa. *J. Catal.* 40, 203 (1975).
- 5.- M. Ai. *J. Catal.* 40, 327 (1975).
- 6.- M. Ai. *J. Catal.* 40, 318 (1975).
- 7.- M. Ai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 1328 (1976).
- 8.- M. Ai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 2579 (1977).
- 9.- E. Akiba, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru. *Phys. Chem.* 119, 103 (1980).
- 10.- H. Noller, J.A. Lercher, H. Vinek. *Mat. Chem. Phys.* 18, 577 (1988).
- 11.- C. Williams, M.A. Makarova, L.V. Malysheva, E.A. Pankshtis, K.I. Zamarev. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 3473 (1990).
- 12.- M. Yamashita, F.-Y. Suzuki, Y. Saito. *Bull Chem. Soc. Jpn.* 64, 628 (1991).
- 13.- M. Yamasita, F. Y. Day, M. Suzuki, Y. Saito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64, 628 (1991).
- 14.- A. Gervasini, A. Auroux. *J. Catal.* 131, 190 (1991).
- 15.- S. Hocevar, J. Levec. *J. Catal.* 135, 518 (1992).
- 16.- S. Hocevar, J. Batista, V. Kancik. *J. Catal.* 139, 351 (1993).

- 17.- P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breysse, G. Coudurier, J.C. Vedrine. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 193 (1994).
- 18.- J.M. Campelo, A. García, J.F. Heredia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero. *J. Catal.* 151, 307 (1995).
- 19.- A. Gervasini, G. Bellussi, J. Fenyvesi, A. Auroux. *J. Phys. Chem.* 99, 5117 (1995).
- 20.- M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano. *J. Catal.* 161, 829 (1996).
- 21.- K. Hashimoto, Y. Hanada, Y. Minami, Y. Kera. *Appl. Catal. A.* 141, 57 (1996).
- 22.- M.A. Aramendía, V. Boráu, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 1431 (1997).
- 23.- M. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya. *Appl. Catal. A.* 149, 289 (1997).
- 24.- M. Xu, D.W. Wayne, A. Bhattacharyya. *Appl. Catal. A.* 149, 303 (1997).
- 25.- J. Masin, A. Bhattacharyya, A. Basu, M. Gradassi, T. Fleisch. *Proc. 9th Int. Symp. On Large Chemical Plants, Atwerp.* p. 295 (1995).
- 26.- A.M. Ronhi. *Chemical and Engineering News.* May 29 (1995).
- 27.- T. Fleisch, C. McCarthy, A. Basu, C. Udovich, P. Charbonneau, W. Slodowski, S.E. Mikkelsen, J. McCandler. *SAE Paper 950064, DAE International Congress.* Detroit (1995).
- 28.- J. Woodhouse. *U.S. Patent 2014408* (1935).
- 29.- Haldor Topsoe. *U.S. Patent 4536485* (1993).
- 30.- Haldor Topsoe. *U.S. Patent 5189203* (1993).

- 31.- S.L. Meisel, J.P. McCullough, C.H. Lechthaler, P.B. Weisz. *Chemtech.* 6, 86 (1976).
- 32.- C.D. Chang, A.J. Silvestri. *J. Catal.* 47, 249 (1977).
- 33.- M.D. Alba, A.A. Romero, M.L. Occelli, J. Klinowski. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 1221 (1997).
- 34.- F. Carrasco-Marín, A. Mueden, C. Moreno-Castilla. *J. Phys. Chem. B.* 102, 9239 (1998).
- 35.- R.W. Maatman. *Adv. Catal.* 9, 51 (1980).
- 36.- S. Srinivasan, C.R. Narayanan, A. Biaglow, R. Gorte, A.K. Datye. *Appl. Catal. A.* 132, 271 (1995).
- 37.- J. Bernholc, J.A. Horsley, L.L. Murrell, L.G. Sherman, S. Soled. *J. Phys. Chem.* 91, 1526 (1987).
- 38.- F. Lefebvre, P. Dupont, A. Auroux. *React. Kinet. Catal. Lett.* 55, 3 (1995).



CAPITULO III

ISOMERIZACION DE CADENA DEL 1-BUTENO



3.1 INTRODUCCION

La isomerización de la cadena del 1-buteno, para obtener isobuteno, es de gran importancia práctica, debido a que este compuesto se puede emplear como producto de partida para la obtención del metil-terc-butil-éter (MTBE), y el etil-terc-butil-éter (ETBE) mediante la reacción del isobuteno con metanol y etanol, respectivamente. Tanto el MTBE como el ETBE son utilizados como aditivos de las gasolinas sin plomo para aumentar el octanaje¹⁻⁴.

Actualmente, el isobuteno se obtiene por “craqueo” catalítico del petróleo, sin embargo, la cantidad obtenida por este proceso pronto será insuficiente, ya que, la demanda de este producto está en aumento. Esto se debe a que la legislación de diferentes países ha ordenado que las gasolinas deben contener menos hidrocarburos aromáticos, y tener una cierta cantidad de oxígeno (2,7 %). Con un nivel de aromáticos más bajo es necesario mantener alto el número de octano de la gasolina. Esto puede conseguirse mediante la adición del MTBE y ETBE lo que, además, añadiría “oxígeno” a la gasolina⁵. Por todo esto, hay un creciente interés en la isomerización de cadena de los butenos lineales como una nueva fuente para la obtención de isobuteno.

A todo lo anterior hay que añadir que el isobuteno también se utiliza para la producción de varios productos químicos, monómeros y polímeros, como la metacroleína, por lo que es un compuesto muy atractivo desde el punto de vista comercial.

Actualmente existen varios catalizadores que pueden inducir a la isomerización de cadena de los hidrocarburos C_4 , pero de todos ellos sólo unos pocos lo hacen con la eficiencia suficiente. Así, se ha comprobado que de los óxidos binarios solo los de W, Mo y Al son efectivos⁵⁻¹⁴. El último óxido es particularmente activo cuando su superficie se modifica mediante tratamientos térmicos o con halógenos^{6,7,10,14}. Estos materiales alcanzan una selectividad satisfactoria, pero se desactivan rápidamente¹⁵. También se ha utilizado ácido fosfórico soportado sobre sílice, y aunque este catalizador fue muy selectivo, se desactivaba incluso más rápidamente que las alúminas halogenadas¹⁶.

Con respecto a los sitios activos superficiales en la isomerización de cadena del 1-buteno, presentes en los anteriores óxidos, las conclusiones que pueden deducirse de la bibliografía existente⁵ son las siguientes: i) Se necesitan sitios ácidos de Brönsted para que se produzca una isomerización rápida. ii) La acidez que se requiere no debe ser demasiado fuerte, habiéndose encontrado en el caso del WO_3 , que el número de sitios ácidos débiles y moderadamente fuertes expuestos en la superficie es mayor que el encontrado sobre otros óxidos binarios activos en la isomerización¹⁷. iii) Los sitios ácidos de Lewis parecen jugar un papel menos importante en la reacción^{8,10}. iv) La presencia de sitios ácidos de Brönsted muy fuertes da lugar a una formación excesiva de subproductos¹⁰.

Por otra parte, el diseño de nuevos catalizadores y la mejora de los actualmente existentes debe basarse, también, en el conocimiento del mecanismo de la reacción. Así, se ha establecido, recientemente, que la isomerización de la cadena del 1-buteno se produce selectivamente mediante un mecanismo

monomolecular, mientras que los subproductos de la reacción se producen a través de un mecanismo bimolecular que implica la dimerización de los butenos e isobuteno seguida de la ruptura de los octenos formados^{5,7,10,15,16,18-28}. Por tanto, ninguna de las posibles formas de mecanismo bimolecular parece ser el mecanismo principal de la isomerización de cadena, por esto, la dimerización debe suprimirse de los catalizadores con objeto de evitar la formación de subproductos que los desactive. Las reacciones más importantes que pueden producirse con el 1-buteno inducidas por catalizadores ácidos se pueden ver en la Figura 3.1.

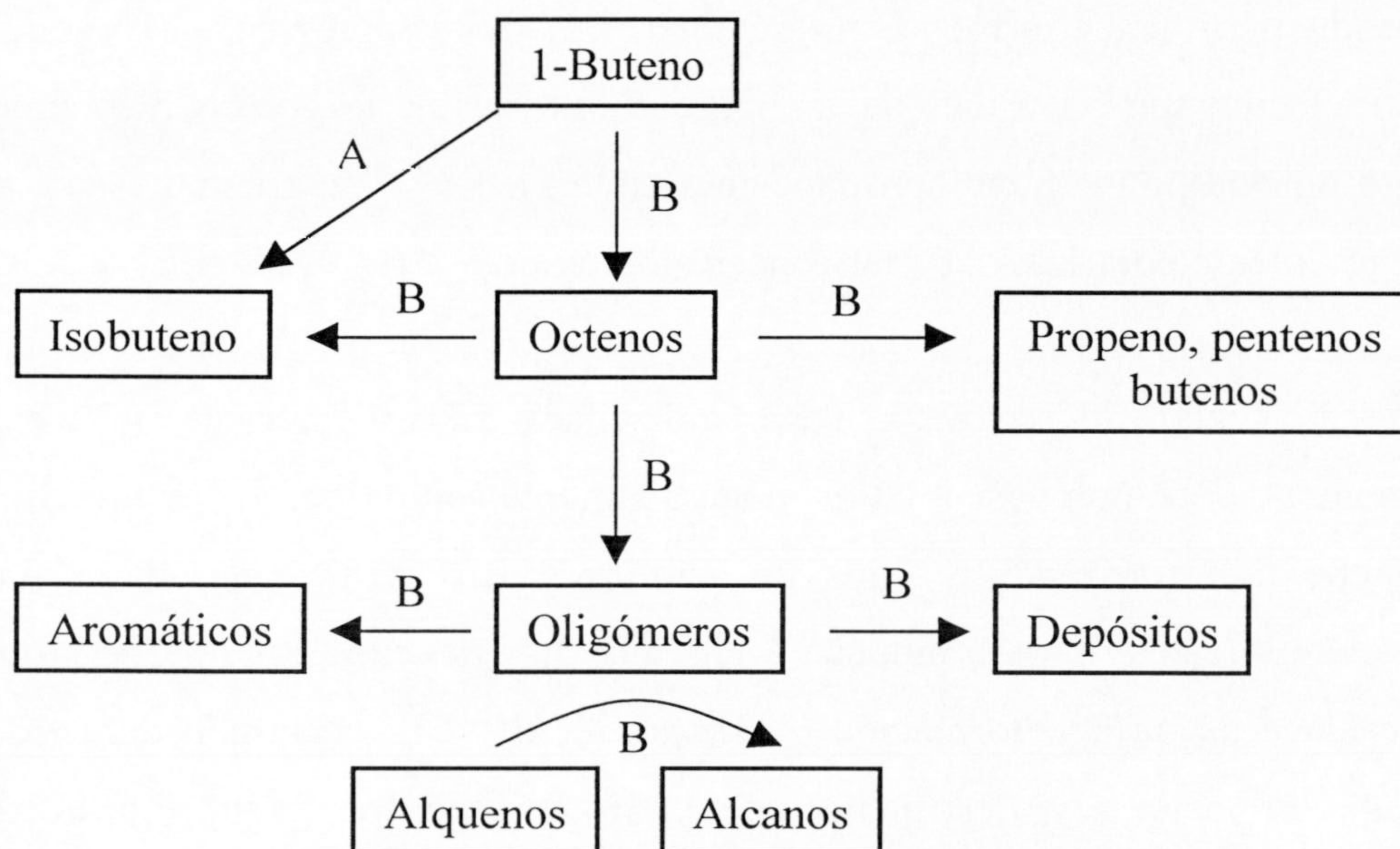


Figura 3.1.- Esquema de las reacciones del 1-buteno. A: reacción principal deseada. B: principales reacciones no deseadas.

La dirección principal de estas reacciones se muestra en la Figura 3.1, pero en realidad, todas ellas pueden ocurrir en sentido contrario. Las principales reacciones no deseadas pueden suprimirse mediante la elección de un catalizador adecuado.

En la actualidad, toda la información que existe sobre el mecanismo de la isomerización de cadena indica que este puede transcurrir esencialmente de dos formas⁵. Una de ellas implicaría la formación de especies butóxido (mediante interacción de grupos $-OH$ superficiales y el doble enlace) y en la que se producirían, posteriormente, migraciones intramoleculares del $-CH_3$ y del $-H$. La otra forma sería a través de un ion carbonio primario con, o bien una especie protonada tipo metil ciclopropano como intermedio^{23,28}, o bien un estado excitado, fuertemente polarizado, de las especies butóxido³⁰⁻³².

Los catalizadores que se vayan a diseñar para la isomerización de cadena del 1-buteno deben de poseer sitios moderadamente ácidos, ya que aunque la reacción puede transcurrir sobre sitios de acidez de Brønsted moderada o fuerte, sin embargo, estos últimos inducen a una alta dimerización, por lo que su presencia conduce a una alta formación de subproductos^{10,16,33}. También deben de poseer una composición y/o estructura que elimine o fuertemente suprima la formación de dímeros, oligómeros y polímeros, pobres en hidrógeno o residuos carbonosos. Así, en la actualidad se ha producido un avance importante en la reacción de isomerización con el uso de materiales microporosos con una acidez correcta y con canales y poros de determinadas dimensiones en su estructura^{5,15,16,20,23,26,34,35}. La actividad y selectividad de estos catalizadores fue muy alta y la producción de

isobuteno alcanzada se acercó al 40 % en el rango de temperaturas entre 620 y 770 K, prediciendo la termodinámica de la isomerización de buteno en el equilibrio^{5,21}, una concentración máxima de isobuteno del 52 % a 623 K y del 47-48 % a 713 K. Estos materiales microporosos son tamices moleculares con anillos de 10 miembros como son: ferrietita, MCM-22, SAPO11, MnAPO11, ZSM-22, Theta 1, ZSM23 y ZSM5. Todos ellos poseen sitios ácidos de Brønsted moderados y fuertes situados en el interior de los poros y canales, que por su tamaño, no permiten la formación de dímeros ramificados como trimetilpentenos y dimetilhexenos, por tanto, no se obtendrían subproductos. Tampoco pueden formarse polímeros en el interior de los canales, por lo que la desactivación es lenta. En definitiva, estos catalizadores presentan una alta selectividad hacia la forma de las moléculas, lo que hace que tengan alta selectividad y estabilidad catalítica, ya que se evita la formación de dímeros y polímeros.

Por último, hay que indicar que la reacción de dimerización se ve desfavorecida al aumentar la temperatura de reacción y al disminuir la presión parcial del 1-buteno^{23,25}. Así, mientras que casi todo el isobuteno se dimeriza a trimetilpenteno a temperatura ambiente, a 700-800 K la cantidad de dímero formado es despreciable^{21,30}.

Como se ha comentado anteriormente, el WO_3 es un catalizador bastante efectivo en la reacción de isomerización del 1-buteno a isobuteno, debido a que en su superficie presenta un gran número de sitios ácidos de fortaleza moderada y débiles en comparación con otros óxidos binarios de características ácidas¹⁷. Así, se ha usado WO_3 soportado sobre TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 y ZrO_2 como catalizador en

la reacción anterior^{9,11,12,36-38}, y también se ha utilizado, recientemente¹³, soportado sobre un aerogel carbonoso. En este último estudio se encontró que no se producían subproductos procedentes de la dimerización y que el rendimiento en isobuteno fue del 40 % a 448 K, con lo que este catalizador era más activo y selectivo que los otros de WO_3 descritos en la bibliografía. Estos resultados podrían indicar que el soporte carbonoso favorece la reacción de formación de isobuteno en relación a los otros soportes que se han utilizado anteriormente, TiO_2 ó Al_2O_3 . Por este motivo, se inició este estudio tendente a conocer, en mayor profundidad, el efecto sobre la actividad y selectividad de los catalizadores de WO_3 soportados sobre un carbón activado, del contenido en óxido de wolframio, naturaleza del compuesto precursor y tratamientos térmicos previos. En el presente Capítulo se recogen los resultados obtenidos con estos catalizadores junto con los obtenidos con otros de WO_3 soportados sobre SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 que fueron preparados por nosotros, con objeto de comparar el comportamiento de los catalizadores sobre diferentes soportes. Todos los resultados obtenidos también se compararán con los datos que aparecen en bibliografía.

3.2 EXPERIMENTAL

Los catalizadores de wolframio utilizados y los pretratamientos a que se sometieron fueron los previamente estudiados y descritos en el Capítulo primero. También se prepararon catalizadores conteniendo un 5 % de metal soportado sobre Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 . Los dos primeros fueron suministrados por Merck y el último por Fluka, con tamaño de partícula comprendido entre 63 y 200 μm , siendo reactivos para análisis. Los catalizadores fueron preparados por el método de

impregnación incipiente usando una disolución acuosa de wolframato amónico según se indicó en el Capítulo primero. Estos catalizadores fueron pretratados en flujo de He a 623 y 748 K antes de ser caracterizados y antes de determinar su actividad catalítica. También fueron caracterizados para conocer su área superficial, mediante adsorción de N₂ a 77 K, DRX y desorción de amoniaco.

El sistema y método experimental seguido para estudiar la isomerización del 1-buteno fue el mismo que el descrito en el Capítulo precedente. Las diferencias fueron que, en este caso, se utilizó una corriente de 60 cm³ min⁻¹ de N₂ que contenía un 1% de 1-buteno; la reacción se estudió en el intervalo de temperaturas comprendido entre 323 y 373 K, y 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.

En la reacción de isomerización del 1-buteno la conversión se calculó mediante la ecuación [1]:

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

La actividad para la obtención de una especie concreta, r_x , se obtuvo a partir de la ecuación general [2]:

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

Donde C_x es la conversión de 1-buteno a la especie x (en tanto por uno); $F_{1\text{-buteno}}$ es el flujo de 1-buteno que pasa a través del catalizador en moles/min y W es el peso de la muestra en gramos.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSION

En este apartado se comenzará estudiando los catalizadores de wolframio soportados sobre carbón activado, y posteriormente, los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 con objeto de comparar los resultados obtenidos con los de los anteriores.

3.3.1 Catalizadores de wolframio soportados sobre carbón activado

Los resultados obtenidos con los catalizadores de wolframio soportados sobre carbón activado, y que fueron tratados previamente en He a 623 y 748 K durante 4 horas, se encuentran recogidos en las Tablas 3.1 a 3.4. Los resultados de distribución de productos, conversión total, C , y actividad para la formación de isobuteno, r_{IB} , recogidos en estas Tablas, se refieren a una temperatura de reacción de 343 K. Los resultados obtenidos a otras temperaturas de reacción se encuentran recogidos en el Apéndice V.

Tabla 3.1.- Distribución de productos (%) obtenida a la temperatura de reacción de 343 K con los catalizadores tratados previamente en He a 623 K durante 4 h

Catalizador	Isobuteno	Trans-2-buteno	Cis-2-buteno	Cis/Trans
W4,8	68,6	28,8	2,6	0,09
W9,1	60,6	38,9	0,5	0,01
W14,9	61,6	37,5	0,9	0,02
W23,1	59,9	39,6	0,5	0,01
HW6,1	65,6	32,5	1,9	0,06
HW15,1	63,6	35,3	1,1	0,03

Tabla 3.2.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno a 343 K y energía de activación en el intervalo de temperatura comprendido entre 323 y 363 K. Tratamiento previo en He a 623 K durante 4 h

Catalizador	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	E_a (IB) kJ mol^{-1}
W4,8	7,9	5,46	$40,9 \pm 0,8$
W9,1	13,3	11,67	$46,1 \pm 1,8$
W14,9	20,1	20,29	$48,0 \pm 1,5$
W23,1	34,5	38,20	$43,7 \pm 1,2$
HW6,1	10,6	7,55	$26,6 \pm 1,2$
HW15,1	25,1	40,81	$37,8 \pm 0,8$

Tabla 3.3.- Distribución de productos (%) obtenida a la temperatura de reacción de 343 K con los catalizadores tratados previamente en He a 748 K durante 4 h

Catalizador	Isobuteno	Trans-2-buteno	Cis-2-buteno	Cis/Trans
W4,8	60,0	30,0	10,0	0,33
W9,1	60,3	34,5	5,2	0,15
W14,9	61,4	34,9	3,7	0,11
W23,1	59,8	38,5	1,7	0,04
HW6,1	62,3	32,1	5,6	0,17
HW15,1	60,6	38,9	0,5	0,02

Tabla 3.4.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno a 343 K y energía de activación en el intervalo de temperatura comprendido entre 323 y 363 K. Tratamiento previo en He a 748 K durante 4 h

Catalizador	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	E_a (IB) kJ mol^{-1}
W4,8	1,8	1,04	$49,1 \pm 2,4$
W9,1	3,5	2,18	$47,9 \pm 0,9$
W14,9	5,0	4,44	$47,7 \pm 1,7$
W23,1	7,4	6,39	$47,4 \pm 2,7$
HW6,1	3,2	2,08	$45,7 \pm 2,1$
HW15,1	13,1	11,49	$47,7 \pm 2,2$

Para ambas temperaturas de pretratamiento, 623 y 748 K, la actividad para la formación de isobuteno incrementó al hacerlo la temperatura de reacción, en el intervalo comprendido entre 323 y 363 K, siguiendo la ecuación de Arrhenius como puede observarse en las Figuras 3.2 y 3.3. Una vez determinada la actividad de estos catalizadores, en todo el intervalo de temperaturas estudiado, se volvió a determinar la actividad a varias temperaturas, obteniéndose un excelente acuerdo con los resultados previamente determinados. Este hecho, junto con el excelente acuerdo existente entre los puntos medidos en el curso ascendente y descendente de la temperatura, indica que los catalizadores no se desactivaron durante la realización de estos experimentos.

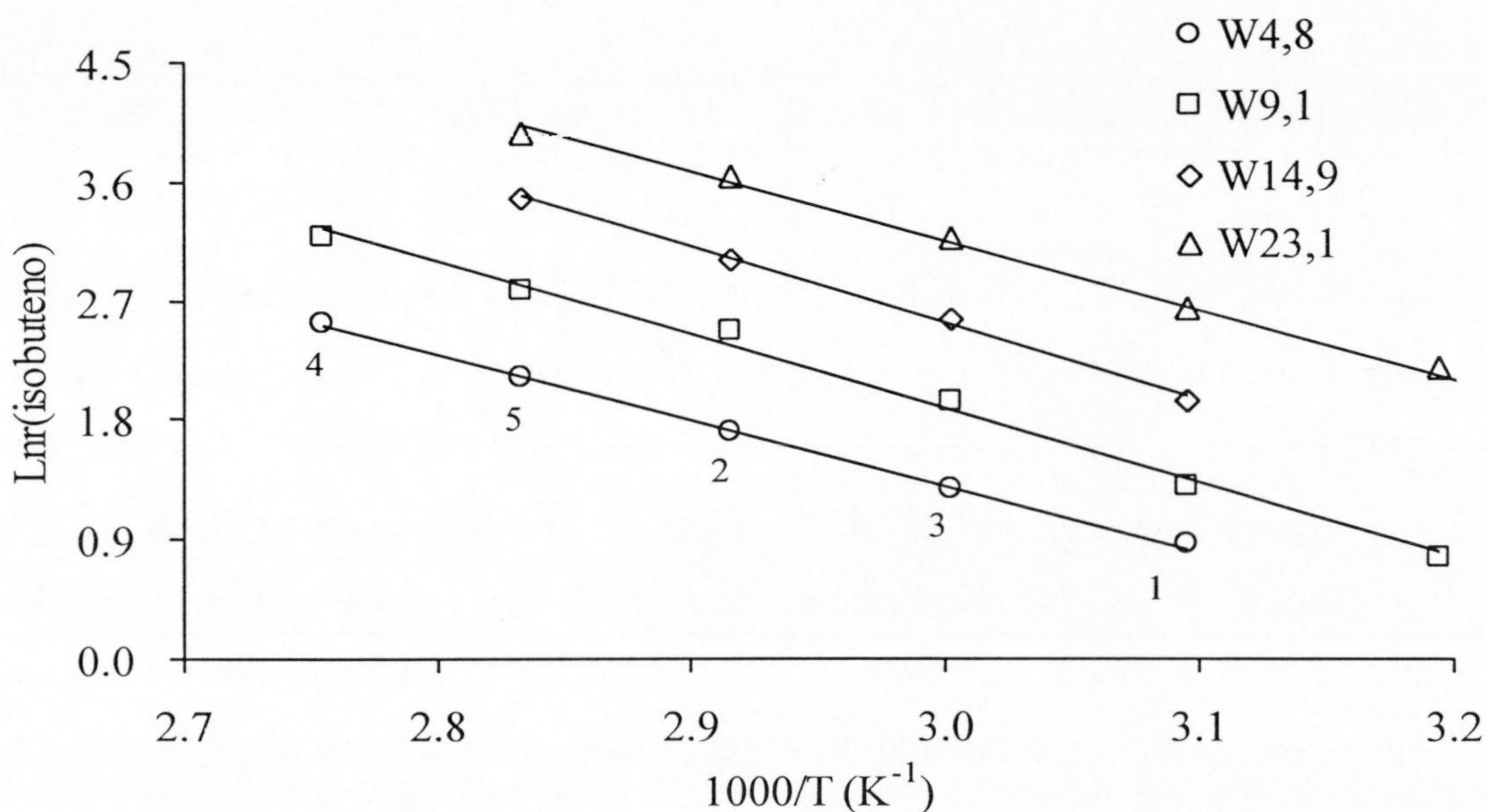


Figura 3.2.- Representaciones de Arrhenius para la formación de isobuteno con los catalizadores de la serie W pretratados en He a 623 K durante 4 h.

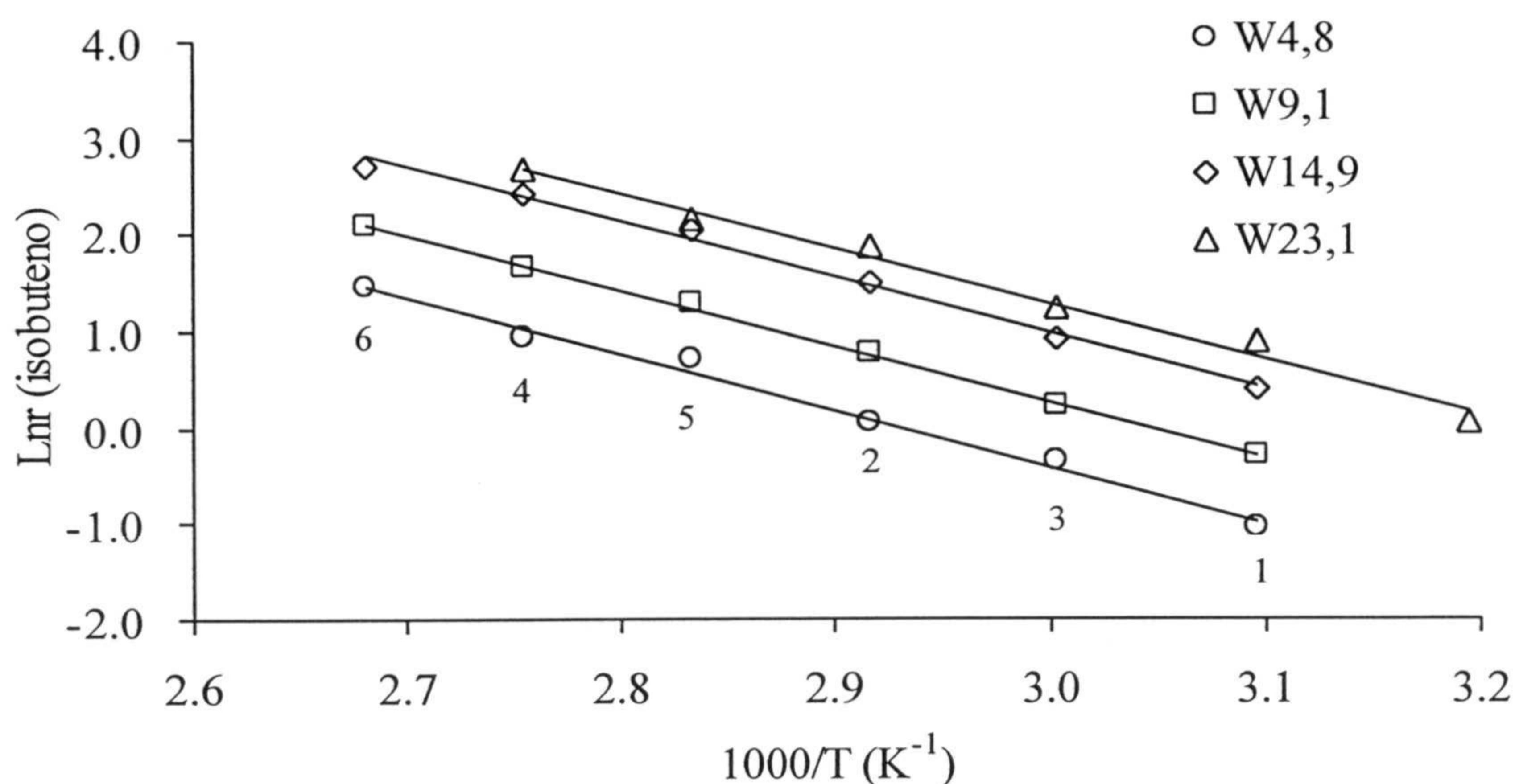


Figura 3.3.- Representaciones de Arrhenius para la formación de isobuteno con los catalizadores de la serie W pretratados en He a 748 K durante 4 h.

La distribución de productos obtenida después de los pretratamientos a 623 y 748 K en He, Tablas 3.1 y 3.3 respectivamente, indica que mayoritariamente se obtiene isobuteno, IB, seguido de trans-2-buteno, T2B, y en cantidades mucho más pequeñas el isómero cis, C2B. Entre los productos obtenidos no se observa, en ningún caso, la formación de subproductos C₃-C₅ ni C₂-C₆ que provendrían de una dimerización de los butenos, por lo que el mecanismo bimolecular estaría suprimido y la reacción seguiría un mecanismo monomolecular, que da lugar a la isomerización de cadena y del doble enlace^{5,7,10,15,16,18-28}.

La isomerización del 1-buteno, mediante un mecanismo monomolecular, podría comenzar con la formación de un ion carbonio butílico secundario como primer paso. A partir de este ion carbonio, como puede verse en la Figura 3.4, la

isomerización del doble enlace formará los isómeros cis y trans del 2-buteno, mientras que la isomerización de cadena formará isobuteno, siempre que existan sitios superficiales de la suficiente fortaleza ácida³⁹.

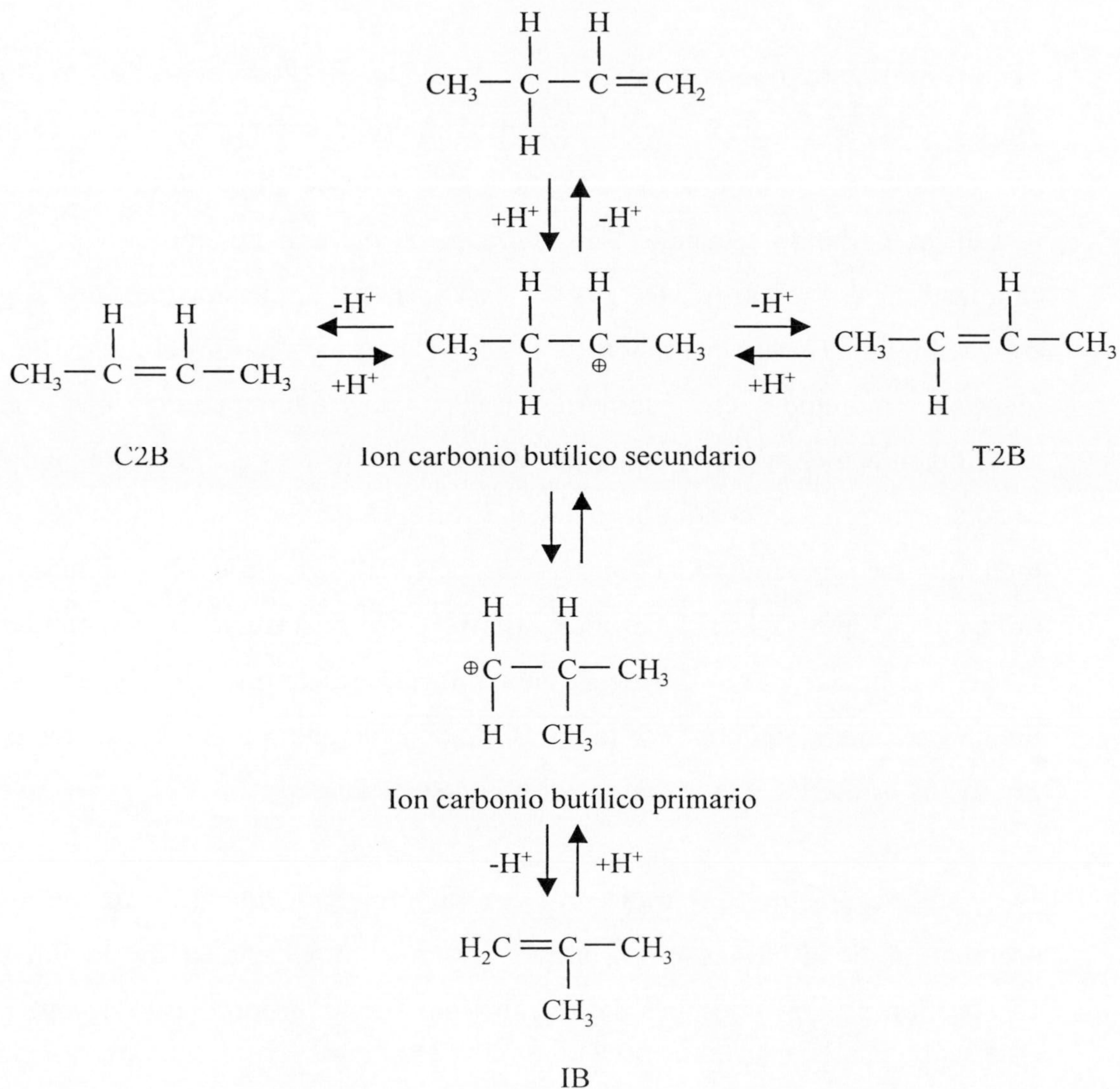


Figura 3.4.- Mecanismo del carbocatión para la isomerización del 1-buteno.

En este mecanismo, la conversión de un carbocatión secundario en primario implica la emigración α , β de un metilo para dar lugar a un intermedio metil ciclopropílico.

La formación de los isómeros cis y trans del 2-buteno ocurre a través de un ion carbonio secundario, el cual se considera como una especie metaestable que no es equivalente a un estado de transición⁴⁰⁻⁴². Desde un punto de vista cinético, y si el ion carbonio secundario no interacciona fuertemente con la superficie del catalizador, se espera que la relación cis/trans sea 1, puesto que, la energía de activación para formar cualquiera de los dos isómeros, a partir del ion carbonio, es idéntica, aunque el isómero trans es ligeramente más estable termodinámicamente³⁹. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico⁴³ la relación cis/trans, en condiciones de equilibrio, es menor que la unidad en todo el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 1400 K. Además, se ha indicado^{39,44} que se establece un equilibrio entre el ion carbonio secundario, el 1-buteno y el cis- y trans-2-buteno, habiéndose sugerido que los 2-butenos son los precursores del isobuteno. Por tanto, se ha considerado que los 2-butenos son los productos primarios y el isobuteno el producto secundario³⁹.

Este mecanismo, que transcurre con la formación inicial de un carbocatión secundario, tiene ciertas objeciones^{5,12}, ya que implicaría la formación de un carbocatión primario después de la emigración de un grupo metilo, lo que parece ser bastante improbable.

Otro posible mecanismo para la isomerización fue sugerido por Kazansky y col^{31,32,45,46}. Así, muchos alquenos reaccionan, después de su adsorción sobre los óxidos metálicos, con los grupos hidroxilo superficiales para dar lugar a alcóxidos superficiales. El enlace C-O en estos alcóxidos estables es covalente, pero en el estado excitado llega a ser más iónico, con la carga positiva sobre el carbono. Pudiendo formarse de esta forma un ion tipo carbonio, de corta vida, a partir de un compuesto superficial estable y abundante en el que se produciría, posteriormente, una reestructuración a través de un estado de transición cíclico, en el que el grupo metilo que emigra se encuentra a mitad de camino entre su posición en las especies lineal y ramificada^{5,47}. Además, la excitación requerida por un grupo alcóxido tiene, posiblemente, una energía de activación más baja que la formación de un ion carbonio secundario clásico (mecanismo del carbocatión) a partir de un alqueno⁴⁶.

Hasta el momento, toda la información existente sobre el mecanismo de la isomerización del 1-buteno indica que ésta podría llevarse a cabo siguiendo cualquiera de los dos mecanismos. No habiéndose observado la formación de especies alílicas sobre óxidos de acidez moderada y fuerte.

La isomerización de cadena parece ser que requiere sitios activos diferentes, más ácidos, que los implicados en la isomerización del doble enlace y cis-trans, de tal forma que, en catalizadores de óxido de wolframio soportado en alúmina¹¹ se ha encontrado que la isomerización de cadena se puede suprimir fácilmente, eliminando los grupos ácidos fuertes, mientras que se mantiene la isomerización del doble enlace.

Como puede observarse en las Tablas 3.1 y 3.3, la relación cis/trans, que es siempre menor que la unidad, disminuye al aumentar el contenido en wolframio, e incrementa al pretratar los catalizadores a 748 K en He en vez de a 623 K. Además, en el Apéndice V, se observa también que esta relación disminuye con el incremento en la temperatura de reacción. Los valores de esta relación parecen depender de la naturaleza de los sitios ácidos (Brönsted o Lewis), su fortaleza y el mecanismo de la isomerización^{39,48,49}. Así, con las reacciones de isomerización llevadas a cabo con los 12-heteropoliácidos: 12-fosfowolfrámico y 12-silicowolfrámico, se ha sugerido que la formación del isómero cis se ve favorecida por sitios activos débilmente ácidos^{39,50}. Los resultados encontrados con los catalizadores de wolframio soportados en carbón activado pueden indicar que estos no presentan en su superficie sitios ácidos lo suficientemente débiles.

La actividad para la formación de isobuteno, r_{IB} , a 343 K, Tablas 3.2 y 3.4, incrementa al hacerlo el contenido en wolframio de los catalizadores. Como esta reacción está catalizada por los sitios ácidos superficiales, en la Figura 3.5 se ha representado la variación de r_{IB} con la acidez superficial total, determinada mediante desorción de NH_3 , para las dos series de catalizadores W y HW pretratados a 623 y 748 K. Como puede observarse, existe una relación lineal entre ambos parámetros, independientemente de la serie a la que pertenecen los catalizadores.

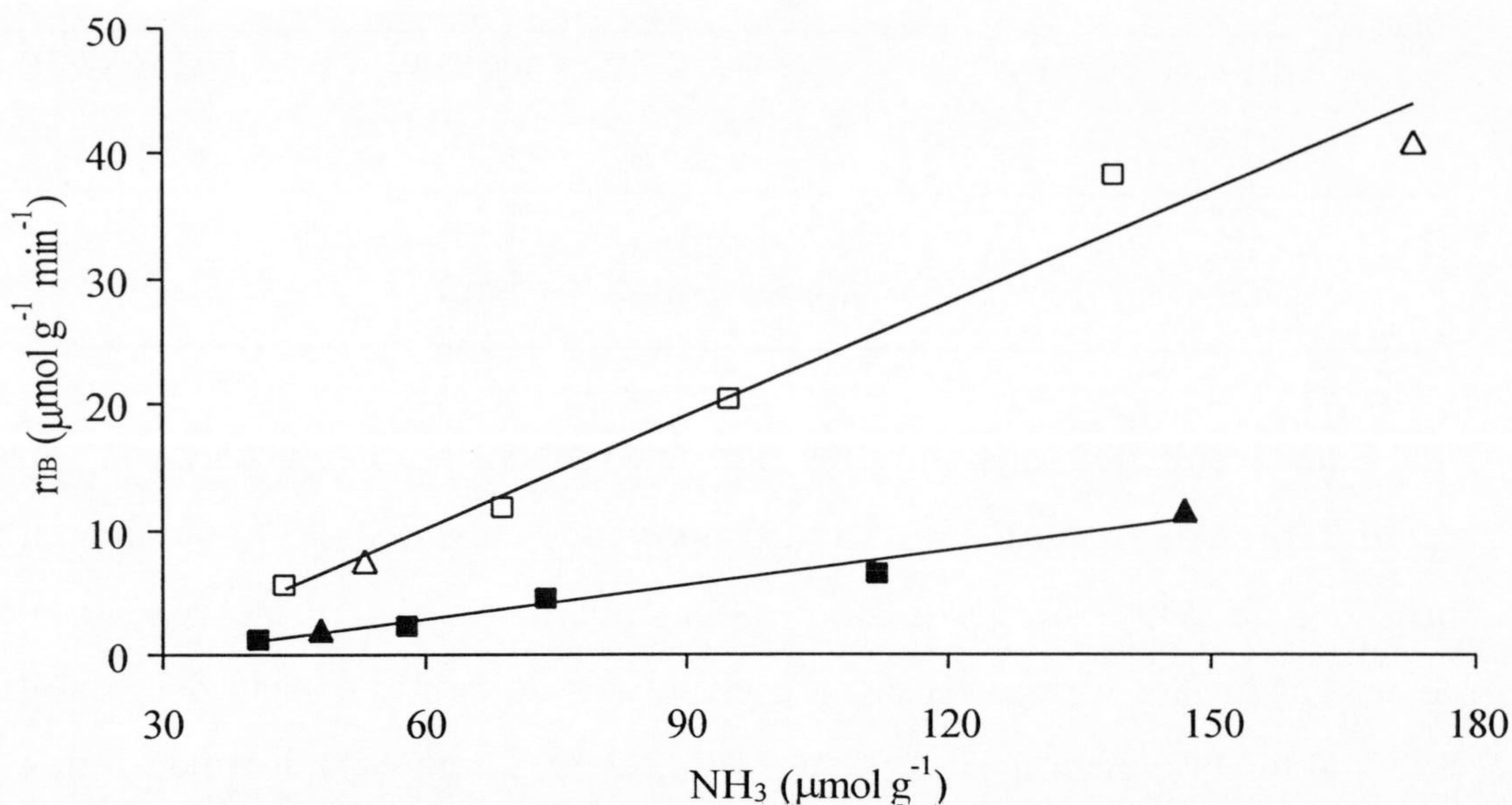


Figura 3.5.- Variación de la actividad para la formación de isobuteno, a 343 K, en función de la acidez superficial total. □, serie W; Δ, serie HW. Pretratamiento a 623 K, símbolos en blanco. Pretratamiento a 748 K, símbolos en negro.

Los valores de los parámetros de las rectas encontradas se encuentran en la Tabla 3.5. En primer lugar el valor del coeficiente de correlación lineal encontrado es muy alto. Estos resultados indican que en los catalizadores de wolframio soportado en carbón activado, la actividad para obtener isobuteno depende exclusivamente de la acidez superficial total del catalizador, y es independiente del compuesto de wolframio precursor: wolframato amónico o hexacarbonilo de wolframio.

