

**UNIVERSIDAD DE MÁLAGA**

**Facultad de Ciencias**



**TESIS DOCTORAL**

**PREPARACIÓN Y PROPIEDADES  
CATALÍTICAS DE PILARES DE ÓXIDOS MIXTOS  
DE Ga/Cr EN  $\alpha$ -FOSFATO DE CIRCONIO**

**MANUEL ALCÁNTARA RODRÍGUEZ**


**MÁLAGA, 1998**





UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

AUTOR: Manuel Alcántara Rodríguez

 <https://orcid.org/0000-0002-9583-5769>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): [riuma.uma.es](http://riuma.uma.es)



**PREPARACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE PILARES DE  
ÓXIDOS MIXTOS DE Ga/Cr EN  $\alpha$ -FOSFATO DE CIRCONIO**

por

*Manuel Alcántara Rodríguez*

**Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de  
Químicas, por el Licenciado D. Manuel Alcántara Rodríguez,  
en Málaga a diez de Febrero de mil novecientos noventa y ocho.**

# PREPARACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE PILARES DE ÓXIDOS MIXTOS DE Ga/Cr EN $\alpha$ -FOSFATO DE CIRCONIO

MEMORIA presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias,  
Sección de Químicas, por el Licenciado D. Manuel Alcántara Rodríguez.

Fdo.: Manuel Alcántara Rodríguez.

Visada en Málaga, 10 de Febrero de 1998.

Los directores,

Fdo.:	Fdo.:	Fdo.:
Dr. A. Jiménez López	Dr. P. Olivera Pastor	Dr. E. Rodríguez Castellón
Catedrático de Química	Catedrático de Escuela	Profesor Titular de
Inorgánica.	Universitaria de Química	Química Inorgánica.
	Inorgánica.	

D. ANTONIO JIMÉNEZ LÓPEZ, Catedrático de Química Inorgánica y Director del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga.

CERTIFICA:

Que la presente memoria realizada por el Licenciado D. Manuel Alcántara Rodríguez, con el título: “Preparación y propiedades catalíticas de pilares de óxidos mixtos de Ga/Cr en  $\alpha$ -fosfato de circonio”, ha sido realizada bajo la dirección de los doctores D. Antonio Jiménez López, D. Pascual Olivera Pastor y D. Enrique Rodríguez Castellón, en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga. Este trabajo constituye la Memoria de Tesis Doctoral del interesado, cuya presentación autorizo en Málaga a diez de febrero de mil novecientos noventa y ocho.

Fdo.: Antonio Jiménez López.

## ***AGRADECIMIENTOS***

El presente trabajo ha sido realizado en el departamento de Química Inorgánica Cristalografía y Mineralogía y durante la realización del mismo he tenido la suerte de conocer y compartir muchas horas, con una serie de personas a las que quiero expresar mi más sincero agradecimiento, especialmente:

A los profesores Dres. D. Antonio Jiménez López, D. Enrique Rodríguez Castellón y D. Pascual Olivera Pastor, directores de la presente Tesis, por haberme dado la oportunidad de iniciarme en la investigación, así como por su dedicación y valiosas orientaciones ofrecidas en todo momento.

Al resto de profesores del Departamento por su colaboración y ayuda; y de forma especial a D. Sebastián Bruque Gamez, D<sup>a</sup>. María Martínez Lara, D. Laureano Moreno Real, D. Pedro Maireles Torres y D. Miguel Ángel García Aranda, pues siempre estaban ahí cuando se les necesitaba para cualquier menester.

Así como a mis compañeros Pili, Losilla, Santamaría, Aurelio, Pepe J., Diego, Rosa, Águeda, Paco Franco y Cintia; así como a los últimos fichajes: Charo, Vicky, Silvia y Joaquín; por la disposición y apoyo prestados así como por los buenos momentos pasados, pues es más fácil recorrer un camino si se está bien acompañado. Quiero agradecer de forma muy especial a Paco y Pepi, el apoyo que siempre he encontrado en ellos, pues nuestra guerra empezó hace muchos más años.

A D. Antonio Jiménez Morales, por su ayuda en las tareas de laboratorio y a D. Antonio Rubia Becerra, por su colaboración en los asuntos de secretaría; ya que después de enfrentarnos a miles de problemas terminaron todos “más o menos controlaos”.

No quiero pasar esta oportunidad sin agradecer la ayuda prestada por compañeros de otros departamentos, especialmente a Juan Pablo, pues gracias a él la informática “casi” no tiene secretos.

Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda económica recibida a través del proyecto CICYT (España) MAT 94-0678, la CEE, Programa BRITE-EUTAM, contrato BRE2-CT93-0450 y a la Junta de Andalucía.

A todos y cada uno, GRACIAS.

*A mis padres.*  
*A mis hermanas.*

# ÍNDICE

## 1.- INTRODUCCIÓN.

1.1.- ANTECEDENTES	4
1.1.1.- PILARES EN ARCILLAS.	4
1.1.2.- ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD INTERLAMINAR DE $\alpha$ -FOSFATO DE CIRCONIO.	7
1.1.2.1.- ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $\alpha$ -FOSFATO DE CIRCONIO.	8
1.1.2.2.- REACTIVIDAD DEL $\alpha$ -FOSFATO DE CIRCONIO.	11
1.1.3.- OLIGÓMEROS DE GALIO(III) EN DISOLUCION.	18
1.1.4.- OLIGÓMEROS DE CROMO(III) EN DISOLUCION	22
1.2.- DISEÑO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	24
1.2.1.- DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOS.	24
1.2.2.- OXIDACIÓN TOTAL DE CLOROCARBONADOS.	32
1.3.- OBJETIVOS DEL TRABAJO.	33

## 2.- MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1.- SÍNTESIS DE MATERIALES.	37
2.1.1.- SÍNTESIS $\alpha$ -Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( $\alpha$ -ZrP).	37
2.1.2.- PREPARACIÓN DE LA FASE COLOIDAL DE FOSFATO DE CIRCONIO ( $\alpha$ -ZrP-nPAH).	37
2.1.3.- DISOLUCIONES OLIGOMÉRICAS DE GALIO Y CROMO (Ga/Cr).	38
2.1.4.- INTERCALADOS CON OLIGÓMEROS MIXTOS Ga/Cr.	39
2.1.5.- PILARES DE OXIDOS MIXTOS DE Ga/Cr.	39
2.1.6.- PREPARACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS Ga/Cr.	41
2.1.7.- FORMA POTÁSICA DE LOS PILARES MIXTOS Ga/Cr.	41



2.2.- ANÁLISIS QUÍMICO.	41
2.3.- TÉCNICAS INSTRUMENTALES.	42
2.3.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	42
2.3.2.- ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD-TG).	43
2.3.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).	43
2.3.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	44
2.3.5.- ADSORCIÓN DE GASES.	44
2.3.6.- MEDIDAS DE pH.	45
2.3.7.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).	46
2.3.8.- ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.	46
2.3.9.-ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE REFLECTANCIA DIFUSA.	46
2.3.10.- ESTUDIO DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL.	47
2.3.10.1.- DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA DE AMONÍACO (DTP-NH <sub>3</sub> ).	47
2.3.10.2.- ADSORCIÓN DE PIRIDINA.	48
2.3.10.3.- ACTIVIDAD CATALÍTICA FRENTE A LA DESCOMPOSICIÓN DEL ISOPROPANOL.	49
2.3.10.4.- ISOMERIZACIÓN DEL 1-BUTENO.	50
2.3.11.- REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO.	51
2.3.11.1.- DESCRIPCIÓN DEL REACTOR CATALÍTICO.	51
2.3.11.2.- CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO (ATMÓSFERA INERTE).	53
2.3.11.3.- CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA (DHO) DE PROPANO.	53

2.3.12.-REDUCCIÓN TERMOPROGRAMADA DE HIDROGENO (RTP- H <sub>2</sub> )	54
2.3.13.- OXIDACIÓN TOTAL DE CLOROCARBONADOS.	55
<b>3.-CARACTERIZACIÓN.</b>	
3.1.- ISOTERMA DE RETENCIÓN.	59
3.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.	63
3.3.- ANÁLISIS TÉRMICO-DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.	71
3.4.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	75
3.5.- REFLECTANCIA DIFUSA.	79
3.6.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X.	81
3.7.- SUPERFICIE Y POROSIDAD.	84
3.7.1.- PILARES MIXTOS DE Ga/Cr EN $\alpha$ -ZrP.	84
3.7.2.- MUESTRAS CAMBIADAS CON POTASIO.	88
3.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	92
<b>4.- ACIDEZ SUPERFICIAL.</b>	
4.1.-DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA DE AMONIACO (DTP-NH <sub>3</sub> ).	97
4.2.-ADSORCIÓN DE PIRIDINA.	108
4.3.-ACTIVIDAD CATALÍTICA FRENTE A LA DESCOMPOSICIÓN DEL ISOPROPANOL.	116
4.4.- ISOMERIZACIÓN DEL 1-BUTENO.	122
<b>5.- OXIDACIÓN PROFUNDA DE CLOROCARBONADOS.</b>	127
<b>6.- DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO.</b>	
6.1.-CONDICIONES DE REACCIÓN.	133

6.2.-ACTIVIDAD DEL SOPORTE Y DE LOS ÓXIDOS $\text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{Ga}_2\text{O}_3$ PUROS.	133
6.3.-ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS PILARES Ga/Cr.	134
6.4.-INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN.	149
6.5.-INFLUENCIA DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL CROMO.	150
6.6.-NATURALEZA DE LAS ESPECIES ACTIVAS.	153
<b>7.- DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE PROPANO</b>	
7.1.-CONDICIONES DE REACCIÓN.	160
7.2.-ACTIVIDAD DEL SOPORTE Y DE LOS ÓXIDOS $\text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{Ga}_2\text{O}_3$ CRISTALINOS.	160
7.3.-ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS PILARES.	161
7.4.-SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES.	168
7.5.-INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN EN LA DHO.	174
7.6.-INFLUENCIA DE LOS PRETRATAMIENTOS.	177
<b>8.-CONCLUSIONES.</b>	181
<b>9.-BIBLIOGRAFÍA.</b>	185
<b>10.- ANEXOS.</b>	205



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

# *Capítulo 1*

## *Introducción*



## 1.- INTRODUCCIÓN.

Un objetivo fundamental de la química del estado sólido es la obtención de nuevos materiales porosos con propiedades ácidas adaptables para usos específicos, entre los que se encuentran las aplicaciones catalíticas y la adsorción selectiva. Paralelo a la síntesis de nuevas zeolitas con mayores dimensiones de poros surgió otra familia de sólidos porosos, basados en minerales de arcilla, tales como la montmorillonita, beidelita y saponita. Los silicatos laminares pueden intercambiar los cationes compensadores de la carga negativa laminar, tales como el  $\text{Na}^+$  por otros, de mucho mayor tamaño, entre los que se encuentran algunas especies polinucleares de diferentes metales (oligómeros). Los oligómeros intercalados en el espacio interlaminar se transforman, por tratamiento térmico, en óxidos nanoestructurados que dejan las láminas permanentemente separadas, produciendo un considerable aumento de la superficie y de la porosidad del silicato. A estos materiales se les denomina genéricamente “PILLARED LAYERED STRUCTURES, (PLS)”.

Aparte de las arcillas, hay otros compuestos laminares que también pueden servir de base para la preparación de materiales porosos. En este grupo se encuentran los fosfatos de metales tetravalentes  $[\text{M}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  con  $\text{M}=\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  y  $\text{Pb}$ ], de gran importancia por su alta estabilidad térmica y química, así como por su elevada capacidad de intercambio iónico. Preparar sólidos porosos, estables térmicamente, a partir de un fosfato laminar es el fundamento del presente trabajo, junto con el estudio de sus propiedades y de algunas aplicaciones catalíticas.

## 1.1.- ANTECEDENTES.

### 1.1.1.- PILARES EN ARCILLAS.

Las arcillas de tipo esmectita, como la montmorillonita, presentan una amplia y variada química de intercalación de especies catiónicas y neutras, debido a la capacidad de cambio que poseen y a la debilidad de las fuerzas que mantienen unidas las láminas entre sí, lo que les confiere la capacidad de hincharse y formar suspensiones coloidales.

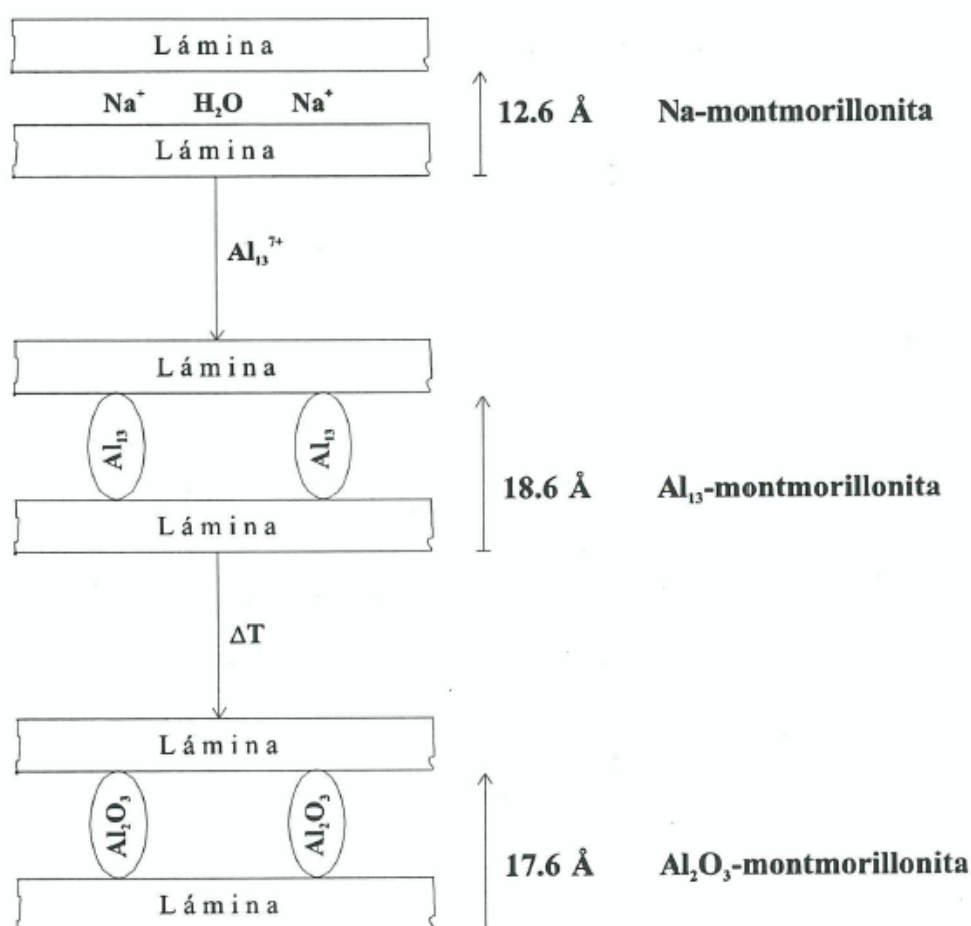
El primer intento de crear porosidad en arcillas fue realizado por Barrer y Mcleod (1955), mediante la intercalación de cationes tetraalquilamonio. Posteriormente, Barrer y col. (1978) demostraron que variando el tamaño del ion tetraalquilamonio era posible modificar la estructura porosa. Sin embargo, debido a la baja estabilidad térmica de estas estructuras, a mitad de los años 60, las arcillas se fueron reemplazando por las zeolitas en la industria química (Flanigen, 1980).

Muy pronto, en la década de los 70, se puso de manifiesto la necesidad de encontrar nuevas rutas para sintetizar sólidos ácidos con tamaños de poro mayores que los de las zeolitas preparadas inicialmente. De esta manera, el uso de arcillas volvió a ser de nuevo interesante desde el punto de vista industrial. Se usaron diferentes métodos para inducir porosidad en arcillas, empleándose cationes aminobíclicos (Shabtai y col., 1976; Mortland y Berkheiser, 1976), complejos metálicos tipo quelato (Knudson y Mc. Atee, 1973; Traynor y col., 1978; etc.) e hidroxocaciones metálicos polinucleares (Brindley y Sempels, 1977; Yamanaka y Brindley, 1978). El principal problema cuando la interlámina contiene un alto porcentaje de materia orgánica reside en su baja estabilidad térmica, lo que convierte a estos materiales en no aptos para la mayoría de los procesos catalíticos. A pesar de ello, la intercalación de compuestos orgánicos se sigue investigando, como se verá en el caso del fosfato de circonio ( $\alpha$ -ZrP), pues los productos resultantes presentan unas propiedades interesantes para obtener intermedios



o precursores de otros materiales (Alberti G. y col., 1985), sólidos conductores (Alberti G. y col., 1991), polimerización intracristalina (Maireles Torres P. y col., 1992), etc.

El estudio de la intercalación de oligómeros de  $\text{Al}^{3+}$  en arcillas y su comportamiento térmico dio origen al concepto de pilares de arcilla (Vaughan y col., 1979). Los pilares se obtienen por intercalación de especies oligoméricas, no sólo de Al, sino también de otros elementos, tales como Zr, Ti, Cr, Fe, etc. Cuando estos compuestos de intercalación se calcinan a temperaturas elevadas ( $400\text{-}600^\circ\text{C}$ ), los hidroxocaciones se transforman en los óxidos correspondientes que, actuando como pilares, crean una estructura porosa interlamina permanente y hacen posible el acceso de numerosos adsorbtivos a la superficie interna del silicato (Esquema 1.1).



**Esquema 1.1.-** Representación esquemática del proceso de formación de pilares en arcillas.

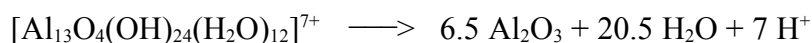
La dimensión de las cavidades formadas pueden ser significativamente mayores que las proporcionadas por las zeolitas, siendo teóricamente posible diseñar la altura, dentro de ciertos límites, y distancia entre los pilares variando la naturaleza del hidroxidación y el contenido del mismo. La naturaleza del catión polinuclear determina, en gran medida, la estabilidad térmica, las propiedades catalíticas y las propiedades ácido-base del sólido.

El número de materiales porosos obtenidos usando distintos tipos de arcillas y de hidroxocaciones ha sido muy amplio. La preparación de pilares de  $Al_2O_3$  en arcillas fue y sigue siendo una de las tareas que ha recibido mayor consideración, desde los trabajos preliminares (Brindley y col. 1977, 1978; Mitchell, 1979), pasando por la detallada y rigurosa investigación realizada por Vaughan y col. (1979), hasta llegar a estudios recientes usando bedeillita y saponita (Plee D. y col., 1985; Lambert J. F. y col., 1994). Otros cationes polinucleares se han utilizado también para tal fin, entre ellos podemos citar oligómeros de circonio (Lussier y col., 1980; Burch y Warburton, 1986 a,b; Bartley y Burch, 1985 y 1986; Yamanaka y Brindley, 1979; Kikuchi y col., 1983; Farfán, 1989), cromo (Brindley y Yamanaka, 1979; Pinnavaia y col., 1985; Carr, 1985; Rengasamy y Oades, 1978; Bradley y Kydd, 1993; Jiménez López y col., 1993), titanio (Jacobs y col., 1982; Yamanaka y col., 1987; Sterte, 1986), hierro (Martín Luengo y col., 1989; Yamanaka y col., 1984; Yamanaka y Hattori, 1988), níquel (Yamanaka y Brindley, 1978), bismuto (Yamanaka y col., 1980), silicio (Endo y col., 1980 y 1981), magnesio (Brindley y Kao, 1980), galio (Kloprogge y col., 1994; Bradley y Kydd, 1991, González y col., 1992), tántalo (Garbine y Grange, 1994) y “clusters” del tipo de  $[Nb_6Cl_{12}]^{n+}$  y  $[Ta_6Cl_{12}]^{n+}$  (Christiano y col., 1985).

Algunos de los problemas que han surgido en relación con la estabilidad de los pilares de óxidos metálicos en la región interlaminar de los silicatos se resumen a continuación:

## a.- Transformación del oligómero en óxido:

En la conversión del oligómero inorgánico interlaminar a óxido, mediante calcinación, se liberan protones que emigran a la capa octaédrica de la arcilla (Tilak y col., 1986), neutralizando la carga laminar y produciendo una segregación parcial o total del óxido metálico. En el caso del oligómero de aluminio, ocurre la siguiente transformación:



Para evitar este problema, la calcinación puede realizarse en atmósfera de amoníaco, con el objeto de neutralizar los protones liberados.

## b.- Estabilidad térmica del silicato :

A temperaturas mayores de 550 °C, el silicato se desestabiliza por medio de un proceso de deshidroxilación, por lo que su aplicación en catálisis debe restringirse a temperaturas más bajas.

Imposibilidad de ser regenerados cuando son usados como catalizadores, pues para eliminar el coque depositado en procesos de craqueo hay que elevar la temperatura hasta 800°C.

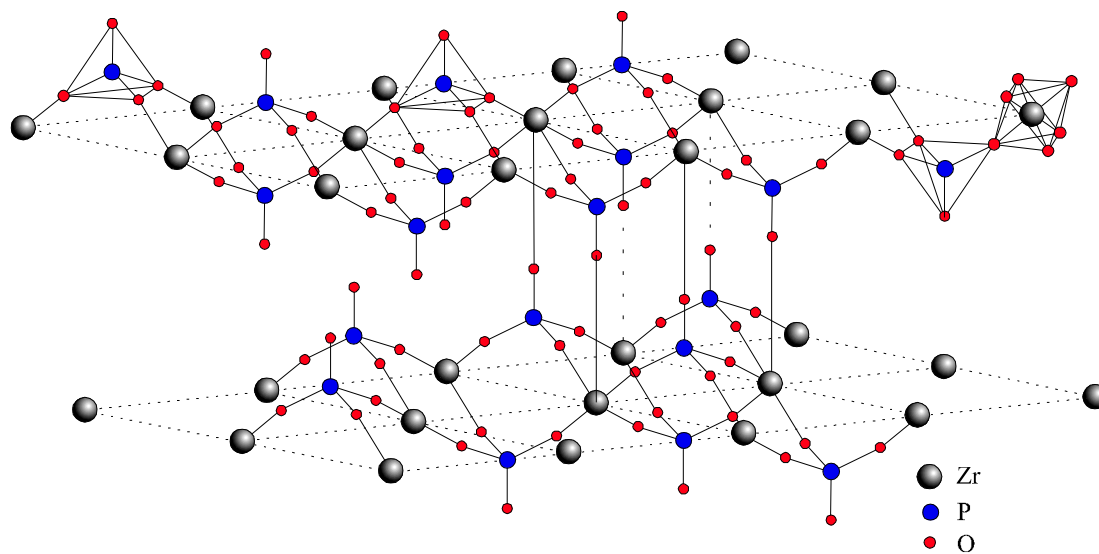
1.1.2.- ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD INTERLAMINAR DE  $\alpha$ -FOSFATO DE CIRCONIO.

Los compuestos de fórmula  $\alpha$ -M(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, con M=Zr, Ti, Ge, Sn y Pb son sólidos bidimensionales adecuados para preparar nuevos materiales porosos, en particular el fosfato de circonio, cuya estructura laminar se conoce perfectamente (Troup y Clearfield, 1977).

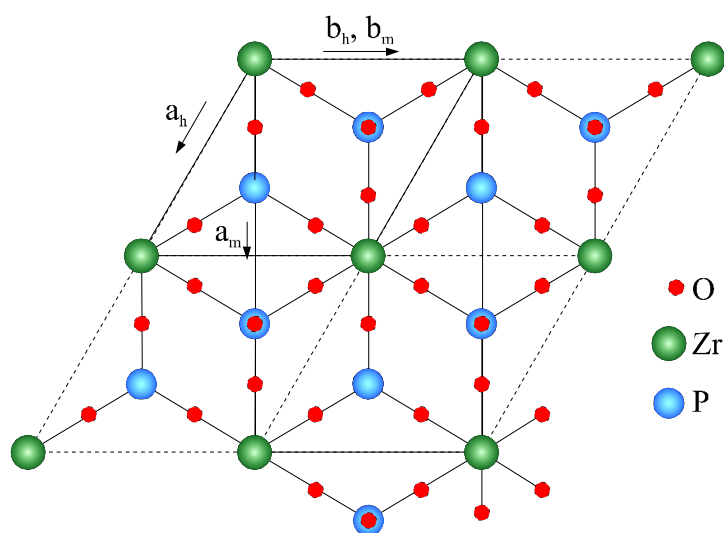
### 1.1.2.1.- ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $\alpha$ -FOSFATO DE CIRCONIO.

El  $\alpha$ -fosfato de circonio ( $\alpha$ -ZrP) es el más conocido y estudiado de los fosfatos laminares (Alberti, 1987; Clearfield, 1990). Se puede obtener con distintos grados de cristalinidad, en función del tiempo, temperatura de reacción y de la relación P/Zr utilizada. Troup y Clearfield (1977) resolvieron la estructura de este compuesto mediante difracción de rayos X de un monocristal. La celdilla unidad es monoclinica, con dimensiones  $a=9.060 \text{ \AA}$ ,  $b=5.297 \text{ \AA}$ ,  $c=15.414 \text{ \AA}$  y  $\beta=101.71^\circ$ , en el grupo espacial  $P 2_1/n$ . Por difracción de neutrones de la muestra en polvo se estableció la posición de los átomos de hidrógeno (Albertsson y col., 1977).

Las láminas contienen átomos metálicos localizados cerca del plano principal ( $\pm 0.25 \text{ \AA}$  del plano), conectados entre sí por grupos fosfatos (Figura 1.1). Dichos grupos se sitúan alternativamente por encima y por debajo del plano de átomos metálicos. Los tres átomos de oxígeno de cada grupo fosfato se unen a tres átomos de circonio distintos. La coordinación de cada átomo de circonio es, por tanto, seis. En la Figura 1.2 se presenta una sección laminar idealizada, en la que los átomos de circonio se colocan en un plano y los átomos de fósforo en el centro de los triángulos equiláteros. Este ordenamiento idealizado crea una celdilla pseudo hexagonal con dimensiones  $a_h=b_h=5.23 \text{ \AA}$  y  $c_h=22.6 \text{ \AA}$ , con tres láminas por celdilla unidad. La capa adyacente se encuentra desplazada  $1/3 a_h$  y  $2/3 c_h$ , por lo que los grupos monohidrógenofosfatos de láminas contiguas no se encuentran enfrentados, originándose una cavidad de tipo zeolítica, formada por los oxígenos de los fosfatos no unidos al átomo metálico.



**Figura 1.1.-** Representación esquemática de la estructura del  $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Troup y Clearfield, 1977).



**Figura 1.2.-** Sección idealizada de una lámina de  $\alpha\text{-ZrP}$ .

La molécula de agua está situada en esta cavidad, unida a la lámina mediante enlaces de hidrógeno, a través del átomo de oxígeno y de un átomo de hidrógeno, con dos grupos fosfatos distintos (Troup y Clearfield, 1977; Albertsson y col., 1977). El

segundo átomo de hidrógeno de la molécula de H<sub>2</sub>O se orienta hacia el interior de la cavidad. Las láminas están unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals y no hay enlaces de hidrógeno interlaminares. La distancia entre dos grupos P-OH adyacentes es de 5.3 Å. A partir de este valor se puede calcular el número de sitios activos fijos sobre cada cara de la lámina ( $4.12 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) y la capacidad de cambio iónico ( $6.654 \text{ meq g}^{-1}$ ).

En la Tabla 1.1. se exponen los parámetros cristalográficos del  $\alpha$ -ZrP (Troup y Clearfield, 1977).

**Tabla 1.1.- Parámetros cristalográficos del  $\alpha$ -ZrP.**

---

Fórmula	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
Sistema cristalográfico	monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /n
Parámetros cristalinicos:	
<i>a</i> (Å)	9.060
<i>b</i> (Å)	5.297
<i>c</i> (Å)	15.414
β (°)	101.71
Densidad experimental (ml g <sup>-1</sup> )	2.72
Densidad calculada (ml g <sup>-1</sup> )	2.762
Volumen celdilla unidad (Å <sup>3</sup> )	724.3
Número de moléculas por celdilla unidad	4

---

La primera reflexión en los difractogramas de rayos X de muestras cristalinas de  $\alpha$ -ZrP se corresponde con la distancia interlaminar y tiene un valor de 7.56 Å.

### 1.1.2.2.- REACTIVIDAD DEL $\alpha$ -FOSFATO DE CIRCONIO.

Los fosfatos laminares han sido utilizados como cambiadores iónicos y adsorbentes (Alberti, 1987; Clearfield, 1988; etc.) y como catalizadores de tipo ácido-base (Hattori y col., 1978; Clearfield y Thakur, 1980), dando lugar a un gran número de trabajos de investigación en los últimos años.

La amplia y variada química de intercalación de los fosfatos laminares, los hace unos buenos candidatos para actuar como redes hospedantes, susceptibles de expandirse y alojar especies de muy diversa naturaleza, sin que su estructura laminar se modifique substancialmente.

La reactividad laminar de los fosfatos laminares de metales tetravalentes está basada, fundamentalmente, en la acidez tipo Brønsted que posee y en la moderada debilidad de las fuerzas que mantienen unidas sus láminas (fuerzas de Van der Waals). No obstante, la interacción interlaminar es lo suficientemente fuerte como para que estos materiales no experimenten delaminación espontánea en medio acuoso. Todos los fosfatos laminares de tipo  $\alpha$  son isoestructurales, pero entre ellos existen diferencias en su comportamiento de cambio iónico e intercalación, relacionadas con las dimensiones de la celdilla unidad y con el grado de cristalinidad del fosfato.

Las reacciones características de estos fosfatos se pueden clasificar en tres tipos:

#### 1.1.2.2.1.- *Reacciones de cambio iónico con iones metálicos.*

Las dimensiones de las cavidades zeolíticas de los fosfatos son suficientemente grandes como para permitir el cambio de los  $H^+$  por  $Li^+$ ,  $Na^+$  o  $K^+$  sin modificación estructural aparente, pero la entrada de cationes de mayor tamaño, como  $Rb^+$  o  $Cs^+$ , requiere un aumento de la distancia interlaminar (Kullberg y Clearfield, 1981). La

energía necesaria para expandir la red puede ser aportada por la neutralización de los protones con una base. Este proceso puede servir como un paso intermedio para facilitar la entrada de cationes voluminosos. La selectividad del fosfato laminar por un ion determinado depende de la energía de hidratación, del tamaño y de la polarizabilidad del catión, como lo demuestra la mayor preferencia por  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Tl}^+$  frente a cationes monovalentes con configuración externa de gas noble (Costantino y col., 1980).

#### 1.1.2.2.2.- *Reacciones de intercalación de moléculas orgánicas.*

Los fosfatos ácidos de los metales tetravalentes pueden intercalar una amplia y variada gama de moléculas e iones, tanto orgánicos como inorgánicos.

Los trabajos iniciales de intercalación de sustancias orgánicas fueron realizados por Michael y Weiss (1967), al estudiar la adsorción de alquilaminas en fosfato de circonio. A partir de los años 70 se ampliaron los estudios de intercalación de estos materiales. Así, además de las alquilaminas, se ha estudiado de manera sistemática la intercalación de alquildiaminas, alcoholes, glicoles, acetona, urea y sus derivados, hidrazina, piperidina, quinoleina y otras muchas especies con carácter básico, principalmente en  $\alpha$ -ZrP y  $\alpha$ -SnP (Costantino, 1981; Rodríguez Castellón y col., 1989; Jiménez López y col., 1990).

La orientación de estas moléculas en el espacio intracristalino, depende del número y la posición relativa de los grupos básicos. Un parámetro importante a tener en cuenta en el proceso de intercalación es el área cubierta por la molécula huésped. Así, Rodríguez Castellón y col. (1994) al estudiar la intercalación de tionina (un colorante susceptible de modificar sus propiedades ópticas en función del grado de asociación molecular) en fosfato de circonio coloidal, observaron que el grado máximo de ocupación no sobrepasa el 50% de la capacidad de cambio de dicho fosfato. Esto se



debe a que la sección transversal de la tionina es mayor que el área libre alrededor del grupo -POH.

Un fenómeno de especial interés es el que se produce al intercalar alquilmonoaminas de cadena corta. Así, Alberti G. y col., (1985) encontraron que cuando se intercala n-propilamina en  $\alpha$ -ZrP entre el 30-60% de la capacidad de cambio (C.C.C.), el fosfato se delamina en agua, formando dispersiones coloidales estables y análogas a las de las arcillas. Haciendo uso de esta propiedad fue posible la inserción de oligómeros voluminosos entre las láminas de  $\alpha$ -ZrP (Maireles Torres y col., 1991).

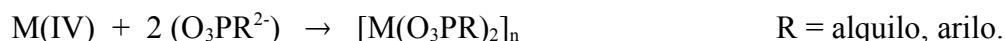
Estos ejemplos muestran algunas características interesantes de la intercalación de moléculas orgánicas en fosfatos laminares. Pero para aplicar estos materiales como catalizadores es conveniente preparar pilares de óxidos inorgánicos, que son mucho más estables térmicamente, ya que de otro modo la actividad catalítica estaría limitada a la superficie externa de los fosfatos originales (Clearfield A. y col., 1980; Sagewa K. y col., 1985; La Ginestra A. y col., 1986).

#### 1.1.2.2.3.- *Pilares en fosfatos laminares.*

Los métodos tradicionalmente usados para preparar pilares en arcillas no pueden ser usados en el caso de los fosfatos, puesto que estos últimos han de ser tratados adecuadamente para que se produzca un hinchamiento laminar o una exfoliación de las láminas. Así, se han propuesto cuatro métodos diferentes para preparar pilares de óxidos metálicos en fosfatos laminares:

##### a.- Derivatización del grupo fosfato.

Con este método se obtienen fosfonatos laminares (Alberti y col., 1978; Dines y Giacomo, 1981). Puede esquematizarse como sigue:



El impedimento estérico del grupo orgánico apuntando directamente al espacio interlaminaar mantiene las láminas separadas, lo que constituye en sí mismo un pilar orgánico.

b.- Intercalación directa de un complejo catiónico.

Se conocen muchos iones complejos con carga positiva susceptibles de ser intercalados en matrices laminares inorgánicas (Greenwood y Earnshaw, 1984). Este es un método versátil para la formación de pilares. Un ion complejo hipotético de fórmula  $[ML_n]^{m+}$  puede intercambiarse con protones interlaminares para dar un compuesto de intercalación del tipo  $\alpha\text{-Zr}(ML_n)_xH_{(2-xm)}(PO_4)_2 \cdot zH_2O$ . Cuanto mayor sea la carga, mayor será la distancia entre los pilares. Se ha intercalado, por ejemplo, complejos tales como  $Ru(bpy)_3^{2+}$  ( $bpy$  = bipyridilo) [Yeates y col., 1981; Vliers y col., 1985] y  $Ni(o\text{-fen})_3^{2+}$  ( $o\text{-fen}$  = ortofenantrolina) [Jiménez López y col., 1992] en  $\alpha\text{-ZrP}$ .

c.- Formación de iones complejos interlaminares por intercalación consecutiva de un ligando básico y un catión metálico.

Esta estrategia consiste en intercalar un ligando orgánico con carácter básico; el material resultante se pone luego en contacto con una disolución de un catión metálico, que se coordinará, por un lado, a los grupos  $P-O^-$  del fosfato, y por otro, al ligando introducido previamente.

Por este método se ha intercalado en  $\alpha\text{-ZrP}$  ligandos clásicos en la química de coordinación de metales de transición: 2,2'-bipyridina, 1,10-fenantrolina y 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Ferragina y col., 1985, 1986, 1987). Naturalmente, al igual que ocurre con los fosfonatos, estos materiales presentan las desventajas inherentes por el hecho de contener grupos orgánicos entre las láminas (baja estabilidad térmica, etc.)

d.-Intercalación y transformación térmica de cationes polinucleares (Maireles Torres y col, 1991). Este último método es análogo a la preparación de pilares en arcillas y es el que se ha usado en este trabajo.

Clearfield y Roberts (1988) estudiaron la intercalación de polioxocaciones de aluminio en fosfatos de circonio y titanio, usando como fase intermedia un compuesto de intercalación con una bicapa de moléculas de n-butilamina (18.5 Å). Este producto se puso en contacto posteriormente con una disolución de aluminio oligomérico (*Chlorhydrol*), obteniéndose fases con espaciados basales entre 13.6 y 16.1 Å para el  $\alpha$ -ZrP. Los materiales resultantes tras el proceso de calcinación eran generalmente amorfos y presentaban áreas superficiales bajas.

Olivera Pastor y col. (1989) consiguieron preparar pilares de óxido de aluminio en fosfato de estaño. Como matriz hospedante usaron una suspensión coloidal de este fosfato cambiado con tetrametilamonio (TMA) TMA-SnP. Así lograron intercalar el catión polimérico  $Al_{13}^{7+}$  a partir de disoluciones de aluminio parcialmente neutralizadas con NaOH, o a partir del producto comercial *Chlorhydrol*.

También este grupo ha obtenido pilares de alúmina en  $\alpha$ -ZrP utilizando el mismo tipo de disoluciones oligoméricas que con  $\alpha$ -SnP, pero estos materiales presentan baja superficie. Estudios posteriores de los pilares de alúmina en  $\alpha$ -SnP y  $\alpha$ -ZrP (Rodríguez Castellón y col., 1994) revelaron que la baja porosidad está relacionada con la fuerte interacción que se establece entre el óxido interlaminar, formado en el proceso de calcinación, y las láminas del fosfato. Más recientemente, Mérida Robles y col., 1994 han obtenido pilares de alúmina en  $\alpha$ -ZrP con superficies cercanas a los 200 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> mediante procedimientos hidrotermales y usando fluoruros con la finalidad de estabilizar la estructura de la alúmina intercalada, evitar su dispersión en el espacio

interlaminar durante el proceso de calentamiento y retirar los monómeros de aluminio presentes en la disolución oligomérica.

El  $\alpha$ -SnP pilareado con alúmina conserva, aunque disminuida, la propiedad de intercambio catiónico. Los autores mencionados observaron que la capacidad de cambio y la accesibilidad en estos materiales dependían de la altura y densidad de los pilares, del catión metálico de cambio ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) y del tratamiento previo, tal como la adsorción de amoníaco. Se observó que el tratamiento con  $\text{NH}_3$  (Jiménez López y col. 1993a,b) aumenta la capacidad de cambio de los pilares.

Mac Lachalan y Bibby (1989), insertaron polioxocaciones de Cr(III) en fosfato de circonio, usando como fase sólida de partida el compuesto  $\alpha\text{-ZrNaH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y sometándolo a reflujo con disoluciones acuosas de acetato de cromo. Estos materiales presentaban áreas superficiales muy bajas, pues durante el proceso de calcinación se produce una acumulación de especies de cromo sobre la superficie externa, que impiden el acceso al espacio interlaminar de las moléculas de adsorbato. La razón de esto se debe a que la fase utilizada de cambiador tiene una capacidad de hinchamiento muy limitada.

Maireles Torres y col. (1991 a,b) han obtenido pilares de cromo en fosfato de Zr y Sn. Para ello, hidrolizaron disoluciones de  $\text{Cr}(\text{OAc})_3$  en presencia de fosfato coloidal a reflujo. Se observó que las especies oligoméricas intercaladas eran distintas en función de la concentración de cromo. Así para pequeñas concentraciones de cromo se intercalan oligómeros pequeños; pero al aumentar la concentración el grado de polimerización aumenta llegando a producir tetrámeros abiertos (Jones D. L. y col., 1995) los cuales pueden disponerse en monocapas o bicapas en el espacio interlaminar. Por calcinación de los intercalados, se obtuvieron los pilares de óxido de cromo correspondientes con altos valores de superficie específica.

En general, el uso potencial de los fosfatos laminares expandidos con óxidos metálicos es muy amplio; se han utilizado como catalizadores (Guerrero y col., 1992), cambiadores iónicos (Maireles Torres y col., 1991), adsorbentes (Maireles Torres y col., 1992 ; Jiménez López y col., 1993a,b); separación de agua tritiada (Maireles Torres y col., 1992); etc.

Un paso adelante, en la síntesis de sólidos laminares expandidos con nanopartículas de óxidos metálicos, fue la preparación de pilares de óxidos mixtos de dos metales diferentes, lo que suele producir, por lo general, una exaltación de algunas propiedades con relación a los óxidos de un sólo metal. A veces se produce un aumento de la estabilidad térmica de los materiales, en otros casos aumenta la acidez, o la actividad catalítica, etc. Por este motivo, arcillas y fosfatos laminares han sido expandidos con óxidos mixtos. Las arcillas se han expandido con óxidos mixtos de Al/Cr (Carrado y col., 1986; Skoularikis y col., 1988; Zhao y col., 1995), Al/Zr (Ocelli y Finseth, 1986; Ocelli y Rennard, 1984; Ocelli, 1986, 1987), Al/Si (Ocelli y Rennard, 1984; Ocelli, 1986, 1987; Vaughan y col., 1979, 1981; Gaaf y col., 1983; Sterte y Shabati, 1987; Gil A. y col., 1995), Al/Mg (Vaughan y col., 1986), Al/M (M=metal de transición) (Vaughan, 1987), Al/UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> (Suib y col., 1986), Al/Ga (Bradley, 1991) y también Al/Fe (Carrado y col., 1986; Skoularikis, 1988; Kostapapas y col., 1986; Lee y Tatarchuck, 1988; Lee y col., 1989; Bergaya y col., 1992).

Los pilares mixtos en fosfatos laminares han recibido menor atención que los materiales basados en arcillas. Olivera Pastor y col. (1994) obtuvieron pilares de óxidos mixtos de Al/Cr en  $\alpha$ -ZrP, con altos espaciados basales y superficies específicas que alcanzan un valor máximo de 634 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Estos autores encontraron que para relaciones Al/Cr > 70/30, los materiales mostraban una conducta similar a la de los pilares de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con áreas superficiales y volúmenes de poro relativamente bajos. Recientemente, Pérez Reina F. J. y col. (1996) han sintetizado pilares de óxidos mixtos de Fe/Cr en  $\alpha$ -ZrP, partiendo de una disolución mixta de nitrato de Fe<sup>+3</sup> y Cr<sup>+3</sup>. Estos materiales

presentan superficies específicas elevadas, entre 200-306 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y alta estabilidad térmica.

### 1.1.3.- OLIGÓMEROS DE GALIO(III) EN DISOLUCIÓN.

Los elementos del grupo 13 forman en disolución acuosa diferentes especies catiónicas, cuya estabilidad depende de múltiples factores, tales como el pH, la temperatura, la concentración, etc. La más simple es el monómero, caracterizado por un coordinación octaédrica y una alta acidez. Así para la reacción de hidrólisis:



se han determinado las siguientes constantes:  $K_a(Al)=1.12 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_a(Ga)=2.5 \cdot 10^{-3}$ , lo que indica que el Ga<sup>+3</sup> es más ácido que el Al<sup>+3</sup> (Cotton F. A. y Wilkinson G., 1986). La hidrólisis de estos cationes en medio acuoso es muy compleja, ya que no sólo aparecen especies monoméricas, sino también un gran número de especies poliméricas.

El estudio de las disoluciones de Ga(III), ha recibido mucha menos atención que en el caso del aluminio. Así, cuando una disolución de  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  se hidroliza, se tiene constancia de la formación de especies polioxocatiónicas hasta una relación molar de hidróxido/aluminio de 2.5/1. Se ha postulado la existencia de multitud de polioxocaciones en este rango. Johansson (1962) abordó el problema de la determinación de las especies poliméricas intentando cristalizarlas a medida que se formaban en el proceso hidrolítico. Así se precipitaron, como sulfatos, la especie dimérica  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_2]^{4+}$  y el ion polimérico tipo “Keggin”  $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . Este última especie consta de un ion de aluminio central coordinado tetraédricamente, rodeado de 12 iones de aluminio con coordinación octaédrica compartiendo aristas.

Al aumentar la relación OH/Al aparecen geles de estructura desconocida, hasta que se alcanza una relación igual a tres, a la cual precipita el hidróxido  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Si se continúa la hidrólisis, al alcanzar la relación de OH/Al de 4/1, las especies anteriores se disuelven como  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

El comportamiento hidrolítico del Ga(III) es mucho menos conocido. Si partimos de la base de su similar radio iónico (0.50 Å para el  $\text{Al}^{+3}$  y 0.62 Å para el  $\text{Ga}^{+3}$ ) y del paralelismo observado en las estructuras cristalinas de sus óxidos e hidróxidos (Náray Szabó I., 1969), sería razonable asumir que las especies iónicas formadas durante la hidrólisis del galio deberían ser similares a las formadas por el aluminio.

En disoluciones acuosas de galio débilmente hidrolizadas ( $0 \leq \text{OH}/\text{Ga} \leq 2.5/1$ ), diversos estudios, que incluyen valoraciones potenciométricas y pH-metrías (Moeller T. y col., 1959), dispersión de luz (Ruff J. K., 1958), índice de refracción (Craig H. R. y col., 1969), presiones de vapor (Patterson C. S., 1952) y medidas polarográficas (Moeller T. y col., 1952); han sugerido que ocurre un proceso continuo de polimerización de tal forma que los octaedros individuales se unen a través de puentes de hidróxilo.

Por medidas de coeficientes de difusión, sin embargo, se ha sugerido la existencia de complejos discretos de pocos miembros (Jander G., 1957). Bajo las condiciones normales de hidrólisis, no ha sido posible cristalizar ninguna especie polimérica que fuese similar a las conocidas de aluminio.

Cuando la hidrólisis es mayor (para relaciones  $\text{OH}/\text{Ga} > 2.5/1$ ) se forma un gel, y para una relación igual a 3.0/1 precipita  $\text{GaO}(\text{OH})$ . Esta especie tiene una estructura análoga a la del oxihidróxido de aluminio  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  (Ewing F. J., 1935). Cuando la

hidrólisis progresa hasta OH/Ga de 4/1, el precipitado se disuelve formando aniones  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ .

Hasta ahora se ha observado que, aunque hay mucha similitud entre los comportamientos hidrolíticos de  $\text{Ga}^{+3}$  y  $\text{Al}^{+3}$ , también existen diferencias.

Basándose en la similitud de los radios iónicos y de las estructuras cristalinas de los óxidos y oxihidróxidos, Johansson (1962) propuso la existencia de la especie  $[\text{GaO}_4\text{Ga}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  ( $\text{Ga}_{13}$ ) análoga a la especie  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  ( $\text{Al}_{13}$ ). Posteriormente, Bradley y col (1990a,b) han dado pruebas de la existencia de esta especie polioxocatiónica de  $\text{Ga}_{13}$ , mediante estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) en disolución e intercalación de la especie oligomérica en un silicato laminar.

Por RMN de  $^{71}\text{Ga}$  se ha revelado la existencia de dos señales de resonancia a 171.6 ppm correspondiente a  $^{\text{IV}}\text{Ga}$  y otra a 15 ppm de  $^{\text{VI}}\text{Ga}$  (Bradley y col., 1990a,b).

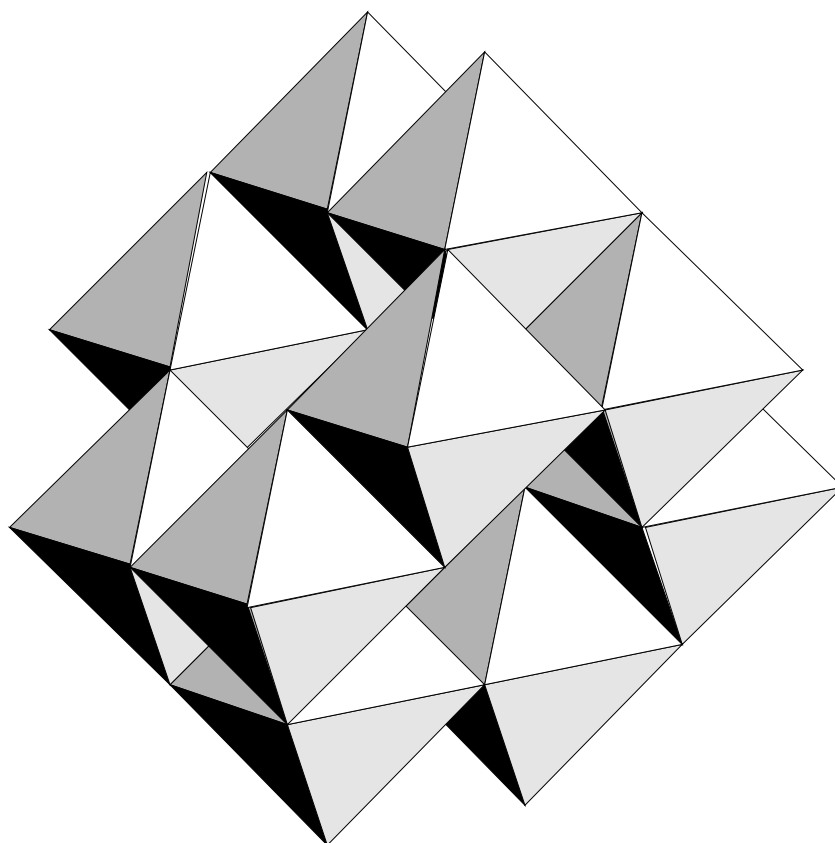
Por otra parte, los estudios de intercalación en montmorillonita (Bradley y col., 1990a,b); parecen confirmar que las disoluciones de galio hidrolizadas contienen una especie polimérica con un tamaño aproximado al previsto para un catión del tipo  $[\text{GaO}_4\text{Ga}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , al cual se le asigna un radio de 9.3-9.5 Å. Así, cuando la arcilla se pone en contacto con esta disolución, se obtiene un intercalado con un espaciado basal de 19.2-19.4 Å. Puesto que el espesor laminar de la arcilla es aproximadamente 10 Å, se deduce que la especie intercalada tiene unas dimensiones prácticamente idénticas a la esperada para el oligómero  $\text{Ga}_{13}$ .

La información acerca de polioxocaciones mixtos de galio y otros metales no es muy amplia. Sólo se ha estudiado la formación de especies mixtas de Ga y Al, a partir de la hidrólisis de disoluciones mixtas de Ga y Al (Thomas B. y col., 1987). Con una



relación molar Ga/Al de 1/12 se ha obtenido el polioxocación mixto  $[\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  ( $\text{GaAl}_{12}$ ). La estabilidad térmica de arcillas aumenta cuando se intercala la especie  $\text{GaAl}_{12}$  en comparación con las especies  $\text{Ga}_{13}$  y  $\text{Al}_{13}$ . La razón de este aumento de la estabilidad térmica se atribuye a una mayor estabilidad estructural del oligómero, que ocurre cuando el galio se ubica en la posición central del tetraedro, ya que de este modo la estructura oligomérica está menos distorsionada (Bradley S. M. y col., 1990c, 1991; Tang X. y col., 1995).

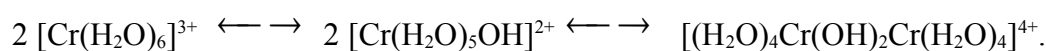
En 1992 Bradley y col. determinaron la estructura del  $[\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  a partir de sales de seleniato del mismo usando técnicas de DRX, RMN e IR. En la Figura 1.3 se muestra la estructura del catión polimérico  $\text{GaAl}_{12}$ .



**Figura 1.3.-** Estructura del catión  $[\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ .

#### 1.1.4.- OLIGÓMEROS DE CROMO(III) EN DISOLUCIÓN.

La característica principal de las especies de cromo(III) en disolución acuosa es su relativa inercia cinética, típica de iones  $t_{2g}$ . El monómero  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  es un octaedro regular que se condensa en medio ácido para dar una especie dimérica, en la que los dos octaedros se unen a través de grupos OH puentes.



Al aumentar el pH, se forman especies poliméricas catiónicas de alto peso molecular.

La polimerización hidrolítica del  $\text{Cr}^{+3}$  empezó a estudiarse a principios de siglo, cuando Bjerrum (1908) postuló la presencia de un dímero en disolución acuosa. Kolaczinski y Plane (1964) mostraron que el dímero postulado era el ion  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ .

Está claro que la polimerización de  $\text{Cr}^{+3}$  posee una cinética muy lenta, incluso para la formación de polímeros pequeños, independientemente de que se formen puentes óxido o hidróxido (Baes y Mesmer, 1976).

La ventaja de esta lenta cinética fue aprovechada por Stünzi y Marty (1983) para separar y aislar distintas especies, desde el dímero hasta el hexámero, mediante cromatografía de cambio iónico. Estos polímeros se forman al alcalinizar una disolución acuosa de  $\text{Cr}^{+3}$ , hasta  $r=[\text{OH}^-]/[\text{Cr}^{+3}] < 3$ , siendo cinéticamente estables en el intervalo de pH entre 1-3. En un posterior trabajo, Stünzi y col (1984) dedujeron la configuración de un tetrámero con puente de oxígeno:  $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_5]^{+5}$  y el mecanismo

de interconversión de esta especie con otras estructuras tetraméricas, mediante un proceso de protonación.

Rotzinger y col (1986) estudiaron los cambios químicos que ocurren durante la polimerización del  $\text{Cr}^{+3}$  en disoluciones a  $\text{pH} < 5$  mediante métodos cromatográficos. Spiccia y Marti (1986) hicieron un estudio paralelo envejeciendo suspensiones de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  “activo” ( $5 < \text{pH} < 11$ ), demostrándose que la fase sólida consta también de especies polinucleares (Spiccia, 1988).

La secuencia de la hidrólisis de disoluciones de acetato de cromo se complica por la presencia de ligandos acetato en los productos poliméricos. Cuando se adiciona acetato sódico a una disolución de  $\text{CrCl}_3$ , se forma un trímero de hidroxacetato (Erdman, 1963). La adición de base a la disolución o el tratamiento a reflujo, provoca que los ligandos acetato sean reemplazados por grupos OH y los trímeros condensan formando hexámeros y otros polímeros de mayor nuclearidad.

Por estudios realizados mediante espectroscopía EXAFS (Bornholdt y col., 1991) se identificaron especies poliméricas en una disolución de nitrato de cromo a la que se añadió carbonato sódico como base ( $\text{OH}/\text{Cr}=1$ ), después de permanecer a  $95^\circ\text{C}$  durante 36 horas. Las especies presentes eran tetrámeros con unidades octaédricas unidas mediante aristas en conformación *cis*. Según los autores, estas especies conservan su identidad después de ser intercaladas en montmorillonita.

Recientemente, se ha encontrado que durante el proceso de intercalación de oligómeros de cromo en  $\alpha\text{-ZrP}$ , a partir de la hidrólisis "in situ" de acetato de cromo, se forman preferentemente trímeros y tetrámeros abiertos, los cuales han sido identificados mediante espectroscopía XAS (Jones D. J. y col., 1995).

## 1.2.- DISEÑO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

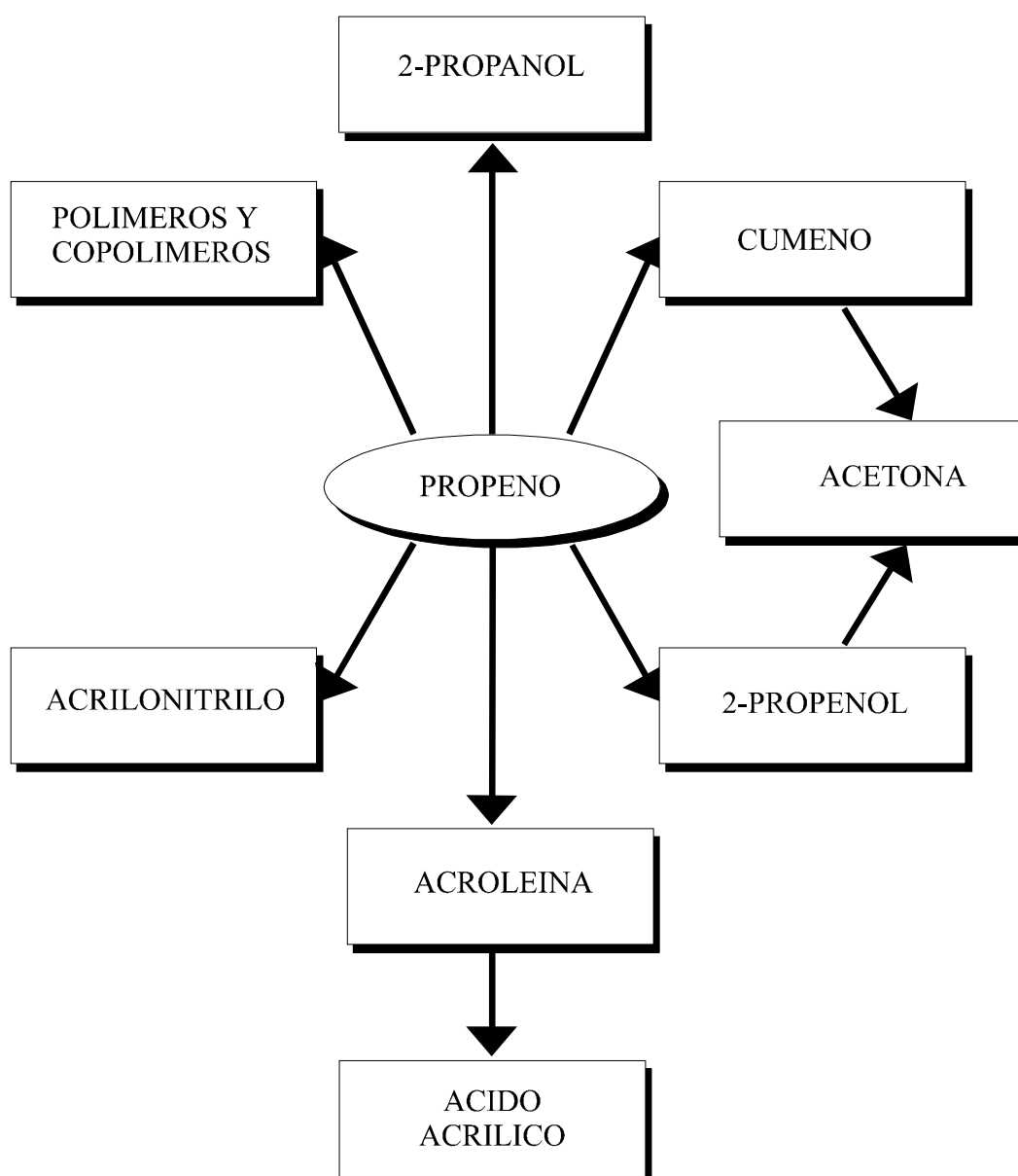
La síntesis de nuevos materiales se puede considerar como uno de los grandes objetivos de la química. En este campo, la obtención de nuevos catalizadores, así como la mejora de los ya existentes, está adquiriendo cada vez más importancia. Para hacerse una idea de la importancia de los catalizadores, basta con mencionar que la fabricación del 90% de los productos industriales requiere la participación de procesos catalíticos. Los catalizadores se emplean para la obtención de productos de vital importancia como son los fertilizantes, medicinas, fibras sintéticas, combustibles, plásticos, etc., y además desempeñan un papel clave en la protección del medio ambiente, pues ayudan a controlar las emisiones de contaminantes a la atmósfera.