Tabla 3.5.- Parámetros de las rectas de la Figura 3.5

$T_{\text{Tratamiento}}$ (K)	R^2	Pendiente Min^{-1}	NH_3 ($r_{\text{IB}}=0$) $\mu\text{mol g}^{-1}$
623	0,9741	0,30	26
748	0,9689	0,09	28

Estos resultados son contrarios a los encontrados por Gielgens y col.¹¹ usando catalizadores de óxido de wolframio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y conteniendo hasta un 30 % de WO_3 . Así, estos autores encontraron un incremento repentino en la selectividad para formar IB cuando el porcentaje de WO_3 pasó del 7 al 15 %. Estos autores indicaron que, sobre Al_2O_3 , el W forma especies mono, di o poli WO_4^{2-} al incrementar el contenido de W, produciéndose el incremento en selectividad para unos porcentajes de W en que se ve favorecida la formación de especies dimeras, especulando los autores que, la reacción de isomerización de cadena del 1-buteno requiere de la presencia de dobletes de sitios activos formados por especies WO_4^{2-} dimeras. Además, estos autores también indican que, una alta concentración de sitios activos superficiales conduce a la desactivación de los catalizadores $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, debido a la deposición de materiales carbonosos inducida por la polimerización del isobuteno. Estos resultados tampoco concuerdan con los nuestros, ya que, por ejemplo, el catalizador más activo, el HW15,1 cuya acidez superficial es alrededor de 3 veces mayor que la del W4,8, no sufre desactivación durante la reacción. Los resultados encontrados por nosotros, distintos como puede verse, a los del sistema $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ podrían ser debidos a la naturaleza diferente del soporte, carbón activado frente alúmina.

La pendiente de las rectas encontradas, Tabla 3.5, es una medida de la actividad de los catalizadores por sitio ácido superficial, es decir, es una medida de la actividad específica. Así, se observa que ésta es, aproximadamente, tres veces menor cuando la temperatura de pretratamiento en He pasa de 623 a 748 K. Esto sugiere que los sitios más activos en la reacción de isomerización de cadena son eliminados al aumentar la temperatura de tratamiento de los catalizadores en el anterior intervalo.

Por último, el número de sitios ácidos inactivos en la formación de IB no varía con la temperatura de pretratamiento, como puede observarse de los datos de la columna 4 de la Tabla 3.5.

La energía de activación para la formación de IB, Tablas 3.2 y 3.4, no varía con el contenido en W ni con la temperatura de pretratamiento, en el caso de los catalizadores de la serie W. Sin embargo, con los catalizadores de la serie HW, y a una temperatura de pretratamiento de 623 K, E_a (IB) es mucho menor que en el caso de los catalizadores de la serie W, y aumenta con el contenido en wolframio. Al aumentar la temperatura de pretratamiento en estos catalizadores, E_a (IB) incrementa y su valor se hace similar a los de la serie W. Esto estaría relacionado con la fortaleza ácida de los sitios activos, así un incremento en E_a (IB) con la temperatura de pretratamiento indicaría que los sitios ácidos más fuertes son eliminados al aumentar la temperatura desde 623 hasta 748 K.

El efecto del tiempo de tratamiento a la temperatura de 748 K, así como, de la presencia de vapor de agua en la mezcla reactiva se ha estudiado en dos

catalizadores: W14,9 y HW15,1. Los resultados obtenidos se encuentran en las Tablas 3.6 y 3.7. Al aumentar el tiempo de pretratamiento se observa un incremento en la relación cis/trans y en r_{IB} , permaneciendo prácticamente invariable el valor de E_a (IB). Cuando la reacción de isomerización se llevó a cabo saturando la mezcla reactiva con vapor de agua a 273 K y a 298 K se observó un incremento acusado en la relación cis/trans y en el valor de E_a (IB), así como, una disminución acusada en r_{IB} al aumentar la presión parcial del vapor de agua en la mezcla reactiva.

Tabla 3.6.- Distribución de productos (%) obtenida a la temperatura de reacción de 343 K. Efecto del tiempo de pretratamiento y de la presencia de vapor de agua. Temperatura de pretratamiento 748 K en He

Catalizador	$t_{\text{Pretratamiento}}$ (h)	P_{H_2O} Torr	IB	T2B	C2B	Cis/Trans
W14,9	4	0	61,4	34,9	3,7	0,11
W14,9	12	0	66,3	28,1	5,6	0,20
W14,9	12	4,6	61,1	22,2	16,7	0,75
W14,9	12	23,8	58,3	20,9	20,8	1,00
HW15,1	4	0	60,6	38,9	0,5	0,01
HW15,1	12	0	59,5	39,2	1,3	0,03
HW15,1	12	4,6	64,4	25,4	10,2	0,40
HW15,1	12	23,8	65,4	23,1	11,5	0,50

Tabla 3.7.- Valores de conversión total, r_{IB} a 343 K y E_a (IB) entre 323 y 363 K. Efecto del tiempo de pretratamiento y de la presencia de vapor de agua. Temperatura de pretratamiento 748 K en He

Catalizador	$t_{\text{Pretratamiento}}$ (h)	P_{H_2O} Torr	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	E_a (IB) kJ mol^{-1}
W14,9	4	0	5,0	4,44	$47,7 \pm 1,7$
W14,9	12	0	5,6	6,86	$45,4 \pm 1,4$
W14,9	12	4,6	2,0	2,22	$62,4 \pm 1,8$
W14,9	12	23,8	1,4	1,50	$68,7 \pm 2,7$
HW15,1	4	0	13,1	11,49	$47,7 \pm 2,2$
HW15,1	12	0	13,0	14,05	$43,4 \pm 2,6$
HW15,1	12	4,6	3,5	4,08	$67,2 \pm 1,6$
HW15,1	12	23,8	1,4	1,74	$74,6 \pm 2,1$

Algunos autores encontraron¹¹ que, la presencia de vapor de agua incrementó la selectividad para la producción de IB en catalizadores de WO_3 soportado sobre Al_2O_3 , lo que achacaron a la posible creación de nuevos grupos $-OH$ por la presencia del H_2O . Sin embargo, los mismos autores¹¹ también indican que, en los mismos catalizadores, la presencia del H_2O tiene influencia sobre la capacidad de los depósitos carbonosos que se originan durante la reacción. Cuando se usa Al_2O_3 pura o modificada con Cl, Br o I, también se encontró⁸ que la selectividad para la producción de isobuteno disminuye con la presencia de vapor de agua en la alimentación. Los resultados encontrados con los catalizadores de wolframio soportados en carbón activado indican que, no solo se produce una disminución

en el número de sitios activos (disminución de r_{IB}), sino que, además, se produce una disminución en la naturaleza de estos debido al aumento de $E_a(IB)$. Es decir, posiblemente se pierden los sitios superficiales más activos, que serían los de carácter ácido más fuerte, debido a la aparición de depósitos carbonosos sobre ellos que son propiciados por la presencia de vapor de agua en la mezcla reactiva como se ha comentado anteriormente. La pérdida de los grupos ácidos más fuertes podría explicar el incremento encontrado en la relación cis/trans con la PH_2O , ya que los grupos ácidos más débiles, que quedarían sobre el catalizador, favorecerían la formación del isómero cis^{39,50}.

Con algunos de los anteriores catalizadores de wolframio también se estudió la reacción de isomerización del 1-buteno después de que fuesen tratados térmicamente en He a 973 y 1223 K durante cuatro horas. Los resultados se encuentran recogidos en las Tablas 3.8 a 3.12. En ellas se observa que se produce una gran disminución de la conversión total y de la actividad para formar isobuteno al aumentar el tiempo de reacción, siendo esta disminución más acusada durante los primeros 60 minutos.

La distribución de productos indica, en todos los casos, la formación de subproductos como son: etileno, propeno, penteno y hexeno. Además, como puede observarse la relación cis/trans aumenta con el tiempo de reacción llegando en algunos casos su valor a ser mayor de la unidad.

Tabla 3.8.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a 323 K con el catalizador W4,8 tratado previamente en He a 973 K durante 4 h

t (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1}$	IB	T2B	C2B	eteno	hexeno	propeno	penteno	Cis/trans
30	8,9	3,89	45,2	50,6	1,4	0,8	0,1	1,3	0,6	0,03
63	2,0	0,97	52,1	35,4	9,6	0,2	0,5	-	2,2	0,27
95	1,0	0,49	49,5	30,7	18,	0,1	0,2	-	1,0	0,60
125	0,8	0,36	49,6	24,7	24,	0,2	0,2	-	0,6	1,00
158	0,8	0,36	49,8	24,9	24,	0,2	-	-	0,3	1,00
186	0,4	0,18	42,7	14,2	42,	0,3	-	-	-	3,00
215	0,4	0,18	42,7	14,2	42,	0,3	-	-	-	3,00

Tabla 3.9.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a 323 K con el catalizador W14,9 tratado previamente en He a 973 K durante 4 h

T (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1}$	IB	T2B	C2B	eteno	hexeno	propeno	penteno	cis/trans
30	52,6	30,71	36,5	53,8	0,2	0,6	0,9	4,1	3,8	0,01
65	17,3	12,02	43,3	47,0	0,7	0,4	1,4	1,1	6,1	0,01
100	5,6	4,23	46,7	39,4	4,1	0,2	1,7	0,3	7,5	0,10
135	2,4	2,07	53,7	24,4	12,2	0,2	1,8	-	7,7	0,50
170	1,7	1,60	57,0	20,1	16,8	0,1	1,1	-	4,8	0,84
205	1,5	1,31	56,3	20,1	20,1	0,2	0,6	-	2,7	1,00
240	1,3	1,22	58,0	17,8	22,3	0,1	0,3	-	1,4	1,25
275	1,2	1,13	56,6	18,9	23,6	0,1	0,2	-	0,7	1,25

Tabla 3.10.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a 323 K con el catalizador HW6,1 tratado previamente en He a 973 K durante 4 h

T (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1}$	IB	T2B	C2B	eteno	hexeno	propeno	penteno	cis/trans
30	75,2	26,44	30,5	55,2	0,0	0,4	0,6	10,5	2,8	-
60	46,5	18,23	34,1	56,4	0,0	0,2	1,3	2,1	5,9	-
90	16,1	6,73	36,3	51,4	0,4	0,2	2,1	0,6	9,1	0,01
120	5,9	2,52	36,9	40,0	3,1	0,2	3,6	0,2	16,0	0,08
155	2,2	0,91	35,6	24,6	8,2	0,2	5,8	0,1	25,5	0,33
190	1,5	0,63	35,9	19,9	12,0	0,2	5,9	-	26,2	0,60
220	1,2	0,49	35,6	20,3	15,2	0,2	5,2	-	23,4	0,75
250	1,0	0,49	42,5	18,2	18,2	0,2	3,8	-	17,0	1,00

Tabla 3.11.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a 323 K con el catalizador W4,8 tratado previamente en He a 1223 K durante 4 h

T (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1}$	IB	T2B	C2B	eteno	hexeno	propeno	penteno	cis/trans
30	14,1	7,98	42,1	56,2	0,9	0,2	0,1	0,2	0,4	0,02
55	1,8	0,99	4,17	44,5	10,3	0,7	0,7	0,1	2,1	0,23
80	0,8	0,49	44,3	28,9	21,6	1,0	1,0	-	3,2	0,75
105	0,8	0,49	44,8	29,3	22,0	0,8	0,8	-	2,3	0,75
139	0,8	0,49	44,9	29,5	22,1	0,9	0,6	-	1,9	0,75
209	0,8	0,41	40,9	32,5	24,3	0,7	0,4	-	1,1	0,75

Tabla 3.12.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a 323 K con el catalizador W14,9 tratado previamente en He a 1223 K durante 4 h

T (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1}$	IB	T2B	C2B	eteno	hexeno	propeno	penteno	cis/trans
30	33,1	21,63	40,7	57,7	0,5	0,1	0,2	0,2	0,7	0,01
65	3,0	2,36	48,8	37,1	9,8	0,4	0,8	0,1	3,1	0,26
100	1,1	0,76	44,2	22,1	27,6	0,6	1,2	0,1	4,3	1,25
135	0,8	0,57	44,2	14,7	36,8	0,6	0,8	-	2,8	2,50
170	0,7	0,57	48,7	8,1	40,6	0,5	0,4	-	1,5	5,01
205	0,7	0,47	44,7	8,9	44,7	0,5	0,3	-	0,8	5,02

Estos resultados indican que, en estos catalizadores se produce una dimerización de los butenos mediante un mecanismo bimolecular, dando lugar a la formación de octenos que por posterior ruptura producirían eteno y hexeno o propeno y penteno^{5,7,10,15,16,18-28}. Como puede observarse, el porcentaje de eteno en la mayoría de los casos es próxima a la de hexeno, sin embargo, la cantidad de propeno es menor o mucho menor (Tabla 3.10) que la de penteno y, además, disminuye con el tiempo de reacción. Este hecho puede ser indicativo de que el propeno formado se descompone sobre la superficie del catalizador, dejando un residuo carbonoso que tapa los sitios activos superficiales, ya que, es conocido⁵¹ que el propeno puede utilizarse para obtener tamices moleculares carbonosos, pues se descompone depositando carbono a la entrada de los microporos haciendo estos más estrechos. Esta deposición de carbono sobre los sitios activos, junto con una posible polimerización de los butenos sobre ellos, haría que r_{IB} disminuyese

con el tiempo de reacción, así como incrementaría la relación cis/trans, ya que los sitios ácidos más fuertes se perderían en el transcurso de la reacción.

Como se ha puesto de manifiesto en el Capítulo I, al aumentar la temperatura de pretratamiento de los catalizadores hay una pérdida en la basicidad superficial total, así como, también se obtienen óxidos de wolframio en el que este se encuentra en parte en un estado de oxidación menor de VI, llegando incluso, cuando el tratamiento se llevó a cabo a 1223 K, a aparecer wolframio metálico y carburo de wolframio. La presencia de estas especies de wolframio, con estado de oxidación inferior al VI, serían los posibles responsables de la formación de subproductos mediante la dimerización y polimerización de los butenos, que llevarían a la deposición de carbono y de polímeros con la consiguiente pérdida en actividad catalítica.

3.3.2 Catalizadores de wolframio soportados sobre SiO₂, Al₂O₃ y TiO₂

Los catalizadores de wolframio soportados sobre SiO₂, Al₂O₃ y TiO₂ fueron preparados, mediante impregnación incipiente, usando una disolución acuosa de wolframato amónico, exactamente igual que los catalizadores de la serie W. El porcentaje de wolframio metálico depositado fue del 5 %. Debido a que estos catalizadores se prepararon para comparar su comportamiento con los que se soportaron sobre carbón activado, sólo se pretrataron en He durante 4 h a las temperaturas de 623 y 748 K, ya que a estas temperaturas, los catalizadores de la

serie W y HW mostraban mayor actividad y no se desactivaban con el tiempo de reacción.

El área superficial y porosidad de los catalizadores pretratados se determinó mediante adsorción de N_2 a 77 K y porosimetría de mercurio, respectivamente, y la acidez superficial total mediante desorción de NH_3 previamente adsorbido a 373 K. Los perfiles de desorción se encuentran en el Apéndice VI, al final de la Memoria de Tesis, y los resultados de área superficial, porosidad y acidez superficial se han agrupado en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13.- Área superficial, porosidad y acidez superficial total de los catalizadores de wolframio soportado sobre Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 , después de su tratamiento en He (4 h) a diferentes temperaturas

Catalizador	$T_{\text{tratamiento}}$ (K)	SN_2 $m^2 g^{-1}$	V_2 $cm^3 g^{-1}$	V_3	NH_3 $\mu mol g^{-1}$
Al_2O_3 -W	623	118	0,17	0,03	373
Al_2O_3 -W	748	120			294
SiO_2 -W	623	250	0,81	0,05	116
SiO_2 -W	748	247			99
TiO_2 -W	623	8			43
TiO_2 -W	748	9			38

Como puede observarse en la Tabla 3.13 el área superficial, SN_2 , no varía con el tratamiento térmico entre 623 y 748 K, siendo el catalizador soportado sobre SiO_2 el de mayor valor de SN_2 . Este catalizador es también el que presenta mayor

volumen de poros, siendo en todos los casos el volumen de mesoporos muy superior al de macroporos.

Por último, la acidez superficial total disminuye al aumentar la temperatura de pretratamiento, siendo el catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ el que presenta la mayor acidez de todos los estudiados. Estos catalizadores tienen un contenido en wolframio similar al catalizador W4,8, por lo que un ordenamiento de mayor a menor acidez, para ambas temperaturas de pretratamiento sería:



Como podemos ver el catalizador soportado sobre carbón activado junto con el soportado sobre TiO_2 son los que poseen la menor acidez de todos los utilizados.

Por DRX sólo se detectaron picos de difracción correspondientes a óxido de wolframio en el caso del catalizador soportado sobre SiO_2 . En los demás casos, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ y $\text{TiO}_2\text{-W}$, únicamente, aparecen los picos de difracción correspondientes al soporte, como puede verse en el Apéndice VI. Los picos de difracción en el caso de la titania correspondían a la anatasa.

Los resultados encontrados en la reacción de isomerización del 1-buteno con estos catalizadores, previamente tratados a 623 K en He, se encuentran recogidos en las Tablas 3.14 a 3.16. Como puede observarse, y si se comparan con los valores de r_{IB} iniciales, la actividad del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ es mucho mayor que

la de los otros dos: $\text{SiO}_2\text{-W}$ y $\text{TiO}_2\text{-W}$, siendo r_{IB} en estos últimos similar al encontrado anteriormente con el W4,8. Sin embargo, y a diferencia de lo que ocurre con los catalizadores de wolframio soportados sobre carbón activado, el valor de r_{IB} disminuye con el tiempo de reacción, siendo la pérdida de actividad al cabo de unas 9 h de reacción, de aproximadamente un 66 % en el caso del catalizador más activo, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$. La distribución de productos obtenida indica que, en todos los casos, IB es el producto mayoritario seguido de trans-2-buteno y siendo la relación cis/trans menor de la unidad, como en el caso de los catalizadores de la serie W y HW.

Tabla 3.14.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a 323 K con el catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ tratado previamente en He a 623 K durante 4 h

$t_{\text{reacción}}$ (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Isobuteno	Trans-2-buteno	Cis-2-buteno	Cis/Trans
35	28,8	20,76	76,9	22,7	0,4	0,02
70	24,2	17,82	78,6	20,9	0,5	0,02
140	19,3	14,46	79,9	19,5	0,6	0,03
210	16,3	12,27	80,4	18,9	0,7	0,04
350	12,1	9,45	80,4	18,2	1,4	0,08
560	9,2	6,99	80,8	17,3	1,9	0,11

Tabla 3.15.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a 323 K con el catalizador SiO₂-W tratado previamente en He a 623 K durante 4 h

$t_{\text{reacción}}$ (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Isobuteno	Trans-2-buteno	Cis-2-buteno	Cis/Trans
35	3,1	2,03	69,1	23,6	7,3	0,02
70	1,4	1,01	79,2	20,8	-	-
140	0,6	0,48	81,8	18,2	-	-
210	0,4	0,32	85,7	14,3	-	-
385	0,2	0,16	90,9	9,1	-	-

Tabla 3.16.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a 323 K con el catalizador TiO₂-W tratado previamente en He a 623 K durante 4 h

$t_{\text{reacción}}$ (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Isobuteno	Trans-2-buteno	Cis-2-buteno	Cis/Trans
35	3,0	1,86	66,7	23,5	9,8	0,42
70	1,9	1,15	65,6	21,9	12,5	0,57
140	1,1	0,71	68,4	21,1	10,5	0,50
315	0,6	0,44	80,0	20,0	-	-
490	0,5	0,38	87,5	12,5	-	-

La mayor actividad, r_{IB} , del catalizador Al₂O₃-W en comparación al resto es, posiblemente, debida a la mayor acidez superficial total de este catalizador. La

desactivación que se produce en estos catalizadores con el tiempo de reacción se debe a la formación de depósitos carbonosos procedentes de la polimerización de los butenos, como se ha señalado que ocurre en catalizadores similares cuyos datos se encuentran en la bibliografía^{11,12}. Una indicación de que esto ocurre en estos catalizadores es que en el caso concreto del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$, que presenta una mayor actividad, inicialmente era blanco, y después de 560 min en reacción a 323 K, su color era negro.

Los resultados obtenidos nos indican la gran importancia del soporte en esta reacción. Así, por ejemplo, la actividad (inicial), r_{IB} , del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ es similar a la del catalizador W14,9, también pretratado a 623 K (Tabla 3.2), aunque en este último caso la acidez superficial total, $95 \mu\text{mol g}^{-1}$, es cuatro veces menor que en el caso del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ y similar a la del $\text{SiO}_2\text{-W}$, con la ventaja añadida de que en el caso del catalizador W14,9 no se presenta desactivación con el tiempo de reacción, al contrario de los que ocurre en los otros. Estos resultados podrían ser indicativos de que el soporte carbonoso, debido a su basicidad (pH_{PZC} de 10,2), modera en alguna medida la acidez superficial de las partículas de óxido de wolframio, haciendo que, los catalizadores soportados sobre carbón activado tengan la fortaleza ácida adecuada para, con menor acidez total, tener una actividad similar al $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ y con una acidez total similar al $\text{SiO}_2\text{-W}$ tener una actividad casi diez veces mayor que éste, no desactivándose con el tiempo de reacción.

Los resultados obtenidos cuando los catalizadores se pretrataron a 748 K se encuentran recogidos en las Tablas 3.17 a 3.19. Con respecto al tratamiento a 623

K el valor de r_{IB} (inicial) del catalizador Al_2O_3 -W aumenta y en los otros casos, SiO_2 -W y TiO_2 -W, disminuye. La actividad, r_{IB} , también disminuye con el tiempo de reacción, pero ahora, en el caso del catalizador Al_2O_3 -W al cabo de unas 9 h la actividad se reduce algo menos, alrededor de un 50 %. Posiblemente en este catalizador tan ácido, la densidad de sitios activos juegue un papel importante en la polimerización de los butenos¹¹, por lo que al disminuir la acidez en un 20 % al incrementar la temperatura de pretratamiento, la polimerización sería algo menor y, por tanto, la deposición de materiales carbonosos, con la consiguiente pérdida en actividad menor. La distribución de productos encontrada en el caso del catalizador Al_2O_3 -W indica que, también, se obtienen los productos de dimerización, estando en la misma proporción el eteno y hexeno, así como, el propeno y penteno, por lo que la deposición de materiales carbonosos no se produciría a partir de ellos.

El catalizador Al_2O_3 -W pretratado a 748 K no es comparable en actividad a ninguno de los de la serie W o HW pretratados a la misma temperatura, pero si es comparable el HW15,1 o W23,1 pretratados a 623 K, aunque estos últimos con menor acidez superficial (véase Tabla 1.14) y más estables a la desactivación.

Tabla 3.17.- Valores de conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a 323 K con el catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$, tratado previamente en He a 748 K durante 4 h

$t_{\text{reacción}}$ (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	IB	T2B	C2B	propeno	penteno	eteno	hexeno	Cis/Trans
35	59,1	46,14	83,33	16,19	0,13	0,18	0,12	0,02	0,01	0,01
70	54,3	42,87	84,26	15,19	0,17	0,18	0,13	0,02	0,01	0,01
140	47,5	37,75	84,49	15,54	0,22	0,17	0,12	0,02	0,01	0,01
210	45,3	36,27	85,46	14,00	0,24	0,14	0,10	0,03	0,02	0,02
350	38,3	30,87	85,92	13,53	0,33	0,11	0,08	0,02	0,02	0,02
560	28,7	22,90	85,26	14,16	0,40	0,08	0,06	0,02	0,03	0,03

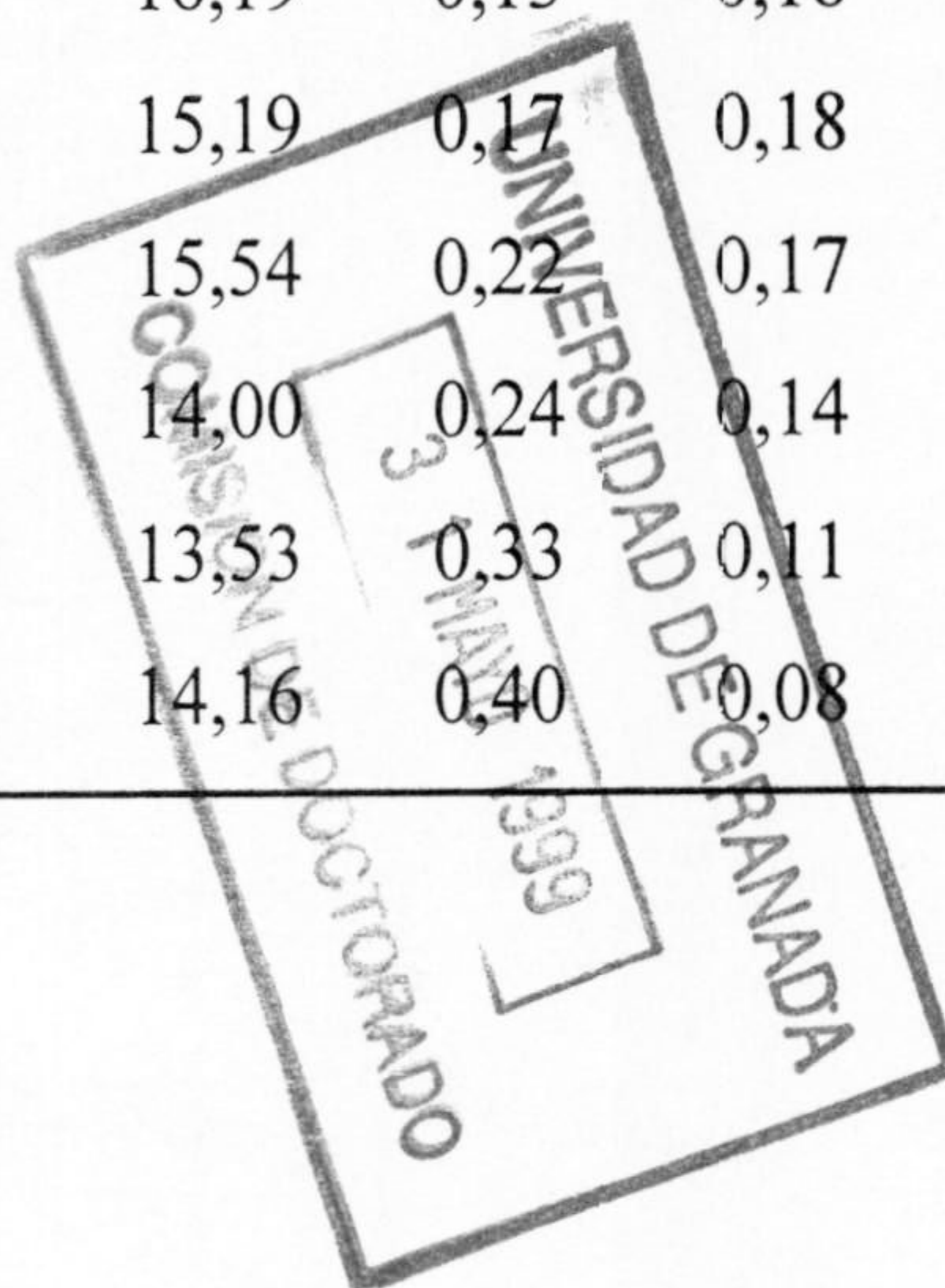


Tabla 3.18.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a la temperatura de reacción de 323 K con el catalizador SiO₂-W. Tratamiento previo en He a 748 K durante 4 h

$t_{\text{reacción}}$ (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Isobuteno	Trans-2-buteno	Cis-2-buteno	Cis/Trans
35	0,4	0,32	95,2	4,8	-	-
70	0,2	0,16	90,9	9,1	-	-
245	0,2	0,16	9,38	6,2	-	-

Tabla 3.19.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos (%) obtenida a la temperatura de reacción de 323 K con el catalizador TiO₂-W. Tratamiento previo en He a 748 K durante 4 h

$t_{\text{reacción}}$ (min)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Isobuteno	Trans-2-buteno	Cis-2-buteno	Cis/Trans
35	1,6	1,16	75,9	17,2	6,9	0,40
70	1,0	0,69	76,5	17,6	5,9	0,33
140	0,6	0,48	81,8	18,2	-	-
315	0,4	0,32	85,7	14,3	-	-
455	0,3	0,26	83,3	16,7	-	-

Los resultados encontrados ponen de manifiesto la importancia del soporte para controlar la acidez de las partículas de wolframio, y, por tanto, su actividad en la formación de isobuteno y su resistencia a la desactivación.

3.4 CONCLUSIONES

La discusión de los resultados obtenidos lleva a las siguientes conclusiones. La actividad de los catalizadores de wolframio soportados sobre carbón activado, y que fueron tratados previamente en He a 623 y 748 K, no disminuía con el tiempo de reacción e incrementó linealmente con la acidez superficial total de los catalizadores. Esta relación lineal fue independiente del método de preparación del catalizador, wolframato amónico o hexacarbonilo de wolframio. La actividad específica de estos catalizadores es mayor después del pretratamiento a 623 K que a 748 K.

La distribución de productos encontrada, en ambos casos, indica que el isobuteno es el producto mayoritario, seguido del trans-2-buteno y a mayor distancia el cis-2-buteno, con una relación cis/trans menor que la unidad; lo que podría indicar que los sitios ácidos superficiales no son lo suficientemente débiles como para formar el isómero cis. Por tanto, estos catalizadores producen la isomerización de cadena y la del doble enlace del isobuteno. La presencia de vapor de agua en la mezcla reactiva hace disminuir la actividad para la formación de isobuteno, y aumentar, tanto la energía de activación para la formación de este producto, como la relación cis/trans.

Cuando los anteriores catalizadores fueron pretratados en He a 973 y 1223 K se produjo una pérdida de actividad con el tiempo de reacción. La distribución de productos encontrada evidencia que, además de la isomerización de cadena y del doble enlace cis/trans, se produce una dimerización de los butenos que, posteriormente por ruptura, producen depósitos carbonosos que explicarían la disminución en actividad encontrada. La formación de dímeros, y posiblemente polímeros, en estos catalizadores quizá sea debida a la presencia en ellos de otras especies de wolframio con estado de oxidación menor al VI, como se puso de manifiesto por DRX y XPS.

En el caso de los catalizadores de wolframio soportados sobre Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 y pretratados en He a 623 y 748 K, el más activo fue el Al_2O_3 -W pretratado a 748 K, seguido del que se pretrató a 623 K. Sin embargo, y al contrario de lo que ocurre en el caso de los mismos catalizadores soportados sobre carbón activado, se produjo una pérdida de actividad para la obtención de isobuteno con el tiempo de reacción. Los resultados obtenidos indican la importancia que tiene el soporte en estos catalizadores, de tal forma, que parece ser que el carbón activado, cuya superficie es de naturaleza básica, modera la acidez del óxido de wolframio para que con menor acidez total, el catalizador posea una actividad similar a la del Al_2O_3 -W y no se desactive con el tiempo de reacción.

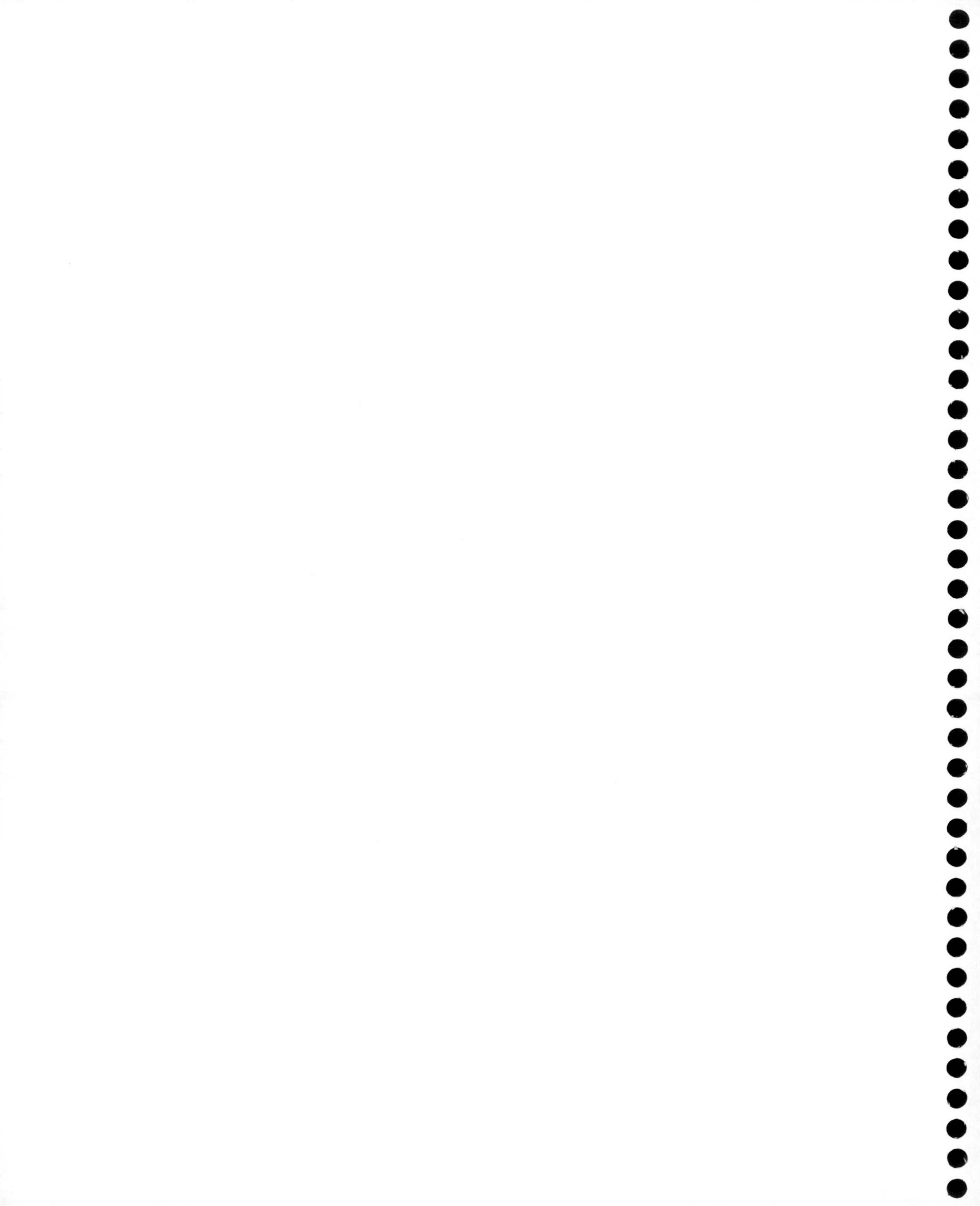
3.5 REFERENCIAS

- 1.- G. Pecci, T. Floris. *Hydrocarbon Process.* 56, 98 (1977).

- 2.- B. Juguin, B. Torck, G. Martino. En *Catalysis by acids and bases*. B. Imelick y col. Eds, Stud. Surf. Sci and Catal. 20; Elsevier, Amsterdam, 1985; p. 253.
- 3.- I. E. Maxwell, J.E. Naber. *Catal. Lett.* 12, 105 (1992).
- 4.- I. E. Maxwell, J.E. Naber, K.P. de Jong. *Appl. Catal. A* 113, 153 (1994).
- 5.- J. Houzvicka, V. Ponec. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 39, 319 (1997).
- 6.- J. Szabo, G. Szabo, J. Van Gestel, D. Cornet. *Appl. Catal. A* 107, 249 (1994).
- 7.- Z.X. Cheng, V. Ponec. *Catal. Lett.* 25, 337 (1994).
- 8.- Z.X. Cheng, V. Ponec. *J. Catal.* 148, 607 (1994).
- 9.- P. Patrono, A. La Ginestra, G. Ramis, G. Busca. *Appl. Catal. A*. 107, 249 (1994).
- 10.- Z.X. Cheng, V. Ponec. *Appl. Catal. A*. 118, 127 (1994).
- 11.- L. H. Gielgens, M.G.H. van Kampen, M.M. Broeck, V. Ponec. *J. Catal.* 154, 201 (1995).
- 12.- S. Meijers, L.H. Gielgens, V. Ponec. *J. Catal.* 156, 147 (1995).
- 13.- C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodríguez-Castellón. *Appl. Catal. A*. En prensa.
- 14.- Y. Zhuang, A. Frennet. *J. Catal.* 163, 223 (1996).
- 15.- J. Houzvicka, S. Hansildaar, V. Ponec. *J. Catal.* 167, 273 (1997).
- 16.- J. Houzvicka, V. Ponec. *Appl. Catal. A*. 146, 95 (1996).
- 17.- P. Carnitini, A. Gervasini, A. Auroux. *J. Catal.* 150, 274 (1994).
- 18.- M. Simon, S.L.Suib, C.J. O'Young. *J. Catal.* 147, 484 (1994).
- 19.- Z.X. Cheng, V. Ponec. *Catal. Lett.* 27, 113 (1994).
- 20.- L.H. Gielgens, I.E.H. Veenstra, M.J. Haanepen, J.H.C. van Hooff, V. Ponec. *Catal. Lett.* 32, 195 (1995).
- 21.- J. Houzvicka, O. Diefenbach, V. Ponec. *J. Catal.* 164, 288 (1996).

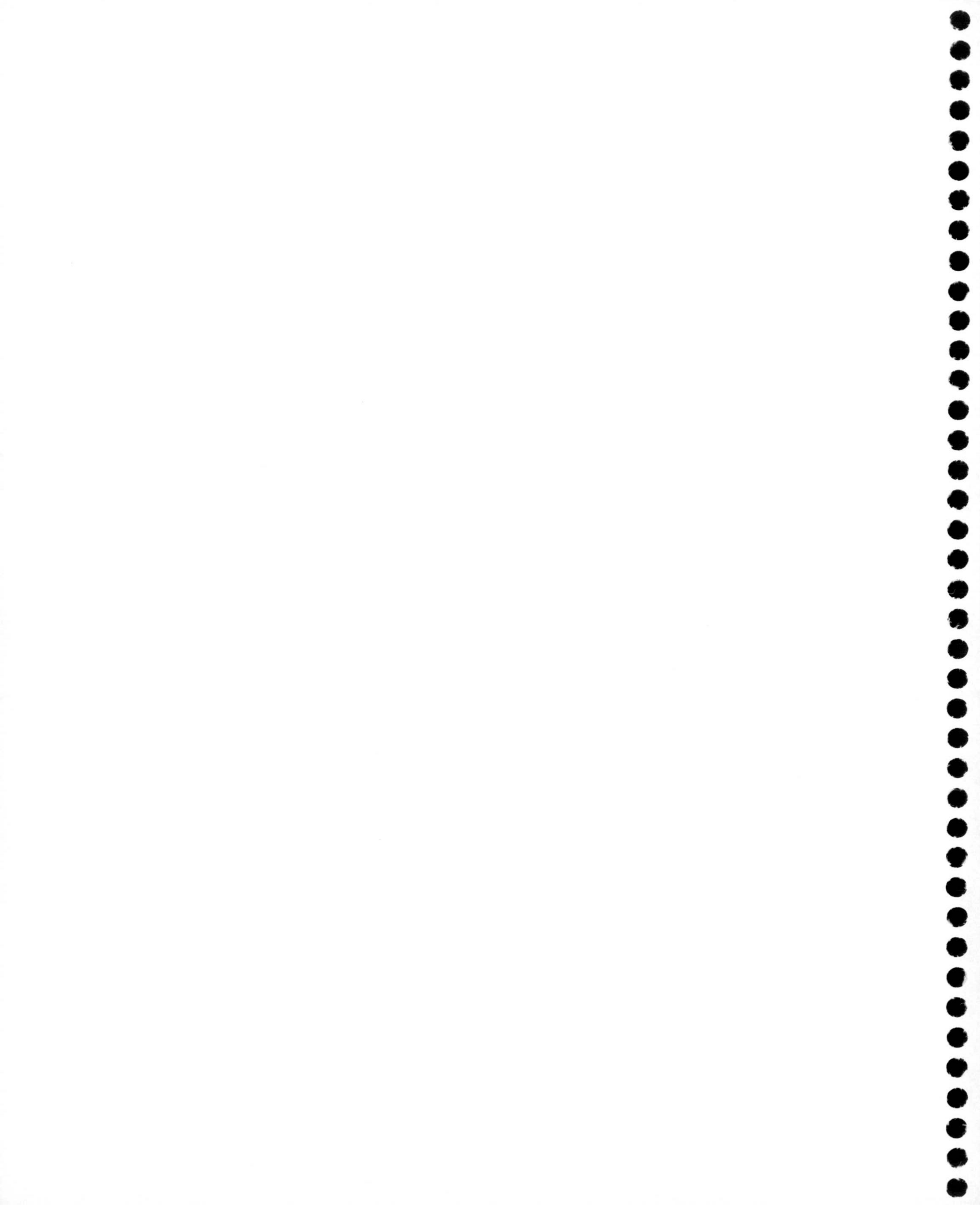
- 22.- P. Meriaudeau, R. Bacaud, L. Ngoc Hung, A.N. Vu. *J. Mol. Catal. A* 110, 177 (1996).
- 23.- M. Asensi, A. Corma, A.J. Martínez. *J. Catal.* 158, 561 (1996).
- 24.- H.C. Woo, K.H. Lee, J.S. Lee. *Appl. Catal. A* 134, 147 (1996).
- 25.- J. Houzvicka, R. Klik, L. Kubelková, V. Ponec. *Appl. Catal. A* 150, 101 (1997).
- 26.- J. Houzvicka, J.G. Nienhuis, S. Hansildaar, V. Ponec. *Appl. Catal. A* 165, 443 (1997).
- 27.- J. Houzvicka, V. Ponec. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 1424 (1997).
- 28.- J. Houzvicka, V. Ponec. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 303 (1998).
- 29.- D.M. Brouwer. *Recl. React. Trav. Chim. Pays-Bas.* 87, 1435 (1968).
- 30.- J. Szabo, J. Perrotey, G. Szabo, J.C. Duchet, D. Cornet. *J. Mol. Catal.* 67, 79 (1991).
- 31.- V.B. Kazansky. *Acc. Chem. Res.* 24, 379 (1991).
- 32.- V.B. Kazansky, M.V. Frash, R.A. van Santen. *Appl. Catal. A* 146, 223 (1996).
- 33.- D. Bianchi, M.W. Simon, S.S. Nam, W. Xu, S.L. Suib, C.L. O'Young. *J. Catal.* 145, 551 (1994).
- 34.- H.H. Mooiweer, K.P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W.H.J. Stork, B.C.H. Krutzen. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2327 (1994).
- 35.- I.E. Maxwell, P.W. Lednor. *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.* 1, 57 (1996).
- 36.- N.C. Ramani, D.L. Sullivan, J.G. Ekerdt. *J. Catal.* 173, 105 (1998).
- 37.- M. Hino, K. Arata. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1259 (1987).

- 38.- Y. Yoshinaga, M. Kudo, S. Hasegawa, T. Okuhara. *Appl. Surf. Sci.* 121/122, 339 (1997).
- 39.- M.A. Parent, J.B. Moffat. *J. Catal.* 177, 335 (1998).
- 40.- J.W. Hightower, W.K. Hall. *J. Phys. Chem.* 71, 1014 (1967).
- 41.- J.W. Hightower, W.K. Hall. *Chem. Eng. Prof. Symp. Ser.* 63, 122 (1967).
- 42.- J.W. Hightower, W.K. Hall. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 778 (1967).
- 43.- S. Gao, J.B. Moffat. *J. Catal.* 180, 142 (1998).
- 44.- S. Gao, J.B. Moffat. *Catal. Lett.* 42, 105 (1996).
- 45.- V.B. Kazansky, I.N. Senchenya. *J. Catal.* 119, 109 (1989).
- 46.- V.B. Kazansky, I.N. Senchenya. *J. Mol. Catal.* 74, 257 (1992).
- 47.- M. Boronat, P. Viruela, A. Corma. *J. Phys. Chem. A* 102, 982 (1998).
- 48.- A. Béres, A. Pálinkó, I. Kiricsi. *React. Kinet. Catal. Lett.* 59, 47 (1996).
- 49.- J.S. Vaughan, C.T.O. Conner, J.C.Q. Fletcher. *J. Catal.* 147, 441 (1994).
- 50.- T. Matsuda, M. Sato, T. Kanano, H. Miura, K. Suyiyama. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 77, 3107 (1981).
- 51.- S.K. Verma, P.L. Walker, Jr. *Carbon* 30, 289 (1992).



CAPITULO IV

**HIDROGENACION DE ETENO Y DE LOS OXIDOS
DE CARBONO**



4.1 INTRODUCCION

En el presente Capítulo se abordan las reacciones de hidrogenación de eteno y de los óxidos de carbono catalizadas por los catalizadores de wolframio anteriores. La hidrogenación de pequeños hidrocarburos insaturados, particularmente eteno, usando metales de transición como catalizadores ha sido un objetivo de interés durante muchos años, existiendo un gran número de publicaciones sobre esta reacción. La razón de que esta reacción haya acaparado tanta atención es porque se considera un sistema catalítico modelo, que puede suministrar información sobre la hidrogenación, intercambio, deshidrogenación e isomerización de olefinas más complicadas¹⁻³.

Las reacciones de hidrogenación de los óxidos de carbono, catalizadas por metales de transición, también han sido ampliamente estudiadas¹⁻³, debido a su importancia en la producción de metano, hidrocarburos y compuestos oxigenados. Los metales del Grupo 6 de la Tabla Periódica se han mostrado activos, tanto en la hidrogenación de eteno como en la reacción de Fischer-Tropsch⁴⁻⁸.

Pero además, como ya se comentó en el Capítulo I, el carburo de wolframio también se ha mostrado activo en estas reacciones⁹⁻¹³, habiendo sido comparado su comportamiento catalítico por Levy y Boudart¹⁴, desde un punto de vista cualitativo, con el del Pt.

Una de las posibles ventajas de los materiales carbonosos como soportes, como se comentó anteriormente, es la posibilidad de producir carburos de

wolframio mediante tratamientos térmicos adecuados del catalizador soportado. El cual cabe esperar, que se obtenga con una mayor dispersión, y sin carbono polimérico depositado sobre su superficie, como en el caso del carburo de wolframio obtenido por los métodos convencionales¹⁵⁻¹⁷. Por todo esto, en el presente trabajo se ha estudiado la actividad de los catalizadores una vez que el carburo de wolframio se había obtenido, comparándose con la actividad que presentaban cuando estaba presente el wolframio metálico.

4.2 EXPERIMENTAL

El sistema experimental utilizado para estudiar la actividad de los catalizadores, en las reacciones de hidrogenación de eteno y de los óxidos de carbono, fue el mismo que se describió en los Capítulos II y III. Se usó, aproximadamente, 0,3 g de catalizador que fue previamente tratado en He o H₂ a diferentes temperaturas antes de estudiar su actividad catalítica. Los gases que salían del reactor fueron separados cromatográficamente mediante una columna Chromosorb 102 y analizados mediante un detector de llama, en el caso de la hidrogenación de eteno, o de conductividad, en la hidrogenación de los óxidos de carbono. Los detectores fueron previamente calibrados con mezcla patrones.

En la hidrogenación de eteno se usó un flujo de mezcla reactiva de 55 cm³ min⁻¹ que consistía en C₂H₄:H₂:He en las proporciones 0,01:0,09:0,90 en volumen, respectivamente. La reacción se llevó a cabo a temperaturas comprendidas entre 273 y 623 K.

En la hidrogenación de los óxidos de carbono se empleó un procedimiento experimental similar al descrito en los Capítulos anteriores para la descomposición de alcoholes y la isomerización de cadena del 1-buteno. La temperatura de reacción estuvo comprendida entre 573 y 673 K. En la hidrogenación de CO₂ se usó un flujo total de 50 cm³ min⁻¹ con unas proporciones CO₂:H₂:He 0,1:0,4:0,5 en volumen, respectivamente. La hidrogenación de CO se llevó a cabo con un flujo de 24 cm³ min⁻¹ y con una mezcla CO:H₂ en la proporción 1:3.

En el caso de la hidrogenación de CO la conversión se calculó mediante la ecuación 4.1.

$$C = \frac{\sum_1^5 n [C_n H_{2n+2}] + \sum_2^5 n [C_n H_{2n}] + [CO_2]_{\text{producido}}}{[CO]_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (4.1)$$

La selectividad para la obtención de hidrocarburos mediante la ecuación 4.2.

$$S = \frac{\sum_1^5 n [C_n H_{2n+2}] + \sum_2^5 n [C_n H_{2n}]}{\sum_1^5 n [C_n H_{2n+2}] + \sum_2^5 n [C_n H_{2n}] + [CO_2]_{\text{producido}}} \times 100 \quad (4.2)$$

y la actividad para producir una especie determinada a partir de la ecuación 4.3.

$$r_i = \frac{FCO \times C_i}{W} \quad (4.3)$$

donde r_i es la actividad para la especie i en $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$; FCO es el flujo de CO que pasa a través del reactor en $\mu\text{mol min}^{-1}$ y W es la masa del catalizador en gramos.

En la hidrogenación de CO_2 , la conversión se calculó mediante la ecuación 4.4, ya que sólo se obtuvo una mezcla de CH_4 y CO .

$$C = \frac{[\text{CH}_4] + [\text{CO}]}{[\text{CO}_2]_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (4.4)$$

La selectividad para producir metano, a partir de la ecuación 4.5.

$$S = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4] + [\text{CO}]_{\text{producido}}} \times 100 \quad (4.5)$$

y la actividad, según la ecuación 4.3, después de sustituir F_{CO} por F_{CO_2} .

4.3 RESULTADOS Y DISCUSION

En este apartado se presentarán y discutirán, en primer lugar, los resultados obtenidos en la hidrogenación de eteno, y posteriormente, la hidrogenación de los óxidos de carbono.

4.3.1 Hidrogenación de eteno

Los catalizadores que se estudiaron fueron el W4,8 y el HW6,1, los cuales se trataron previamente en flujo de H_2 a 748 y 973 K, y en flujo de He a 1223 K. El producto de la hidrogenación de eteno, con todos ellos, fue etano. Los tratamientos térmicos en He a 748 y 973 K dieron lugar a catalizadores que no presentaban actividad alguna en el rango de temperaturas estudiado.

Los resultados obtenidos con el catalizador W4,8 después del tratamiento a 973 K en H₂ durante 4 h se encuentran representados en la Figura 4.1. En ella se observa que el catalizador empieza a ser activo a una temperatura de aproximadamente 523 K, aumentando la actividad hasta la temperatura de 623 K. Una vez alcanzada esta temperatura, se estudió la variación de la actividad en función del tiempo de reacción, y como se puede observar, se produce una pérdida de actividad que, al cabo de 5 h de reacción, es aproximadamente de un 50 % con respecto a la encontrada a 623 K.

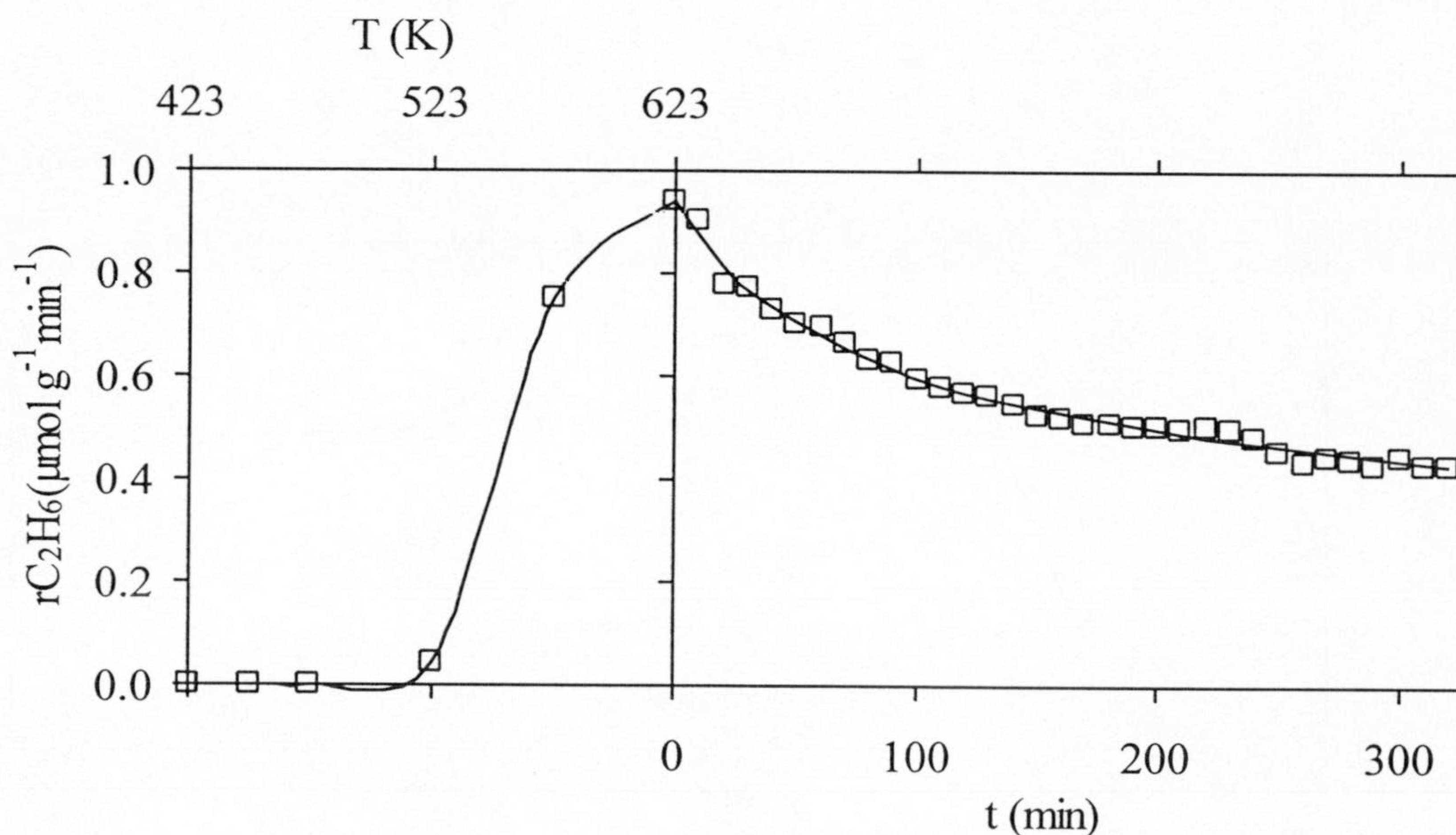


Figura 4.1.- Variación de la actividad del catalizador W4,8 en la hidrogenación de eteno en función de la temperatura de reacción y del tiempo de reacción a 623 K. El catalizador fue tratado previamente a 973 K en H₂ durante 4 h.

La reducción del catalizador W4,8 a 748 K en H₂ durante 4 h, Figura 4.2, hace que este comience a ser activo a una temperatura de aproximadamente 500 K, es decir, menor que en el caso anterior, alcanzando la máxima actividad a 598 K aproximadamente, también menor que en el caso anterior y siendo la actividad inicial, a esa temperatura, unas nueve veces mayor que cuando la reducción se llevó a cabo a 973 K. Al contrario que en el caso anterior, se alcanza una actividad estable aproximadamente a la hora de haberse iniciado la reacción a 598 K, siendo la pérdida de actividad con respecto a la que presentaba inicialmente este catalizador a esa temperatura de un 33 %.

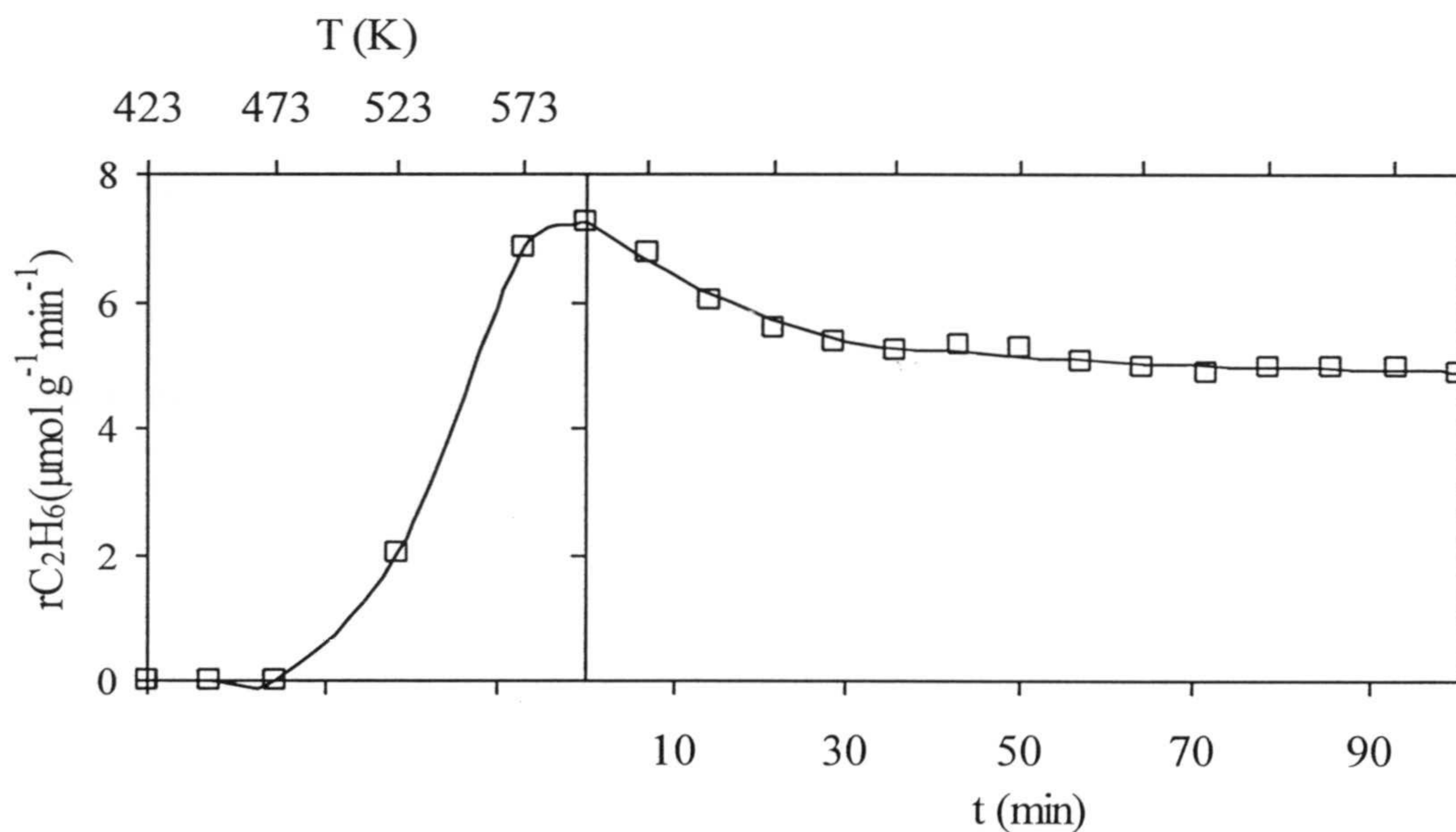


Figura 4.2.- Variación de la actividad del catalizador W4,8 en la hidrogenación de eteno en función de la temperatura de reacción y del tiempo de reacción a 598 K. El catalizador fue tratado previamente a 748 K en H₂ durante 4 h.

Según se puso de manifiesto en el Capítulo I, mediante DRX y XPS, después de los tratamientos en H_2 a 748 y 973 K el catalizador está constituido por una mezcla de wolframio metálico y trióxido de wolframio. El tamaño medio de partícula del wolframio en el catalizador W4,8 fue de 5,2 nm cuando la reducción se llevó a cabo a 748 K, mientras que este fue de 11,1 a 973 K. Por tanto, el menor tamaño medio de partícula a 748 K explicaría la mayor actividad del catalizador después del tratamiento a esa temperatura. La pérdida de actividad de los catalizadores con el tiempo de reacción sería debido a la deposición de carbono sobre la superficie de los mismos. La mayor pérdida en actividad del catalizador tratado a 973 K, en comparación al tratado a 748 K, puede ser debida a que el mayor tamaño medio de partícula del primero favorezca la deposición de carbono sobre el wolframio metálico.

Después del tratamiento térmico en He a 1223 K el catalizador tenía una actividad inicial muy alta, mayor que en los casos anteriores, incluso a una temperatura de reacción de 273 K, pero ésta, disminuía rápidamente hasta cero después de unos 30 min de reacción, como puede observarse en la Figura 4.3. Cuando la temperatura de reacción se elevó a 423 K, la actividad fue también muy alta, similar a la anterior, disminuyendo ésta más lentamente, así después de unos 100 min la actividad fue nula. Cuando la temperatura de reacción se incrementó a 623 K, también se obtuvo una actividad inicial muy alta, aunque ligeramente inferior a la encontrada en los otros casos, siendo ahora la desactivación muy lenta. Después de 200 min de reacción a 623 K, el catalizador fue regenerado mediante calentamiento en He a 1223 K durante 1 h, y como puede verse en la Figura 4.3, la nueva actividad inicial del catalizador regenerado es algo mayor que la del original.

Estos resultados son interesantes y muestran que, después del tratamiento a 1223 K en He, se obtiene un catalizador muy activo, pero que se desactiva con mayor o menor velocidad dependiendo de la temperatura de reacción. Así, cuanto más alta es la temperatura de reacción, entre 273 y 623 K, menor es la velocidad de desactivación del catalizador.

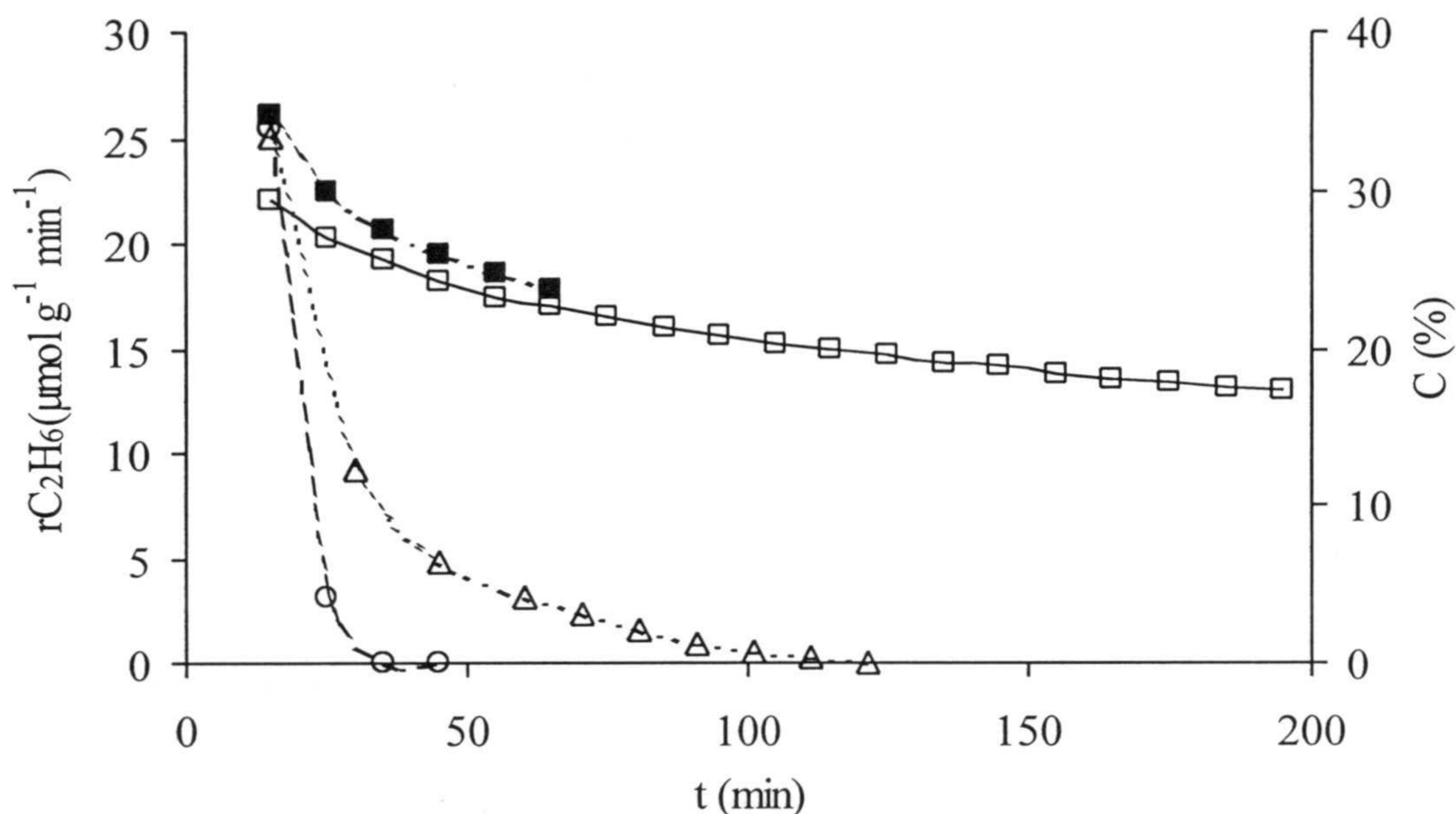


Figura 4.3.- Variación de la actividad y conversión para formar etano en la hidrogenación de eteno a diferentes temperaturas de reacción sobre el catalizador W4,8 tratado en He a 1223 K durante 4 h. ○, 273 K; △, 423 K; □, 623 K; ■, regenerado 1h a 1223 K; 623 K.

El tratamiento en He a 1223 K de estos catalizadores produjo una mezcla de wolframio metálico, carburo de wolframio y óxido de wolframio, según DRX y XPS. En el catalizador W4,8 después de este tratamiento térmico, el tamaño medio de partícula de wolframio fue de 22 nm, Tabla 1.10, siendo éste mucho mayor que el

encontrado después de los tratamientos en H_2 , por tanto, la mayor actividad del catalizador W4,8 después del tratamiento térmico en He a 1223 K no puede ser debido a la presencia de W, así como tampoco a la presencia de WO_3 , ya que éste es inactivo. Todo esto, nos lleva a la conclusión de que es la presencia de carburo o carburos de wolframio el responsable de la mayor actividad del catalizador. Así, se ha encontrado^{9,11} que el carburo de wolframio es activo como catalizador en la hidrogenación de eteno, y anteriormente, Levy y Boudart¹⁴ indicaron que existen similitudes en el comportamiento catalítico del Pt y el WC.

La variación de la velocidad de desactivación del catalizador con la temperatura de reacción puede ser debida, por una parte, a la fuerte adsorción del hidrocarburo sobre los sitios activos del catalizador¹⁸, o bien, a una fuerte adsorción sobre el conjunto: soporte + catalizador. Evidentemente, ambos procesos se darían conjuntamente y estarían favorecidos con la disminución de la temperatura de reacción. Así, se estudió la cinética de adsorción de eteno, a diferentes temperaturas de reacción, sobre el catalizador W4,8 tratado en He a 1223 K durante 4 h. Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Figura 4.4, pudiendo observarse que al cabo de unos 30 min la cantidad de C_2H_4 adsorbido sobre el catalizador W4,8 es, a 273 K, unas 6 veces mayor que la que lo hace a 423 y 623 K. Por lo que, posiblemente la velocidad de adsorción de moléculas de eteno sobre el catalizador a 273 K sea mayor que la de hidrogenación a etano, a parte de que la fortaleza de la adsorción sea mayor al disminuir la temperatura. Estos resultados explicarían la rápida desactivación del catalizador a bajas temperaturas de reacción.

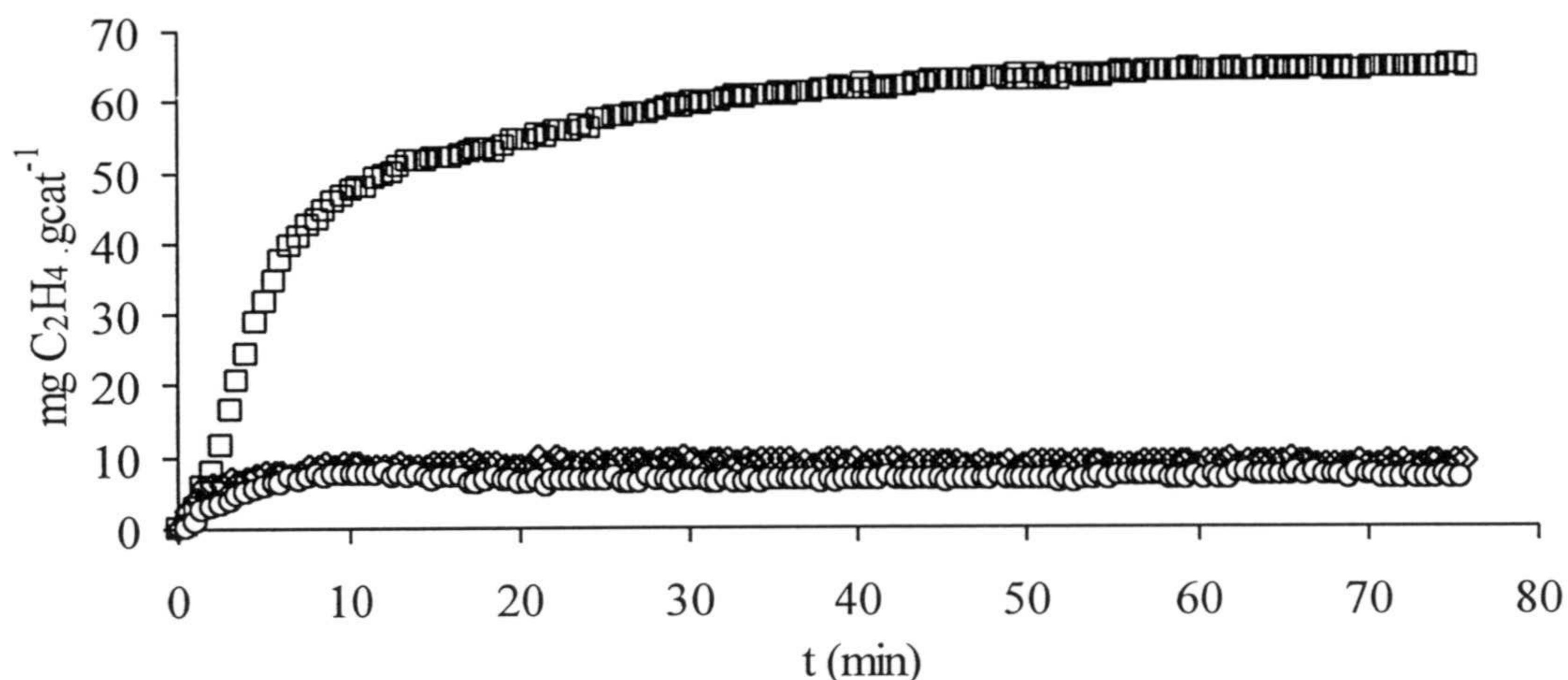


Figura 4.4.- Cinética de adsorción de eteno en el catalizador W4,8, tratado previamente a 1223 K en He durante 4 h, a diferentes temperaturas de adsorción. \square , 273 K; Δ , 423 K; \circ , 623 K.

Como se comentó anteriormente, después de regenerar durante 1 h el catalizador W4,8 pretratado en He a 1223 K, Figura 4.3, la actividad del catalizador regenerado fue ligeramente superior a la del original. Este hecho puede ser debido a que la regeneración, que se llevó a cabo también a 1223 K en He, produzca una mayor cantidad de carburo de wolframio de la que poseía el catalizador original. Con objeto de comprobar este punto, el catalizador W4,8 se trató durante 12 h a 1223 K en He y su actividad se estudió a 623 K. Los resultados obtenidos se encuentran en la Figura 4.5, y como puede observarse, la actividad inicial del catalizador a 623 K incrementó alrededor de tres veces cuando el tiempo de tratamiento a 1223 K aumentó de 4 a 12 h, lo que se debería al incremento en la proporción de carburo de wolframio presente con el tiempo de tratamiento.

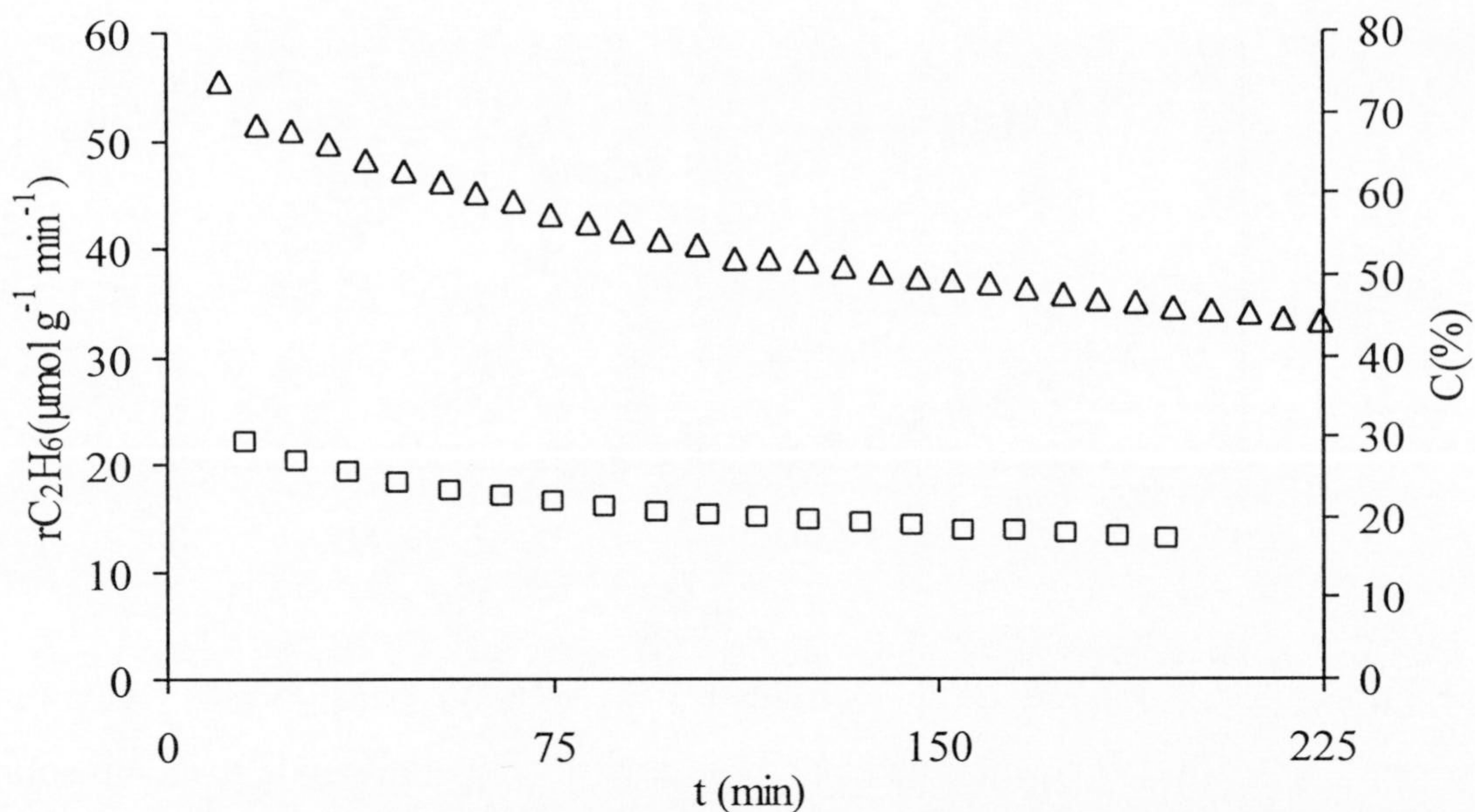


Figura 4.5.- Variación de la actividad y conversión para formar etano en la hidrogenación de eteno a 623 K, sobre el catalizador W4,8 tratado en He a 1223 K durante 4 h, □, 12 h, Δ.

El comportamiento del catalizador HW6,1 en la hidrogenación de eteno, después de su tratamiento a 1223 K en He, Figura 4.6, es similar al W4,8 en las mismas condiciones (Figura 4.3). Así, la actividad inicial disminuye rápidamente con el tiempo de reacción al disminuir la temperatura de reacción. Sin embargo, la actividad inicial del catalizador HW6,1 a 623 K es bastante mayor que la del W4,8 debido a la mayor dispersión del primero, como ya se vio en el Capítulo I.

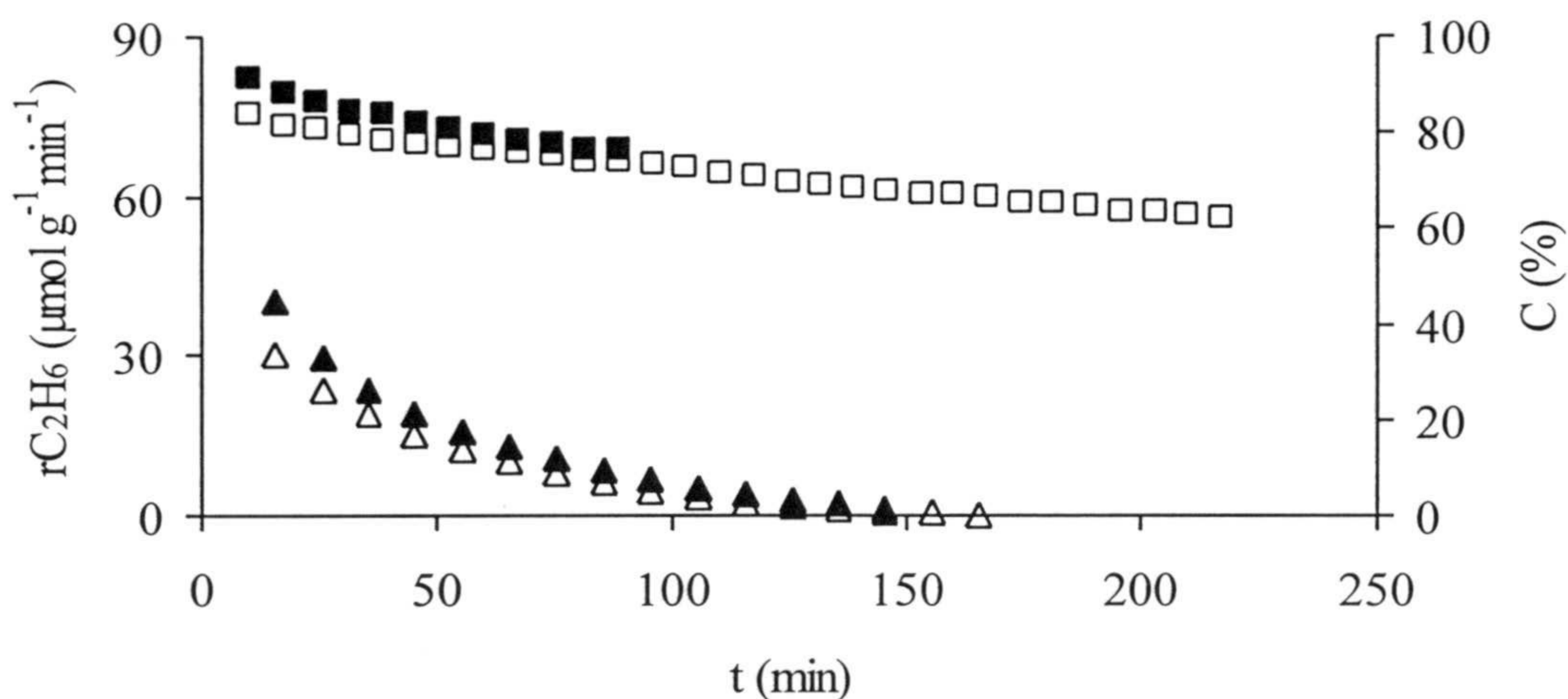


Figura 4.6.- Variación de la actividad y conversión para formar etano en la hidrogenación de eteno a diferentes temperaturas de reacción sobre el catalizador HW6,1 tratado en He a 1223 K durante 4 h. □, 623 K; ■, regenerado 1h a 1223 K, 623 K; Δ, 423 K; ▲, regenerado 1h a 1223 K, 423 K.

4.3.2 Hidrogenación de monóxido de carbono

La hidrogenación de monóxido de carbono se llevó a cabo con los catalizadores de wolframio previamente tratados en flujo de H₂ a 748 K y en flujo de He a 1223 K durante 4 h, ya que con ellos no se detectó una pérdida de actividad durante el tiempo que duraron los experimentos a diferentes temperaturas de reacción. Sin embargo, cuando el tratamiento se llevó a cabo a 973 K en H₂, los catalizadores se desactivaban con el tiempo de reacción, como puede verse en la Figura 4.7 para algunos catalizadores de la serie W y HW. Este comportamiento ya se encontró en el caso de la hidrogenación de eteno, y puede deberse, como se comentó anteriormente,

so that the largest crystal size of the particles of metallic tungsten, favors the deposition of carbon on them. The treatment of the catalysts at 973 K in He made them have a very small activity in the obtention of methane.

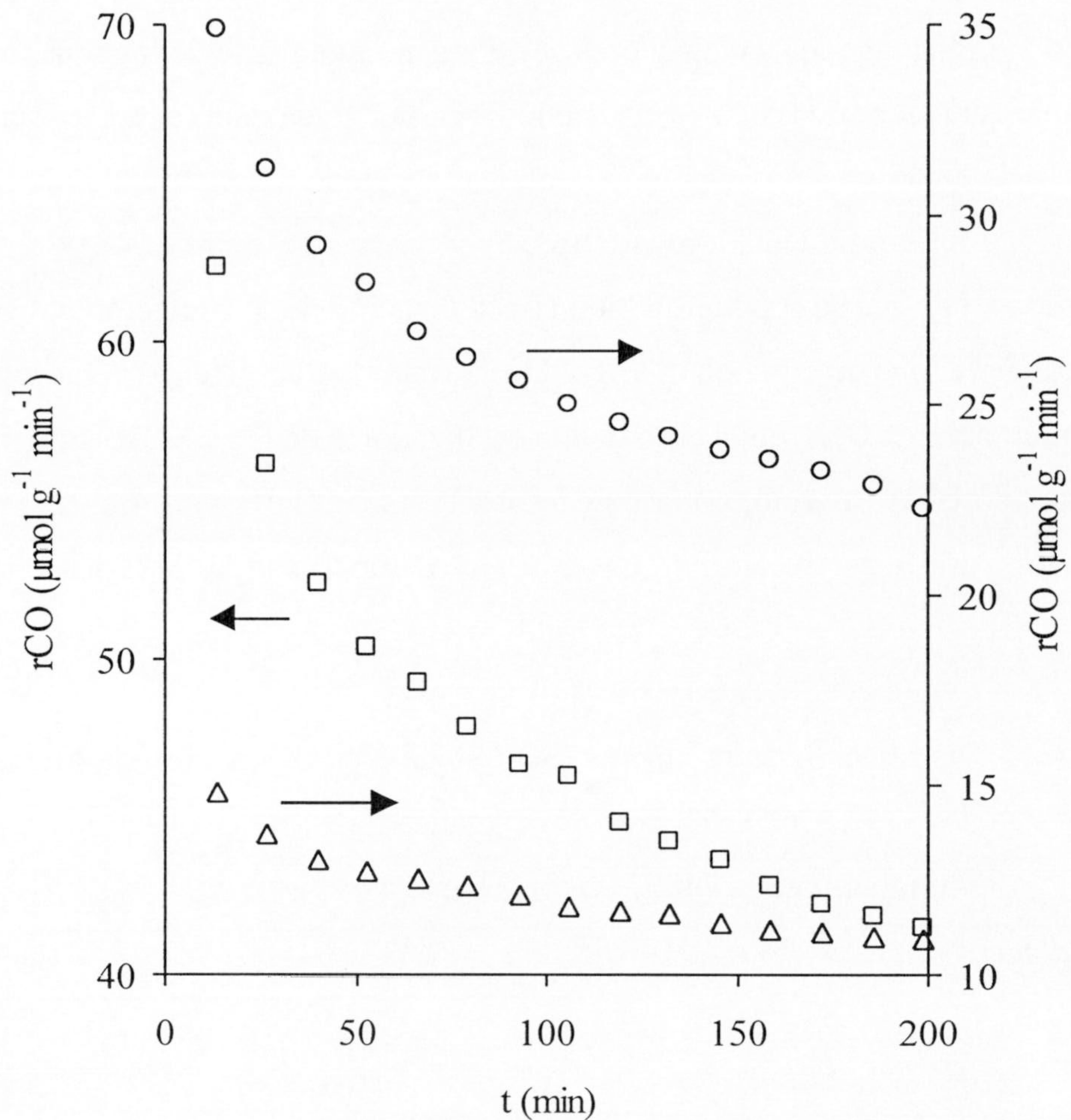


Figure 4.7.- Variation of the activity for the conversion of CO with the reaction time at the temperature of 623 K. Pretreatment at 973 K in H₂ during 4 h. Δ, W4,8; □, W23,1; ○, HW6,1.

Los resultados obtenidos, a una temperatura de reacción de 623 K, cuando los catalizadores se trataron en H₂ a 748 K se encuentran recogidos en las Tablas 4.1 y 4.2. Para otras temperaturas de reacción los resultados se encuentran recogidos en el Apéndice VII al final de la Memoria. La distribución de productos, recogida en la Tabla 4.1, indica que los catalizadores son fundamentalmente de metanación, ya que se obtiene alrededor de un 80 % de este hidrocarburo, seguido de, aproximadamente, un 20 % de etano y cantidades muy pequeñas de eteno. Como puede observarse, la selectividad para producir hidrocarburos, S, se encuentra entre el 44 y el 50 %. El resto sería CO₂, que se produciría bien por la reacción de dismutación del CO, o por la reacción del gas de agua entre CO y H₂O. Tanto la actividad para hidrogenar CO como para obtener CH₄, en el caso de los catalizadores de la serie W, incrementa con el contenido en wolframio, como puede observarse en la Figura 4.8. La energía de activación para la producción de CH₄, ECH₄, es superior a la de hidrogenación del CO, ECO.