### 1.2.1.- DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOS.

El gas natural constituye una de las fuentes energéticas más importantes de las que dispone el hombre, siendo sus reservas estimadas mayores que las del petróleo, sin embargo, su utilidad hasta el momento, está casi exclusivamente reservada para combustible. Uno de los objetivos de la catálisis química consiste en transformar estos productos en otros de mayor utilidad. Una de las formas de utilizar el propano sería aprovecharlo como fuente de productos para la industria petroquímica. Para esto, el primer paso consiste en transformarlo en propeno, el cual es bastante más reactivo y constituye el punto de partida para la síntesis industrial de numerosos productos químicos. La alta reactividad del propeno es debida fundamentalmente al carácter nucleofílico del doble enlace y a la reactividad del hidrógeno alílico.

La principal fuente de obtención de propeno es como un subproducto de la fragmentación catalítica de hidrocarburos y de otros procesos de refinado del petróleo, constituyendo esto las tres cuartas partes de su producción. La cuarta parte restante se

obtiene como coproducto en la producción de etileno en la desintegración térmica de etano y propano. El propeno es empleado ampliamente como materia prima. La mitad de su producción se emplea para la producción de polipropileno, acetona, isopropanol, óxido de propileno, acrilonitrilo, cumeno, fenol, etc. En el siguiente cuadro se representan algunos de los productos industriales obtenidos a partir del propeno.



La otra mitad del propeno producido se usa para obtener alquilatos para la gasolina, por reacción con isobuteno.

Desde hace unos años se viene investigando ampliamente sobre la reacción de deshidrogenación de propano para obtener propeno, mediante catálisis heterogénea. Esta reacción es, desde el punto de vista termodinámico, muy endotérmica ( $\Delta H_{725K}=30.8$  Kcal mol<sup>-1</sup>); por lo que sería necesario el empleo de temperaturas de reacción bastante altas para obtener un rendimiento aceptable. Para rebajar estas elevadas temperaturas, se ha recurrido a la catálisis química habiéndose usado metales depositados sobre diferentes soportes, o bien óxido de cromo soportado. Así, Barias A. O. y col. (1996) han empleado catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> para dicha reacción. El platino muestra la misma actividad específica sobre ambos soportes, pero se desactiva rápidamente debido a la deposición de coque. El estaño actúa como promotor, aunque su efecto depende del soporte.

De Rossi y col. (1992) han llevado a cabo un estudio de la deshidrogenación de propano usando como catalizador un óxido de cromo soportado sobre ZrO<sub>2</sub>, CrO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. El uso de ZrO<sub>2</sub> como soporte está justificado por su alta resistencia a la sinterización térmica y por presentar sitios ácido-base de fortaleza moderada. El sistema CrO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> es activo y selectivo en la deshidrogenación de propano en el intervalo de temperaturas de 450-550°C. En estos sistemas ocurre también una desactivación rápida del catalizador debido a la formación de coque, este efecto es más acentuado a temperaturas de reacción mayores. La actividad y selectividad de estos catalizadores puede ser regenerada completamente por tratamiento de los mismos con O<sub>2</sub> a 500°C. Finalmente, se concluye que los centros activos son las especies mononucleares de Cr<sup>III</sup> y que los iones O<sup>2-</sup> superficiales y vecinos pueden también estar involucrados en el proceso de deshidrogenación. Esto puede ser inferido del efecto negativo que provoca la adición de potasio a estos catalizadores.

El uso de catalizadores de óxido de cromo soportados sobre alúmina,  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , para la deshidrogenación de propano ha sido ampliamente estudiado (De Rossi y col., 1994; Gorriz O. F. y col., 1989, 1992). El principal problema del uso de soportes con elevado carácter ácido, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , radica en que este puede catalizar reacciones colaterales indeseables. Estos sistemas son activos para la deshidrogenación entre 500-550°C. También presentan una desactivación rápida atribuible a la deposición de coque sobre la superficie de los mismos.

Rahman y col. (1995) han realizado un estudio comparativo para un catalizador (5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) antes y después de la reacción de deshidrogenación de propano. Los resultados ponen de manifiesto que el catalizador, trabajando a 600°C y presión atmosférica, experimenta un proceso de desactivación con el tiempo. Esta es atribuida al envenenamiento por deposición de coque, el cual se cuantifica mediante análisis ATD-TG por un efecto exotérmico a 500°C. Por estudios de reducción termoprogramada de  $\text{H}_2$  se puso de manifiesto que, en las condiciones de reacción, el propano puede actuar como reductor y transformar Cr(VI) a Cr(III).

Una ruta alternativa a la reacción de deshidrogenación pura del propano consistiría en llevar a cabo la reacción en condiciones oxidativas (DHO), es decir, en presencia de oxígeno. En este caso el proceso es exotérmico, dada la gran energía liberada por la formación de agua, de esta forma se puede disminuir la temperatura de reacción y se evitan los frecuentes y continuos procesos de regeneración del catalizador a causa de la deposición de coque. Se ha investigado mucho a cerca del diseño de catalizadores para la DHO de propano. Para esta reacción hay dos problemas fundamentales que resolver, el mecanismo exacto de la reacción y evitar que se catalicen los productos de la deshidrogenación que son más reactivos que el propio propano (Bettahar M. M. y col., 1996). Se han usado una gran variedad de óxidos (soportados o puros). El óxido de vanadio ha sido el catalizador más utilizado para esta reacción, el cual se ha usado soportado sobre una gran variedad de sustancias como:

Oxidos metálicos:

SiO<sub>2</sub>: Parmaliana A. y col., 1996

MgO: Corma A. y col., 1993; Gao X. y col., 1994; Concepción P. y col., 1995

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eon J. G. y col., 1994

TiO<sub>2</sub>: Grzybowska B. y col. 1994; Boisdron N. y col., 1995

Oxidos mixtos:

AlNbO<sub>4</sub> : Eon J. G. y col., 1994

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> : Schart y col., 1991

TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Matralis H. K. y col., 1995

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Sato M. y col., 1990

Oxidos mixtos de Mg y Al /hidrotalcita calcinada : López Nieto J. M. y col., 1995.

Otros materiales :

Mg-Si-O (sepiolita) : Corma A. y col., 1993

Aluminofosfatos microporosos (AlPO<sub>4</sub>-5) : Concepcion P. y col., 1995;  
Lindblad T. y col., 1994

Aluminofosfatos sustituidos con V (VAPO-5) : Concepcion P. y col., 1995;  
Blasco T. y col., 1995

Para la reacción de DHO de propano se han usado, además otros tipos de catalizadores. Así, Menieur F. C. y col. (1997) emplearon varios soportes (TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y MgO) para dispersar especies de molibdeno activas. Se observó que la adición de vanadio a estos catalizadores aumenta su actividad pero disminuye la selectividad para propeno. Otro sistema activo para la DHO de propano es el MoMgO<sub>4</sub> (Abello M. C. y col., 1996), que se ha empleado soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; y para el que se propone como especie activa al Mo(V).

Olivera Pastor P. y col. (1994) estudiaron la reacción de DHO de etano, utilizando como catalizadores una montmorillonita expandida con polioxocaciones de



Cr(III), los cuales se obtuvieron por intercalación de oligómeros de polihidroxoacetato de Cr(III) en la arcilla y sometidos a tratamiento térmico en atmósfera de amoníaco. A 500°C y presión atmosférica estos materiales presentaron una actividad relativamente alta para etano. La selectividad para este producto no fue, sin embargo, muy alta, ya que la reactividad de los productos olefínicos es más alta que la de los alcanos, por lo que prosigue la oxidación del alqueno hasta CO/CO<sub>2</sub>.

Las ventajas de dispersar la especie activa sobre un soporte son tres fundamentalmente: el incremento de la fortaleza mecánica, una mayor estabilidad térmica, que reduce la sinterización de partículas, y una gran área superficial proporcionada por la estructura porosa del soporte, que facilita la accesibilidad de los reactivos a la fase activa depositada. En el caso del óxido de vanadio soportado, su comportamiento catalítico en la DHO de alcanos de cadena corta está fuertemente influenciado por la naturaleza del óxido metálico usado como soporte y por la cantidad de vanadio depositada. Pero de cualquier modo, la selectividad hacia la olefina deseada es siempre mayor cuando el óxido de vanadio está mezclado o soportado sobre otros óxidos metálicos, porque se incrementa el grado de dispersión de la especie activa de vanadio. Como ejemplo podríamos indicar los óxidos mixtos de vanadio y magnesio (V-Mg-O), que presentan una alta selectividad hacia olefinas en la DHO de n-butano (Blasco T. y col., 1995), de propano (Corma A. y col., 1993) y etilbenceno. (Hanuza J. y col., 1985) También los óxidos mixtos de vanadio, molibdeno y niobio (V-Mo-Nb-O) son catalizadores selectivos en la DHO de etano. Recientemente también se ha demostrado que el VAPO-5 (vanadio soportado sobre fosfato de aluminio) presenta una alta selectividad en la deshidrogenación oxidativa de propano (Blasco T. y col., 1995). Recientemente J. Santamaría y col.(1998), ha encontrado una alta actividad y selectividad en la reacción de deshidrogenación de etano sobre vanadio soportado en un fosfato laminar de titanio ( $\alpha$ -TiP).

Sin embargo, a pesar de que estos sistemas catalíticos han sido muy estudiados la naturaleza de los sitios activos aún no está definitivamente establecida. (Blasco T. y col., 1997). Las modificaciones en la coordinación y el entorno de las especies de vanadio pueden explicar las diferentes propiedades catalíticas de los catalizadores soportados de vanadio.

Para conseguir la máxima dispersión de la especie activa sobre el soporte han sido llevados a cabo numerosos estudios que tratan de conseguir una dispersión monomolecular de la fase activa, en la cual la influencia del soporte con respecto al catalizador soportado es máxima.

La estructura y la dispersión del óxido de vanadio puede ser explicada en función del carácter ácido-base de los diferentes soportes usados. El óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) es de carácter ácido. Por lo que soportes que presenten un carácter ácido favorecen la aglomeración de partículas de óxido de vanadio conduciendo a la formación de cristales de  $V_2O_5$ , que ya puede aparecer a bajos niveles de recubrimiento (10% del teórico de la monocapa). Por el contrario, el uso de óxidos metálicos básicos como soportes conduce a la formación de vanadatos metálicos, incluso para contenidos de vanadio relativamente altos y con un alto porcentaje de superficie cubierto.

Las características de los catalizadores de vanadio soportados sobre  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  se relaciona con el carácter ácido de dichos soportes. Para conseguir un recubrimiento completo con una monocapa de óxido de vanadio serían necesarios  $4.98 \times 10^{14}$  moléculas de  $V_2O_5/cm^2$ . La aparición de especies cristalinas de  $V_2O_5$  sobre  $Al_2O_3$  tiene lugar para un recubrimiento del 60% del valor teórico de la monocapa; mientras que para  $TiO_2$  (anatasa), que es menos ácido que  $Al_2O_3$ , se forma una fina capa de óxido de vanadio para un recubrimiento teórico de monocapa. En estos sistemas no es usual la formación de vanadatos de Ti o de Al. En catalizadores de vanadio soportados sobre  $ZrO_2$ , también se observa la rápida formación de una estructura de

multicapas como consecuencia de la débil interacción del soporte con el vanadio, pero en este caso ya se observa  $Zr_2V_2O_7$  para cantidades de vanadio superiores a la monocapa.

De igual forma, las características de los catalizadores de vanadio soportados sobre óxidos con carácter básico, se afectan por la naturaleza del soporte. Así para catalizadores de vanadio soportados sobre MgO, se encuentran especies aisladas tetraédricas de  $VO_4$  sin uniones V-O-V, formando estructuras tipo  $Mg_3V_2O_8$  en un gran rango de concentraciones de vanadio (Gao X. y col., 1995; Corma A. y col., 1993; Blasco T. y col., 1995). Sin embargo, dependiendo del procedimiento de preparación del catalizador y de la carga de vanadio se pueden detectar mezclas de orto y piro vanadato de magnesio, es decir dímeros de  $VO_4$ . La existencia de especies  $V^{+5}$  formadas sobre MgO puede ser comprendida en base a la fuerte interacción entre los átomos de vanadio y el soporte, así se obtienen especies de vanadio altamente dispersos para recubrimientos bajos, y se forman vanadatos de magnesio cristalinos cuando se va aumentando el contenido de vanadio. Este comportamiento se repite cuando se soporta vanadio sobre otros óxidos de naturaleza básica como  $La_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ , (Corma A. y col., 1992) en los cuales se forma el correspondiente vanadato metálico.

El método más común para dispersar una especie activa sobre un óxido metálico que actúa como soporte es el de impregnación incipiente. Un método alternativo al de la impregnación puede ser el uso de sólidos bidimensionales con óxidos metálicos insertados en su espacio interlaminar como fase activa de los catalizadores. En este caso los pilares, que mantienen las láminas permanentemente separadas, están formados por nanopartículas de óxidos metálicos dispersados en toda la región interlaminar. Estas estructuras incrementan notablemente la superficie accesible del catalizador.

Así se ha propuesto, como uno de los objetivos del presente trabajo, estudiar el comportamiento catalítico con respecto a la deshidrogenación de propano, de una

familia de materiales con estructura de pilares, formados por óxidos mixtos de galio y cromo entre láminas de  $\alpha$ -fosfato de circonio.

### 1.2.2.- OXIDACIÓN TOTAL DE CLOROCARBONADOS.

El continuo aumento de la producción industrial y el creciente consumo de productos derivados del petróleo, especialmente de combustibles, son una de las causas fundamentales de emisión de agentes contaminantes a la atmósfera. Estos contaminantes pueden ser transportados en las capas más bajas de la atmósfera a grandes distancias de las fuentes que los originan. Cada vez resulta más evidente la necesidad de controlar los contaminantes para impedir su dispersión en la atmósfera. Una posible solución sería controlar las emisiones en su lugar de origen. Así, se está empezando a desulfurar los combustibles fósiles y a limitar o eliminar la emisión de gases contaminantes tales como monóxido y dióxido de carbono, óxidos de azufre y de nitrógeno, hidrocarburos volátiles o compuestos clorocarbonados. En muchos de estos procesos el empleo de catalizadores constituye un factor fundamental para la protección del medio ambiente.

Los compuestos volátiles organoclorados (CVOCs); cloruro de metileno, tricloroetileno y tetracloruro de carbono constituyen la fracción principal de los residuos peligrosos procedentes de disolventes producidos por la industria y una de las fuentes de contaminación del aire; estos son perjudiciales tanto para la salud como para el medio ambiente. Un cambio en la mentalidad sobre el control, la prevención y las estrategias para reducir la contaminación de estos hidrocarburos clorados esta ganando terreno como consecuencia de presiones sociales y económicas. Así, de acuerdo con las directrices de la EPA (US Environmental Protection Agency), la reducción de contaminantes clorados debe ser realizado mediante la sustitución y síntesis de nuevos materiales, modificación de procesos y reciclado.

La tecnología actual para la eliminación total de residuos clorados orgánicos pasa por su incineración a temperaturas muy altas, superiores a 1000°C. Este proceso es bastante costoso debido a los materiales empleados para construir el incinerador y a la elevada temperatura de trabajo; además, en este proceso se forman subproductos muy tóxicos como el fosgeno, formaldehído, dioxinas o dibenzofurano como consecuencia de una combustión incompleta. Como una alternativa para este proceso se ha pensado en la descomposición catalítica de estas sustancias cloradas a baja temperatura. Los productos de esta reacción son H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y HCl.

Para la reacción de oxidación total de clorocarbonados se han usado diferentes sistemas catalíticos, entre los cuales figuran compuestos de cromo soportados en diversos materiales de naturaleza ácida, que han mostrado buenas propiedades catalíticas (Storaro L. y col., 1997; Chatterjee S. y col., 1991; Ramachandran B. y col., 1996). Se cree que la reacción está catalizada por la acción conjunta de sitios ácidos e iones metálicos de transición con propiedades oxidantes (Chatterjee S. y col., 1991 y 1992). La efectividad en esta reacción está determinada a menudo por la capacidad de los catalizadores par activar el oxígeno.

### 1.3.- OBJETIVOS DEL TRABAJO.

Es bien conocida la importancia de los catalizadores en cualquier proceso industrial. Las arcillas y las zeolitas son dos tipos importantes de catalizadores . A pesar de la gran utilidad de estos catalizadores, todavía existe la necesidad de obtener nuevos materiales, de naturaleza ácida, con alta superficie específica y porosidad, para su aplicación en procesos catalíticos diversos. Con el objetivo de ampliar el campo de los catalizadores heterogéneos y sus posibles aplicaciones se ha planteado la intercalación de oligómeros de cationes inorgánicos en  $\alpha$ -fosfato de circonio; que por tratamiento

térmico originan una estructura porosa inducida por las nanopartículas de los óxidos. Estas estructuras pueden alojar una gran variedad de adsorbtivos, por lo que sería de esperar un buen rendimiento de estos nuevos materiales en catálisis heterogénea.

A partir de esta idea central se puede realizar una enumeración de los objetivos concretos:

1.- Preparación de pilares de óxidos mixtos Ga/Cr en  $\alpha$ -ZrP, partiendo de distintas relaciones molares de Ga/Cr, entre 90/10 y 10/90, en disolución.

2.- Caracterización química y estructural de los sólidos obtenidos mediante las técnicas de: DRX, IR, UV-Vis., NIR., ATD-TG, microscopía electrónica, XPS y reflectancia difusa.

3.- Estudio de la estabilidad térmica de los pilares y determinación de los parámetros texturales.

4.- Estudio de la acidez de estos materiales mediante desorción termoprogramada de amoníaco y espectroscopía IR de piridina adsorbida, deshidratación del alcohol isopropílico e isomerización del 1-buteno.

5.- Estudios de actividad catalítica para las reacciones de oxidación total del cloruro de metileno y en la deshidrogenación de propano, pura y oxidativa.

# *Capítulo 2*

## *Materiales y métodos*





## 2.1.- SÍNTESIS DE MATERIALES.

Todos los productos químicos utilizados en la preparación de los materiales fueron de calidad “Reactivo analítico” y suministrados por Probus, Carlo Erba y Aldrich-Chemie. El agua usada en las distintas síntesis fue bidestilada.

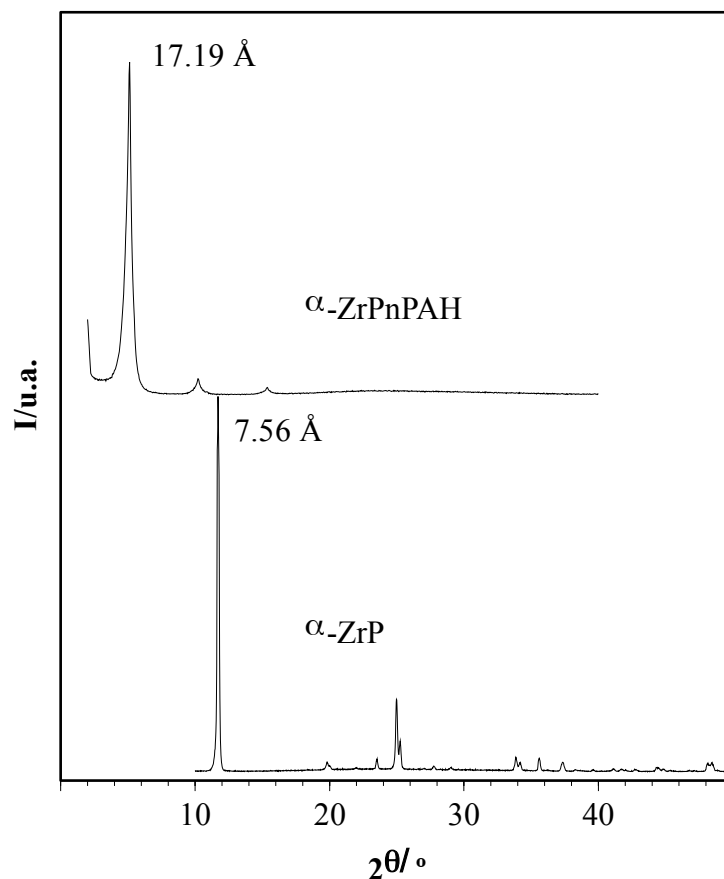
### 2.1.1.- SÍNTESIS $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ( $\alpha$ -ZrP).

Se disuelven 5.5 g de ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O en 80 ml de agua. A esta disolución se le añade bajo agitación 4 ml de HF 40% y 46 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%. La disolución se deja reaccionar a una temperatura de 60°C y tras una lenta disociación del complejo fluorozirconato formado, comienza a precipitar el fosfato de circonio ( $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O). Después de un tiempo aproximado de 15 días, se separa el precipitado por filtración y se lava finalmente con agua bidestilada hasta alcanzar un pH de 4.0. Por último, el  $\alpha$ -ZrP obtenido se seca al aire en una estufa a 60°C (Alberti y Torracca, 1968).

### 2.1.2.- PREPARACIÓN DE LA FASE COLOIDAL DE FOSFATO DE CIRCONIO ( $\alpha$ -ZrP-nPAH).

Se pesan 2.0 g de  $\alpha$ -ZrP y se exponen a vapores de n-propilamina (nPA) durante 24 horas en un recipiente cerrado. A continuación, se coloca la muestra en un desecador que contiene ácido fosfórico concentrado para eliminar el exceso de amina. La fase obtenida,  $\alpha$ -ZrP-nPAH, con el 100% de la capacidad de cambio catiónico [C.C.C.= 6.64 meq g<sup>-1</sup>  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] neutralizado con moléculas de n-propilamina, se dispersa en 400 ml de una disolución 0.03M de ácido acético, equivalente al 80% de C.C.C. Finalmente, se adicionan 80 ml de nPA 0.1M para aumentar el pH hasta 8.0. En

la Figura 2.1 se representan los difractogramas de RX del  $\alpha$ -ZrP y de la fase coloidal ( $\alpha$ -ZrP-nPAH).



**Figura 2.1.-** Difractogramas de rayos X correspondientes a la matriz de  $\alpha$ -ZrP y su intercalado con nPA.

### 2.1.3.- DISOLUCIONES OLIGOMÉRICAS DE GALIO Y CROMO (Ga/Cr).

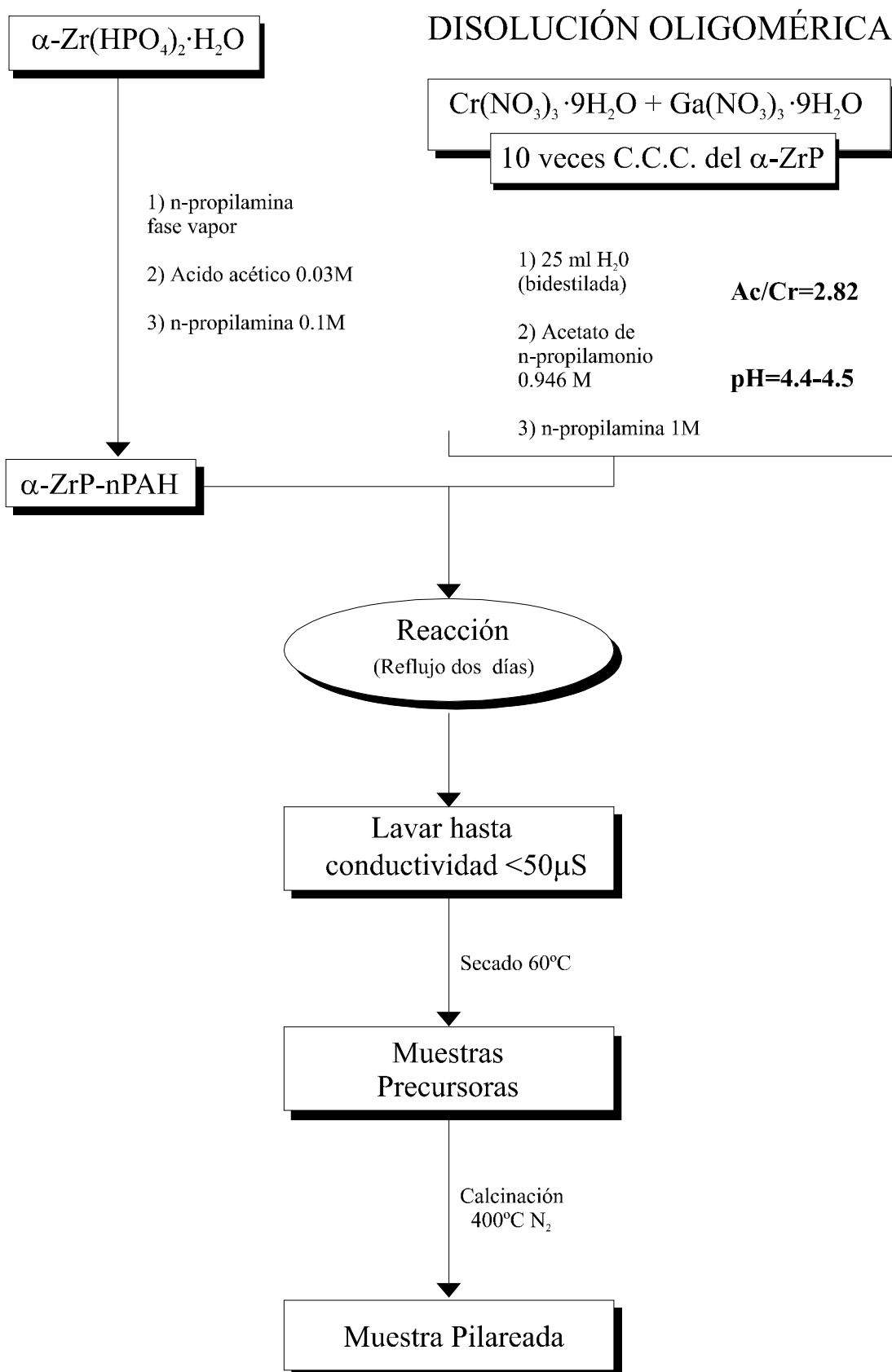
Las disoluciones mixtas de Ga/Cr se prepararon disolviendo en agua las sales  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . A esta disolución se añade, en primer lugar, acetato de n-propilamonio hasta lograr una relación molar  $\text{Ac}^-/\text{Cr}^{+3}$  igual a 2.8. Finalmente, se añade n-propilamina 1M hasta alcanzar un valor del pH igual a 4.5. Este procedimiento asegura la formación de especies oligoméricas mixtas Ga/Cr en disolución.

#### 2.1.4.- INTERCALADOS CON OLIGÓMEROS MIXTOS Ga/Cr.

Se obtienen poniendo en contacto una suspensión coloidal del fosfato (2 g) con disoluciones mixtas oligoméricas Ga/Cr en un volumen total de 700 ml a reflujo durante 48 horas. En todos los casos, la concentración  $[\text{Cr}^{+3}] + [\text{Ga}^{+3}]$  fue 10 veces superior a la C.C.C. del fosfato de circonio. Después de la reacción, los sólidos se separaron por centrifugación y se lavaron con agua bidestilada hasta que las aguas de lavado tuvieron una conductividad menor de 50  $\mu\text{S}$ . Finalmente, el sólido se secó en la estufa a 60°C. Así se ha preparado una serie de cinco intercalados, en los que la relación molar Ga/Cr varía entre 10/90 y 70/30. Por último, se ha preparado el intercalado Ga/Cr 90/10 añadiendo una cantidad de  $[\text{Cr}^{+3}] + [\text{Ga}^{+3}]$  de sólo tres veces la C.C.C. del  $\alpha\text{-ZrP}$ . Esta modificación de la síntesis del material Ga/Cr 90/10 se ha realizado para evitar coprecipitación de  $\alpha\text{-GaOOH}$  sobre la superficie externa del  $\alpha\text{-ZrP}$ . Por tanto, las condiciones de preparación de este material son diferentes al resto de los materiales de la serie.

#### 2.1.5.- PILARES DE OXIDOS MIXTOS DE Ga/Cr.

Se obtienen calcinando los precursores a 400°C en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 12 horas. Así se destruye la materia orgánica y se obtienen los óxidos mixtos que actúan como pilares entre las láminas de fosfato. Finalmente, estos materiales se lavan con agua bidestilada y se secan en la estufa a 60°C. Durante el proceso de calcinación un pequeño porcentaje de cromo (siempre inferior al 2%) experimenta una oxidación, y al ser lavados los materiales con agua bidestilada se extrae como cromato. En el Esquema 2.1 se presenta el proceso de síntesis de forma resumida.



Esquema 2.1.- Procedimiento experimental de síntesis de los materiales.

### 2.1.6.- PREPARACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS Ga/Cr.

Se han sintetizado tres óxidos mixtos de galio y cromo con relaciones molares 10/90, 50/50 y 90/10. El procedimiento seguido para su preparación es idéntico al utilizado para preparar las disoluciones oligoméricas (Sección 2.1.3) pero añadiendo n-propilamina hasta lograr la precipitación total.

### 2.1.7.- FORMA POTÁSICA DE LOS PILARES MIXTOS Ga/Cr.

Para la preparación de estos materiales se tratan los pilares mixtos Ga/Cr con amoníaco gaseoso a 100°C. A continuación, las muestras se ponen en contacto con una disolución de KCl 0.1M durante 15 horas. Posteriormente, se lavan con agua bidestilada y se secan en una estufa a 60°C. Finalmente estas muestras se calcinan, antes de ser usadas, a 400°C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante dos horas.

## 2.2.- ANÁLISIS QUÍMICO.

Para realizar el análisis químico de las muestras, 100 mg de las mismas son disgregados con 70 ml de NaOH 4M y 4 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, a 60°C y con agitación continua durante dos días. Las disoluciones se enrasan con agua bidestilada a un volumen final definido. De estas disoluciones se extraen las alícuotas adecuadas para la determinación analítica de los distintos elementos. Cuando era necesario, la disolución se acidificó con HCl concentrado.

Los contenidos de galio se determinaron por de absorción atómica y los de cromo mediante espectrofotometría UV-Vis, en forma de ion cromato a  $\lambda = 370$  nm (Jeffery, 1975).

La cantidad de agua de los materiales se obtiene a partir de las curvas termogravimétricas. El contenido de carbono se obtiene por análisis elemental (CHN) y el de potasio por fotometría de llama.

### 2.3.- TÉCNICAS INSTRUMENTALES.

Las distintas técnicas instrumentales y las condiciones de trabajo de las mismas fueron las siguientes:

#### 2.3.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

El estudio por difracción de rayos X se realizó en un difractómetro de polvo automático Siemens D-501, con microprocesador DACO-MP e impresora digital LA 100. Se utilizó la radiación  $K\alpha$  del Cu. El difractómetro viene equipado con un cristal monocromador curvo de grafito entre la rendija y el detector. Las condiciones de trabajo fueron:

Tensión	40 kV.
Intensidad	22.5 mA.
Rendija de ventana	1°.
Rendija de contador	0.15°.
Tamaño de paso	0.02° (2 $\theta$ ).
Tiempo de integración	1s.

### 2.3.2.- ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD-TG).

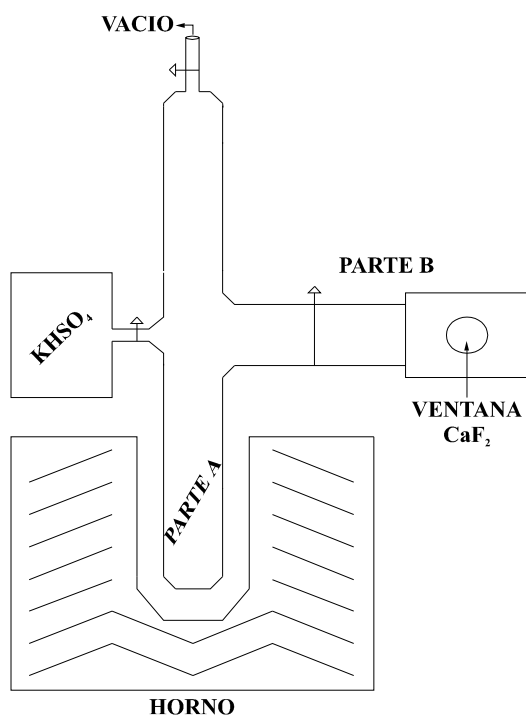
Se ha usado un analizador térmico Rigaku-Thermoflex TG 8110 de alta temperatura, con registro simultáneo de ATD, TG y temperatura. Las condiciones de trabajo empleadas fueron:

Peso de la muestra a analizar	15 mg.
Sustancia inerte de referencia	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinada a 1100° C.
Termopares	Pt-Rh.
Crisoles	Pt.
Velocidad de calentamiento	10 °C min <sup>-1</sup> .
Sensibilidad del ATD	20, 50 ó 100 mV.
Sensibilidad del TG	50%.
Rango calentamiento	desde temperatura ambiente hasta 1000° C.
Atmósfera	aire estático.

### 2.3.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).

Para la obtención de los espectros infrarrojos se ha usado un espectrofotómetro Perkin-Elmer 883. Las muestras se han preparado en pastillas de KBr al 2% en peso. Para las medidas de acidez con piridina se usaron pastillas autosoportadas, y una celda especial, la cual consta de dos partes (Figura 2.1); en la parte A se coloca la pastilla para ponerla en contacto con vapores de piridina y para evacuarla a distintas temperaturas, mientras que en la parte B, provista de ventanas de CaF<sub>2</sub> transparentes a la radiación IR en la zona de 1400 a 1700 cm<sup>-1</sup>, se introduce la muestra para obtener los espectros IR. La celda de IR también posee un compartimento con KHSO<sub>4</sub> cuyo fin es

el de ayudar a absorber las moléculas de piridina cuando se está limpiando la muestra a alta temperatura.



**Figura 2.1.-** Esquema del montaje usado para la adsorción de piridina

#### 2.3.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Para el estudio morfológico de las muestras, se usó un microscopio electrónico de barrido Jeol SM 840. Las muestras se prepararon espolvoreándolas sobre un tambor de aluminio y metalizando las superficies con oro.

#### 2.3.5.- ADSORCIÓN DE GASES.

Las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K se han realizado en un aparato volumétrico convencional. Los pilares mixtos Ga/Cr se desgasifican a 200°C y a



una presión de  $10^{-4}$  Torr durante una noche. La temperatura de trabajo se consigue termostalizando la bureta de la muestra con nitrógeno líquido.

A partir de estos datos calculamos la superficie específica de las muestras usando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.)(1938):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0}$$

$$\text{con } C = e^{-(\Delta H_L - \Delta H_1)/RT}$$

donde:  $P_0$  es la presión de saturación,  $V_m$  es el volumen de adsorbato por gramo necesario para recubrir el sólido con una monocapa,  $V$  es el volumen de gas adsorbido por gramo de sólido para una presión  $P$ ,  $\Delta H_L - \Delta H_1$  es el calor neto de adsorción,  $C$  es la constante B.E.T. y  $T$  es la temperatura absoluta.

Esta ecuación es lineal en el rango de presiones relativas  $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$ ; siempre que el valor de  $C$  este comprendido entre 3 y 1000 (Lowell S., 1984). De los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se calcula  $V_m$  y  $C$ . La superficie B.E.T. ( $S_{B.E.T.}$ ) se obtiene de forma inmediata aplicando:  $S_{B.E.T.} = (V_m \cdot N \cdot A) / M$ , donde  $N$  es el número de Avogadro,  $A$  es la sección transversal del nitrógeno ( $16.2 \text{ \AA}^2$ ) y  $M$  es el peso molecular del mismo. El estudio de la distribución de tamaño de poros se basa en el modelo de poros cilíndricos y abiertos de Cranston y Inkley (1957).

### 2.3.6.- MEDIDAS DE pH.

Las medidas de pH se obtuvieron usando un pHmetro Crison micropH 2002, con ajuste de temperatura y reproducibilidad  $\pm 0.01$  unidades de pH, con electrodo combinado.

### 2.3.7.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrómetro Physical Electronic S-570 equipado con una fuente de excitación de rayos X de Mg-K $\alpha$  ( $h\nu=1253.6$  eV) y un analizador electrónico semiesférico. Durante la adquisición de datos se mantuvo la presión residual en la cámara de análisis por debajo de  $10^{-9}$  Torr. Las energías de ligadura (BE) se determinaron con una precisión de  $\pm 0.1$  eV y usando como referencia el pico 1s del C a 284.8 eV.

### 2.3.8.- ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Para la realización de estas medidas el aparato usado fue un espectrofotómetro Perkin elmer 3100.

Las condiciones de trabajo para la determinación del galio fueron :

Llama	óxido nitroso-acetileno.
Intensidad de la lámpara	15 mA.
Longitud de onda	287.4 nm.
Apertura de rendija	0.3 nm.
Intervalo de medida	25-75 ppm.

### 2.3.9.-ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE REFLECTANCIA DIFUSA.

Para la realización de espectros de reflectancia difusa se usa un espectrofotómetro Shimadzu MPC 3100, el cual permite trabajar además en el rango del infrarrojo cercano (NIR) del espectro electromagnético. Se usó como material de

referencia BaSO<sub>4</sub>. La muestra fue colocada como polvo fino entre dos ventanas de cuarzo.

Para estudios de espectrofotometría ultravioleta-visible se usó un espectrofotómetro UV-visible de doble haz, Kontron Uvikon 810.

### 2.3.10.- ESTUDIO DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL.

Para el estudio de la acidez superficial de las muestras se utilizaron cuatro procedimientos:

2.3.10.1.- DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA DE AMONÍACO (DTP-NH<sub>3</sub>).

2.3.10.2.- ADSORCIÓN DE PIRIDINA.

2.3.10.3.- ACTIVIDAD CATALÍTICA FRENTE A LA DESCOMPOSICIÓN DEL ISOPROPANOL.

2.3.10.4.- ISOMERIZACIÓN DEL 1-BUTENO.

#### 2.3.10.1.- DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA DE AMONÍACO (DTP-NH<sub>3</sub>).

Para realizar los estudios de DTP-NH<sub>3</sub> se usó un horno con velocidad de calentamiento programable y un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-14A) con las siguientes condiciones de trabajo:

- Detector de conductividad térmica (TCD).
- Corriente del detector : 145 mA.
- Temperatura del detector : 200°C.
- Gas portador : He.

Se colocan unos 100 mg de muestra dentro del reactor de vidrio Pyrex, el cual está dentro del horno tubular, y cuya salida está conectada al cromatógrafo de gases. La muestra se calcina en el reactor a 400°C durante una hora en flujo de helio (35 ml min<sup>-1</sup>). A continuación, manteniendo el flujo de helio, se deja enfriar hasta 100°C. A esta temperatura se cambia el flujo de helio por amoníaco, el cual se mantiene durante 5 minutos y con un flujo de 70 ml min<sup>-1</sup>. Finalmente, se vuelve a introducir un flujo de helio para eliminar el amoníaco fisisorbido antes de realizar la DTP. El seguimiento de este proceso se realiza observando la estabilización de la línea base del cromatógrafo. Una vez estabilizada, se realiza la desorción térmica programada de amoníaco desde 100°C hasta 400°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

La cantidad de amoníaco desorbido se obtiene comparando el área que delimitan las curvas DTP-NH<sub>3</sub> de las muestras con la de un patrón que se analiza previamente. El patrón utilizado fue cloruro de hexaaminniquel(II) [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>, el cual al descomponerse térmicamente sólo desprende amoníaco. Para el calibrado, se pesan de 10 a 12 mg de patrón, se estabiliza la línea base a 60°C en atmósfera de helio, y se calienta desde 60°C hasta 350°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

#### 2.3.10.2.- ADSORCIÓN DE PIRIDINA.

La evaluación de la naturaleza de los sitios ácidos se realiza adsorbiendo piridina sobre las muestras y analizando posteriormente los espectros IR. El primer paso consiste en la preparación de una pastilla autosoportada, para lo cual se prensan 10 mg de las muestras entre dos láminas de mica a una presión de 10 Tm cm<sup>-2</sup>. Antes de la adsorción de piridina, las muestras se evacuan durante una noche a una temperatura de 350°C y una presión de 10<sup>-4</sup> Torr. Seguidamente, se ponen en contacto con vapores de piridina. La piridina fisisorbida se elimina evacuando a temperatura ambiente durante una hora. A continuación se registra el espectro IR desde 1700 a 1400 cm<sup>-1</sup>.

Posteriormente, se evacua consecutivamente a 100, 220 y 350°C. Los correspondientes espectros IR se registran una vez enfriada la muestra a temperatura ambiente.

### 2.3.10.3.- ACTIVIDAD CATALÍTICA FRENTE A LA DESCOMPOSICIÓN DEL ISOPROPANOL.

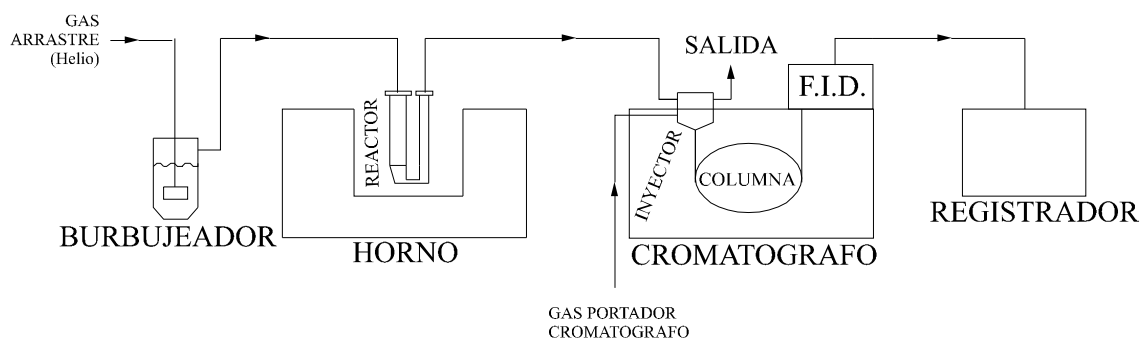
Como prueba de la naturaleza ácida de las muestras se ha utilizado la reacción catalítica de descomposición de isopropanol. La reacción se realiza a presión atmosférica y a una temperatura de 220°C en un reactor tubular de vidrio Pyrex, provisto de una placa porosa de vidrio para soportar el catalizador (30 mg sin dilución). Se pasa por la muestra una corriente de He de 25 ml min<sup>-1</sup> saturada en isopropanol (7.4% en volumen) la cual se ha obtenido burbujeando helio a través de un saturador evaporador termostatzado a 30°C que contiene isopropanol. En estas condiciones la velocidad espacial de la reacción es de 41 μmol isopropanol g<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Antes de la reacción las muestras se evacuaron a 220°C en atmósfera de helio durante tres horas. El helio se pasó previamente a través de drietita y de un tamiz molecular de 5 Å para secarlo.

Los productos de reacción se analizan en un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-14A) colocado en línea con el reactor catalítico; el cual posee una columna capilar de sílica fundida de 50 m (SPB1) para separar los productos, se detectan finalmente en un FID.

Las condiciones de trabajo del cromatógrafo son las que siguen :

Gas portador	He.
Temperatura del detector	200°C.
Temperatura del inyector	150°C.
Temperatura de la columna	40°C.

Los productos, una vez separados y detectados, son registrados en un Chromatopac C-R6A Shimadzu. Son identificados por su tiempo de retención ( $t_r$ ) y su concentración se determina mediante un calibrado. A continuación se representa un esquema de todo el sistema (Esquema 2.2).



**Esquema 2.2.-** Sistema de reacción y detección

#### 2.3.10.4.- ISOMERIZACIÓN DEL 1-BUTENO.

La reacción de isomerización del 1-Buteno se ha llevado a cabo en un reactor tubular de vidrio. Los catalizadores son pretratados a 400°C en flujo de nitrógeno. Los ensayos de catálisis se realizan con un tiempo de contacto de  $2.4 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ 1-buteno h}$ . El 1-buteno se encuentra al 5% en nitrógeno. Todos los catalizadores se mantuvieron reaccionando durante un tiempo de 240 minutos. Los productos de reacción fueron igualmente analizados por cromatografía de gases.

### 2.3.11.- REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO.

#### 2.3.11.1.- DESCRIPCIÓN DEL REACTOR CATALÍTICO.

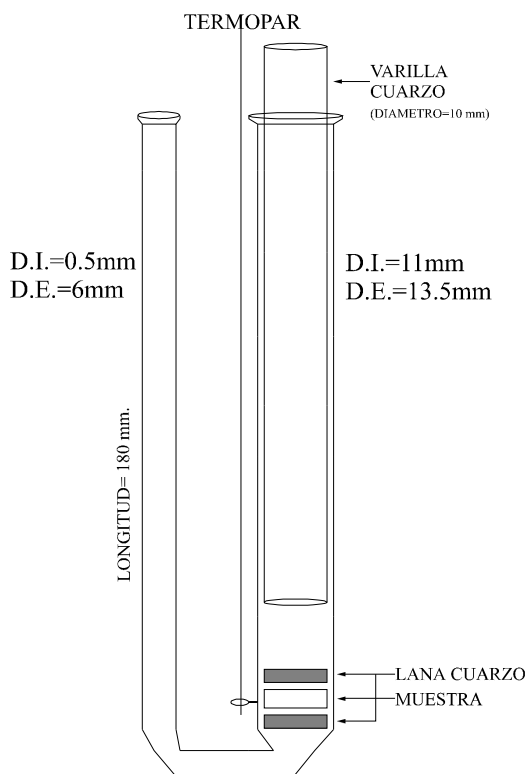
Las reacciones catalíticas se han llevado a cabo en un reactor tubular de cuarzo en forma de U, usando unos 120 mg de catalizador sin dilución. El catalizador se coloca entre lana de cuarzo para evitar su arrastre por el flujo de gas de reacción. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica. El flujo total y el porcentaje de cada uno de los gases, para cada una de las dos reacciones estudiadas, se detallaran en los siguientes apartados. Los productos de la reacción son llevados al cromatógrafo de gases mediante una conducción de acero de 1/8" que se mantiene termostatizada a 150°C por medio de una manta calefactora.

Los productos de la reacción son analizados en un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-14B). Se utiliza una columna empaquetada de sebaconitrilo 7m x 1/8" (S/CHROM P-AW). Los productos son detectados finalmente en un FID que está acoplado a la columna. El primer dato se obtiene a los 5 minutos de empezar la reacción y luego se toman cada 15 minutos.

Las condiciones de trabajo del cromatógrafo son las que siguen:

Gas portador	He.
Temperatura del detector	200°C.
Temperatura del inyector	150°C.
Temperatura de la columna	35°C.

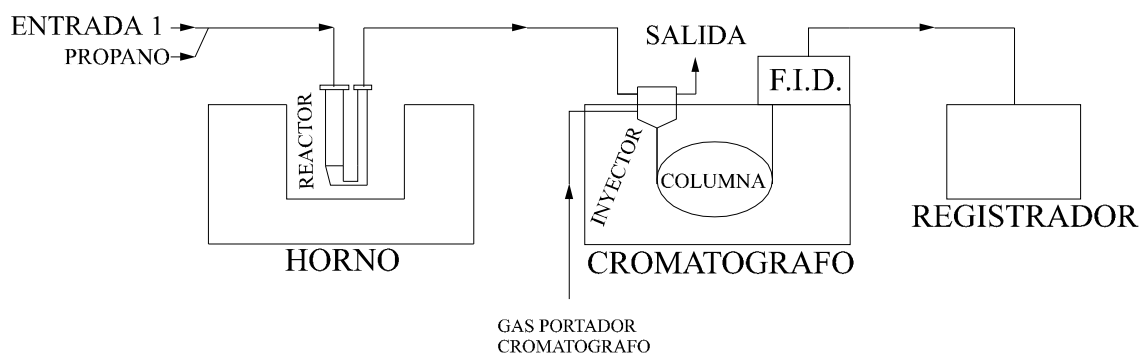
A continuación se representa un esquema del reactor (Esquema 2.3):



**Esquema 2.3.-** Representación del reactor.

El esquema representa un reactor de cuarzo en U, en cuyo lado más ancho se introduce una varilla maciza de cuarzo al objeto de minimizar el volumen muerto del reactor, y evitar de esta forma la posibilidad de que pudiese tener lugar la reacción homogénea. Este hecho se pone de manifiesto al llevar a cabo la reacción de deshidrogenación de propano, tanto en atmósfera inerte como oxidativa sin catalizador, y comprobar que no tiene lugar la reacción catalítica. Si se lleva a cabo un ensayo sin varilla de cuarzo (con gran volumen muerto), y sin catalizador, el valor de conversión encontrado en la deshidrogenación de propano es del 6%.

Finalmente se representa (Esquema 2.4) el sistema de reacción utilizado en la deshidrogenación de propano.



**Esquema 2.4.-** Sistema de reacción y detección.



### 2.3.11.2.- CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO (ATMÓSFERA INERTE).

El pretratamiento de las muestras se lleva a cabo en atmósfera inerte; en primer lugar, se mantiene la muestra en flujo de helio ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ) durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se eleva la temperatura a  $500^\circ\text{C}$  y se mantiene el mismo flujo de helio durante 1 hora, y, finalmente, se eleva la temperatura a  $550^\circ\text{C}$  y se mantiene durante 2 horas.

La mezcla de los gases de reacción se estabiliza durante la última hora del pretratamiento del catalizador. Ésta consta de una mezcla de propano / helio en una relación molar 7.06% / 92.94%. El flujo total fue  $28.3 \text{ ml min}^{-1}$  y la carga total de catalizador fue 122 mg. La reacción de deshidrogenación se llevó a cabo a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$ . La velocidad espacial fue de  $25.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h molC}_3^{-1}$ , y en las condiciones experimentales, se observó que no existían limitaciones por la difusión de los reactivos.

### 2.3.11.3.- CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA (DHO) DE PROPANO

El pretratamiento de la muestra se lleva a cabo en atmósfera inerte; en primer lugar, se mantiene la muestra en flujo de helio ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ) durante 30 minutos. A continuación, se eleva la temperatura a  $400^\circ\text{C}$  y se mantiene con este flujo de helio durante 2 horas.

Durante este tiempo se estabiliza el flujo del gas de reacción, compuesto por una mezcla de propano / oxígeno / nitrógeno con una relación molar 7.06/19.51%/73.41%. El flujo total fue  $28.3 \text{ ml min}^{-1}$ . La masa total de catalizador fue siempre 122 mg y,

como se ha indicado anteriormente, se coloca sin dilución. La temperatura de reacción fue de 400°C. La velocidad espacial fue de  $25.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h molC}_3^{-1}$  y, como en la reacción anterior, ésta no presentó limitaciones impuestas por la difusión de los reactivos a través del catalizador.

### 2.3.12.-REDUCCIÓN TERMOPROGRAMADA DE HIDROGENO (RTP-H<sub>2</sub>)

Para realizar los estudios de RTP-H<sub>2</sub> se usó un horno con velocidad de calentamiento programable y un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-14A) con las siguientes condiciones de trabajo:

Detector de conductividad térmica	TCD.
Corriente del detector	75 mA.
Temperatura del detector	100°C.
Gas portador	He.

Se colocan unos 50 mg de muestra dentro del reactor de cuarzo, el cual está dentro del horno tubular, y cuya salida está conectada al cromatógrafo de gases. Entre ambos se coloca una trampa que contiene una mezcla frigorífica de isopropanol (193 K); en la que se retendrá toda el agua producida durante la reducción antes de que alcance el cromatógrafo de gases (CG).

La reducción termoprogramada (RTP) de las muestras pilareadas se realiza entre 40 y 700°C, usando un flujo de H<sub>2</sub>/Ar (40 ml min<sup>-1</sup>, 10% H<sub>2</sub>) y una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

### 2.3.13.- OXIDACIÓN TOTAL DE CLOROCARBONADOS.

La reacción de oxidación total de clorocarbonados se lleva a cabo en un reactor tubular de acero. Los productos de la reacción son analizados en un cromatógrafo (HP-5890) equipado con dos detectores; un FID y un TCD. El cloruro de metileno fue vaporizado usando una corriente de He a través de un saturador termostatzado.

Condiciones experimentales:

Masa catalizador	500 mg.
Flujo total de reactivos (aire y hidrocarburos clorocarbonados en He)	90 ml min <sup>-1</sup> .
Concentración de hidrocarburo clorocarbonado	1000 ppm.
Presión total	101.3 kPa
Velocidad espacial	12000 h <sup>-1</sup> .

La reacción fue seguida determinando el hidrocarburo clorocarbonado que permanece sin reaccionar mediante CG usando una columna Wide Bore 50% Phenyl-Methyl Silicone y trabajando a 120°C y con un flujo de gas de 10 ml min<sup>-1</sup>. La formación de CO y CO<sub>2</sub> se determina periódicamente por CG, el ácido clorhídrico se determina mediante valoración. Los productos de oxidación parcial (fosgeno y formaldehído) y cloro (formado en la reacción de Deacon) no se detectaron con los métodos de determinación usados.



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

# *Capítulo 3*

## *Caracterización de los materiales*



### 3.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

#### 3.1.- ISOTERMA DE RETENCIÓN.

Las cantidades de galio y cromo presentes en los materiales precursores (antes de calcinar) se determinan a partir del análisis químico, tal como se describió en la Sección 2.2.

En la Tabla 3.1 se muestran las relaciones de Ga/Cr empleadas en las disoluciones oligoméricas y el resultado del análisis químico de los productos obtenidos.

**Tabla 3.1.- Composición química de los precursores mixtos Ga/Cr .**

Precursor Ga/Cr	Ga/Cr añadido	Ga/Cr retenido	Ga retenido (meq g <sup>-1</sup> )	Cr retenido (meq g <sup>-1</sup> )	Ga + Cr (meq g <sup>-1</sup> )	%C	Ac/Cr
10/90	0.11	0.13	1.58	12.25	13.83	4.16	0.42
30/70	0.43	0.34	4.00	11.59	15.59	3.15	0.41
40/60	0.67	0.74	6.64	8.94	15.58	2.89	0.40
50/50	1.00	1.00	8.31	8.30	16.61	1.98	0.30
70/30	2.33	2.54	13.3	5.24	18.61	0.78	0.18
90/10	9.00	8.26	8.48	1.02	9.51	0.87	1.06

En la Figura 3.1 se representan las isotermas de retención de Ga(III), Cr(III) y Ga(III)+Cr(III). Como aspectos más destacados de la misma podemos indicar, en primer lugar, que en todo el rango de composición se observa que la retención total de cationes se hace en un exceso respecto de la capacidad de cambio catiónico (C.C.C.) del  $\alpha$ -ZrP de 2.0 a 2.8 veces. Para la muestra Ga/Cr 90/10 el exceso de retención fue menor

debido a que la suma  $[Cr^{+3}] + [Ga^{+3}]$  inicialmente añadida era sólo 3 veces la C.C.C. Esta disminución de la concentración inicial de galio y cromo se hizo para impedir la coprecipitación de  $\alpha$ -GaOOH, la cual era visible en difractogramas de rayos X. Con la excepción de esta muestra la retención global  $[Ga^{+3}+Cr^{+3}]$  aumenta ligeramente a medida que la relación Ga/Cr aumenta en disolución.

Las curvas de retención individuales de galio y de cromo no son completamente simétricas, encontrándose una mayor pendiente para la adsorción de galio, lo cual indica que la afinidad del  $\alpha$ -ZrP es ligeramente mayor para este catión metálico. Por otro lado, en la curva de retención del cromo, la cantidad retenida es máxima para las concentraciones iniciales, donde se observa un *plateau*, y luego decrece a medida que lo hace la cantidad añadida a la disolución inicial.