Tabla 4.1.- Distribución de productos (%) obtenida en la reacción de hidrogenación de CO a 623 K con los catalizadores de wolframio soportados. Pretratamiento a 748 K en H₂ durante 4 h

Catalizador	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
W4,8	82,4	14,5	3,1
W9,1	79,6	19,6	0,8
W14,9	80,9	18,5	0,6
W23,1	80,4	19,1	0,5
HW6,1	79,1	16,1	4,8
HW15,1	81,3	17,6	1,1

Como puede observarse en la Tabla 4.2, la actividad de los catalizadores de la serie HW, tanto r_{CH_4} como r_{CO} , es mucho menor que la que les correspondería según su contenido en wolframio. Este hecho puede deberse, a que durante el tratamiento térmico en H_2 de estos catalizadores se produzca una mayor sinterización de las partículas de wolframio, posiblemente como consecuencia de la mayor movilidad del compuesto precursor, $W(CO)_6$, o de sus productos de descomposición

Tabla 4.2.- Conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos y actividad de los catalizadores en la hidrogenación de CO a 623 K. Energías de activación en el intervalo de 623 a 673 K. Pretratamiento a 748 K en H_2 durante 4 h

Catalizador	C	S	r_{CH_4}	r_{CO}	ECO	E_{CH_4}
	(%)		$\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$		kJ mol^{-1}	
W4,8	0,99	44	2,69	8,72	$64,1 \pm 1,6$	$70,9 \pm 1,2$
W9,1	2,68	50	7,72	23,35	$53,2 \pm 1,5$	$62,4 \pm 1,4$
W14,9	3,32	49	11,73	35,50	$53,8 \pm 2,0$	$62,5 \pm 1,9$
W23,1	3,72	50	16,65	49,86	$53,7 \pm 2,2$	$58,5 \pm 1,7$
HW6,1	0,40	33	0,78	3,57	$59,1 \pm 1,3$	$89,6 \pm 3,3$
HW15,1	1,32	45	3,63	11,69	$61,8 \pm 2,0$	$70,3 \pm 1,9$

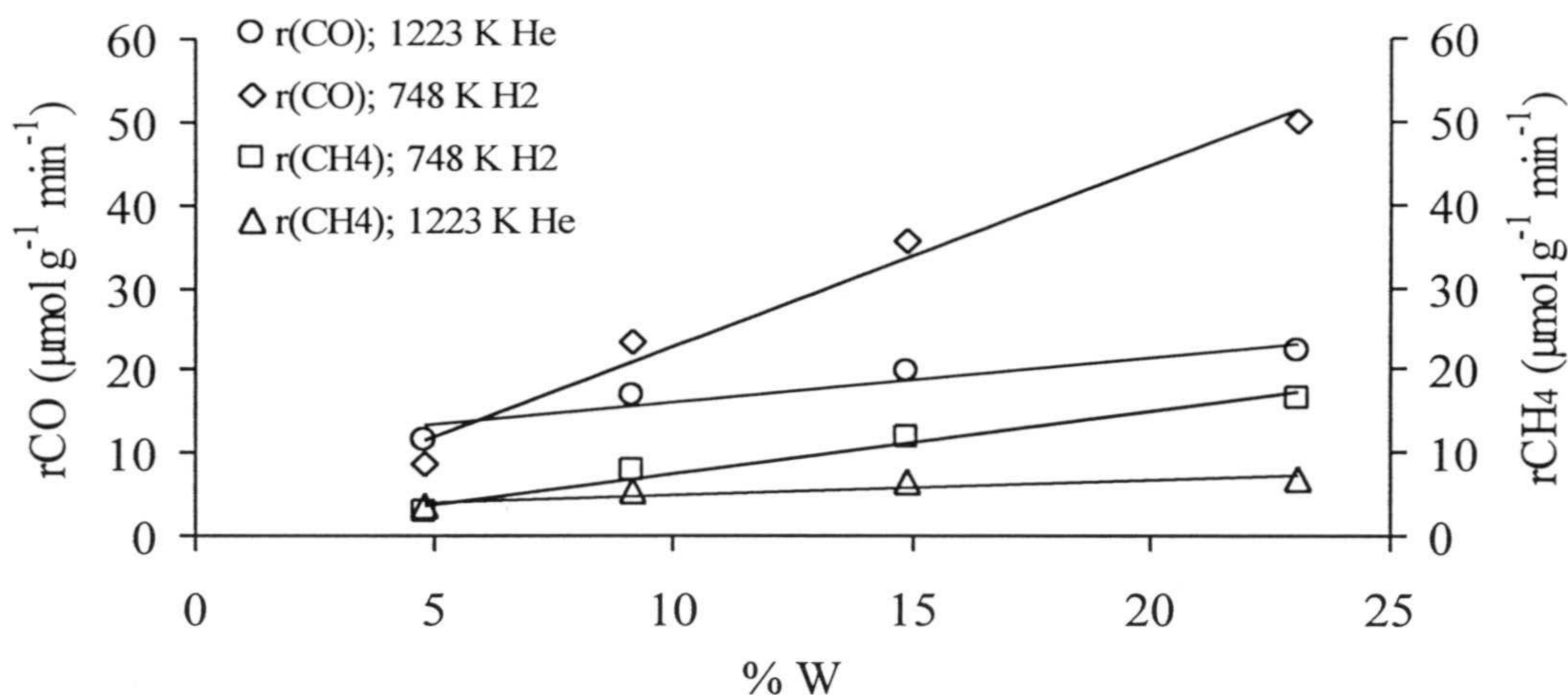


Figura 4.8.- Variación de la actividad de los catalizadores de la serie W en la hidrogenación de CO en función del porcentaje de wolframio. Tratamientos previos en H₂ a 748 K y en He a 1223 K.

Los resultados encontrados, a una temperatura de reacción de 623 K, cuando el tratamiento previo de los catalizadores se llevó a cabo a 1223 K en He, se encuentran recogidos en las Tablas 4.3 y 4.4. Para otras temperaturas de reacción los resultados se encuentran recogidos en el Apéndice VII al final de la Memoria. Como puede observarse, la distribución de productos y la selectividad para la obtención de hidrocarburos, S, son bastante similares a las encontradas anteriormente. Sin embargo, ahora tanto rCH₄ como rCO son menores que los que se obtuvieron después del pretratamiento en H₂ a 748 K, aumentando también estos valores con el contenido en W de los catalizadores, como se puede observar en la Figura 4.8.

Tabla 4.3.- Distribución de productos (%) obtenida en la reacción de hidrogenación de CO a 623 K con los catalizadores de wolframio soportados. Pretratamiento a 1223 K en He durante 4 h

Catalizador	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
W4,8	86,4	13,0	1,6
W9,1	80,2	18,1	1,7
W14,9	83,6	15,0	1,4
W23,1	78,9	19,4	1,7
HW6,1	82,3	16,5	1,2
HW15,1	82,8	15,2	2,0

Tabla 4.4.- Conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos y actividad de los catalizadores en la hidrogenación de CO a 623 K. Energías de activación en el intervalo de 623 a 673 K. Pretratamiento a 1223 K en He durante 4 h

Catalizador	C	S	rCH ₄	rCO	ECO	ECH ₄
	(%)		μmol g ⁻¹ min ⁻¹		kJ mol ⁻¹	
W4,8	1,30	41	3,47	11,45	70,0 ± 1,9	82,3 ± 2,2
W9,1	1,59	46	5,30	17,03	62,3 ± 2,3	79,8 ± 3,2
W14,9	1,50	46	6,41	19,60	63,1 ± 2,2	80,5 ± 2,1
W23,1	1,21	47	6,80	22,12	63,9 ± 1,8	80,9 ± 2,9
HW6,1	1,24	42	3,25	11,07	58,5 ± 1,6	74,7 ± 1,7
HW15,1	1,39	46	5,98	18,50	54,3 ± 1,2	71,8 ± 1,9

Es interesante señalar que, en la hidrogenación de CO, la presencia de carburo de wolframio en el catalizador no produce un incremento en la actividad del mismo, como ocurría en la hidrogenación de eteno. Así, Leclercq y col.¹⁹ encontraron que las propiedades catalíticas de los carburos metálicos son muy sensibles a las condiciones experimentales, de tal forma que, para reacciones químicas llevadas a cabo en atmósferas reductoras, se observó que la actividad del carburo metálico fue, en general, mayor que la del metal de procedencia, mientras que en reacciones que implicaban un exceso de oxígeno, generalmente, el carburo era menos activo que el metal.

Finalmente, y al contrario que en el caso anterior, los catalizadores de la serie HW presentan una actividad comparable a los de la serie W de parecido contenido en wolframio. Estos resultados parecen indicar que el tratamiento en H₂ a alta temperatura de los catalizadores de la serie HW favorece la sinterización de las partículas de wolframio.

4.3.3 Hidrogenación de dióxido de carbono

En el caso de la hidrogenación de CO₂ sólo se obtuvieron como productos de reacción: CH₄ y CO. Al igual que en la hidrogenación de CO, cuando los catalizadores se trataron a 973 K en H₂ también se observó una pérdida de actividad con el tiempo de reacción, como puede verse en la Figura 4.9.

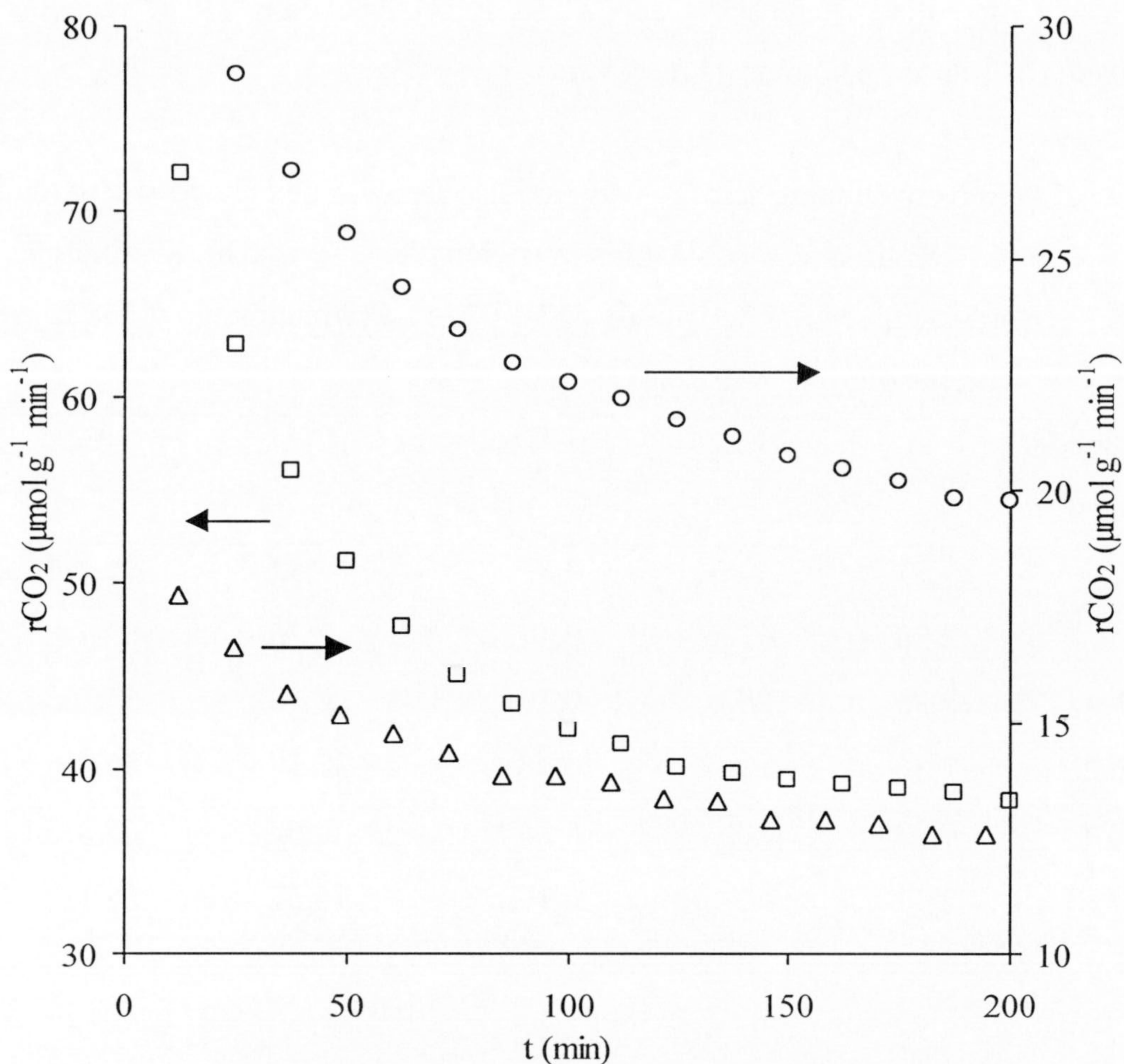


Figura 4.9.- Variación de la actividad para la conversión de CO₂ con el tiempo de reacción a la temperatura de reacción de 623 K. Pretratamiento a 973 K en H₂ durante 4 h. Δ, W4,8; □, W23,1; ○, HW6,1.

Por tanto, sólo se estudió esta reacción, en función de la temperatura, después del pretratamiento a 748 K en H₂, tratamiento que no daba lugar a la desactivación con el tiempo de reacción. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 4.5

para una temperatura de reacción de 623 K. En el Apéndice VII se recogen los resultados a otras temperaturas de reacción.

Tabla 4.5.- Conversión total, selectividad para la obtención de metano y actividad de los catalizadores en la hidrogenación de CO₂ a 623 K. Energías de activación en el intervalo de 623 a 673 K. Pretratamiento a 748 K en H₂ durante 4 h

Catalizador	C	SCH ₄	rCH ₄	rCO ₂	E _{CO₂}
	(%)		μmol g ⁻¹ min ⁻¹		kJ mol ⁻¹
W4,8	1,57	2,9	0,33	11,52	66,2 ± 2,2
W9,1	2,38	2,7	0,47	17,26	62,4 ± 1,4
W14,9	2,95	3,0	0,79	26,35	55,7 ± 1,2
W23,1	2,88	2,9	0,93	32,18	56,6 ± 0,8
HW6,1	0,78	0,7	0,04	5,78	65,8 ± 1,0
HW15,1	2,11	1,2	0,19	15,57	58,1 ± 1,2

Después del pretratamiento en H₂, Tabla 4.5, los catalizadores, fundamentalmente, producen CO, ya que la selectividad para obtener CH₄, SCH₄, es muy pequeña, alrededor del 3 %, es decir, que rCO₂ es mucho mayor que rCH₄. Ambas actividades incrementan con el contenido en wolframio como puede apreciarse en la Figura 4.10. Al igual que en el caso de la hidrogenación de CO, los catalizadores de la serie HW, después de este tratamiento, eran menos activos que los de la serie W de contenido en wolframio similar. Los valores de E_{CO₂} son similares a los encontrados en la hidrogenación de CO, ECO.

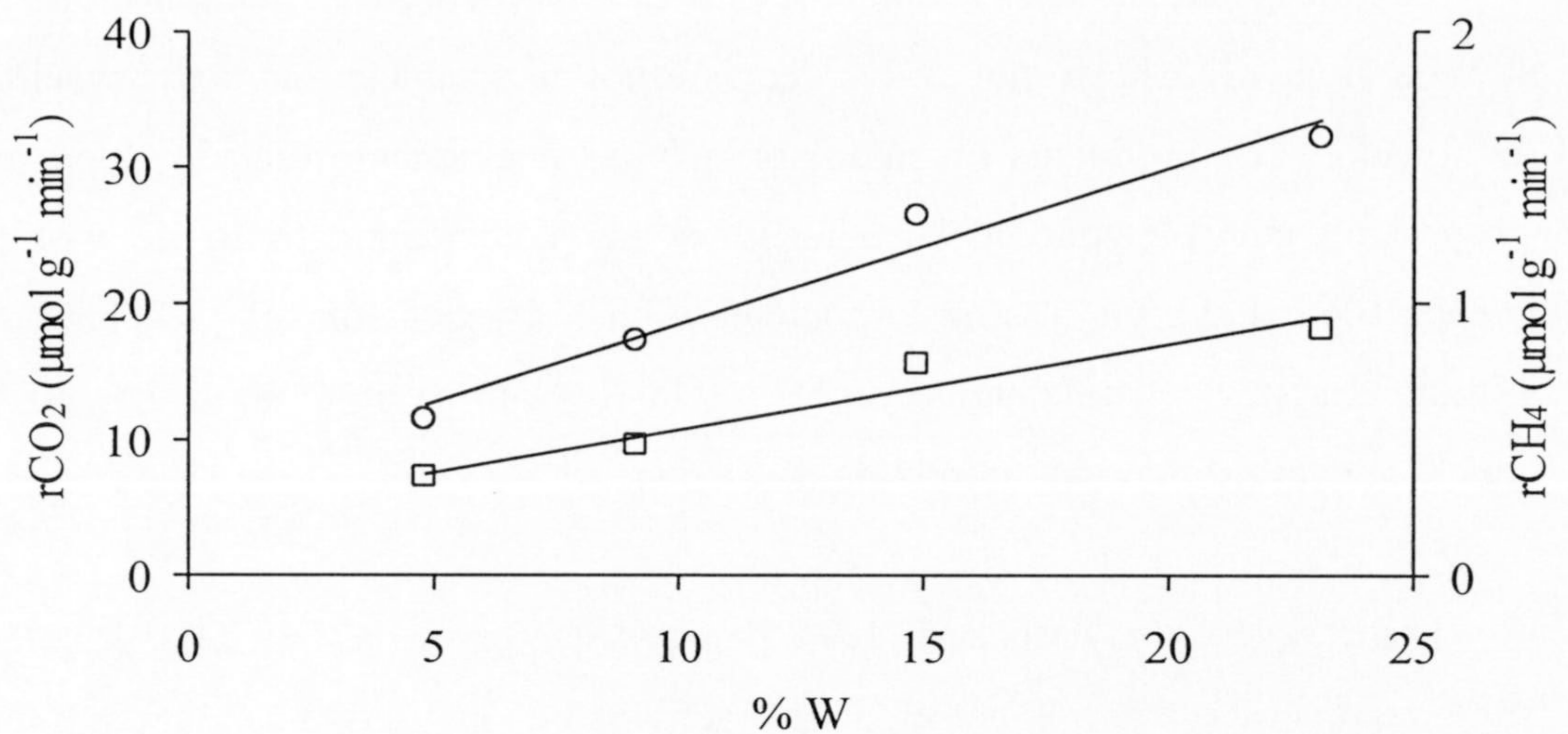


Figura 4.10.- Variación de la actividad en función del porcentaje de W en la hidrogenación de CO₂. Tratamiento previo en H₂ a 748 K. □, rCH₄; O, rCO₂.

4.4 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la hidrogenación de eteno indican que, los catalizadores conteniendo carburo de wolframio eran mucho más activos que los de wolframio metálico. Esta mayor actividad se conseguía incluso a temperaturas tan bajas como 273 K. Sin embargo, la desactivación era muy rápida, habiéndose encontrado que al aumentar la temperatura de reacción entre 273 y 623 K, disminuía la velocidad de desactivación. Este hecho se debe a la fuerte adsorción de hidrocarburos, bien sobre los sitios activos del catalizador, o sobre el conjunto catalizador + soporte, lo que se ve favorecido al disminuir la temperatura.

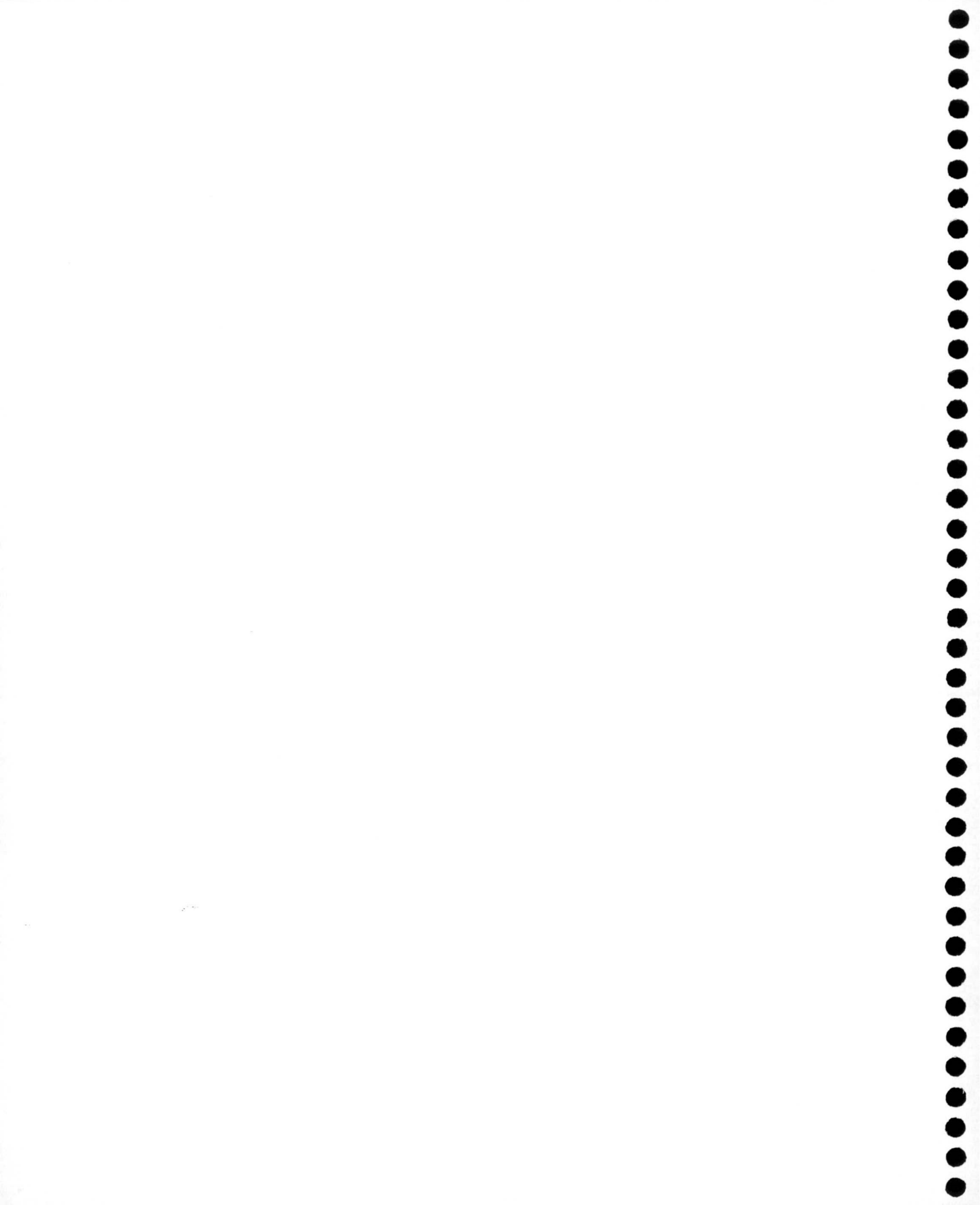
La hidrogenación de CO se llevó a cabo después de los tratamientos en H₂ a 748 K y en He a 1223 K ya que en los demás casos se producía una desactivación del catalizador. Los productos obtenidos eran fundamentalmente metano, y en menor proporción etano, siendo los catalizadores que contenían carburo de wolframio menos activos que los que no lo contenían. La hidrogenación del CO₂ también se estudió después del tratamiento en H₂ a 748 K. Sólo se obtuvieron metano, y en mucha mayor proporción, monóxido de carbono.

Los catalizadores de la serie HW, preparados a partir del W(CO)₆, después del tratamiento en H₂ a 748 K presentan una actividad en la hidrogenación, tanto de CO como de CO₂, mucho menor que la de los de la serie W, preparados a partir de wolframato amónico, de similar contenido en wolframio. Sin embargo, después del tratamiento en He a 1223 K la actividad de los catalizadores de ambas series era similar (para parecidos contenidos en metal). Esto puede deberse a que el tratamiento en H₂ produzca una mayor sinterización en los catalizadores de la serie HW, debido a la mayor movilidad del W(CO)₆ o de sus productos de descomposición.

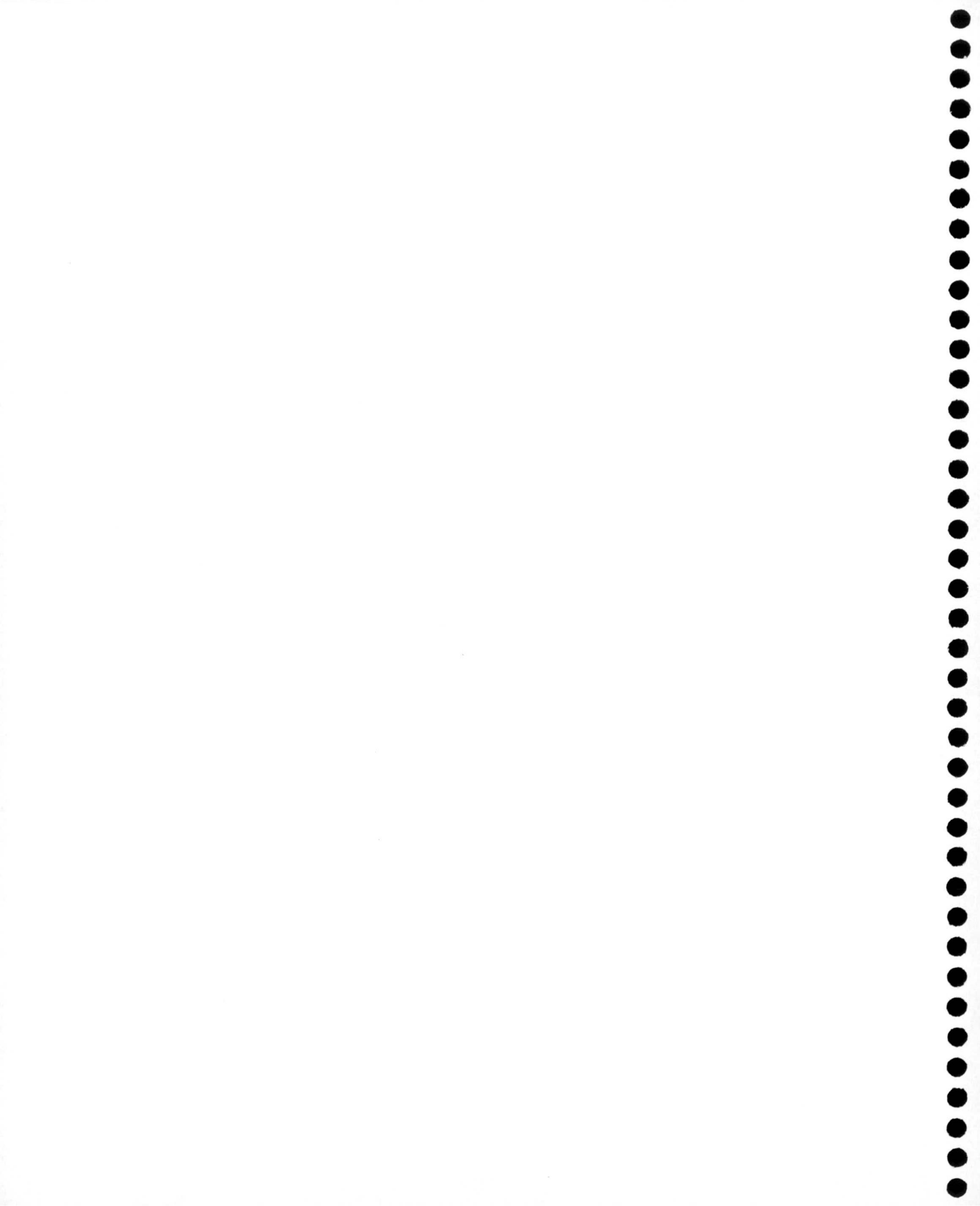
4.5 REFERENCIAS

- 1.- J.M. Thomas, W.J. Thomas. *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*; Academic Press: New York. (1967).
- 2.- G.A. Somorjai. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; John Wiley. New York. (1994).
- 3.- J.M. Thomas, W.J. Thomas. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; VCH. Weinheim. (1997).

- 4.- A. Brenner, D.A. Hucul. *Inorg. Chem.* 18, 2836 (1979).
- 5.- A. Brenner. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 251 (1979).
- 6.- A. Kasuzawa, R.H. Howe. *J. Catal.* 63, 447 (1980).
- 7.- D.A. Hucul, A. Brenner. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 830 (1982).
- 8.- P.N. González, M.A. Villa-García, A. Brenner. *J. Catal.* 118, 360 (1989).
- 9.- I. Kojima, E. Miyazaki, Y. Inoue, Y. Yasumori. *J. Catal.* 59, 472 (1979).
- 10.- I. Kojima, E. Miyazaki, Y. Inoue, Y. Yasumori. *J. Catal.* 73, 128 (1982).
- 11.- B. Vidick, J. Lemaitre, L. Leclercq. *J. Catal.* 99, 439 (1986).
- 12.- R. D. Oades, S.R. Morris, R.B. Moyes. *Catalysis Today* 10, 379 (1991).
- 13.- D.Y. Qin, Z. Gao. *J. Nat. Gas. Chem.* 1, 30 (1992).
- 14.- R.B. Levy, M. Boudart. *Science* 181, 547 (1973).
- 15.- M. Boudart, S.T. Oyama, L. Leclercq. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 7A, 578 (1981).
- 16.- M.J. Ledoux, C. Pham Huu. *Catalysis Today* 15, 263 (1992).
- 17.- A. Katrib, F. Hemming, L. Hilaire, P. Wehrer, G. Maire. *J. Elec. Spectroscopy* 68, 589 (1994).
- 18.- P.N. González, M.A. Villa-García, A. Brenner. *J. Catal.* 118, 360 (1989).
- 19.- G. Leclercq, M. Kamal, J.-F. Lamonier, L. Feigenbaum, P. Malfoy, L. Leclercq. *Appl. Catal. A.* 121, 169 (1995).



APENDICE I



05-0388		Wavelength=1.542					
WO ₃		d Å	Int	h k l	d Å	Int	h k l
		3.9000	40	0 0 1	1.1800	50	3 3 1
Tungsten Oxide		3.7000	100	1 1 0	1.1670	20	2 0 3
		3.1600	30	1 0 1	1.1500	20	
		2.7000	85	1 1 1	1.1200	20	4 2 1
Rad.: CuKα λ: 1.542 Filter.: Ni Beta M d-sp: Debye-Shcerre		2.6300	40	2 0 0	1.0900	8	4 0 2
		2.1800	45	2 0 1	1.0670	20	4 1 2
Cut off: Int.: Estimation I/Cor.:		2.0100	30	2 1 1	1.0460	20	3 3 2
		1.9500	20	0 0 2	1.0450	20	3 0 3
Ref: Kehl, Gulf Research and Development Company, Pittsburg		1.8600	50	2 2 0	1.0300	20	5 1 0
Pennsylvania, USA, Private Communication		1.8400	40	1 0 2	1.0000	8	
		1.7300	35	1 1 2	0.9970	20	5 1 1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4/nmm (129)		1.6800	50	2 2 1	0.9770	20	0 0 4
a: 5.25	b: c: 3.91 A: C: 0.7448	1.6600	60	3 1 0	0.9700	20	3 2 3
α:	β: γ: Z: mp:	1.6000	8	3 0 1	0.9280	20	4 4 0
		1.5700	20	2 0 2	0.9230	20	4 0 3
Ref.: Kehl et al., J. Appl. Phys., 23, 212 (1952)		1.5300	60	3 1 1	0.9210	20	
		1.5000	40	2 1 2			
Dx: 7.145 Dm: SS/FOM: F30= 7(.105, 39)		1.3650	8	3 2 1			
		1.3500	20	2 2 2			
		1.3200	20	4 0 0			
Pattern at 770 C. CAS#: 1314-35-8. This form of WO ₃		1.3000	8	0 0 3			
Exists only above 725 C. PSC: tP8. Mwt: 231.85.		1.2650	50	1 0 3			
Volume [CD]: 107.77		1.2440	20	4 0 1			
		1.2100	8	4 1 1			

20-1324				Wavelength=1.5418			i		
WO ₃				d Å	Int	h k l	d Å	Int	h k l
				3.8500	100	0 0 1	1.6740	10	2 4 0
Tungsten Oxide				3.7500	65	0 2 0	1.6650	16	4 0 1
				3.6900	95	2 0 0	1.6570	16	4 2 0
				3.4300	2	0 1 1	1.6450	6	1 4 1
Rad.: CuKα	λ: 1.5418	Filter.: Ni Beta M d-sp:		3.3500	10	1 2 0	1.5970	2	3 3 1
				3.1000	25	1 1 1	1.5530	6	2 2 2
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:		2.6860	35	0 2 1	1.5350	10	2 4 1
				2.6620	35	2 0 1	1.5220	10	4 2 1
Ref: Roth, Waring, J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A, 70, 281 (1996)				2.6330	50	2 2 0	1.4930	6	3 4 0
				2.5250	6	1 2 1	1.4860	6	4 3 0
				2.1730	16	2 2 1			
Sys.: Orthorhombic		S.G.:		2.0990	2	0 3 1			
a: 7.384	b: 7.512	c: 3.846	A: 0.9830	C: 0.5120	2.0560	2	3 2 0		
α:	β:	γ:	Z: 8	mp:	2.0180	10	1 3 1		
				1.9980	6	3 1 1			
Ref.: Ibid				1.9230	20	0 0 2			
				1.8780	10	0 4 0			
Dx: 14.437	Dm:	SS/FOM: F30= 39(.0152, 51)		1.8460	20	4 0 0			
				1.8200	10	1 4 0			
				1.8060	16	1 1 2			
CAS #: 1314-35-8. Stabilized with 2 % Nb ₂ O ₅ . O3W				1.7120	10	0 2 2			
Type. Mwt: 231.85. Volume[CD]: 213.33.				1.7060	10	2 0 2			
				1.6880	16	0 4 1			

30-1387				Wavelength=1.54050			C		
WO _{2.92}				d Å	Int	h k l	d Å	Int	h k l
Tungsten Oxide				6.7130	2	-1 0 8	2.0850	2	-2 0 28
				5.6190	2	-1 0 10	1.9552	6	-2 0 30
				4.7980	5	-1 0 12	1.9100	9	0 2 0
				4.1700	13	-1 0 14	1.8780	10	6 0 6
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter.: d-sp: Calculated				3.9760	3	-3 0 2	1.8705	6	5 0 16
				3.9350	6	3 0 0	1.8398	3	-2 0 32
Cut off: Int.: Calculated I/Cor.: 7.03				3.8200	100	0 1 0	1.8301	2	-2 1 28
				3.6800	78	-1 0 16	1.8013	2	1 2 9
Ref: Smith, D., Fausey, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977)				3.4850	2	3 0 6	1.7930	2	-2 2 7
				3.2880	2	-1 0 18	1.7405	6	-2 1 30
				3.1580	2	-2 1 5	1.7365	5	-1 2 14
Sys.: Monoclinic S.G.: P2/c (13)				3.1220	3	-2 1 6	1.7091	4	3 2 2
a: 11.930 b: 3.820 c: 59.720 A: 3.1230 C: 15.6335				3.0790	3	-2 1 7	1.7002	8	-5 0 28
α: 3: 98.300 γ: Z: 50 mp:				2.9880	2	1 1 12	1.6952	13	-1 2 16
				2.9460	3	2 0 16	1.6853	17	3 2 5
Ref.: Sundberg, Acta Crystallogr., Sec. B, 32, 2144 (1976)				2.8170	5	4 0 4	1.6586	6	5 0 22
				2.7410	4	-3 1 0	1.5608	8	2 2 18
Dx: 7.108 Dm: SS/FOM: F30= 38(.0018, 443)				2.7300	3	2 1 10	1.5533	7	-5 1 28
				2.7100	40	-4 0 12	1.5416	7	1 1 34
				2.6500	38	-1 1 16	1.5214	4	5 1 22
Peak height intensity. O3W type. C.D. Cell: a=59.187,				2.6010	2	-4 0 14	1.5181	3	2 2 20
b=3.820, c= 11.930, β=93.20, a/b=15.4940, c/b=3.1230,				2.5020	2	2 0 20			
S.G.= P2/n(13). PSC: mp196. Mwt: 230.57. Volume [CD]:				2.4920	2	-1 1 18			
2693.09.				2.2100	20	-4 1 12			

© 1996 JCPDS- International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

05-0386				Wavelength=1.5418			i
χ -W ₂₀ O ₅₈				d Å	Int	h k l	
				4.2800	20	1 0 5	1.5240 20 -5 1 11
Tungsten Oxide				3.8900	55	-3 0 5	1.3650 20 -5 0 15
				3.7700	100	0 1 0	1.3590 20 2 2 11
				3.7000	55	3 0 2	1.3370 35 -6 2 5
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter.:	d-sp: Guinier 80.0	3.6400	60	1 0 6	1.2820 25 8 1 6
				2.8210	15	1 1 5	1.2750 10 3 0 17
Cut off:	Int.: Estimation	I/Icor.:		2.7290	80	4 0 3	1.2690 5 -7 2 2
				2.7070	45	3 1 1	1.2620 35 5 2 9
Ref: Magneli, A. et al., Univ. Of Uppsala, Sweden, Private Communication				2.6400	50	3 1 2	1.2550 30 2 0 18
				2.6200	60	1 1 6	1.2480 10 -5 2 11
				2.2110	70	-2 1 8	1.2070 25 -2 3 4
Sys.: Monoclinic		S.G.: P2/m (10)		1.9630	35	2 0 11	1.1960 10 -10 0 4
a: 12.05	b: 3.767	c: 23.59	A: 3.1988 C: 6.2623	1.8980	50	-6 0 5	1.1890 25 3 3 2
α :	β : 94.72	γ :	Z: 1 mp:	1.8840	60	0 2 0	1.1470 20
				1.7410	30	2 1 11	1.1410 25 2 3 -8
Ref.: Ibid.				1.7200	10	-7 0 1	1.1330 10 6 1 15
				1.7000	20	5 0 9	1.1050 25
Dx: 7.165	Dm:	SS/FOM: F30= 2(.020, 662)		1.6950	60	-3 2 2	
				1.6800	30	0 0 14	
				1.6740	20	1 2 6	
Color: Blue				1.6660	10	-5 0 11	
O29W10 type. C.D. Cell: a=23.590, b=3.767, c=12.050,				1.5620	10	7 1 0	
β =94.72, a/b=6.2623, c/b=3.1988, S.G.=P2/m(10). PSC:				1.5500	65	7 1 1	
mP78. Mwt: 4604.97. Volume [CD]: 1067.17.				1.5370	25	-7 0 8	

© 1996 JCPDS- International Centre for Diffraction Data. All rights reserved

45-0167				Wavelength=1.5418			i
W ₁₉ O ₅₅				d Å	Int	h k l	
Tungsten Oxide				5.2340	2	-1 0 4	
				4.3030	15	-1 0 5	
				4.0280	12	-3 0 1	
				3.8930	55	-3 0 2	
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter.: Ni Beta M d-sp: Diffractometer				3.7870	72	0 1 0	
				3.7020	64	3 0 2	
Cut off: 17.6 Int.: Diffract I/Cor.:				3.6420	100	-1 0 6	
				3.0800	3	-1 1 4	
Ref: Rosique-Perez, C. Et al., J. Solid State Chem., 76, 313 (1988)				3.0240	1	4 0 0	
				2.8450	3	-1 1 5	
				2.7430	86	2 0 7	
Sys.: Monoclinic S.G.:				2.7230	20	3 1 1	
a: 12.13(1) b: 3.793(1) c: 22.45(1) A: 3.1980 C: 5.9188				2.6500	19	3 1 2	
α: β: 94.5(1) γ: Z: 1 mp:				2.6270	27	-1 1 6	
Ref.: Ibid.				2.2210	17	2 1 7	
				1.9720	19	-2 0 11	
Dx: 7.052 Dm: SS/FOM: F22= 2(.040, 297)				1.9050	19	-5 1 5	
				1.8900	14	0 2 1	
Prepared from tungsten and WO ₃ in vacuum at 950 °C for 10 days, grinding and annealing in vacuum at 1050 °C for 7 days. The WO ₃ was prepared by heating H ₂ WO ₄ for 3 days at 815 °C. C.D. Cell: a=22.450, b=3.793, c=12.310, β= 94.50, a/b=5.9188, c/b=3.1980, S.G.= Silicon used as An internal stand. Mwt: 4373.12. Volume [CD]: 1029.72.				1.8170	3	1 0 12	
				1.7480	10	-2 1 11	
				1.7220	2	-1 0 13	
				1.7010	36	-5 1 8	

© 1996 JCPDS- International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

36-0103				Wavelength=1.5418				i	
$W_{24}O_{68}$				d Å	Int	h k l	d Å	Int	h k l
Tungsten Oxide				9.4460	1	2 0 0	2.2470	4	-3 1 6
				8.3650	2	-1 0 2	2.2110	10	-7 0 6
				4.1870	1	-2 0 4	2.1950	12	6 1 2
				4.1240	1	0 0 4	2.0920	7	-4 0 8
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter.: d-sp: Guinier				3.9180	3	-3 0 4	1.9160	14	-8 0 7
Cut off: Int.: Film I/Cor.:				3.8340	80	1 0 4	1.8910	45	0 2 0
Ref: Booth, J. et al., J. Solid State Chem., 41, 293 (1982)				3.7850	100	0 1 0	1.8310	6	-4 1 8
				3.7420	2	5 0 0	1.7220	7	2 2 4
				3.5730	2	-4 0 4	1.7080	35	-3 0 10
				3.4810	5	2 0 4	1.6960	30	1 2 4
Sys.: Monoclinic S.G.:				3.3990	2	-2 0 5	1.6520	2	0 1 9
a: 19.31(2) b: 3.781(2) c: 17.07(1) A: 5.1071 C: 4.5147				3.2960	8	0 0 5	1.6480	5	3 1 8
α : β : 104.4(1) γ : Z: mp:				3.2420	3	3 1 0	1.6400	5	-11 0 6
Ref.: Ibid.				3.1140	5	6 0 0	1.6150	5	3 2 4
Dx: Dm: SS/FOM: F30= 4(.033, 247)				2.9620	1	-3 1 3	1.5680	11	2 1 9
				2.7950	6	-3 0 6	1.5550	32	-3 1 10
				2.7270	12	-3 1 4	1.5480	8	-4 1 10
				2.6930	64	1 1 4			
				2.5960	4	-4 1 4			
Indexed by editor. Mwt:5500.36. Volume[CD]: 1207.14.				2.5590	5	2 1 4			
				2.4830	8	5 0 4			
				2.4630	2	6 0 3			
				2.4080	3	1 1 5			
				2.3990	2	-8 0 1			