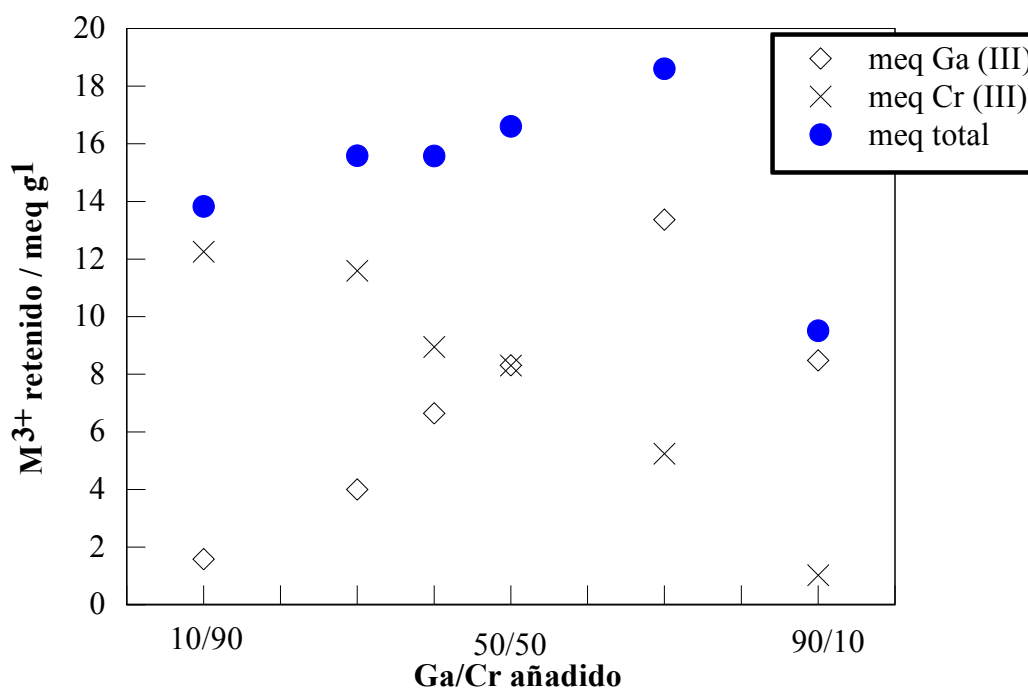
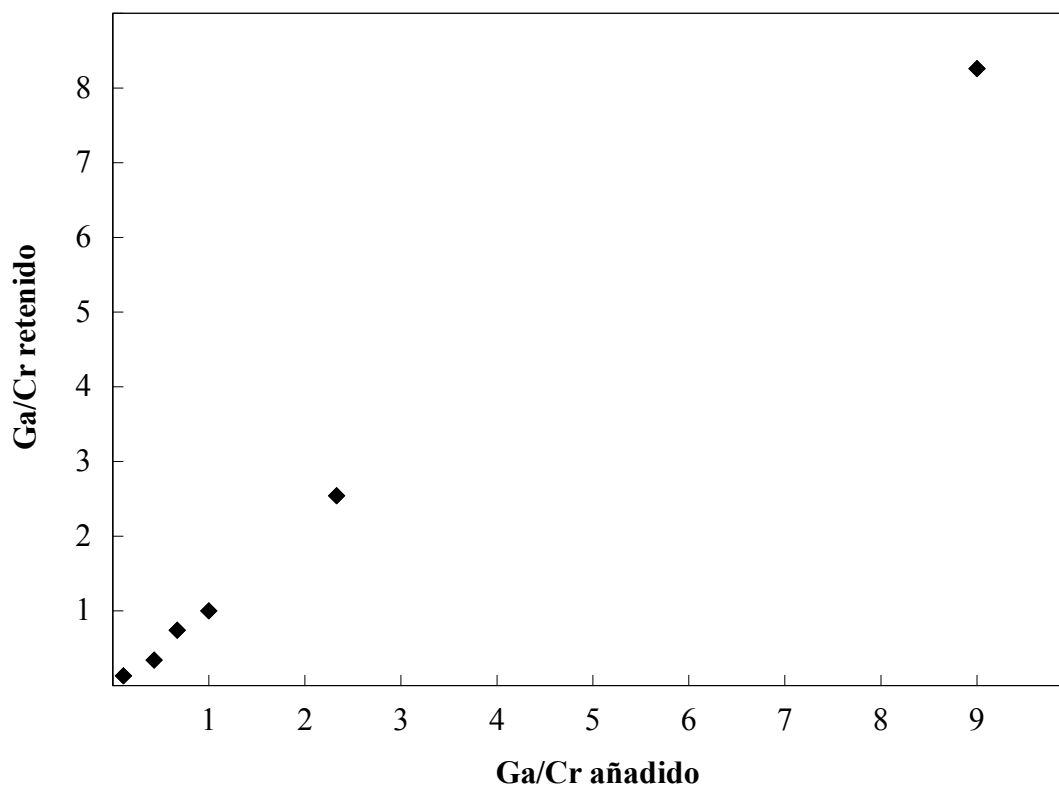


Figura 3.1.-Isoterma de retención de galio, cromo y mixtos Ga/Cr en  $\alpha$ -ZrP-nPAH

Si se representa la relación Ga/Cr en los oligómeros mixtos intercalados en el fosfato de circonio frente a la relación Ga/Cr en la disolución mixta inicial (Figura 3.2); se puede observar una variación prácticamente lineal con una pendiente próxima a la



unidad, lo cual es indicativo de que ocurre la intercalación de oligómeros mixtos en todo el rango de concentración de las disoluciones empleadas.



**Figura 3.2.-** Representación de la relación Ga/Cr añadida frente a la retenida.

La cantidad de acetato presente en los oligómeros intercalados se calcula a partir del porcentaje en carbono. Los oligómeros mixtos intercalados contienen una pequeña proporción de acetato. En la disolución inicial la relación molar  $\text{Ac}^-/\text{Cr}^{+3}$  era 2.8, pero esta relación en los intercalados decrece desde 0.42 para la muestra 10/90, hasta 0.18 para la muestra 70/30. Dado que en las muestras con mayor relación Ga/Cr la cantidad añadida de cromo va siendo cada vez menor los valores obtenidos parecen indicar que el ion acetato está preferentemente unido al ion  $\text{Cr}^{+3}$ . En el caso de la muestra Ga/Cr 90/10 la relación encontrada para la  $\text{Ac}^-/\text{Cr}^{+3}$  llega a ser de 1.06 pero, como se indicó, las condiciones experimentales fueron distintas.

El contenido en agua se estima a partir del análisis termogravimétrico. El precursor Ga/Cr 70/30 con 10 moléculas de agua por fórmula unidad es el que presenta un mayor contenido en agua; mientras que el 90/10 es el de menor contenido con sólo cuatro moléculas de agua.

La fórmula empírica de los materiales precursores (Tabla 3.2) se obtiene a partir de los datos de análisis químico, análisis termogravimétrico y análisis CNH, suponiendo que a 1000°C las únicas especies presentes son Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

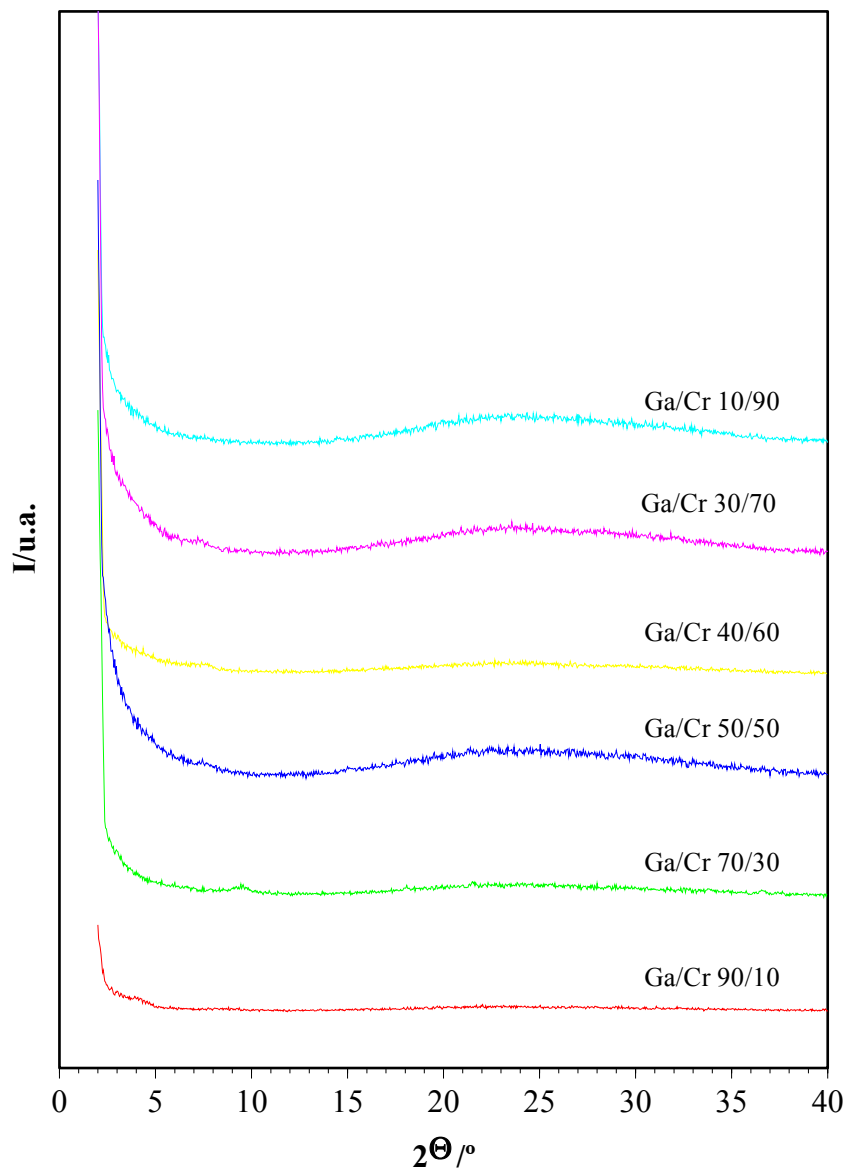
**Tabla 3.2.-** *Formulación empírica de los precursores.*

<b>Relación adicionada Ga/Cr</b>	<b>Formulación empírica</b>
10/90	Zr[Cr <sub>3.85</sub> Ga <sub>0.50</sub> (Ac) <sub>1.63</sub> (OH) <sub>9.4</sub> ](PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7.8H <sub>2</sub> O
30/70	Zr[Cr <sub>4.23</sub> Ga <sub>1.46</sub> (Ac) <sub>1.76</sub> (OH) <sub>13.3</sub> ](PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·9.7H <sub>2</sub> O
40/60	Zr[Cr <sub>3.16</sub> Ga <sub>2.34</sub> (Ac) <sub>1.27</sub> (OH) <sub>13.2</sub> ](PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8.5H <sub>2</sub> O
50/50	Zr[Cr <sub>3.36</sub> Ga <sub>3.34</sub> (Ac) <sub>0.99</sub> (OH) <sub>17.0</sub> ](PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·9.5H <sub>2</sub> O
70/30	Zr[Cr <sub>2.77</sub> Ga <sub>7.07</sub> (Ac) <sub>0.51</sub> (OH) <sub>27.0</sub> ](PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O
90/10	Zr[Cr <sub>0.18</sub> Ga <sub>1.48</sub> (Ac) <sub>0.19</sub> (OH) <sub>2.80</sub> ](PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O

Con los datos de análisis químico no fue posible llegar a una fórmula racional de los oligómeros mixtos intercalados; probablemente debido a la presencia de más de una especie de oligomérica en la región interlaminar.

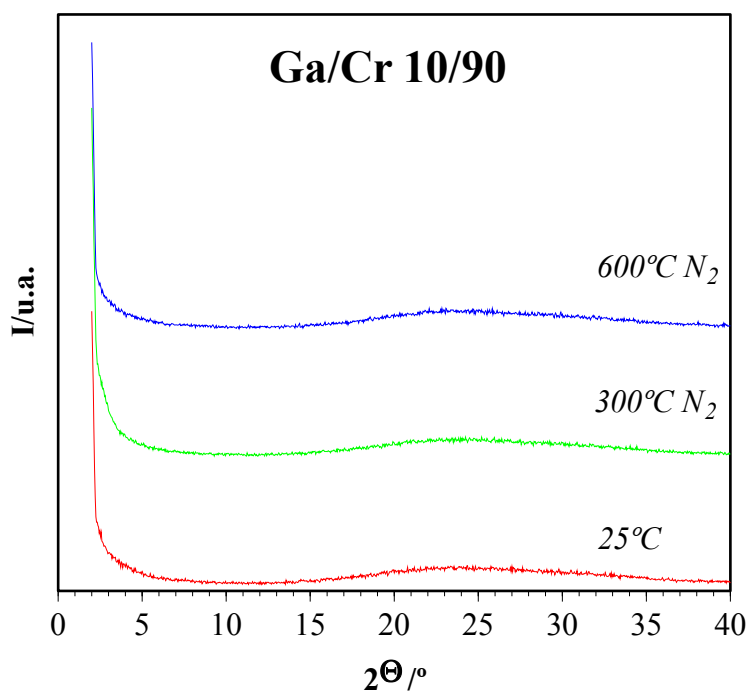
## 3.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los difractogramas de todos los materiales precursores a temperatura ambiente son amorfos (Figura 3.3), esto puede ser indicativo, entre otras razones, de la presencia de más de una especie oligomérica en la región interlaminar. En ningún caso se observa la coprecipitación de otras especies, como  $\alpha$ -CrOOH y  $\alpha$ -GaOOH.

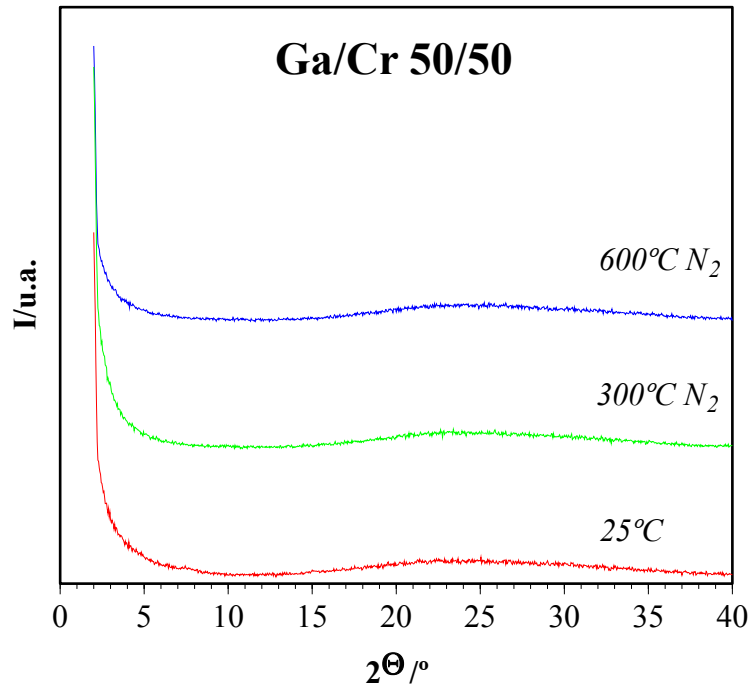


**Figura 3.3.-** Difractogramas de rayos X para todos los materiales precursores Ga/Cr a temperatura ambiente.

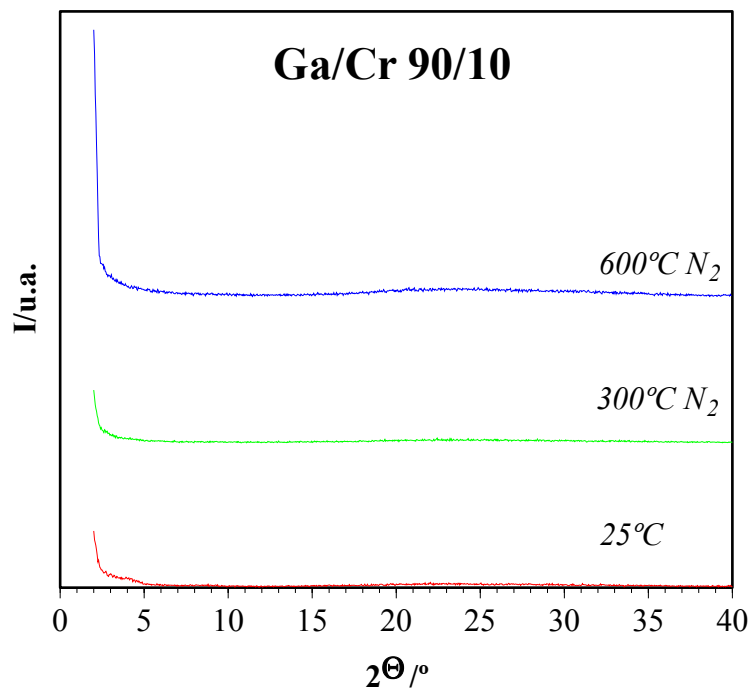
Para seguir la transformación de todos los precursores en sus respectivos pilares se representa la evolución de los difractogramas de rayos X de los mismos con la temperatura de calcinación para las muestras Ga/Cr 10/90, 50/50 y 90/10 (Figuras 3.4-3.6). Como puede observarse las muestras continúan siendo amorfas cuando se calcinan hasta una temperatura de 600°C en atmósfera de nitrógeno. Sólo después de un tratamiento térmico a 1000°C en aire, aparecen reflexiones a 4.43 y 4.12 Å características del pirofosfato de circonio cúbico (JCPDS ficha 36-188) y a 3.63, 2.67 y 2.49 Å, los cuales probablemente corresponden a óxidos mixtos  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS fichas 6-503 y 38-1479). Los correspondientes datos se encuentran recogidos en la Tabla 3.3.



**Figura 3.4.-** Difractogramas de rayos X para el precursor Ga/Cr 10/90 a temperatura ambiente, 300 y 600 °C (N<sub>2</sub>).



**Figura 3.5.-** Difractogramas de rayos X para el precursor Ga/Cr 50/50 a temperatura ambiente, 300 y 600 °C ( $N_2$ ).



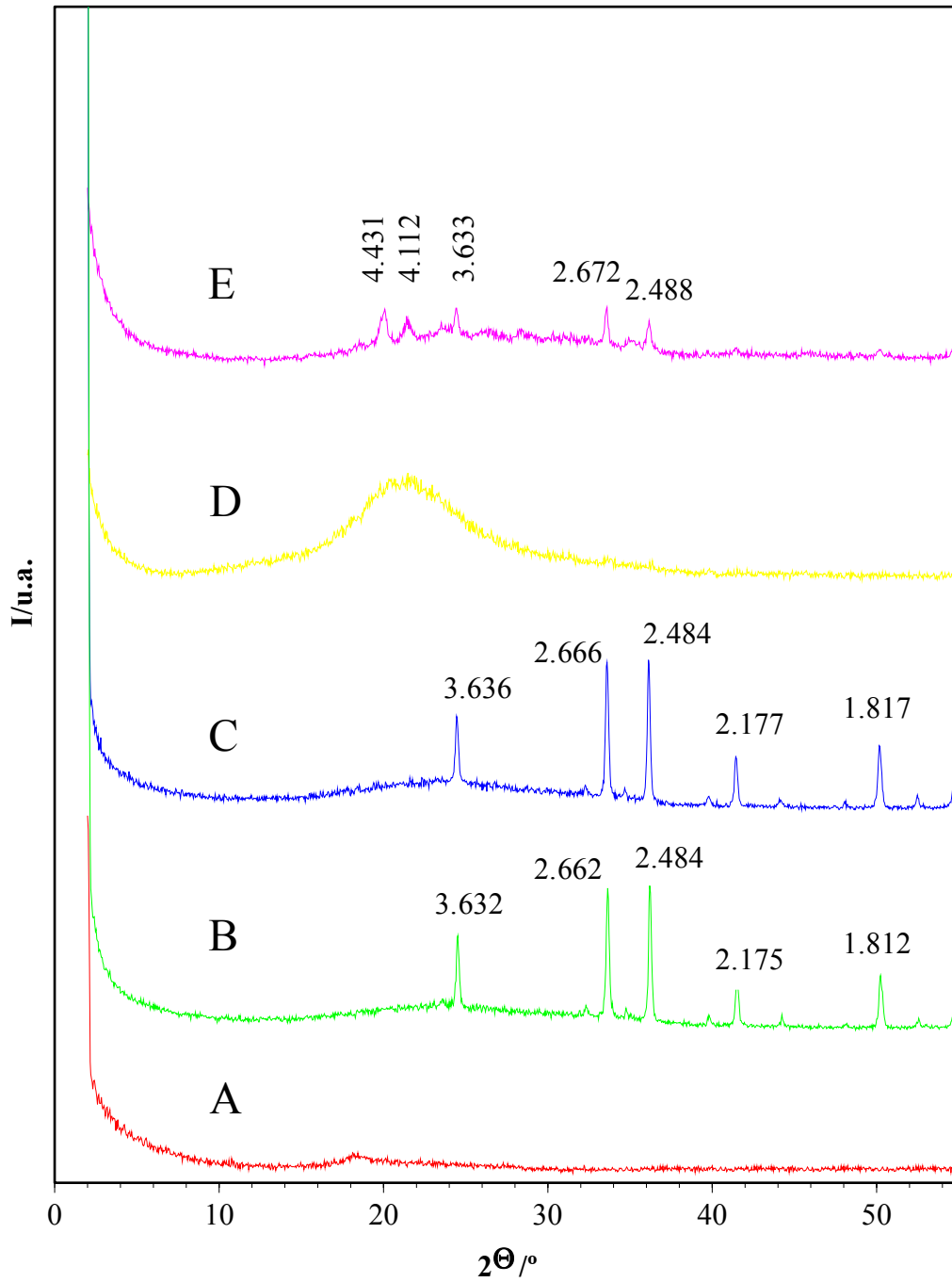
**Figura 3.6.-** Difractogramas de rayos X para el precursor Ga/Cr 90/10 a temperatura ambiente, 300 y 600 °C ( $N_2$ ).

A efectos comparativos, se han preparado óxidos mixtos a partir de disoluciones mixtas con relaciones molares Ga/Cr 10/90, 50/50 y 90/10, por precipitación con un exceso de n-propilamina (Sección 2.1.6).

El precipitado Ga/Cr 10/90 (Figura 3.7) es amorfo a temperatura ambiente, pero después de calcinar a 400°C en aire aparecen reflexiones típicas de óxido de cromo y galio. Sin embargo la muestra con pilares de óxido de Ga/Cr con igual relación Ga/Cr permanece amorfa al menos hasta 800°C. Las reflexiones que aparecen en el difractograma del precipitado probablemente corresponden a una disolución sólida de  $(\text{Ga/Cr})_2\text{O}_3$ , aunque a consecuencia de la similitud estructural entre  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  no es posible distinguir entre una mezcla de los óxidos simple y su disolución sólida (Tabla 3.3). La ausencia de reflexiones de los óxidos de Ga/Cr cuando están intercalados en el fosfato de circonio pone de manifiesto que no existe coprecipitación de éstos durante el proceso de intercalación ni segregación durante el proceso de calcinación.

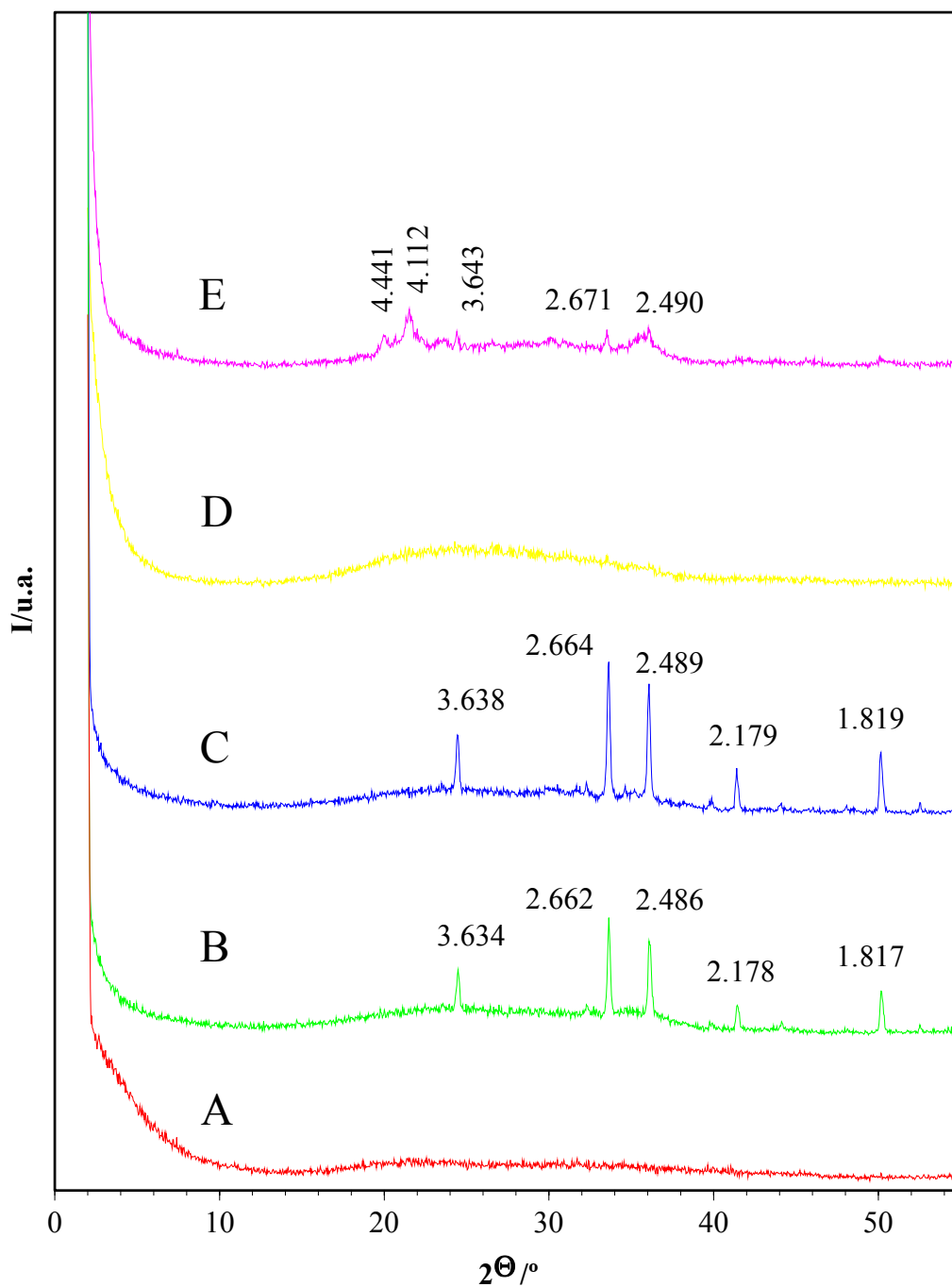
El comportamiento del precipitado Ga/Cr 50/50 es análogo del precipitado 10/90, la única diferencia es que las reflexiones de los óxidos de cromo y galio aparecen a 600°C en lugar de 400°C (Figura 3.8).

Por último, el precipitado Ga/Cr 90/10 presenta un difractograma de rayos X típico del  $\alpha\text{-GaOOH}$  a temperatura ambiente (Figura 3.9). Dicho compuesto se transforma en  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  al calcinar a 600°C en nitrógeno o aire. Por el contrario el pilar Ga/Cr 90/10 continúa siendo amorfo después de calcinarlo a 600 y a 800°C. Por tanto, la fase  $\alpha\text{-GaOOH}$  no aparece coprecipitada en la superficie externa del fosfato de circonio bajo las condiciones experimentales usadas.



**Figura 3.7.-** Difractogramas de rayos X para el precipitado Ga/Cr 10/90 a temperatura ambiente (A), 400°C aire (B) y 800°C aire (C); y para el pilar Ga/Cr 10/90 a 800°C en aire (D) y 1000°C aire (E).

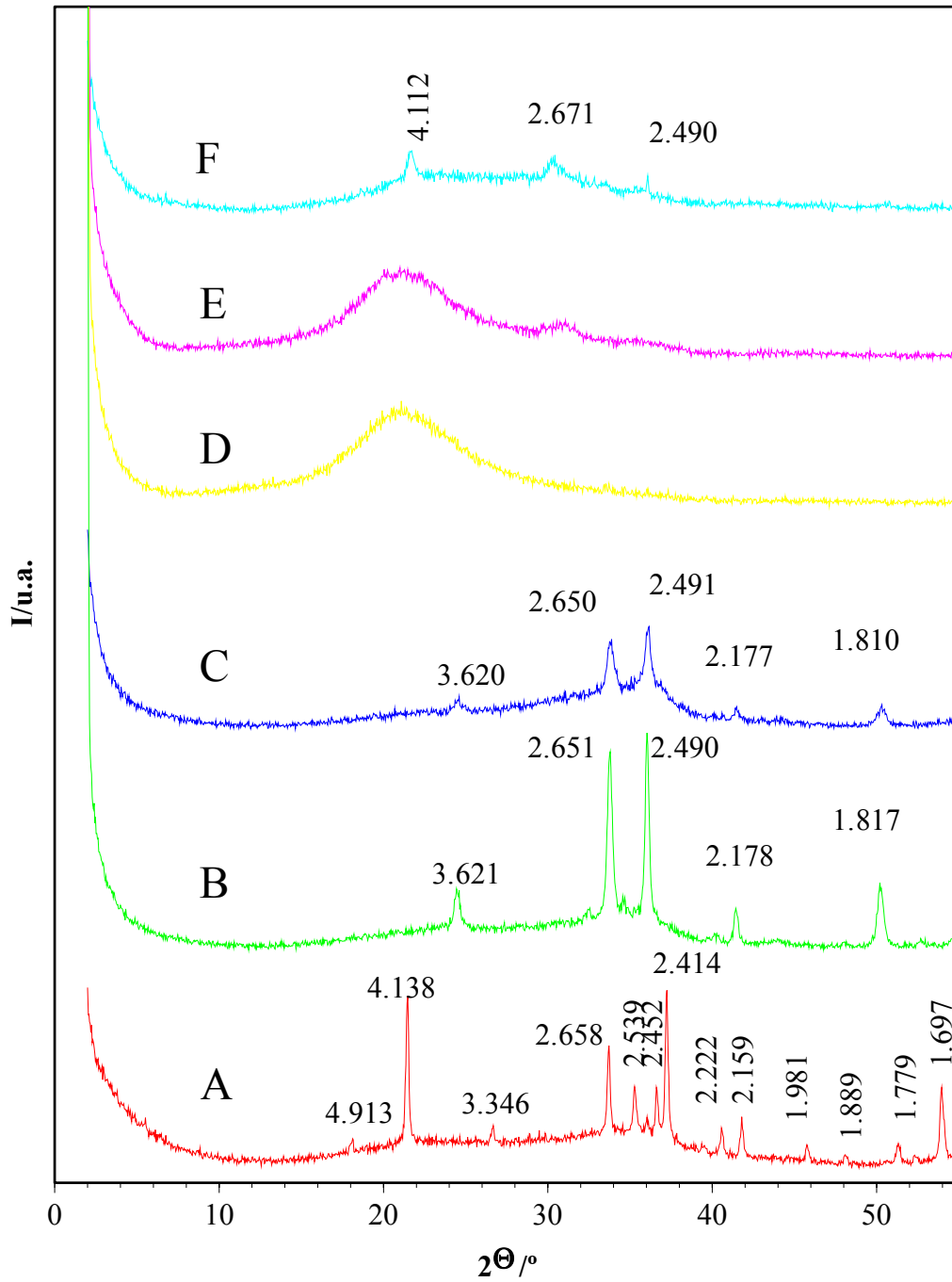
(\*) Los valores de los espaciados están expresados en Å.



**Figura 3.8.-** Difractogramas de rayos X para el precipitado Ga/Cr 50/50 a temperatura ambiente (A), 600°C aire (B) y 800°C aire (C); y para el pilar Ga/Cr 50/50 a 800°C en aire (D) y 1000°C aire (E).

(\*) Los valores de los espaciados están expresados en Å.





**Figura 3.9.-** Difractogramas de rayos X para el precipitado Ga/Cr 90/10 a temperatura ambiente (A), 600°C aire (B) y 600°C N<sub>2</sub> (C); y para el pilar Ga/Cr 90/10 a 600°C en aire (D), 800°C aire (E) y 1000°C en aire (F).

(\*) Los valores de los espaciados están expresados en Å.

A partir de todos los datos expuestos, se puede deducir que los pilares de óxidos mixtos  $Ga_2O_3/Cr_2O_3$  se forman en la interlámina del fosfato de circonio entre 400-600°C, y que hasta, al menos, 800°C no hay segregación de los óxidos. Esto induce a pensar que los pilares de óxidos mixtos de galio y cromo mantienen las láminas de fosfato separadas y pueden, por tanto, generar una porosidad interlaminar permanente, produciendo un efecto similar al hallado en arcillas esmectíticas con polioxocaciones inorgánicas intercalados (Vaughan, 1988) y en otros sistemas estudiados como pilares de  $Cr_2O_3$  y mixtos de óxidos de Al/Cr en  $\alpha$ -ZrP (Maireles Torres y col., 1991b; Olivera Pastor y col., 1994)

**Tabla 3.3.-** Datos de difracción de rayos X para fosfato de circonio con pilares de óxidos mixtos Ga/Cr; óxidos mixtos Ga/Cr precipitados y referencias.

		<b>d/Å</b>					
$\alpha$ - $Ga_2O_3^a$		3.630	2.651	2.491	2.177	1.814	1.665
$\alpha$ - $Cr_2O_3^b$		3.631	2.665	2.479	2.175	1.816	1.672
Pilares Ga/Cr (1000°C)							
10/90	4.431	4.112	3.633	2.672	2.488		
50/50	4.441	4.112	3.643	2.671	2.490		
90/10		4.112		2.671	2.489		
Oxidos mixtos Ga/Cr (800°C)							
10/90		3.636	2.666	2.484	2.177	1.817	
50/50		3.638	2.664	2.489	2.179	1.819	
90/10		3.628	2.651	2.489	2.175	1.814	

<sup>a</sup>JCPDS ficha 6503. <sup>b</sup>JCPDS ficha 38 1479 (escolaita sintética)

### 3.3.- ANÁLISIS TÉRMICO-DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.

Las curvas ATD-TG de toda la serie de precursores se muestran en las Figuras 3.10-3.12. Éstas revelan un comportamiento térmico muy similar para todos ellos.

La pérdida de peso tiene lugar en tres etapas. La primera corresponde a la eliminación de agua de hidratación de tipo zeolítica, la cual lleva asociada un pequeño efecto endotérmico entre 80 y 110°C. La segunda se corresponde con un fuerte efecto exotérmico (centrado entre 290 y 310°C) y atribuido a la combustión del acetato. La intensidad del exotérmico es proporcional a la cantidad de cromo presente en las muestras; así, la muestra Ga/Cr 10/90 es la que presenta el efecto de mayor intensidad, mientras que en la 90/10 apenas es apreciable. La tercera pérdida de peso ocurre entre 350 y 700°C, y se atribuye a la deshidroxilación de los oligómeros mixtos para formar los óxidos mixtos de galio y cromo que actúan como pilares en la región interlaminar del  $\alpha$ -ZrP.

En la Tabla 3.4 se resumen las temperaturas a las que aparecen centrados los efectos exotérmicos y endotérmicos para cada una de las muestras, así como la pérdida de peso total entre temperatura ambiente y 1000°C de cada una de ellas.

**Tabla 3.4.- Efectos térmicos y porcentaje de pérdida de masa para las muestras Ga/Cr.**

Muestra Ga/Cr	Endotérmico (°C)	Exotérmico (°C)	Pérdida masa total (%)
10/90	71	292	36
30/70	78	292	38.5
40/60	100	296	34
50/50	100	296	31
70/30	100	308	28.4
90/10	100	300	20.4

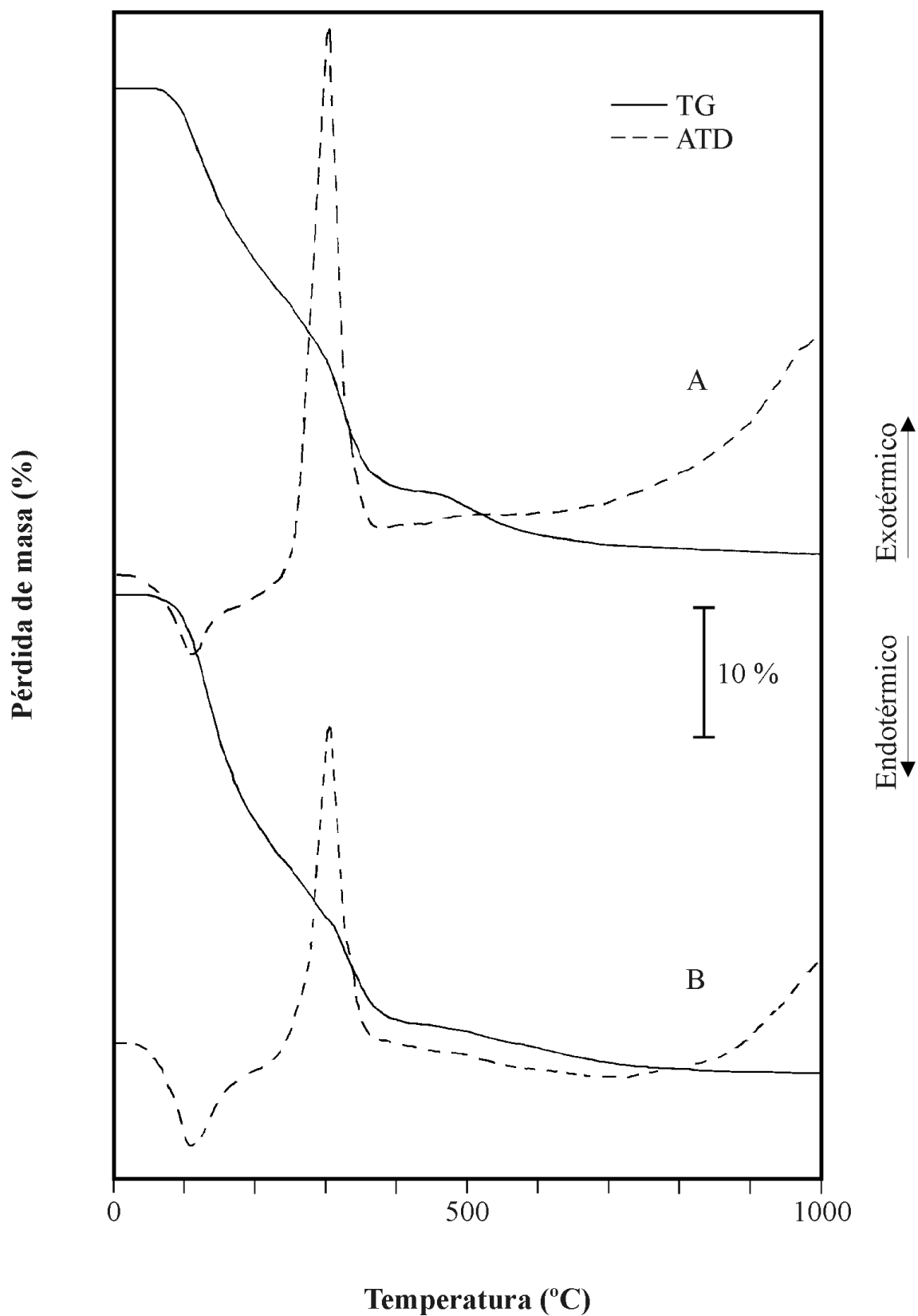


Figura 3.10.- Curvas ATD-TG de las muestras Ga/Cr 10/90 (A) y Ga/Cr 30/70 (B).

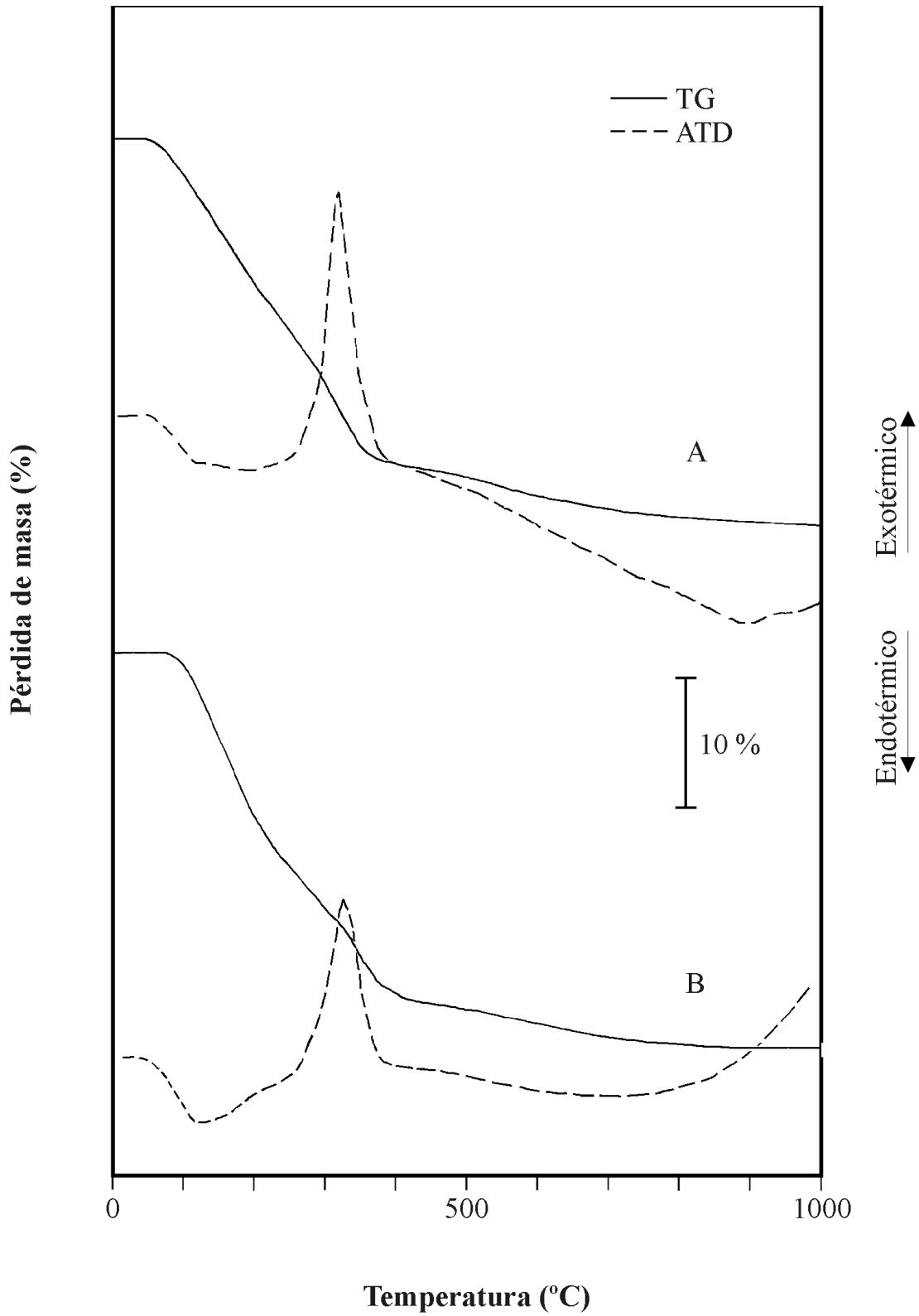


Figura 3.11.- Curvas ATD-TG de las muestras Ga/Cr 40/60 (A) y Ga/Cr 50/50 (B).

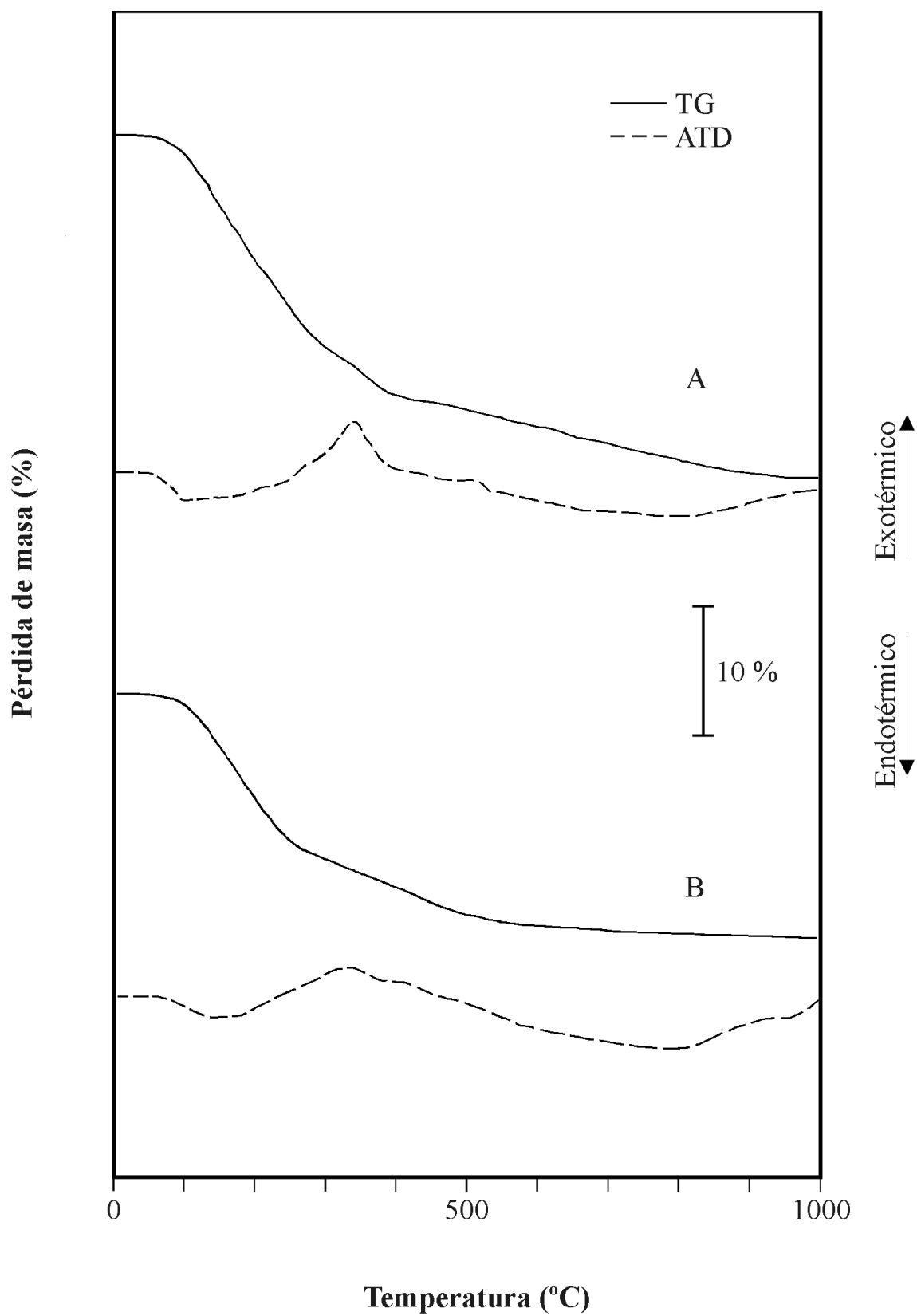


Figura 3.12.- Curvas ATD-TG de las muestras Ga/Cr 70/30 (A) y Ga/Cr 90/10 (B).

### 3.4.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Los espectros IR de todos los precursores y de los materiales pilareados son muy similares entre sí, por lo que sólo se muestran en las Figuras 3.13-3.15 los espectros de las muestras Ga/Cr 10/90, 50/50 y 90/10. En cada figura se representa el espectro del  $\alpha$ -ZrP, del precursor (temperatura ambiente) y del pilar (400 °C, N<sub>2</sub>).

Las bandas más significativas de los espectros IR y su correspondiente asignación se indican a continuación:

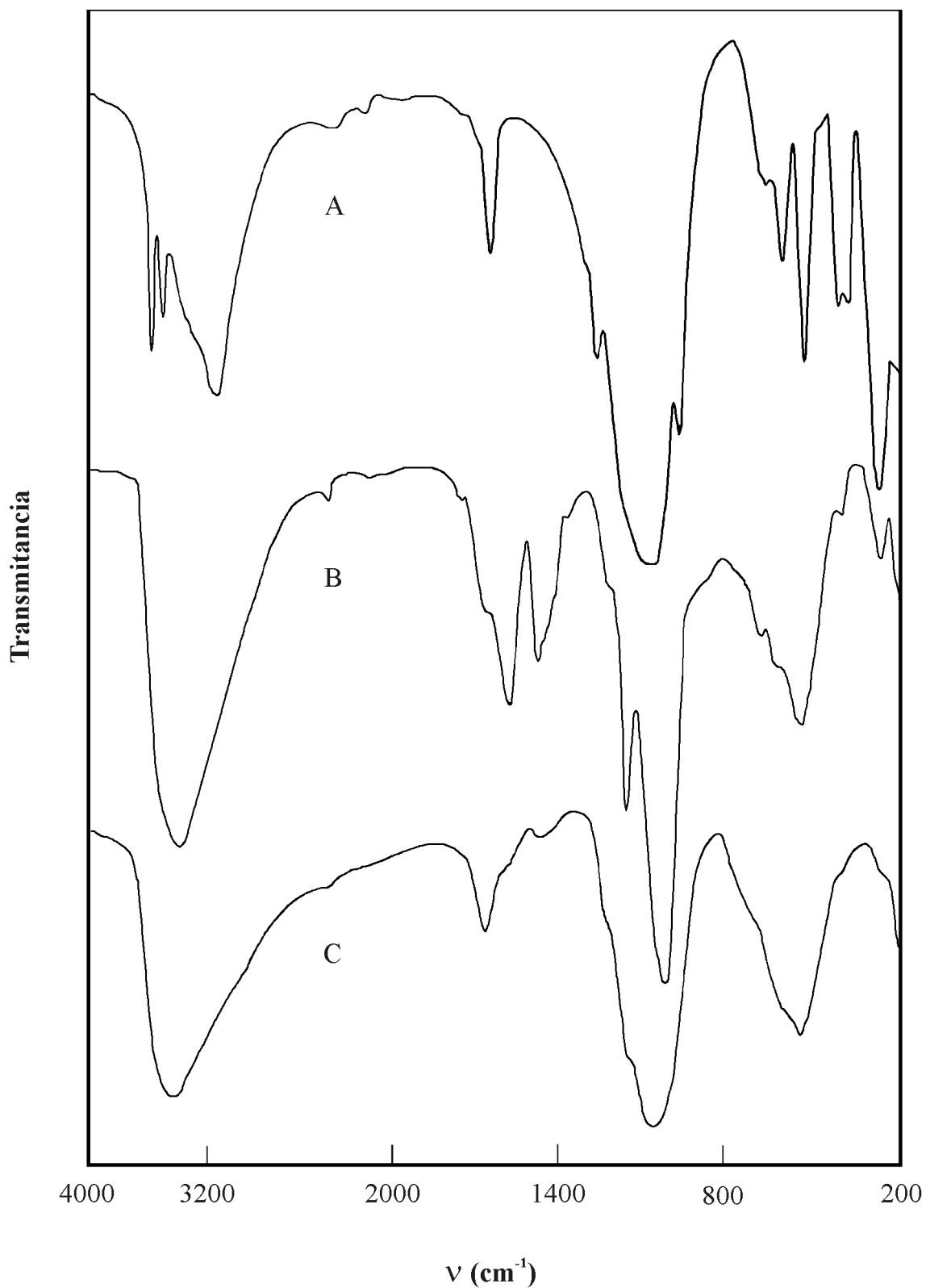
-En todos los casos aparece una banda intensa y ancha centrada a 3420 cm<sup>-1</sup>, en la que se encuentran solapadas las  $\nu$ (O-H) asimétrica y simétrica del H<sub>2</sub>O coordinada y de hidratación.

-Hacia 1630 cm<sup>-1</sup> aparece una banda que se asigna a  $\delta$ (H<sub>2</sub>O).

-Las dos bandas de intensidad media que aparecen hacia 1550 cm<sup>-1</sup> y 1450 cm<sup>-1</sup> se asignan respectivamente a  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$  y  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ . Esto confirma la presencia de ligandos acetato en los oligómeros mixtos. También es importante indicar que la diferencia de frecuencias encontrada entre ambas bandas ( $\delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ ) está en torno a 100 cm<sup>-1</sup> lo cual es característico de grupos acetatos bidentados ( Nakamoto, 1986).

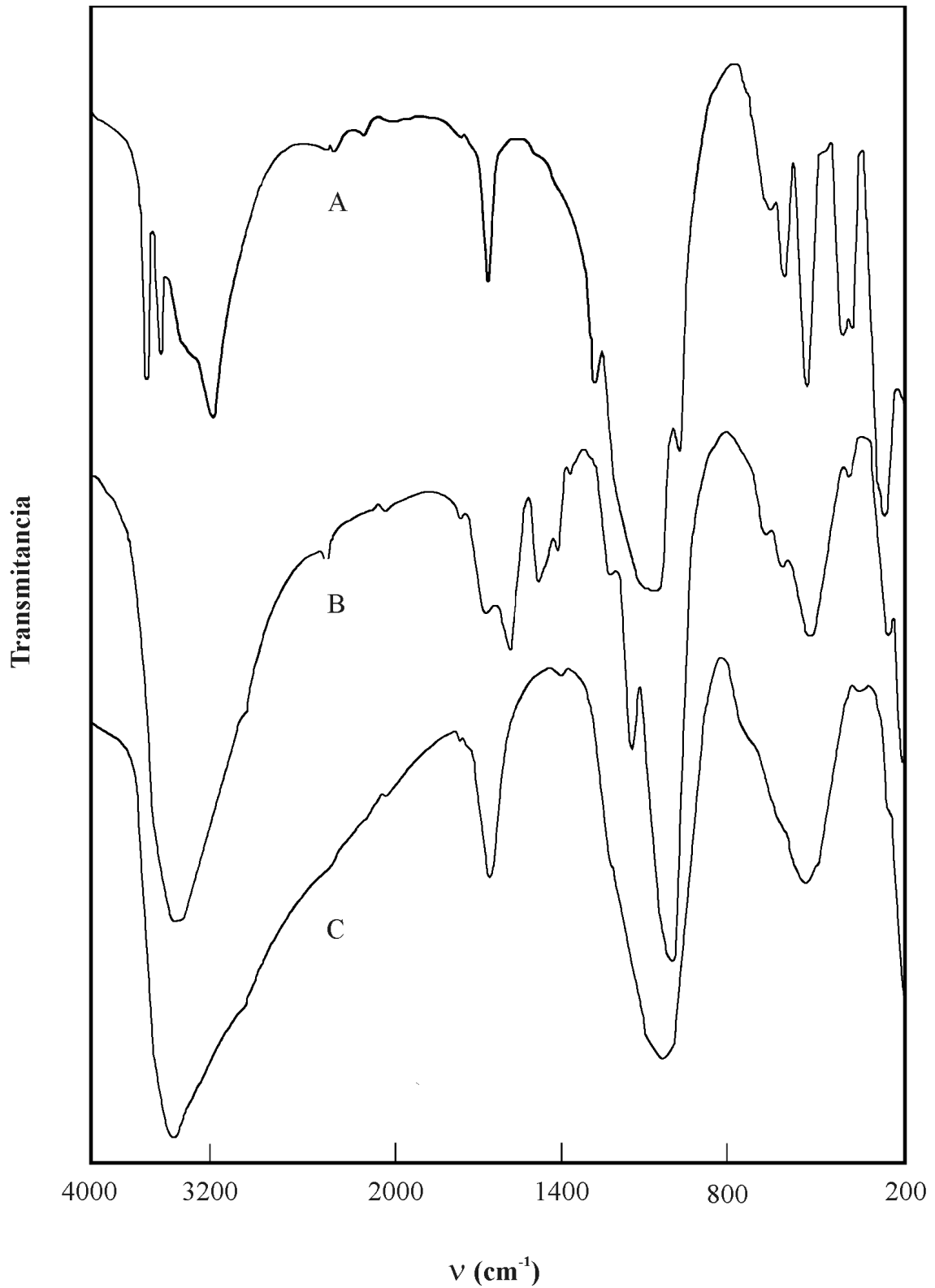
-Hacia 1390 cm<sup>-1</sup> aparece una banda o un hombro que se asigna a la vibración simétrica del grupo metilo del ligando acetato. La correspondiente vibración asimétrica situada a mayor energía aparece solapada con la banda correspondiente a la tensión simétrica del grupo carboxilato.

-En el rango 1120-940 cm<sup>-1</sup> se encuentra en el  $\alpha$ -ZrP la vibración  $\nu_3(\text{PO}_4)$ ; pero esta banda después de la intercalación de los oligómeros mixtos, se modifica significativamente. La banda sufre un desplazamiento a menor frecuencia y aparece un desdoblamiento a 1139 y 1009 cm<sup>-1</sup> como consecuencia de la fuerte interacción de la lámina de fosfato de circonio con los oligómeros intercalados. La banda a 1139 cm<sup>-1</sup> también puede asignarse a la vibración  $\nu(\text{Cr-O})$  de las uniones Cr-O-Cr que absorben en el rango 1100-1200 cm<sup>-1</sup>.

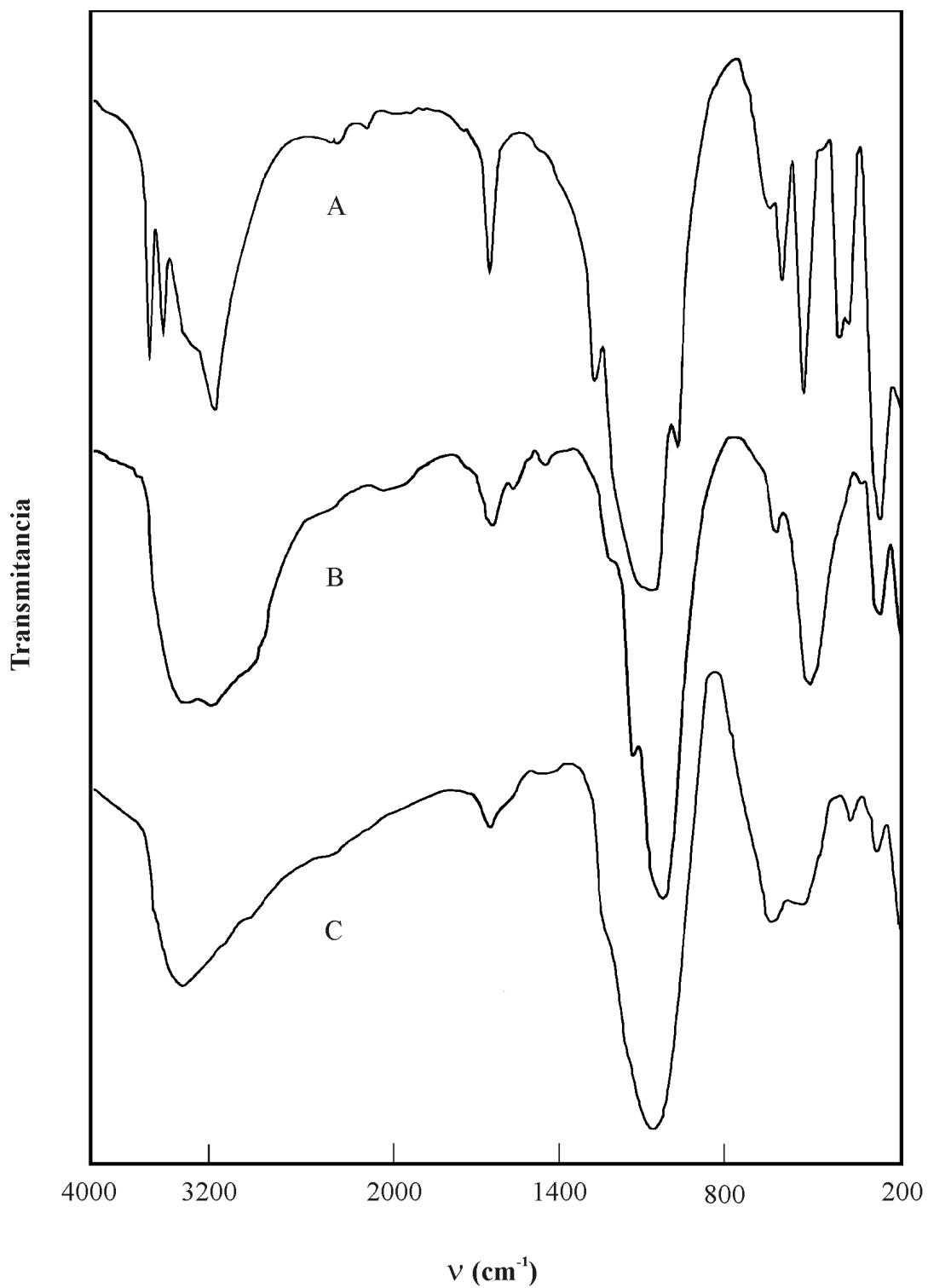


**Figura 3.13.-** Espectros IR de  $\alpha$ -ZrP (A), Precursor Ga/Cr 10/90 (B) y Pilar Ga/Cr 10/90 (C).





**Figura 3.14.-** Espectros IR de  $\alpha$ -ZrP (A), Precursor Ga/Cr 50/50 (B) y Pilar Ga/Cr 50/50 (C).



**Figura 3.15.-** Espectros IR de  $\alpha$ -ZrP (A), Precursor Ga/Cr 90/10 (B) y Pilar Ga/Cr 90/10 (C).

-Por último, la banda ancha entre 350-800  $\text{cm}^{-1}$  debe comprender vibraciones de deformación (Cr-O-Cr), (P-O-Zr) y (Ga-O-Ga) que son muy difíciles de asignar. La  $\delta(\text{Cr-O-Cr})$  suele aparecer en la región comprendida entre 450-950  $\text{cm}^{-1}$  (Douglas, 1957).

Cuando se calcinan los precursores a 400°C para formar los pilares (Figuras 3.13-3.15), las modificaciones más significativas que se observan en el espectro IR son las siguientes:

-Las bandas debidas al acetato ( $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ ) desaparecen, pues como ya se indicó en el estudio ATD-TG de las muestras (Sección 3.3), la materia orgánica se elimina antes de los 400°C. Igualmente, desaparece la banda a 1390  $\text{cm}^{-1}$  asignada al grupo metilo del ligando acetato.

-Solamente aparece una banda ancha de  $\nu_3(\text{PO}_4)$  centrada a 1040  $\text{cm}^{-1}$ .

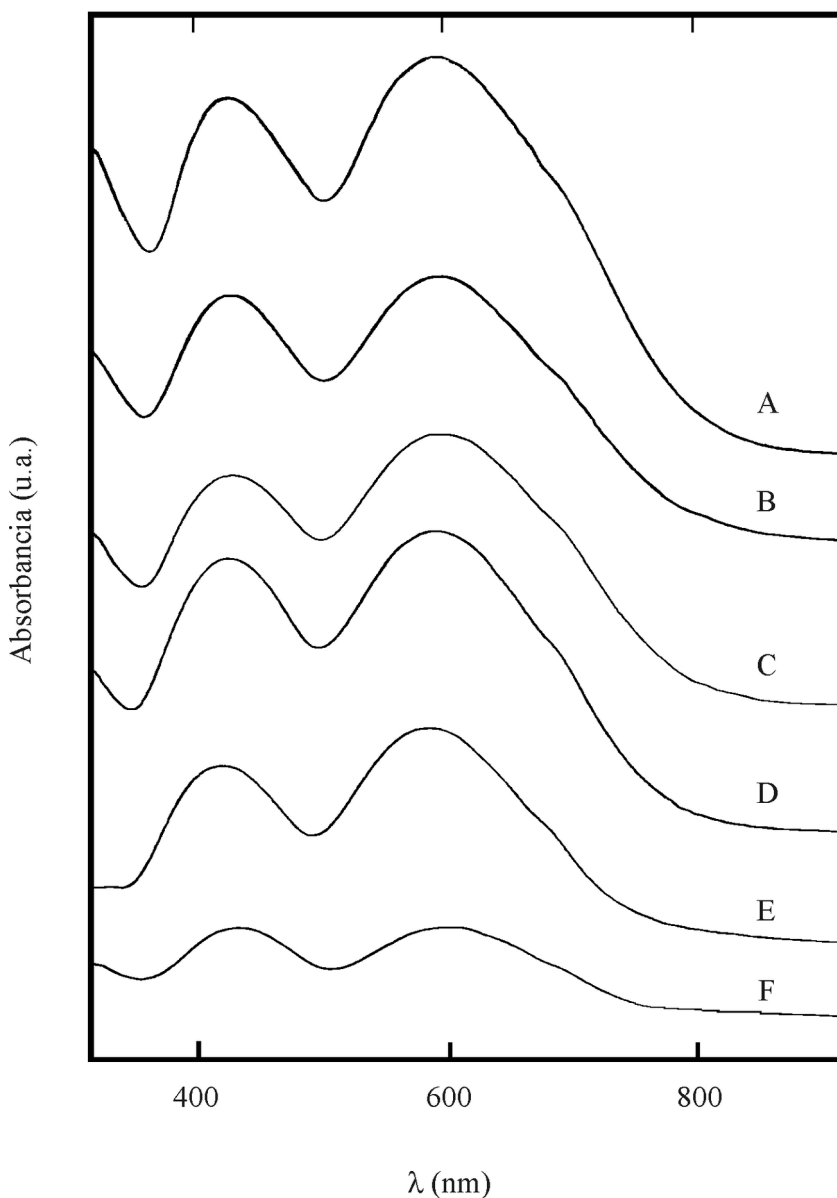
### 3.5.- REFLECTANCIA DIFUSA.

Los espectros de reflectancia difusa aportan información sobre el entorno de coordinación del cromo y sobre la naturaleza de los oligómeros de oxohidroxiacetato intercalados entre las láminas del fosfato de circonio.

Los espectros electrónicos de reflectancia difusa de los precursores (Figura 3.16) muestran dos transiciones típicas del  $\text{Cr}^{+3}$  coordinado octaédricamente, la  $(\nu_1) 4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$  y la  $(\nu_2) 4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$ . En la Tabla 3.5 se muestran los valores de los máximos de absorción observados para todos los precursores.

La relación de absorbancias  $A_1/A_2$  se usa como criterio de caracterización de especies poliméricas, esto puede ser aprovechado para obtener información acerca de los oligómeros intercalados entre las láminas de  $\alpha$ -ZrP. Así, cuando la relación  $A_1/A_2$

varía entre 1.17-1.20 es indicativo de que las especies mayoritarias presentes son oligómeros pequeños con baja conectividad entre octaedros, si el valor  $A_1/A_2$  es 1.6 hay trímeros, para 1.95 tetrámeros y para valores entre 1.5-1.6 se forman pentámeros o hexámeros (Stünzi y Marty, 1983).



**Figura 3.16.** - *Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los precursores Ga/Cr: (A) Ga/Cr 10/90, (B) Ga/Cr 30/70, (C) Ga/Cr 40/60, (D) Ga/Cr 50/50, (E) Ga/Cr 70/30 y (F) Ga/Cr 90/10.*

**Tabla 3.5.- Datos de los espectros electrónicos de reflectancia difusa.**

<b>Muestra Ga/Cr añadido</b>	<b><math>\nu_1/\text{nm}</math></b>	<b><math>\nu_2/\text{nm}</math></b>	<b><math>A_1/A_2^*</math></b>	<b><math>B/\text{cm}^{-1}</math></b>
10/90	591	424	1.14	663
30/70	593	424	1.10	669
40/60	587	424	1.12	646
50/50	589	425	1.15	649
70/30	590	425	1.09	648
90/10	601	431	1.26	653

\* Intensidades relativas.

Para todos nuestros precursores la relación  $A_1/A_2$  tiene un valor muy próximo a 1.1, lo cual excluye la formación de “clusters” de cromo de alta conectividad y apunta más a la existencia de especies simples y extendidas en las que el  $\text{Cr}^{+3}$  tiene en su entorno otros iones  $\text{Ga}^{+3}$ .

### 3.6.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X.

La técnica XPS se basa en la medida de la energía de los electrones emitidos por átomos o moléculas cuando estos son arrancados con rayos X. Estos electrones son de niveles internos, no enlazantes. Con esta técnica se realiza un análisis de la superficie de las muestras, siendo la penetración media del fotón de 20 a 50 Å, dependiendo del tipo de material. A partir de estos datos se obtiene información sobre estados de oxidación y del entorno químico de los elementos presentes. También se puede hacer un análisis cuantitativo superficial en términos de relaciones atómicas.

**Tabla 3.6.-** Energías de ligadura (eV) y relaciones atómicas superficiales para los materiales intercalados y pilares mixtos Ga/Cr.

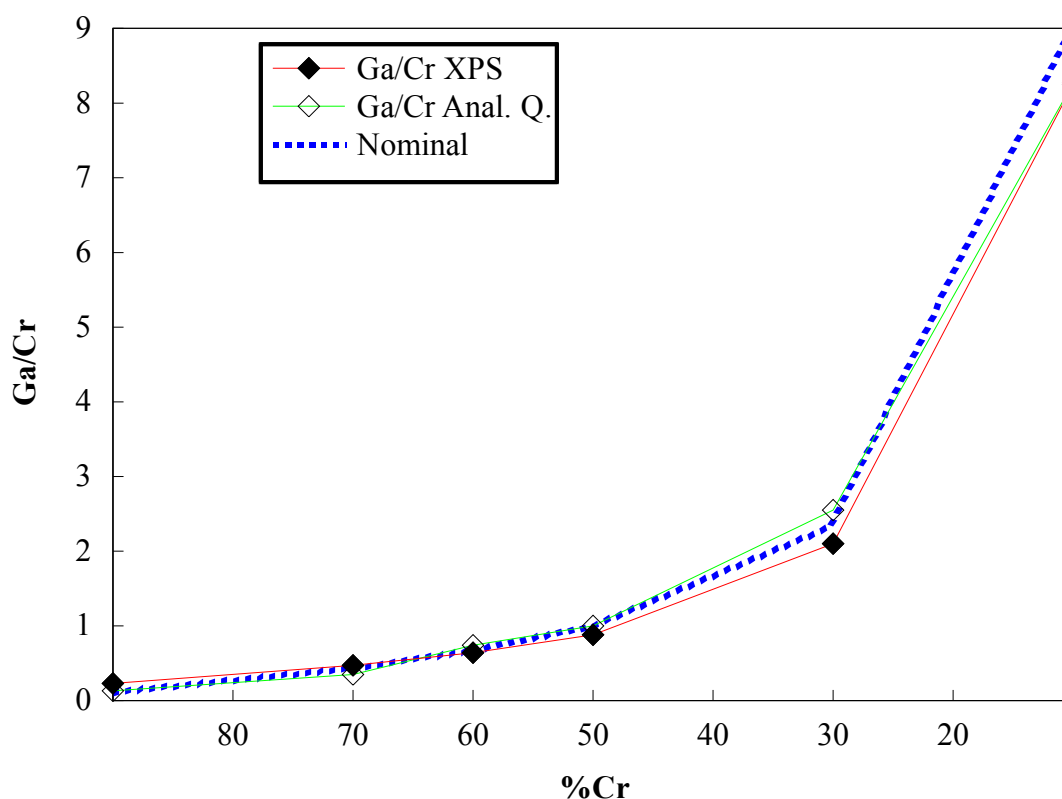
Muestra Ga/Cr	Zr 3d <sub>5/2</sub>	P 2p	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Ga 2p <sub>3/2</sub>	Ga/Cr Superf.	P/Zr	Ga/Cr Anal. Q.
10/90 precursor	182.8	133.1	576.9	1117.2		2.06	
pilar	183.0	133.9	576.9	1118.0	0.230	2.16	0.13
30/70 precursor	183.0	133.3	576.5	1116.4		2.30	
pilar	183.1	134.0	576.4	1116.5	0.47	2.16	0.35
40/60 precursor	183.0	133.5	577.0	1117.5		2.00	
pilar	183.0	133.6	576.5	1117.2	0.64	2.13	0.74
50/50 precursor.	183.1	133.5	576.8	1116.3		2.30	
pilar	183.1	133.8	576.6	1116.5	0.88	2.13	1.0
70/30 precursor	183.0	133.7	576.6	1116.3		2.08	
pilar	183.3	133.9	576.8	1116.5	2.10	1.98	2.55
90/10 precursor	183.8	134.3	576.9	1118.4		2.22	
pilar	183.6	134.3	577.2	1118.4	8.25	2.12	8.27

En la Tabla 3.6 se muestran los datos XPS para los precursores y los pilares obtenidos tras calcinar a 400°C.

Las energías de ligadura de P 2p y Zr 3d<sub>5/2</sub> son muy similares a las del fosfato de circonio, lo que sugiere que la estructura laminar se preserva después de la formación de los pilares. Otro hecho que confirma este mantenimiento de la estructura laminar es que la relación P/Zr obtenida a partir del análisis superficial por XPS está próxima a dos para todas las muestras.

Como ya se indicó en la sección 2.1.5, el tratamiento térmico de los materiales precursores, se realiza a 400 °C en atmósfera de nitrógeno, para evitar la oxidación de

Cr(III) a Cr(VI), ya que cuando ocurre se destruye el pilar porque el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que se forma a partir del Cr(VI) es segregado de la región interlaminar (Jiménez López y col., 1993). Los datos XPS (Tabla 3.6) ponen de manifiesto que la única especie de cromo presente en los pilares es Cr(III), cuya energía de ligadura ( $\text{Cr } 2p_{3/2}$ ) aparece próxima a 576.5 eV.



**Figura 3.17.-** Relación Ga/Cr de análisis químico y superficial (XPS) frente al porcentaje en Cr en la disolución inicial. (A efectos comparativos también se representan las relaciones Ga/Cr nominales en las disoluciones iniciales)

En la Figura 3.17 se representa la relación Ga/Cr de análisis químico y superficial (XPS) frente al porcentaje nominal de cromo en la disolución inicial. Para todo el rango de composiciones, la relación Ga/Cr obtenida por análisis químico es muy similar a la relación determinada por XPS; lo cual sugiere que no existe segregación de especies de galio o de cromo en la superficie del fosfato de circonio. De igual forma también se aprecia una coincidencia entre las relaciones Ga/Cr teóricas y la determinada por análisis químico, sugiriendo que se intercalan especies mixtas en la interlámina del  $\alpha$ -ZrP.

### 3.7.- SUPERFICIE Y POROSIDAD.

#### 3.7.1.- PILARES MIXTOS DE Ga/Cr EN $\alpha$ -ZrP.

Los parámetros texturales de los materiales calcinados a 400°C en N<sub>2</sub> (pilares mixtos Ga/Cr) se obtuvieron a partir de los datos de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Estos datos se recogen en las Tablas 10.1-10.6. Las isothermas correspondientes de los distintos materiales así como sus distribuciones de tamaño de poros se muestran en las Figuras 3.18-3.19. Finalmente, en la Tabla 3.7 se especifican los parámetros texturales de estos materiales.

Las isothermas son de tipo IV según la clasificación BDDT. Por tanto, los sólidos son mesoporosos, pero con una contribución de microporos significativa. Las muestras cuya relación Ga/Cr varía entre 10/90 y 70/30 presentan altas superficies B.E.T. (entre 247 y 348 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Para estas muestras el volumen de microporos encontrado fue siempre superior a 0.1 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Esta microporosidad es originada por los pilares de óxidos mixtos Ga/Cr formados dentro de la región interlaminar, los cuales al mantener separadas las láminas de fosfatos incrementan la accesibilidad a la región interlaminar. Sin embargo, mediante DRX no se detectó orden a larga distancia, y todos los materiales son amorfos. Parece que las áreas superficiales aumentan con el contenido en cromo, así la muestra Ga/Cr 10/90 es la que presenta la mayor área B.E.T. con un valor próximo al de fosfato de circonio apilado con óxido de cromo puro (Maireles Torres y col., 1991). Las muestras con relaciones Ga/Cr mayores de 70/30 presentan valores de superficie B.E.T. y volumen de microporos más bajos ( $S_{B.E.T.} < 150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $V_{\text{microp}} < 0.06 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ). Este comportamiento es similar al encontrado en los pilares de Al/Cr y de alúmina en  $\alpha$ -ZrP (Lee R. H. y col., 1989; Olivera Pastor y col., 1994).



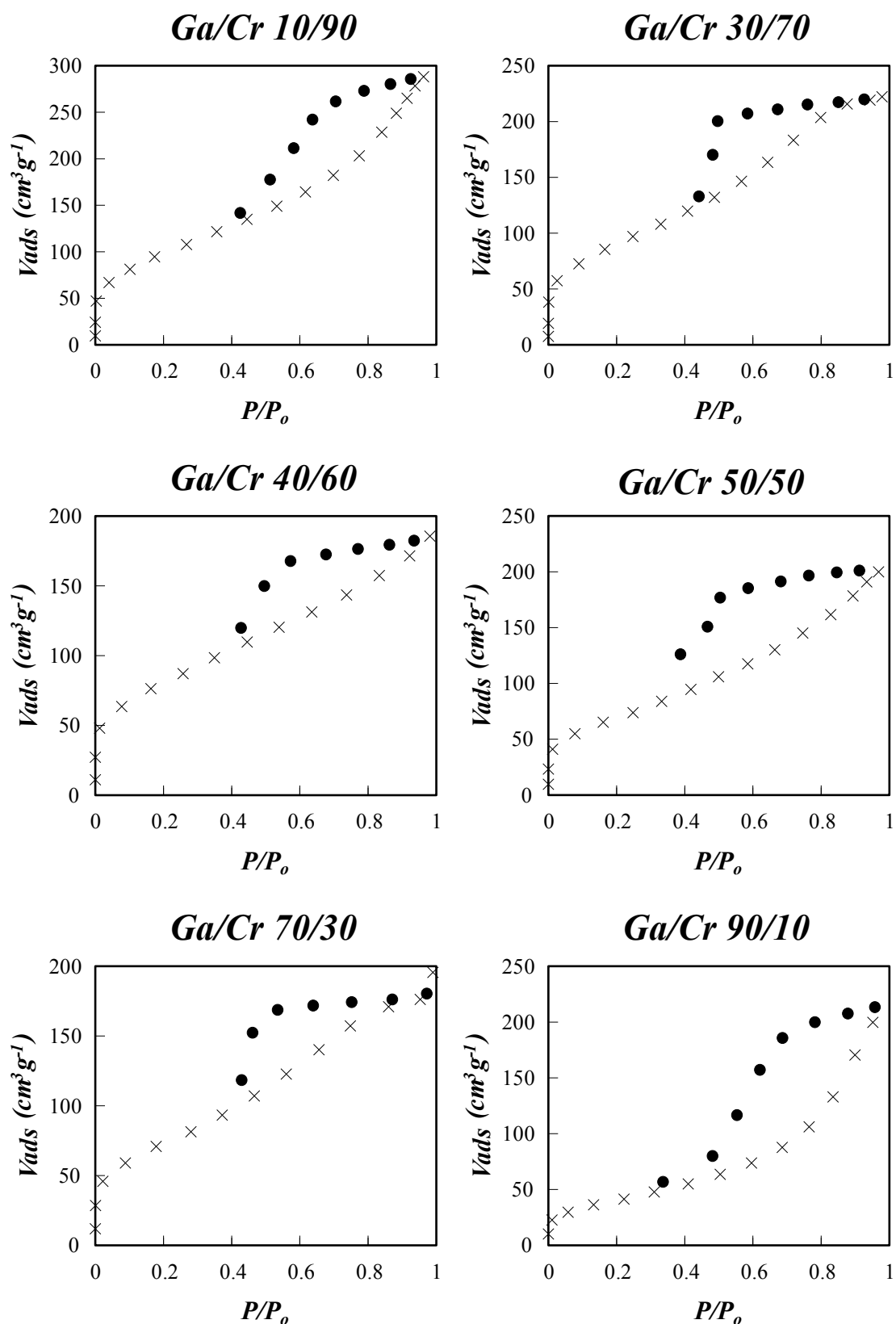


Figura 3.18.- Isotermas adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para las muestras calcinadas a 400°C en  $N_2$ .

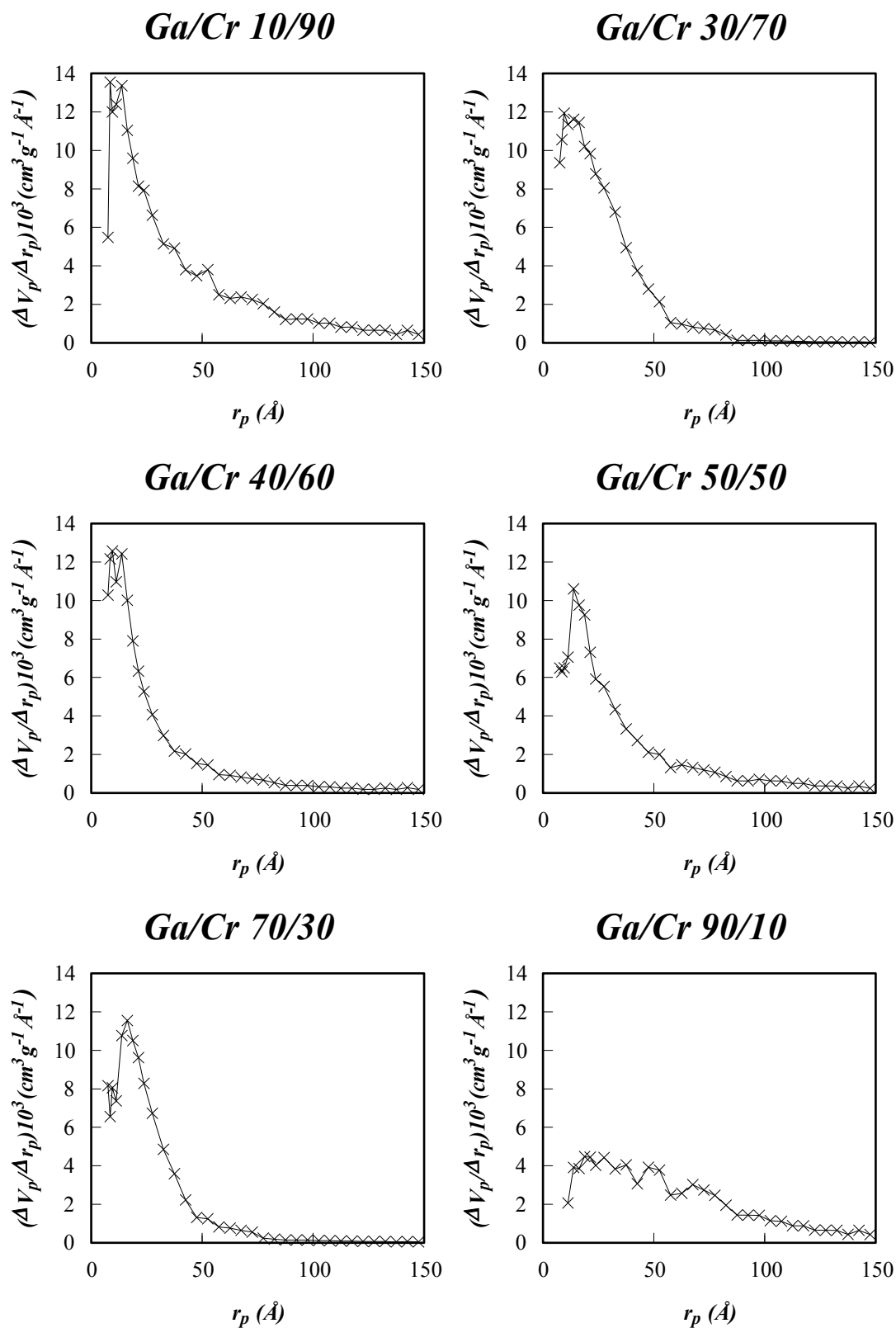


Figura 3.19.- Distribución de tamaño de poros para las muestras calcinadas a 400°C en  $N_2$ .

**Tabla 3.7.-** Parámetros texturales de pilares y óxidos mixtos Ga/Cr.

<i>Muestra</i>	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ ) <sup>1)</sup>	<i>C</i>	$^{(b)}S_{AC}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$^{(b)}V_{AC}$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$^{(a)}V_{microp}$ ( $cm^3g^{-1}$ )
<b>PILAR MIXTO Ga/Cr</b>					
10/90	348	144	376	0.4450	0.1310
30/70	326	192	351	0.3320	0.1200
40/60	283	171	305	0.2792	0.1230
50/50	247	137	273	0.3106	0.106
70/30	257	197	294	0.2896	0.0933
90/10	145	115	171	0.3113	0.0598
<b>ÓXIDO MIXTO Ga/Cr</b>					
10/90	234		149	0.21	0.105
50/50	184		116	0.06	0.079
90/10	236		265	0.18	0.100

<sup>a</sup> Calculado a partir de la ecuación de Dubinin.

<sup>b</sup>  $\Sigma S$  y  $\Sigma V_p$  son el área y el volumen acumulado de poros calculado a partir del método de Cranston-Inkley.

La distribución de poros se ha determinado usando el modelo de poros cilíndricos y abiertos de Cranston y Inkley (1957), aplicado a la rama de adsorción. En los materiales no laminares se usa generalmente la rama de desorción para obtener la distribución de tamaño de poros, pues es más representativa del estado de equilibrio termodinámico. La razón de haber usado la rama de adsorción se debe a la estructura del  $\alpha$ -ZrP. En los pilares, cuando  $P/P_0=1$  puede condensar  $N_2$  entre los paquetes de láminas, así el uso de la rama de desorción puede ser erróneo al relacionar el vaciado de poros con la disminución en la distancia entre los paquetes de láminas. La distribución de tamaño de poros para los materiales con relación  $Ga/Cr < 70/30$  es muy estrecha, presentando la mayor parte de los poros tamaños de 7.5 a 11.5 Å de radio medio. Para

la muestra Ga/Cr 90/10 la curva de distribución de tamaño de poros en la región de los mesoporos son más anchas y de menor intensidad que en el caso de materiales con menor relación Ga/Cr. Una explicación probable es que los óxidos mixtos Ga/Cr ricos en Cr, presenta una morfología más alargada, similar a los polioxocaciones de cromo; mientras que los de mayor contenido en galio la morfología de los polioxocaciones sería mas bien esférica, tipo “Keggin”; como consecuencia de todo esto la microporosidad y las áreas superficiales disminuirán al incrementarse el porcentaje de galio de los materiales.

Teniendo en cuenta que la superficie del fosfato de partida es inferior a  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , y que los pilares mixtos alcanzan valores de hasta  $348 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , la inserción de óxidos mixtos de Ga/Cr entre las láminas de fosfato se revela como un método muy efectivo de incrementar la porosidad del sólido laminar.

Los precipitados de óxidos mixtos calcinados a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  también muestran altos valores de superficie BET ( $184\text{-}236 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y altos volúmenes de microporos ( $0.08\text{-}0.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) (Tabla 3.7). Esta gran superficie puede ser debida a la presencia de acetato y/o propilamina en los geles precipitados, que al descomponerse durante la transformación térmica incrementan substancialmente la superficie de los óxidos resultantes. Por lo tanto, el uso de disoluciones con acetato de propilamonio parece un método interesante para la obtención no sólo de materiales pilareados con alta superficie, sino también de los correspondientes óxidos con buenas propiedades texturales.

### 3.7.2.- MUESTRAS CAMBIADAS CON POTASIO

También se han determinado las propiedades texturales de los pilares tras someterlos al cambio catiónico de  $\text{H}^+$  por  $\text{K}^+$ . En las Tablas 10.7-10.12 se recogen los datos de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$  para estos pilares cambiados con potasio.

Las isothermas correspondientes, así como sus distribuciones de poros se muestran en las Figuras 3.20-3.21; finalmente, en la Tabla 3.8 se muestran los parámetros texturales de estos materiales.

**Tabla 3.8.-** Parámetros texturales de pilares cambiados con potasio.

<i>Muestra</i>	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ ) <sup>1)</sup>	<i>C</i>	<sup>(b)</sup> $S_{AC}$ ( $m^2g^{-1}$ )	<sup>(b)</sup> $V_{AC}$ ( $cm^3g^{-1}$ )	<sup>(a)</sup> $V_{microp}$ ( $cm^3g^{-1}$ )
Ga/Cr 10/90	277	154	302	0.355	0.112
Ga/Cr 30/70	288	158	314	0.311	0.115
Ga/Cr 40/60	250	103	292	0.269	0.095
Ga/Cr 50/50	188	144	216	0.260	0.074
Ga/Cr 70/30	212	157	243	0.245	0.084
Ga/Cr 90/10	139	145	156	0.266	0.059

<sup>a</sup> Calculado a partir de la ecuación de Dubinin.

<sup>b</sup>  $\Sigma S$  y  $\Sigma V_p$  son el área y el volumen acumulado de poros calculado a partir del método de Cranston-Inkley.

Para los pilares cambiados se pueden hacer las mismas indicaciones que para los pilares originales, es decir, presentan unas altas áreas superficiales que oscilan entre 188 y 288  $m^2 g^{-1}$  para las muestras con relaciones Ga/Cr 10/90 y 70/30. Son sólidos mesoporosos pero con una contribución de microporos. Para estas muestras cambiadas se observa una disminución de las áreas superficiales entre el 12 y 24% como consecuencia del impedimento estérico provocado por el ion alcalino.

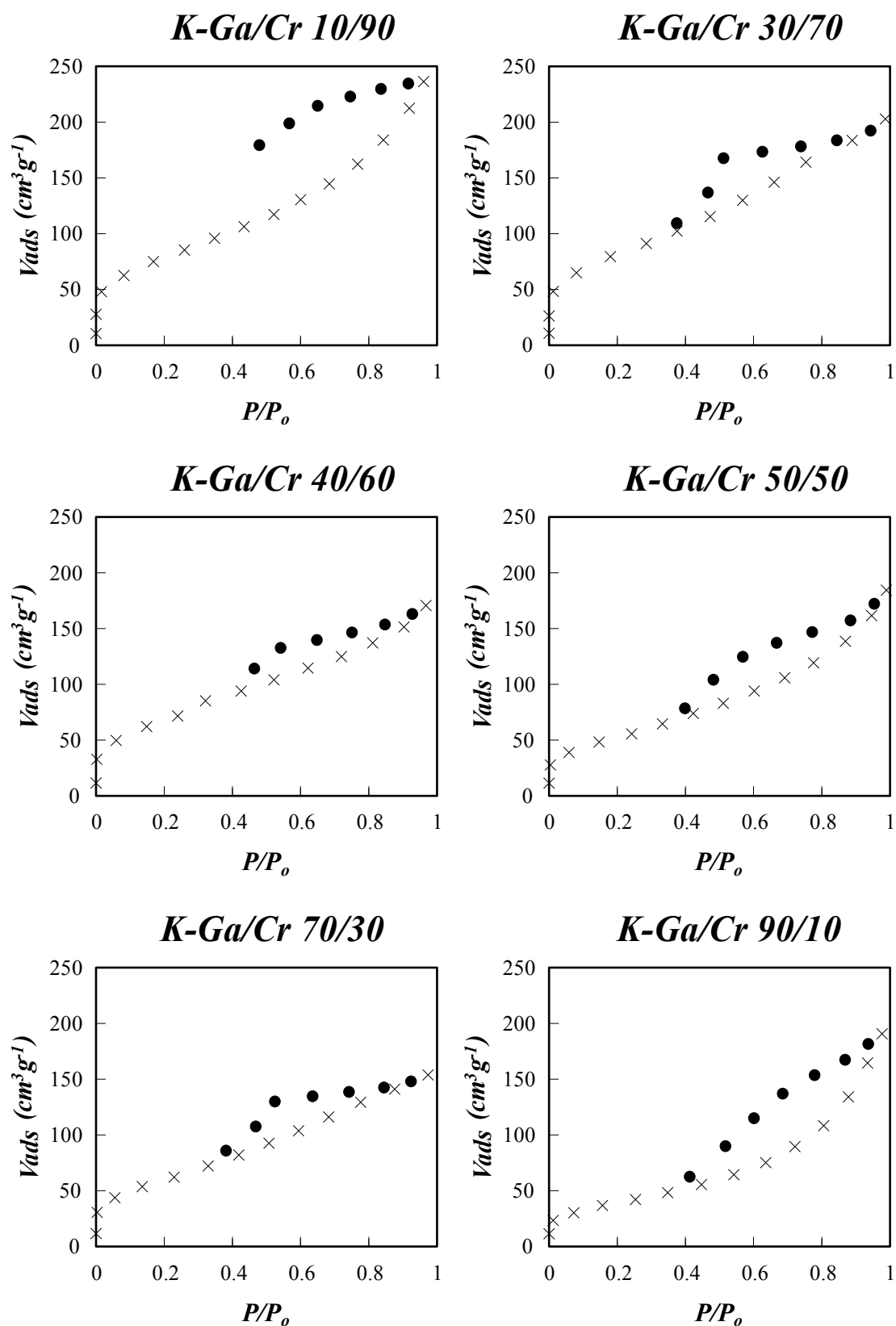


Figura 3.20.- Isotermas adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para los pilares cambiados con potasio.

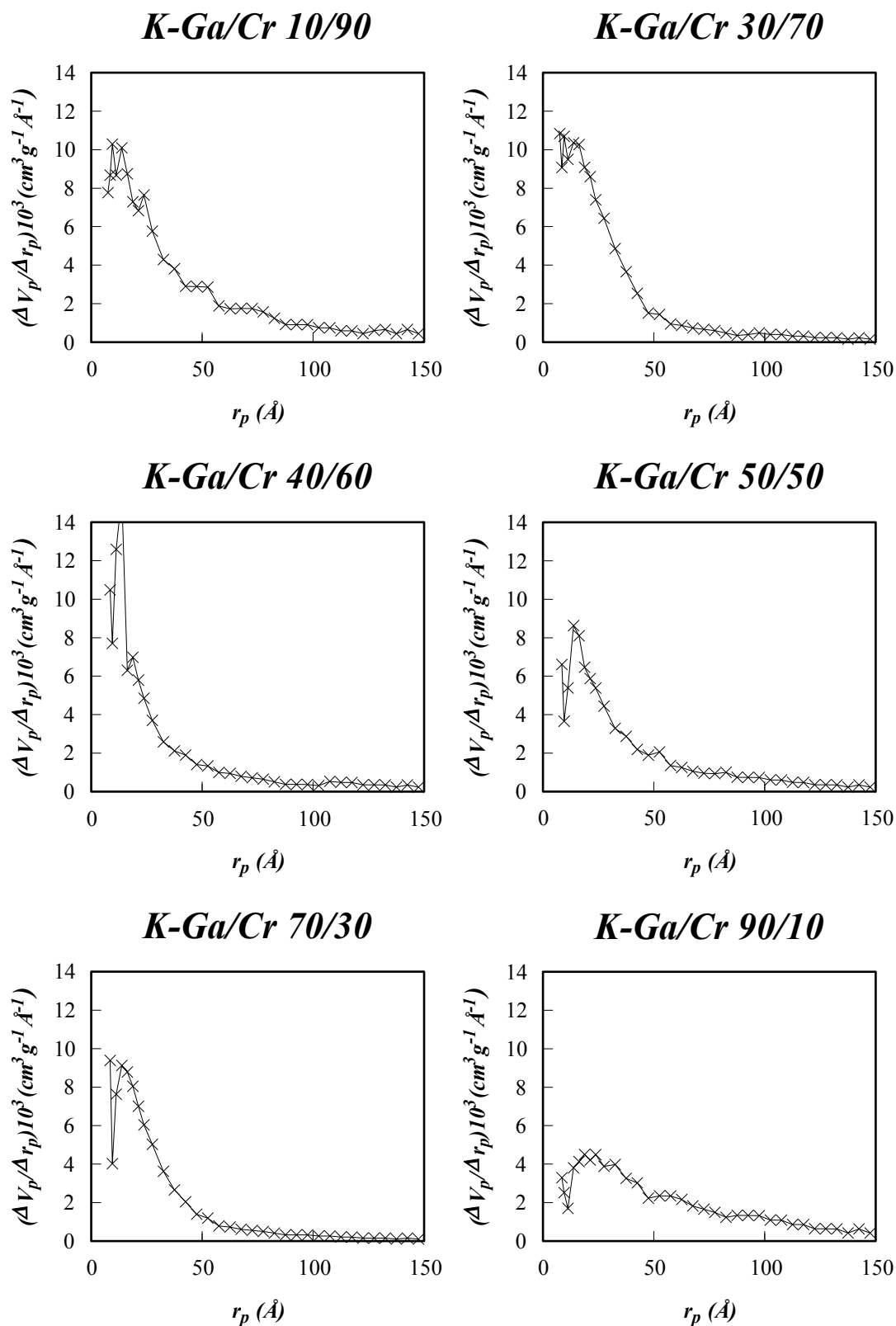
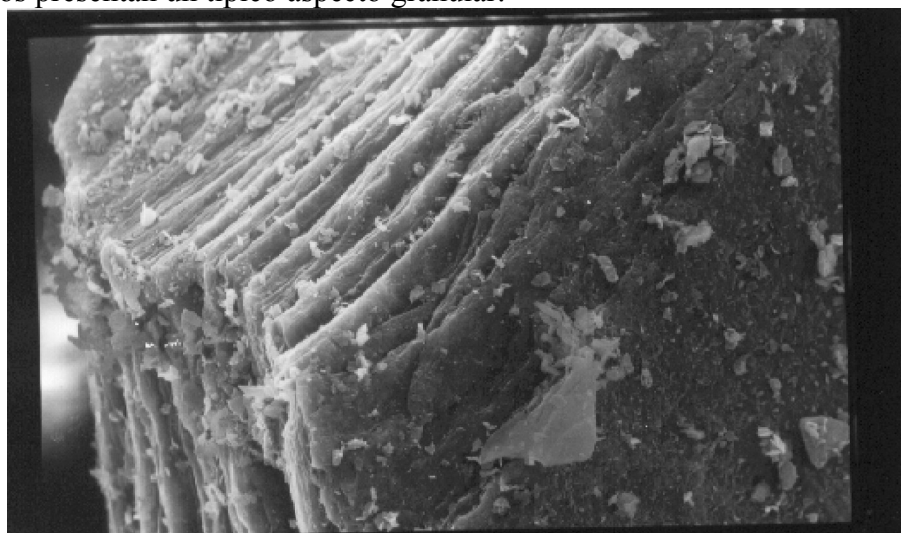


Figura 3.21.- Distribución de tamaño de poros para los pilares cambiados con potasio.

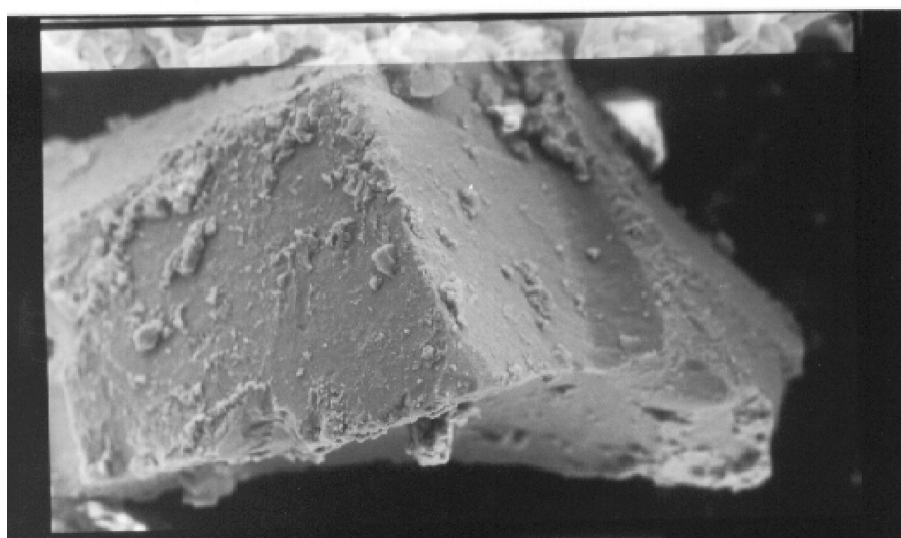
### 3.8.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Las micrografías SEM de los materiales pilareados Ga/Cr 90/10 y 50/50 y de los respectivos óxidos precipitados pueden observarse en las Figuras 3.22-3.23. Como se aprecia los materiales pilareados muestran un marcado hábito laminar, mientras que los óxidos presentan un típico aspecto granular.



A

10  $\mu$ m

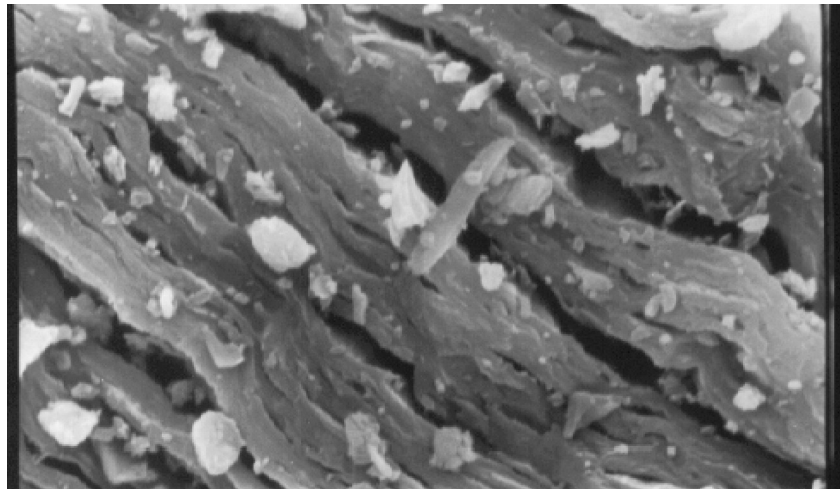


B

100  $\mu$ m

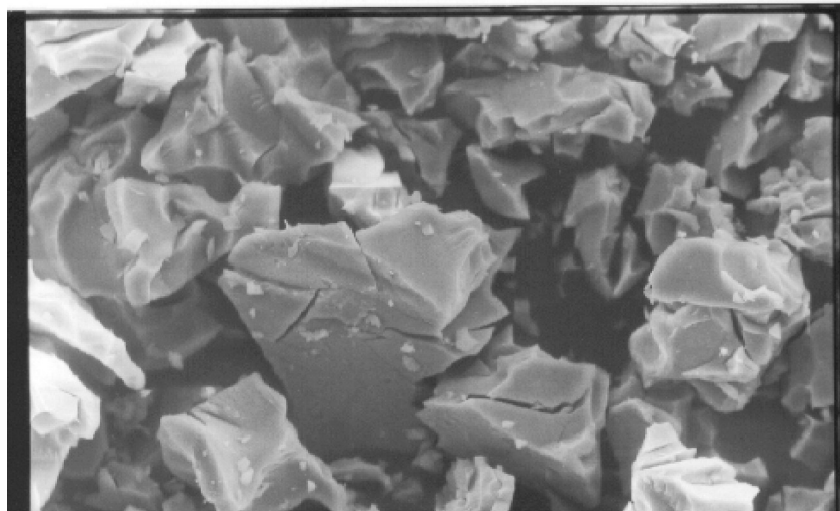
**Figura 3.22.-** Micrografía SEM del material pilareado Ga/Cr 10/90 (A) y del óxido precipitado (B).





A

— 1 μm



B

— 10 μm

**Figura 3.23.-** Micrografía SEM del material pilareado Ga/Cr 50/50 (A) y del óxido precipitado (B).



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

# *Capítulo 4*

## *Acidez superficial*



## 4.-ACIDEZ SUPERFICIAL.

El conocimiento de la acidez superficial de los sólidos es fundamental debido a que muchas de sus posibles aplicaciones catalíticas están relacionadas con esta propiedad. Para su estudio, se han usado técnicas basadas en la reactividad de distintas moléculas sonda. Con la desorción térmica programada de amoníaco se determina el número total de centros ácidos superficiales. El estudio del espectro IR de piridina absorbida en la superficie de los sólidos permite obtener información acerca de la naturaleza de los centros ácidos. La reacción de descomposición de isopropanol es una medida estándar de la actividad catalítica atribuida a centros ácidos. Finalmente, con el estudio de la reacción de isomerización del 1-buteno se obtiene información acerca de la fortaleza de los centros ácidos.

### 4.1.-DESORCION TERMICA PROGRAMADA DE AMONIACO (DTP-NH<sub>3</sub>).

Dado que la molécula de amoníaco neutraliza ambos tipos de centros ácidos, mediante la técnica DTP-NH<sub>3</sub> no se diferencia si el centro ácido es de tipo Brønsted o Lewis, sólo nos da una medida del número total de centros ácidos presentes en las muestras.

El procedimiento experimental utilizado ha sido descrito en la sección 2.3.10.1. En las Figuras 4.1-4.3 se representan las curvas DTP-NH<sub>3</sub> de los materiales calcinados a 400°C en nitrógeno, así como la curva de la muestra patrón usada para el calibrado (Figura 4.4).

Como aspecto más destacado de estas curvas se puede mencionar, en primer lugar, la ausencia de máximos claramente definidos, lo que induce a pensar en una

distribución de fortaleza ácida bastante amplia. Cuando se alcanza el límite superior de desorción (400°C) aún queda una cantidad residual de amoniaco adsorbida, debido probablemente a la presencia de sitios ácidos muy fuertes que permanecen unidos al amoniaco a alta temperatura.

En la Tabla 4.1 aparecen recogidas las cantidades totales de amoniaco desorbidas, así como por intervalos de temperaturas. La acidez total es bastante alta oscilando entre 1225 y 2020  $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ , valores superiores a los que presentan muchas arcillas (Gil A. y col., 1995; Tang X. y col., 1995; Zhao D. y col., 1995) y también mayores a los encontrados para muchas zeolitas (Hashiguchi T. y Sakai S., 1988; Yamagishi K. y col., 1988).

**Tabla 4.1.-** *Cantidades de amoniaco retenidas para los pilares mixtos Ga/Cr entre 100 y 400°C.*

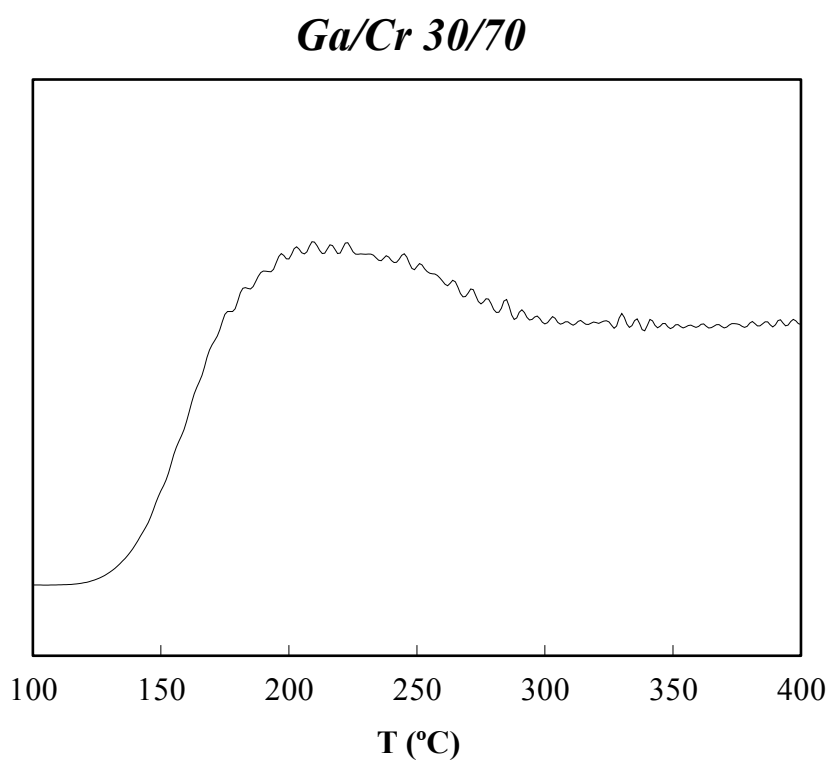
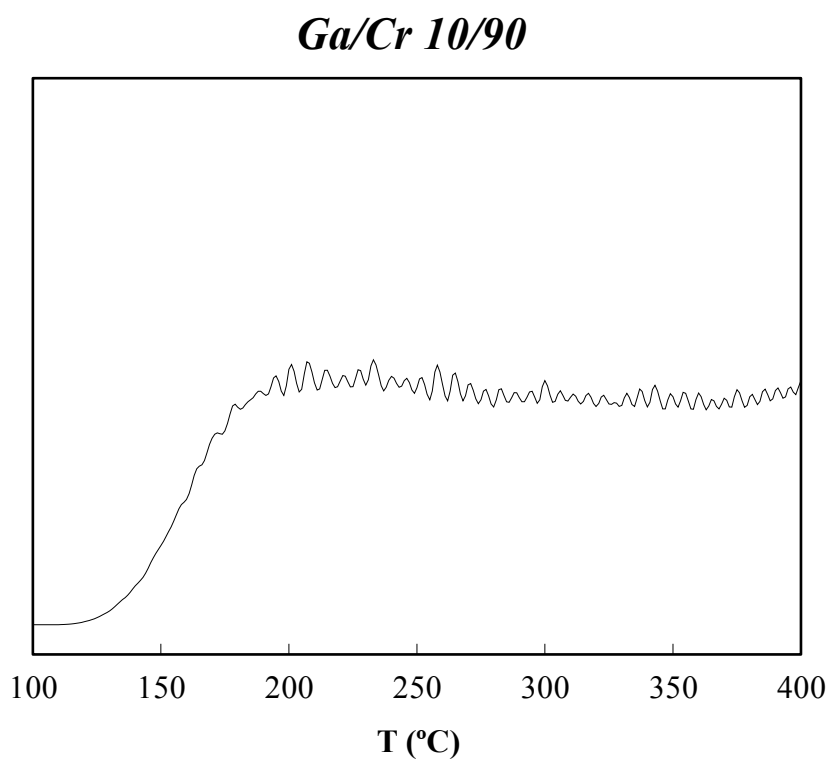
<i>Muestra</i>	<i>Ac.Total</i>	<i>100-200°C</i>	<i>200-300°C</i>	<i>300-400°C</i>	<i>Ac.Total/S<sub>B.E.T.</sub></i>
		<i><math>\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}</math></i>			<i><math>\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1} \text{ m}^{-2}</math></i>
Ga/Cr 10/90	1709	350.8	710.4	647.5	4.93
Ga/Cr 30/70	2020	381.6	888.1	749.3	6.19
Ga/Cr 40/60	1751	335.4	776.8	639.0	6.18
Ga/Cr 50/50	1807	423.6	723.5	660.3	7.31
Ga/Cr 70/30	1633	310.0	725.0	598.0	6.35
Ga/Cr 90/10	1225	133.0	506.4	585.8	8.45

En la Figura 4.5 se presenta el diagrama de barras de la acidez total medida por DTP-NH<sub>3</sub>. La muestra Ga/Cr 30/70 es la que presenta el valor de acidez total más alto, 2020 mmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>. Se puede observar también que en el intervalo de 200 a 400°C es

donde aparece un mayor número de sitios ácidos unidos a  $\text{NH}_3$ , entre el 76 y 89% del total, esto es importante pues en este rango de temperaturas tienen lugar un gran número de reacciones catalíticas. La acidez de estos materiales proviene de centros ácidos de Lewis y de Brønsted, como se demostrará por adsorción de piridina. Los sitios de Brønsted proceden de grupos -POH libres y de grupos -OH residuales de los pilares de óxidos mixtos Ga/Cr. Los sitios de Lewis se deben a iones metálicos deficientemente coordinados situados en la superficie externa del fosfato y en los pilares. Sin embargo, no existe una correlación entre la acidez y la composición química del pilar.

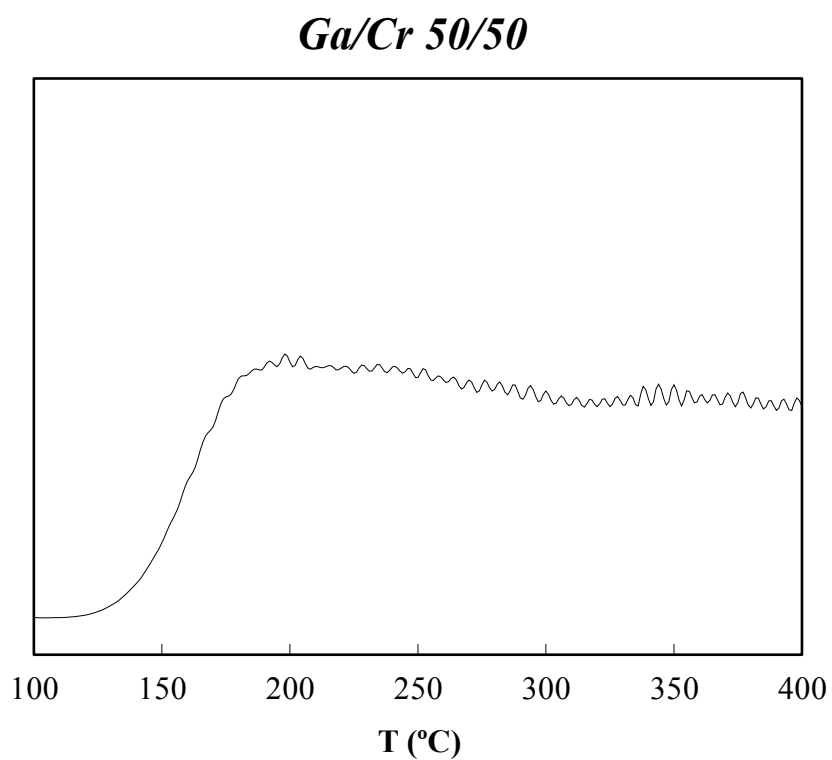
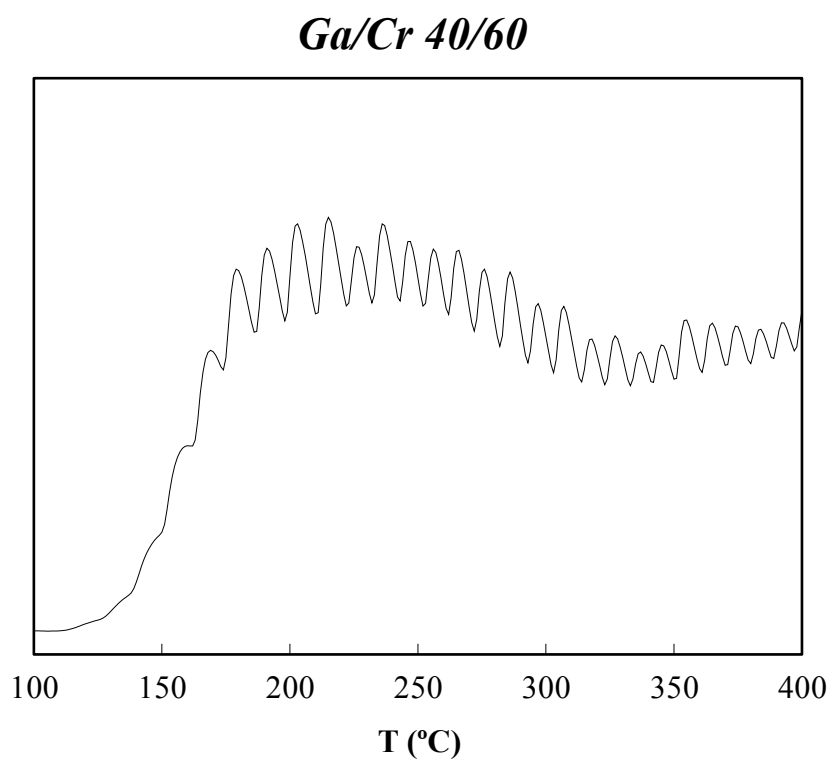
Puesto que el  $\text{Ga}^{3+}$  tiene propiedades químicas muy similares al  $\text{Al}^{3+}$ , y dado que este ion ocupa sitios de baja coordinación cuando interacciona directamente con la lámina de fosfato de circonio, cabría esperar en principio, que la acidez aumentase al aumentar el contenido en galio. Esto es lo que ocurre en las dos primeras muestras, pero a partir de aquí no existe correlación entre acidez total y composición. La muestra Ga/Cr 90/10 es la que presenta la menor acidez, pero conviene recordar que se preparó por otro método, por lo que es difícil que sus propiedades se correlacionen con las del resto del grupo de muestras.