© 1996 JCPDS- International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

41-0745				Wavelength=1.5406				*	
W ₅ O ₁₄				d Å	Int	h k l	d Å	Int	h k l
Tungsten Oxide				11.6200	11	2 0 0	3.0680	6	7 3 0
				10.3800	18	2 1 0	2.9170	5	8 0 0
				7.4040	7	3 1 0	2.8950	43	8 1 0
				5.8460	5	4 0 0	2.8290	5	8 2 0
Rad.: CuKα1 λ: 1.5406 Filter.: d-sp: Guinier				5.5150	14	3 3 0	2.7950	4	4 4 1
				5.2200	4	4 2 0	2.7470	10	6 6 0
Cut off: Int.: Film I/Cor.:				4.5790	4	5 1 0	2.7140	20	6 0 1
				4.3380	3	5 2 0	2.7100	20	7 5 0
Ref: McColm, I., Steadman, R., Wilson, J., J. Solid State Chem., 23, 33 (1978)				4.1330	3	4 4 0	2.6960	6	6 1 1
				3.8880	25	6 0 0	2.6480	4	[6 2 1]
				3.8400	4	6 1 0	2.6300	42	5 4 9
Sys.: Tetragonal S.G.: P-42 ₁ m (113)				3.8030	100	0 0 1	2.5760	3	9 1 0
a: 23.33 b: c: 3.797 A: C: 0.1628				3.6880	4	6 2 0	2.5640	10	6 3 1
α: β: γ: Z: mp:				3.6450	40	5 4 0	2.5280	3	9 2 0
				3.6120	4	2 0 1	2.4890	13	5 5 1
Ref.: Ibid.				3.5710	4	2 1 1	2.4630	15	6 4 1
				3.4770	15	6 3 0	2.3690	3	9 4 0
Dx: Dm: SS/FOM: F30= 26(.023, 50)				3.3810	5	3 1 1	2.3030	30	8 1 1
				3.3030	16	5 5 0	2.2070	8	7 5 1
				3.2360	16	6 4 0	2.1660	4	10 4 0
Color: Bluish purple				3.2030	11	7 2 0	2.0460	7	11 3 0
Produced during the production of Fe-W bronzes. Mo ₅ O ₁₄				3.1840	3	4 0 1	1.9440	6	12 0 0
Type. KCl used as an internal stand. Single-crystal				3.1280	8	3 3 1	1.8980	48	8 7 1
data used. PSC: tP?. Mwt: 1143.24. Volume [CD]: 2066.66.				3.0680	6	4 2 1	1.8980	48	0 0 2

© 1996 JCPDS- International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

44-0396				Wavelength=1.5406			i
$W_{17}O_{47}$				d Å	Int	h k l	
Tungsten Oxide				9.1353	4	2 0 0	4 1 2
				6.6199	1	2 0 1	4 1 1
				6.0077	1	0 0 2	
				5.6057	2	-2 0 2	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5406 Filter.: d-sp: Guinier				5.3669	5	1 0 2	
				4.1151	6	-4 0 2	
Cut off: Int.: Film I/Cor.:				4.0095	22	0 0 3	
				3.7871	100	0 1 0	
Ref: Dobson, M., Tilley, R., Acta Crystallogr., Sec. B:				3.7506	6	1 0 3	
Structural science, 44, 474 (1988)				3.6764	1	5 0 0	
				3.5896	2	-1 1 1	
Sys.: Monoclinic S.G.: P2/m (10)				3.4963	8	-5 0 2	
a: 18.84(2) b: 3.787(5) c: 12.326(7) A: 4.9749 C: 3.2548				3.4099	16	2 0 3	
α : β : 102.67(1) γ : Z: 1 mp:				3.3142	4	4 0 2	
				3.2867	6	2 1 1	
Ref.: Ibid.				3.2202	4	3 1 0	
				3.0953	4	1 1 2	
Dx: 7.504 Dm: SS/FOM: F26= 26(.0144, 70)				3.0775	4	-1 0 4	
				3.0658	5	-5 0 3	
Color: Pink				3.0609	4	3 0 3	
Prepared by heating antimony and WO ₃ in vacuum at 1223 K for 4 to				3.0052	14	0 0 4	
7 days. Heating to 1373 K for 5 days causes decomposition to W ₁₈ O ₄₉				2.9691	36	-3 0 4	
(blue) and W ₁₈ O ₄₉ (mauve) O ₄₇ W ₁₇ type. KCl used an internal				2.8693	5	1 0 4	
Stand. Mwt.: 3877.42. Volume[CD]: 858.01				2.8150	9	-4 0 4	

© 1996 JCPDS- International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

02-0319				Wavelength=0.709			O
W ₄ O ₁₁				d Å	Int	h k l	
Tungsten Oxide				3.9200	60	2 0 0	
				3.7800	100		
				3.6300	70	0 0 1	
				2.7400	80	2 2 0	
Rad.: MoKα λ: 0.709 Filter.: d-sp:				2.6200	70	2 0 1	
				2.4400	10	3 1 0	
Cut off: Int.: I/Icor.:				2.2200	70	2 2 1	
				1.9800	20	3 1 1	
Ref: General Electric Company, Wembley, England, Private Communication				1.8500	60	4 1 0	
				1.7500	10	1 1 2	
				1.7000	70	4 2 0	
Sys.: Tetragoanal S.G.:				1.6700	50	2 0 2	
a: 7.56 b: c: 3.735 A: C: 0.4940				1.5500	60	4 2 1	
α: β: γ: Z: 1 mp:				1.5300	10	2 2 2	
				1.4600	20	3 1 2	
Ref.: The Structure of Crystals, 1 st Ed.				1.3400	20	4 4 0	
				1.2900	10	3 3 2	
Dx: 7.090 Dm: SS/FOM: F18= 2(.198, 53)				1.2600	20	6 0 0	
				1.2100	10	1 1 3	

Delete: weissmann parcel of April 2, 1958. Mwt.: 911.39.
Volume[CD]: 213.47

36-0101				Wavelength=1.5418				*	
$W_{18}O_{49}$				d Å	Int	H k l	d Å	Int	h k l
Tungsten Oxide				13.1400	4	-1 0 1	3.0550	7	-6 0 2
				12.7200	25	0 0 1	3.0260	5	5 0 4
				8.4760	5	1 0 1	2.9600	14	-6 0 3
				8.2780	6	2 0 0	2.9430	11	4 0 2
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter.: d-sp: Guinier				6.5680	1	-2 0 2	2.9190	25	5 0 1
				6.1040	3	-3 0 1	2.8800	3	-4 1 2
Cut off: Int.: Film I/Cor.:				5.2340	4	1 0 2	2.8640	1	-3 1 3
				4.5910	6	-1 0 3	2.8050	6	-3 0 5
Ref: Booth, J. et al., J. Solid State Chem., 41, 293 (1982)				4.5490	5	-4 0 1	2.7820	3	-2 0 5
				4.4370	12	-4 0 2	2.7640	15	6 0 0
				4.3830	3	3 0 3	2.7490	20	-4 0 5
Sys.: Monoclinic S.G.: P2/m (10)				3.9080	<1	-4 0 3	2.7200	1	-4 1 3
a: 18.324(2) b: 3.784(1) c: 14.035(2) A: 4.8425 C: 3.7090				3.7840	100	0 1 0	2.6580	35	1 1 3
α : β : 115.20(1) γ : Z: 1 mp:				3.7370	50	1 0 3	2.6250	30	-5 1 2
				3.6420	50	-5 0 2	2.5670	1	3 1 2
Ref.: Ibid.				3.5230	<1	4 0 1	2.5270	40	-1 1 4
				3.4960	2	3 0 2	2.4920	4	5 1 0
Dx: 7.719 Dm: SS/FOM: F30= 51(.0092, 64)				3.4070	40	-5 0 3	2.4810	1	4 0 3
				3.3960	20	1 0 4	2.4660	5	2 1 3
				3.3160	2	5 0 0	2.4330	8	0 1 4
O49W18 type. C.D. Cell: a=17.713, b= 3.784, c= 14.035,				3.2780	2	-2 1 2	2.3780	5	-6 1 2
β =110.60, a/b=4.6810, c/b= 3.7090, S.G.=P2/m(10). PSC:				3.2500	6	2 0 3	2.3650	4	1 0 5
mP67. Mwt: 4093.27. Volume[CD]: 880.54.				3.2170	1	3 1 -1	2.3330	11	-6 1 3
				3.1750	17	0 0 4	2.3240	7	4 1 2

© 1996 JCPDS- International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

		Wavelength=0.709			
		d Å	Int	h k l	h k l
02-0414	WO ₂	3.4400	100	1 1 0	1 1 0
	Tungsten Oxide	2.4300	80	2 0 0	2 0 0
		2.3900	30	1 0 1	1 0 1
		1.8500	10		
Rad.: MoKα λ: 0.709 Filter.: d-sp:		1.7300	70	2 2 0	2 2 0
		1.7100	40	2 1 1	2 1 1
Cut off: Int.: I/lor.:		1.7000	40		
		1.5400	40	3 1 0	3 1 0
Ref: General Electric Co., Wembley, England, UK, Private Communication		1.4700	10	2 2 1	2 2 1
		1.4100	20	3 0 1	3 0 1
		1.3900	20	0 0 2	0 0 2
		1.3500	10	3 2 0	3 2 0
		1.2200	20	4 0 0	4 0 0
		1.2100	10	3 2 1	3 2 1

Sys.: Tetragonal S.G.: P4₂/mnm (136) C: 0.5700
 a: 4.86 b: c: 2.77 A: Z: 2 mp:
 α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref.: The Structure of Crystals, 1st Ed.

Dx: 10.957 Dm: 10.900 SS/FOM: F12= 8(.096, 16)

Color: Brown

PSC: tP6. Replaced by Set 5. Mwt: 215.85. Volume[CD]: 65.43

JCPDS-ICDD Copyright © 1991

Quality: *

W	d Å	Int	h k l	d Å	Int	h k l
	2.238	100	1 1 0			
Tungsten	1.582	15	2 0 0			
	1.292	23	2 1 1			
	1.1188	8	2 2 0			
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405	Filter.: Ni	d-sp:	1.0008	11	3 1 0	
			0.9137	4	2 2 2	
Cut off:	Int.: Diffractometer	I/Cor.:18.00	0.8459	18	3 2 1	
			0.7912	2	4 0 0	

Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), circ. 539, 1 28 (1953)

Sys.: Cubic S.G.: Im3m (229)
a: 3.1648 b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 2 mp:
Ref.: Ibid.
Dx: 19.262 Dm: SS/FOM: F8= 108(.009, 8)
ea: nwB: ey: Sign: 2V:
Ref:

Color: Steel-gray to tin-white
Pattern at 26 °C. Sample prepared at Westinghouse Electric Corp. CAS
n° 7440-33-7. Analysis of sample shows SiO₂ 0.04%, K 0.05%, Mo,
Al₂O₃ 0.01% each. Merk Index, 8th Ed., p. 1087. W type. Also called:
Wolfram. PSC: c12. Mwt: 183.85. Volume [CD]: 31.70.

© 1991 JCPDS- International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

JCPDS-ICDD Copyright © 1991				Quality: C					
$W_6C_{2.54}$				d Å	Int	h k l	d Å	Int	h k l
Tungsten Carbide				2.5918	22	1 1 0			
				2.3612	24	0 0 2			
				2.2729	100	1 1 1			
				1.7459	15	1 1 2			
Rad.: CuK α λ : 1.54188 Filter.: d-sp: Calculated				1.4969	17	3 0 0			
				1.3453	16	1 1 3			
Cut off: Int.: Calculated I/Cor.:11.06				1.2962	2	2 2 0			
				1.2642	17	3 0 2			
Ref: Calvert, L., National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, JCPDS Grant-in-Aid Report				1.2501	13	2 2 1			
				1.1808	2	0 0 4			
				1.1363	3	2 2 2			
Sys.: Hexagonal S.G.: P-31m (162)				1.0747	2	1 1 4			
a: 5.1852 b: c: 4.7232 A: C: 0.9109				1.0007	7	2 2 3			
α : β : γ : Z: 1 mp:				0.9799	2	4 1 0			
Ref.: Harsta, A. et al., Acta Chem. Ser. A, 32 891 (1978)				0.9594	13	4 1 1			
Dx: 17.116 Dm: SS/FOM: F23= 35(.009, 70)				0.9270	8	3 0 4			
ea: nwB: ey: Sign: 2V:				0.9050	4	4 1 2			
Ref:				0.8874	6	1 1 5			
				0.8729	2	2 2 4			
Peak height intensities. Epsilon-Fe ₂ N type. PSC: hP8.54.				0.8642	4	3 3 0			
Mwt: 1133.61. Volume [CD]: 109.98.				0.8319	11	4 1 3			
				0.8115	7	3 3 2			
				0.7872	1	0 0 6			

JCPDS-ICDD Copyright © 1991

Quality: deleted

				d Å	Int	h k l			
WC				2.83	70	0 0 1	d Å	Int	h k l
Tungsten Carbide				2.51	80	1 0 0			
				1.87	100	1 0 1			
				1.452	60	1 1 0			
Rad.: CoK α λ : 1.7902				1.421	50	0 0 2			
Filter.: d-sp:				1.293	70	1 1 1			
Cut off: Int.: Visual I/Cor.:				1.258	60	2 0 0			
				1.233	70	1 0 2			
Ref: Goldschmidt, Metallurgia, 40 103 (1949)				1.149	70	2 0 1			
				1.017	70	1 1 2			
				0.953	80	2 1 0			
Sys.: Hexagonal S.G.:				0.947	40	0 0 3			
a: 2.91 b: c: 2.84 A: C: 0.9759				0.943	80	2 0 2			
α : β : γ : Z: mp:				0.905	80				
Ref.: Ibid									
Dx: 15.600 Dm: SS/FOM: F13= 5(.214, 12)									
ea: nwB: ey: Sign: 2V:									
Ref:									

CAS n°: 12070-12-1. Material prepared synthetically. Prototype for Bh structure type. Deleted by 25-1047. Mwt: 195.86.
Volume [CD]: 20.83.

APENDICE II



Tabla II.1.- Energías de ligadura (eV) del nivel 1s del C y O en el catalizador W4,8 tratado en He a diferentes temperaturas y en H₂ a 973 K, entre paréntesis figuran los porcentajes de cada pico.

Catalizador	Tratamiento	C 1s	O 1s
		284,9 (56)	
W4,8	623 K, He	286,0 (27)	531,1 (12)
		287,4 (17)	533,1 (88)

		284,9 (50)	
W4,8	748 K, He	285,8 (34)	531,3 (8)
		286,9 (16)	533,1 (92)

		284,9 (50)	
W4,8	973 K, He	285,7 (34)	531,1 (9)
		286,9 (16)	533,1 (91)

		284,9 (56)	
W4,8	1223 K, He	286,0 (29)	531,5 (5)
		288,3 (15)	533,1 (95)

		284,9 (56)	
W4,8	973 K, H ₂	285,7 (35)	531,2 (3)
		287,0 (9)	533,1 (97)

Tabla II.2.- Energías de ligadura (eV) del nivel 1s del C y O en el catalizador W14,9 tratado en He a diferentes temperaturas y en H₂ a 973 K, entre paréntesis figuran los porcentajes de cada pico.

Catalizador	Tratamiento	C 1s	O 1s
W14,9	623 K, He	284,9 (45)	
		285,9 (38)	531,3 (16)
		287,4 (17)	532,9 (84)
W14,9	748 K, He	284,9 (56)	
		285,9 (28)	531,3 (18)
		286,9 (16)	532,8 (82)
W14,9	973 K, He	284,9 (44)	
		285,8 (39)	531,3 (16)
		287,2 (17)	532,9 (84)
W14,9	1223 K, He	284,9 (59)	
		285,9 (26)	531,3 (13)
		287,3 (15)	533,1 (87)
W14,9	973 K, H ₂	284,9 (48)	
		285,8 (36)	531,2 (8)
		287,1 (16)	533,2 (92)

Tabla II.3.- Energías de ligadura (eV) del nivel 1s del C y O en el catalizador W23,1 tratado en He a diferentes temperaturas y en H₂ a 973 K, entre paréntesis figuran los porcentajes de cada pico.

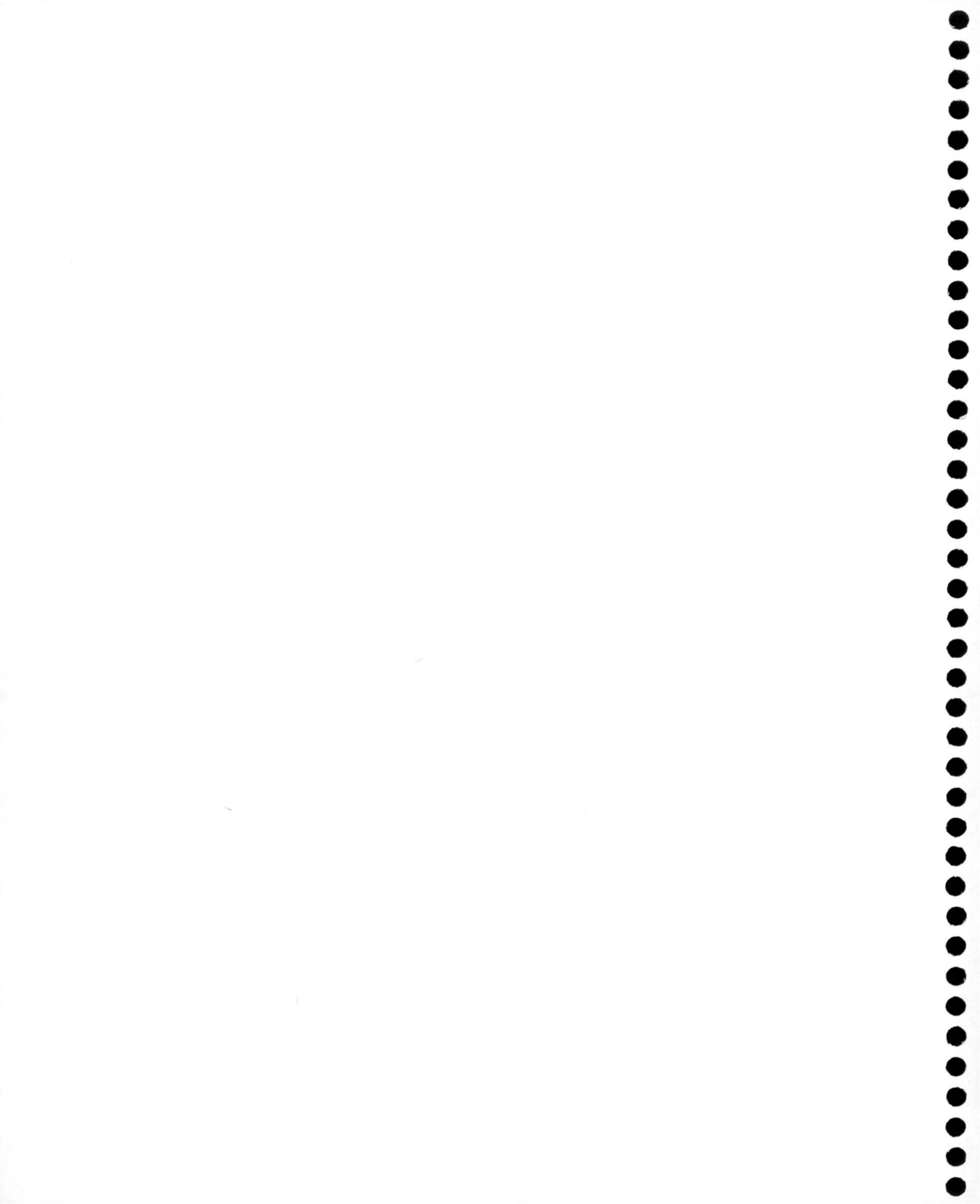
Catalizador	Tratamiento	C 1s	O 1s
		284,9 (49)	
W23,1	623 K, He	286,1 (36)	531,3 (49)
		287,6 (15)	533,1 (51)
		284,9 (47)	
W23,1	748 K, He	286,0 (37)	531,3 (56)
		287,4 (16)	533,3 (44)
		284,8 (45)	
W23,1	973 K, He	285,8 (42)	531,2 (47)
		288,3 (13)	533,4 (53)
		284,9 (49)	
W23,1	1223 K, He	285,8 (32)	530,9 (21)
		286,8 (19)	533,0 (79)
		284,8 (56)	
W23,1	973 K, H ₂	285,8 (36)	531,5 (18)
		288,4 (8)	533,4 (82)

Tabla II.4.- Energías de ligadura (eV) del nivel 1s del C y O en el catalizador HW6,1 tratado en He a diferentes temperaturas y en H₂ a 973 K, entre paréntesis figuran los porcentajes de cada pico.

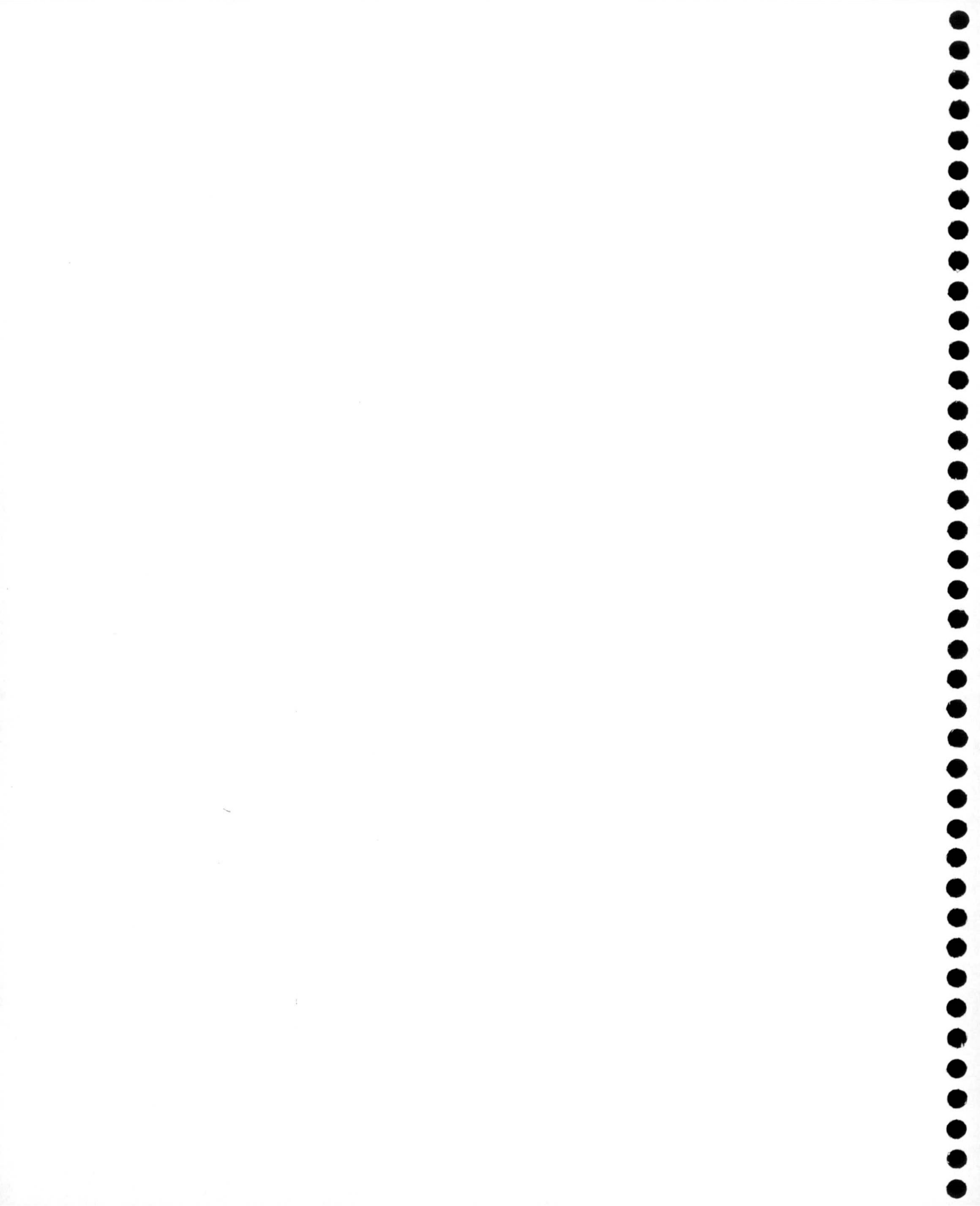
Catalizador	Tratamiento	C 1s	O 1s
HW6,1	623 K, He	284,9 (53)	
		285,9 (29)	531,1 (7)
		287,0 (18)	533,2 (93)
HW6,1	748 K, He	284,8 (58)	
		285,6 (28)	531,1 (7)
		286,6 (14)	533,2 (93)
HW6,1	973 K, He	284,9 (51)	
		285,8 (34)	530,9 (18)
		287,1 (15)	533,0 (82)
HW6,1	1223 K, He	284,9 (46)	
		285,8 (29)	531,4 (5)
		286,6 (25)	533,5 (95)
HW6,1	973 K, H ₂	284,9 (48)	
		285,6 (33)	531,3 (7)
		286,7 (19)	533,1 (93)

Tabla II.5.- Energías de ligadura (eV) del nivel 1s del C y O en el catalizador HW15,1 tratado en He a diferentes temperaturas y en H₂ a 973 K, entre paréntesis figuran los porcentajes de cada pico.

Catalizador	Tratamiento	C 1s	O 1s
		284,9 (54)	
HW15,1	623 K, He	285,8 (33)	531,2 (7)
		286,8 (13)	533,5 (93)
		284,8 (62)	
HW15,1	748 K, He	285,8 (30)	531,4 (12)
		287,3 (8)	533,5 (88)
		284,8 (52)	
HW15,1	973 K, He	285,6 (32)	531,4 (57)
		286,7 (16)	533,3 (43)
		284,8 (50)	
HW15,1	1223 K, He	285,6 (34)	531,4 (27)
		286,8 (16)	533,5 (73)
		284,8 (57)	
HW15,1	973 K, H ₂	285,7 (29)	531,3 (8)
		287,4 (14)	533,2 (92)



APENDICE III



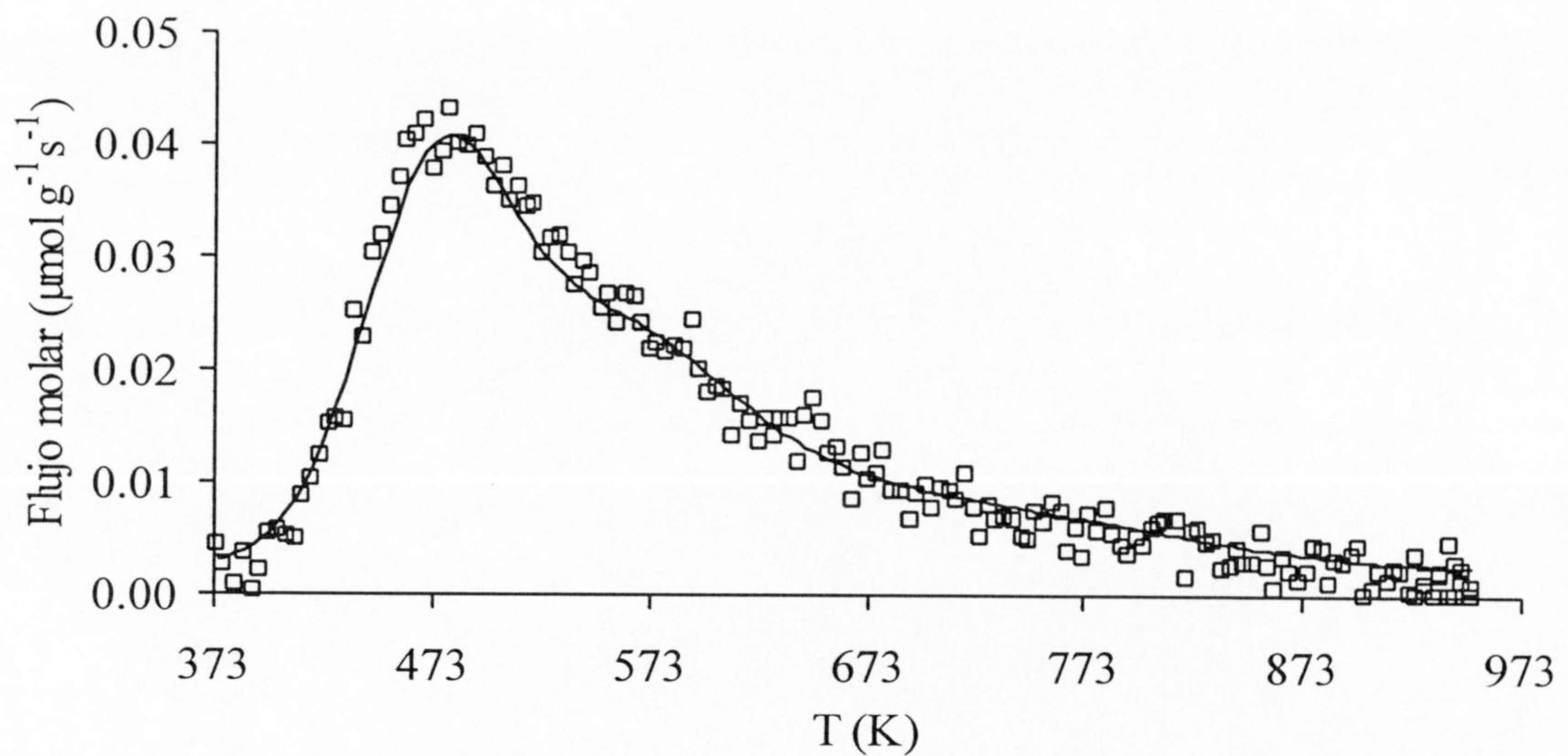


Figura III.1.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W4,8 tratado en He a 623 K.

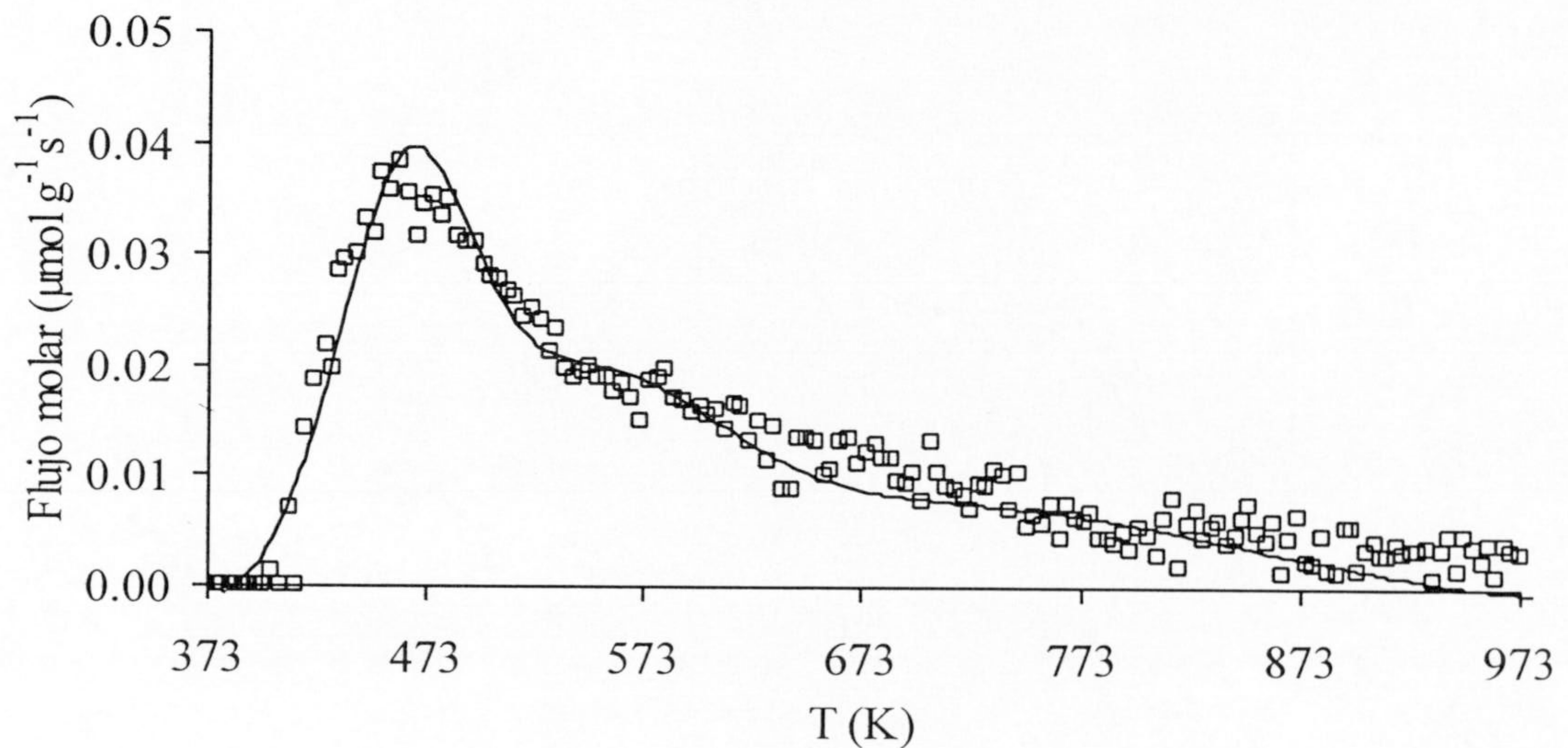


Figura III.2.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W4,8 tratado en He a 748 K.

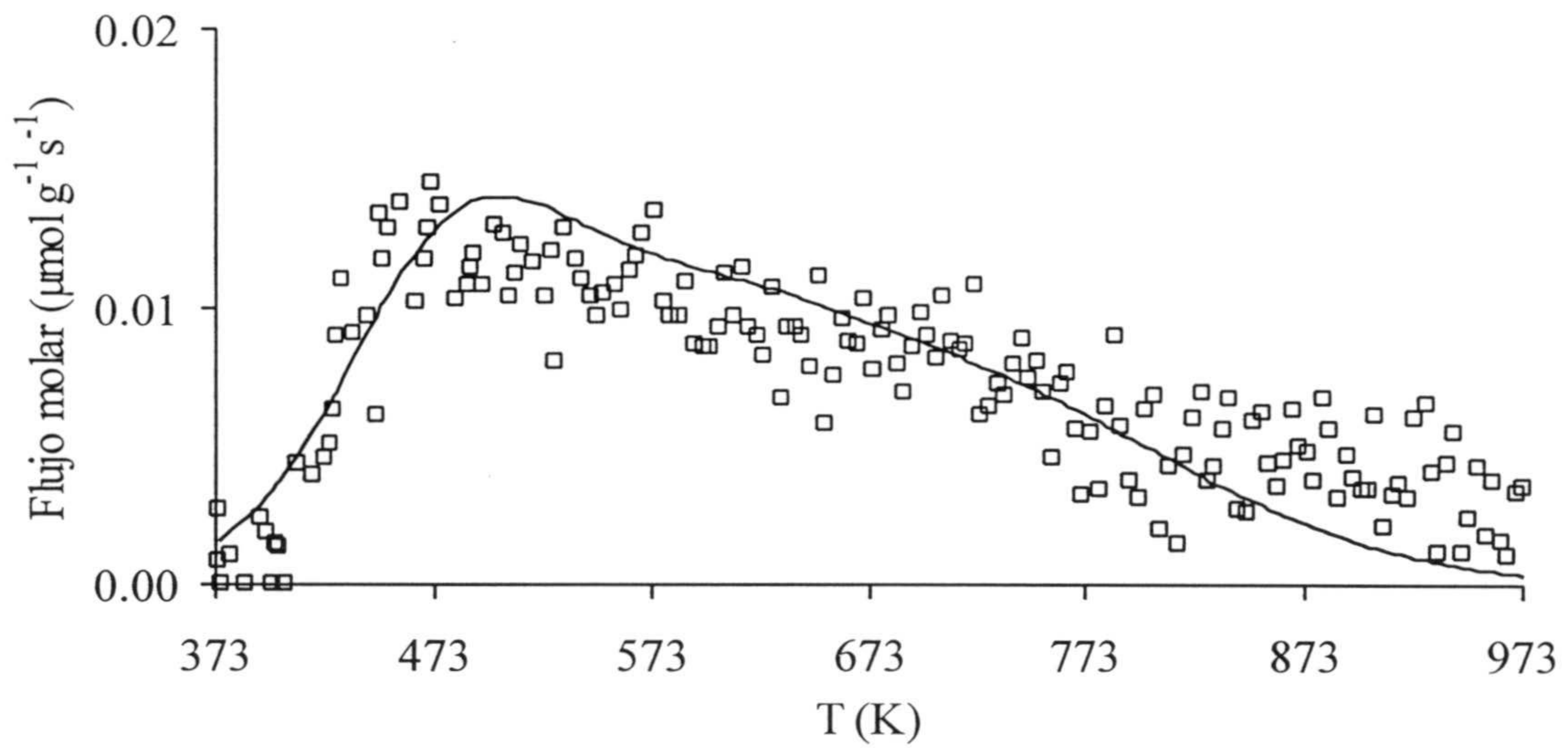


Figura III.3.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W4,8 tratado en He a 973 K.

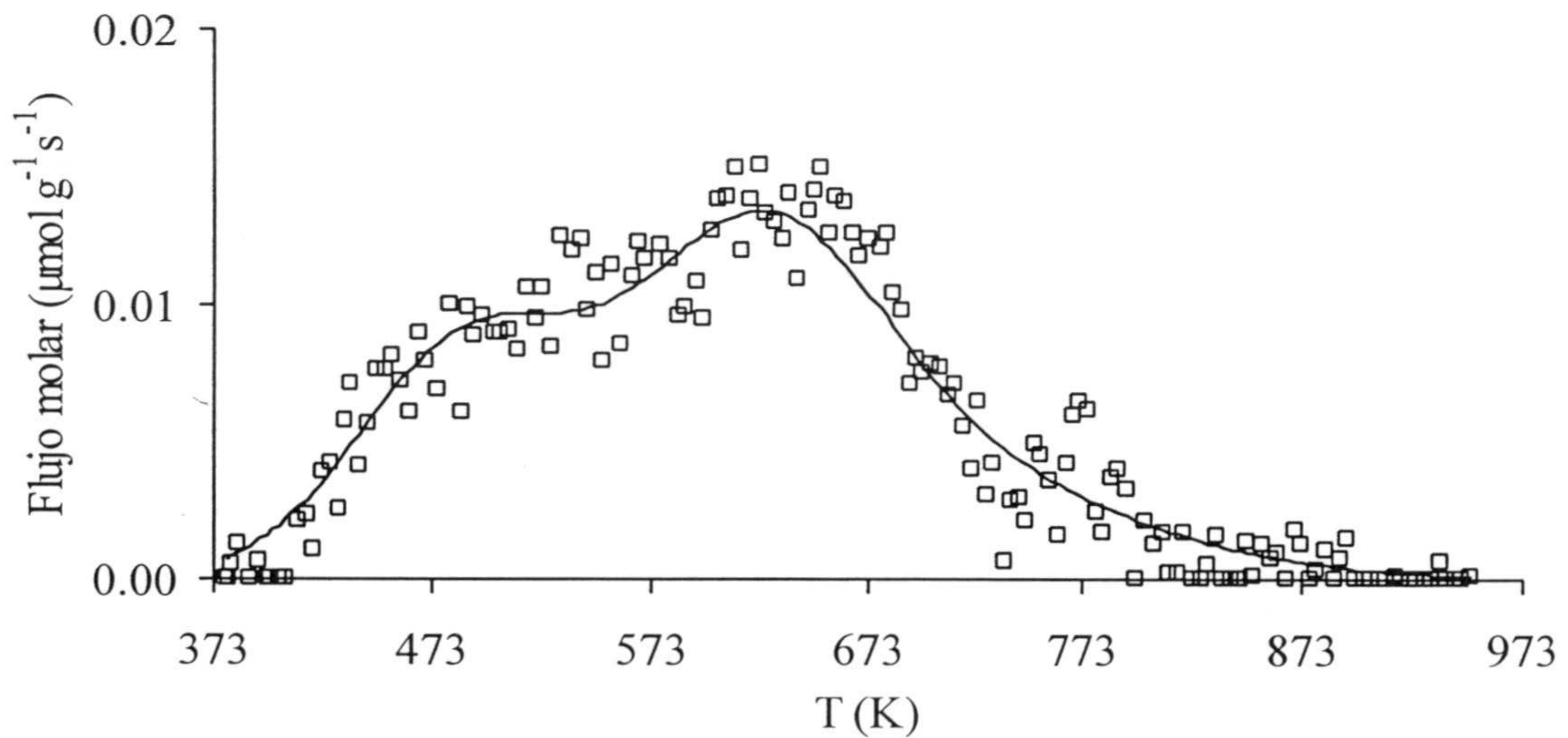


Figura III.4.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W4,8 tratado en He a 1223 K.

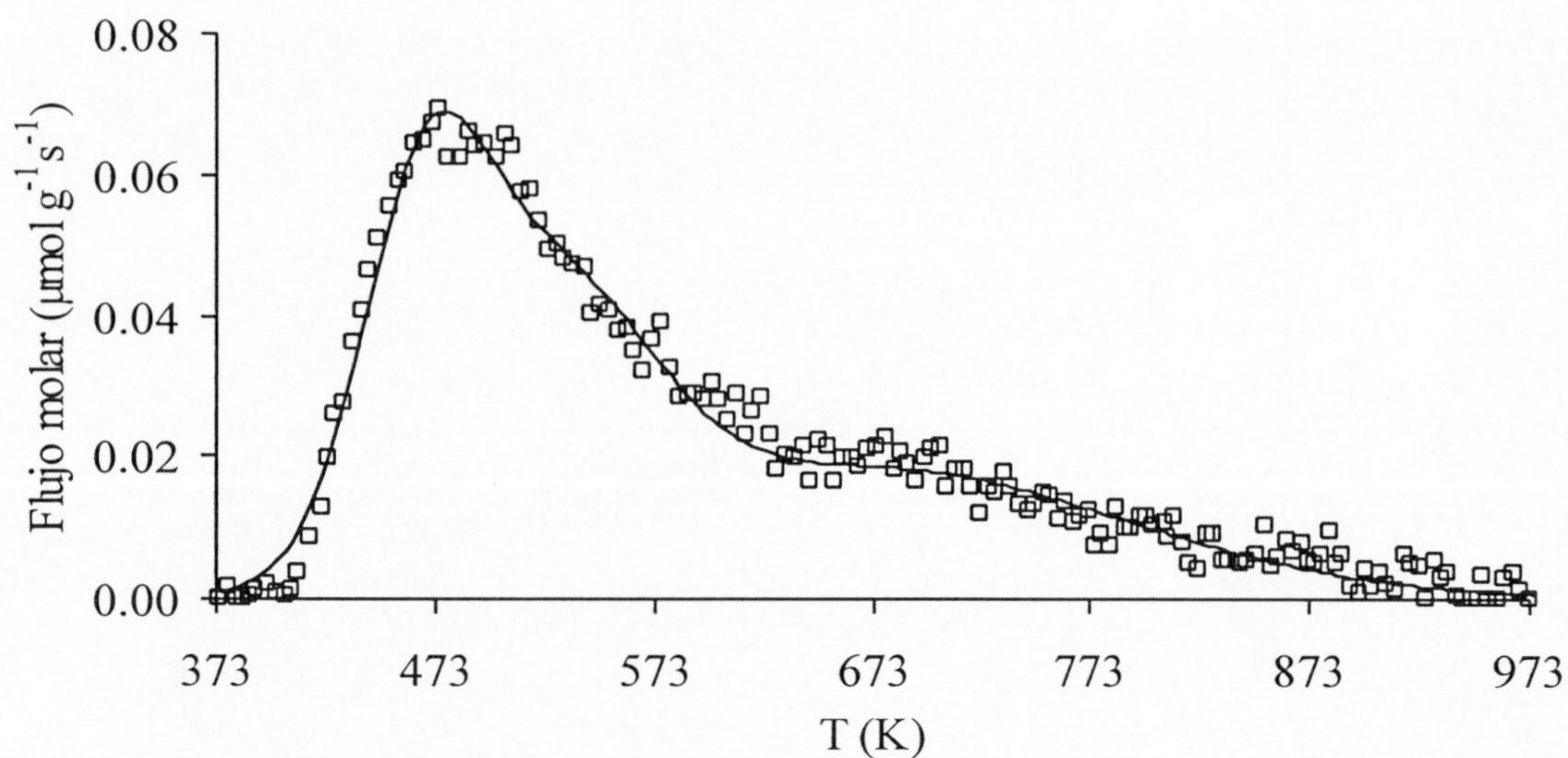


Figura III.5.- Perfil de desorción de NH₃ del catalizador W9,1 tratado en He a 623 K.