Sin embargo, en un intento de normalizar la acidez para las distintas muestras se ha calculado la acidez por unidad de superficie, dividiendo para ello por la superficie B.E.T. En la Tabla 4.1 aparecen recogidos estos valores, los cuales oscilan entre 4.93 y 7.31 para las muestras con composiciones entre 90 al 30% de cromo; es decir, la acidez por unidad de superficie es muy próxima para todas ellas.



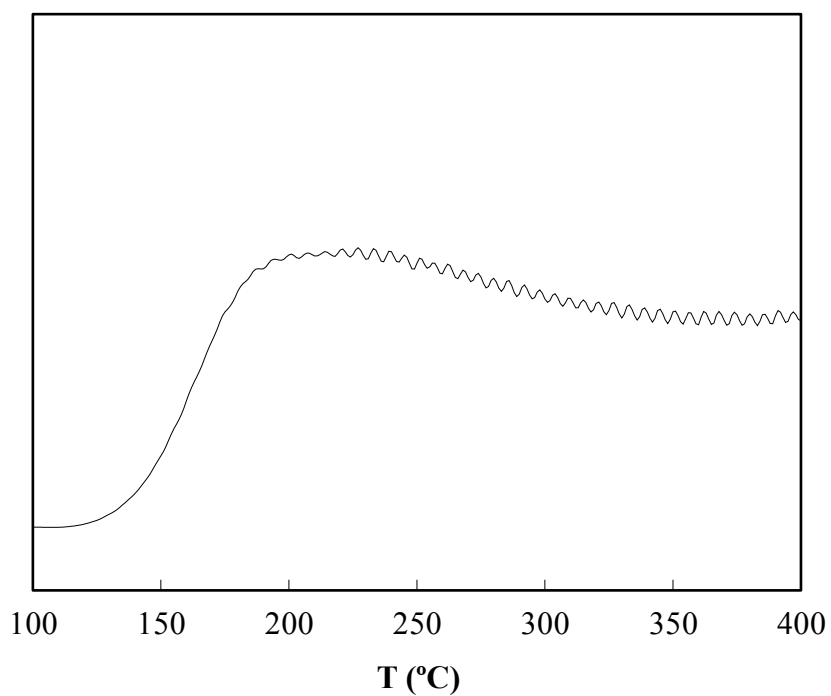
**Figura 4.1.-** Curva DTP-NH<sub>3</sub> de las muestras Ga/Cr 10/90 y Ga/Cr 30/70.



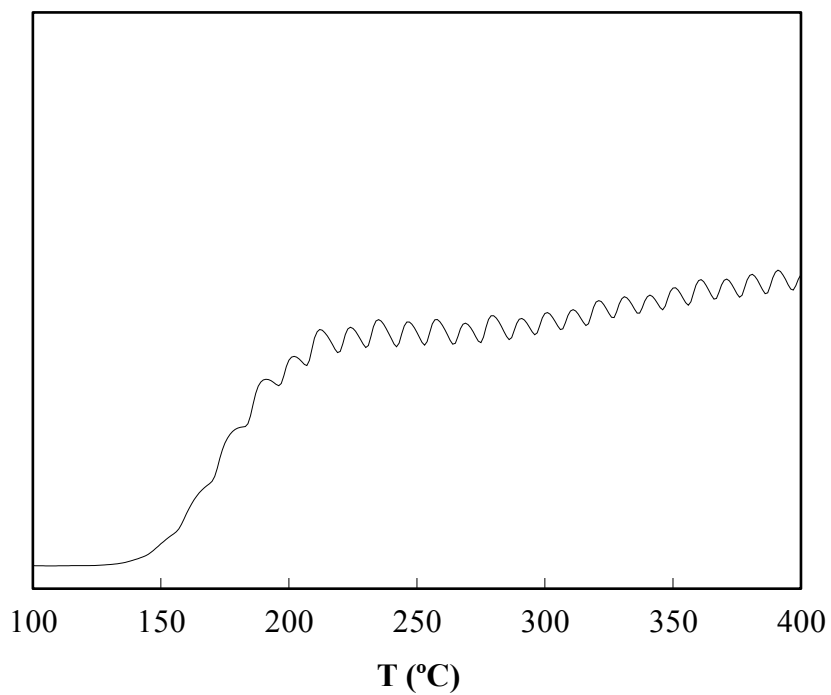


**Figura 4.2.-** Curva DTP-NH<sub>3</sub> de las muestras Ga/Cr 40/60 y Ga/Cr 50/50.

### *Ga/Cr 70/30*



### *Ga/Cr 90/10*



**Figura 4.3.-** Curva DTP-NH<sub>3</sub> de las muestras Ga/Cr 70/30 y Ga/Cr 90/10.

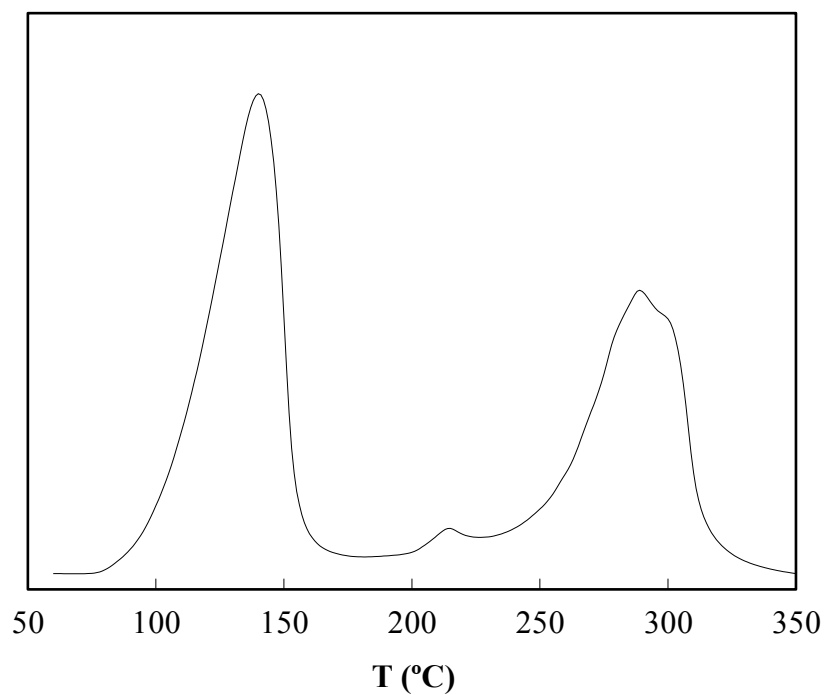


Figura 4.4.- Curva DTP-NH<sub>3</sub> del patrón: cloruro de hexaaminniquel [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>.

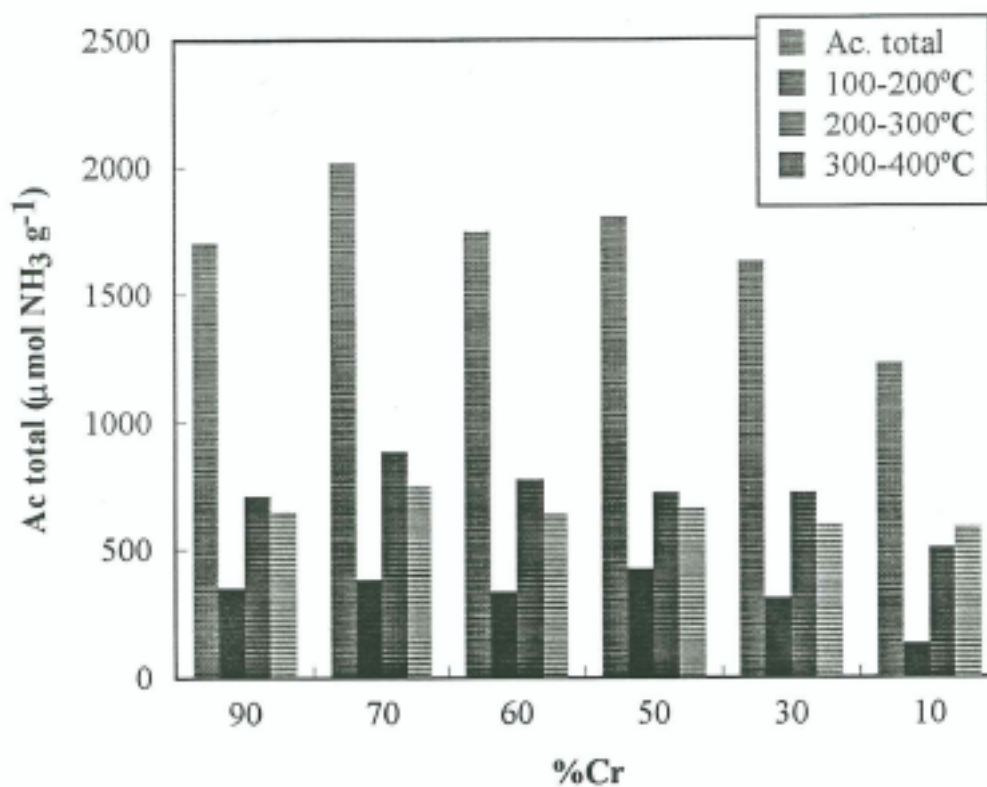
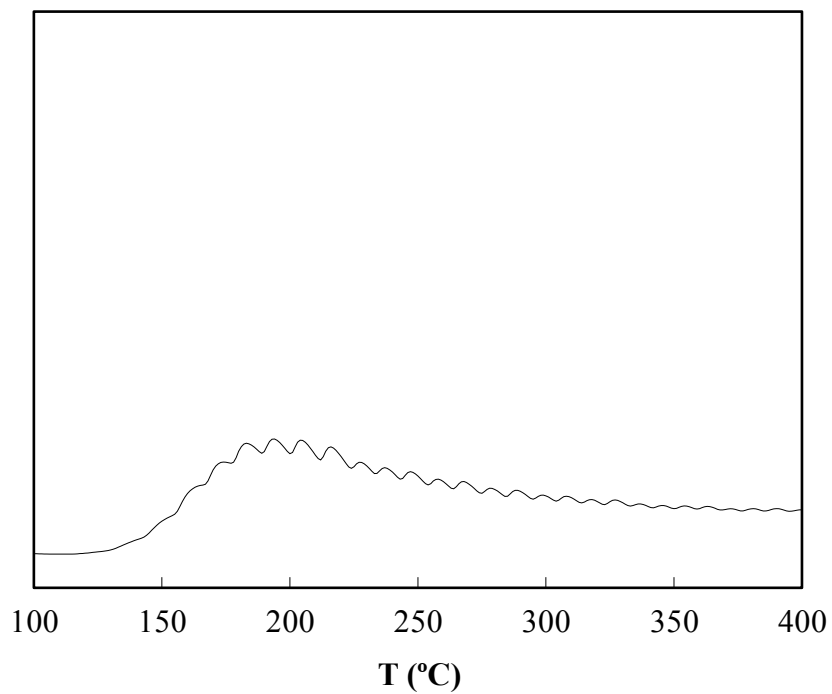
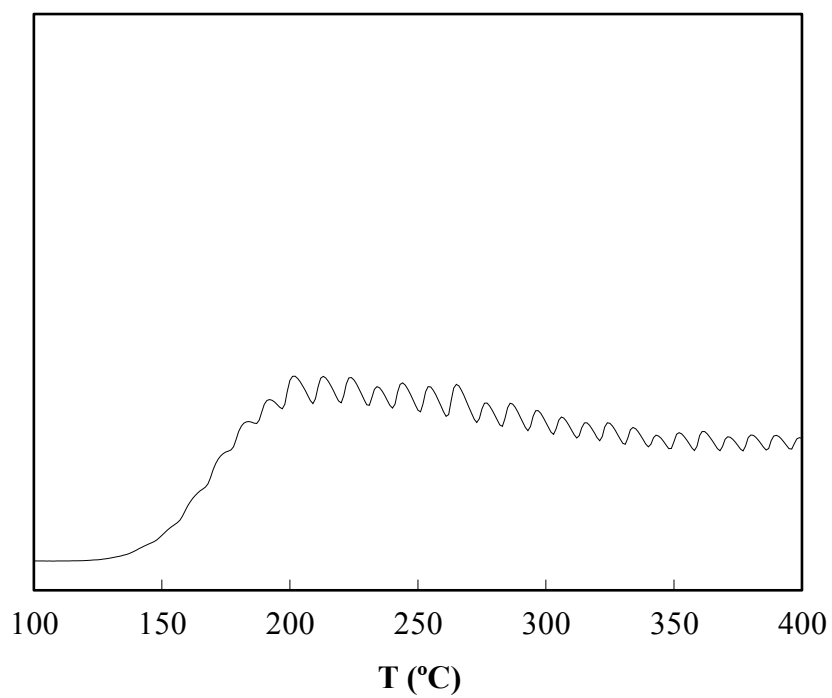


Figura 4.5.- Diagrama de barras de la acidez total y de la acidez a distintos intervalos de temperatura para los pilares mixtos Ga/Cr.

Los valores de acidez determinados por DTP-NH<sub>3</sub> para las muestras cambiadas con potasio son considerablemente más bajos que los de las muestras originales. En todos los casos, independientemente de la relación atómica Ga/Cr, se observa una disminución de aproximadamente un 50% (Tabla 4.2). En cuanto al perfil de la curva de desorción de amoníaco, las muestras con potasio tienen una gran similitud con los pilares de origen: ausencia de máximos claramente definidos y una cantidad residual de amoníaco adsorbido a 400°C (Figuras 4.6-4.8). En el diagrama de barras (Figura 4.9) se recogen los datos de acidez total. En este caso, también es la muestra Ga/Cr 30/70 la que presenta un valor de acidez más alto, alcanzando 1049  $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ . En el intervalo de temperatura de 200 a 400°C las muestras potásicas presentan el mayor contenido de sitios ácidos, representando en este caso entre el 73 y 83% de la acidez total. Sin embargo, la acidez normalizada por unidad de superficie aumenta con el contenido en galio, lo cual hace pensar que con el aumento de esta especie crece el número de centros de Lewis, ya que los centros Brønsted han sido cambiados por K<sup>+</sup>.

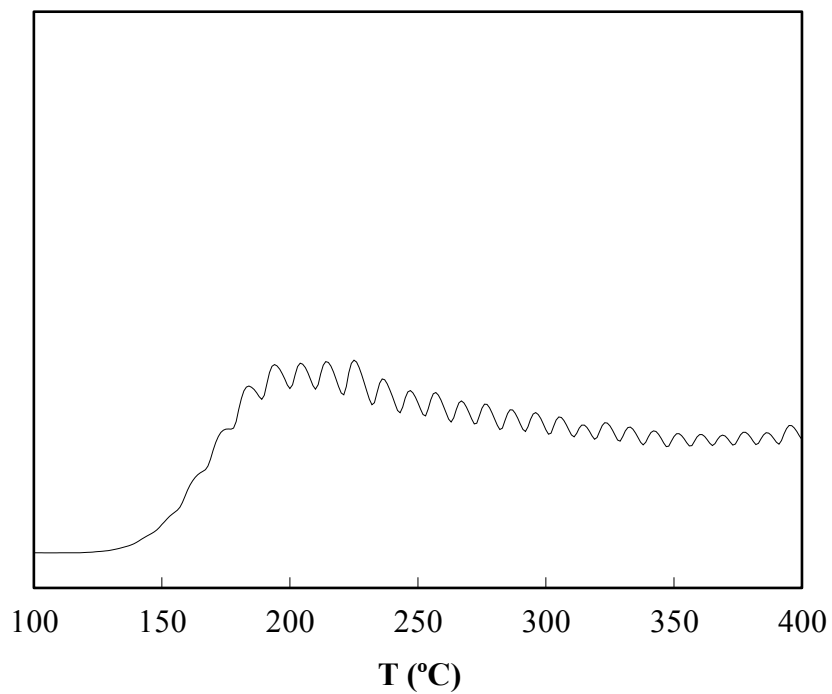
**Tabla 4.2.-** Cantidad de amoníaco retenido por la forma potásica de los pilares mixtos Ga/Cr entre 100 y 400°C.

<i>Muestra</i>	<i>Ac.Total</i>	<i>100-200°C</i>	<i>200-300°C</i>	<i>300-400°C</i>	<i>Ac.Total/S<sub>B.E.T.</sub></i>
		<i><math>\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}</math></i>			<i><math>\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1} \text{ m}^{-2}</math></i>
Ga/Cr 10/90	529	137	243	142	1.91
Ga/Cr 30/70	1049	172	499	377	3.64
Ga/Cr 40/60	994	183	462	350	3.97
Ga/Cr 50/50	1004	180	436	388	5.34
Ga/Cr 70/30	903	212	379	312	4.26
Ga/Cr 90/10	611	130	280	200	6.50

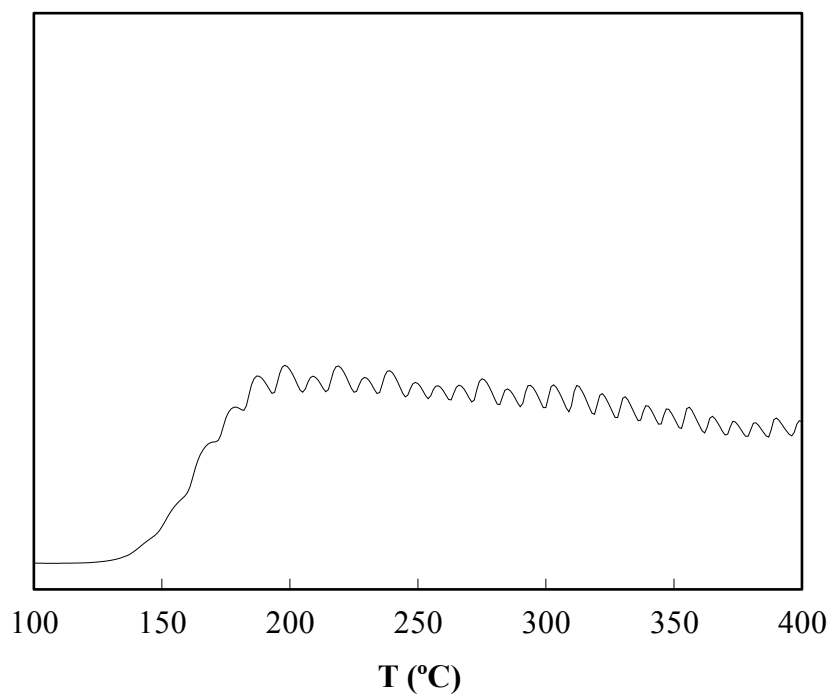
***K-Ga/Cr 10/90******K-Ga/Cr 30/70***

**Figura 4.6.-** Curva DTP-NH<sub>3</sub> de las muestras potásicas Ga/Cr 10/90 y Ga/Cr 30/70.

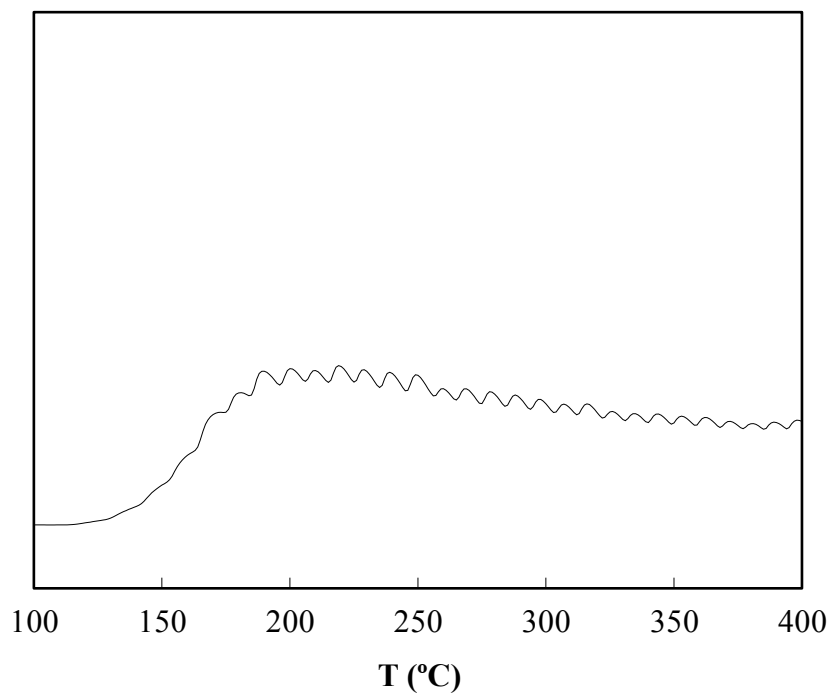
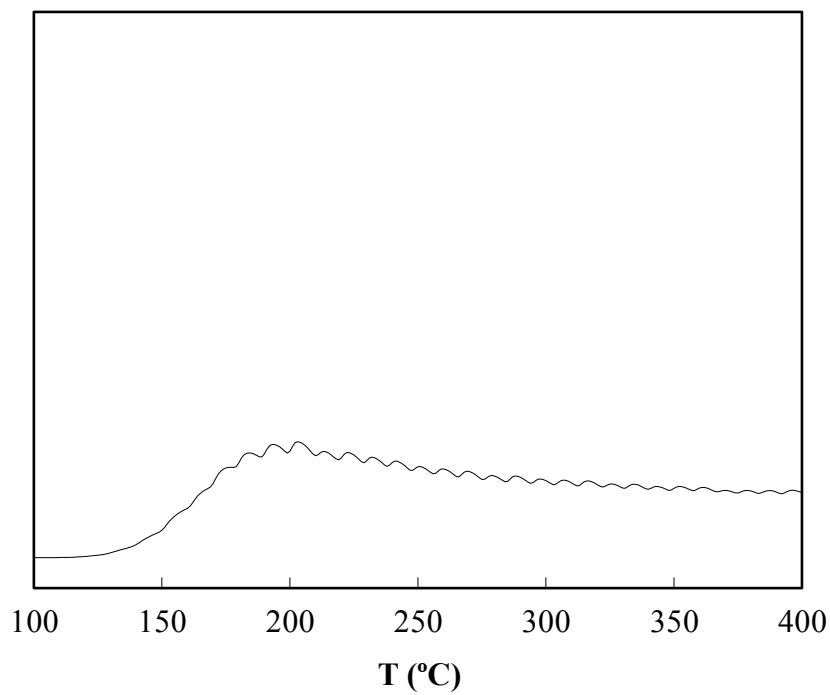
***K-Ga/Cr 40/60***



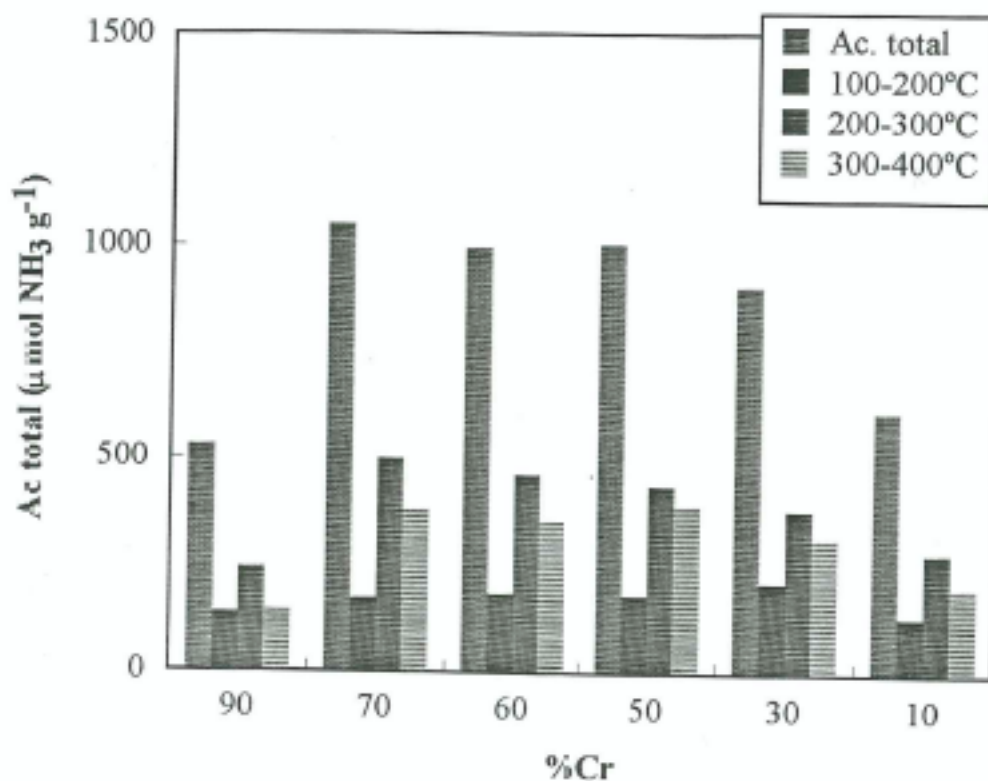
***K-Ga/Cr 50/50***



**Figura 4.7 .-** Curva DTP-NH<sub>3</sub> de las muestras potásicas Ga/Cr 40/60 y Ga/Cr 50/50.

***K-Ga/Cr 70/30******K-Ga/Cr 90/10***

**Figura 4.8.-** Curva DTP-NH<sub>3</sub> de las muestras potásicas Ga/Cr 70/30 y Ga/Cr 90/10.



**Figura 4.9.-** Diagrama de barras de acidez total y de la acidez a distintos intervalos de temperatura para los pilares K-Ga/Cr.

#### 4.2.-ADSORCIÓN DE PIRIDINA.

La técnica DTP-NH<sub>3</sub> nos ha permitido obtener información referente al número total de centros ácidos que presentan las distintas muestras, pero para poder distinguir la naturaleza de dichos centros ácidos, es decir, si son de tipo Lewis o Brönsted, es preciso recurrir a la adsorción de otras moléculas básicas como piridina, monóxido de carbono, cianuro de terbutilo o benzonitrilo, cuyo estudio por espectroscopía IR permite distinguir los centros ácidos a los que se unen dichas moléculas. En nuestro caso hemos empleado la piridina para tal fin. Las bandas de adsorción específicas de la piridina quimisorbida en el rango 1700-1400 cm<sup>-1</sup> se usan para distinguir entre sitios ácidos de



Brönsted y Lewis. Esta técnica se ha usado muy a menudo en la caracterización de sitios ácidos (Tang X. y col., 1995; Guerrero Ruiz A. y col., 1992; Gil A. y col., 1995). Cuando la piridina se coordina a centros ácidos de Lewis (debido a iones metálicos deficientemente coordinados en la superficie externa), aparece una banda entre 1440 y 1470  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración 19b, mientras que cuando la piridina actúa como base de Brönsted, aparece una banda ancha hacia 1540-1545  $\text{cm}^{-1}$  (Ward J. W., 1968; Parry E. P., 1963; Poncelet G. y Shutz A., 1986); estas dos bandas de vibración aparecen junto con otra a 1490  $\text{cm}^{-1}$  que es el resultado de la combinación de las anteriores (19a).

En las Figuras 4.10-4.11 se representan los espectros IR de las muestras con piridina adsorbida a temperatura ambiente y después de evacuar a 100°C, 220°C y 350°C.

En la Tabla 4.3 aparecen las bandas I.R. más significativas y su asignación para las muestras evacuadas a temperatura ambiente. La banda a 1450  $\text{cm}^{-1}$  y la de 1615  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a sitios ácidos de Lewis, a los que se coordina el nitrógeno de la piridina aportando su par de electrones libres. La primera banda se atribuye a los sitios ácidos de Lewis totales y la segunda a los de acidez débil (Berteau y col., 1987). La banda que se observa a 1542  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a sitios de Brönsted. Esta señal es indicativa de la presencia de protones en la superficie de los materiales que se unen a la molécula de piridina, formando el ion piridinio.

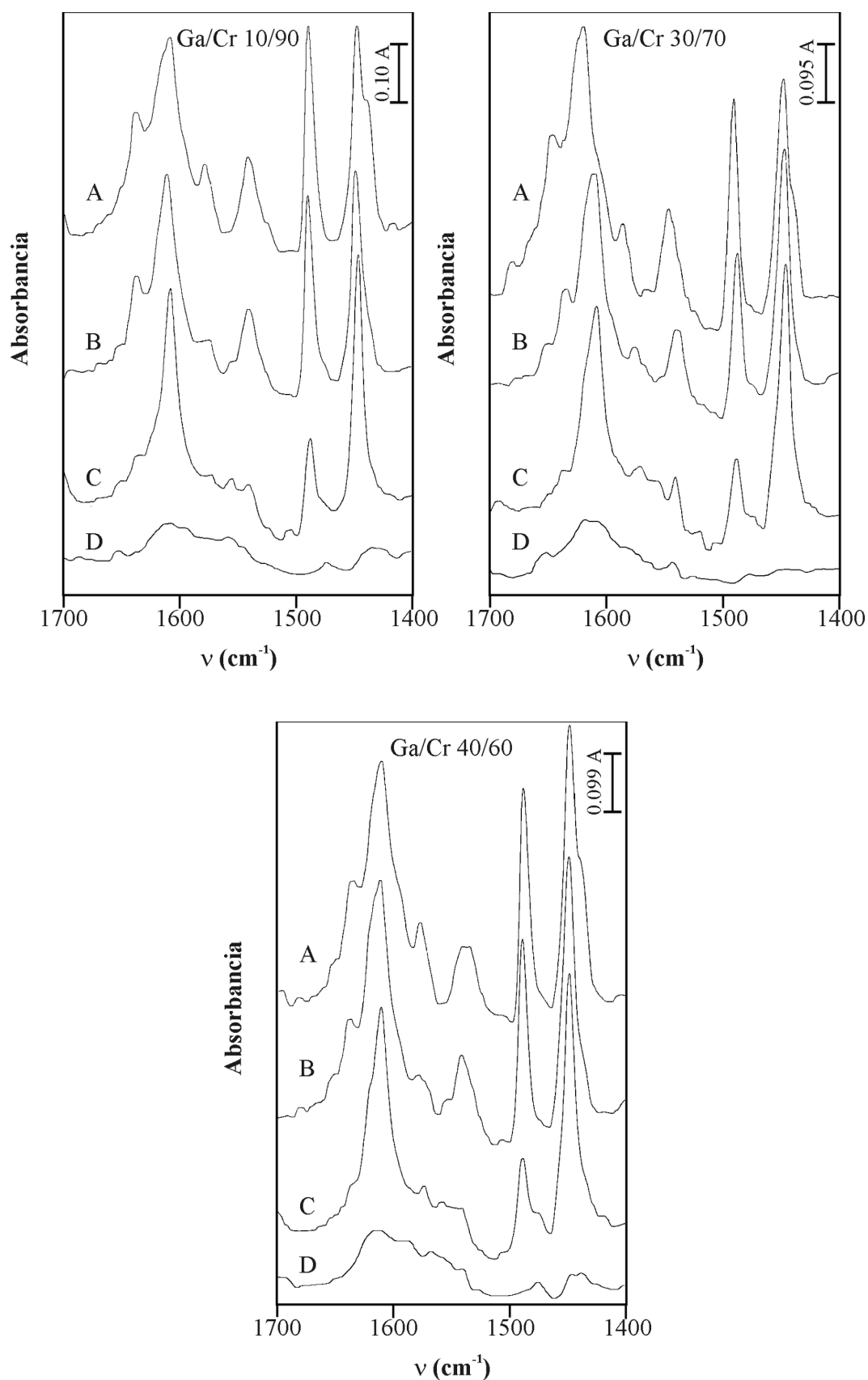
**Tabla 4.3.-** Bandas IR de piridina adsorbida en los pilares mixtos Ga/Cr ( $\text{cm}^{-1}$ ).  
Temperatura de evacuación: 25°C.

Muestra	8a(L)	19b(B)	8a(L+B)	19b(L)
Ga/Cr 10/90	1607	1541	1488	1446
Ga/Cr 30/70	1611	1541	1488	1448
Ga/Cr 40/60	1610	1541	1487	1447
Ga/Cr 50/50	1609	1541	1488	1447
Ga/Cr 70/30	1612	1541	1489	1448
Ga/Cr 90/10	1613	1540	1490	1447

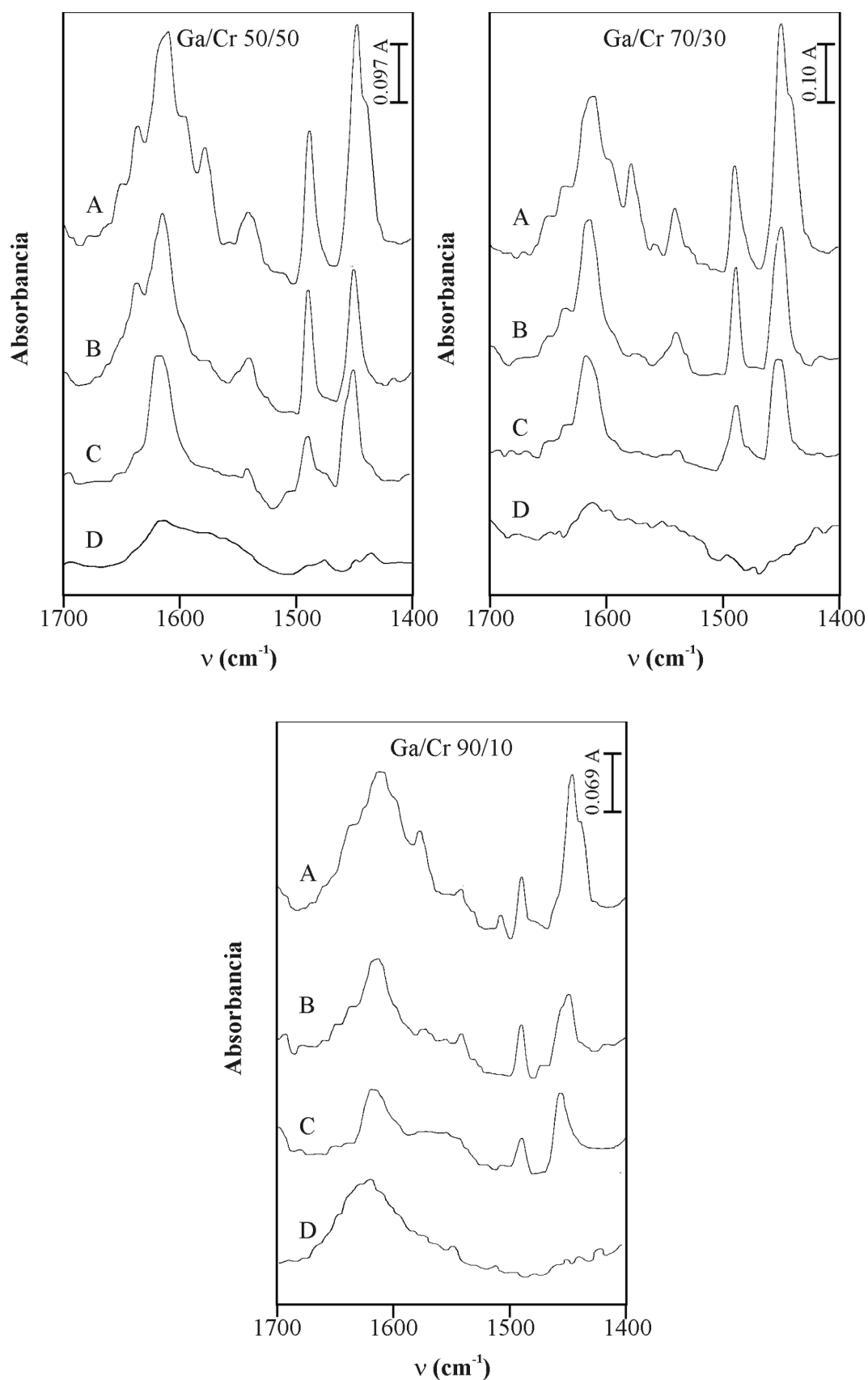
Para el cálculo de la concentración de sitios ácidos de Lewis y Brönsted, se han medido las áreas de las bandas del espectro infrarrojo correspondientes a 1450 y 1542  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente (Datka J. y col., 1992). Para ello se usa la siguiente expresión:

$$C_{L,B} = \frac{A}{I_{L,B} d}$$

En la cual,  $C_{L,B}$  es la concentración de sitios ácidos de Lewis o Brönsted en  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , A es el área correspondiente a centros de Lewis o Brönsted en unidades de absorbancia (u.a.) por número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $I_{L,B}$  es el coeficiente de extinción ( $I_L = 1.11 \text{ u.a. cm } \mu\text{mol}^{-1}$  y  $I_B = 0.73 \text{ u.a. cm } \mu\text{mol}^{-1}$ ) y d es la densidad de la muestra en la pastilla en  $\text{g cm}^{-2}$ . En la Tabla 4.4 se resumen los resultados obtenidos.



**Figura 4.10.-** Espectros IR de piridina adsorbida y evacuada a diferentes temperaturas para muestras con diferentes relaciones Ga/Cr: (A) temperatura ambiente, (B) 100°C, (C) 220°C y (D) 350 °C



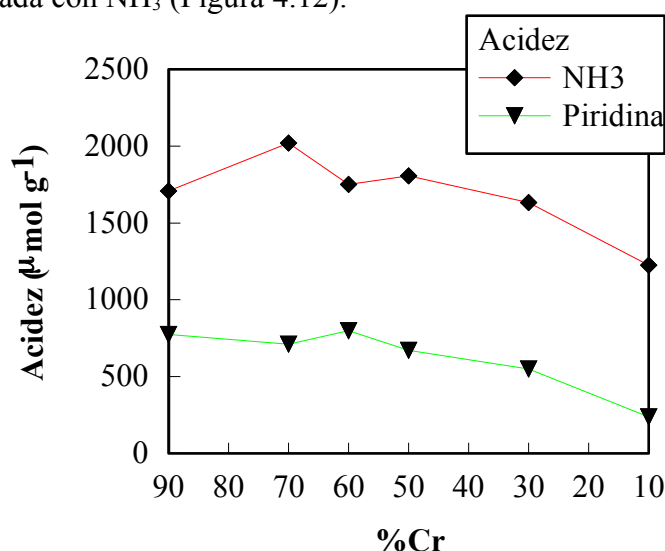
**Figura 4.11.-** Espectros IR de piridina adsorbida y evacuada a diferentes temperaturas para muestras con diferentes relaciones Ga/Cr: (A) temperatura ambiente, (B) 100°C, (C) 220°C y (D) 350 °C

**Tabla 4.4.-** Concentración de sitios ácidos de Lewis y Brönsted en los pilares mixtos Ga/Cr medidos por adsorción de piridina.

Muestra	Evac. R.T.				Evac. 100°C			Evac. 220°C		
	Ga/Cr	<sup>(*)</sup> C <sub>T</sub>	C <sub>L</sub>	C <sub>B</sub>	C <sub>L</sub> /C <sub>B</sub>	C <sub>T</sub>	C <sub>L</sub>	C <sub>B</sub>	C <sub>T</sub>	C <sub>L</sub>
10/90	774.3	554.1	220.0	2.5	486.1	322.6	163.5	343.7	323.7	20.0
30/70	710.5	492.2	218.3	2.3	547.5	423.4	151.1	453.7	381.8	71.9
40/60	798.0	565.2	233.4	2.4	537.2	413.5	123.7	340.5	340.5	0.0
50/50	671.0	514.0	154.7	3.3	324.5	218.0	106.5	214.1	192.0	22.1
70/30	548.8	481.9	66.9	7.1	253.0	211.0	42.05	157.6	147.5	10.1
90/10	237.5	220.5	17.02	12	99.0	83.5	15.5	57.5	57.5	0.0

<sup>(\*)</sup>C<sub>T</sub> = C<sub>L</sub> + C<sub>B</sub>

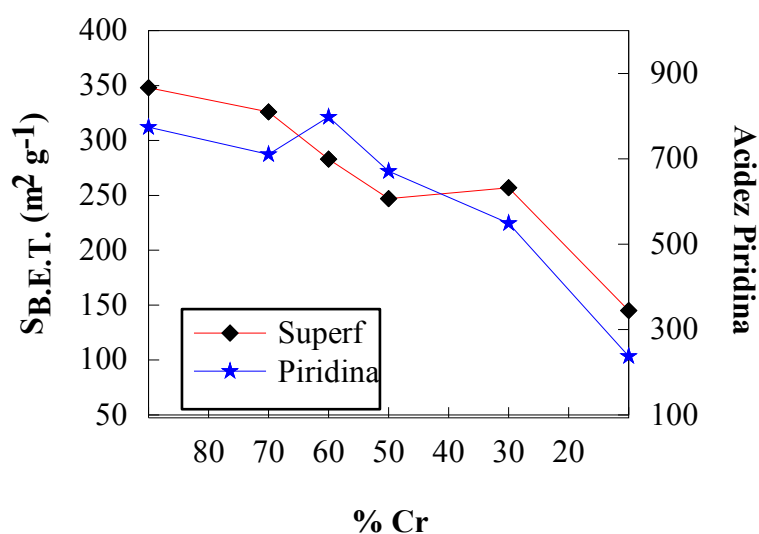
La suma de centros ácidos de Lewis y de Brönsted medidos por adsorción de piridina es bastante menor que el encontrado por DTP-NH<sub>3</sub>, lo cual indica que en estos materiales existen sitios ácidos situados en poros que no son accesibles para la molécula de piridina, aunque la acidez con piridina mide sólo los centros ácidos más fuertes, pero no obstante esta acidez varía con la composición química del pilar de manera análoga a la acidez determinada con NH<sub>3</sub> (Figura 4.12).



**Figura 4.12.-** Variación de la acidez medida a través de piridina y la acidez medida a través de amoníaco en función de la composición de los pilares mixtos Ga/Cr.

La concentración de sitios de Lewis es muy superior a la de Brønsted para todas las muestras, lo cual es el resultado de la presencia de pilares, con tamaño de nanoestructuras, entre las láminas del  $\alpha$ -ZrP. El cociente  $C_L/C_B$  varía muy poco en los primeros materiales de la serie, pero es de resaltar que a partir de una relación Ga/Cr 50/50 la abundancia relativa de  $C_L$  es muy alta. Este comportamiento puede ser consecuencia de la naturaleza de las especies oligoméricas intercaladas, ya que es de esperar que al aumentar el contenido en galio los oligómeros adquieran una estructura tipo “Keggin”, una forma que es más esférica que la estructura característica de los oligómeros de cromo, lo que pudiera dejar más iones  $Ga^{+3}$  con coordinación incompleta.

En estos materiales existe una buena correlación entre la concentración total de sitios ácidos ( $C_L+C_B$ ) y la superficie B.E.T. (Figura 4.13). Es decir, la acidez aumenta al aumentar la superficie específica, por tanto, las muestras más ácidas son aquéllas con relaciones  $Ga/Cr < 50/50$ . A partir de esta relación la acidez total ( $C_L+C_B$ ) disminuye significativamente al aumentar el contenido en galio.



**Figura 4.13.-** Variación de la acidez medida a través de piridina y de la superficie B.E.T. en función de la composición de los pilares mixtos Ga/Cr.

Los valores de la concentración de sitios ácidos obtenidos a través de piridina, en muestras evacuadas a 100°C proporcionan una información más significativa (Tabla 4.6).

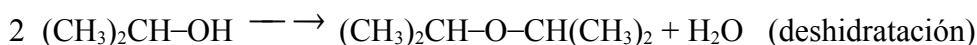
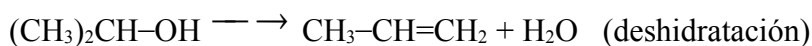
**Tabla 4.6.-** Concentración superficial de sitios ácidos de Lewis ( $C_L$ ), Brönsted ( $C_B$ ) y totales ( $C_T$ ) y valores normalizados correspondientes (por unidad de área) en pilares mixtos evacuados a 100°C.

Ga/Cr	S <sub>B.E.T.</sub>	C <sub>T</sub>	C <sub>TN</sub>	C <sub>L</sub>	C <sub>LN</sub>	C <sub>B</sub>	C <sub>BN</sub>
10/90	348	486	1.39	323	0.92	163	0.46
30/70	326	547	1.67	434	1.29	151	0.46
40/60	283	537	1.89	413	1.46	124	0.44
50/50	247	325	1.31	218	0.88	106	0.43
70/30	257	253	0.98	211	0.82	42	0.16
90/10	145	99	0.68	83	0.57	15	0.10

No se ha encontrado una correlación lineal entre la composición del pilar y la acidez total ( $C_T$ ) o la acidez ( $C_{TN}$ ), es decir, acidez por unidad de área. Pero si se consideran individualmente los valores de  $C_{BN}$  y  $C_{LN}$  se obtienen resultados más concluyentes. Así, la acidez Brönsted normalizada ( $C_{BN}$ ) es prácticamente constante para todas las muestras con la excepción de los materiales Ga/Cr 70/30 y 90/10. Esto pone de manifiesto que el descenso aparente en los valores de  $C_B$  es probablemente una consecuencia de la disminución en los valores de las áreas superficiales de B.E.T. En cambio, la acidez Lewis, tanto  $C_L$  como  $C_{LN}$ , se incrementan al aumentar la relación Ga/Cr hasta alcanzar un máximo para la muestra Ga/Cr 40/60 y a partir de esta relación disminuye al aumentar el contenido en galio de las muestras. En consecuencia, se puede sugerir que la acidez Lewis está relacionada tanto con la composición química como con la estructura de los óxidos mixtos intercalados.

#### 4.3.- CATÁLISIS DE DESCOMPOSICIÓN DEL ISOPROPANOL.

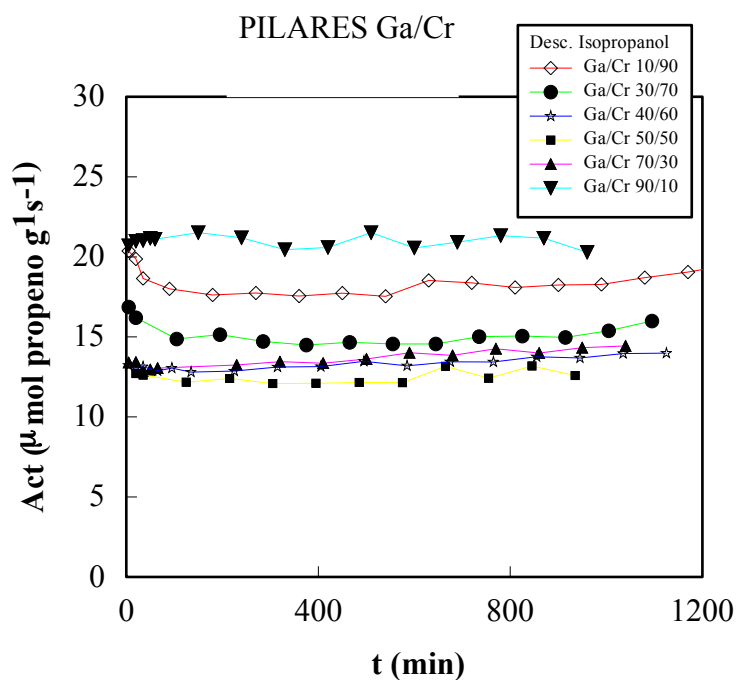
Las propiedades ácido-base de los catalizadores en general se pueden analizar mediante la reacción de descomposición del isopropanol como ensayo catalítico (Guerrero Ruiz A. y col., 1992), Así, los sitios ácidos conducen esencialmente a la formación de propeno (producto de deshidratación), mientras que los sitios básicos o redox producen acetona (producto de deshidrogenación). En último caso, también se puede obtener diisopropiléter, como producto de deshidratación mediante un mecanismo concertado entre centros ácidos y básicos (Ai M., 1977).



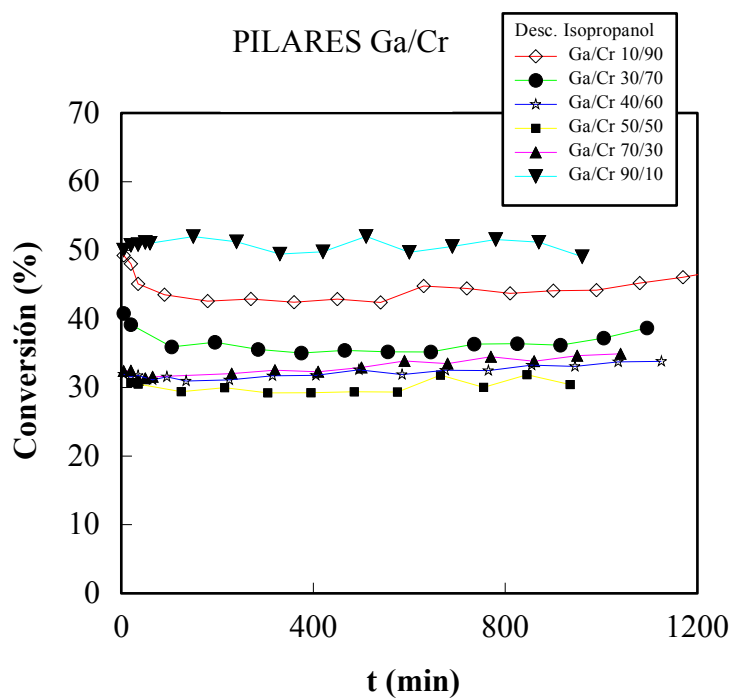
La reacción de descomposición del isopropanol se ha llevado a cabo utilizando como catalizadores los pilares mixtos Ga/Cr y sus respectivas formas potásicas, a una temperatura de 220°C, en atmósfera no oxidante (He) y con una velocidad espacial de 41.03  $\mu\text{mol isopropanol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

En las Figuras 4.14-4.16 se representan los datos de actividad y de conversión catalítica en función del tiempo. En la Tabla 4.7 se recogen los datos de actividad para la formación de propeno de las muestras de pilares mixtos Ga/Cr a las 15 horas de reacción.





**Figura 4.14 .-** Variación de la actividad catalítica con el tiempo de reacción para los pilares mixtos Ga/Cr en  $\alpha$ -ZrP.



**Figura 4.15.-** Variación del porcentaje de conversión con el tiempo de reacción para la serie de pilares mixtos Ga/Cr en  $\alpha$ -ZrP.

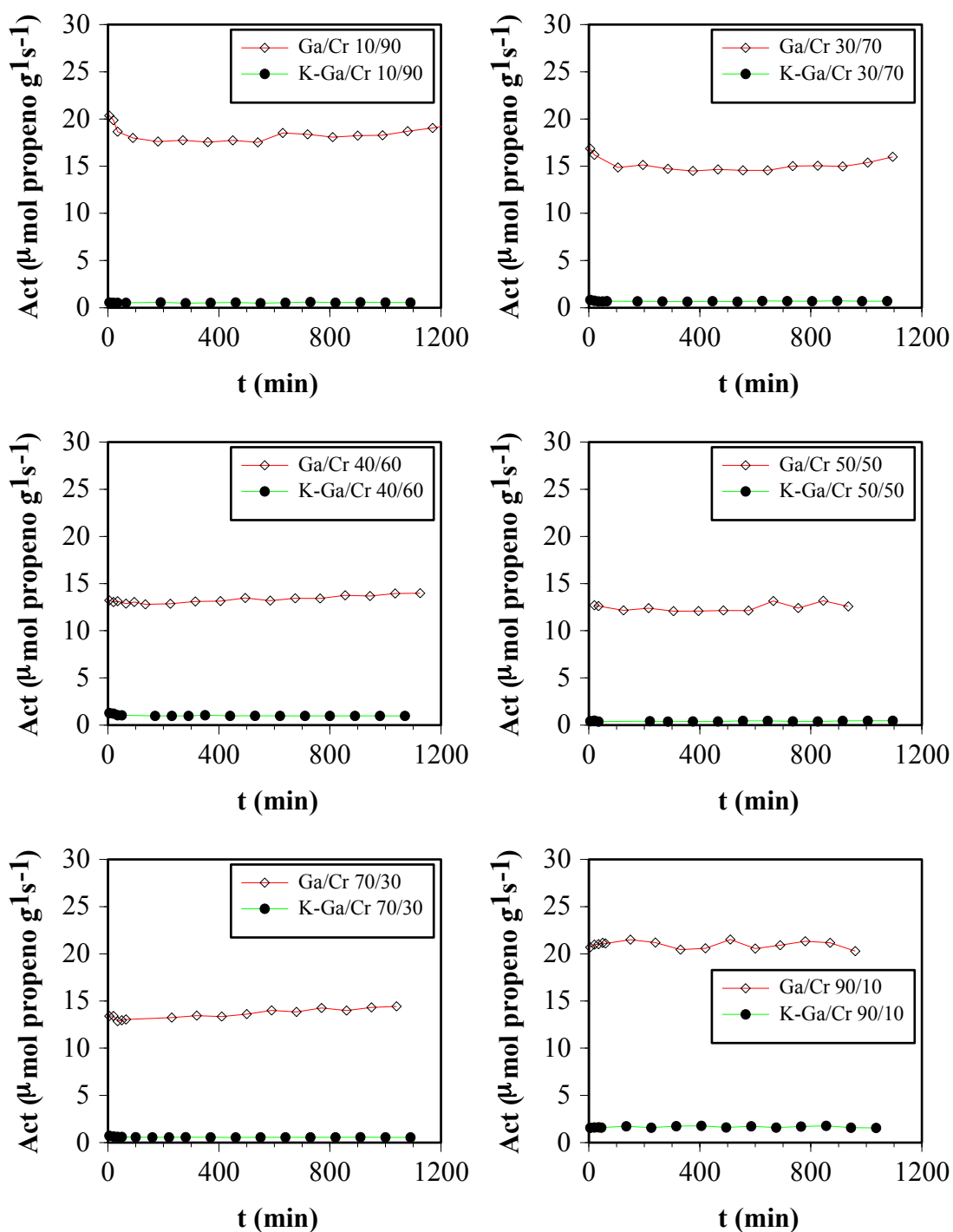


Figura 4.16.- Variación de la actividad catalítica con el tiempo de reacción para los pilares mixtos Ga/Cr y sus correspondientes formas potásicas.

**Tabla 4.7.-** *Actividad catalítica, conversión y energía de activación de los pilares mixtos Ga/Cr para la descomposición del isopropanol, a 220°C y a las 15 horas de reacción.*

<b>Muestra Ga/Cr</b>	<b>Actividad <math>\mu\text{mol propano g}^{-1} \text{s}^{-1}</math></b>	<b>Actividad Normalizada</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Ea (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>
10/90	18.2	0.052	44.1	114
30/70	15.0	0.046	36.4	106
40/60	13.7	0.048	33.2	107
50/50	12.6	0.050	30.4	111
70/30	13.9	0.054	33.8	115
90/10	21.1	0.150	51.1	114

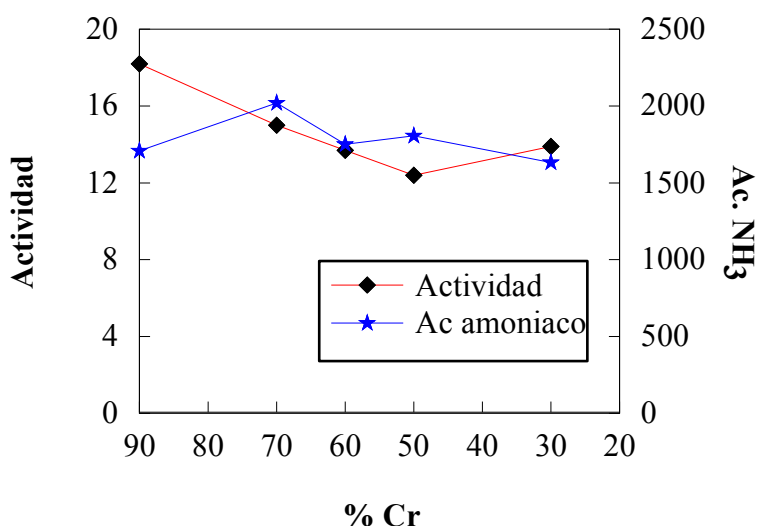
De los datos obtenidos en la reacción catalítica de descomposición del isopropanol merecen destacar los siguientes resultados:

-El principal producto obtenido en la reacción de descomposición del isopropanol es propeno, con una selectividad para este producto de casi el 100%. Sólo en algunos casos se obtienen trazas de diisopropiléter, indicando que los sitios activos de los pilares son exclusivamente centros ácidos.