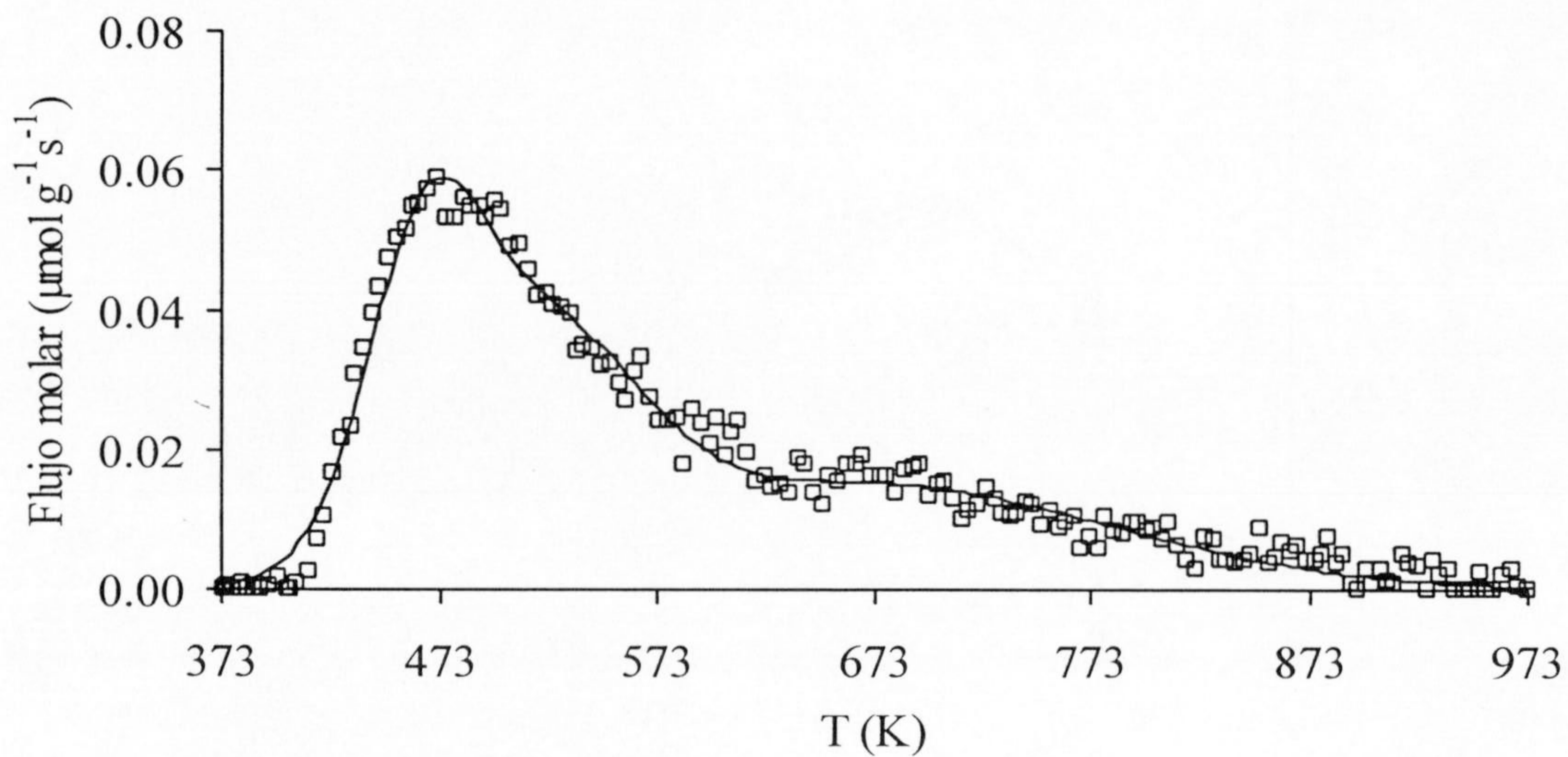


Figura III.6.- Perfil de desorción de NH₃ del catalizador W9,1 tratado en He a 748 K.

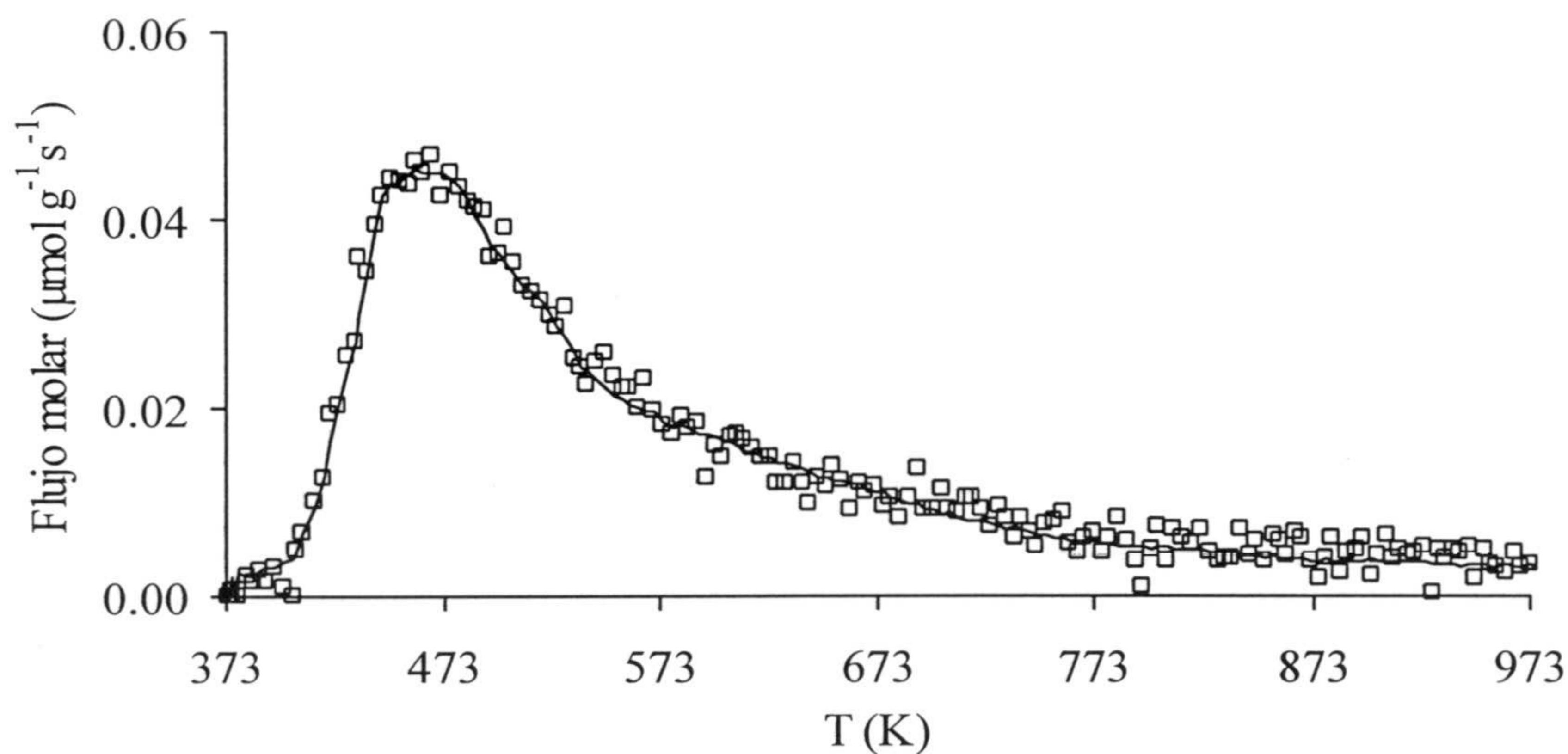


Figura III.7.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W9,1 tratado en He a 973 K.

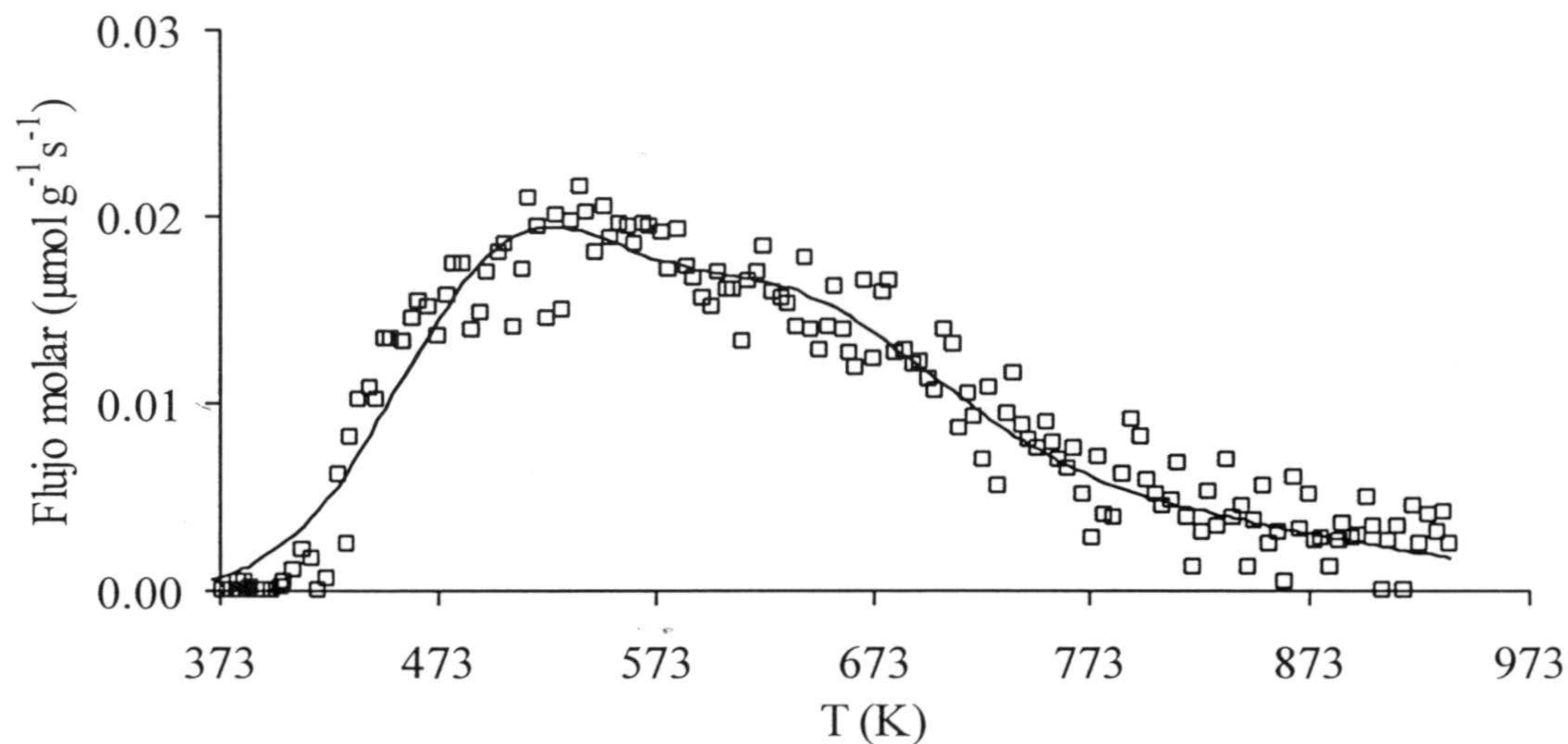


Figura III.8.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W9,1 tratado en He a 1223 K.

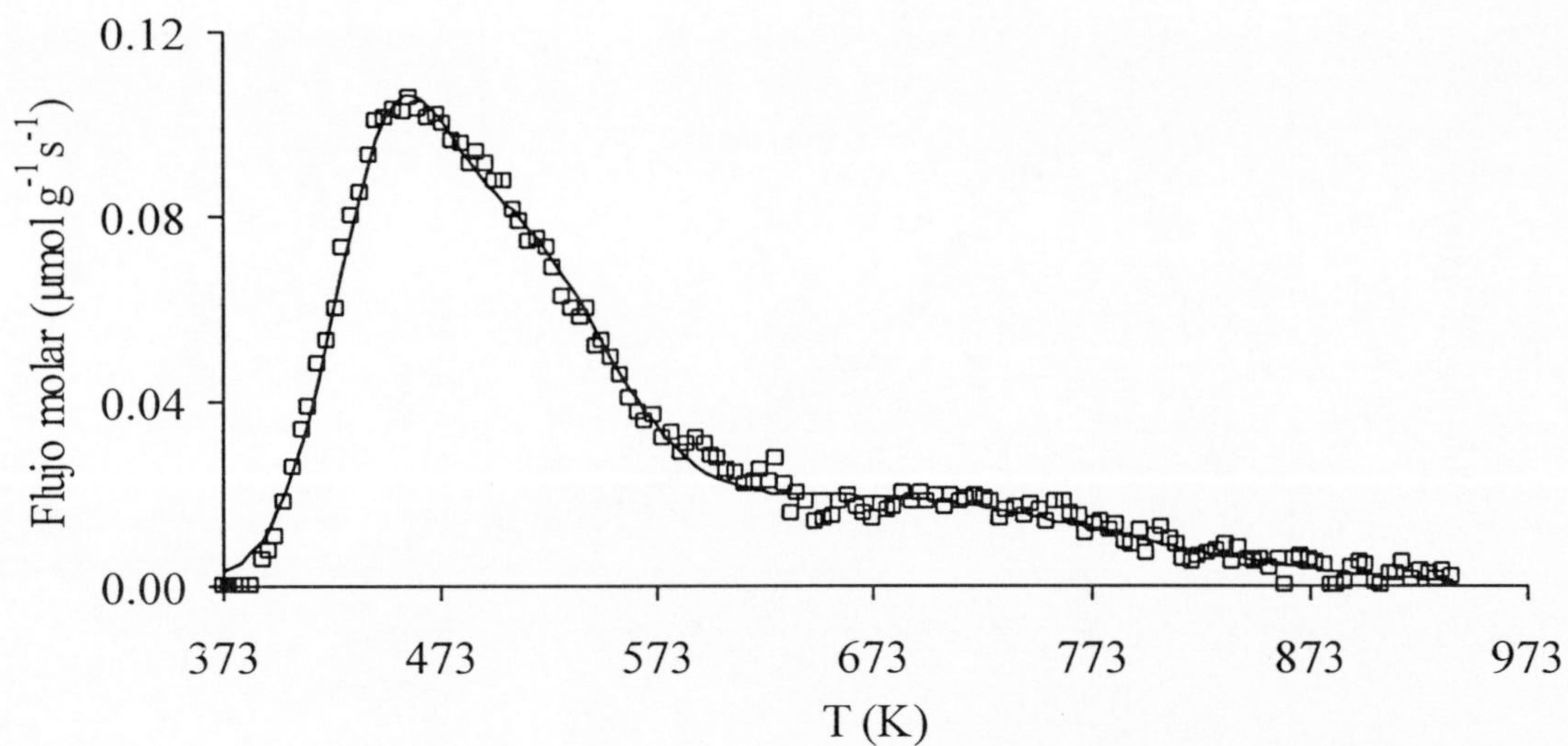


Figura III.9.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W14,9 tratado en He a 623 K.

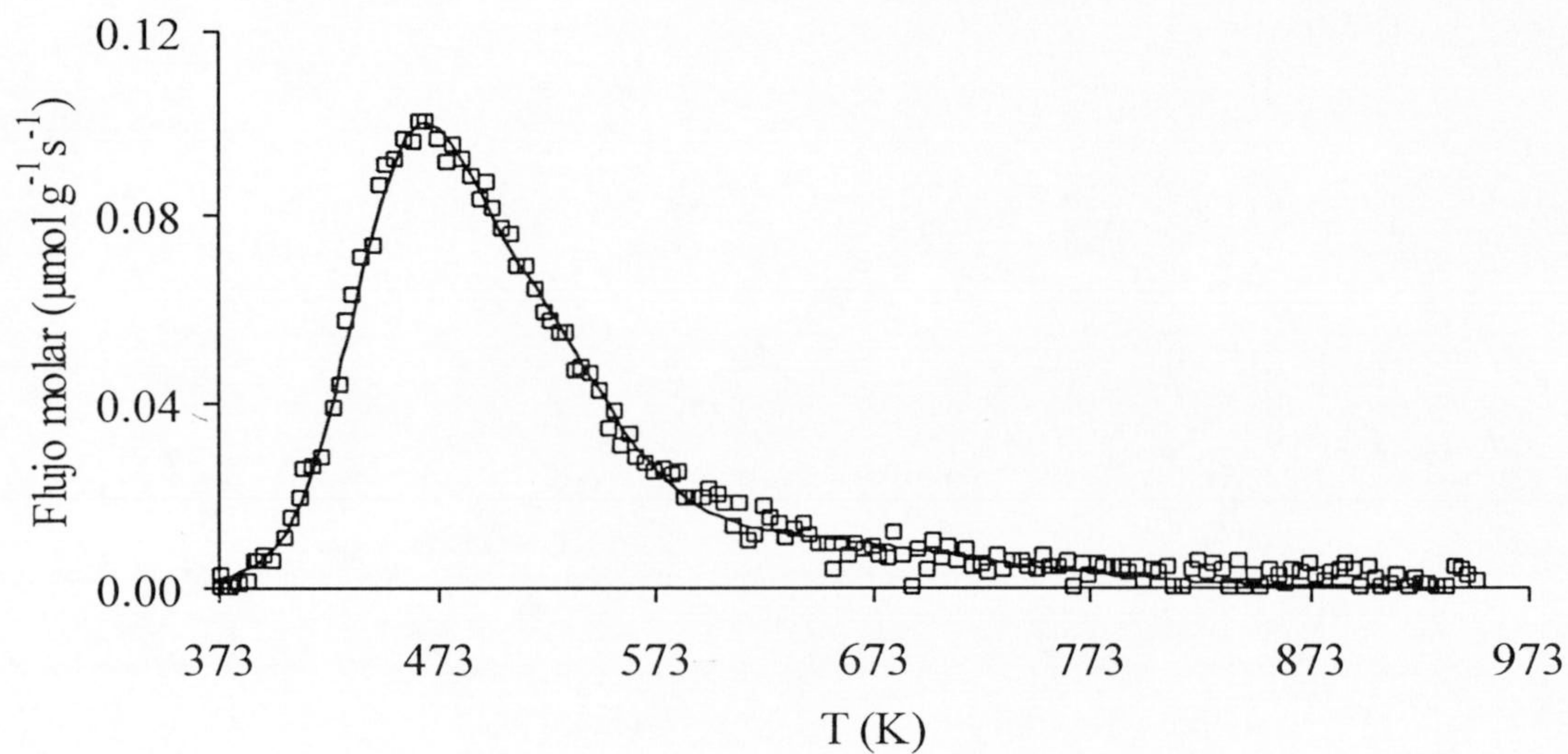


Figura III.10.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W14,9 tratado en He a 748 K.

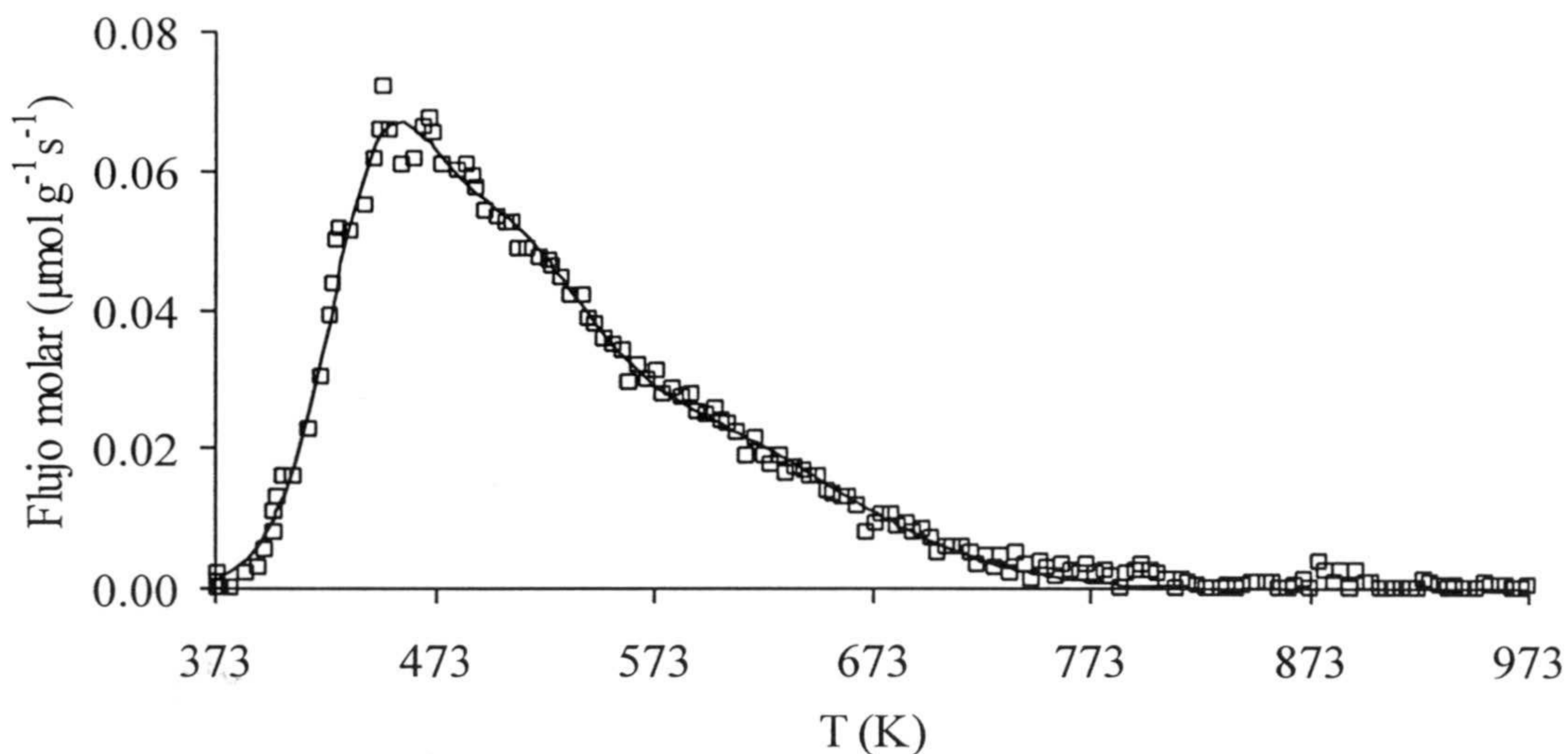


Figura III.11.- Perfil de desorción de NH₃ del catalizador W14,9 tratado en He a 973 K.

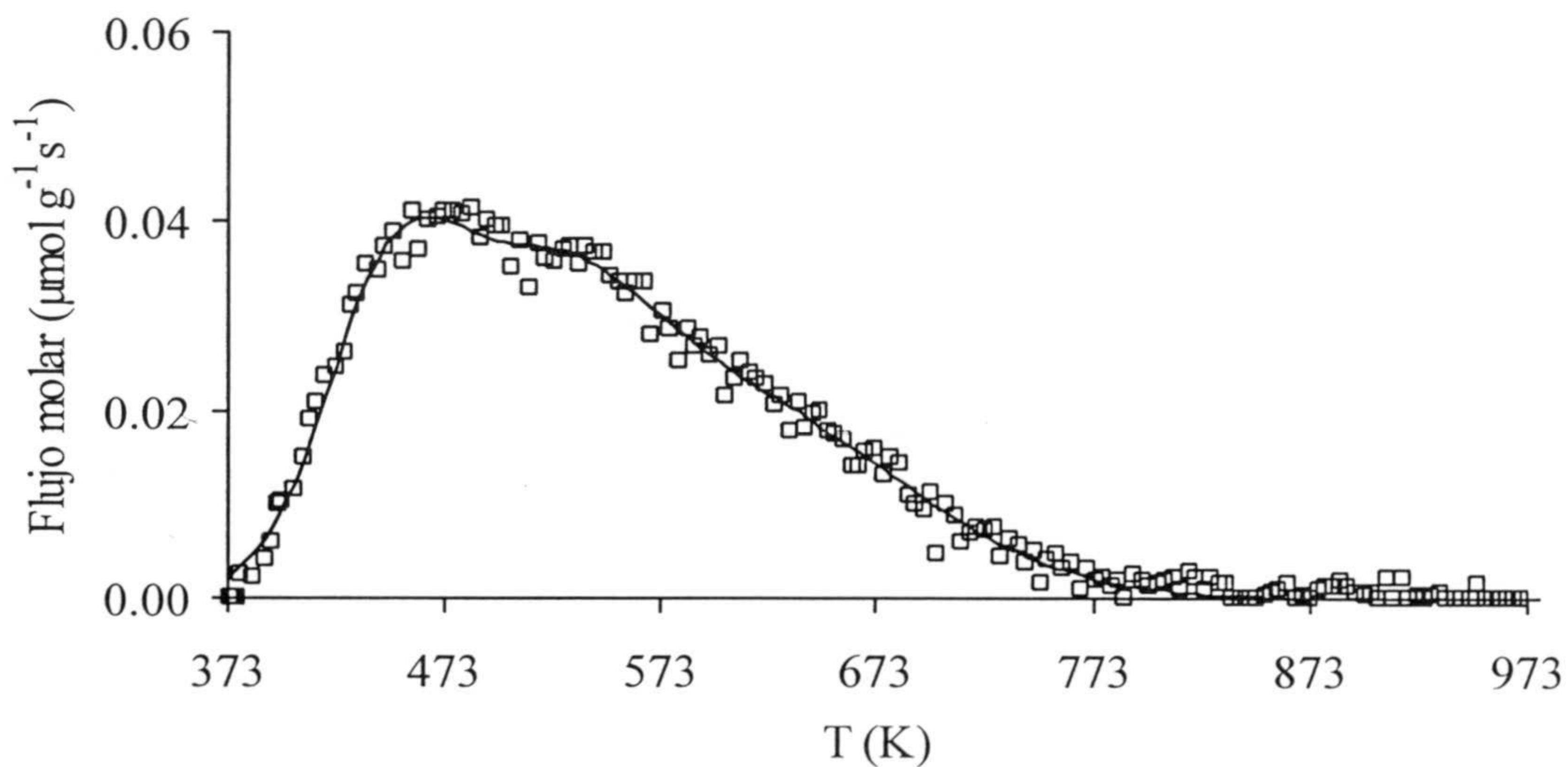


Figura III.12.- Perfil de desorción de NH₃ del catalizador W14,9 tratado en He a 1223 K.

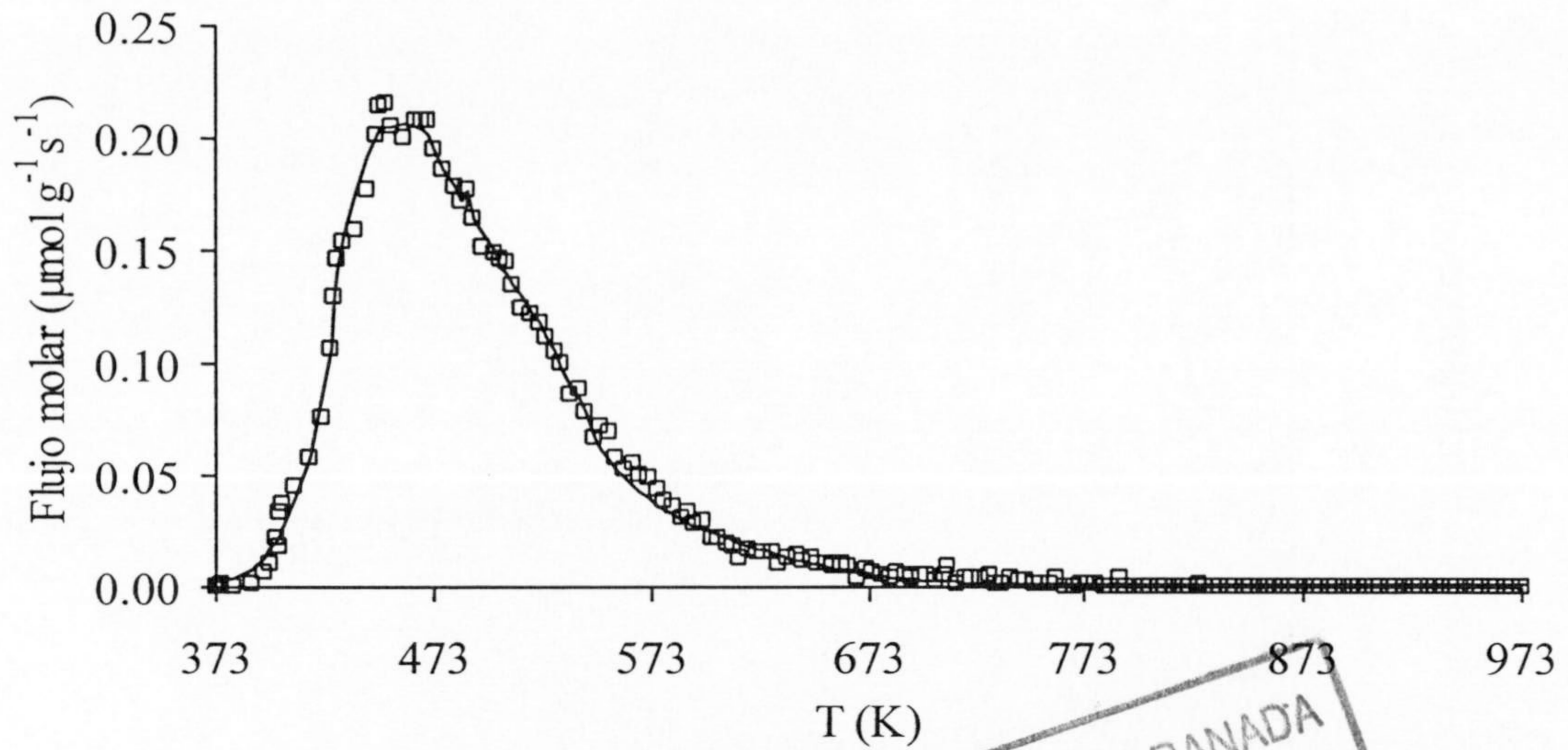


Figura III.13.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W23,1 tratado en He a 623 K.

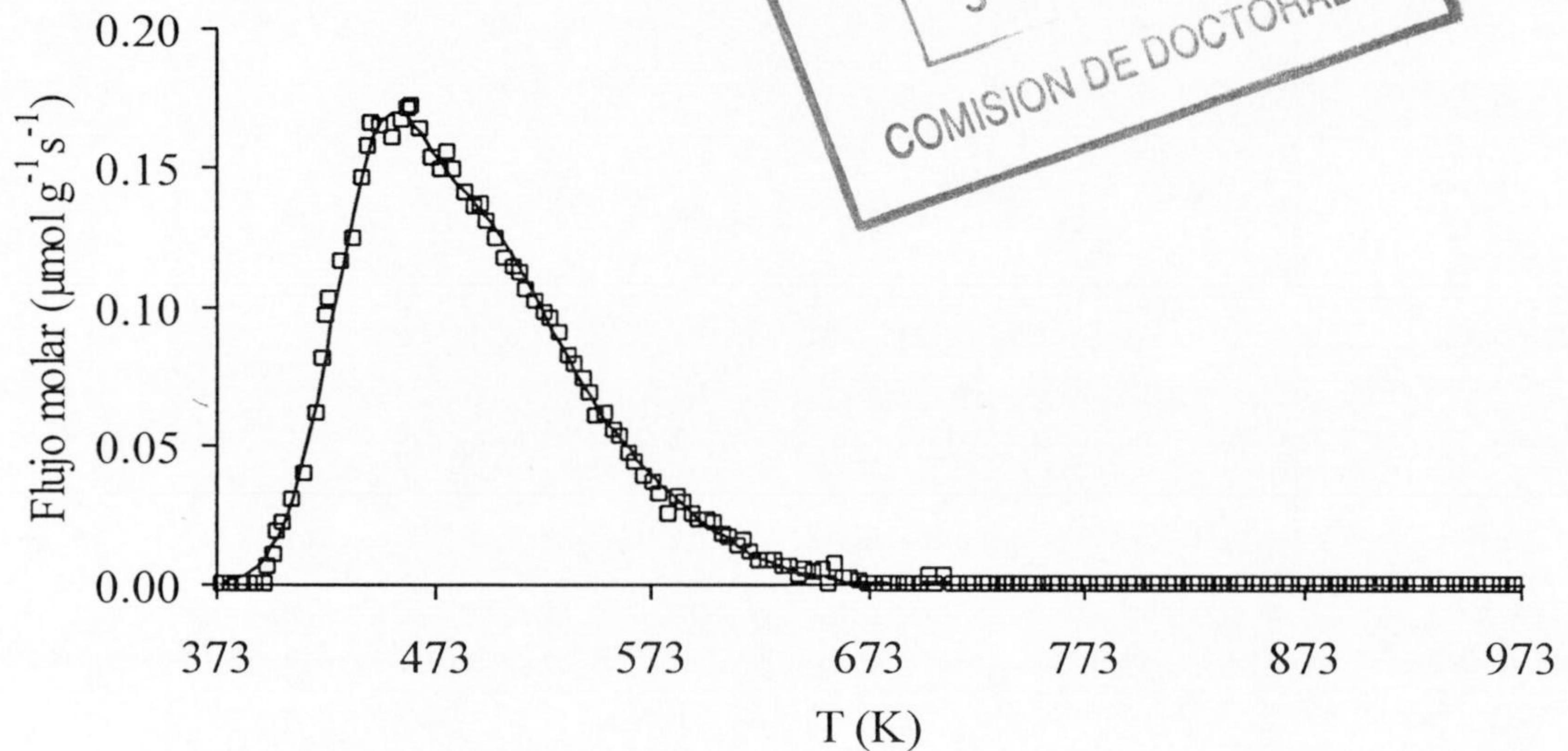


Figura III.14.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W23,1 tratado en He a 748 K.

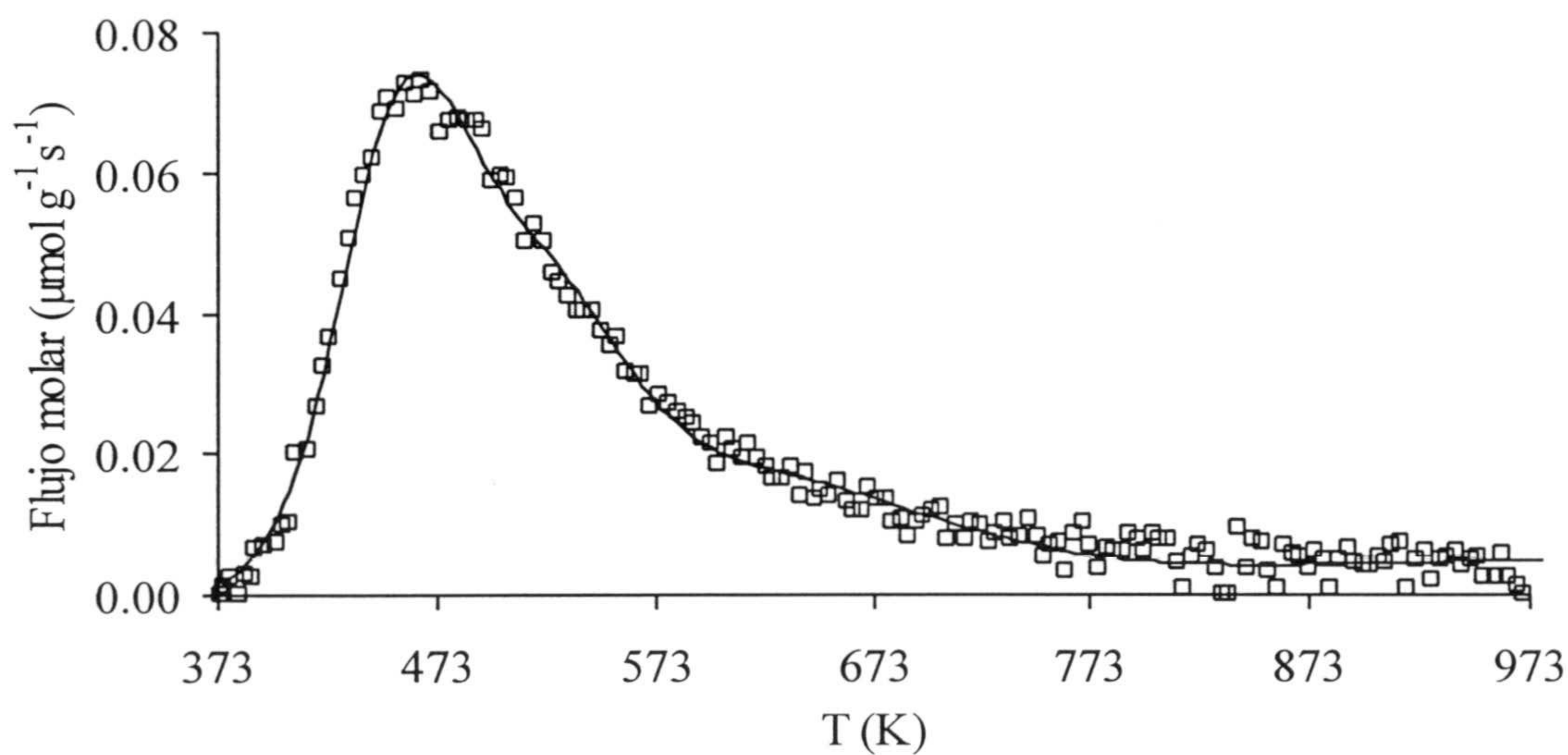


Figura III.15.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W23,1 tratado en He a 973 K.

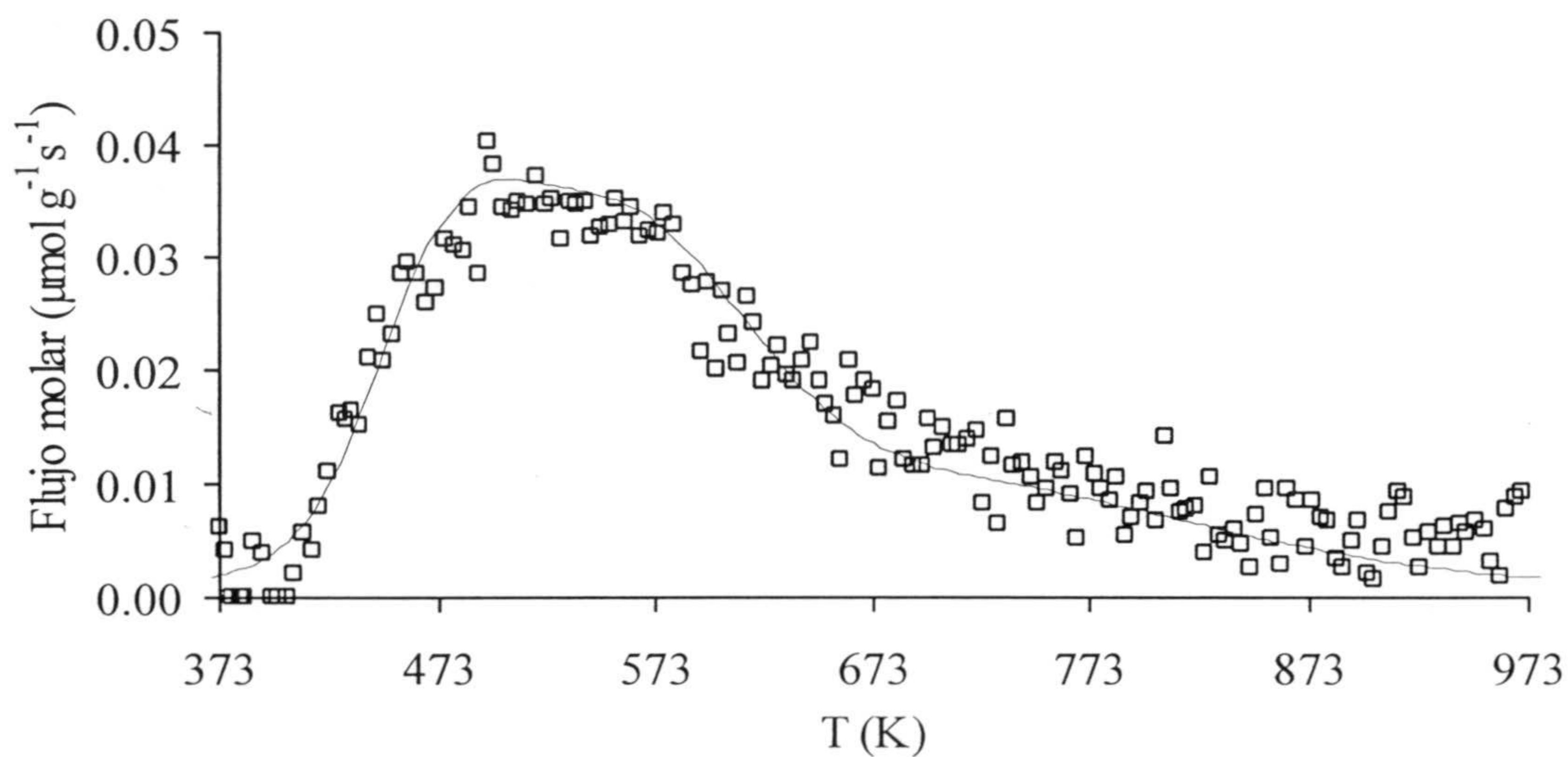


Figura III.16.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador W23,1 tratado en He a 1223 K.

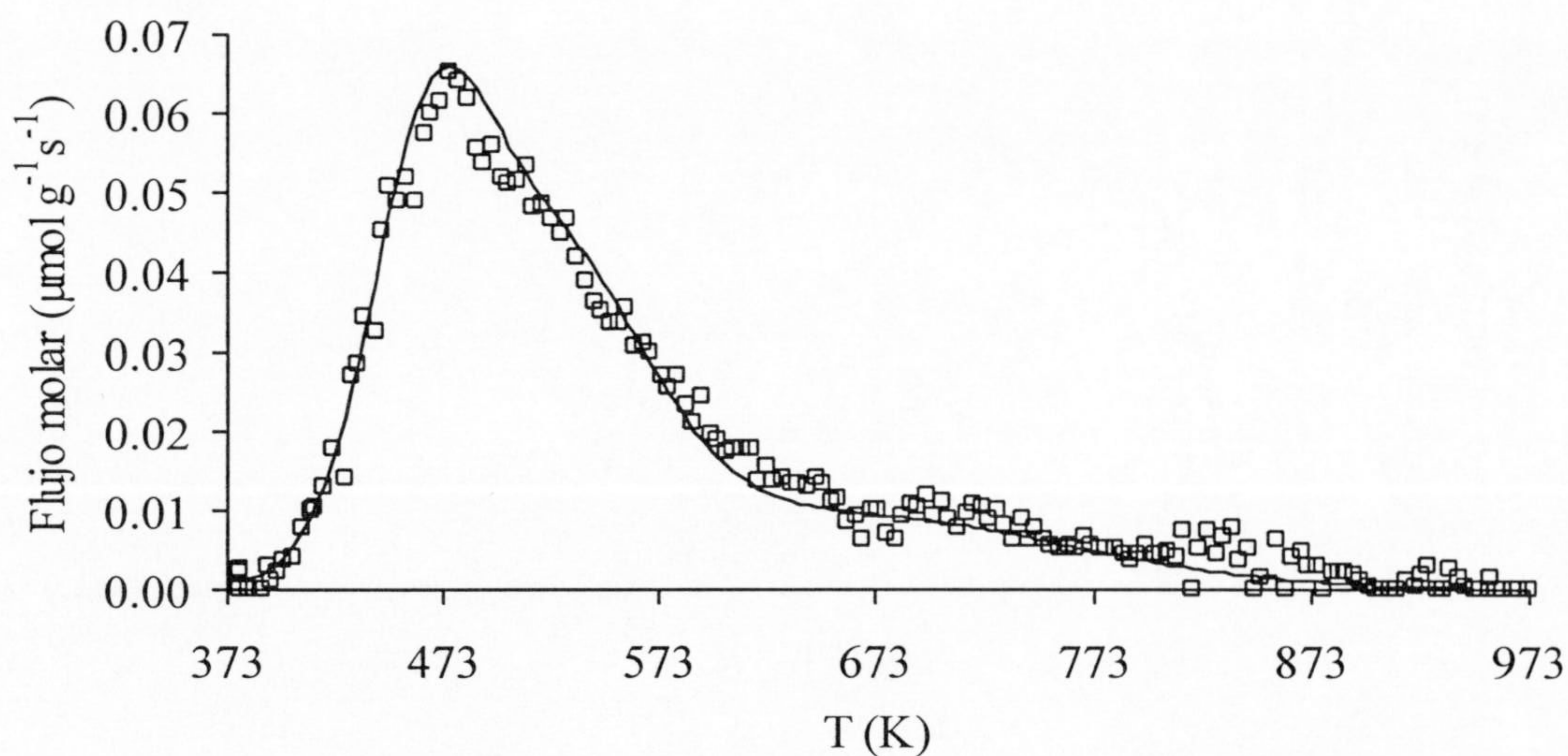


Figura III.17.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador HW6,1 tratado en He a 623 K.

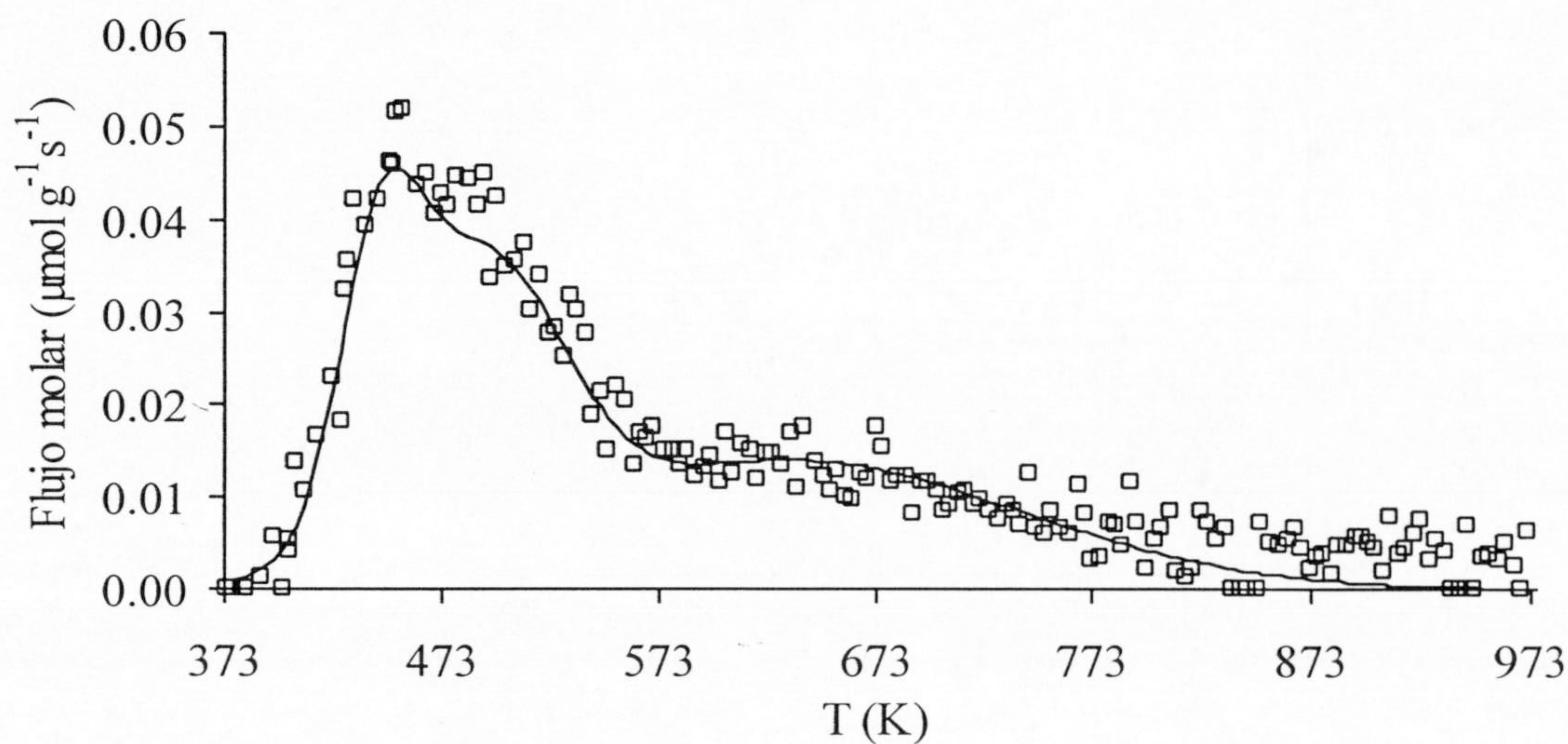


Figura III.18.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador HW6,1 tratado en He a 748 K.

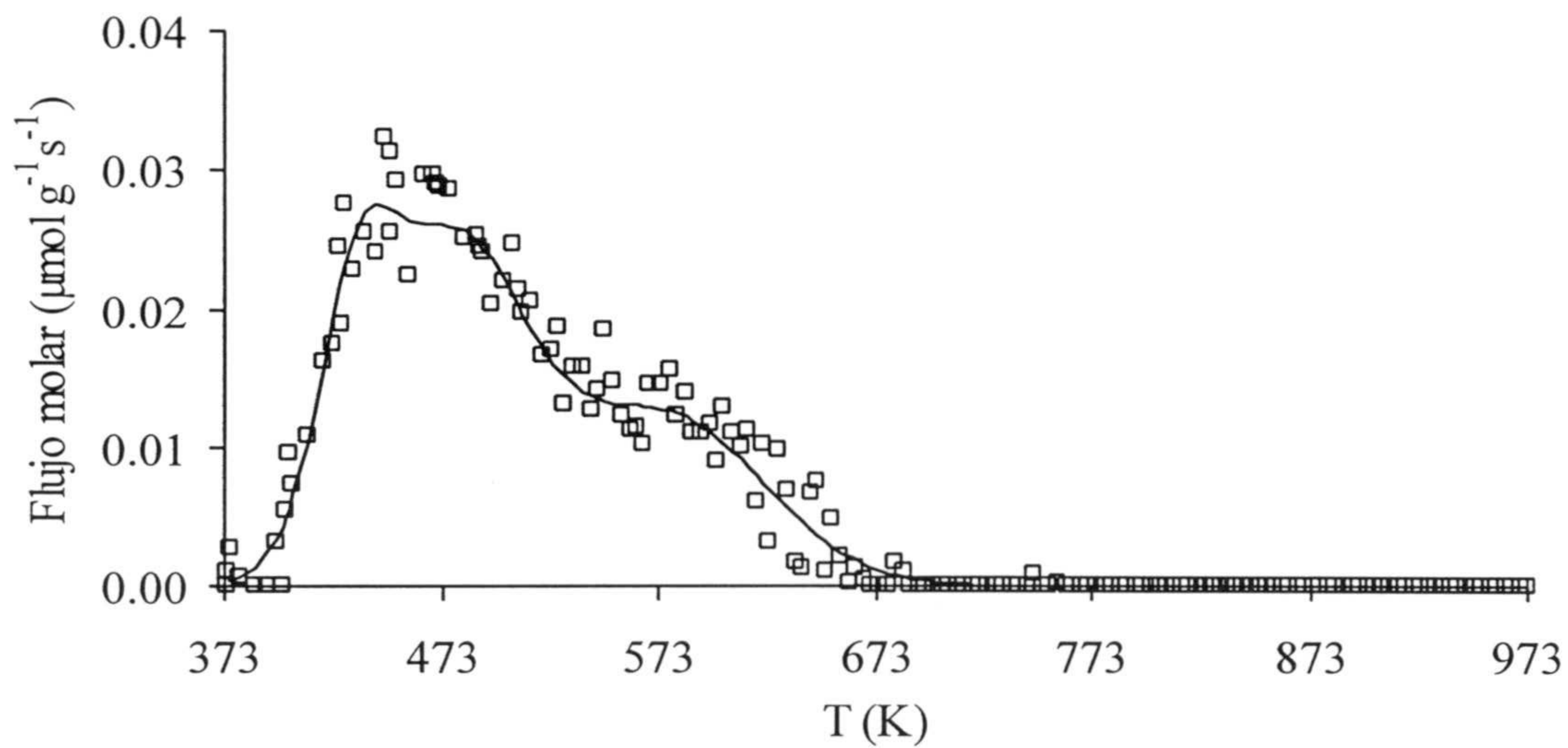


Figura III.19.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador HW6,1 tratado en He a 973 K.

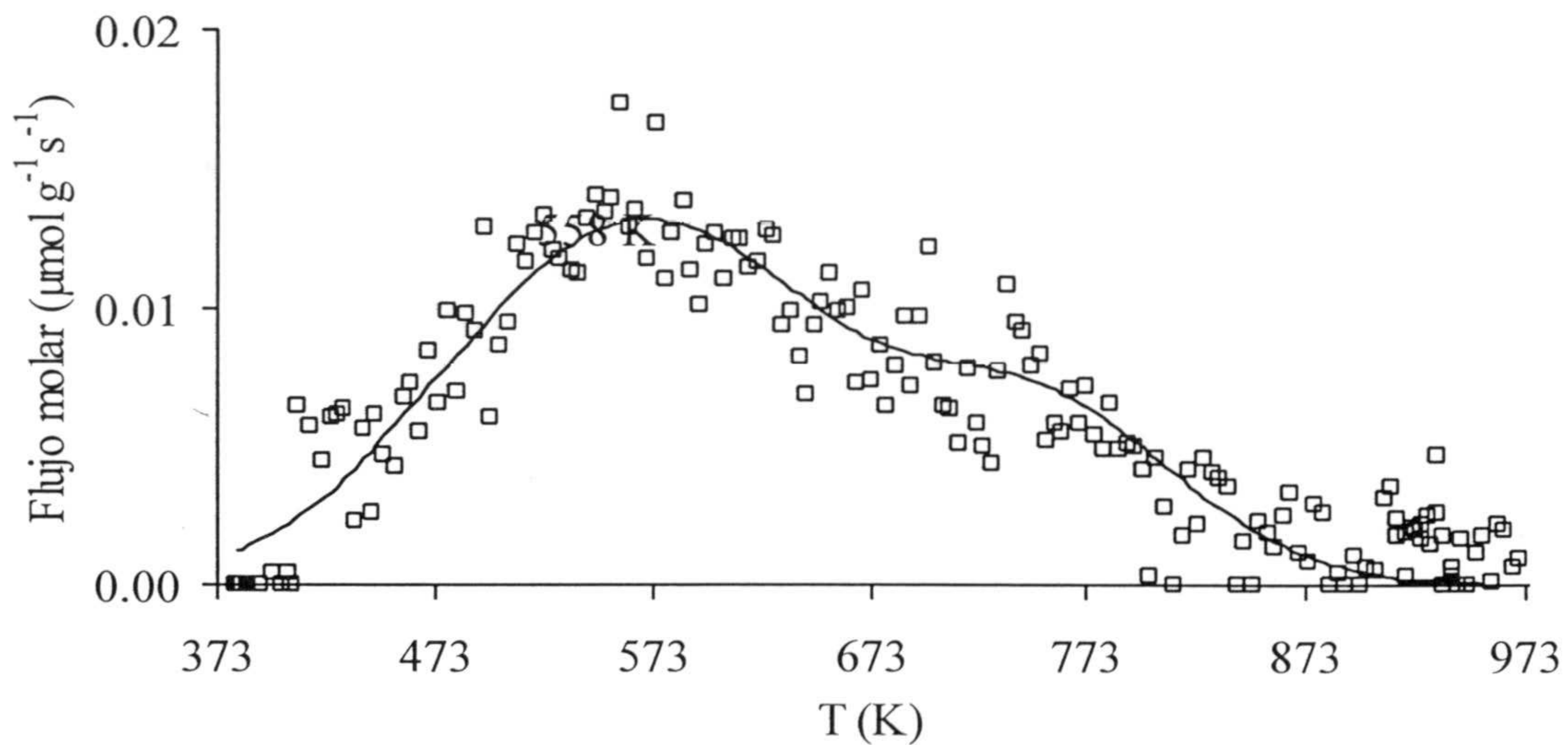


Figura III.20.- Perfil de desorción de NH_3 del catalizador HW6,1 tratado en He a 1223 K.

APENDICE IV

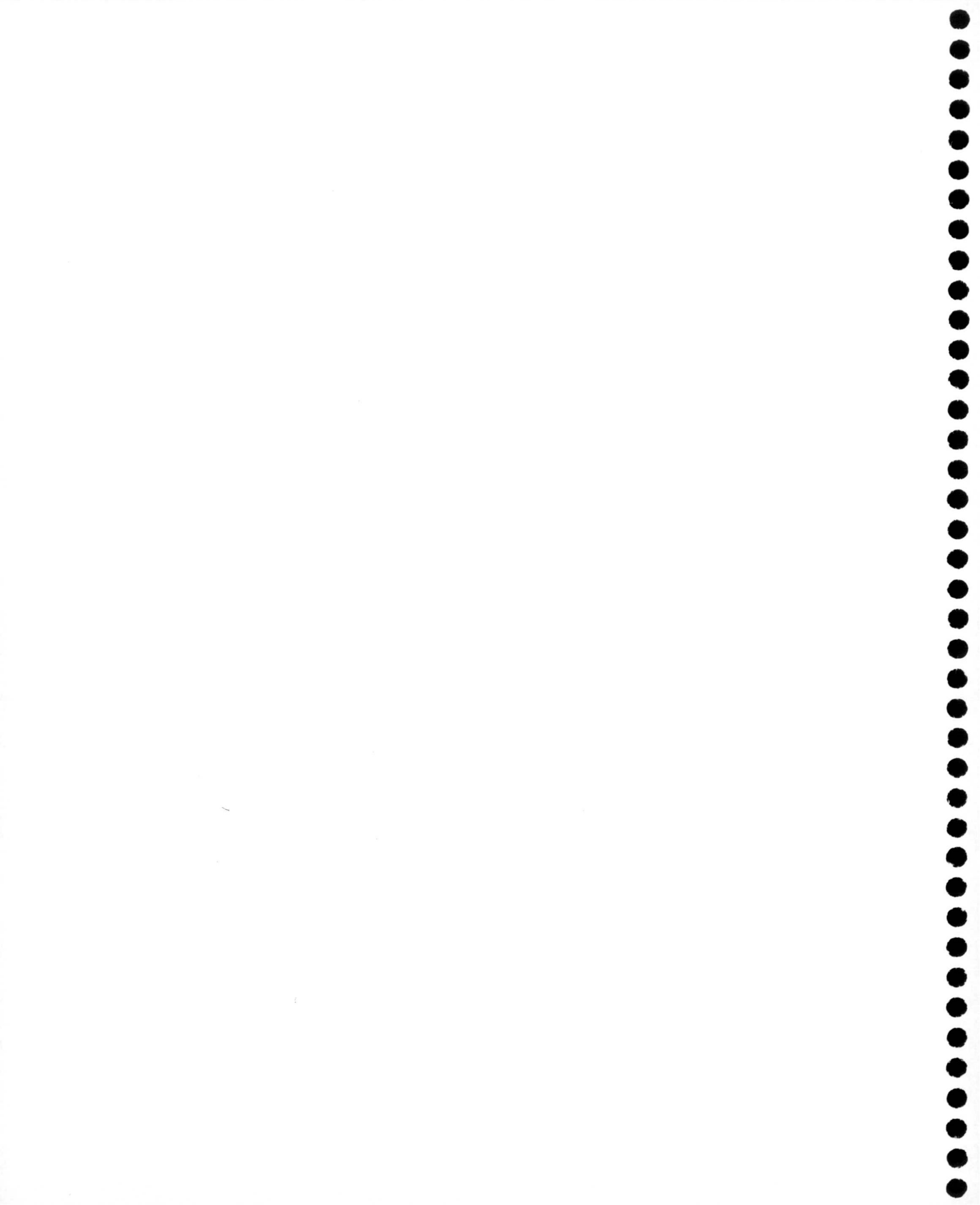


Tabla IV.1.- Valores de la conversión y actividad para la formación de dimetil éter sobre el catalizador W4,8 tratado en He a diferentes temperaturas

623 K			748 K			973 K		
T	C	r _{DME}	T	C	r _{DME}	T	C	r _{DME}
(K)	(%)	μmol g ⁻¹ min ⁻¹	(K)	(%)	μmol g ⁻¹ min ⁻¹	(K)	(%)	μmol g ⁻¹ min ⁻¹
393	0,02	0,11	393	0,04	0,17	393	0,02	0,08
413	0,07	0,32	413	0,09	0,38	413	0,05	0,23
433	0,17	0,75	433	0,22	0,94	433	0,10	0,44
453	0,34	1,49	453	0,46	2,02	453	0,20	0,86
473	0,61	2,66	473	0,89	3,87	473	0,40	1,79
493	1,12	4,90	493	1,80	7,85	493	0,71	3,11

Tabla IV.2.- Valores de la conversión y actividad para la formación de dimetil éter sobre el catalizador W9,1 tratado en He a diferentes temperaturas

623 K			748 K			973 K		
T	C	r _{DME}	T	C	r _{DME}	T	C	r _{DME}
(K)	(%)	μmol g ⁻¹ min ⁻¹	(K)	(%)	μmol g ⁻¹ min ⁻¹	(K)	(%)	μmol g ⁻¹ min ⁻¹
373	0,03	0,13	373	0,03	0,10	373	0,02	0,10
423	0,37	1,57	423	0,28	1,06	423	0,18	0,75
453	1,04	4,45	433	0,48	1,86	453	0,60	2,56
463	1,37	5,83	453	0,89	3,42	463	0,82	3,050
473	1,69	7,21	473	1,82	7,03	473	0,98	4,16
493	3,02	12,83	493	3,28	12,65	493	1,90	8,09

Tabla IV.3.- Valores de la conversión y actividad para la formación de dimetil éter sobre el catalizador W14,9 tratado en He a diferentes temperaturas

623 K			748 K			973 K		
T (K)	C (%)	r_{DME} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	T (K)	C (%)	r_{DME} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	T (K)	C (%)	r_{DME} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$
393	0,24	1,31	393	0,10	0,53	393	0,06	0,33
413	0,57	3,10	413	0,21	1,14	413	0,11	0,59
433	1,09	5,90	433	0,54	2,92	433	0,29	1,57
453	1,97	10,70	453	1,25	6,75	453	0,66	3,58
473	3,18	17,22	473	2,29	12,42	473	1,51	8,19
493	5,95	32,26	493	4,58	24,81	493	3,00	16,25

Tabla IV.4.- Valores de la conversión y actividad para la formación de dimetil éter sobre el catalizador W23,1 tratado en He a diferentes temperaturas

623 K			748 K			973 K		
T (K)	C (%)	r_{DME} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	T (K)	C (%)	r_{DME} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	T (K)	C (%)	r_{DME} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$
393	0,34	1,98	393	0,15	0,86	393	0,06	0,36
413	0,83	4,80	413	0,38	2,18	413	0,17	0,96
433	1,49	8,65	433	0,79	4,59	433	0,36	2,08
453	2,44	14,15	453	1,71	9,93	453	0,85	4,93
473	4,87	28,22	473	3,34	19,38	473	2,02	11,70
493	7,56	43,80	493	6,43	37,25	493	3,10	17,99

Tabla IV.5.- Valores de la conversión y actividad para la formación de dimetil éter sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a diferentes temperaturas

623 K			748 K			973 K		
T (K)	C (%)	r_{DME} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	T (K)	C (%)	r_{DME} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	T (K)	C (%)	r_{DME} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$
393	0,34	1,85	393	0,23	1,25	393	0,14	0,74
413	0,85	4,58	413	0,55	2,96	413	0,33	1,77
433	1,59	8,60	433	1,13	6,13	433	0,77	4,18
453	3,35	18,18	453	1,85	10,13	453	1,56	8,46
473	5,31	28,74	473	4,16	22,54	473	3,18	17,21
493	10,20	55,27	493	5,87	31,80	493	5,74	31,11

Tabla IV.6.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W4,8 tratado en He a 623 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
393	0,06	0,00	0,00	0,37	0,0	100,0	0,0
413	0,24	0,02	0,06	0,86	3,8	84,8	11,4
433	0,59	0,11	0,13	1,75	9,7	78,3	12,0
453	1,73	0,53	0,30	4,21	18,2	71,6	10,2
473	3,69	1,93	0,49	7,49	31,4	60,8	7,8
493	7,73	7,09	0,99	11,42	51,4	41,4	7,2

Tabla IV.7.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W4,8 tratado en He a 748 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
		$\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$					
393	0,08	0,00	0,04	0,47	0,0	84,5	15,5
413	0,22	0,00	0,11	0,96	0,0	81,0	19,0
433	0,37	0,06	0,22	1,96	5,0	77,5	17,5
453	1,35	0,26	0,44	3,38	11,1	70,3	18,6
473	2,87	1,20	1,03	5,96	23,1	57,3	19,6
493	6,01	4,16	1,32	9,43	40,8	46,3	12,9

Tabla IV.8.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W4,8 tratado en He a 973 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
		$\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$					
393	0,00	0,00	0,02	0,00	0,0	0,0	100,0
413	0,16	0,00	0,06	0,41	0,0	77,0	23,0
433	0,27	0,03	0,16	0,73	5,6	65,3	29,1
453	0,69	0,16	0,31	1,58	12,6	62,6	24,8
473	1,75	0,62	0,69	3,25	21,2	55,3	23,5
493	3,44	2,41	1,09	5,74	37,9	45,1	17,0

Tabla IV.9.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W9,1 tratado en He a 623 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
393	0,26	0,00	0,04	1,11	0,0	94,0	6,0
413	0,80	0,04	0,09	2,27	3,0	89,9	7,1
433	1,66	0,20	0,19	4,72	7,2	85,9	6,9
453	4,33	0,95	0,36	9,44	15,8	78,3	5,9
473	9,11	3,95	0,91	17,55	28,9	64,4	6,7
493	16,70	12,44	1,33	20,50	51,8	42,7	5,5

Tabla IV.10.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W9,1 tratado en He a 748 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
393	0,11	0,00	0,04	0,57	0,0	87,6	12,4
413	0,47	0,02	0,08	1,31	3,0	85,8	11,2
433	0,92	0,12	0,25	2,59	7,0	77,8	15,2
453	2,24	0,54	0,49	5,24	14,8	71,8	13,4
473	5,41	2,27	1,19	11,63	24,4	62,8	12,8
493	11,71	8,07	1,81	16,99	43,9	46,3	9,8

Tabla IV.11.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W9,1 tratado en He a 973 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
393	0,11	0,00	0,00	0,29	0,0	100,0	0,0
413	0,28	0,00	0,08	0,78	0,0	82,5	17,5
433	0,64	0,08	0,20	1,31	8,9	69,5	21,6
453	1,27	0,43	0,49	3,32	16,8	64,3	18,9
473	3,50	1,70	0,85	6,06	30,4	54,3	15,3
493	8,70	6,69	1,44	15,05	50,9	38,2	10,9

Tabla IV.12.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W14,9 tratado en He a 623 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
393	0,54	0,00	0,07	2,39	0,0	94,5	5,5
413	1,31	0,10	0,13	5,09	3,6	91,8	4,6
433	3,32	0,59	0,33	10,29	9,8	84,8	5,4
453	7,97	2,15	0,64	20,12	16,7	78,3	5,0
473	15,31	9,85	1,30	34,84	34,4	60,9	4,7
493	28,04	28,50	1,85	42,79	55,1	41,3	3,6

Tabla IV.13.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W14,9 tratado en He a 748 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
393	0,15	0,00	0,08	0,99	0,0	86,1	13,9
413	0,63	0,04	0,14	2,26	3,1	86,5	10,4
433	1,26	0,22	0,33	4,29	8,0	79,7	12,3
453	3,57	0,95	0,59	10,23	14,3	76,8	8,9
473	7,91	3,92	1,21	19,24	26,6	65,2	8,2
493	15,76	13,96	2,16	29,47	45,2	47,8	7,0

Tabla IV.14.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W14,9 tratado en He a 973 K

T (K)	C (%)	R_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
393	0,08	0,00	0,05	0,41	0,0	79,1	20,9
413	0,32	0,02	0,13	0,97	2,7	77,2	20,1
433	0,50	0,10	0,31	1,78	7,8	68,8	23,4
453	1,25	0,50	0,55	3,98	16,4	65,5	18,1
473	3,40	2,09	1,28	8,24	27,9	54,9	17,2
493	7,70	7,82	1,92	15,62	44,6	44,5	10,9

Tabla IV.15.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W23,1 tratado en He a 623 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
		$\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$					
393	0,36	0,00	0,08	4,63	0,0	94,0	6,0
413	1,47	0,15	0,16	9,45	3,0	89,9	7,1
433	3,00	0,86	0,41	17,60	7,2	85,9	6,9
453	6,79	3,19	0,66	37,31	15,8	78,3	5,9
473	12,91	13,75	1,23	55,70	28,9	64,4	6,7
493	25,57	39,88	2,09	78,08	49,2	48,2	2,6

Tabla IV.16.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W23,1 tratado en He a 748 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
		$\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$					
393	0,21	0,00	0,10	1,42	0,0	87,4	12,6
413	0,47	0,06	0,20	3,11	3,3	84,6	12,1
433	1,41	0,32	0,44	7,53	7,2	83,1	9,7
453	2,90	1,55	0,80	14,26	16,4	75,1	8,5
473	6,49	5,75	1,36	25,82	28,7	64,5	6,8
493	13,29	23,67	2,79	43,57	49,1	45,2	5,7

Tabla IV.17.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador W23,1 tratado en He a 973 K

T (K)	C (%)	r_{ET} r_{DEE} r_{ACT} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Distribución de productos (%)				
			ET	DEE	ACT		
393	0,12	0,00	0,13	0,83	0,0	75,9	24,1
413	0,31	0,03	0,28	1,70	2,7	73,5	23,8
433	0,70	0,16	0,49	3,44	6,6	72,6	20,8
453	1,70	1,00	0,97	7,63	17,3	66,0	16,7
473	4,05	3,87	1,82	16,75	27,5	59,6	12,9
493	8,78	16,63	2,92	30,61	47,7	43,9	8,4

Tabla IV.18.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a 623 K

T (K)	C (%)	r_{ET} r_{DEE} r_{ACT} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Distribución de productos (%)				
			ET	DEE	ACT		
393	1,27	0,04	0,05	6,01	1,4	96,8	1,8
413	2,63	0,20	0,11	10,64	3,5	94,4	2,1
433	4,91	1,10	0,32	19,61	9,8	87,3	2,9
453	11,50	3,89	0,59	32,85	18,6	78,6	2,8
473	19,86	15,31	1,27	49,43	37,1	59,8	3,1
493	40,52	50,91	2,12	67,70	58,5	39,1	2,4

Tabla IV.19.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a 748 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
393	0,45	0,00	0,05	2,69	0,0	96,2	3,8
413	1,26	0,09	0,13	5,02	3,2	92,0	4,8
433	3,06	0,47	0,31	11,21	7,4	87,7	4,9
453	6,24	2,03	0,56	20,30	15,9	79,7	4,4
473	11,91	7,81	1,39	29,23	32,8	61,4	5,8
493	25,75	27,26	2,40	47,99	50,8	44,7	4,5

Tabla IV.20.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de eteno, dietil éter y acetaldehído sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a 973 K

T (K)	C (%)	r_{ET}	r_{DEE}	r_{ACT}	Distribución de productos (%)		
					ET	DEE	ACT
393	0,14	0,02	0,04	1,27	3,2	91,2	5,6
413	0,63	0,04	0,10	2,68	2,8	90,7	6,5
433	0,96	0,22	0,25	6,65	5,8	87,7	6,5
453	3,77	1,22	0,47	12,01	15,8	78,1	6,1
473	7,62	4,40	1,07	20,19	28,2	65,0	6,8
493	17,02	17,78	1,70	32,45	49,7	45,5	4,8

APENDICE V

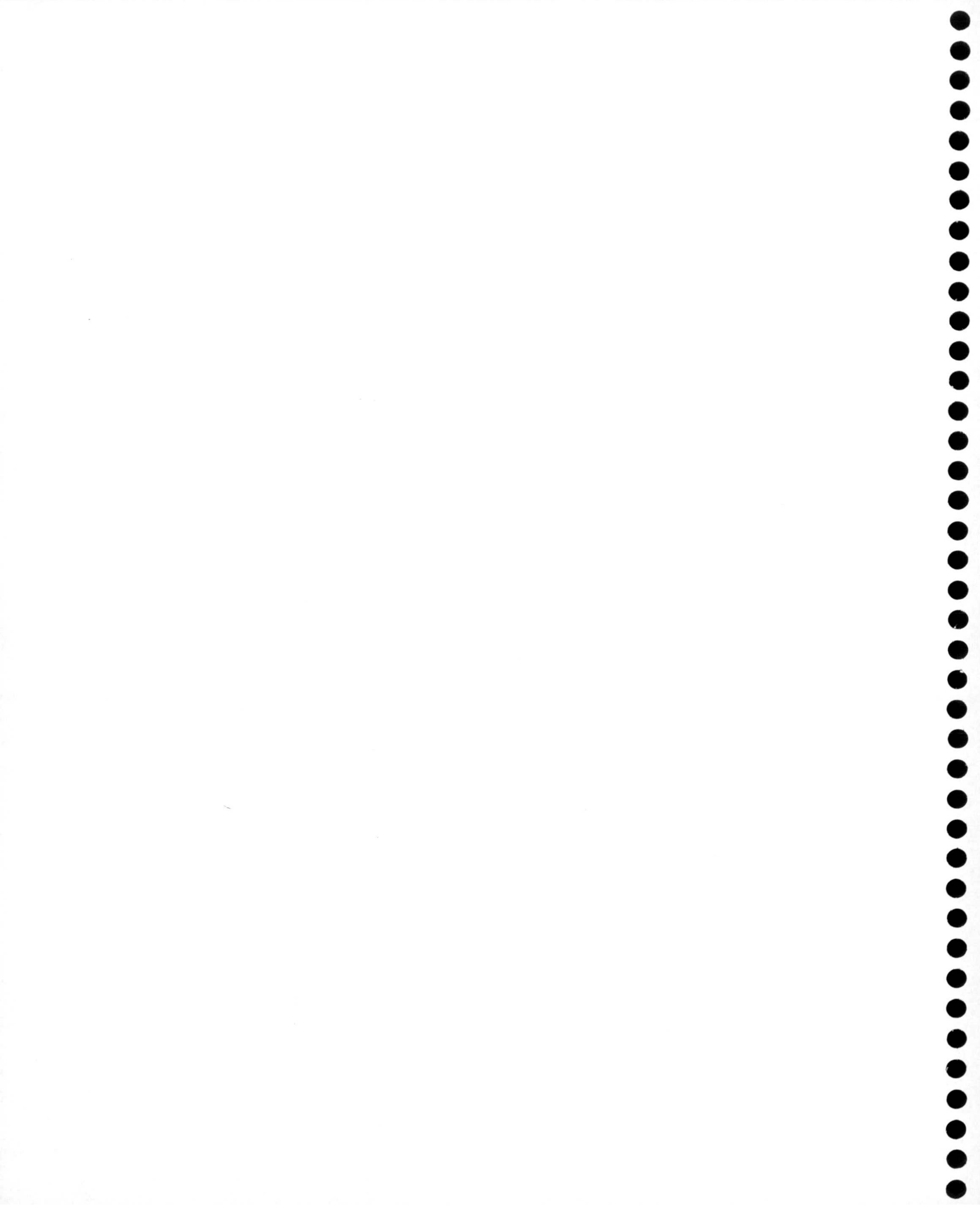


Tabla V.1.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W4,8 tratado en He a 623 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	3,66	2,35	63,9	29,2	6,9	0,24
333	5,39	3,57	66,0	30,2	3,8	0,13
343	7,94	5,46	68,6	28,8	2,6	0,09
353	12,87	8,27	64,0	34,4	1,6	0,05
363	19,18	12,61	65,5	33,4	1,1	0,03

Tabla V.2.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W9,1 tratado en He a 623 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
313	2,40	2,14	61,5	33,3	5,2	0,16
323	4,18	3,65	60,3	36,8	2,9	0,08
333	7,68	6,86	61,6	37,6	0,8	0,02
343	13,28	11,67	60,6	38,9	0,5	0,01
353	18,20	15,94	60,5	39,2	0,3	0,01
363	28,89	23,96	57,3	42,1	0,6	0,01

Tabla V.3.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W14,9 tratado en He a 623 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	6,76	6,96	63,1	34,2	2,7	0,08
333	12,48	12,73	62,4	36,1	1,5	0,04
343	20,15	20,29	61,6	37,5	0,9	0,02
353	33,90	32,13	58,0	41,5	0,5	0,01

Tabla V.4.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W23,1 tratado en He a 623 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
303	4,13	4,55	59,6	34,4	6,0	0,17
313	7,62	8,82	62,6	34,8	2,6	0,07
323	11,56	14,01	65,5	33,2	1,3	0,04
333	20,16	23,46	63,0	36,3	0,7	0,02
343	34,48	38,20	59,9	39,7	0,4	0,01
353	51,34	52,75	55,6	44,2	0,2	0,01

Tabla V.5.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador HW6,1 tratado en He a 623 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
313	4,62	3,21	63,8	30,9	5,3	0,17
323	5,85	4,01	63,0	33,6	3,4	0,10
333	8,26	5,84	64,9	32,1	3,0	0,09
343	10,57	7,55	65,6	32,5	1,9	0,06
353	14,07	9,97	65,0	33,6	1,4	0,04

Tabla V.6.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a 623 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
313	6,76	11,21	64,9	35,1	0,0	-
323	9,74	17,04	68,5	29,7	1,8	0,06
333	16,67	27,13	63,7	34,2	2,1	0,06
343	25,10	40,81	63,6	35,4	1,0	0,03
353	35,28	56,74	63,0	36,3	0,7	0,02

Tabla V.7.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W4,8 tratado en He a 748 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	0,61	0,35	60,0	20,0	20,0	1,00
333	1,16	0,70	63,2	21,1	15,7	0,74
343	1,83	1,04	60,0	30,0	10,0	0,33
353	3,53	2,03	60,3	34,5	5,2	0,15
363	4,32	2,55	62,0	33,8	4,2	0,12
373	7,18	4,29	62,7	34,7	2,6	0,07

Tabla V.8.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W9,1 tratado en He a 748 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	1,25	0,75	57,1	28,6	14,3	0,50
333	2,03	1,25	58,8	32,4	8,8	0,27
343	3,46	2,18	60,3	34,5	5,2	0,15
353	5,66	3,61	61,1	36,8	2,1	0,06
363	8,11	5,23	61,8	36,8	1,4	0,04
373	12,64	8,10	61,4	37,7	0,9	0,02

Tabla V.9.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W14,9 tratado en He a 748 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	1,64	1,48	63,0	29,6	7,4	0,25
333	2,92	2,53	60,4	35,4	4,2	0,12
343	5,04	4,44	61,5	34,9	3,6	0,10
353	8,69	7,58	60,8	37,8	1,4	0,04
363	12,82	11,24	61,2	37,9	0,9	0,02
373	17,26	15,08	60,9	38,7	0,4	0,01

Tabla V.10.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W23,1 tratado en He a 748 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
313	1,28	1,05	57,1	28,6	14,3	0,50
323	2,73	2,45	62,3	33,3	4,4	0,13
333	3,95	3,42	60,0	36,9	3,1	0,08
343	7,41	6,39	59,9	38,5	1,6	0,04
353	9,78	8,67	61,5	37,3	1,2	0,03
363	16,77	14,45	59,8	39,5	0,7	0,02

Tabla V.11.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador HW6,1 tratado en He a 748 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	1,10	0,69	61,1	27,8	11,1	0,40
333	2,25	1,45	62,2	29,7	8,1	0,27
343	3,23	2,08	62,3	32,1	5,6	0,17
353	4,87	3,15	62,5	33,8	3,7	0,11
363	7,91	5,22	63,8	34,6	1,6	0,05
373	12,11	7,11	56,8	42,2	1,0	0,02

Tabla V.12.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a 748 K 4h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
313	2,37	2,11	61,6	33,3	5,1	0,15
323	4,14	3,60	60,3	36,8	2,9	0,08
333	7,61	6,76	61,6	37,6	0,8	0,02
343	13,15	11,49	60,6	38,9	0,5	0,01
353	18,02	15,71	60,5	39,2	0,3	0,01

Tabla V.13.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W14,9 tratado en He a 748 K 12h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			Isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
313	1,32	1,40	57,2	19,0	23,8	1,25
323	2,20	2,33	57,1	28,6	14,3	0,50
333	3,08	3,72	65,3	24,5	10,2	0,42
343	5,60	6,86	66,3	28,1	5,6	0,20
353	8,55	10,46	66,2	30,9	2,9	0,09
363	12,07	14,41	64,6	33,3	2,1	0,06

Tabla V.14.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a 748 K 12h

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
313	3,02	3,36	61,5	34,6	3,9	0,11
323	4,58	5,00	60,3	34,6	5,1	0,15
333	8,10	8,94	60,8	37,0	2,2	0,06
343	13,03	14,05	59,5	39,1	1,4	0,04
353	18,26	19,69	59,5	39,2	1,3	0,03

Tabla V.15.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W14,9 tratado en He a 748 K 12h. Efecto de la presencia de vapor de agua a 273 K

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	0,41	0,61	85,7	14,3	-	-
333	1,23	1,23	57,1	14,3	28,6	2,00
343	2,01	2,22	61,1	22,2	16,7	0,75
353	3,33	3,88	64,4	27,1	8,5	0,31
363	6,12	7,35	66,1	30,2	3,7	0,12
373	12,32	14,70	65,2	33,4	1,4	0,04

Tabla V.16.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador W14,9 tratado en He a 748 K 12h. Efecto de la presencia de vapor de agua a 298 K

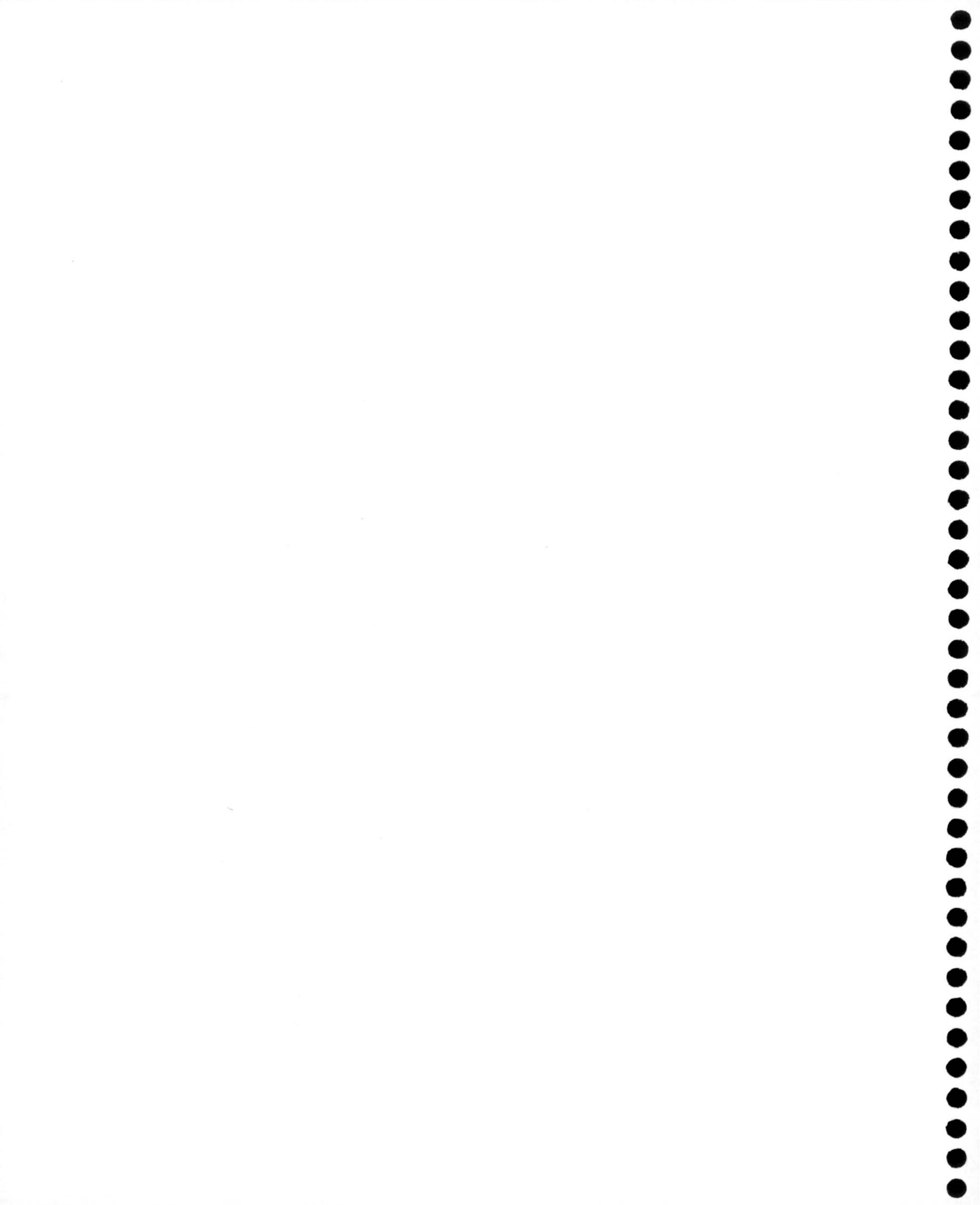
T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	0,23	0,32	100,0	-	-	-
333	0,63	0,86	80,0	20,0	-	-
343	1,42	1,50	58,3	20,9	20,8	1,00
353	3,13	3,55	61,1	29,6	9,3	0,31
363	4,53	5,37	64,1	29,5	9,4	0,22
373	9,11	10,85	63,9	34,2	1,9	0,06

Tabla V.17.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a 748 K 12h. Efecto de la presencia de vapor de agua a 273 K

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			Isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	0,94	0,86	53,4	13,3	33,3	2,50
333	1,63	1,83	60,7	17,9	21,4	1,20
343	3,46	4,08	64,4	25,4	10,2	0,40
353	6,52	7,66	64,6	31,8	3,6	0,11
363	10,75	12,62	63,9	34,4	1,7	0,05
373	22,87	26,10	62,0	37,2	0,8	0,02

Tabla V.18.- Valores de la conversión total, actividad para la formación de isobuteno y distribución de productos en la reacción de isomerización del 1-buteno sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a 748 K 12h. Efecto de la presencia de vapor de agua a 298 K

T (K)	C (%)	r_{IB} $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	isobuteno t-2-buteno c-2-buteno			Cis/trans
			isobuteno t-2-buteno c-2-buteno (%)			
323	0,34	0,41	80,0	20,0	-	-
333	0,58	0,82	80,0	20,0	-	-
343	1,41	1,74	65,4	23,1	11,5	0,50
353	3,40	4,11	64,5	25,8	9,7	0,38
363	7,38	8,94	64,9	32,1	3,0	0,09
373	12,52	15,21	65,8	32,9	1,3	0,04



APENDICE VI



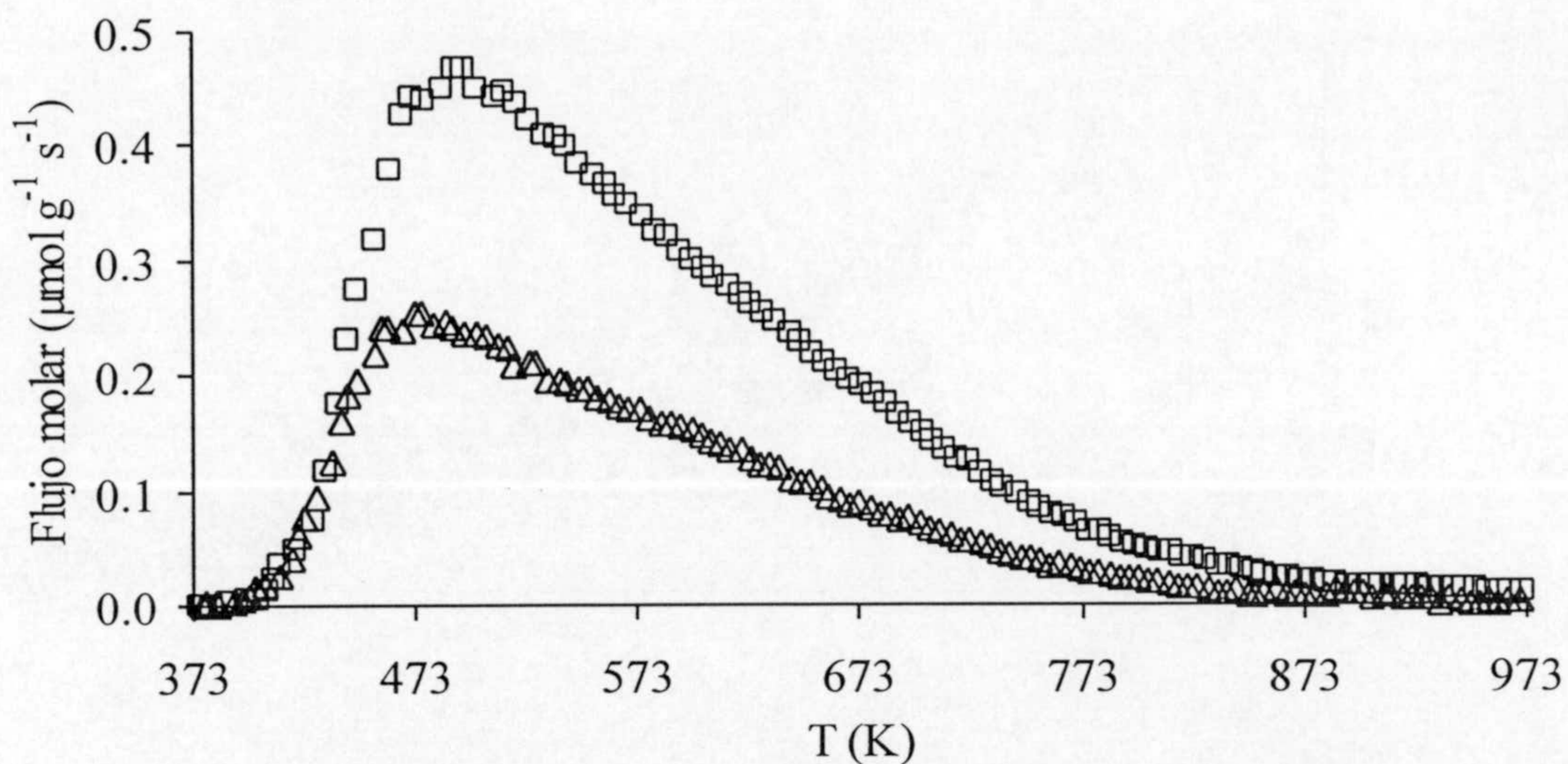


Figura VI.1.- Perfiles de desorción de NH_3 del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ tratado en He a diferentes temperaturas: \square , 623 K; Δ , 748 K.

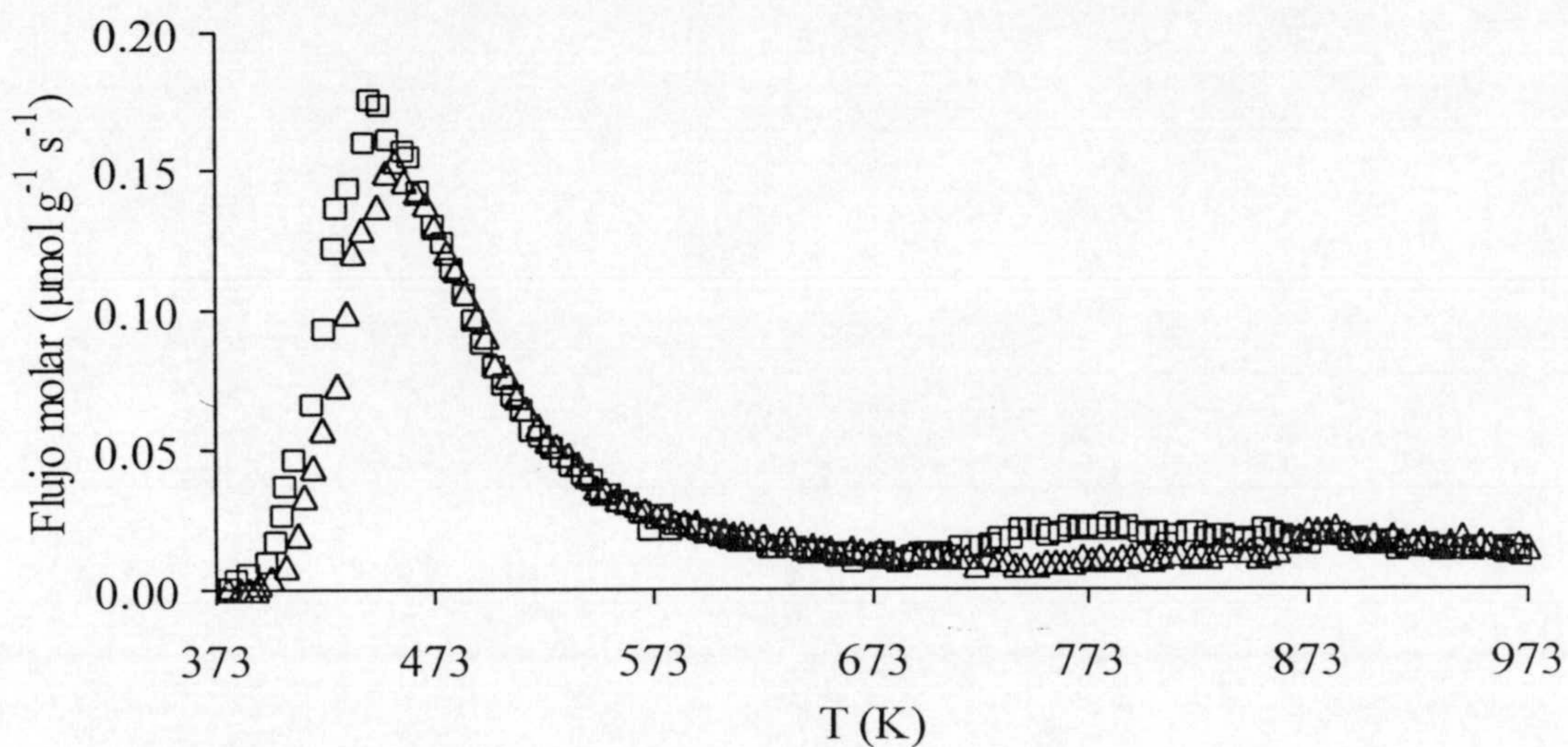


Figura VI.2.- Perfiles de desorción de NH_3 del catalizador $\text{SiO}_2\text{-W}$ tratado en He a diferentes temperaturas: \square , 623K; Δ , 748 K.

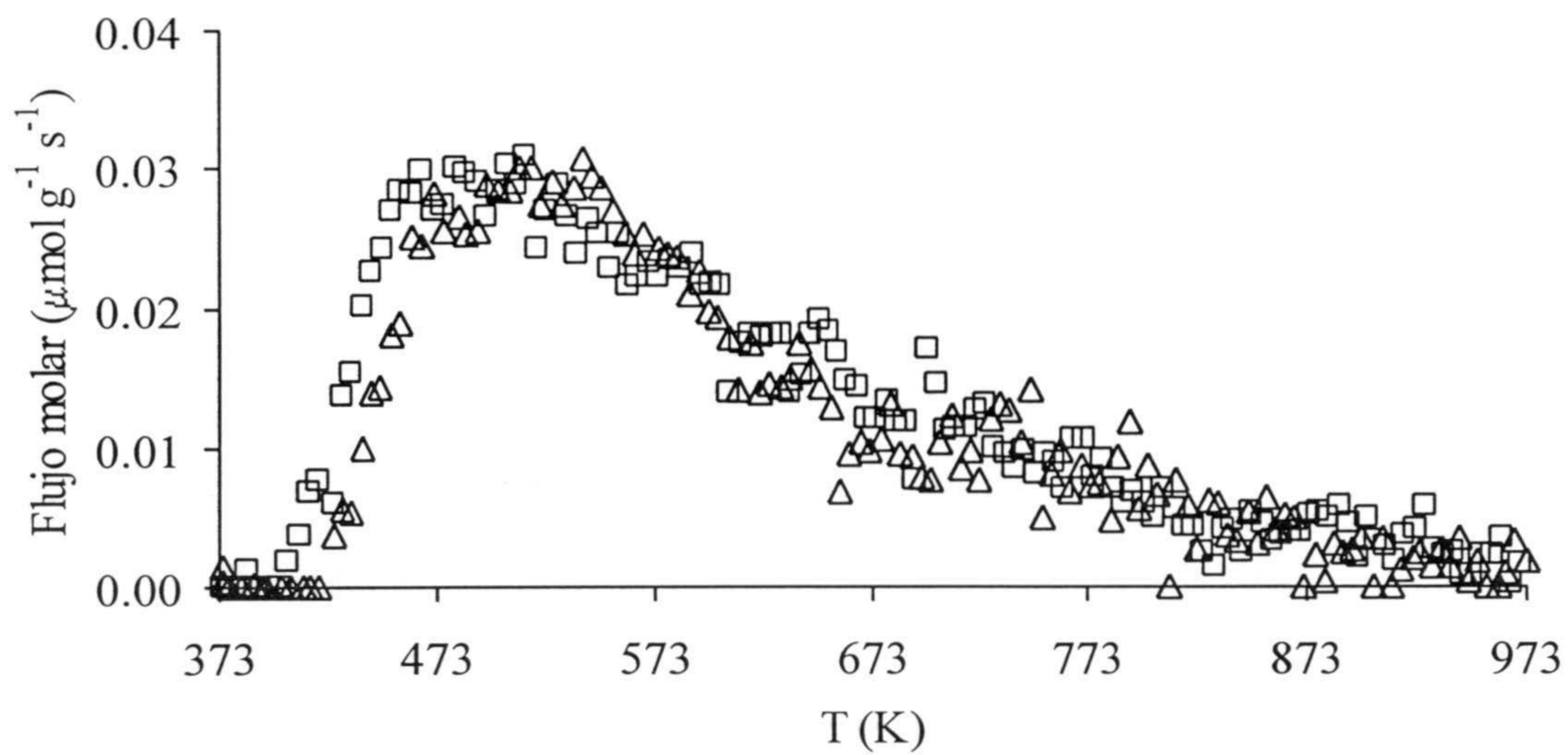


Figura VI.3.- Perfiles de desorción de NH_3 del catalizador $\text{TiO}_2\text{-W}$ tratado en He a diferentes temperaturas: \square , 623 K; Δ , 748 K.

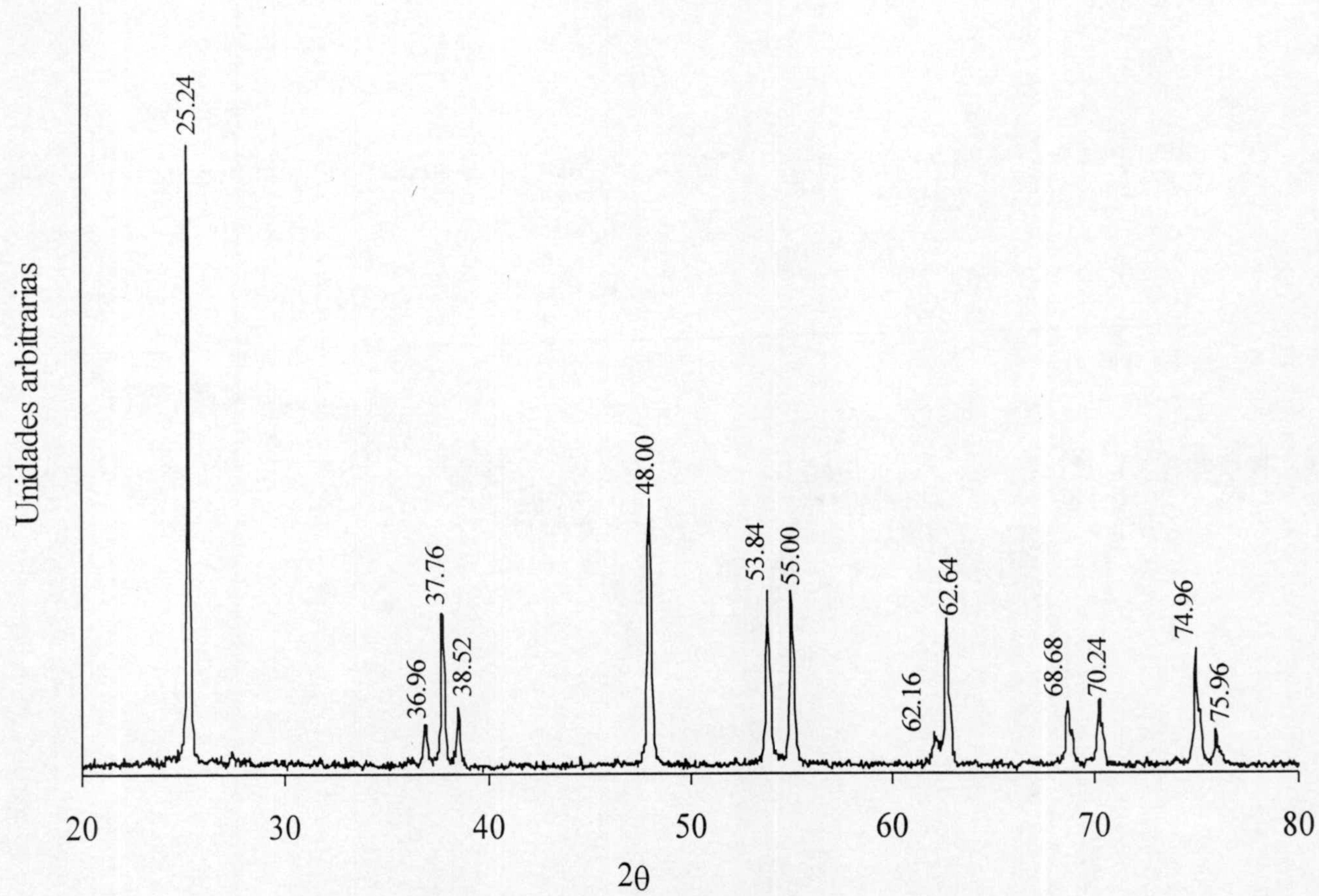


Figura VI.4.- Difractograma de rayos X del catalizador $\text{TiO}_2\text{-W}$ tratado en He a 748 K durante 4 h.

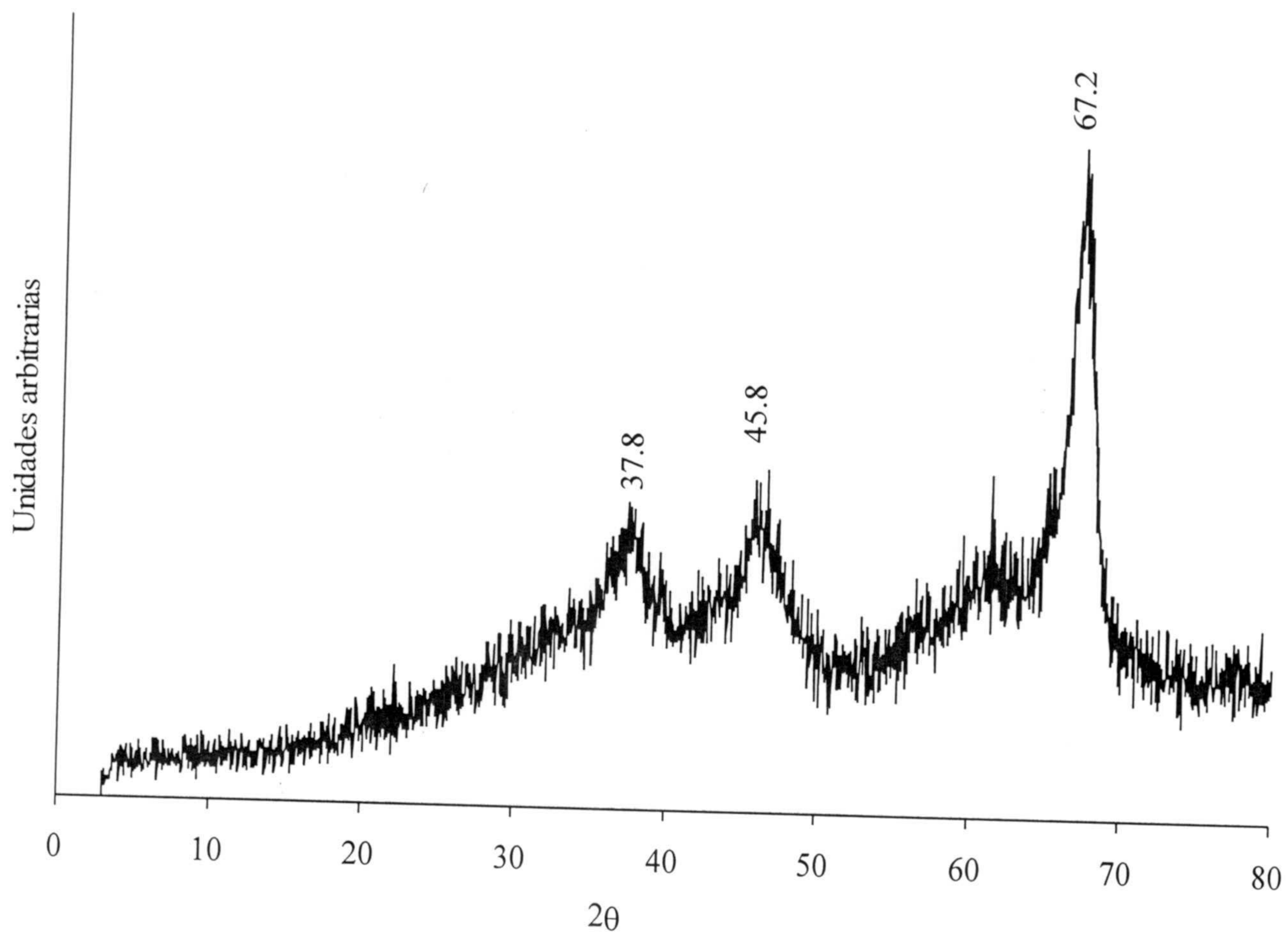


Figura VI.5.- Difractograma de rayos X del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}$ tratado en He a 748 K durante 4 h.

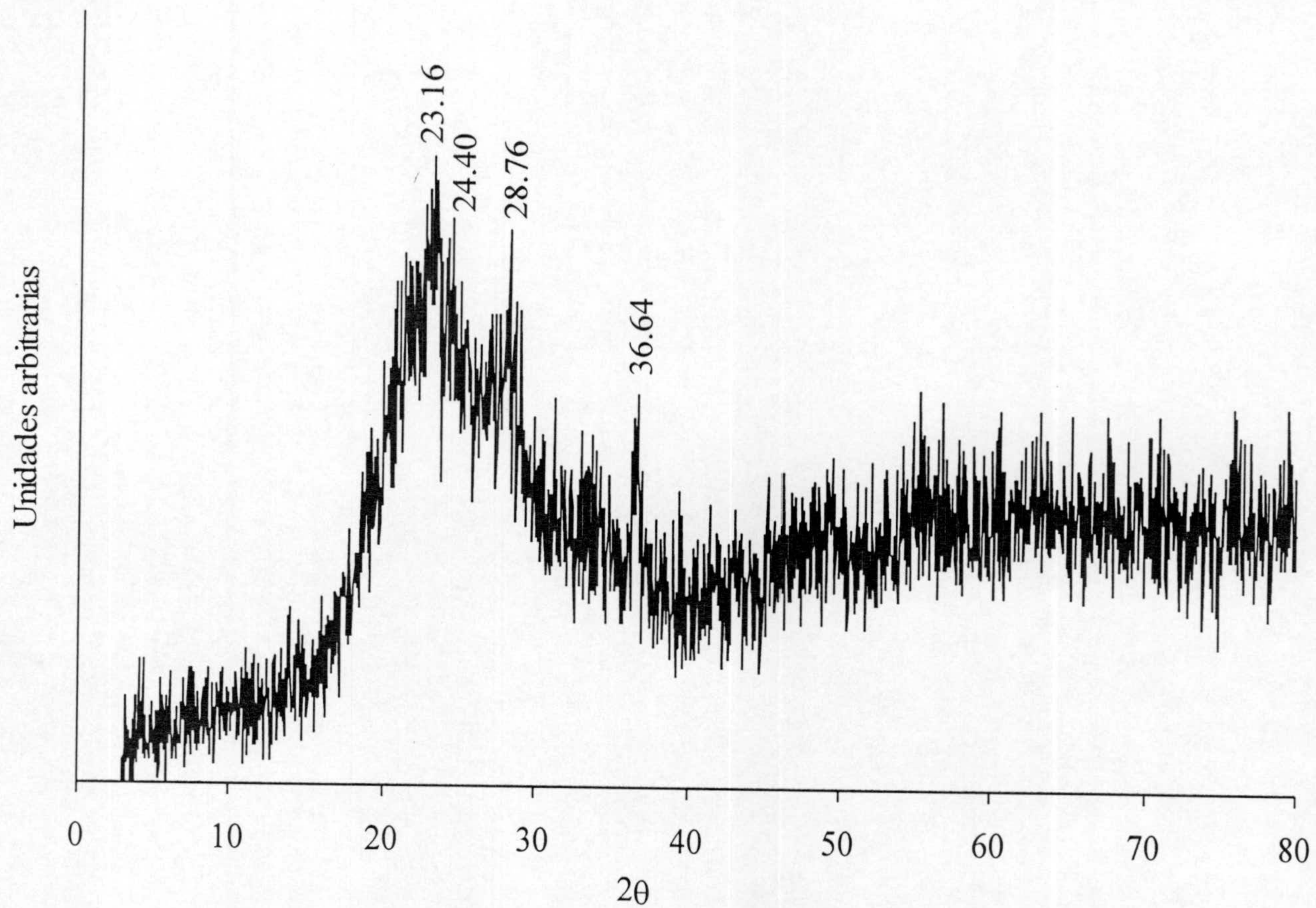
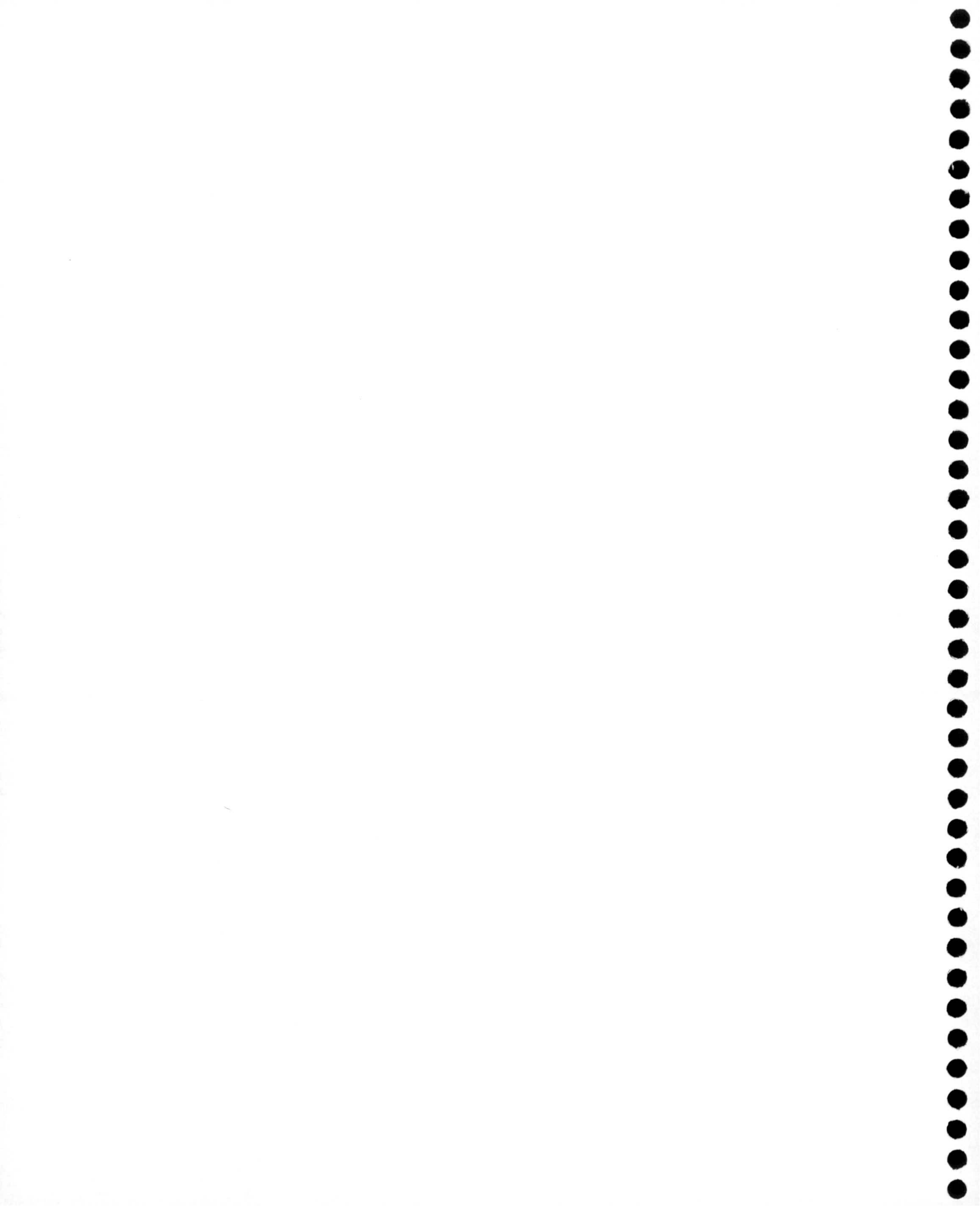


Figura VI.6.- Difractograma de rayos X del catalizador SiO₂-W tratado en He a 748 K durante 4 h.



APENDICE VII

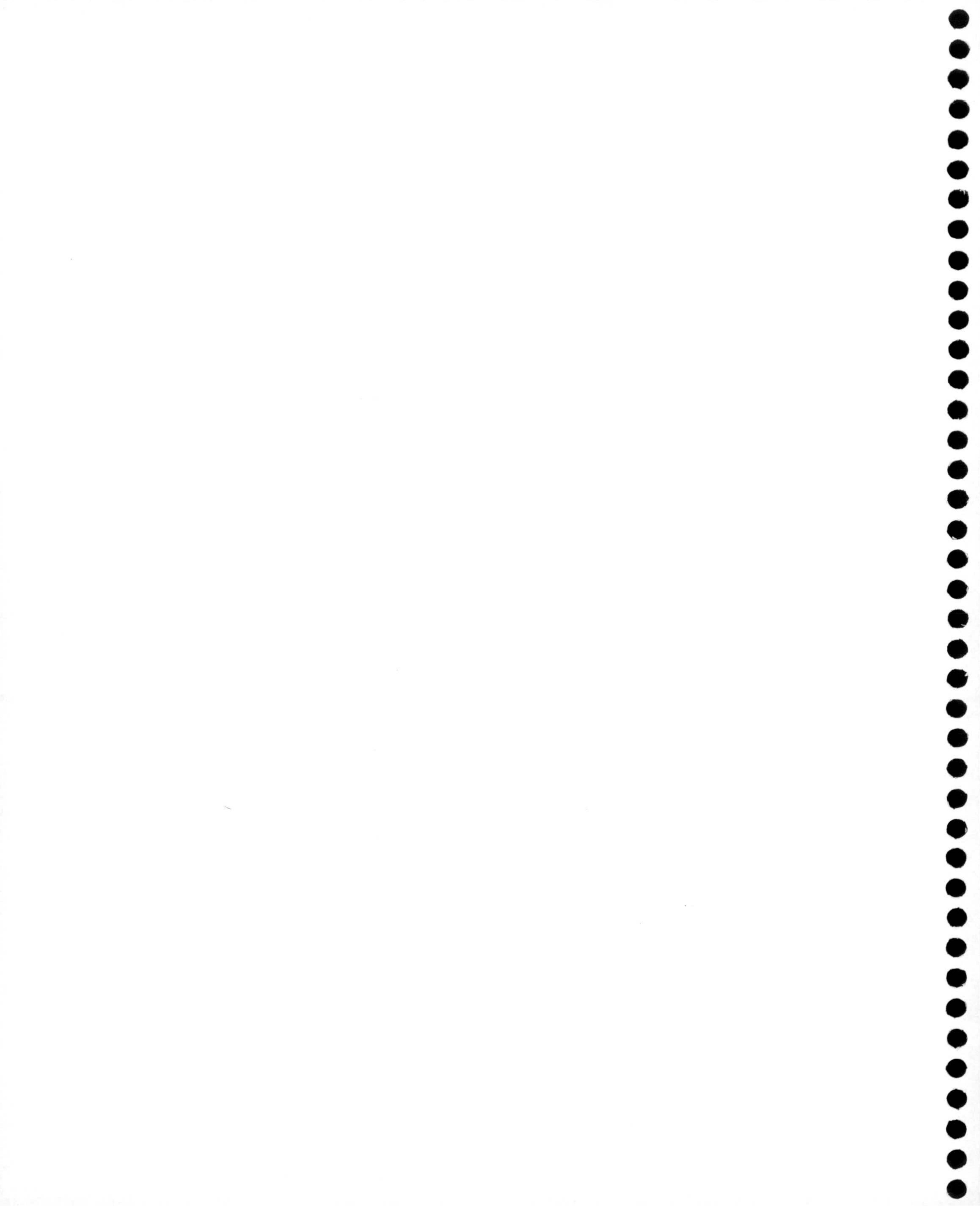


Tabla VII.1.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador W4,8 tratado en H₂ a 748 K 4h

T	C	S	rCH ₄	rCO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
(K)	(%)		μmol g ⁻¹ min ⁻¹		(%)		
624	0,99	44	2,69	8,72	82,4	14,5	3,1
634	1,16	44	3,28	10,24	84,2	13,1	2,7
644	1,45	46	4,02	12,78	80,9	16,9	2,2
659	1,92	48	5,57	16,87	81,7	16,6	1,7
674	2,43	49	7,34	21,41	82,2	16,4	1,4

Tabla VII.2.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador W9,1 tratado en H₂ a 748 K 4h

T	C	S	rCH ₄	rCO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
(K)	(%)		μmol g ⁻¹ min ⁻¹		(%)		
624	2,68	50	7,72	23,35	79,6	19,6	0,8
634	3,16	50	9,25	27,58	80,5	18,8	0,7
644	3,58	51	10,88	31,25	81,3	18,0	0,7
659	4,54	53	14,72	39,57	82,6	16,7	0,6
674	5,77	53	18,63	50,32	82,7	16,8	0,5

Tabla VII.3.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador W14,9 tratado en H₂ a 748 K 4h

T (K)	C (%)	S	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO	Productos (%)		
					CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
624	3,32	49	11,73	35,50	80,9	18,5	0,6
634	3,77	50	13,73	40,39	81,0	18,4	0,6
644	4,53	50	16,91	48,51	81,8	17,7	0,5
659	5,84	52	22,58	62,56	82,2	17,3	0,5
674	6,98	52	28,03	74,76	83,3	16,3	0,4

Tabla VII.4.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador W23,1 tratado en H₂ a 748 K 4h

T (K)	C (%)	S	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO	Productos (%)		
					CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
624	3,72	50	16,65	49,86	80,4	19,1	0,5
634	4,28	50	19,59	57,33	81,2	18,3	0,5
644	5,01	51	23,56	67,06	82,0	17,6	0,4
659	6,44	51	31,00	86,23	82,2	17,4	0,4
674	7,57	52	37,71	101,35	83,1	16,5	0,4

Tabla VII.5.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador HW6,1 tratado en H₂ a 748 K 4h

T	C	S	rCH ₄	rCO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
(K)	(%)		μmol g ⁻¹ min ⁻¹		%		
624	0,40	33	0,78	3,57	79,1	16,1	4,8
634	0,47	34	0,94	4,19	79,9	15,8	4,3
644	0,56	38	1,26	4,96	80,2	16,2	3,6
659	0,74	42	1,88	6,50	81,3	15,3	3,4
674	0,52	45	2,73	8,10	85,2	12,0	2,8

Tabla VII.6.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador HW15,1 tratado en H₂ a 748 K 4h

T	C	S	rCH ₄	rCO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
(K)	(%)		μmol g ⁻¹ min ⁻¹		%		
624	1,32	45	3,63	11,69	81,3	17,6	1,1
634	1,56	45	4,30	13,75	81,7	17,1	1,2
644	1,84	47	5,34	16,26	81,9	17,1	1,0
659	2,51	48	7,42	22,19	81,9	17,3	0,8
674	3,14	50	9,71	27,72	82,5	16,7	0,8

Tabla VII.7.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador W4,8 tratado en He a 1223 K 4h

T (K)	C (%)	S	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO	Productos (%)		
					CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
624	1,30	41	3,47	11,45	86,4	13,0	1,6
634	1,55	43	4,18	13,69	84,5	14,0	1,5
644	1,96	47	5,82	17,29	84,8	14,2	1,0
659	2,69	46	8,14	23,78	85,5	13,5	1,0
674	3,31	48	11,13	29,27	87,9	11,2	0,9

Tabla VII.8.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador W9,1 tratado en He a 1223 K 4h

T (K)	C (%)	S	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO	Productos (%)		
					CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
624	1,59	46	5,30	17,03	80,2	18,1	1,7
634	1,94	45	6,57	20,78	82,8	15,9	1,3
644	2,27	47	8,21	24,35	83,3	15,6	1,1
659	3,13	47	11,99	33,51	86,5	12,6	0,9
674	3,82	52	17,10	40,89	88,9	10,4	0,7

Tabla VII.9.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador W14,9 tratado en He a 1223 K 4h

T (K)	C (%)	S	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO	Productos		
					CH ₄	C ₂ H ₆ (%)	C ₂ H ₄
624	1,50	46	6,41	19,60	83,6	15,0	1,4
634	1,92	47	8,28	25,08	82,9	15,6	1,5
644	2,20	50	10,08	28,74	82,5	16,1	1,4
659	2,94	51	15,06	38,40	56,9	12,0	1,1
674	3,75	53	20,04	49,02	87,5	11,6	0,9

Tabla VII.10.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador W23,1 tratado en He a 1223 K 4h

T (K)	C (%)	S	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO	Productos		
					CH ₄	C ₂ H ₆ (%)	C ₂ H ₄
624	1,21	47	6,80	22,12	78,9	19,4	1,7
634	1,53	46	9,01	28,04	82,5	16,1	1,4
644	1,78	48	11,54	32,70	84,9	13,8	1,3
659	2,39	52	16,54	43,77	84,5	14,4	1,1
674	3,03	50	21,49	55,60	86,7	12,2	1,1

Tabla VII.11.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador HW6,1 tratado en He a 1223 K 4h

T (K)	C (%)	S	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO	Productos		
					CH ₄	C ₂ H ₆ (%)	C ₂ H ₄
624	1,24	42	3,25	11,07	82,3	16,5	1,2
634	1,47	44	4,27	13,13	85,1	13,5	1,4
644	1,69	45	5,14	15,11	86,1	12,6	1,3
659	2,24	49	7,12	20,06	84,4	14,4	1,2
674	2,84	49	9,59	25,42	86,8	12,1	1,1

Tabla VII.12.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de hidrocarburos, actividad y distribución de productos en la reacción de hidrogenación de CO sobre el catalizador HW15,1 tratado en He a 1223 K 4h

T (K)	C (%)	S	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO	Productos		
					CH ₄	C ₂ H ₆ (%)	C ₂ H ₄
624	1,39	46	5,98	18,50	82,8	15,2	2,0
634	1,62	49	7,80	21,62	84,6	13,7	1,7
644	1,89	51	9,31	25,18	84,5	14,0	1,5
659	2,45	51	12,53	32,69	86,2	12,5	1,3
674	2,98	54	17,05	39,74	88,6	10,2	1,2

Tabla VII.13.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de metano y actividad en la reacción de hidrogenación de CO₂ sobre el catalizador W4,8 tratado en H₂ a 748 K 4h

T (K)	C (%)	SCH ₄	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO ₂
624	0,99	2,9	0,33	11,52
634	1,16	2,4	0,36	14,65
644	1,45	2,2	0,38	17,23
659	1,92	1,7	0,40	23,66
674	2,43	1,4	0,41	29,69

Tabla VII.13.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de metano y actividad en la reacción de hidrogenación de CO₂ sobre el catalizador W9,1 tratado en H₂ a 748 K 4h

T (K)	C (%)	SCH ₄	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO ₂
624	2,38	2,7	0,47	17,26
634	3,16	2,5	0,51	20,50
644	3,58	2,8	0,71	25,12
659	4,54	2,2	0,71	31,82
674	5,77	1,6	0,66	42,31

Tabla VII.15.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de metano y actividad en la reacción de hidrogenación de CO₂ sobre el catalizador W14,9 tratado en H₂ a 748 K 4h

T (K)	C (%)	SCH ₄	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO ₂
624	2,95	3,0	0,79	26,35
634	3,60	2,5	0,79	32,11
644	4,18	2,3	0,87	37,30
659	5,34	1,8	0,84	47,64
674	6,58	1,5	0,86	58,69

Tabla VII.16.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de metano y actividad en la reacción de hidrogenación de CO₂ sobre el catalizador W23,1 tratado en H₂ a 748 K 4h

T (K)	C (%)	SCH ₄	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO ₂
624	2,88	2,9	0,93	32,18
634	3,48	2,3	0,90	38,83
644	4,12	2,1	0,96	45,98
659	5,16	1,7	0,99	57,55
674	6,54	1,4	1,05	72,91

Tabla VII.17.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de metano y actividad en la reacción de hidrogenación de CO₂ sobre el catalizador HW6,1 tratado en H₂ a 748 K 4h

T (K)	C (%)	SCH ₄	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO ₂
624	0,78	0,7	0,04	5,78
634	0,97	0,9	0,07	7,15
644	1,19	1,1	0,10	8,79
659	1,55	0,9	0,11	11,40
674	2,02	0,8	0,12	14,89

Tabla VII.18.- Valores de la conversión total, selectividad para la obtención de metano y actividad en la reacción de hidrogenación de CO₂ sobre el catalizador HW15,1 tratado en H₂ a 748 K 4h

T (K)	C (%)	SCH ₄	rCH ₄ μmol g ⁻¹ min ⁻¹	rCO ₂
624	2,11	1,2	0,19	15,57
634	2,59	1,0	0,20	19,08
644	3,01	0,9	0,20	22,14
659	3,83	0,7	0,21	28,17
674	4,92	0,6	0,22	36,25