-No se observó desactivación de los catalizadores, al menos durante 20 horas de reacción; y la actividad permanece prácticamente constante con pequeñas variaciones.

-La actividad catalítica de los pilares mixtos Ga/Cr llega a ser más de 100 veces mayor que la del  $\alpha$ -ZrP de partida (Guerrero Ruiz A. y col., 1992); lo cual puede atribuirse a la presencia de óxidos mixtos Ga/Cr entre las láminas del fosfato de circonio, que facilitan el acceso a grupos -POH ácidos de la láminas y aportan centros ácidos de Lewis y Brönsted.

-No existe una clara correlación entre la actividad de la reacción de deshidratación y la composición química. No obstante, si se exceptúa la muestra Ga/Cr 90/10, la tendencia es que la actividad disminuye con el contenido en Ga<sup>+3</sup>. Pero si se considera la actividad normalizada a la superficie (Tabla 4.7), encontramos que, para todas las muestras dicho valor es prácticamente constante y próximo a 0.05  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Este resultado era de esperar ya que la acidez normalizada a la superficie para este conjunto de muestras variaba en un rango muy estrecho, por lo que no es de extrañar que ahora la actividad normalizada también sea casi constante. Por esta razón la actividad y la acidez total varían de forma casi equivalente como se observa en la Figura 4.17.



**Figura 4.17.-** Variación de la actividad catalítica y de la acidez medida a través del amoníaco en función de la composición de los catalizadores.

En la Figura 4.16 se comparan las actividades de cada uno de los pilares mixtos Ga/Cr y su correspondiente forma potásica.

Como ya se ha comentado anteriormente, las muestras en forma potásica presentan una disminución de la superficie B.E.T. entre un 12 y un 24% como

consecuencia de la modificación de la estructura porosa que la introducción del ion alcalino produce. Además, como era de esperar, la acidez total determinada por DTP-NH<sub>3</sub> disminuye marcadamente en todas las muestras con respecto a los pilares de origen, en una cantidad similar independientemente de su relación Ga/Cr y próxima al 50%. En consecuencia, la actividad de estas muestras debe ser menor, pero los valores indican que decae hasta un valor próximo a 0.6  $\mu\text{mol propano g}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Tabla 4.8).

**Tabla 4.8.-** Datos de actividad catalítica y conversión correspondiente a los pilares mixtos Ga/Cr en forma potásica para la descomposición del isopropanol ( $T=220^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción=15 horas)

Muestra K-Ga/Cr	Actividad $\mu\text{mol propano g}^{-1} \text{s}^{-1}$	Actividad Normalizada	Conversión (%)	Ea ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
10/90	0.58	0.0021	1.4	115
30/70	0.70	0.0024	1.69	121
40/60	0.97	0.0038	2.36	114
50/50	0.45	0.0023	1.10	116
70/30	0.57	0.0026	1.38	115
90/10	1.57	0.0127	4.29	115

La actividad catalítica residual de estos materiales, no obstante, es muy selectiva apareciendo propeno como único producto de reacción. La disminución tan drástica en la actividad catalítica es sorprendente, ya que tras la sustitución de H<sup>+</sup> por K<sup>+</sup> las muestras siguen conservando una acidez alta. La explicación de esta aparente paradoja puede venir como consecuencia de que los centros ácidos de Lewis originan la deshidratación mediante un mecanismo distinto del que ocurre cuando existen centros Brønsted, los cuales originan en una primera etapa la protonación del alcohol. Los centros Lewis, por contra, inician la reacción mediante su coordinación al grupo OH del alcohol, lo que posiblemente, exija de la colaboración de otro átomo de oxígeno vecino

al centro Lewis para producir la eliminación de un protón del átomo de carbono terminal. Tras la sustitución de H<sup>+</sup> por K<sup>+</sup> estos iones pueden impedir que la segunda etapa tenga lugar, por lo que la actividad es muy baja a pesar de la moderada acidez existente en los catalizadores cambiados con potasio.

#### 4.4.- ISOMERIZACIÓN DEL 1-BUTENO.

La isomerización catalítica de 1-buteno es un test de reacción ampliamente usado para evaluar la fortaleza de la acidez de un catalizador (Béres A. y col., 1995; Contescu C. y col., 1995; Tsuchiya S. y col., 1993). En la Tabla 4.9 se especifica la conversión de 1-buteno para esta reacción y la distribución de productos obtenidos.

**Tabla 4.9.-** Distribución de productos (% en peso) para la reacción de isomerización del 1-buteno usando pilares mixtos de Ga/Cr.<sup>(a)</sup>

Pilar Ga/Cr	Conv. (%)	iso-butano	n-butano	trans-2-buteno	iso-buten	cis-2-buten	1-buteno	Iso. Total <sup>(b)</sup>	N Iso. Total <sup>(c)</sup>
10/90	69.2	0.2	0.6	37.2	2.2	29.0	26.9	2.4	6.9
30/70	68.3	0.2	0.1	37.3	1.5	29.3	26.9	1.7	5.2
40/60	70.2	0.2	0.3	37.9	1.4	30.3	28.0	1.6	5.6
50/50	70.8	0.2	0.3	38.5	1.5	30.3	27.2	1.7	6.8
70/30	68.7	0.3	0.1	37.5	1.1	29.8	27.2	1.4	5.4
90/10	68.8	0.2	0.2	37.3	1.2	29.8	27.4	1.4	9.6

Condiciones de reacción: 250 mg., P=0.10Mpa,  $\tau=2.4 \text{ g}_{(\text{cat})} \cdot \text{g}_{(1\text{-buteno})}^{-1} \cdot \text{h}$ , Tiempo de reacción = 2h.

<sup>(a)</sup> El porcentaje en peso para metano, etano, eteno, propano, y propeno no está indicado. No se ha encontrado butadieno ni compuestos de mayor peso molecular.

<sup>(b)</sup> Iso total = Isobutano + Isobuteno

<sup>(c)</sup> N iso total = Iso total/area B.E.T.

Los productos que se obtienen en esta reacción pueden ser clasificados en los siguientes grupos:

- a.- Productos de isomerización de doble enlace (*cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno)
- b.- Productos de isomerización de esqueleto.
- c.- Productos hidrogenados (n-butano e isobutano).
- d.- Productos de craqueo (metano, etano, eteno, propano y propeno)
- e.- Residuos carbonosos superficiales.
- f.- Butadieno y compuestos de mayor peso molecular.

La isomerización de esqueleto de n-buteno implica la transposición de un carbocatión secbutilo a otro terbutilo y para ello es necesario la presencia de sitios ácidos Brønsted de gran fortaleza (La Ginestra A. y col., 1987, Patrono P. y col., 1994, Damon J. P. y col., 1977, Trombetta M. y col., 1997). Si se asume que la olefina experimenta un ataque electrofílico de un protón para producir un carbocatión secundario 2-butilo, este podría posteriormente evolucionar a través de un reordenamiento hacia un catión más estable (terbutilo) que sería el precursor de la olefina ramificada.

De acuerdo con la bibliografía, la reacción ocurre sobre un sitio ácido de naturaleza Brønsted, via carbocatión, mediante un mecanismo monomolecular de tres pasos:

- 1.- Protonación del reactante.
- 2.- Reordenamiento del carbocatión formado, que es el paso limitante.
- 3.- Desorción del producto.

Además, entre otros productos, aparecen productos hidrogenados, en este caso n-butano e isobutano. Su presencia puede ser explicada por una reacción de craqueo de un carbocatión de buteno, o probablemente bajo nuestras condiciones, por la

hidrogenación directa de los isómeros de buteno mediante la transferencia de un hidruro al correspondiente carbocatión monomérico.

Para evaluar la isomerización de esqueleto como consecuencia de la acidez de las muestras, la cantidad de isobuteno producida debería de sumarse a la de isobutano, puesto que se asume que este proviene de la hidrogenación del isobuteno. De los datos de la Tabla 4.9 se desprende que nuestros catalizadores muestran una actividad muy baja en la reacción de isomerización de esqueleto, ya que sólo producen entre el 1.4 y el 2.4 de isoderivados, sugiriendo la ausencia de sitios ácidos Brønsted de gran fortaleza, con función de Hammet  $H_R < -6.63$ . Si se normalizan los datos de isomerización, dividiendo los valores de conversión por las áreas superficiales de las muestras, se observa que el cambio en la composición química de los óxidos intercalados no afecta apenas al comportamiento de las muestras. Este dato no es sorprendente, pues la mayoría de los sitios ácidos de Brønsted deben pertenecer probablemente a las láminas del  $\alpha$ -ZrP y además  $C_{BN}$  era casi constante para todos los catalizadores. Los datos experimentales también revelan la presencia de sitios ácidos de fortaleza media, es decir con función de Hammet comprendida entre  $0.82 > H_R > -4.04$ , puesto que el 67% de los productos de reacción fueron *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno.



# *Capítulo 5*

## *Oxidación total de clorocarbonados*



## 5.- OXIDACIÓN TOTAL DE CLOROCARBONADOS.

El continuo aumento de la producción industrial y el creciente consumo de productos derivados del petróleo, especialmente de combustibles, son algunas de las causas fundamentales de emisión de agentes contaminantes a la atmósfera. Estos contaminantes pueden ser transportados en las capas más bajas de la atmósfera a grandes distancias de las fuentes que los originan. Cada vez resulta más evidente la necesidad de controlar los contaminantes para impedir su dispersión en la atmósfera. Una posible solución sería controlar las emisiones en su lugar de origen. Así, se está empezando a desulfurar los combustibles fósiles y a eliminar las emisiones de compuestos clorocarbonados al aire.

El control de la emisión adquiere un ámbito internacional, ya que las emisiones de un país pueden afectar en la naturaleza de la lluvia de otro. Por lo que para afrontar el problema en toda su magnitud resulta cada vez mas necesario.

Los compuestos volátiles organoclorados (CVOCs); cloruro de metileno, tricloroetileno y tetracloruro de carbono constituyen la fracción principal de los residuos peligrosos de los disolventes producidos por la industria y una de las fuentes de contaminación del aire; éstos son perjudiciales tanto para la salud como para el medio ambiente. Un cambio en la mentalidad sobre el control, la prevención y las estrategias para reducir la contaminación de estos hidrocarburos clorados está ganando terreno como consecuencia de presiones sociales y económicas. Así, de acuerdo con las directrices de la EPA (US Environmental Protection Agency), la reducción de contaminantes clorados debe ser realizada mediante la sustitución y síntesis de nuevos materiales, modificación de procesos y reciclado.

La tecnología actual para la eliminación total de residuos clorados orgánicos pasa por su incineración a temperaturas muy altas, superiores a 1000°C. Este proceso es

bastante costoso debido a los materiales empleados para construir el incinerador y lo elevado de la temperatura de trabajo; además, en este proceso se forman subproductos muy tóxicos como el fosgeno, formaldehído, dioxinas o dibenzofurano como consecuencia de una combustión incompleta. Como una alternativa para este proceso se puede pensar en la combustión catalítica para descomponer los compuestos orgánicos clorados a temperatura baja. Los productos de esta reacción son agua, dióxido de carbono y HCl.

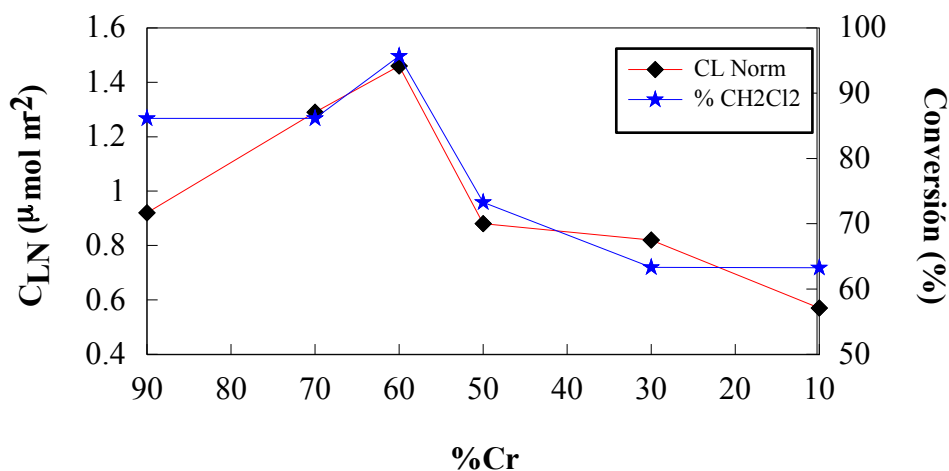
Como catalizador de esta reacción se han empleado diversos óxidos de elementos de transición, soportados sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  y sobre carbón activo. Entre los óxidos de transición empleados figuran especies de cromo soportadas en materiales ácidos, los cuales han mostrado buenas propiedades catalíticas (Storaro L. y col. 1997; Chatterjee S. y col. 1991; Ramachandran B. y col. 1996). Se cree que la reacción está catalizada por la acción conjunta de sitios ácidos de Brønsted e iones metálicos de transición y, en algunos casos, iones fuertemente oxidantes tales como las especies de cromo en alto estado de oxidación (Chatterjee y col., 1991 y 1992). La efectividad en esta reacción está determinada a menudo por la capacidad de los catalizadores para adsorber oxígeno.

Dado el interés de esta reacción catalítica y al disponer de una fase activa dispersa como son los óxidos mixtos de Ga/Cr que constituyen los pilares que separan las láminas en el  $\alpha$ -ZrP, se ha creído de interés ensayarlo en dicha reacción catalítica, habiéndose utilizado el cloruro de metileno y para lo cual se operado según el procedimiento descrito en la sección 2.3.13. En la Tabla 5.1 se recogen los valores de conversión de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a dióxido de carbono y HCl en el rango de temperaturas de reacción desde 300 a 400°C.

**Tabla 5.1.-** Datos de oxidación total de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  catalizada por pilares mixtos Ga/Cr.

Pilar Ga/Cr	Conv. (%) 300°C	Conv. (%) 320°C	Conv. (%) 340°C	Conv. (%) 360°C	Conv. (%) 380°C	Conv. (%) 400°C
10/90	23.08	38.46	52.31	64.62	73.85	86.15
30/70	20.79	34.65	48.51	62.38	74.26	86.14
40/60	31.37	42.16	61.76	74.71	85.49	95.69
50/50	20.69	27.59	37.93	44.83	55.17	73.28
70/30	16.67	20.0	26.67	35.83	50.0	63.33
90/10	9.18	11.22	18.37	28.57	44.90	63.27

La moderada actividad de los pilares mixtos Ga/Cr en esta reacción se puede atribuir a la presencia mayoritaria de sitios ácidos de fortaleza media, como se ha determinado por la reacción de isomerización de 1-buteno. Además hay que tener en cuenta que la especie activa de cromo es el Cr(III), ya que el estudio de XPS no ha revelado la presencia de especies de cromo fuertemente oxidantes como el Cr(VI). Debido a que los sitios ácidos Brønsted para las distintas muestras exhiben una fortaleza similar y una concentración normalizada al área superficial casi constante, se han comparado la variación de la conversión de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la variación de la concentración de sitios Lewis normalizada ( $C_{LN}$ ) (Tabla 4.6) en función de la composición Ga/Cr de los catalizadores (Figura 5.1). Se puede apreciar que ambas magnitudes tienen una variación similar en relación con la composición de los catalizadores, por lo que el máximo de la actividad catalítica coincide con la concentración máxima normalizada de sitios ácidos de Lewis.



**Figura 5.1.-** Variación de la conversión de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y de la concentración de sitios Lewis normalizada ( $C_{LN}$ ) en función de la composición de los pilares mixtos Ga/Cr.

El mecanismo propuesto para esta reacción (Ramachandran B. y col 1996) indica que transcurre a través de la formación de un carbocatión ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{H}^+$ ) sobre un sitio ácido protónico, posteriormente se transforma en otro carbocatión ( $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ ) debido a la eliminación de una molécula de HCl. Finalmente, este carbocatión formado interacciona con ligandos oxígeno de sitios catiónicos metálicos para formar  $\text{CO}_2$  y HCl. Sin embargo, también se ha descrito en la bibliografía que las zeolitas de tipo Y fuertemente ácidas o las mordenitas, también catalizan la descomposición completa de halocarbonados, sin la presencia de cationes metálicos de transición. No obstante, estos catalizadores se desactivan muy rápidamente debido a la deposición de residuos carbonosos sobre la superficie activa (Ramachandran, B. y col., 1996; Chatterjee S. y col., 1991 y 1992). Para el caso de los pilares mixtos Ga/Cr, el importante incremento de la actividad catalítica observado al aumentar la concentración de sitios Lewis hace suponer que dichos sitios ácidos también deben participar de forma activa en el ciclo catalítico.

# *Capítulo 6*

## *Deshidrogenación de propano*





## 6.- DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO

La reacción de deshidrogenación (DH) implica la ruptura de enlaces C-H para dar un compuesto menos saturado e hidrógeno. En este caso, la reacción transcurre con la intervención de los pilares mixtos Ga/Cr que actúan como catalizadores heterogéneos.

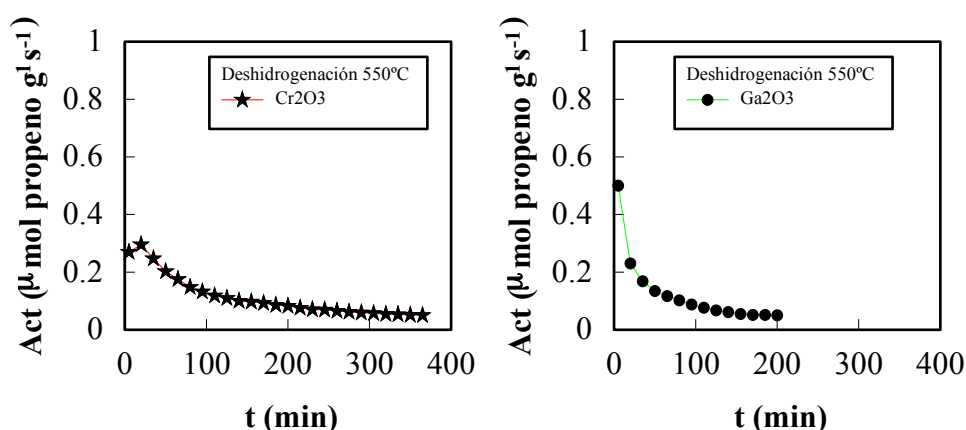
### 6.1.- CONDICIONES DE REACCIÓN.

Las condiciones en las que se han llevado a cabo la deshidrogenación no oxidativa de propano se han descrito anteriormente (Sección 2.3.11). La mezcla del gas de reacción estaba formada por propano/helio en una relación molar 7.06% /92.94% y la temperatura de reacción fue 550°C. Se mantuvo el mismo tiempo de contacto que en la deshidrogenación oxidativa (DHO), para que se pudieran comparar los resultados de ambos tipos de experimentos.

### 6.2.- ACTIVIDAD DEL SOPORTE Y DE LOS ÓXIDOS Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PUROS.

En un experimento inicial se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación usando el fosfato de circonio puro como catalizador. Puesto que la actividad para esta reacción fue nula, se deduce que el soporte bidimensional no contribuye en absoluto a la actividad de los catalizadores.

De igual forma, en la Figura 6.1 se representan los resultados obtenidos en la reacción de deshidrogenación de propano usando como catalizadores los óxidos  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalinos. La reacción ha sido llevada a cabo en unas condiciones idénticas a la de los pilares, con el mismo tiempo de contacto y la misma temperatura de reacción (550°C).

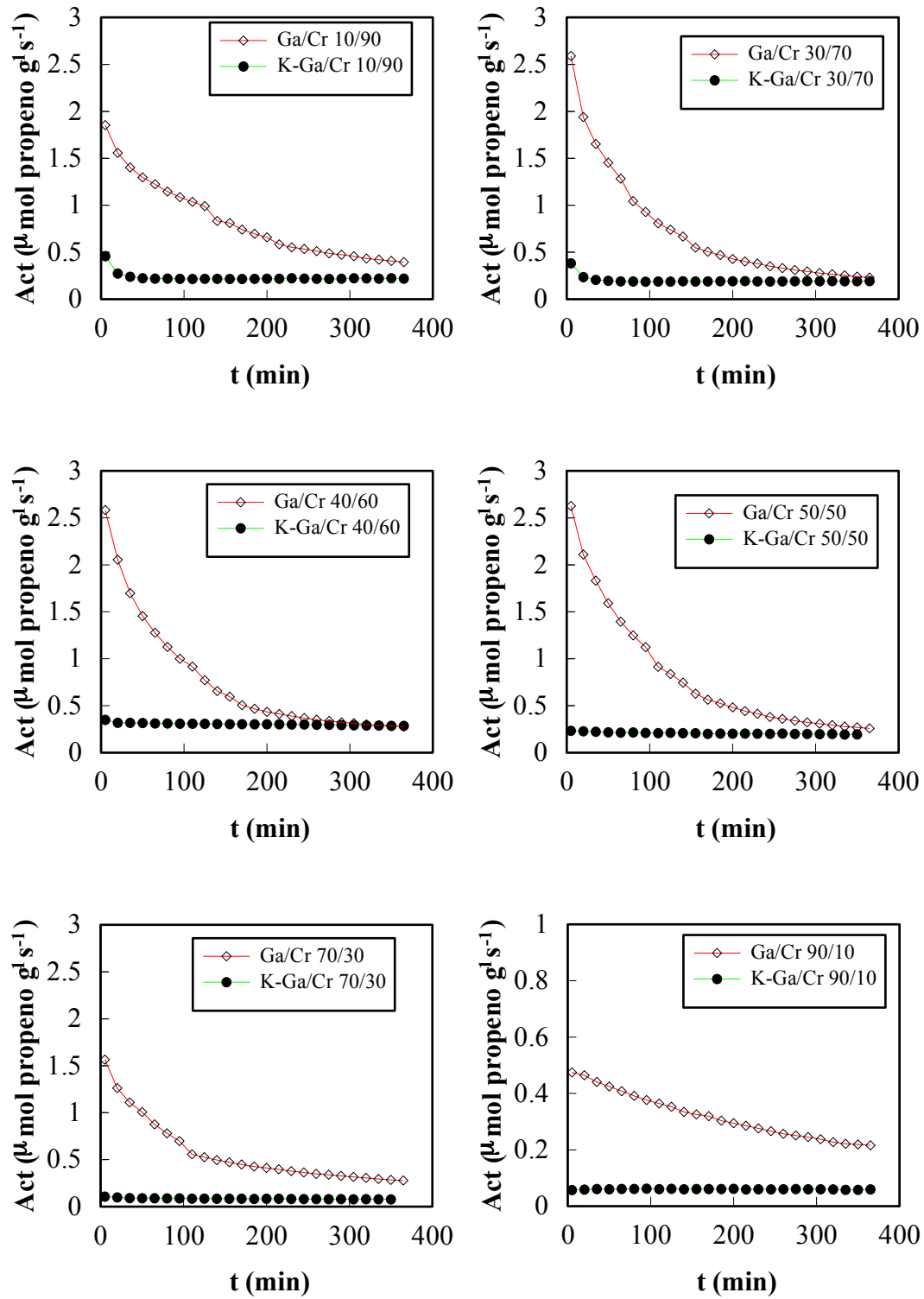


**Figura 6.1.-** Variación de la actividad catalítica de DH de propano en función del tiempo de reacción para los óxidos  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Puede observarse en estas curvas que la actividad inicial de ambos sólidos es baja,  $0.3$  y  $0.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ , respectivamente y que, además, rápidamente se desactivan con el tiempo de reacción por la formación de coque sobre sus superficies. Esta desactivación es más rápida para el  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  que para el  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, a la vista de estos resultados se puede indicar que la actividad catalítica está relacionada con los centros ácidos, tanto del óxido de cromo como del óxido de galio. Es de esperar que la dispersión de las especies de Cr(III) y de Ga(III), así como su accesibilidad determinarán de forma importante su eficacia como catalizadores en los pilares mixtos Ga/Cr.

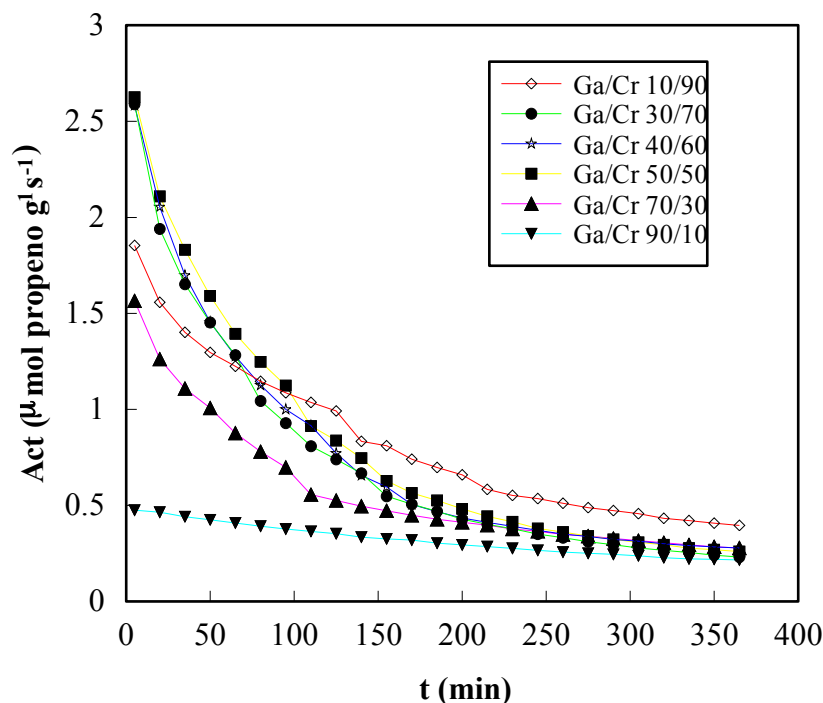
### 6.3.- ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS PILARES Ga/Cr.

En la Figura 6.2 se representa la actividad catalítica hacia la formación de propeno para toda la serie de muestras ensayadas. En cada una de las gráficas se incluye la actividad del pilar mixto Ga/Cr y la de su correspondiente forma potásica, obtenida por intercambio catiónico.



**Figura 6.2.-** Variación de la actividad catalítica de DH de propano en función del tiempo de reacción para cada uno de los pilares mixtos Ga/Cr y su correspondiente forma potásica.

En la Figura 6.3 se representa, a efectos comparativos, la actividad de toda la familia de pilares Ga/Cr en la reacción de deshidrogenación de propeno a 550°C.



**Figura 6.3.-** Variación de la actividad catalítica de DH de propano en función del tiempo de reacción para los pilares mixtos Ga/Cr.

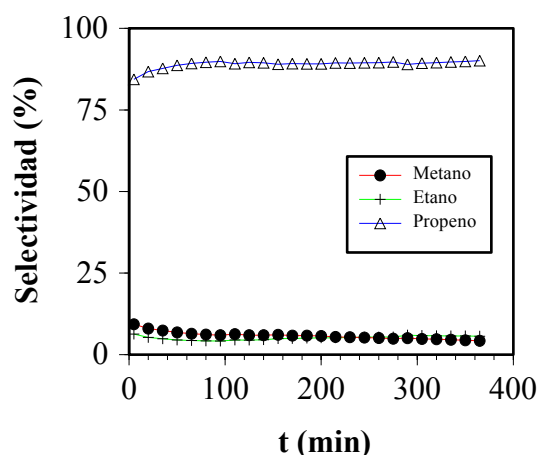
De estos resultados destaca en primer lugar, que los pilares mixtos Ga/Cr son mucho más activos que los óxidos  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalinos, en lo que se refiere tanto a la actividad inicial como a la final. Esto puede ser atribuido a la propia naturaleza de estos materiales, que permite una alta dispersión de los óxidos mixtos Ga/Cr. De hecho, como ya se ha comentado antes, no aparece en los difractogramas de rayos X ninguna señal característica de estos óxidos a temperaturas inferiores a 1000°C. En consecuencia las nanoestructuras de estos óxidos, intercalados entre las láminas de fosfato de circonio, hacen aumentar el número de sitios activos expuestos.

El comportamiento general de estos catalizadores es que la máxima actividad catalítica se da en los primeros minutos de reacción, pero luego, va decayendo rápidamente con el tiempo, es decir, los pilares experimentan una rápida desactivación.

Este mismo comportamiento se ha observado en otros catalizadores. Posteriormente, la actividad de la mayoría de los pilares Ga/Cr converge a un valor similar transcurridos 300 minutos de reacción. Las muestras con una composición Ga/Cr intermedia son las de mayor actividad inicial. En la bibliografía, la desactivación de los catalizadores en este tipo de reacción está sujeta a controversia. Así, mientras algunos autores han establecido una correlación entre la desactivación y la cantidad de carbón formado sobre el catalizador (Noda H. y col., 1974; Toei R. y col., 1975; Dumez F. J. y col., 1976; De Rossi y col., 1992), otros autores han atribuido esta desactivación a la aparición de Cr(II), la cual sería coincidente con la formación y deposición de carbón sobre el catalizador. Sin embargo, Gorriz y col. (1992) ha establecido que la velocidad de desactivación del catalizador, así como la cantidad total de carbón formado depende del contenido en cromo, siendo mayor la velocidad de desactivación a medida que crece el contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  depositado sobre una alúmina. También, estos autores han demostrado que la formación de coque es más elevada cuando la reacción se realiza en presencia de propeno, lo que sugiere que el alqueno es el precursor de la formación del coque. Los mismos autores sugieren que la formación de estos productos carbonosos tiene lugar preferentemente en los centros ácidos del soporte (alúmina) donde el propano experimenta una profunda deshidrogenación.

Por otra parte, la reacción es muy específica, con un porcentaje alto de formación de propeno y sólo pequeños porcentajes de etano y metano como productos de craqueo. Con el transcurso del tiempo se observa un aumento de la selectividad para propeno; este mismo fenómeno se ha descrito también con anterioridad para otros sistemas catalíticos (Gorriz O. F. y col., 1992; De Rossi S. y col., 1992, 1994; Barias O. A. y col., 1996). Una posible justificación de este comportamiento puede ser que, al principio, los centros activos más fuertes producen el craqueo de propano, pero tras desactivarse los centros ácidos más fuertes por deposición de carbón, los centros ácidos de fortaleza media conducen sólo a la formación de propeno, por lo que aumenta ligeramente su selectividad. Es decir, los centros ácidos muy fuertes son los

responsables de las reacciones colaterales indeseables de craqueo y formación de coque. En la Figura 6.4 se representa, a título de ejemplo, la variación de la selectividad con el tiempo de reacción para los distintos hidrocarburos obtenidos al usar el catalizador Ga/Cr 50/50.



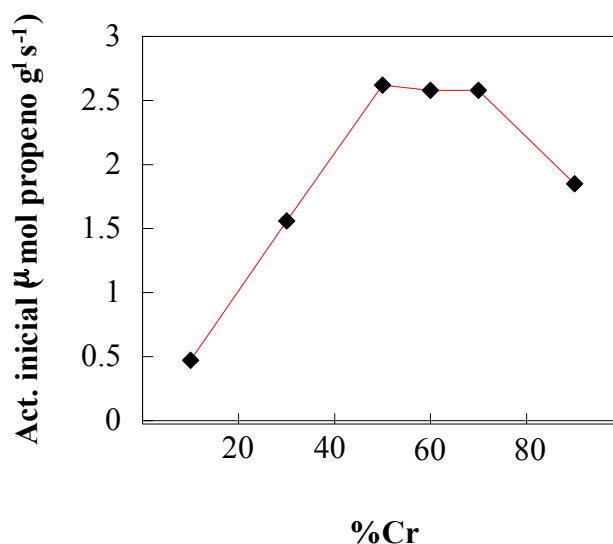
**Figura 6.4.-** Variación de la selectividad con el tiempo de reacción para los productos metano, etano y propeno obtenidos utilizando el catalizador Ga/Cr 50/50.

La selectividad para el producto de deshidrogenación (propeno) es muy superior a la de productos de craqueo, ya que el porcentaje de propeno oscila entre 78 y 91%, mientras que el porcentaje de etano y metano sólo llega a alcanzar un valor máximo de 21.6 %. En la Tabla 6.1 se recogen los valores de conversión y actividad inicial hacia propeno, así como la selectividad de los productos de reacción, para toda la serie de pilares mixtos Ga/Cr.

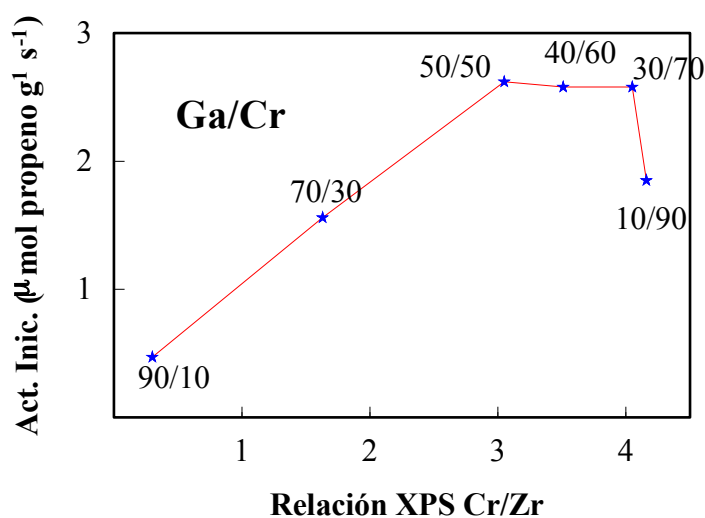
**Tabla 6.1.-** Datos de DH de propano para los pilares mixtos Ga/Cr.

Muestra	Conversión	Selectividad			Actividad
		Ga/Cr	(%)	Metano	
10/90	15.1	6.6	6.5	86	1.85
30/70	27.6	12.5	7.2	80.0	2.58
40/60	27.6	13.0	8.6	78	2.58
50/50	26.2	9.1	6.5	84	2.62
70/30	10.6	5.2	3.7	91.0	1.56
90/10	3.3	5.2	7.5	87.2	0.47

De los resultados expuestos en esta Tabla se desprende que no existe una correlación lineal entre la actividad catalítica y la relación Ga/Cr. De hecho, si se representa la actividad frente al porcentaje de cromo en las muestras (Figura 6.5), se observa un aumento de la actividad al aumentar el contenido en cromo hasta alcanzar un valor máximo, que se mantiene para el rango de relaciones Ga/Cr 50/50 hasta 30/70, a partir de la cual decae de nuevo. Parece evidente, por tanto, que no solamente es importante la composición de los pilares sino también sus características estructurales. Por otra parte, si se representa la actividad frente al contenido de cromo superficial, obtenido por XPS (Figura 6.6), se encuentra el mismo comportamiento, lo que parece indicar que la actividad está fundamentalmente relacionada con el Cr(III) superficial.



**Figura 6.5.-** Correlación entre la actividad catalítica y el contenido de cromo en los catalizadores Ga/Cr.



**Figura 6.6.-** Variación de la actividad para propeno con la concentración relativa de cromo en la superficie de los catalizadores.

Los valores de actividad inicial encontrados para los pilares mixtos Ga/Cr son superiores a otros sistemas descritos en la bibliografía. Así, De Rossi S. y col., 1992; obtuvieron unos valores de actividad inicial de  $0.68 \mu\text{mol propeno g}^{-1} \text{s}^{-1}$  para sistemas  $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$  a la misma temperatura de reacción.



Estos resultados indican que la naturaleza nanoestructurada de los óxidos activos para la DH de propano, en nuestro caso los pilares mixtos Ga/Cr, los hace más efectivos como catalizadores que cuando son depositados sobre distintos soportes.

Como ya se ha indicado, la deposición de carbón sobre los sitios activos produce la desactivación inicial de los catalizadores. Algunos autores (Gorriz O.F. y col., 1989; Rahman A. y col., 1995) han observado que, mediante distintos procesos de regeneración del catalizador, se puede eliminar el carbón depositado en la superficie, causante del descenso de actividad. Así, Gorriz y col., (1989) llevaron a cabo cinco ciclos consecutivos de regeneración de catalizadores de óxido de cromo depositado sobre alúmina, con una corriente de aire seco a 490°C, comprobando que la actividad volvía a los valores iniciales después de cada ciclo. Parece ser que el proceso de deposición de coque sobre la superficie del catalizador no ocurre de forma homogénea con el transcurso de la reacción. De Rossi S. y col (1992) estudiando este proceso con catalizadores de óxido de cromo soportado sobre circonia, demuestran que en los momentos iniciales de la reacción la cantidad de propano que se transforma en coque es bastante mayor que la que tiene lugar cuando el tiempo de reacción va aumentando; de esta forma se puede justificar que la actividad decaiga más rápidamente en los momentos iniciales de la reacción y luego esta disminución se haga menos pronunciada hasta que finalmente, después de cinco horas, se alcanza un valor constante.

En nuestro caso, se ha realizado una cuantificación del carbón depositado en los catalizadores sobre la base del análisis CNH. Los valores encontrados se recogen en la Tabla 6.2 El porcentaje de carbono en los distintos pilares mixtos Ga/Cr antes de la catálisis no era superior al 0.33%. Tras el proceso catalítico, los catalizadores presentan porcentajes de carbón entre 4.78 y 11.5%. Las muestras con mayor porcentaje de carbón superficial, son, en conjunto, las que tienen mayor contenido de cromo que de galio y que coincide con las que poseen sitios ácidos de mayor fortaleza, como se

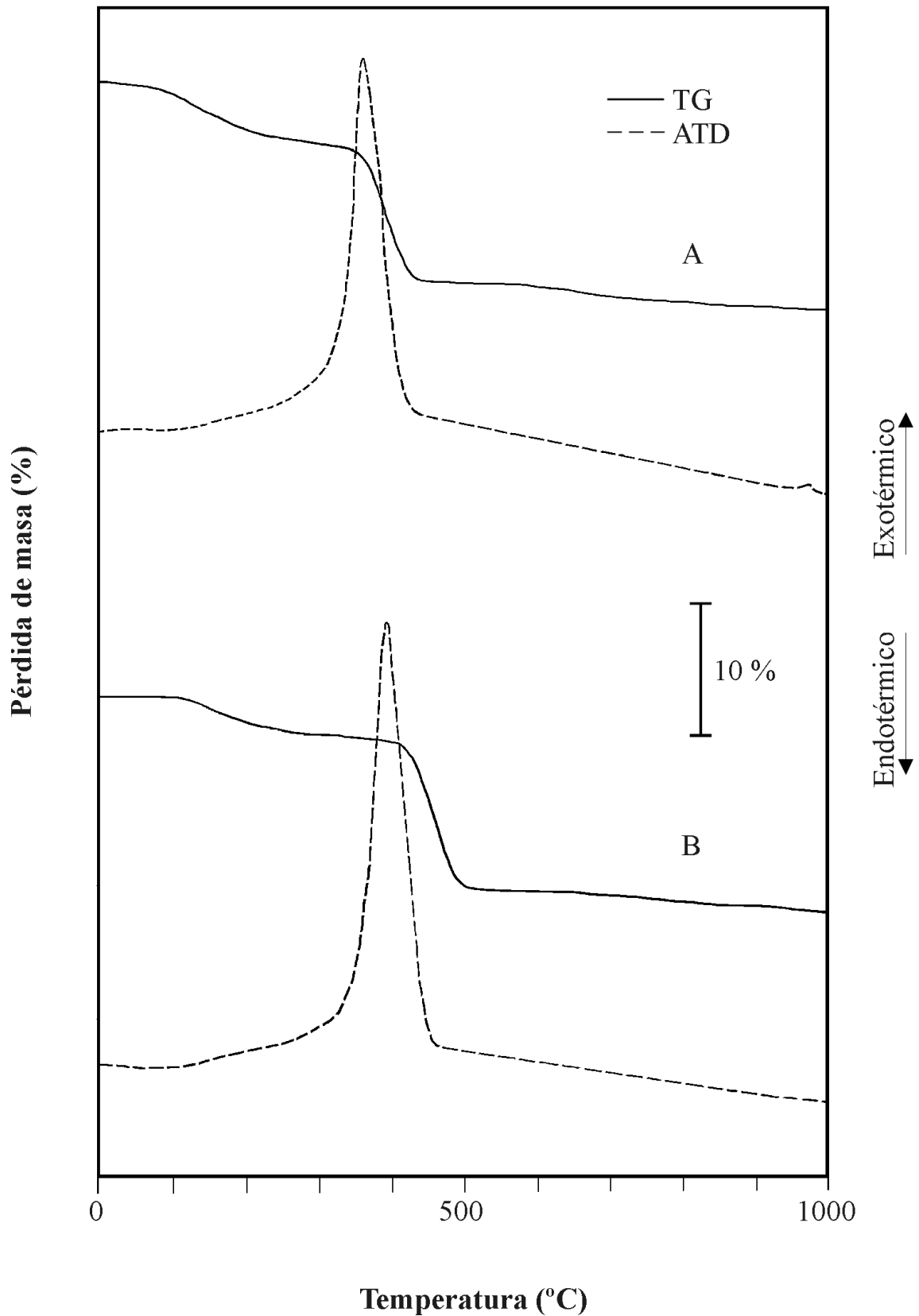
deduce de su más alta selectividad para isobutanos en la reacción de conversión del 1-buteno (Tabla 4.9).

**Tabla 6.2.-** *Porcentaje de carbono en los pilares mixtos Ga/Cr después de la reacción de DH de propano.*

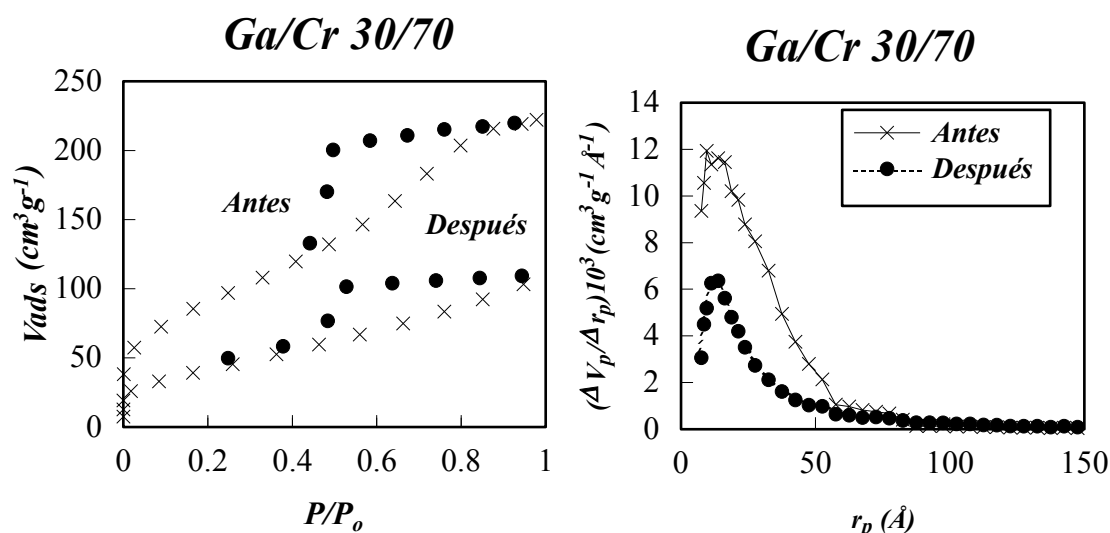
<b>Pilar Ga/Cr</b>	<b>% Carbono (CNH) Después de catálisis</b>
10/90	8.94
30/70	11.5
40/60	8.16
50/50	9.30
70/30	5.56
90/10	4.78

Esta cantidad de carbono se puede calcular también a partir de las curvas de ATD-TG de los catalizadores tras la reacción catalítica (Rahman A. y col, 1995). En la Figura 6.7 se representan las curvas ATD-TG de los pilares Ga/Cr 10/90 y 30/70 después de catálisis. Se observa un pronunciado efecto exotérmico en torno a los 400-500°C, acompañado de una pérdida de peso que se atribuye a la combustión del carbón depositado. Antes del ensayo catalítico, los catalizadores no presentaban efecto exotérmico alguno en ese intervalo de temperaturas.

El carbón que se deposita sobre la superficie del catalizador no sólo modifica las propiedades catalíticas del material, sino que también afecta de forma importante a las propiedades texturales del mismo. Para comprobarlo se ha realizado un estudio comparativo de dichas propiedades antes y después de catálisis para el catalizador Ga/Cr 30/70 (Figura 6.8). Puede observarse que hay una drástica disminución de la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbida así como del volumen total de poros tras la reacción catalítica.



**Figura 6.7.-** Curvas ATD-TG de las muestras Ga/Cr 10/90 (a) y Ga/Cr 30/70 (b), después de la reacción catalítica de DH de propano.



**Figura 6.8.-** Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  y distribución de poros para la muestra Ga/Cr 30/70 antes y después de la DH de propano.

Para otros sistemas catalíticos también se encontró una importante disminución en la superficie y volumen de poros tras la reacción catalítica (Gorrioz O. F. y col, 1992). El depósito de carbón no sólo recubre los centros activos sino que además tapona los poros impidiendo el acceso de las moléculas de reactivo a otros sitios activos, causando una disminución progresiva de la actividad que es más acentuada en los primeros momentos de la reacción.

**Tabla 6.3.-** Parámetros texturales del pilar Ga/Cr 30/70 antes y después de la catálisis de DH de propano.

Muestra	$S_{BET}$	C	$S_{AC}^{(b)}$	$V_{AC}^{(b)}$	$V_{microp}^{(a)}$
Antes Reacción Ga/Cr 30/70 (400°C)	326	192	351	0.332	0.120
Ga/Cr 30/70 (550°C)	266	102	291	0.295	0.117
Después Reacción Ga/Cr 30/70 (550°C)	150	107	162	0.166	0.064

<sup>a</sup> Calculado a partir de la ecuación de Dubinin.

<sup>b</sup>  $\Sigma S$  y  $\Sigma V_p$  son el área y el volumen acumulado de poros calculado a partir del método de Cranston-Inkley.

Como se muestra en la Tabla 6.3, después de catálisis la muestra experimenta una disminución considerable de la  $S_{\text{BET}}$ , pasando de 266 a 150  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . La disminución del volumen de microporos es prácticamente del 50%, lo cual indica que el carbón depositado sobre la superficie del catalizador obstruye una gran parte de los microporos, imposibilitando el acceso a los sitios activos localizados en dichos poros.

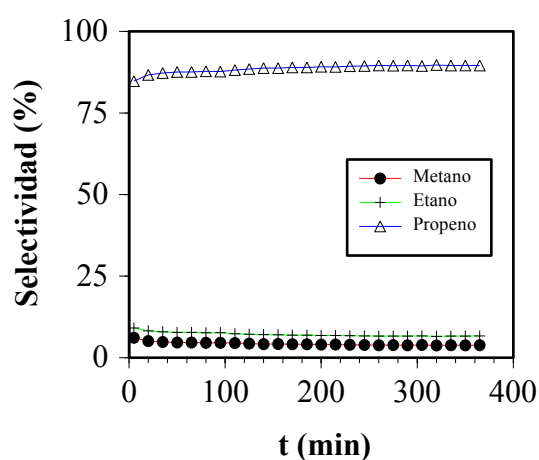
Los datos de XPS (Tabla 6.4) para las muestras después de la reacción de DH de propano a 550°C revelan que la única especie de cromo existente en la superficie de los materiales es Cr(III), ya que sólo aparece en el espectro correspondiente a Cr  $2p_{3/2}$  una única señal simétrica centrada entre 577.6 y 578 eV.

**Tabla 6.4.-** Datos de XPS para los pilares mixtos Ga/Cr después de la reacción de deshidrogenación de propano en atmósfera no oxidativa.

Muestra	Ga/Cr	Zr 3d <sub>5/2</sub>	P 2p	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Ga 2p <sub>3/2</sub>	Ga/Cr	P/Zr
10/90		183.3	134.0	577.6	1118.6	0.280	2.22
30/70		183.5	134.4	577.6	1118.9	0.864	2.25
40/60		183.6	134.3	577.7	1118.9	1.280	2.16
50/50		183.6	134.5	577.6	1119.1	1.730	2.07
70/30		183.6	134.5	578.0	1119.1	3.788	2.04
90/10		183.7	134.5	576.9	1118.8	9.590	2.12

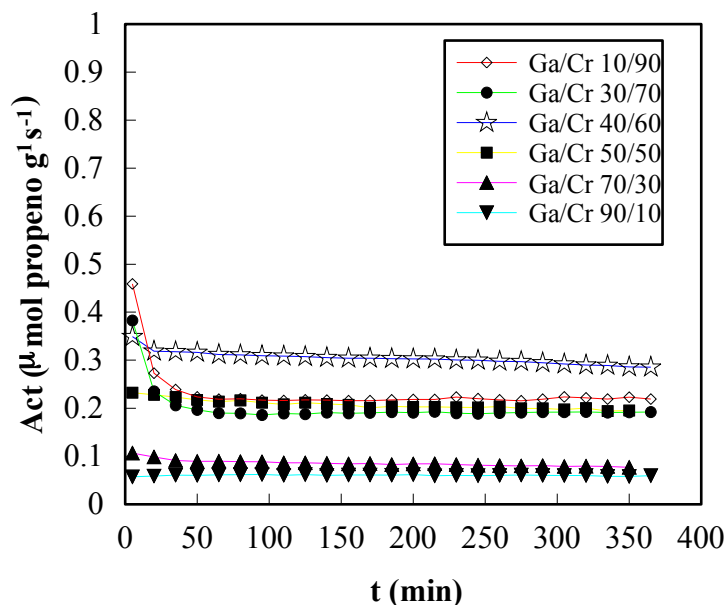
Un método muy empleado en catálisis para reducir la formación de coque y las reacciones de craqueo, consiste en cambiar los  $\text{H}^+$  por iones  $\text{K}^+$ . Con este fin, se han preparado los pilares mixtos Ga/Cr en su forma potásica, de la manera descrita en la sección experimental.

La reacción catalítica sobre los catalizadores en forma potásica (K-Ga/Cr) también fue muy selectiva, con un alto porcentaje de propeno y sólo una pequeña proporción de metano y etano como productos de craqueo (Tabla 6.5). Por otra parte, se registra también un ligero aumento de la selectividad para propeno con el transcurso de la reacción. En la Figura 6.9 se representa, como ejemplo, la selectividad de los distintos productos en función del tiempo de reacción, para el catalizador K-Ga/Cr 50/50.



**Figura 6.9.-** Variación de la selectividad en función del tiempo de reacción para los productos metano, etano y propeno obtenidos usando el catalizador K-Ga/Cr 50/50.

Conviene resaltar, sin embargo, que la actividad de la forma potásica de los pilares mixtos Ga/Cr es mucho menor que la del material original (Figura 6.2), aunque la desactivación durante el transcurso de la reacción es considerablemente menor (Figura 6.10). La sustitución de  $H^+$  por  $K^+$  en los catalizadores Ga/Cr, hace que la actividad para propeno tienda hacia un valor constante mucho más rápidamente, ya que sólo después de unos minutos las curvas de actividad alcanzan un “plateau” para todos los materiales K-Ga/Cr.

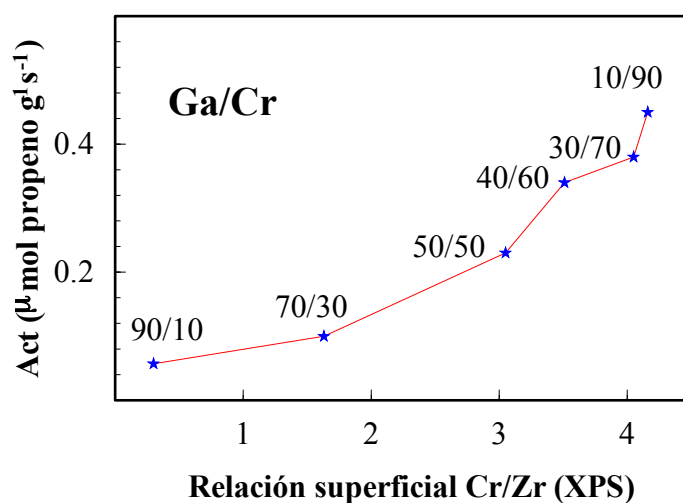


**Figura 6.10.-** Variación de la actividad de DH de propano en función del tiempo de reacción para los catalizadores K-Ga/Cr.

La disminución de la actividad hacia de propeno tras introducir potasio en los catalizadores también se ha descrito en la bibliografía (De Rossi S. y col., 1992). En la Tabla 6.5 se recogen todos los datos de DH de propano para los catalizadores K-Ga/Cr. La actividad inicial aumenta con el contenido de cromo, de manera más clara que en caso de los catalizadores Ga/Cr. La Figura 6.11 muestra la variación de la actividad frente a la concentración superficial relativa de cromo, hallada por XPS. Se deduce, a la vista de los resultados, que la especie activa para dicha reacción es el ion  $\text{Cr}^{+3}$ , ya que no se ha detectado en los catalizadores, por análisis XPS, ningún otro estado de oxidación distinto de Cr(III).

**Tabla 6.5.-** Datos de DH de propano para los pilares mixtos K-Ga/Cr.

Muestra Ga/Cr (K <sup>+</sup> )	Conversión (%)	Selectividad			Actividad ( $\mu\text{mol propano g}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	
		Metano	Etano	Propeno	Inicial	300 min.
10/90	2.67	3.2	4.9	91.8	0.45	0.21
30/70	2.22	1.8	9.8	88.3	0.38	0.19
40/60	3.47	3.8	6.6	89.5	0.34	0.29
50/50	2.30	6.1	7.9	85.8	0.23	0.19
70/30	0.99	5.1	15.6	79.2	0.10	0.08
90/10	1.00	2.9	8.2	88.7	0.05	0.06



**Figura 6.11.-** Dependencia de la actividad para propano con la concentración relativa de cromo en la superficie de los catalizadores K-Ga/Cr.

La leve disminución inicial de la actividad de los catalizadores K-Ga/Cr puede ser justificada, como en el caso de los pilares Ga/Cr, por la deposición de carbón, pero en este caso, la cantidad de carbón depositado es muy pequeña (Tabla 6.6) comparada con la observada en los pilares Ga/Cr. Ello es una consecuencia del menor número de



centros activos presentes tras el cambio catiónico de  $H^+$  por  $K^+$ . Como ya se comentó en la sección dedicada al estudio de la acidez superficial de estos sólidos, la introducción de potasio en los pilares Ga/Cr origina no sólo un descenso del número de centros Brönsted, sino también de los de tipo Lewis. Es de esperar que los sitios que se verán más afectados por dicho tratamiento sean los más fuertes. En consecuencia, la eliminación de estos sitios ácidos produce la pérdida de la alta actividad inicial observada y de la formación de coque en los catalizadores Ga/Cr.

**Tabla 6.6.-** Porcentaje de carbono (CNH) para los catalizadores K-Ga/Cr después de catálisis

Catalizador K-Ga/Cr	% Carbón
10/90	0.57
50/50	0.82

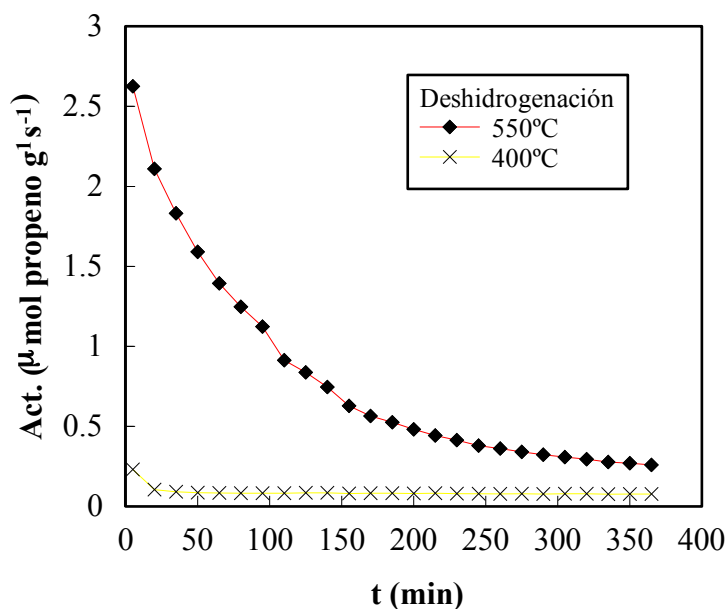
#### 6.4.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Se ha investigado la influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica de DH de propano. Para ello se ha utilizado el catalizador Ga/Cr con mayor actividad inicial. La reacción se ha llevado a cabo a 400°C y se ha comparado con los resultados obtenidos a 550°C. Se ha elegido la temperatura de 400°C al objeto de comparar estos resultados con la deshidrogenación oxidativa de propano, obtenidos a esta temperatura.

En la Figura 6.12 se comparan las curvas de actividad para la muestra Ga/Cr 50/50 en la reacción de deshidrogenación de propano a las dos temperaturas indicadas.

Puede observarse que existe una disminución muy acusada de la actividad cuando la reacción se lleva a cabo a 400°C, lo cual se atribuye al carácter fuertemente

endotérmico de la deshidrogenación de propano. En consecuencia, se precisa una temperatura mayor de 500°C para obtener un rendimiento apreciable en esta reacción catalítica.



**Figura 6.13.-** Variación de la actividad catalítica de DH de propano en función del tiempo de reacción para el pilar Ga/Cr 50/50, a 400 y 550°C.

### 6.5.- IDENTIFICACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL CROMO.

Tiempo atrás apareció en la literatura científica una controversia acerca del estado de oxidación del cromo en los catalizadores utilizados para la reacción catalítica de DH de alcanos. Un grupo de autores (Lugo H. J. y col., 1985; Ashmawy F. M., 1980) propusieron que la fase activa es el Cr (II), mientras que otros sugerían que la fase activa es el Cr(III) (Könit P. y col., 1976 a, b; Marcilly C. y col.,1972). Sin embargo más recientemente, Rossi y col. (1992) parecen haber demostrado fehacientemente, para catalizadores de CrO<sub>x</sub> soportado sobre ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> que la especie activa es el Cr(III). A tal conclusión han llegado tras detallados estudios de ciclos de reducción con CO o H<sub>2</sub> y reoxidación del cromo soportado. Tras el proceso de

reducción se identificó a este elemento en los estados de oxidación Cr(II) y Cr(III), apareciendo en distintos porcentajes. La actividad catalítica de estos catalizadores, tras la reoxidación de Cr(II) a Cr(III) con vapor de H<sub>2</sub>O a 500°C, disminuye sólo ligeramente cuando se inyecta pequeños pulsos de propano, cuando si el Cr(II) fuera la especie activa la disminución de la actividad debería ser más importante. Estos resultados ha llevado a dichos autores a concluir que la participación del Cr(II) en la reacción catalítica es despreciable. La pequeña disminución observada se debe a que el Cr(III), que aparece como consecuencia de este proceso de oxidación, se encuentra como  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual presenta una actividad mas baja que la especie formada por reducción con CO y oxidación con O<sub>2</sub>, además, por el hecho de proceder de una reacción con H<sub>2</sub>O, este Cr(III) posee menor número de vacantes de coordinación, las cuales son necesarias para que sea catalíticamente activo.

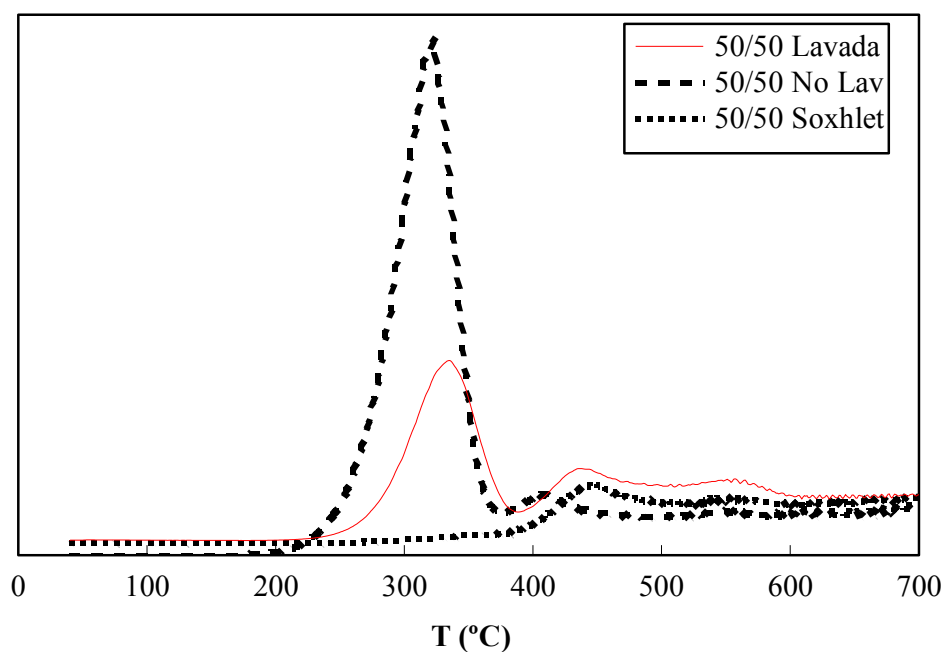
A la misma conclusión, de que la especie activa es el Cr(III), han llegado Gorritz y col. (1992) en catalizadores de CrO<sub>x</sub> soportado sobre alúmina, tras estudios de XPS, de reducción microgravimétrica y de actividad catalítica.

En los catalizadores utilizados en la presente memoria, tanto en muestras Ga/Cr como en muestras K-Ga/Cr, sólo se ha detectado Cr(III) por XPS, antes y después de catálisis (Tablas 3.6, 6.6 y 6.7).

**Tabla 6.7.- Datos de XPS para catalizadores K-Ga/Cr después de la reacción de DH de propano a 550°C.**

Muestra K <sup>+</sup> -Ga/Cr	Zr 3d <sub>5/2</sub>	P 2p	K 2p	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Ga 2p <sub>3/2</sub>	Ga/Cr	P/Zr
10/90	183.1	133.7	293.3	577.2	1118.2	0.232	2.16
30/70	182.8	133.8	293.2	577.0	1118.4	0.652	2.18
40/60	183.5	134.1	293.6	577.5	1118.6	1.119	2.21
50/50	183.0	133.7	293.3	577.0	1118.3	1.502	2.15
70/30	183.3	134.1	293.5	577.1	1118.4	3.985	1.93
90/10	183.4	134.0	293.6	577.5	1118.1	9.048	2.02

Sin embargo, al realizar un estudio de los catalizadores por RTP con  $H_2$  aparece, en todos los casos, una señal débil de consumo de  $H_2$  a  $330^\circ C$ , atribuido a la presencia de cromo en un estado de oxidación mayor que tres. Si el ensayo se realiza en muestras no sometidas a lavado, la señal aparece con mayor intensidad. Como ya se indicó en la sección de síntesis de los catalizadores, las aguas de lavado contenían Cr(VI). Parece evidente que el lavado con agua, por sí sólo, no llegó a extraer todo el Cr(VI) que se forma en los pilares durante el proceso de calcinación. Si se efectúa una extracción más severa, utilizando un extractor soxhlet durante 120 horas, la señal de RTP desaparece (Figura 6.13 para el catalizador Ga/Cr 50/50). Sin embargo, insistimos en que por la técnica de XPS no fue posible detectar el Cr(VI), ni siquiera en las muestras sin lavar, debido probablemente a la pequeña cantidad existente.



**Figura 6.13.-** RTP de  $H_2$  para la muestra Ga/Cr 50/50.

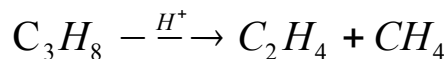
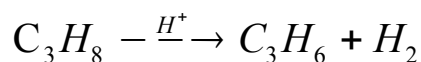
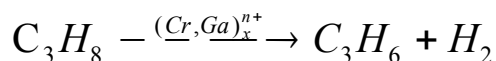
De los resultados anteriores y del hecho de que el aumento paulatino de la relación Ga/Cr se traduce en una disminución de la actividad, se desprende que la especie activa más importante es el Cr(III), aparte de una pequeña contribución de Ga(III). Ahora bien, la sustitución de  $H^+$  por  $K^+$ , mediante cambio catiónico, se traduce

por contra en una drástica disminución de la actividad catalítica, y dado que este cambio catiónico no produce una modificación profunda de la textura del catalizador (véase Tabla 3.7 y 3.8), se desprende que los grupos OH ácidos de los pilares y la lámina de

$\alpha$ -ZrP, que actúan como sitios de Brønsted y que están próximos a los iones de Cr(III), son también activos en la reacción de deshidrogenación de propano. Al ser sustituidos los  $H^+$  por  $K^+$ , aumenta la basicidad del catalizador y disminuye la accesibilidad de los sitios ácidos residuales de Brønsted. Por tanto los oxígenos superficiales adyacentes a los centros metálicos activos, tienen una influencia significativa en la actividad catalítica de estos materiales.

#### 6.6.- NATURALEZA DE LAS ESPECIES ACTIVAS.

En la sección dedicada a la caracterización de la acidez superficial de los pilares mixtos Ga/Cr, se encontró que estos catalizadores muestran una acidez mixta Lewis/Brønsted y que la de tipo Lewis es predominante. La acidez Lewis generalmente se relaciona con vacantes de coordinación de los centros metálicos, que en nuestro caso deben corresponder a los cationes de cromo y de galio de los pilares, habida cuenta de la baja acidez que presenta el soporte a las temperaturas de trabajo. En una primera aproximación, y de acuerdo con los datos presentados por otros autores (Mariaudeau y col. 1993; Gnep y col. 1987; De Rossi y col., 1992), los sitios activos responsables de la formación de propeno son principalmente especies de cromo y de galio adosadas a la superficie del soporte y con baja coordinación. Mientras que los centros Brønsted ( $H^+$ ) pueden catalizar tanto la transformación a propeno como las reacciones de craqueo:

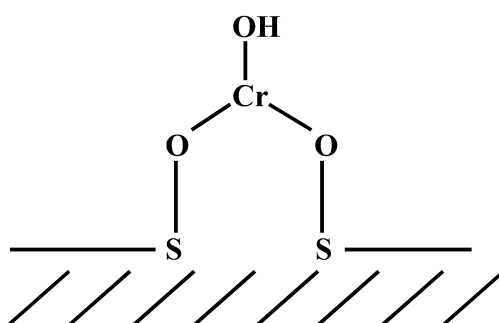


Esto explica que la introducción de  $K^+$ , que disminuye la acidez de Lewis y de Brönsted, provoque una fuerte disminución de la actividad inicial aunque la deposición de coque sea mínima. En nuestro caso, el máximo de actividad inicial lo presentan los pilares mixtos Ga/Cr con una composición 30/70-50/50 debido probablemente a que las especies activas de galio y cromo alcanzan la máxima dispersión sobre la superficie del soporte con esta composición. No obstante parece indicar que los sitios de cromo son más activos que los de galio, lo cual viene confirmado por el hecho de que el catalizador menos activo es el de mayor relación Ga/Cr.

La menor actividad de las especies de galio puede estar relacionada con la mayor tendencia del Ga(III) para completar todas las posiciones de coordinación debido a su fuerte carácter ácido.

En cuanto al estado de oxidación del cromo, el grupo de De Rossi (1992) mediante técnicas espectroscópicas y ciclos redox, han demostrado que pueden aparecer especies muy diversas tales como Cr(II), Cr(III), Cr(V) y Cr(VI), dependiendo de los tratamientos previos a los que se sometan los catalizadores de cromo soportados antes de la reacción catalítica. En nuestro caso el tratamiento térmico en atmósfera inerte ( $N_2$ ) durante la preparación de los catalizadores minimiza la oxidación del Cr(III), del cual se parte inicialmente. El lavado posterior con agua permitió extraer una pequeña fracción de cromo oxidada. Tampoco se detectó la presencia de Cr(II) por XPS. Pero en cualquier caso los resultados apuntan claramente a que el estado de oxidación de la especie activa de cromo es el Cr(III).

Con respecto a la nuclearidad de las especies activas, diversos autores (Lugo y Lunsford, 1985; De Rossi y col. 1994) han atribuido los sitios activos principalmente a especies de baja nuclearidad con vacantes de coordinación como por ejemplo:



donde S representa los átomos metálicos del soporte. De Rossi y col. hacen constar sin embargo, que la presencia de especies polinucleares en sistemas  $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$  y  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  no producen un efecto negativo sobre la actividad catalítica. En nuestro caso, dada la naturaleza polimérica de las especies mixtas Ga/Cr intercaladas en  $\alpha\text{-ZrP}$ , no parece posible atribuir la actividad catalítica a especies mononucleares.



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA



# *Capítulo 7*

## *Deshidrogenación oxidativa de propano*



## 7.- DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE PROPANO

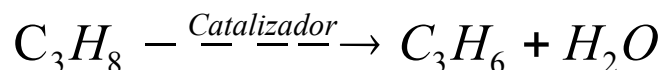
Cada vez toma más fuerza la idea de un mejor aprovechamiento de los recursos disponibles. En esta línea, la producción de alquenos ( $C_3$  y  $C_4$ ) a partir de sus correspondientes alcanos es muy interesante desde el punto de vista industrial.

Uno de los métodos posible de deshidrogenación consiste en utilizar Pt o  $Cr_2O_3$  como la fase activa de los catalizadores y trabajar a alta temperatura para alcanzar un rendimiento aceptable. Este método de deshidrogenación catalítica presenta dos inconvenientes fundamentales. En primer lugar, los continuos y frecuentes procesos de regeneración del catalizador, debido al envenenamiento del mismo, que ocurre como consecuencia de la deposición de coque sobre la superficie del catalizador. El segundo inconveniente deriva de la alta temperatura a la que tiene lugar la reacción, pues se trata de un proceso altamente endotérmico. Esto podría paliarse si los alquenos son obtenidos en un proceso de deshidrogenación oxidativa (DHO).

Se ha investigado mucho a cerca del diseño de catalizadores para la DHO de propano. En este estudio nos encontramos con dos problemas fundamentales, como son el desconocimiento del mecanismo exacto de la reacción y que los productos de la deshidrogenación son más reactivos que el propio propano (Bettahar M. M. y col, 1996).

Esta reacción es utilizada frecuentemente para obtener propeno a partir de propano, para lo cual se han ensayado una gran variedad de óxidos (soportados o puros). El óxido de vanadio ha sido el catalizador más ampliamente utilizado para esta reacción y, como soporte se han usado una gran variedad de sólidos tales como  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ , fosfatos de aluminio ( $AlPO_3$ 's), sepiolitas, etc.

La reacción de deshidrogenación oxidativa de propano (DHO) se define como el proceso necesario para eliminar hidrógeno de un alcano mediante reacción con oxígeno y formación de agua como producto además del alqueno. Es decir, se trata de convertir un alcano en alqueno usando el oxígeno del aire como oxidante:



Esta reacción está favorecida termodinámicamente ( $\Delta G = -28 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ) debido fundamentalmente a que el agua es un producto muy estable.

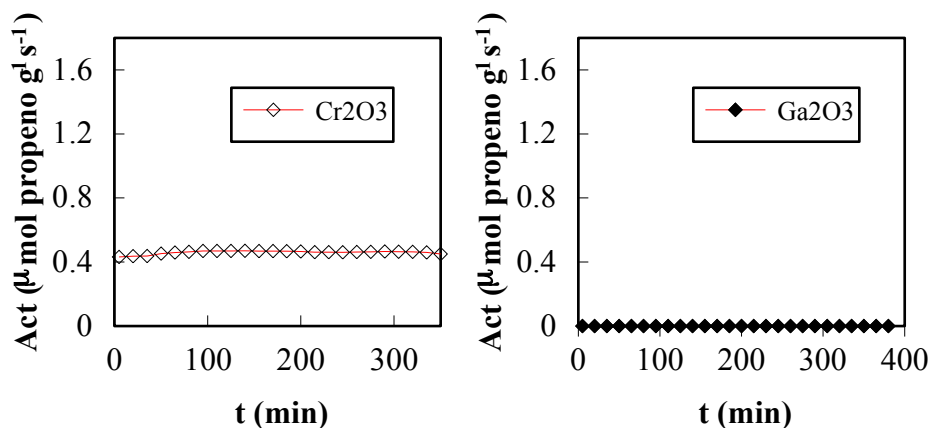
#### 7.1.- CONDICIONES DE REACCIÓN.

A diferencia de la reacción de deshidrogenación pura de propano (sin intervención de oxígeno), que se llevó a cabo a la temperatura de 550°C, la reacción de DHO se realiza a 400°C con una mezcla de reactantes formada por propano/oxígeno/nitrógeno, en una relación molar porcentual 7.06/19.51/73.41 respectivamente. El W/F es 25.7 g<sub>cat</sub>/h/mol C<sub>3</sub>. En todos los casos, la masa total de catalizador usado fue siempre de 122 mg, y como se ha indicado se coloca sin dilución.

#### 7.2.- ACTIVIDAD DEL SOPORTE Y DE LOS ÓXIDOS Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CRISTALINOS.

En un experimento inicial se realizó la DHO usando el fosfato de circonio puro como catalizador. Como se esperaba, este soporte presenta una actividad nula para esta reacción. Por lo tanto, la actividad catalítica se relaciona directamente con la inserción de los óxidos metálicos entre las láminas del  $\alpha$ -ZrP.

En segundo lugar, se ha realizado la DHO de propano usando como catalizadores el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puro y el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  puro. La reacción ha sido llevada a cabo en unas condiciones idénticas a la de los pilares, con el mismo tiempo de contacto y la misma temperatura de reacción ( $400^\circ\text{C}$ ). En la Figura 7.1 se muestran las actividades presentadas por estos óxidos en la DHO.



**Figura 7.1.-** Variación de la actividad catalítica de DHO de propano en función del tiempo de reacción para los óxidos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Puede observarse que ni el fosfato laminar, ni el óxido de galio son activos en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, mientras que el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cristalino presenta una actividad relativamente moderada de  $0.4 \mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Estos resultados parecen indicar que la actividad catalítica de DHO está relacionada sólo con la presencia de cromo (III).

### 7.3.- ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS PILARES MIXTOS Ga/Cr.

En la Figura 7.2 se representa la actividad catalítica de los pilares Ga/Cr, expresada como  $\mu\text{mol propeno por gramo y segundo}$ , en función del tiempo. En cada gráfico se compara la actividad del pilar original y de su forma potásica tras el cambio catiónico de  $\text{H}^+$  por  $\text{K}^+$ .

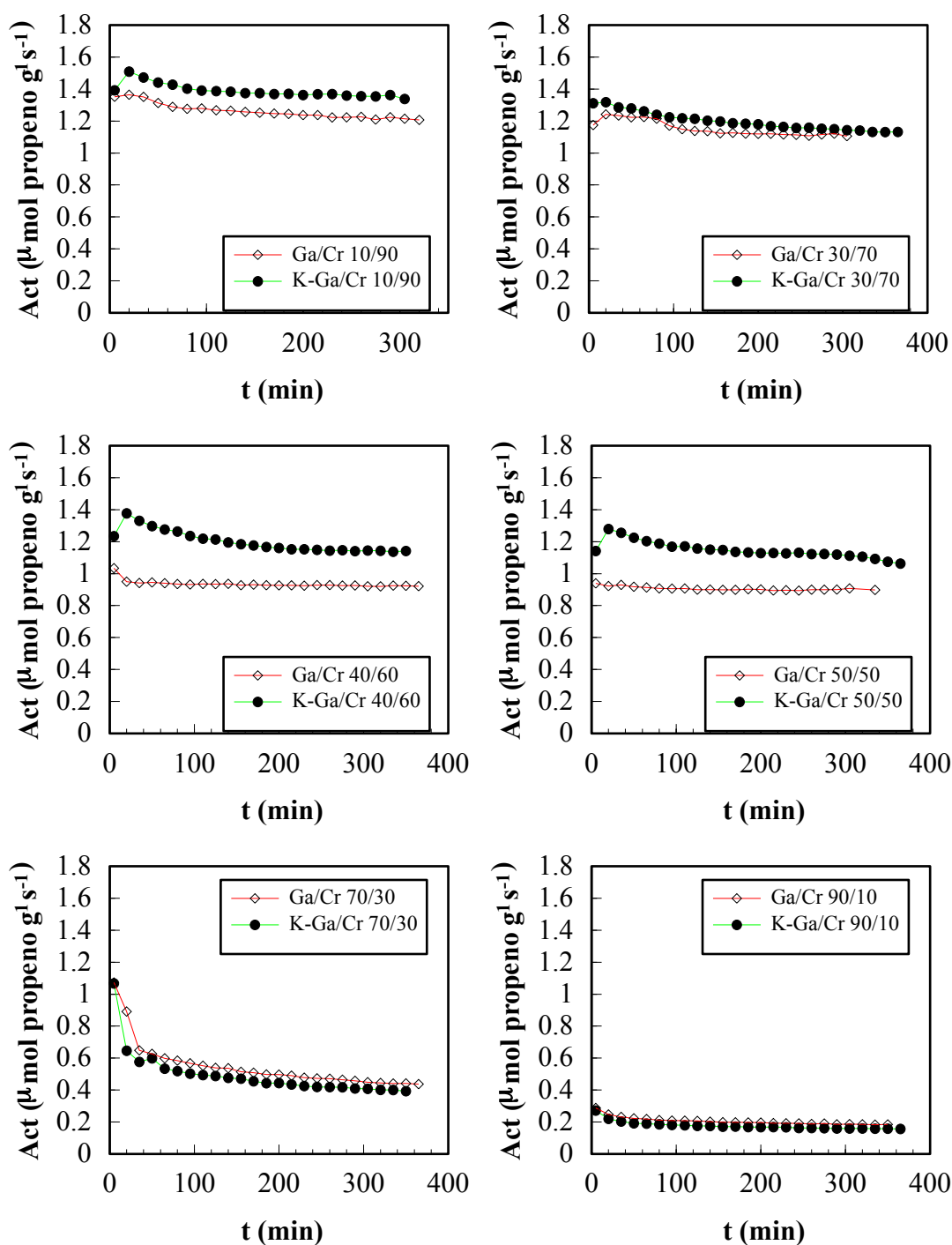
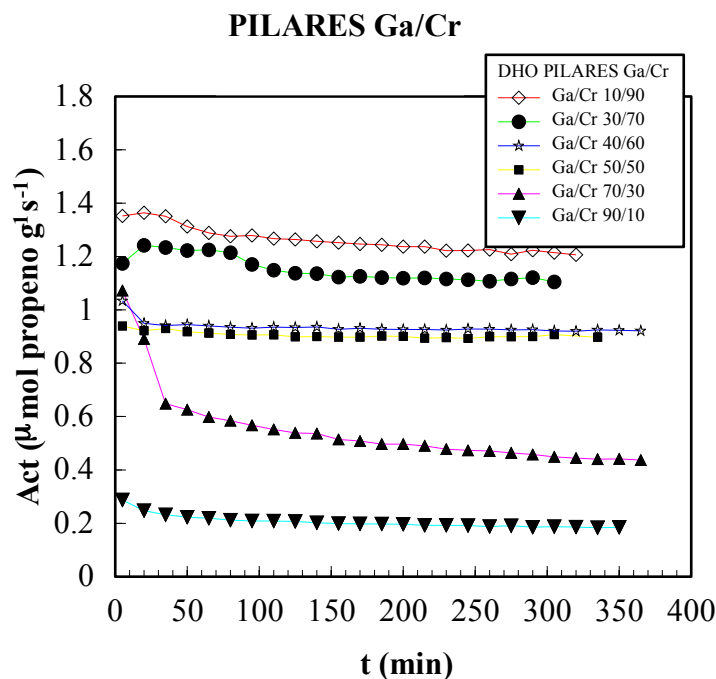


Figura 7.2.- Actividad de DHO de propano en función del tiempo de reacción para cada uno de los catalizadores Ga/Cr y K-Ga/Cr.

A partir de los datos obtenidos, hay que hacer constar, en primer lugar, que la actividad de los catalizadores en la conversión de propano a propeno es mucho mayor por vía oxidativa, aunque la reacción se lleva a cabo sólo a la temperatura de 400°C.

Esta observación induce a pensar que la contribución de la DH pura es totalmente despreciable en estas condiciones experimentales.

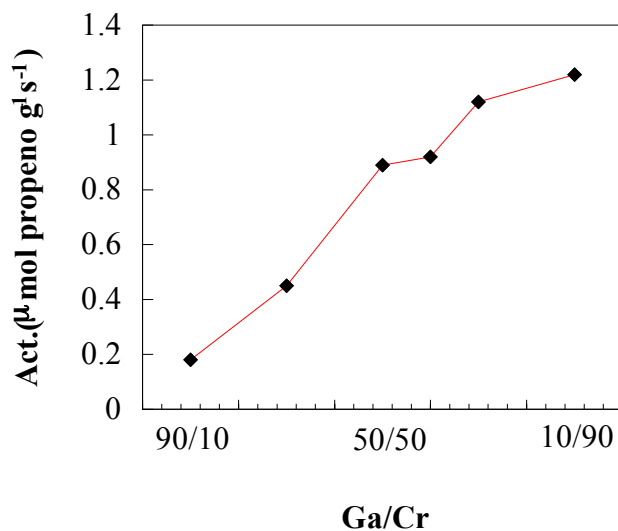


**Figura 7.3.-** Variación de la actividad catalítica en función del tiempo de reacción para los pilares Ga/Cr en la DHO de propano.

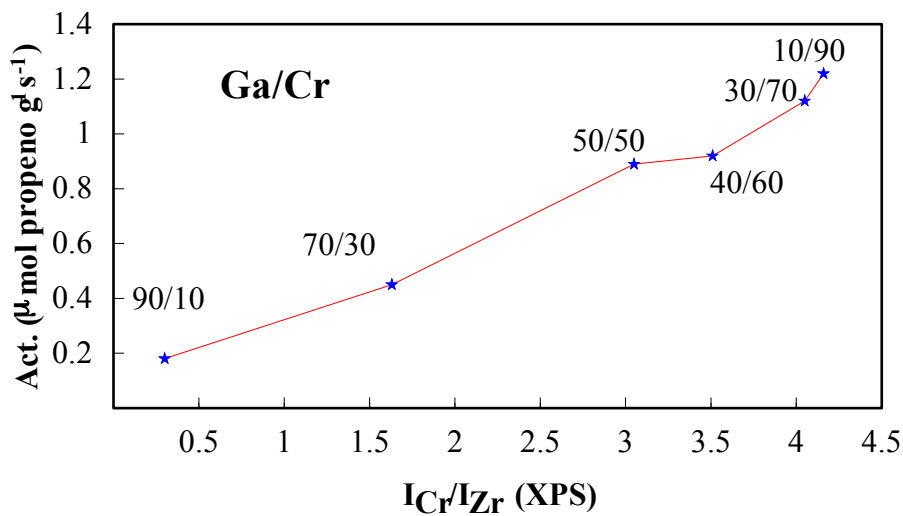
Por otro lado, si se comparan estos resultados con los obtenidos para el óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puro, se deduce que la formación de nanopartículas de óxidos mixtos Ga/Cr entre las láminas de fosfato de circonio, incrementa muy significativamente la actividad catalítica de DHO de propano. En esta situación, los centros activos de Cr(III) aparecen mucho más expuestos para la activación de propano y su posterior oxidación que cuando se encuentran en la estructura tipo corindón del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  donde las vacantes de coordinación se reducen exclusivamente a la parte más externa de la partícula de óxido. En resumidas cuentas, la accesibilidad de los centros activos a la molécula de propano parece ser un factor clave que determina la eficacia del catalizador. En este sentido, la estructura porosa de los pilares favorece notablemente este requisito.

Otra diferencia importante respecto a la reacción de deshidrogenación pura es la actividad de DHO se mantiene prácticamente constante durante un largo periodo de tiempo (Figura 7.3), con la excepción de la muestra Ga/Cr 70/30, que acusa una desactivación inicial apreciable, pero que rápidamente se estabiliza transcurridos los primeros 20 minutos de reacción. El ligero incremento en la producción de propeno transcurridos los primeros momentos de reacción, que se observa en algunos catalizadores, puede estar relacionado con la presencia de una pequeña cantidad de Cr(VI), estas especies producirían inicialmente una oxidación completa del propano, por lo que tras su reducción a Cr(III) la actividad de la reacción de deshidrogenación oxidativa crece. Después de 300 minutos de reacción los valores de actividad oscilan entre 0.18 y 1.22  $\mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Tabla 7.2). Al representar la actividad DHO en función del porcentaje, total o superficial, de cromo de los catalizadores, se observa que la eficacia de los mismos para convertir propano en propeno aumenta con el contenido en cromo (Figuras 7.4 y 7.5). Ya que la superficie específica y la porosidad aumentan con el contenido de este metal, se deduce, por tanto, que la mayor presencia de cromo en los catalizadores se traduce también en un incremento de los sitios activos y con mayor accesibilidad para la reacción de DHO de propano, poniéndose de nuevo de manifiesto que la fase activa es el Cr(III). No obstante, si se comparan las actividades de DHO con la acidez total de las muestras (determinada con  $\text{NH}_3$ ) o con la concentración de sitios de Lewis o Brönsted (determinada con piridina), no aparece una correlación lineal. Sin embargo, en la reacción de oxidación total de cloruro de metileno, el catalizador con la máxima acidez de Lewis presentaba la máxima actividad catalítica (catalizador Ga/Cr 40/60), debido a que el mecanismo de esta reacción se inicia con la formación de un ion  $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{H}^+$  sobre los centros ácidos de Brönsted, que eliminaba HCl y, posteriormente el carbocatión  $\text{ClH}_2\text{C}^+$  formado es completamente oxidado tras interactuar con los oxígenos vecinos a los centros ácidos en los que se absorbe el oxígeno. Esto indica que el mecanismo de esta reacción debe ser distinto, como se comentará más adelante.





**Figura 7.4.-** Variación de la actividad catalítica de DHO de propano en función del porcentaje total de cromo en los catalizadores.



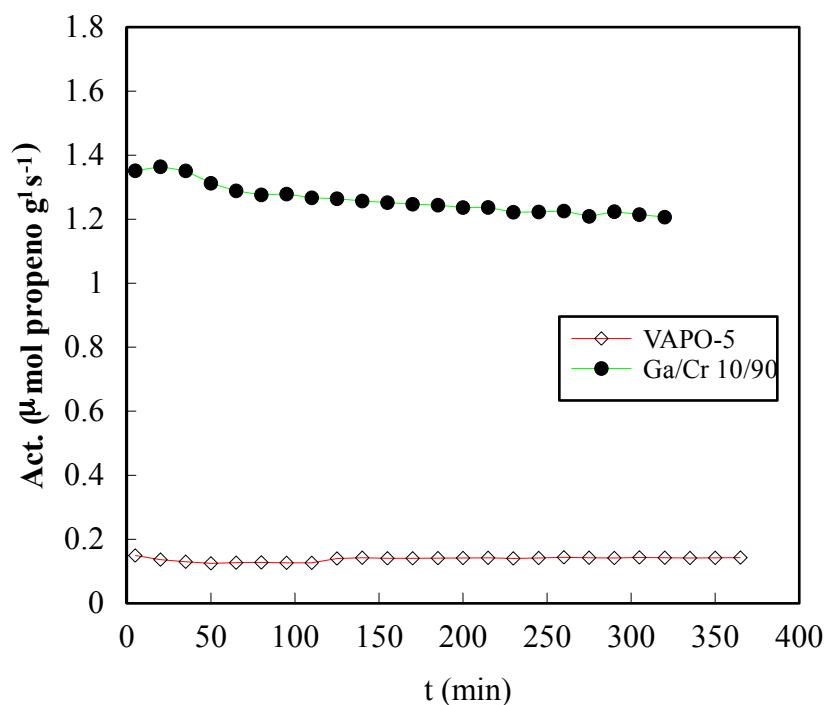
**Figura 7.5.-** Variación de la actividad catalítica en la DHO de propano frente a la razón de intensidades  $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Zr}}$ .

Si se comparan estos resultados con los reportados por otros autores, nos encontramos con que la actividad para propeno del material denominado VAPO-5

(Concepción P. y col., 1995) es de  $0.39 \mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$ , cuando la reacción se lleva a cabo a  $500^\circ\text{C}$  y con  $W/F=90 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h molC}_3^{-1}$ . Los compuestos de molibdato de magnesio (Yoon Y. S. y col., 1995) alcanzan un valor máximo de actividad de  $0.24 \mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$  con una temperatura de reacción de  $515^\circ\text{C}$ . En cambio, si la reacción se produce a  $400^\circ\text{C}$  la actividad disminuye drásticamente y llega a ser del orden de 20 veces inferior al presentado por los pilares de Ga/Cr. Los sistemas  $\text{VO}_x/\text{AlNbO}$  (Eon J. G. y col., 1994) presentan un valor máximo de actividad de  $0.22 \mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$  trabajando a una temperatura de reacción de  $500^\circ\text{C}$ . En cambio, con los sistemas V-Mg-O (Gao X. Y col., 1994) se obtienen unos valores de actividad más próximos a los de los pilares Ga/Cr, éstos oscilan entre  $0.44$  y  $0.74 \mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$ , pero a una temperatura de reacción de  $500^\circ\text{C}$ . En algunos casos, los compuestos V-Mg-O (Corma A. y col., 1993) presentan valores de actividad de hasta  $1.8 \mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$  pero siempre trabajando a  $500^\circ\text{C}$ . En resumen, los pilares mixtos Ga/Cr presentan unos valores de actividad para propeno en la DHO del mismo orden o superiores a sistemas descritos en la bibliografía pero con la ventaja de trabajar a una temperatura  $100^\circ\text{C}$  inferior a la utilizada por otros catalizadores.

Se ha sintetizado un compuesto VAPO-5, siguiendo el método descrito en la bibliografía (Concepcion P. y col, 1995), con el objetivo de comparar el comportamiento catalítico de este material con el de los pilares de Ga/Cr, usando las mismas condiciones de reacción. Los resultados aparecen recogidos en la Figura 7.6.

Como se puede observar, el material presenta una actividad de  $0.14 \mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$ , valor que es muy inferior al obtenido para los pilares de Ga/Cr en las mismas condiciones de reacción, especialmente si lo comparamos con los catalizadores de mayor contenido en cromo.



**Figura 7.6.-** Comparación de la actividad catalítica de DHO de propano entre el pilar Ga/Cr 10/90 y el material VAPO-5, en las mismas condiciones de reacción.

La escasa desactivación observada parece indicar que no se produce envenenamiento de importancia de los centros activos por formación de productos carbonáceos en el transcurso de la reacción. El análisis de CNH de los catalizadores usados arroja unos porcentajes de carbono sólo del 2.46 y 4.95% para los pilares Ga/Cr 50/50 y 10/90 respectivamente, los cuales son considerablemente inferiores a los encontrados en la reacción de deshidrogenación pura.

Los datos de XPS también revelan que la única especie de cromo existente en la superficie del catalizador es Cr(III) tras los ensayos catalíticos, ya que en el espectro de Cr 2p<sub>3/2</sub> sólo aparece una banda, completamente simétrica, entre 577 y 578 eV, característica de esta especie, lo que parece confirmar que el Cr(III) es la única especie activa (Tabla 7.1).

**Tabla 7.1.-** Datos de XPS correspondientes a los pilares Ga/Cr después de reacción DHO de propano a 400°C.

Muestra Ga/Cr	Zr 3d <sub>5/2</sub>	P 2p	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Ga 2p <sub>3/2</sub>	Ga/Cr	P/Zr
10/90	183.6	133.8	577.5	1117.9	0.239	2.32
30/70	183.4	133.8	577.4	1118.0	0.689	1.94
40/60	183.3	133.8	577.4	1118.3	1.106	2.32
50/50	183.1	133.9	577.4	1118.3	1.482	2.10
70/30	183.0	133.9	577.4	1118.3	3.148	1.73
90/10	183.6	133.9	577.0	1118.5	7.207	1.95

#### 7.4.- SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES.

Los productos que se obtienen en la DHO de propano, usando como catalizadores los pilares de óxidos mixtos de Ga/Cr, son: propeno, metano, etano, CO y CO<sub>2</sub>. La aparición de metano y etano indica que tienen lugar reacciones paralelas de craqueo, procesos indeseables en la deshidrogenación. La aparición de los productos CO y CO<sub>2</sub> puede ser adscrita a una reacción directa de oxidación total del propano, reacción que también es paralela a la deshidrogenación oxidativa (Grzybowska B. y col., 1994).

Para los niveles de conversión en los que se ha trabajado, las selectividades presentadas por los catalizadores Ga/Cr se encuentran en el intervalo observado para otros sistemas descritos en la bibliografía. El comportamiento general es que la selectividad hacia propeno disminuye con el aumento en la conversión. Así para

catalizadores basados en vanadio (Concepción P. y col., 1995) se han obtenido los siguientes resultados: para catalizadores de vanadio soportados en MgO ( $V_2O_5/MgO$ ) se pasa de una selectividad del 66% al 32% cuando la conversión aumenta del 10 a 45%. En el caso del catalizador  $V_2O_5/AlPO_4-5$  la selectividad disminuye del 86 al 25% para las mismas conversiones. Este mismo fenómeno se ha observado para los pilares mixtos Ga/Cr (Tabla 7.2), para los cuales las conversiones oscilan entre el 2.6 y el 42.4%, mientras que la selectividad a propeno decrece desde el 47 al 19.1%

En la Tabla 7.2 se recogen los datos de actividad catalítica de los pilares Ga/Cr para la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano a 400°C tras 300 minutos de reacción.

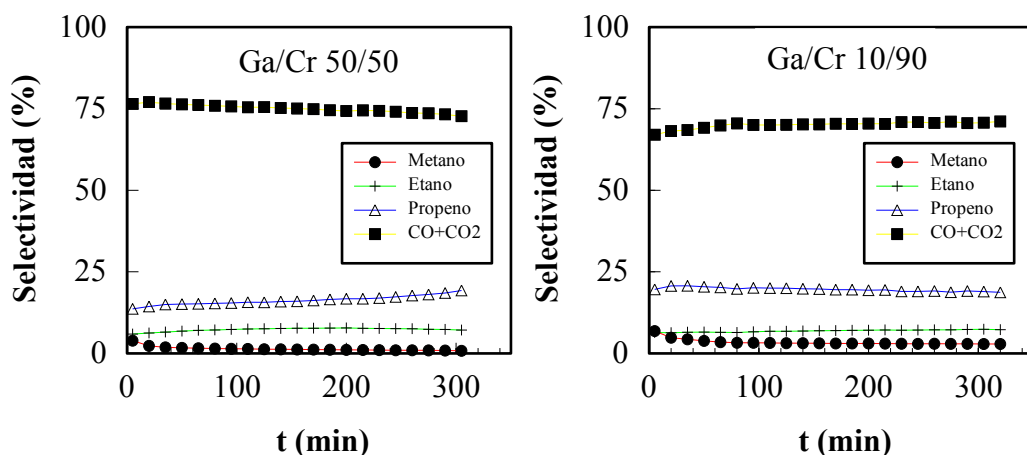
**Tabla 7.2.-** Datos de DHO de propano para los pilares Ga/Cr después de 300 minutos de reacción.

Muestra Ga/Cr	Conversión	Act $C_1^{(*)}$	Act $C_2^{(*)}$	Act $C_3H_6^{(*)}$	Select. $C_3H_6$
10/90	42.4	0.18	0.47	1.22	19.1
30/70	36.6	0.08	0.37	1.12	20.2
40/60	35.5	0.07	0.44	0.92	17.2
50/50	32.1	0.04	0.35	0.89	18.5
70/30	7.54	0.03	0.05	0.45	40
90/10	2.56	0.003	0.024	0.18	47

Condiciones de reacción: 673 K, W/F=25.7  $g_{cat} h mol C_3^{-1}$ , 300 min reacción.

(\*) Unidades de la actividad:  $\mu mol g^{-1} s^{-1}$ .

En la Figura 7.7 se representan las selectividades de DHO de propano para los catalizadores Ga/Cr 10/90 y 50/50 .



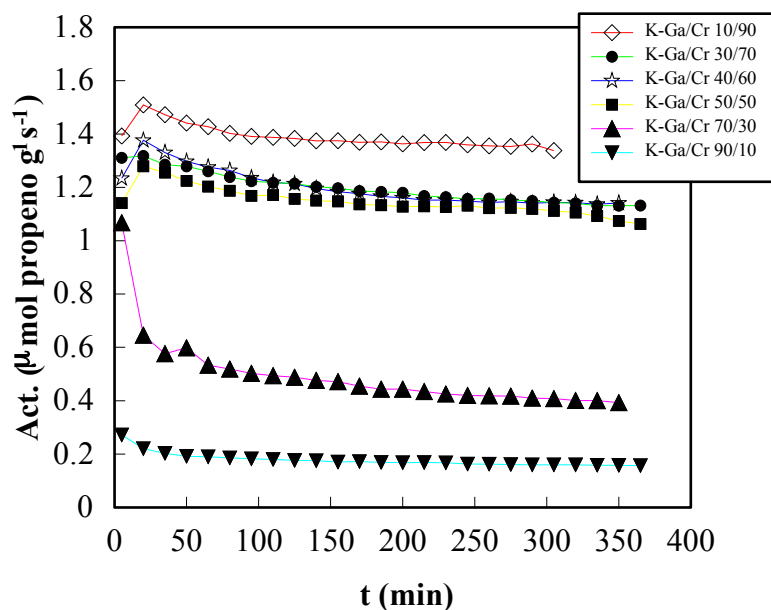
**Figura 7.7.-** Variación de la selectividad de todos los productos de DHO de propano en función del tiempo de reacción, usando los catalizadores Ga/Cr 50/50 y Ga/Cr 10/90.

En ningún caso se detectaron variaciones apreciables de la selectividad durante el transcurso de la reacción. Cabe destacar que la mínima cantidad de carbono que se deposita sobre los catalizadores no influye para nada en la selectividad. También conviene señalar que los valores de la selectividad hacia propeno, entre 17.2 y 47%, fueron siempre considerablemente más altos que los correspondientes para los productos de craqueo, metano y etano. No obstante, la mayor selectividad, cercana al 70-75% corresponde siempre a la mezcla CO+CO<sub>2</sub>.

En relación con el comportamiento de los catalizadores K-Ga/Cr en la DHO de propano, cabe destacar por encima de todo que su actividad para propeno es igual o superior a la de sus homólogos Ga/Cr. Este comportamiento es completamente opuesto al observado en la DH pura, donde las muestras con potasio apenas presentaban actividad alguna. Por otra parte, conviene recordar que la textura de los catalizadores apenas venía modificada tras el cambio catiónico, por lo que este factor no debe de influir en cambio alguno de las propiedades catalíticas. Por consiguiente, esta claro que el mecanismo de la DHO es completamente diferente al de la DH pura, la cual requiere el concurso de sitios ácidos de Lewis y la intervención de los oxígenos adyacentes al

centro metálico, de ahí que se produzca un descenso tan grande en la actividad tras el cambio de los  $H^+$  por  $K^+$ .

Los resultados de la actividad catalítica, expresada en  $\mu\text{mol propano g}^{-1} \text{s}^{-1}$  aparecen en la Figura 7.8 y en la Tabla 7.3 para las muestras cambiadas con potasio.



**Figura 7.8.-** Actividad catalítica de DHO de propano en función del tiempo de reacción para los catalizadores K-Ga/Cr.

En el proceso de DHO la etapa iniciadora de la reacción y la más importante parece ser que es la activación de la molécula de  $O_2$ , como se ha demostrado en el caso de los sistemas VPO para la oxidación de butano-buteno a anhídrido maleico. Dado que la actividad catalítica de los catalizadores Ga/Cr y K-Ga/Cr está directamente relacionada con el contenido superficial de Cr(III) (Figura 7.9), parece deducirse que esta especie es la responsable de activar el  $O_2$ . Aunque no se dispone de datos espectroscópicos al respecto, se puede pensar como hipótesis que el ion  $Cr^{+3}$ , al tener una configuración  $t_{2g}^3$ , podría suministrar carga eléctrica a los orbitales  $\pi^*$  vacíos del  $O_2$  provocando su disociación. Esta etapa debe ser la que controle la velocidad de reacción, ya que las actividades de todos los pilares homólogos, con y sin potasio, son muy

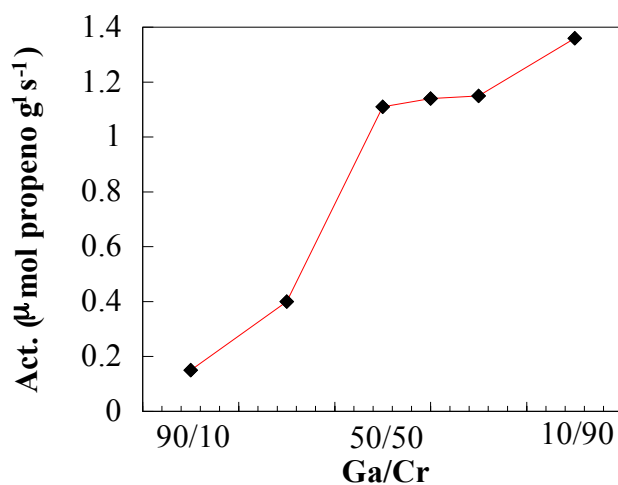
similares. Este mecanismo no sería factible para los iones  $Ga^{+3}$  al carecer de electrones “d”, de ahí que la actividad decrezca cuando se sustituyen los iones  $Cr^{+3}$  por  $Ga^{+3}$  en los pilares.

**Tabla 7.3.-** Datos de DHO de propano a los 300 minutos de reacción para los catalizadores  $K^+$ -Ga/Cr.

Muestra Ga/Cr	Conversión	Act $C_1^{(*)}$	Act $C_2^{(*)}$	Act $C_3H_6^{(*)}$	Select. $C_3H_6$
10/90	42.3	0.18	0.40	1.36	21.3
30/70	41.4	0.15	0.60	1.15	18.4
40/60	38.2	0.10	0.33	1.14	19.7
50/50	34.4	0.12	0.33	1.11	21.5
70/30	18	0.09	0.09	0.40	14.5
90/10	3	0.003	0.027	0.15	34

Condiciones de reacción: 673 K, W/F=25.7  $g_{cat} \text{ h mol } C_3^{-1}$ , 300 min reacción.

(\*) Unidades de la actividad:  $\mu\text{mol } g^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 7.9.-** Variación de la actividad catalítica de DHO de propano en función del porcentaje de cromo para los catalizadores K-Ga/Cr.



El análisis de los catalizadores K-Ga/Cr también revela que la única especie de cromo presente es el Cr(III) tras el ensayo catalítico, obteniéndose un valor de la energía de ligadura (BE) para el Cr2p<sub>3/2</sub> de 577 a 578 eV, lo que elimina la posibilidad de especies de cromo más oxidadas que pudieran ser activas en la mencionada reacción catalítica.

En la Tabla 7.4 aparecen todos los datos obtenidos por XPS para los catalizadores K-Ga/Cr, tras ser empleados en la reacción de DHO del propano.

**Tabla 7.4.-** Datos de XPS para los catalizadores K<sup>+</sup>-Ga/Cr después de la reacción de DHO de propano a 400°C.

Muestra Ga/Cr	Zr 3d <sub>5/2</sub>	P 2p	K 2p	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Ga 2p <sub>3/2</sub>	Ga/Cr	P/Zr
10/90	183.8	134.2	294.0	578.0	1119.1	0.238	2.01
30/70	183.8	134.4	293.7	578.0	1119.1	0.714	1.93
40/60	183.3	134.0	293.5	577.6	1118.5	0.978	1.87
50/50	183.0	133.8	293.5	577.6	1118.7	1.424	1.85
70/30	183.0	133.8	293.5	577.4	1118.5	3.012	1.86
90/10	183.4	133.9	294.0	577.9	1119.0	5.816	1.99

En lo que a la selectividad de la reacción se refiere, puede observarse (Tabla 7.3) que las muestras de menor contenido en cromo son ahora las menos selectivas, pero para composiciones iguales o superiores al 50%, la selectividad es casi equivalente a la de los pilares originales. Por otra parte esta selectividad tampoco varía con el tiempo, lo que se deduce de las Figura 7.10, para dos muestras representativas.

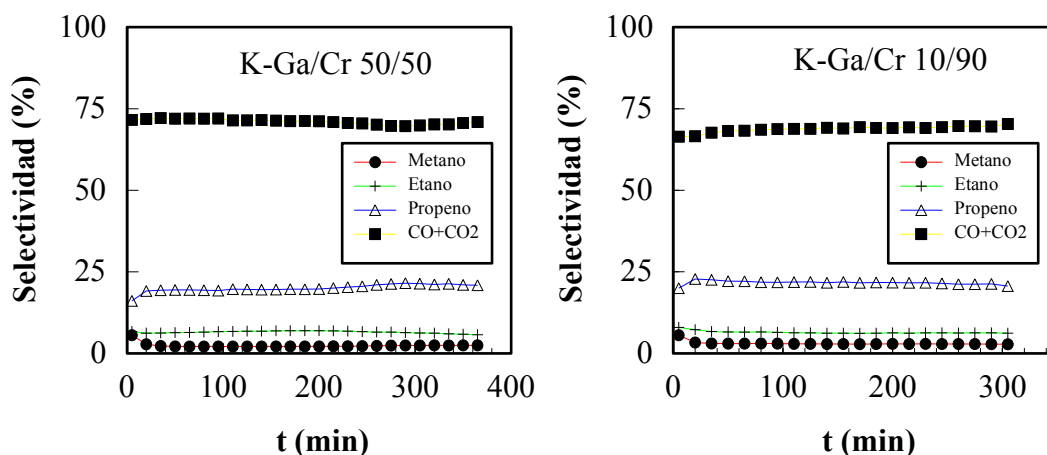


Figura 7.10.- Variación de la selectividad de los productos de DHO de propano con el tiempo de reacción para los catalizadores K-Ga/Cr.

#### 7.5.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN EN LA DHO.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica de DHO de los pilares Ga/Cr, utilizando para ello la muestra más activa, Ga/Cr 10/90. En la Figura 7.11 aparece representada la actividad para propeno a diferentes temperaturas.

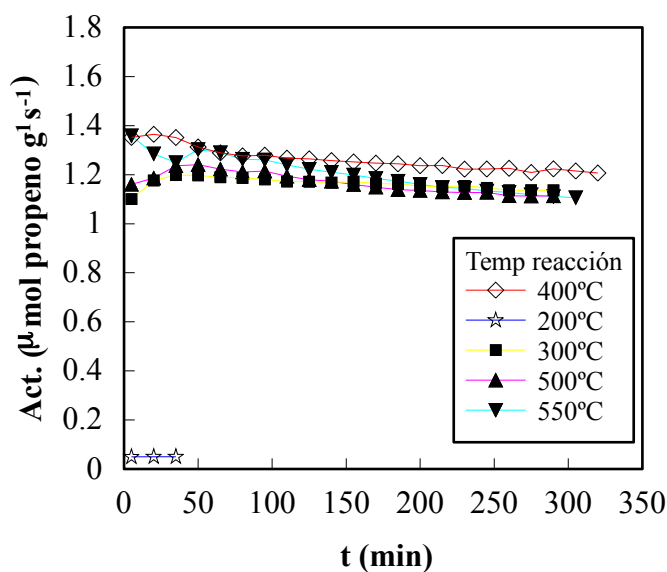


Figura 7.11.- Variación de la actividad catalítica de DHO de propano en función del tiempo para el catalizador Ga/Cr 10/90 a distintas temperaturas de reacción.

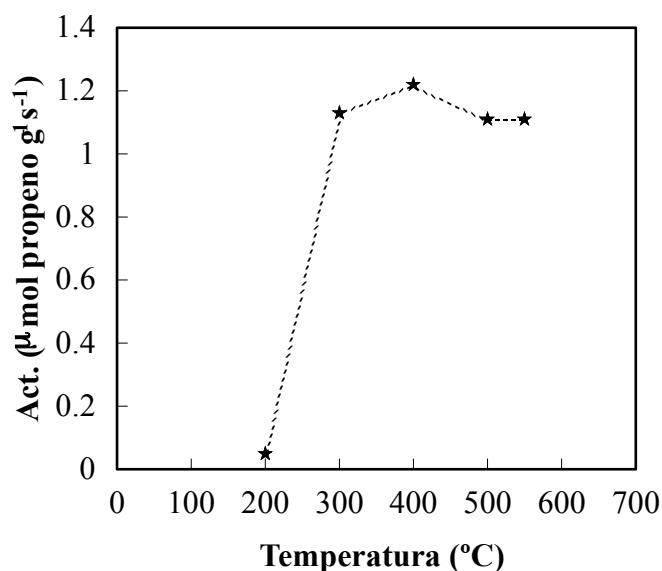
En la Tabla 7.5 se especifica el comportamiento catalítico de este catalizador Ga/Cr en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano a diferentes temperaturas de reacción. En dicha tabla aparecen los datos de conversión, actividades  $C_1$ ,  $C_2$ , y  $C_3$  y la selectividad para propeno.

**Tabla 7.5.-** Datos de DHO de propano a los 300 minutos y a distintas temperaturas de reacción para el catalizador Ga/Cr 10/90.

Temperatura	Conversión	Act $C_1^{(*)}$	Act $C_2^{(*)}$	Act $C_3H_6^{(*)}$	Select. $C_3H_6$
200°C	1.63	0.001	0.01	0.049	20.1
300°C	38.7	0.11	0.26	1.13	19.4
400°C	42.4	0.18	0.47	1.22	19.1
500°C	46.7	0.18	0.57	1.11	15.7
550°C	43.7	0.20	0.83	1.11	16.8

Condiciones de reacción:  $W/F=25.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol } C_3^{-1}$ , 300 minutos reacción.

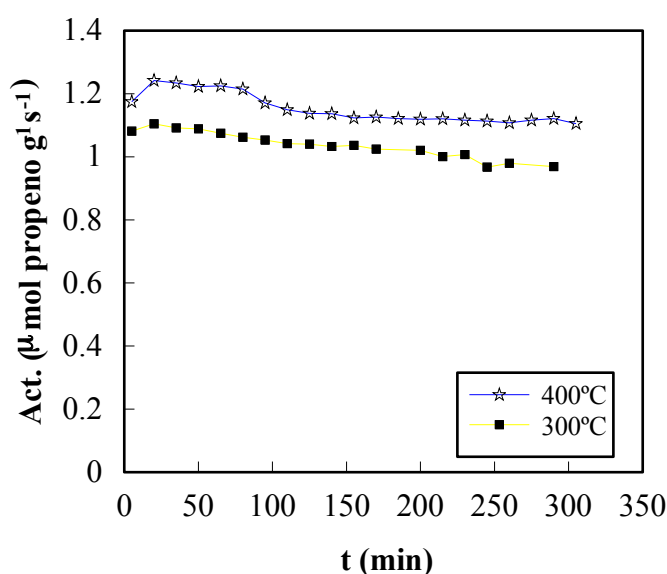
(\*) Unidades de la actividad:  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 7.12.-** Representación de la actividad para propeno a los 300 minutos y distintas temperaturas de reacción, usando el catalizador Ga/Cr 10/90.

En cuanto a la actividad hacia propeno se refiere, no aparecen diferencias significativas en el intervalo de temperaturas de reacción entre 300 y 550°C. En cambio, la selectividad para propeno decrece ligeramente con la temperatura a partir de 400°C. En cambio, cuando la reacción se lleva a cabo a 200°C la actividad del catalizador es prácticamente despreciable (Figura 7.12). Merece destacarse que la actividad de los catalizadores a 300°C es muy similar a la obtenida a 400°C. Esto significa que el uso de catalizadores basados en Cr(III) puede reducir al menos 200°C de temperatura de reacción de DHO de propano, lo cual es importante a la hora de evaluar el coste y la efectividad de los catalizadores. En nuestro caso los experimentos de DHO se llevaron a cabo a 400°C para hacer más comparativos los resultados de este trabajo con los reportados en la literatura y también para establecer comparaciones entre la DHO y la DH pura.

El comportamiento de los catalizadores Ga/Cr frente a la temperatura de reacción es general, como se comprueba para el material Ga/Cr 30/70, cuyos datos aparecen reflejados en la Figura 7.13 y en la Tabla 7.6.



**Figura 7.13.-** Variación de la actividad catalítica de DHO de propano con el tiempo para el catalizador Ga/Cr 30/70 a 300 y 400°C.

**Tabla 7.6.-** Datos de DHO de propano para el pilar Ga/Cr 30/70 a los 300 minutos y a 300 y 400°C, como temperaturas de reacción.

Temperatura	Conversión	Act C <sub>1</sub> <sup>(*)</sup>	Act C <sub>2</sub> <sup>(*)</sup>	Act C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>(*)</sup>	Select. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
300°C	31.6	0.08	0.27	1.02	21.3
400°C	36.6	0.08	0.37	1.12	20.2

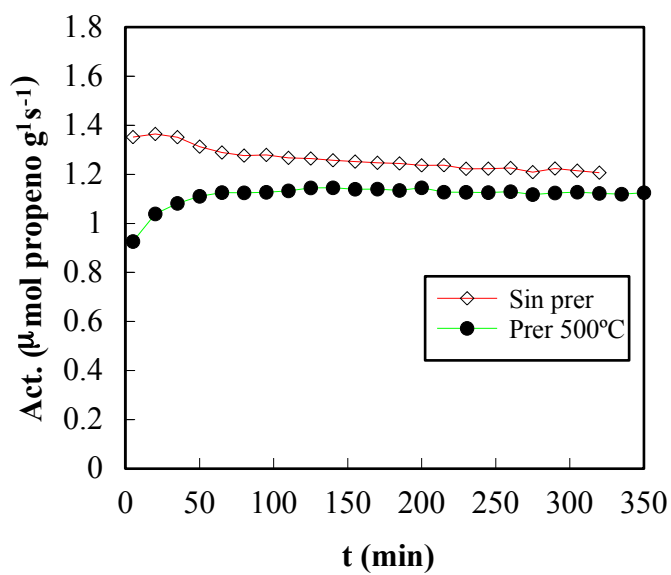
Condiciones de reacción: W/F=25.7 g<sub>cat</sub> h mol C<sub>3</sub><sup>-1</sup>, 300 minutos reacción.

(\*) Unidades de la actividad: μmol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

#### 7.6.- INFLUENCIA DE LOS PRETRATAMIENTOS.

Se ha elegido la muestra de mayor actividad catalítica en la DHO de propano para investigar el efecto de la reducción previa del catalizador. La muestra fue tratada a 500°C con H<sub>2</sub>/Ar 10/90 durante 15 minutos y, posteriormente, se sometió a la reacción de DHO. A dicha temperatura se observó en las curvas RPT-H<sub>2</sub> la existencia de un consumo de H<sub>2</sub> asignado a una parcial reducción de Cr(III) a Cr(II). En la Figura 7.14 se representa la variación de la actividad frente al tiempo de reacción para las muestras sin prerreducir y prerreducidas.

Puede observarse que la muestra prerreducida presenta una actividad inicial inferior a la de la muestra sin reducir, pero luego esta se incrementa con el tiempo, hasta alcanzar un valor constante y muy próximo al de la muestra no reducida previamente. Estos cambios de actividad indican claramente que la especie activa en la reacción es el Cr(III), ya que la oxidación de Cr(II) a Cr(III) mediante el oxígeno origina un incremento del número de especies activas de Cr(III) y, por consiguiente, un aumento de la actividad.



**Figura 7.14.-** Variación de la actividad en función del tiempo de reacción para el catalizador Ga/Cr 10/90, prerreducido y sin reducción previa.

# *Capítulo 8*

## *Conclusiones*





A partir de los datos expuestos a lo largo de esta memoria, se han extraído las siguientes conclusiones:

1.- Se ha sintetizado un serie de compuestos de intercalación de oligómeros mixtos Ga/Cr en  $\alpha$ -ZrP, por reacción a reflujo del fosfato en forma coloidal con disoluciones mixtas Ga/Cr en una relación molar desde 10/90 a 90/10. Las especies catiónicas intercaladas fueron oxihidroxiacetatos mixtos de galio(III) y cromo(III). Por calcinación de estos materiales precursores a 400°C y en atmósfera de N<sub>2</sub>, se han obtenido los correspondientes fosfatos expandidos con óxidos mixtos de cromo y galio (genéricamente denominados pilares mixtos de Ga/Cr)

2.- Los productos calcinados presentan áreas superficiales B.E.T. entre 145 y 348 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y volúmenes de poros de hasta 0.445 ml g<sup>-1</sup>. La alta porosidad observada revela que la presencia de pilares de óxidos mixtos Ga/Cr en la interlámina del fosfato genera una apertura laminar estable, en un amplio margen de temperaturas. Los parámetros texturales son función de la relación Ga/Cr, encontrándose la máxima porosidad en los materiales con relaciones Ga/Cr entre 10/90 y 70/30.

3.- las medidas de acidez superficial, suministradas por las técnicas de desorción termoprogramada de amoníaco (DTP-NH<sub>3</sub>) y espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida, han puesto de manifiesto la existencia de un elevado número de centros ácidos sobre la superficie de los pilares mixtos de Ga/Cr (hasta 2020  $\mu$ mol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> para el material Ga/Cr 30/70), y con un predominio de los sitios de Lewis respecto a los de Brønsted. El estudio de isomerización de 1-buteno revela la presencia de sitios ácidos de fortaleza media, pues el 67% de los productos de reacción fueron los isómeros de posición, *cis*-buteno y *trans*-buteno.

4.- Se ha aplicado la reacción de descomposición de isopropanol como test catalítico de las propiedades ácidas de los pilares mixtos Ga/Cr. Estos sólidos se

comportan exclusivamente como catalizadores de deshidratación, con una selectividad de casi el 100 % para propeno. Las actividades encontradas oscilaron entre  $12.6 \mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$ , para el material Ga/Cr 50/50 y  $18.2 \mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$  para el material Ga/Cr 10/90.

5.- Se ha estudiado la actividad de los pilares Ga/Cr en la oxidación total de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , presentando el pilar Ga/Cr 40/60 una conversión máxima del 95.7% a  $400^\circ\text{C}$ .

6.- Se ha estudiado el comportamiento catalítico de los pilares mixtos Ga/Cr en la reacción de deshidrogenación de propano en condiciones no oxidativas y oxidativas. En el primer caso, los valores de actividad inicial encontrados a  $550^\circ\text{C}$ , oscilaron entre  $0.47 \mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$  para la muestra Ga/Cr 90/10 y  $2.62 \mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$  para la muestra Ga/Cr 50/50. La desactivación inicial se atribuye a la deposición de residuos carbonosos sobre los sitios activos, originados por reacciones secundarias paralelas a la reacción principal de deshidrogenación. En presencia de oxígeno, los valores de actividad a  $400^\circ\text{C}$ , después de 5 horas de reacción, oscilaron entre 0.18 y 1.22  $\mu\text{mol propeno g}^{-1}\text{s}^{-1}$ . En estas condiciones, la desactivación de los catalizadores fue casi inapreciable.

7.- La alta actividad de deshidrogenación mostrada por los catalizadores estudiados se atribuye principalmente a la presencia de Cr(III) con vacantes de coordinación que, en atmósfera inerte, pueden activar la molécula de propano, eliminando hidrógeno; mientras que en atmósfera oxidativa, tiene la capacidad de activar al oxígeno, coordinándose lábilmemente con él, y transferirlo a la molécula de propano para formar propeno y agua.

# *Capítulo 9*

## *Bibliografía*



---

## A

---

Ai M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, **50**, 355.

Abello M. C., Gómez M. F. y Cadús L. E., *Ind. Eng. Chem. Rev.*, 1996, **35**, 2137.

Alberti G., "Layered acid salts of tetravalent metals and their organic derivatives as Ion-exchange, intercalating agents and molecular sieves. Recent Developments in Ion exchange", Eds P.A. Williams and M.J. Hudson. Elsevier Applied Science, London, 233-248, 1987.

Alberti G., Casciola M. y Costantino U., "Inorganic ion-exchange Pellicles obtained by Delaminations of  $\alpha$ -Zirconium Phosphate", *J. Colloid interface Sci.*, 1985, **107**, 256-263.

Alberti G., Costantino U., Allulli S. y Tomassini N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**, 1113.

Alberti G., Costantino U., Casciola M., Vivani R. y Peraio A., *Solid State Ionics*, 1991, **46**, 61.

Alberti G. y Torracca E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 317.

Albertsson J., Oskarsson A., Tellgren R. y Thomas J. O., "Inorganic ion exchangers.10. A neutron power diffraction study of thre hydrogen geometry in  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. A model for the ion exchange", *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1574-1577.

Ashmawy F. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1980, **76**, 2096.

---

## B

---

Baes C. B. Jr. y Mesmer R. E., "The Hydrolysis of Cations", Willey, New York, 1976.

Barias O. A., Holmen A. y Blekkan E. A., *Journal of Catalysis*, 1996, **158**,1.

Barrer R. M. y McLeod D. N., "Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetraalkylammonium montmorillonites", *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1290-1300.

Bartley G. J. J. y Burch R., *Appl. Catal.*, 1985, **19**, 175.

Bartley G. J. J. y Burch R., *Appl. Catal.*, 1986, **28**, 209.

Bettahar M. M., Costentin G., Savary L. y Lavalley J. C., *Applied Catalysis A: General*, 1996, **145**, 1.

Benhamza H., Bouhaouss A., Josien F.A. y Livage J., *J.Chem. Phys.*, 1991, **88**, 1875-1873.

Béres A., Hannus I. y Kiricsi I., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1995, **1**, 55.

Bergaya Y., Hassoun N., Barrault J. y Gatineau L., "Pillaring of synthetic hectorite by mixed (Al<sub>13-x</sub>Fe<sub>x</sub>) pillars", *Clay Minerals*, 1993, **28**, 109-122.

Berteau P., Ceckiewicz S. y Delmon B., *Applied Catalysis*, 1987, **31**, 361-383.

Bjerrum N., "Studier over basiska kromiforbindeiser", Tesis Doctoral, Copenhagen, 1908.

Blasco T., Concepción P., López Nieto J.M. y Pérez Pariente J., *Journal of Catalysis*, 1995, **152**, 1.

Blasco T., López Nieto J.M., Dejoz A. y Vázquez M. I., *Journal of Catalysis*, 1995, **157**, 271.

Blasco T. y López Nieto J.M., *Applied Catalysis A:General*, 1997, **157**, 117.

Boisdrón N., Monnier A., Jalowiecki-uhamel L. y Barbaux Y., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91(17)**, 2899.

Bornholt K., Corker J. M., Evans J. y Rummy J. M., "EXAFS studies of the formation of chromia pillared clay catalysts", *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2.

Bradley S. M., Kydd R. A. y Yandagni R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990a, 413.

Bradley S. M., Kydd R. A. y Yandagni R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990b, 2653.

Bradley S. M., Kydd R. A. y Yandagni R., *Magn. Reson. Chem.*, 1990c, **28**, 746.

Bradley S. M. y Kydd R. A., *Catalysis Letters*, 1991, **8**, 185-192.

Bradley S. M., Kydd R. A. y Fyfe C. A., *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1181-1185.

Bradley S. M. y Kydd R. A., *Journal of Catalysis*, 1993, **141**, 239.

Brindley G. W. y Sempels R. E., "Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites", *Clays Clay Miner.*, 1977, **12**, 229-237.

Brindley G. W. y Yamanaka S., "A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers", *Am. Minerals*, 1979, **64**, 830.

Brindley G. W. y Kao C. C., *Clays Clay Miner.*, 1980, **28**, 435.

Burch R. y Warburton C. I., "Zr-Containing pillared interlayer Clays. I. Preparation and structural Characterization", *J. Cat.*, 1986, **97**, 503-510.

Burch R. y Warburton C. I., "Zr-Containing pilared interlayer Clays. II. Catalytis activity for the conversion of methanol into Hydrocarbons", *J. Cat.*, 1986, **97**, 511-515.

## C

Carr R. M., *Clays Clay Miner.*, 1985, **33**, 357.

Carrado K. A., Suib S. L., Skoularikis N. D. y Coughlin R. W., *Inorg. Chem.*, 1986a, **25**, 4217-4221.

Carrado K.A., Kostapapas A., Suib S. L. y Coughlin R. W., *Solid State Ionics*, 1986b, **22**, 117-125.

Chatterjee S. y Green H. L., *Journal of Catalysis*, 1991, **130**, 76

Chatterjee S., Green H. L. y Joon Park Y., *Journal of Catalysis*, 1992, **138**, 179

Christiano S. P., Wang J. y Pinnavaia T. J., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1222.

Clearfield A., "Role of ion exchange in solid-state chemistry", *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 125-148.

Clearfield A., "Layered Phosphates, Phosphites and Phosphonates of Groups 4 and 14 Metals", *Comments Inorg., Chem.*, 1990, **10** (2/3), 89-128.

Clearfield A. y Thakur D. S., *J. Cat.*, 1980, **65**, 185.

Clearfield A. y Roberts B. D., "Pillaring of Layered Zirconium and Titanium Phosphate", *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3237.

Concepción P., López Nieto J. M. y Pérez Pariente J., *Journal of Molecular Catalysis*, 1995, **99**, 173.

Contescu C., Popa V. T., Miller J B., Ko E. I. y Schwarz J. A., *Journal of Catalysis*, 1995, **157**, 244.

Costantino U. y Gasperoni A., "Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. XI. Synthesis and ion exchange properties of tin (IV) phosphate and tin (IV) arsenate", *J. Chromatography*, 1980, **51**, 289-296.

Costantino U., Isernia A. y Demeo G., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, **53**, 2384.



Corma A., López Nieto J. M., Paredes N., Pérez M., Shen Y., Cao H. y Suib S. L., *Studied Surface Science Catalysis*, 1992, **72**, 213.

Corma A., López Nieto J. M. y Paredes N., *Journal of Catalysis*, 1993, **144**, 425.

Corma A., López Nieto J. M., Paredes N. y Pérez M., *Applied Catalysis A: General*, 1993, **97**, 159.

Cotton F. A. y Wilkinson G., “Química Inorgánica Avanzada” Ed. Limusa, 1986.

Craig H. R. y Tyree S. Y., *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 591.

Cranston R. W. y Inkey F. A., The Determination of Pore Structure from Nitrogen Adsorption Isotherms, *Adv. Catal.*, 1957, **9**, 143.

## D

Damon J. P., Delmon B. y Monnier J. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I*, 1977, **73**, 372.

Datka J., Turek A. M., Jehng J. M. y Wachs I. E., *J. Catal.* 1992, **135**, 186.

De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Cimino A. y Indovina V., *Appl. Cat.*, 1992, **81**, 113.

De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Garrone E., Ghiotti G., Campa M. C. y Indovina V., *Journal of Catalysis*, 1994, **148**. 36.

Dines M. B. y Digiacomio P. M., *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 92.

Douglas R.M., *Acta Crystallog.*, 1957, **10**, 423.

Dumez F. J. y Froment G. F., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1976, **15**, 291.

## E

---

Endo T., Mortland M. M. y Pinnavaia T. J., *Clays Clay Minerals*, 1980, **28(2)**, 105.

Endo T., Mortland M. M. y Pinnavaia T. J., *Clays Clay Minerals*, 1981, **29(2)**, 153.

Eon J.G., Pries de Oliveira P.G., Lefebvre F. y Volta J.C., “New Developments in Selective Oxidation II”, Eds V. Cortés Correrán y S. Vic Bellón, 83-92, 1994.

Erdmann H., *Leder*, 1963, **14**, 249.

Ewing F. J., *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 203.

## F

---

Farfán Torres E. M., “*Argiles Activées par pontage au zirconium- Propriétés Physico-Chimiques*”. Tesis Doctoral, Louvain-La-Neuve, 1989.

Ferragina C., La Ginestra A., Massucci M. A., Patrono P. y Tomlinson A.A.G., *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4762.

Ferragina C., La Ginestra A., Massucci M. A., Patrono P. y Tomlinson A. A. G., *J Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 265, *Mat. Res. Bull.*, 1987, **22**, 29.

Ferragina C., La Ginestra A., Massucci M. A., Patrono P. y Tomlinson A.A.G., *Mat. Res. Bull.*, 1987, **22**, 29.

Flanigen E. M., Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Zeolites, L.V. Rees (ed.), Heyden, London, 1980.

---

## G

---

Gaaf J., Van Santen R., Knoester A. y Van Wingerden B., "Synthesis and catalytic properties of pillared nickel substituted mica montmorillonites clays", *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1983, 655-657.

Gao X., Ruiz P., Xim Q., Guo X. y Delmon B., *Journal of Catalysis*, 1994, **148**, 56

Garbine G. y Grange P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1729.

Gil A., Guiu G., Grange P. y Montes M., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 301-312.

González F., Pesquera C., Blanco C., Benito I y Mendioroz S., *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 727.

Gorriz O. F., Arrua L. A., Cadus L. E. y Rivorola J. B. P., *Latin Am. Appl. Res.*, 1989, **19**, 31.

Gorriz O. F., Cortés Corverán V. y Fierro J. L. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **12**, 31.

Greenwood N. y Earnshaw A., "The inorganic Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Oxford, 1984, p. 191.

Grim R. E., *Clay Mineralogy*, 2ª ed., McGraw-Hill Book-Company, N.Y., 1968.

Grzybowska B., Mekss P., Grabowski R., Wcislo K., Barboux Y. y Gengembre L., "New Developments in Selective Oxidation II", Eds V. Cortés Correrán y S. Vic Bellón, 151, 1994.

Guerrero Ruiz A., Rodríguez Ramos I., Fierro J. L. G., Jiménez López A., Olivera Pastor P. y Maireles Torres P., *Applied Catalysis A: General*, 1992, **92**, 81-92.

## H

---

Hanuza J., Jezowska-Trzebiatowska B. y Oganowski W., *Journal molecular Catalysis*, 1985, **29**, 109.

Hashiguchi T. y Sakai S., “*Acid-Base Catalysis* “. Editado por Tanabe K., Hattori H., Yamaguchi T. y Tanaka T., 1988. Ed. Kodansha, Tokio, Japón.

Hattori T., Ishiguro A. y Murakami Y., “Acidity of crystalline Zirconium phosphate”, *J. Inor. Nucl. Chem.*, 1978, **40**, 1107-1111.

## J

---

Jacobs P., Pontcelet G. y Schultz A., French Patent 2512043, 1982.

Jander G. y Pluskal H. Z., *Anorg. Allg. Chem.*, 1957, **291**, 67.

Jeffery P.G., *Chemical Methods of Rock Analysis*. 2ªEd., Pergamon Press, 1975

Jiménez López A., Maireles Torres P., Olivera Pastor P., Rodríguez Castellón E., Hudson M. J. y Sylvester P., “Intercalates of  $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O with aromatic and heterocyclic bases and some comments on their orientation in the layer region”. *J. Incl Phenom.*, 1990, **9**, 207-217.

Jiménez López A., Rodríguez Castellón E., Olivera Pastor P. y Maireles Torres P., *Materials Science Forum*, 1992, 91-93, 141-146.

Jiménez López A., Maza Rodríguez J., Olivera Pastor P., Maireles Torres P. y Rodríguez Castellón E., *Clays and Clay Minerals*, 1993, **41**, 3, 328.

Jiménez López A., Maireles Torres P., Olivera Pastor P. y Rodríguez Castellón E., *Multifuntional Mesoporous Inorganic Solids*, Sequeira C. A. C. y Hudson M. J. (eds.). Klumer Academic Publishers, Amsterdam, 273-287, 1993.

JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Index to the Powder Diffraction Files; ASTM : PHILADELPHIA, PA, 1982.

Johansson G., *Acta Chem.Scand.*, 1962, **16**, 403-420.

Johansson G., *Acta Chem.Scand.*, 1962, **14**(3), 771-772.

Jones D. L., Rozière J., Maireles Torres P., Jiménez López A., Olivera Pastor P., Rodríguez Castellón E. y Tomlinson A. A. G., *Inor. Chem.*, 1995, **34**, 4611-4617.

## K

Kikuchi E., Hamana R., Nakano M., Takehara M. y Morita Y., *J. Jpn. Pet. Inst.*, 1983, **26**, 116.

Kloprogge J.T., Booy E., Jansen J.B.H. y Geus W., *Clay Minerals*, 1994, **29**, 153-167.

Knudson M. I. y McAtee J. L., "The effect of cation exchange of tris-ethilendiamine cobalt (II) for sodium on nitrogen sorption by montmorillonite", *Clays Clay Miner.*, 1973, **21**, 19-26.

Kolaczowski R. y Plane R. A., *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 322.

Könit P. y Tétényi P., *Acta Chimica Acad. Sci. Hungar.*, 1976, **89**, 123.

Könit P. y Tétényi P., *Acta Chimica Acad. Sci. Hungar.*, 1976, **89**, 137.

Kostapapas A., Suib S. L. y Coughlin R. W., "Mössbauer studies of iron containing pillared clays", 191<sup>st</sup> ACS Nat. Meet., *New York Div. Inor. Chem.*, Abstract 320, 1986.

Kullberg L. y Clearfield A., *J. Phys.*, 1981, **85**, 1585.

## L

---

La Ginestra A., Patrono P., Massuci M. A., Galli P. y Ferragina C., *Proc. XIX Congr. Naz. Chimica Inorganica*. S. Magherita di Pula, Cagliari (ed.), 1986.

La Ginestra A., Patrono P., Berardelli M. L., Galli P., Ferragina C. y Massucci M. A., *Journal of Catalysis*, 1987, **103**, 346.

Lambert J. F., Chevalier S., Franck R., Suquet H. y Barthomeuf D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, **90(4)**, 675-682.

Lee W. Y. y Tatarchuck B. J., "Mössbauer studies of high surface area pillared-clays containing mixed metal complexes", *Hyperf. Inter.*, 1988, **41**, 661-664.

Lee W. Y., Raythatha R. H. y Tatarchuck B. J., "Pillared-clay catalysts containing mixed-metal complexes. I. Preparation and Characterization", *J. Cat.*, 1989, **115**, 159-179.

Lindblad T., Rebenstorf B., Yan Z. Y Anderson S. L. T., *Applied Catalysis A: General*, 1994, **112**, 187.

López Nieto J. M., Dejoz A. Vázquez M. I., *Applied Catalysis A*, 1995, **132**, 41.

Lowell S. y Shields J. E., *Power Surface Area and Porosity*, Power Technology Serie, 2<sup>th</sup> ed., Chapman and Hall, London, 1984.

Lugo H. J. y Lunsford J. H., *Journal of Catalysis*, 1985, **91**, 155.

Lussier R. J., Magee J. S.Jr. y Vaughan D. E. W., "Pillared interlayer clays (PILC) cracking catalysts. preparation and properties", *Proc. 7<sup>th</sup> Canadian Symp. Catal.*, S.E. Wanke y S.K. Chakrabarty (ed.), Edmonton, Alberta, 1980.

## M

---

Mac Lachlan D. J. y Bibby D. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1989, 895.

Maireles Torres P., Olivera Pastor P., Rodríguez Castellón E., Jiménez López A. y Tomlinsom. A. A. G., "Porous chromia-pillared  $\alpha$ -Tin Phosphate material", *J. Solid State Chem.*, 1991a, **94**, 368.

Maireles Torres P., Olivera Pastor P., Rodríguez Castellón E., Jiménez López A. y Tomlinsom. A. A. G., "Porous chromia-pillared  $\alpha$ -Zirconium Phosphate material prepared via colloid methods" *J. Mater. Chem.*, 1991b, **1**(5), 739-746

Maireles Torres P., Olivera Pastor P., Rodríguez Castellón E., Jiménez López A. y Tomlinsom. A. A. G., *J. Incl. Phenom.*, 1992, **14**, 327.

Marcilly C. y Delmon B., *Journal of Catalysis*, 1972, **24**, 336.

Martin Luengo M. A., Martins Carvalho M., Ladriere J. y Grange, P., "Fe(III)-Pillared montmorillonites: preparation and characterization", *Clay Minerals*, 1989, **24**, 495.

Matralis H. K., Ciardelli M., Ruwet M. y Grange P., *Journal of Catalysis*, 1995, **157**, 368.

Mérida Robles J. M., Olivera Pastor P., Jiménez López A. y Rodríguez Castellón E., "Advances in Porous Materials". Publicado por : Material Research Society, Ed: Komarneni S., Smith d. M. y Beck J. S. 1994, 169-174.

Meunieur F. C., Yasmeeen A. y Ross J. R. H., *Catalysis Today*, 1997, **37**, 33.

Michel E. y Weiss A., "Kristallines zirkonphosphate, ein kation-enaustauscher mit schichtstruktur und inner kristallinen quellung svermögen", *Z. Naturforsch.*, 1965, **B20**, 1307.

Moeller T y King G. I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1355.

Moeller T y King G. I., *J. Phys. Colloid Chem.*, 1959, **59**, 999.

Mortland M. M. y Berkheiser V. E., *Clays Clay Miner.* 1976, **24**, 60.

## N

---

Nakamoto K., “*Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, 4ª Ed., Wiley Inters. Publ., New York, 1986.

Náray Szabó I. “*Inorganic Crystal Chemistry*”. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969

Noda H., Tone S. y Otake T., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1974, **7**, 110

## O

---

Ocelli M. L. y Finseth D. H., “Preparation and Characterization of pillared hectorite catalyst.”, *J. Cat.*, 1986, **99**, 316-326.

Ocelli M. L. y Rennard R. J., “Hydrocracking with pillared clays”, Prep. Rap. Am. Chem. Soc., 188<sup>th</sup> Nat. ACs Meet. Div. Fuel Chem., Philadelphia, 1984, **29**, 30-39.

Ocelli M. L., “Surface and catalytic properties of some pillared clays”, *Proc. Int. Clay Conf. Denver*, 1987, 319-323.

Ocelli M. L., “New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalysts”, *J. Mol. Cat.*, 1986, **35**, 377-389.

Olivera Pastor P., Jiménez López A., Maireles Torres P., Rodríguez Catellón E., Tomlinson A.A.G. y Alagna L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1989, 751-752..

Olivera Pastor P., Maza Rodríguez J., Maireles Torres P., Rodríguez Castellón E. y Jiménez López A., “Mixed Alumina-Chromia Pillared Layered  $\alpha$ -Zirconium Phosphate”, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4** (2), 179-184.

Olivera Pastor P., Maza Rodríguez J., Jiménez López A., Rodríguez Ramos I., Guerrero Ruiz A. y Fierro J. L. G., “New Oxidation in Selective Oxidation II” Eds: V. Cortés Correrán y S. Vic Bellón, 103-111, 1994.



---

## P

---

Parmaliana A., Sokolovskii V., Miceli D. y Giordano N., *Applied Catalysis A: General*, 1996, **135**, L1.

Parrry E. P., *J. Catal.*, 1963, **2**, 376

Patrono P., La Ginestra A., Ramis G. y Busca G., *Appl.Catal.A*, 1994, **107** 249.

Patterson C. S. y Tyree S. Y., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **79**, 1355.

Pérez Reina F. J., Olivera Pastor P., Rodríguez Castellón E. y Jiménez López A., *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, **122**, 231.

Pinnavaia T. J., Tzou M. S. y Landau S. D., “New Chromia Pillared Clay Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 4738-4785.

Plee D., Borg F., Gatineau L. y Fripiat J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2362.

Poncelet G. y Shutz A., “ Pillared Montmorillonite and Beidellite. Acidity and Catalytic Properties “, in *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems.*, R. Setton ed., Riedel P.C., Holland, 1986.

---

## R

---

Rahman A. y Ahmed M., “Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries”, Eds. M. Absi-Halabi et al., 419, 1995.

Ramachandran B., Green H. L. y Chatterjee S., *Applied Catalysis B*, 1996, **8**, 157.

Rengasamy P. y Oades J. M., *Aust. J. Soil Res.*, 1978, **16**, 53.

Rodríguez Castellón E., Olivera Pastor P., Jiménez López A., Maireles Torres P., Hudson M. J. y Sylvester P., “Intercalation of aromatic amines into  $\alpha$ -hydrogenphosphate monohydrate”, *Can. J. Chem.*, 1989, **67** (12), 2095-2101.

Rodríguez Castellón E., Olivera Pastor P., Jiménez López A., Sanz J. y Fierro J. L.; “MAS-NMR study of Pillared  $\alpha$ -Tin and  $\alpha$ -Zirconium Phosphate with Aluminum Oligomers”, *J. American Chemical Society*, 1994.

Rodríguez Castellón E., Jiménez López A., Olivera Pastor P., Mérida Robles, J. M., Pérez Reina F. J., Alcántara Rodríguez M., Souto Bachiller F. A., Rodríguez Rodríguez L. A. y Siegel G. G., “ Intercalation of thionine in colloidal  $\alpha$ -zirconium phosphate”, *Materials Science Forum*, 1994, vols. 152-153, 379-382.

Rotzinger F. P., Stünzi H. y Marty W., “Early stages of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution.3. Kinetics of dimerization of the deprotonated aqua ion”, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 489.

Roy, R., Hill, V.G., y Osborn, E.F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 719.

Ruff J. K. y Tyree S. Y., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5654.

## S

---

Sagewa K., Kurusu Y., Nikajima Y. y Kunushita M., *J. Catal.*, 1985, **94**, 491.

Santamaria González J., Martínez Lara M., Bañares M. A., Rodríguez Castellón E., Fierro J. L. G. y Jiménez López A., *J. of Catalysis*, 1998, en prensa.

Sato M., Toita M., Sodesawa T. y Nozaki F., *Applied Catalysis*, 1990, **62**, 73.

Schart U., Scharmi-Marth M., Wokaun A. y Baiker A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3299.

Shabtai J., Frydmand N. y Lazar R., Proc.6<sup>th</sup> Int. Congr. Cat., 1976, **B5**, 1.

Sing, K.S.W., en “ *Surface Area Determination* ” D.H. Everett y R.H.Ottewill (eds), Butterworths, London , 1970.

Skoularikis N. D., Coughlin R. W., Kostapapas A., Carrado K. y Suib S. L., *Appl. Cat.*, 1988, **39**, 61-76.

Spiccia L. y Marty W., “The fate of *active* Chromium hydroxide,  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in aqueous suspension. Study of the chemical changes involved in its aging”, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 266-271.

Spiccia L., “Solubility of Chromium (III) hidroxides”, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 432-434.

Sterte J., *Clays Clay Miner.*, 1986, **34 (6)**, 658.

Sterte J. y Shabtai J., “Cross-linked smectites. V. Synthesis and properties of hydroxy-silicoaluminium montmorillonites and fluorhectorites”, *Clays and Clay Minerals*, 1987, **35**, 429-439.

Storaro L., Ganzerla R., Lenarda M., Zanoni R., Jiménez-López A., Olivera Pastor P. y Rodríguez-Castellón E., *Journal of Molecular Catalysis*, 1997, **115**, 329.

Stünzi H. y Marty W., “Early stages of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution.1. Characterization of a tetrameric species”, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2145

Stünzi H., Rotzinger F. P. y Marty W., “Early stages of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution.2. Kinetics and mechanism of the interconversion between two tetrameric species”, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2160-2164.

Suib S. L., Tanguay F. J. y Ocelli M. L., “Comparison of the photochemical and photophysical properties of clays, pillared clays and zeolites”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6972-6977.

## T

---

Tang X., Xu W-Q., Shen Y-F y Suib S. L., *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 102-110.

Thomas B., Görz H. y Schönherr S., *Z. Chem.*, 1987, **27**, 183.

Tilak D., Tennakoon B., Jones W. y Thomas J. M., “ Structure aspects of metal-oxide pillared sheet silicates. An investigation by Magic-angle-spinning Nuclear Magnetic Resonance, Fourier-transform Infrared Spectroscopy and Power X-Ray Diffractometry”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 1985, **82**, 3081-3095.

Toei R., Nakanishi K., Yamada K. Okazaki M., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1975, **8**, 131.

Traynor M. F., Mortland M. M. y Pinnavaia T. J., “Ion exchanged and intercalation reactions of hectorite with tris-bipyridil metal complexes, *Clays Clay Mineral*, 1978, **26**, 319-326.

Trombetta M., Busca G., Rossini S., Piccoli V., y Cornaro U., *Journal of Catalysis*, 1997, **168**, 334

Trombetta M., Busca G., Rossini S., Piccoli V., y Cornaro U., *Journal of Catalysis*, 1997, **168**, 349

Troup J. M. y Clearfield A., “On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate. 20. Refinement of the crystal structure of  $\alpha$ -zirconium phosphate”, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 3311-3314.

Tsuchiya S., Yamaguchi H., Nikashima Y. y Imamura H., *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, **193**, 52.

## V

---

Vaughan D. E. W., Pillared Clays. A historical perspective, en “Catalysis Today. Pillared Clays”, R. Burch (ed.), Elsevier.1988.

---

Vaughan D. E. W., "Multimetallic pillared interlayered clay products and process", U.S. Patent no. 4666877, 1987.

Vaughan D. E. W., Lussier R. J. y Magee S. L. Jr., " Pillared interlayered clay materials useful as catalysts and sorbents", U.S. Patent no. 4176090, 1979.

Vaughan D. E. W., Lussier R. J. y Magee S. L. Jr., "Stabilized pillared interlayered clays", U.S. Patent no. 4248739, 1981.

Vieira Coelho A. y Poncelet, *Appl. Catal.*, 1991, **77**, 303.

Vliers D. P., Schoonheydt R. A. y De Shrijver R. C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1985, **1**, 81, 2009.

## W

---

Ward J.W., *J. Colloid Interface, Sci.*, 1968, **28**, 269.

## Y

---

Yamagishi K., Namba S. y Yashima T., " *Acid-Base Catalysis* ". Editado por Tanabe K., Hattori H., Yamaguchi T. y Tanaka T., 1988. Ed. Kodansha, Tokio, Japón.

Yamanaka S. y Brindley G. W., "Hydroxy-nickel interlayering in montmorillonite by titration method", *Clays and Clay Minerals*, 1978, **26**, 21-24.

Yamanaka S. y Brindley G. W., "High surface solids obtained by reaction of montmorillonites with zirconylchloride", *Clays and Clay Minerals*, 1979, **27**, 119-124.

Yamanaka S, Yamashita G. y Hattori M., *Clays and Clay Minerals*, 1980, **28(4)**, 281.

Yamanaka S., Doi T., Sako S. y Hattori M., “High Surface Area Solids obtained by Intercalation of Iron Oxide Pillars in Montmorillonite”, *Mat. Res. Bull.*, 1984, **19**, 161-168.

Yamanaka S., Nishihara T. y Hattori M., “Preparation and properties of titania pillared clay”, *Mat. Chem. Phys.*, 1987, **17**, 87-101.

Yamanaka S. y Hattori M., Iron oxide pillared Clay, en “*Catalysis Today. Pillared Clays*”, Ed. R. Burch, Elsevier, Amsterdam, 1988.

Yeates R. C., Kuznicki S. M., Lloyd L. B. y Eyring E. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, **43**, 2355.

Yoon Y.S, Ueda W. y Morooka Y., *Catalysis Letters*, 1995, **35**, 57.

## Z

---

Zhao D., Yang Y. y Guo X., “Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared clays”, *Zeolites*, 1995, **15**, 58-66.

# *Capítulo 10*

*Anexos*





**Tabla 10.1.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 10/90 (Calcinada 400°C  $N_2$ ).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0028	46.984	0.9249	285.78
0.0399	66.874	0.8657	280.42
0.1015	81.126	0.7879	273.09
0.1733	94.537	0.7051	261.79
0.2672	107.71	0.6370	242.21
0.3560	121.49	0.5818	211.56
0.4447	134.79	0.5128	177.70
0.5325	148.91	0.4250	141.76
0.6163	164.33		
0.6982	182.11		
0.7741	203.18		
0.8402	228.48		
0.8826	248.93		
0.9142	265.04		
0.9378	278.28		
0.9625	288.18		

**Tabla 10.2.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 30/70 (Calcinada 400°C  $N_2$ ).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0009	38.192	0.9262	219.97
0.0255	57.374	0.8505	217.49
0.0891	72.479	0.7600	215.34
0.1652	85.450	0.6725	210.94
0.2477	96.844	0.5840	207.27
0.3294	108.01	0.4965	200.45
0.4080	119.61	0.4818	170.29
0.4867	132.11	0.4414	133.08
0.5663	146.50		
0.6430	163.45		
0.7187	183.20		
0.7984	203.52		
0.8761	215.67		
0.9429	219.17		
0.9783	222.21		

**Tabla 10.3.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 40/60 (Calcinada 400°C  $N_2$ ).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0125	47.926	0.9346	182.47
0.0771	63.433	0.8625	179.53
0.1626	76.279	0.7705	176.53
0.2571	87.024	0.6765	172.54
0.3491	98.446	0.5727	167.83
0.4451	109.75	0.4955	149.97
0.5390	120.34	0.4272	119.96
0.6350	131.28		
0.7368	143.45		
0.8328	157.36		
0.9218	171.50		
0.9812	185.06		

**Tabla 10.4.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 50/50 (Calcinada 400°C  $N_2$ ).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0123	40.980	0.9120	201.14
0.0775	54.804	0.8458	199.52
0.1605	65.166	0.7638	196.69
0.2480	73.751	0.6818	191.37
0.3320	83.895	0.5859	185.41
0.4179	94.601	0.5039	176.90
0.4990	105.87	0.4664	150.89
0.5849	117.44	0.3873	126.23
0.6640	130.16		
0.7460	145.09		
0.8280	161.64		
0.8932	178.34		
0.9337	190.97		
0.9683	199.93		

**Tabla 10.5.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 70/30 (Calcinada 400°C  $N_2$ ).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0006	28.432	0.9720	180.45
0.0220	45.821	0.8710	176.24
0.0877	58.923	0.7519	174.31
0.1783	70.783	0.6390	171.85
0.2800	81.327	0.5350	168.81
0.3720	93.253	0.4610	152.42
0.4660	107.08	0.4290	118.48
0.5600	122.76		
0.6560	140.15		
0.7480	157.23		
0.8599	170.92		
0.9529	176.20		
0.9899	195.54		

**Tabla 10.6.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 90/10 (Calcinada 400°C  $N_2$ ).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0102	22.648	0.9575	213.42
0.0577	29.577	0.8784	207.66
0.1324	36.207	0.7816	199.98
0.2213	41.325	0.6867	185.86
0.3102	47.741	0.6205	157.23
0.4100	54.953	0.5533	116.62
0.5039	63.472	0.4812	79.993
0.5958	73.633	0.3359	56.828
0.6857	87.619		
0.7648	106.06		
0.8349	132.95		
0.8991	170.50		
0.9515	199.67		
1.0039	220.10		

**Tabla 10.7.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 10/90 (Calcinada 400°C  $N_2$  y cambiado con potasio).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0156	47.979	0.9159	234.58
0.0816	62.431	0.8357	229.84
0.1681	74.865	0.7458	222.99
0.2590	85.193	0.6500	214.69
0.3470	95.822	0.5669	198.96
0.4340	106.28	0.4789	179.49
0.5219	117.10		
0.6001	130.43		
0.6842	144.62		
0.7673	162.24		
0.8426	183.91		
0.9188	212.38		
0.9608	236.22		

**Tabla 10.8.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 30/70 (Calcinada 400°C  $N_2$  y cambiado con potasio).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0121	48.206	0.9429	192.45
0.0799	64.917	0.8497	183.80
0.1797	79.327	0.7387	178.35
0.2848	91.056	0.6257	173.56
0.3752	102.20	0.5117	167.76
0.4724	115.20	0.4656	139.99
0.5677	129.84	0.3742	109.43
0.6601	146.18		
0.7534	164.15		
0.8889	183.55		
0.9862	202.78		

**Tabla 10.9.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 40/60 (Calcinada 400°C  $N_2$  y cambiado con potasio).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0019	32.653	0.9275	163.15
0.0589	49.662	0.8475	153.74
0.1482	62.067	0.7507	146.52
0.2394	71.509	0.6480	139.78
0.3206	85.151	0.5415	132.80
0.4252	93.886	0.4643	114.15
0.5219	103.90		
0.6217	114.42		
0.7194	124.74		
0.8113	137.10		
0.9032	151.35		
0.9677	170.70		

**Tabla 10.10.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 50/50 (Calcinada 400°C  $N_2$  y cambiado con potasio).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0035	27.698	0.9537	172.27
0.0581	38.818	0.8839	157.34
0.1467	48.216	0.7718	146.96
0.2418	55.527	0.6676	137.32
0.3323	64.430	0.5683	124.71
0.4228	73.847	0.4818	104.09
0.5113	82.930	0.3982	78.446
0.6017	93.861		
0.6912	105.78		
0.7758	119.19		
0.8692	138.51		
0.9459	161.57		
0.9891	184.37		

**Tabla 10.11.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 70/30 (Calcinada 400°C  $N_2$  y cambiado con potasio).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0029	30.535	0.9237	148.14
0.0551	43.668	0.8445	142.64
0.1354	53.627	0.7419	138.63
0.2287	62.061	0.6353	134.76
0.3284	72.116	0.5249	130.10
0.4183	81.897	0.4682	107.61
0.5073	92.420	0.3812	85.919
0.5943	103.62		
0.6823	116.03		
0.7761	129.29		
0.8758	141.09		
0.9736	153.80		

**Tabla 10.12.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 90/10 (Calcinada 400°C  $N_2$  y cambiado con potasio).

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0117	23.260	0.9361	181.66
0.0726	30.170	0.8683	167.53
0.1563	36.722	0.7789	153.71
0.2534	42.033	0.6856	137.14
0.3477	48.227	0.6011	115.04
0.4469	55.376	0.5176	89.93
0.5422	64.253	0.4125	62.57
0.6355	75.040		
0.7210	89.425		
0.8055	108.13		
0.8781	134.14		
0.9341	164.53		
0.9764	190.65		

**Tabla 10.13.-** Datos de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K para el pilar Ga/Cr 30/70. Después de reacción DH de propano.

ADSORCIÓN		DESORCIÓN	
P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	P/P <sub>0</sub>	V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0.0179	25.853	0.9437	109.32
0.0841	32.902	0.8440	107.77
0.1647	39.067	0.7403	105.96
0.2586	45.405	0.6367	103.99
0.3622	52.530	0.5281	101.56
0.4629	59.526	0.4837	76.795
0.5597	66.806	0.3780	58.426
0.6623	74.774	0.2477	49.796
0.7601	83.354		
0.8509	92.267		
0.9476	103.16		
1.007	113.84		

**Tabla 10.14.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el pilar Ga/Cr 10/90.*

Tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
0.08	49.2	20.3
0.33	48.0	19.9
0.58	45.1	18.6
1.50	43.5	18.0
3.00	42.5	17.6
4.50	42.9	17.7
6.00	42.4	17.5
7.50	42.8	17.7
9.00	42.4	17.5
10.50	44.8	18.5
12.00	44.4	18.4
13.50	43.7	18.1
15.00	44.1	18.2
16.5	44.2	18.3
18.00	45.2	18.7
19.51	46.0	18.1
21.00	46.0	18.2

**Tabla 10.15.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el pilar Ga/Cr 30/70.*

Tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	40.8	16.8
0.33	39.1	16.2
1.75	35.9	14.8
3.25	36.6	15.1
4.75	35.6	14.7
6.25	35.0	14.5
7.75	35.4	14.6
9.25	35.2	14.5
10.75	35.2	14.5
12.25	36.3	15.0
13.75	36.4	15.0
15.25	36.2	14.9
16.75	37.2	15.3
18.25	38.6	15.9



**Tabla 10.16.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el pilar Ga/Cr 40/60.*

Tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	31.9	13.2
0.33	31.5	13.0
0.58	31.7	13.1
1.08	31.1	12.9
1.58	31.5	13.0
2.25	30.9	12.8
3.75	31.1	12.8
5.25	31.6	13.1
6.75	31.7	13.1
8.25	32.5	13.4
9.75	31.8	13.1
11.25	32.5	13.4
12.75	32.5	13.4
14.25	33.2	13.7
15.75	33.0	13.6
17.25	33.7	13.9
18.75	33.8	13.9

**Tabla 10.17.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el pilar Ga/Cr 50/50.*

Tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.33	30.7	12.7
0.58	30.5	12.6
2.08	29.4	12.1
3.58	29.9	12.3
5.08	29.2	12.0
6.58	29.2	12.0
8.08	29.3	12.1
9.58	29.3	12.1
11.08	31.8	12.1
12.58	30.0	13.1
14.08	31.8	12.4
15.58	30.4	12.5

**Tabla 10.18.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el pilar Ga/Cr 70/30.*

Tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	32.2	13.4
0.33	32.4	13.4
0.58	31.0	12.8
0.83	31.3	12.9
1.08	31.5	13.0
3.83	32.0	13.2
5.33	32.5	13.4
6.83	32.2	13.3
8.33	32.9	13.6
9.83	33.8	14.0
11.33	33.4	13.8
12.83	34.4	14.2
14.33	33.8	13.9
15.83	34.6	14.3
17.33	34.8	14.4

**Tabla 10.19.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el pilar Ga/Cr 90/10.*

Tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	50.0	20.7
0.33	50.7	20.9
0.58	50.8	21.0
0.83	51.1	21.1
1.00	51.0	21.1
2.50	52.0	21.5
4.00	51.2	21.1
5.50	49.4	20.4
7.00	49.7	20.5
8.50	52.0	21.5
10.0	49.7	20.5
11.5	50.5	20.9
13.0	51.5	21.3
14.5	51.1	21.1
16.0	49.0	20.2

**Tabla 10.20.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el material Ga/Cr 10/90 (cambiado con potasio)*

tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	1.35	0.55
0.33	1.27	0.52
0.58	1.27	0.52
0.83	1.27	0.52
1.08	1.27	0.52
3.16	1.39	0.57
4.66	1.17	0.48
6.16	1.27	0.52
7.66	1.35	0.56
9.16	1.18	0.49
10.66	1.29	0.53
12.16	1.46	0.60
13.66	1.30	0.53
15.16	1.41	0.58
16.66	1.35	0.56
18.16	1.34	0.55

**Tabla 10.21.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el material Ga/Cr 30/70 (cambiado con potasio)*

tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	2.00	0.82
0.33	1.80	0.74
0.58	1.62	0.67
0.83	1.63	0.67
1.08	1.67	0.69
2.91	1.66	0.68
4.41	1.62	0.67
5.91	1.56	0.64
7.41	1.69	0.69
8.91	1.58	0.65
10.41	1.73	0.71
11.91	1.71	0.70
13.41	1.70	0.70
14.91	1.77	0.73
16.41	1.69	0.70
17.91	1.72	0.71

**Tabla 10.22.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el material Ga/Cr 40/60 (cambiado con potasio)*

tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	3.09	1.28
0.33	2.96	1.22
0.58	2.54	1.05
0.83	2.52	1.04
2.83	2.36	0.97
3.83	2.36	0.97
4.83	2.36	0.97
5.83	2.55	1.05
7.33	2.36	0.97
8.83	2.39	0.99
10.33	2.37	0.98
11.83	2.38	0.98
13.33	2.37	0.98
14.83	2.36	0.97
16.33	2.36	0.97
17.83	2.35	0.97

**Tabla 10.23.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el material Ga/Cr 50/50 (cambiado con potasio)*

tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	1.00	0.41
0.33	1.15	0.47
0.58	0.93	0.38
3.66	1.01	0.42
4.75	0.91	0.37
6.25	0.94	0.38
7.75	0.93	0.38
9.25	1.10	0.45
10.75	1.09	0.45
12.25	0.96	0.39
13.75	0.94	0.39
15.25	1.08	0.45
16.75	1.13	0.47
18.25	1.13	0.47

**Tabla 10.24.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el material Ga/Cr 70/30 (cambiado con potasio)*

tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	1.75	0.72
0.33	1.55	0.64
0.58	1.48	0.61
0.83	1.43	0.59
1.66	1.39	0.57
2.66	1.36	0.56
3.66	1.35	0.55
4.66	1.38	0.57
6.16	1.35	0.56
7.66	1.34	0.55
9.16	1.35	0.55
10.66	1.36	0.56
12.16	1.36	0.56
13.66	1.36	0.56
15.16	1.38	0.57
16.66	1.36	0.56
18.16	1.34	0.55

**Tabla 10.25.-** *Actividad catalítica y conversión para la reacción de deshidratación del isopropanol para el material Ga/Cr 90/10 (cambiado con potasio)*

tiempo (horas)	Conversión (%)	Actividad ( $\mu\text{mol/g s}$ )
0.08	3.80	1.57
0.33	3.87	1.60
0.58	3.91	1.61
0.75	3.86	1.59
2.25	4.17	1.72
3.75	3.82	1.58
5.25	4.22	1.74
6.75	4.30	1.77
8.25	3.89	1.60
9.75	4.17	1.72
11.25	3.86	1.59
12.75	4.12	1.70
14.25	4.00	1.65
15.75	3.81	1.57
17.25	3.76	1.55

**Tabla 10.26.-** Actividad catalítica para la reacción de DH de propano para la familia de pilares Ga/Cr.

Tiempo (minutos)	Actividad ( $\mu\text{mol C}_3\text{H}_6 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )					
	Ga/Cr 10/90	Ga/Cr 30/70	Ga/Cr 40/60	Ga/Cr 50/50	Ga/Cr 70/30	Ga/Cr 90/10
5	1.85	2.58	2.58	2.62	1.56	0.47
20	1.55	1.93	2.05	2.10	1.26	0.46
35	1.40	1.65	1.69	1.83	1.10	0.44
50	1.29	1.45	1.45	1.59	1.00	0.42
65	1.22	1.28	1.27	1.39	0.87	0.40
80	1.14	1.04	1.12	1.24	0.77	0.39
95	1.08	0.92	0.99	1.12	0.69	0.37
110	1.03	0.80	0.91	0.91	0.55	0.36
125	0.99	0.73	0.77	0.83	0.52	0.35
140	0.83	0.66	0.65	0.74	0.49	0.33
155	0.81	0.54	0.59	0.62	0.47	0.32
170	0.74	0.54	0.50	0.56	0.44	0.31
185	0.69	0.46	0.46	0.52	0.42	0.30
200	0.65	0.42	0.43	0.48	0.41	0.29
215	0.58	0.40	0.41	0.44	0.39	0.28
230	0.55	0.37	0.39	0.41	0.37	0.27
245	0.53	0.35	0.36	0.37	0.36	0.26
260	0.51	0.33	0.35	0.36	0.34	0.25
275	0.48	0.31	0.33	0.34	0.33	0.25
290	0.47	0.29	0.32	0.32	0.32	0.24
305	0.45	0.27	0.31	0.30	0.31	0.23
320	0.43	0.26	0.29	0.29	0.30	0.22
335	0.42	0.25	0.29	0.27	0.29	0.22
350	0.40	0.24	0.28	0.26	0.28	0.21
365	0.39	0.23	0.27	0.25	0.27	0.21

**Tabla 10.27.-** Actividad catalítica para la reacción de DH de propano para la familia de pilares Ga/Cr cambiados con potasio (K-Ga/Cr).

Tiempo (minutos)	Actividad ( $\mu\text{mol C}_3\text{H}_6 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )					
	K-Ga/Cr 10/90	K-Ga/Cr 30/70	K-Ga/Cr 40/60	K-Ga/Cr 50/50	K-Ga/Cr 70/30	K-Ga/Cr 90/10
5	0.45	0.38	0.34	0.23	0.10	0.057
20	0.27	0.23	0.31	0.22	0.09	0.058
35	0.23	0.20	0.31	0.21	0.09	0.060
50	0.22	0.19	0.31	0.21	0.08	0.060
65	0.21	0.18	0.31	0.21	0.08	0.061
80	0.21	0.18	0.31	0.21	0.08	0.061
95	0.21	0.18	0.30	0.20	0.08	0.061
110	0.21	0.18	0.30	0.21	0.08	0.060
125	0.21	0.18	0.30	0.20	0.08	0.061
140	0.21	0.19	0.30	0.20	0.08	0.060
155	0.21	0.18	0.30	0.20	0.08	0.061
170	0.21	0.19	0.30	0.20	0.08	0.060
185	0.21	0.19	0.30	0.20	0.08	0.060
200	0.21	0.19	0.30	0.20	0.08	0.061
215	0.21	0.19	0.30	0.20	0.08	0.059
230	0.21	0.18	0.30	0.20	0.08	0.060
245	0.21	0.18	0.29	0.20	0.08	0.059
260	0.21	0.19	0.29	0.19	0.08	0.060
275	0.21	0.19	0.29	0.19	0.07	0.060
290	0.21	0.19	0.29	0.19	0.07	0.060
305	0.22	0.19	0.29	0.20	0.07	0.059
320	0.22	0.19	0.28	0.19	0.07	0.059
335	0.21	0.19	0.28	0.19	0.07	0.058
350	0.22	0.19	0.28	0.19	0.07	0.058
365	0.21	0.19	0.28			0.059

**Tabla 10.28.-** Actividad catalítica para la reacción de DH de propano.

Tiempo (minutos)	Actividad ( $\mu\text{mol C}_3\text{H}_6 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )		
	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (DH 550°C)	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (DH 550°C)	Pilar Ga/Cr 50/50 (DH 400°C)
5	0.26	0.50	0.23
20	0.29	0.23	0.10
35	0.24	0.16	0.09
50	0.20	0.13	0.08
65	0.17	0.11	0.08
80	0.14	0.10	0.08
95	0.13	0.08	0.08
110	0.11	0.07	0.08
125	0.10	0.06	0.08
140	0.09	0.06	0.08
155	0.09	0.05	0.08
170	0.09	0.05	0.08
185	0.08	0.05	0.08
200	0.08		0.08
215	0.07		0.08
230	0.06		0.07
245	0.06		0.07
260	0.06		0.07
275	0.06		0.07
290	0.05		0.07
305	0.05		0.07



**Tabla 10.29.-** Actividad catalítica para la reacción de DHO de propano (400°C) para la familia de pilares Ga/Cr.

Tiempo (minutos)	Actividad ( $\mu\text{mol C}_3\text{H}_6 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )					
	Ga/Cr 10/90	Ga/Cr 30/70	Ga/Cr 40/60	Ga/Cr 50/50	Ga/Cr 70/30	Ga/Cr 90/10
5	1.35	1.17	1.03	0.93	1.07	0.28
20	1.36	1.24	0.94	0.92	0.89	0.24
35	1.35	1.23	0.94	0.93	0.64	0.23
50	1.31	1.22	0.94	0.91	0.60	0.22
65	1.28	1.22	0.94	0.91	0.59	0.21
80	1.27	1.21	0.93	0.90	0.58	0.21
95	1.27	1.17	0.93	0.90	0.56	0.20
110	1.26	1.14	0.93	0.90	0.55	0.20
125	1.26	1.13	0.93	0.89	0.53	0.20
140	1.25	1.13	0.93	0.90	0.53	0.20
155	1.25	1.12	0.92	0.89	0.51	0.19
170	1.24	1.12	0.93	0.89	0.50	0.19
185	1.24	1.12	0.92	0.90	0.49	0.19
200	1.23	1.11	0.92	0.89	0.49	0.19
215	1.23	1.12	0.92	0.89	0.49	0.19
230	1.22	1.11	0.92	0.89	0.47	0.19
245	1.22	1.11	0.92	0.89	0.47	0.19
260	1.22	1.11	0.92	0.89	0.47	0.18
275	1.20	1.11	0.92	0.89	0.46	0.19
290	1.22	1.12	0.92	0.89	0.45	0.18
305	1.21	1.11	0.92	0.90	0.44	0.18
320	1.20		0.92	0.90	0.44	0.18
335			0.92	0.89	0.44	0.18
350			0.92		0.44	0.18

**Tabla 10.30.-** Actividad catalítica para la reacción de DHO de propano (400°C) para la familia de pilares Ga/Cr cambiados con potasio (K-Ga/Cr).

Tiempo (minutos)	Actividad ( $\mu\text{mol C}_3\text{H}_6 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )					
	K-Ga/Cr 10/90	K-Ga/Cr 30/70	K-Ga/Cr 40/60	K-Ga/Cr 50/50	K-Ga/Cr 70/30	K-Ga/Cr 90/10
5	1.39	1.31	1.23	1.14	1.06	0.27
20	1.50	1.31	1.37	1.27	0.64	0.22
35	1.47	1.28	1.33	1.25	0.57	0.20
50	1.44	1.27	1.29	1.22	0.59	0.19
65	1.42	1.28	1.27	1.20	0.53	0.18
80	1.40	1.23	1.26	1.18	0.51	0.18
95	1.39	1.22	1.23	1.16	0.50	0.18
110	1.38	1.21	1.21	1.17	0.49	0.17
125	1.38	1.21	1.21	1.15	0.48	0.17
140	1.37	1.20	1.19	1.15	0.47	0.17
155	1.37	1.19	1.18	1.14	0.47	0.17
170	1.36	1.18	1.17	1.13	0.45	0.16
185	1.37	1.18	1.16	1.13	0.44	0.16
200	1.36	1.18	1.16	1.12	0.44	0.16
215	1.36	1.16	1.15	1.12	0.43	0.16
230	1.36	1.16	1.15	1.12	0.42	0.16
245	1.35	1.15	1.14	1.13	0.41	0.16
260	1.35	1.15	1.14	1.12	0.41	0.16
275	1.35	1.15	1.14	1.12	0.41	0.16
290	1.36	1.15	1.14	1.11	0.40	0.15
305	1.33	1.14	1.14	1.11	0.40	0.15
320		1.14	1.13	1.10	0.40	0.15
335		1.13	1.14	1.09	0.40	0.15

**Tabla 10.31.-** Actividad catalítica para la reacción de DHO de propano.

Tiempo (minutos)	Actividad ( $\mu\text{mol C}_3\text{H}_6 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )		
	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (DHO 400°C)	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (DHO 400°C)	VAPO-5 (DHO 400°C)
5	0.43	Nula.	0.15
20	0.43		0.13
35	0.43		0.12
50	0.45		0.12
65	0.45		0.12
80	0.46		0.12
95	0.46		0.12
110	0.46		0.12
125	0.46		0.13
140	0.46		0.14
155	0.46		0.14
170	0.46		0.14
185	0.46		0.14
200	0.46		0.14
215	0.46		0.14
230	0.46		0.14
245	0.46		0.14
260	0.46		0.14
275	0.46		0.14
290	0.46		0.14
305	0.46		0.14

**Tabla 10.32.-** Actividad catalítica para la reacción de DHO de propano (400°C).

Muestra Ga/Cr 10/90 con reducción previa al ensayo catalítico.

Tiempo (minutos)	Actividad ( $\mu\text{mol C}_3\text{H}_6 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
<b>Pilar Ga/Cr 10/90 RTP-H<sub>2</sub>:500°C</b>	
5	0.92
20	1.03
35	1.08
50	1.11
65	1.12
80	1.12
95	1.12
110	1.13
125	1.14
140	1.14
155	1.13
170	1.14
185	1.13
200	1.14
215	1.12
230	1.12
245	1.12
260	1.12
275	1.11
290	1.12
305	1.12
320	1.12
335	1.11
350	1.12

**Tabla 10.33.-** Actividad catalítica para la reacción de DHO de propano. Ensayos a diferentes temperaturas de reacción.

Tiempo (minutos)	Actividad ( $\mu\text{mol C}_3\text{H}_6 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )				
	Ga/Cr 10/90 200°C	Ga/Cr 10/90 300°C	Ga/Cr 10/90 500°C	Ga/Cr 10/90 550°C	Ga/Cr 70/30 300°C
5	0.049	1.10	1.16	1.35	1.08
20	0.049	1.17	1.18	1.28	1.10
35	0.049	1.19	1.23	1.24	1.09
50		1.19	1.24	1.30	1.08
65		1.18	1.22	1.28	1.07
80		1.18	1.21	1.26	1.06
95		1.18	1.21	1.25	1.05
110		1.17	1.19	1.24	1.04
125		1.17	1.17	1.22	1.04
140		1.17	1.17	1.21	1.03
155		1.16	1.15	1.19	1.03
170		1.16	1.14	1.18	1.02
185		1.15	1.13	1.17	
200		1.15	1.13	1.16	1.02
215		1.15	1.12	1.14	1.00
230		1.14	1.12	1.14	1.00
245		1.13	1.12	1.13	0.96
260		1.13	1.11	1.12	0.97
275		1.13	1.11	1.11	
290		1.13	1.11	1.11	0.96



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA