

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 722**

51 Int. Cl.:

B01J 31/14 (2006.01)
B01J 21/16 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/14 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2013 PCT/PL2013/000060**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13169126**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2013 E 13728259 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2864253**

54 Título: **Método para obtener catalizadores de óxido sobre la base de aluminosilicatos en capas exfoliados**

30 Prioridad:

09.05.2012 PL 39912212

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2018

73 Titular/es:

**UNIWERSYTET JAGIELLONSKI (100.0%)
Ul. Golebia 24
31007 Krakow, PL**

72 Inventor/es:

**KUSTROWSKI, PIOTR;
NATKANSKI, PIOTR;
BIALAS, ANNA y
JANUS, PAULA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 667 722 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para obtener catalizadores de óxido sobre la base de aluminosilicatos en capas exfoliados

La invención se refiere al método para sintetizar catalizadores de óxido de área grande sobre la base de aluminosilicatos en capas exfoliados, en el cual los agrupamientos de óxidos metálicos a nanoescala están sumamente dispersados en la superficie del material de aluminosilicato exfoliado.

Los métodos conocidos para modificar aluminosilicatos en capas naturales se basan en el intercambio directo de cationes metálicos presentes en el espacio entre las capas del mineral o en la introducción de surfactantes catiónicos, monómeros o cadenas poliméricas. Los materiales obtenidos de esta manera poseen una amplia gama de aplicaciones incluidas la catálisis, adsorción y producción de materiales compuestos de polímero-aluminosilicato.

Las modificaciones de los aluminosilicatos en capas para obtener materiales con propiedades catalíticas se llevaron a cabo en la primera mitad del siglo XX con el objetivo de obtener catalizadores activos para el craqueo de hidrocarburos. Los primeros intentos de obtener catalizadores consistieron en eliminar los cationes de metales alcalinos del espacio entre las capas del mineral por tratamiento ácido, lo que reduce la actividad catalítica. [A. Mills, J. Holmes, EE Cornelius, Acid Activation of Some Bentonite Clays, *J. Colloid Chem Phys.* 54 (1950) 1170-1185].

Estudios posteriores incluyeron el desarrollo de un área superficial específica de aluminosilicatos con el fin de aumentar la exposición de los sitios activos. Las modificaciones se basaron en la introducción de surfactantes en el espacio entre las capas con lo que se forman micelas y/o el intercalado de oligocaciones metálicos (por ejemplo, Ti, Zr, Al, Fe).

La calcinación de los precursores sintetizados de esa manera dio como resultado la obtención de los denominados minerales de arcilla soportados, en los cuales las agrupaciones de óxido formadas crearon un tipo de pilares entre las capas que mantenía una estructura en capas estable y provocaba un aumento significativo en el área superficial específica [L. Chmielarz, B. Gil, P. Kustrowski, Z. Piwowarska, B. Dudek, M. Michalik, Montmorillonite Based Porous Clay Heterostructures (PCHS) Intercalated with Silica-titania Pillars - Synthesis and Characterization, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1094-1104, SD Bodman, WR McWhinnie, V. Begon, I Suelves, M.-J. Lazaro, T. J. Morgan, A. A. Herod, R Kandiyoti, Metal-ion Pillared Clays as Hydrocracking Catalysts (I): Catalyst Preparation and Assessment of Performance at Short Contact Times, *Fuel* 81 (2002) 449-459, S. D. Bodman, W. R. McWhinnie, V. Begon, M. Millan, I. Suelves, M.-J. Lazaro, A.A. Herod, R. Kandiyoti, Metal-ion Pillared Clays as Hydrocracking Catalysts (II): Effect of Contact Time on Products from Coal Extracts and Petroleum Distillation Residues, *Fuel* 82 (2003) 2309-2321, documentos US4845066, US4176090].

La introducción subsiguiente de cationes de metales de transición (por ejemplo, Cu, Fe, Ni) mediante intercambio iónico entre las capas del aluminosilicato permitió incrementar el número de sitios activos superficiales y activar de esta manera el material en capas modificado en procesos catalíticos que requieren la presencia de centros redox necesarios, entre otros, para la eliminación de óxidos de nitrógeno de los gases de combustión (proceso DeNO_x), craqueo catalítico (hidrocraqueo) de hidrocarburos, oxidación de fenol y compuestos aromáticos con condiciones moderadas de presión y temperatura [L. Chmielarz, P. Kustrowski, M. Zbroja, B. Gil-Knap, J. Datka, R. Dziembaj, SCR of NO by NH₃ on Alumina or Titania Pillared Montmorillonite Modified with Cu or Co. Part II. Temperature Programmed Studies].

Un intercambio iónico directo de cationes ubicados en los espacios entre las capas del mineral natural ofrece una simplificación significativa del método de síntesis de catalizadores de contacto sobre la base de aluminosilicatos en capas descritos en la presente.

Este método posibilita la formación de agrupamientos de metales de transición que son catalíticamente activos, pero a los que los reactivos no pueden acceder fácilmente (por ejemplo, Cu) u óxidos metálicos en la galería entre las capas [P. B. Malla, P. Ravindranathan, S. Komarneni, R. Roy, Intercalation of Copper Metal Clusters in Montmorillonite, *Nature* 351 (1991) 555-557, G.-W. Wang, Q.-Q. Hao, Z.-Tie Liu, Z.-W. Liu, Fischer-Tropsch Synthesis Over Co / Montmorillonite - Insights Into the Role of Interlayer Exchangeable Cations, *Appl Catal. A-Gen.* 405 (2011) 45-54].

La bibliografía disponible también contiene informes de modificaciones de materiales de aluminosilicato con el uso de polímeros de hidrogel. Los materiales nanocompuestos de polímero-aluminosilicato obtenidos de esta manera se han estudiado hasta la fecha principalmente como materiales para aplicaciones de adsorción [H. Kasgdz, A. Durmus, A. Kasgdz, Enhanced Swelling and Absorption Properties of AAm-AMPSNaClay Hydrogel Nanocomposites for Heavy Metal Ion Removal, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 213 ~ 22].

La técnica anterior más cercana a la materia de la presente solicitud está compuesta por los siguientes documentos de la bibliografía no relacionada con patentes.

A. Silva, K. Dahmouche, B. G. Soares, The effect of addition of acrylic acid and thioglycolic acid on the nanostructure and thermal stability of PMMA-montmorillonite nanocomposite, *Applied Clay Science*, ELSEVIER SCIENCE, NL, vol. 47, n.º 3-4, (2010) páginas 414-420; XP026885482; trata sobre el uso de ácido acrílico (en forma de un comonomero

de metacrilato de metilo) como un agente que incrementa la interacción entre la matriz polimérica y el aluminosilicato en un material compuesto, lo que afecta de manera positiva la dispersión de la montmorillonita en la matriz polimérica e incrementa la estabilidad térmica del material compuesto. El documento divulga la preparación de materiales nanocompuestos que tienen como base PMMA con un grado elevado de intercalación/exfoliación mediante una polimerización lamelar *in situ* de metacrilato de metilo (MMA, por sus siglas en inglés). Se describen materiales compuestos de polímero-inorgánico que tienen como base poli(metacrilato de metilo) en los cuales se utiliza relleno de tipo aluminosilicato (utilizado en una cantidad relativamente pequeña de un 3.1-1.5% p/p) principalmente como un agente modificador del polímero que afecta a su estabilidad térmica.

K. Kaşgöz, A. Durmuş, A. Kaşgöz, Enhanced swelling and absorption properties of AAm AMPSNa/clay hydrogen nanocomposites for heavy metal ion removal, *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, (2008) páginas 213-220, XP002713367; trata sobre materiales nanocompuestos de hidrogel-arcilla que tienen como base la poli(acrilamida reticulada con ácido 2-metilpropanosulfónico (AMPS, por sus siglas en inglés) y montmorillonita o caolinita. Se estudiaron los materiales compuestos como absorbentes de cationes de metales pesados (Cu(II), Cd(II) Pb(II)). Se examinó el efecto del tipo de aluminosilicato, su cantidad y pH de la solución en las propiedades de sorción de los materiales compuestos con respecto a los cationes metálicos mencionados anteriormente. En la síntesis de los materiales compuestos los aluminosilicatos se utilizaron una cantidad de un 0-100% en peso, observándose la capacidad de sorción más elevada con la utilización de un 10% en peso de relleno.

L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány, Swelling properties of copolymer hydrogels in the presence of montmorillonite and alkylammonium montmorillonite, *Applied Clay Science*, ELSEVIER SCIENCE, NL, vol. 43, n.º 2, (2009) páginas 260 - 270, XP025880880 trata sobre estudios de la capacidad de absorción de agua y grado de hinchamiento de materiales compuestos de hidrogel-montmorillonita que tienen como base una matriz polimérica de tipo poli(*N*-isopropil-acrilamida-acrilamida-ácido acrílico-NIPAAm-AAm-AA) y diferentes formas de montmorillonita (no modificada, organofilizada con surfactante de alquilamonio que tiene una longitud de cadena de C = 4, 12, 18). Aquí se determinó una influencia del contenido de aluminosilicato (1-25% en peso) en el material compuesto, composición de la matriz polimérica (relación molar de los monómeros NIPAAm-AAm-AA), pH y temperatura en el grado de hinchamiento (capacidad de absorción de agua) del material compuesto en agua y exfoliación de arcilla en la estructura del material compuesto. La capacidad más elevada de absorción de agua se presentó en materiales compuestos con un 10% en peso de relleno.

No hay un trabajo conocido que pudiera presentar posibilidades de utilizar materiales nanocompuestos de hidrogel-aluminosilicato como precursores de sistemas de óxido obtenidos mediante la sorción controlada de cationes metálicos combinada con un tratamiento posterior térmico.

En consecuencia, la presente invención se refiere a un método para obtener catalizadores de óxido sobre la base de aluminosilicatos en capas exfoliados, donde los cationes metálicos se introducen en la estructura de los aluminosilicatos. El método se caracteriza por que se introduce al menos un monómero hidrófilo básico en el espacio entre las capas del aluminosilicato en capas en una cantidad de un 30 a un 90% en peso respecto al peso del aluminosilicato, o por que se introduce al menos un monómero hidrófilo básico con la adición de un monómero reticulante hidrófilo en una cantidad de hasta un 20% en peso respecto a la cantidad de los monómeros restantes y la polimerización *in situ* se lleva a cabo en una solución acuosa, a continuación el material híbrido en capas inorgánicas-orgánicas resultante se somete a la sorción de al menos un catión metálico a partir de la solución acuosa de su sal, seguido por el tratamiento térmico en una temperatura en el intervalo de 400-700 °C, en una atmósfera oxidante.

De acuerdo con la invención, en ese método se utilizan bentonita, montmorillonita, nontronita y saponita como el aluminosilicato en capas.

Preferentemente, el monómero de base es un monómero que contiene un grupo hidrófilo polar tal como carboxilo, hidroxilo, sulfato, amino, grupo de amina primaria o secundaria y se prefiere especialmente que el monómero básico se seleccione a partir del grupo que contiene ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, *N*-vinilformamida, alcohol vinílico, metacrilato de 2-hidroxietilo.

Como un monómero reticulante se utiliza un monómero que contiene más de un doble enlace en la molécula, preferentemente el monómero reticulante se selecciona a partir del grupo que contiene *N,N'*-metileno-bisacrilamida, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol.

Preferentemente, la proporción en peso del monómero básico respecto al monómero reticulante está comprendida entre 1.0 y 4.0. El proceso de polimerización se lleva a cabo con la adición del iniciador a una temperatura de 20 a 70 °C en una atmósfera de gas inerte. Como el iniciador se utiliza preferentemente persulfato de amonio, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropanamida).

Los cationes metálicos que se introducen en el material híbrido son cationes de metales de transición seleccionados a partir del grupo que contiene Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Zn, Cr, Mn. Como la sal metálica se utilizan preferentemente sales de nitrato o cloruro.

La etapa de sorción se lleva a cabo de manera que el material híbrido en capas inorgánicas-orgánicas obtenido en el paso de polimerización se seca a una temperatura de 20 a 90 °C, se homogeneiza y se muele, a continuación el polvo del material nanocompuesto obtenido se suspende en una solución de una sal metálica y se agita en la suspensión a una temperatura de 20 a 80 °C durante de 1 a 96 horas. La proporción en peso del material nanocompuesto respecto a la sal metálica en la solución es de 1.0 a 30.0.

El tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera de aire durante de 1 a 24 horas elevando la temperatura a una velocidad de 0.1 a 50 °C/min.

El método de acuerdo con la invención es una modificación térmica del material nanocompuesto de hidrogel-aluminosilicato con cationes de metal(es) de transición adsorbidos. Una diferencia significativa de los materiales compuestos de polímero y aluminosilicato de origen comercial es el incremento del contenido inorgánico hasta el intervalo de un 30-90% en peso. La modificación del material de arcilla introduciendo las cadenas de hidrogel en el espacio entre las capas da como resultado la mejora de su capacidad de sorción respecto a los cationes metálicos.

Como resultado del tratamiento térmico, los componentes orgánicos se eliminan por combustión y exfoliación de la estructura en capas con la creación de sistemas catalíticos en forma de óxido metálico depositado sobre un sustrato de aluminosilicato.

El nuevo método de síntesis permite obtener material de aluminosilicato exfoliado, sobre cuya superficie se depositan agrupaciones de óxidos metálicos a nanoescala que constituyen sitios activos adicionales, lo que mejora significativamente las propiedades catalíticas del material. El método elimina restricciones de las técnicas de soporte desarrolladas previamente, las cuales estaban limitadas a introducir en el material de arcilla modificado únicamente óxidos metálicos que formaban oligocaciones estables. Los catalizadores obtenidos basándose en precursores de hidrogel-aluminosilicato están caracterizados por un incremento de más de 10 veces del área superficial específica en relación con el material de partida, lo que permite, en teoría, exponer el máximo número de sitios superficiales activos en la adsorción y catalíticamente. Además, el método de síntesis propuesto permite obtener una gama muy amplia de fases de óxido dispersadas en un portador de aluminosilicato. Teniendo disponible un precursor del material compuesto de hidrogel-aluminosilicato hace posible modificarlo adicionalmente de una manera controlada introduciendo cualquier tipo de cationes o una mezcla de cationes metálicos en el espacio entre las capas. Por lo tanto, es posible diseñar materiales catalíticamente activos en muchos procesos, en los cuales se pueden utilizar sistemas de óxido que tienen como base portadores ácidos.

Las reacciones catalíticas de muestra, en las cuales se pueden utilizar los materiales sintetizados, son: deshidrogenación de hidrocarburos, eliminación de óxidos por reducción con amoníaco o hidrocarburos, oxidación de compuestos orgánicos. Una ventaja adicional de la innovación propuesta es el coste relativamente bajo de la síntesis, que se lleva a cabo en un disolvente acuoso, sin la necesidad de utilizar surfactantes dañinos para el medio ambiente.

El método de acuerdo con la invención se ilustra con más detalle en los siguientes ejemplos no limitantes, útiles para entender la invención.

Ejemplo 1.

Síntesis de material nanocompuesto de hidrogel-aluminosilicato.

En un reactor de vidrio de 250 mL colocado en un baño de agua y equipado con un agitador mecánico y un termómetro, se preparan 200 mL de una solución que contiene 30 g de monómeros (ácido acrílico y *N,N'*-metileno-bisacrilamida con una proporción molar de, respectivamente, 1/100) y 30 g de montmorillonita.

Después de poner en marcha el agitador (1000 rpm) la temperatura del baño se fija a 30 °C y el sistema se deja durante 24 horas hasta que se hincha la montmorillonita en una solución del monómero. A continuación, se añade a la mezcla homogénea un iniciador (persulfato de amonio) en una cantidad de un 1% mol en relación a los monómeros. Se elimina el oxígeno del reactor burbujeando un gas inerte (argón) durante 10 minutos. Después este tiempo, se agita al contenido del reactor a una velocidad de 400 rpm y una temperatura de 60 °C para formar un material compuesto de gel reticulado. El producto resultante se muele utilizando un homogeneizador y después se permite que se seque en un horno a una temperatura de 60 °C. El producto seco se muele en molino de bolas para obtener polvo. La implementación del procedimiento propuesto para la síntesis permite obtener aproximadamente 60 g del material nanocompuesto de una vez.

Modificación del material nanocompuesto sintetizado mediante la introducción de cationes de Fe (III)

En un matraz de fondo redondo de una boca de 250 mL cerrado con un corcho que se coloca en un baño de aceite termostático y equipado con un agitador magnético se forma una suspensión del material compuesto en una solución 0.01 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que contiene 2 g del material compuesto y 0.461 g de nitrato nonahidratado (V) de hierro (III). La suspensión resultante se agita durante 72 h a una temperatura de 30 °C y a 400 rpm. El precipitado herrumbroso resultante se filtra en un embudo Buchner, se lava con una gran cantidad de agua destilada y se seca a una temperatura de 60 °C durante 4 h.

Calcinación del material nanocompuesto

Se coloca el material compuesto (2 g) en una naveta de porcelana y se somete a calcinación en un horno de tubo con una corriente de aire (2 L/min) a una temperatura de 600 °C durante 6 h, elevando la temperatura a una velocidad de 1 °C/min. Después de la calcinación, siguen presentes aproximadamente 0.93 g de la muestra. El material seco se traslada a un recipiente de polipropileno y se almacena en un desecador.

Ejemplo 2.**Síntesis de material compuesto de hidrogel-aluminosilicato.**

En un reactor de vidrio de 250 mL colocado en un baño de agua y equipado con un agitador mecánico y un termómetro, se preparan 200 mL de una solución que contiene 10 g de monómeros (*N*-vinilformamida y *N,N'*-metilbisacrilamida en una proporción molar de, respectivamente, 1/100) y 10 g de montmorillonita. Después de poner en marcha el agitador (500 rpm) la temperatura del baño se fija a 30 °C y el sistema se deja durante 24 horas hasta que se hincha la montmorillonita en una solución del monómero. A continuación, se añade a la mezcla homogénea un diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en una cantidad de un 1% mol en relación a los monómeros. Se elimina el oxígeno del reactor burbujeando un gas inerte (argón) durante 10 minutos. Después de este tiempo, se agita al contenido del reactor a una temperatura de 60 °C para formar un material compuesto de gel reticulado. El producto resultante se muele utilizando un homogeneizador y después se permite que se seque en un horno a una temperatura de 60 °C. El producto seco se muele en molino de bolas para obtener polvo. La implementación del procedimiento propuesto para la síntesis permite obtener aproximadamente 60 g del material nanocompuesto de una vez.

Modificación del material nanocompuesto sintetizado mediante la introducción de cationes de Cu (II).

En un matraz de fondo redondo de una boca de 250 mL cerrado con un corcho que se coloca en un baño de aceite termostatzado y equipado con un agitador magnético se forma una suspensión del material compuesto en una solución 0.01 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que contiene 2 g del material compuesto y 0.422 g de nitrato (V) de cobre (II) trihidratado. La suspensión resultante se agita durante 72 h a una temperatura de 30 °C y a 400 rpm. El depósito resultante se filtra en un embudo Buchner, se lava con una gran cantidad de agua destilada y se seca una temperatura de 60 °C durante 4 h.

Calcinación del material nanocompuesto

Se coloca el material compuesto (2 g) en una naveta de porcelana y se somete a calcinación en un horno de tubo con una corriente de aire (2 L/min) a una temperatura de 600 °C durante 8 h, elevando la temperatura a una velocidad de 0.5 °C/min. Después de la calcinación, siguen presentes aproximadamente 0.95 g de la muestra. El material seco se mueve a un recipiente de polipropileno y se almacena en un desecador.

Ejemplo 3.

El proceso de evolución estructural del aluminosilicato en capas de partida se examina utilizando el método de difracción de polvo (XRD, por sus siglas en inglés) tal como se ejemplifica mediante el catalizador obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1.

La Figura 1 muestra un conjunto de patrones de difracción registrados para la formulación en varias etapas de la síntesis: montmorillonita de partida (MMT), montmorillonita después de la intercalación de hidrogel (MMTAA), montmorillonita después de la intercalación del hidrogel y sorción de iones de Fe (II) (MMTAAFe6%) y montmorillonita modificada después del tratamiento térmico final (MMTAAFe6% calc).

En el caso de la montmorillonita natural, la reflexión (001) en los patrones de difracción que ocurre en la posición 2θ con valor de 7.04° indica una ordenación en capas del material, en el cual la distancia entre las capas es de 1.25 nm. Después de introducir el modificador de hidrogel se observa un desplazamiento del pico de difracción analizado hacia ángulos 2θ más bajos, que indica un incremento en la distancia entre las capas hasta aproximadamente 1.69 nm. Este efecto demuestra claramente el éxito de la intercalación de las cadenas poliméricas en los espacios entre las capas de la montmorillonita. Después de la sorción de iones de Fe (III) no se observa una reflexión distintiva (001). Un pico amplio que se produce a valores de ángulo de 2θ inferiores a 13° sugiere una exfoliación parcial del aluminosilicato modificado. El producto calcinado no muestra la presencia del máximo analizado, lo que indica claramente una deslaminación total del material. Además, la ausencia de características de reflexión de las fases del óxido formadas por los compuestos de hierro proporciona evidencia de un grado elevado de dispersión de Fe_2O_3 sobre la superficie del material de aluminosilicato exfoliado.

Se analizaron las propiedades de la textura del catalizador de óxido obtenido (MMTAAFe6%calc) utilizando el método de sorción de nitrógeno a baja temperatura.

A efectos comparativos, se realizó una medida análoga para el preparado de MMTFe_ref obtenido utilizando intercambio iónico convencional de cationes presentes en el espacio entre las capas de montmorillonita Wyoming por iones de Fe (III).

5 Utilizando el método de intercambio iónico se introdujo una cantidad idéntica de un metal de transición, como en el caso de la muestra obtenida con el método descrito en el Ejemplo 1.

10 Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno compiladas registradas a una temperatura de 77 K para el catalizador de óxido (MMTAAFe6% calc) y el material de referencia mostrado en la Figura 2 prueban que el uso del método de acuerdo con la invención para obtener un catalizador sobre la base de aluminosilicatos en capas exfoliados permite mejorar la porosidad del soporte de arcilla. La ruta clásica de modificación de la montmorillonita utilizando intercambio iónico conlleva la obtención de material con un área superficial pequeña, que es de 45 m²/g tal como se calcula de acuerdo con el modelo BET. Para el preparado de MMTAAFe6% calc, el valor análogo del área superficial es de 265 m²/g.

Ejemplo 4.

15 Los materiales sintetizados basándose en nanocompuestos que contienen un 6, 10 y un 20% en peso de hierro, así como también montmorillonita no modificada utilizada como material de partida para modificaciones posteriores se analizaron en lo que se refiere a su uso potencial en los procesos de conversión catalítica de hidrocarburos en el ejemplo de la reacción de deshidrogenación de etilbenceno para obtener estireno. Las pruebas se realizaron en un microrreactor de flujo de cuarzo en una atmósfera exenta de oxígeno (0.05 g de catalizador, tasa de flujo del reactivo total de 50 mL/min, contenido de vapor de etilbenceno en He - 0.1% vol). Se analizó la influencia del contenido de
20 hierro en el grado de conversión de etilbenceno en estireno y la selectividad de la reacción implicada. La Tabla 1 resume los valores de los parámetros catalíticos fijados a una temperatura de 650 °C.

REIVINDICACIONES

1. Un método para obtener catalizadores de óxido sobre la base de aluminosilicatos en capas exfoliados, donde los cationes metálicos se introducen en la estructura de aluminosilicatos, **se caracteriza por que** se introduce al menos un monómero hidrófilo básico en el espacio entre las capas del aluminosilicato en capas en una cantidad de un 30 a un 90% en peso respecto al peso del aluminosilicato, o **por que** se introduce al menos un monómero hidrófilo básico con la adición de un monómero reticulante hidrófilo en una cantidad de hasta un 20% en peso respecto a la cantidad de los monómeros restantes y la polimerización *in situ* se lleva a cabo en una solución acuosa, a continuación el material híbrido en capas inorgánicas-orgánicas resultante se somete a la sorción de al menos un catión metálico a partir de la solución acuosa de su sal, seguido por el tratamiento térmico en una temperatura en el intervalo de 400-700 °C, en una atmósfera oxidante.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se utilizan bentonita, montmorillonita, nontronita y saponita como el aluminosilicato en capas.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el monómero de base es un monómero que contiene un grupo hidrófilo polar tal como carboxilo, hidroxilo, sulfuro, amino, grupo de amina primaria o secundaria.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 3, **caracterizado por que** el monómero básico se selecciona a partir del grupo que contiene ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, *N*-vinilformamida, alcohol vinílico, metacrilato de 2-hidroxi-etilo.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como un monómero reticulante se utiliza un monómero que contiene más de un doble enlace en la molécula.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 5, **caracterizado por que** el monómero reticulante se selecciona a partir del grupo que contiene *N,N'*-metilbisacrilamida, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol.
7. El método de la reivindicación 1, **caracterizado por que** la proporción en peso del monómero básico respecto al monómero reticulado está comprendida entre 1.0 y 4.0.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el proceso de polimerización se lleva a cabo con la adición del iniciador a una temperatura de 20 a 70 °C en una atmósfera de gas inerte.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** como el iniciador se utiliza persulfato de amonio, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida).
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el catión metálico es un catión de un metal de transición seleccionado a partir del grupo que contiene Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Zn, Cr, Mn.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se utilizan sales de cloruro o sal de nitrato de un metal.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa de sorción se lleva a cabo de manera que el material híbrido en capas inorgánicas-orgánicas obtenido en el paso de polimerización se seca a una temperatura de 20 a 90 °C, se homogeneiza y se muele, a continuación el polvo del material nanocompuesto obtenido se suspende en una solución de una sal metálica y se agita en la suspensión a una temperatura de 20 a 80 °C durante de 1 a 96 horas.
13. El método de la reivindicación 12, **caracterizado por que** la proporción en peso del material nanocompuesto respecto a la sal metálica en la solución es de 1.0 a 30.0.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera de aire durante de 1 a 24 horas elevando la temperatura a una velocidad de 0.1 a 50 °C/min.

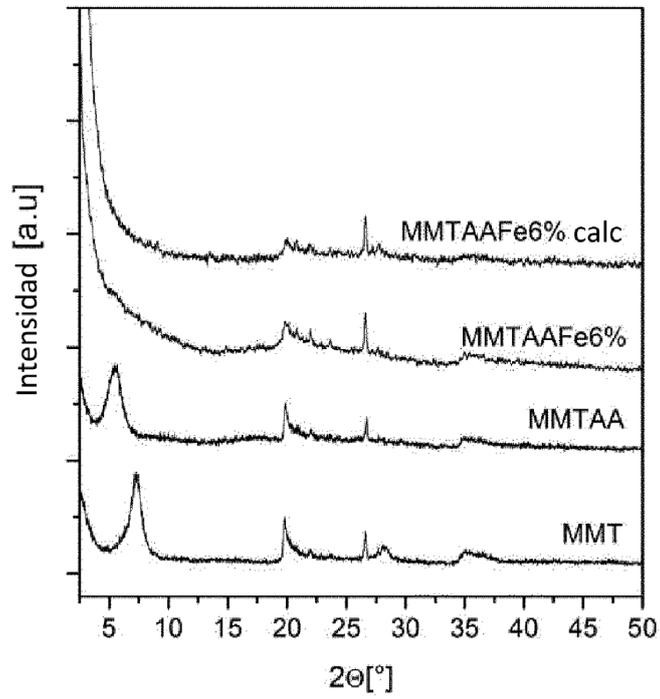


Fig. 1.

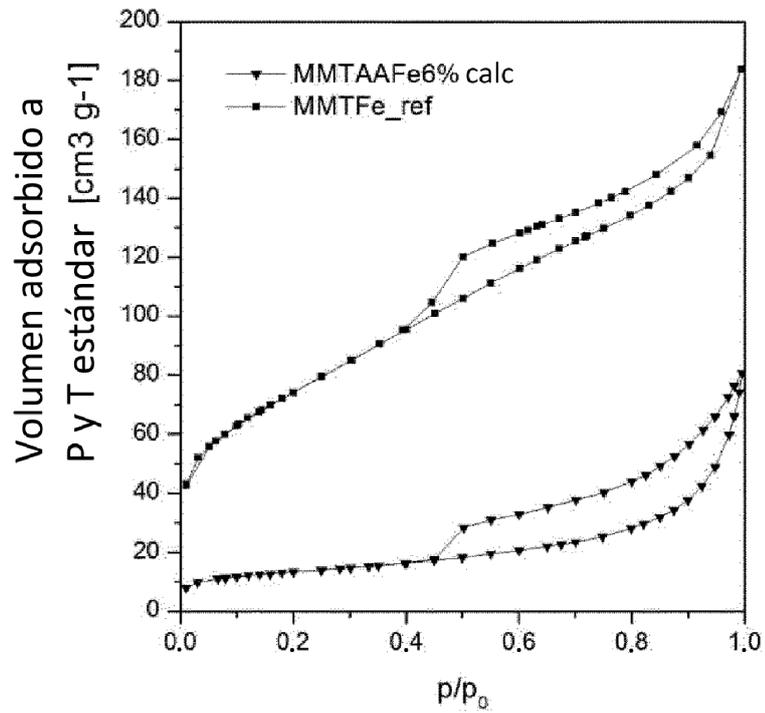


Fig. 2.

Tabla 1

Catalizador	Conversión de etilbenceno [%]	Selectividad en estireno [%]
MMT calc	10.1	96.8
MMTAAFe6% calc	57.3	96.8
MMTAAFe10% calc	46.0	96.8
MMTAAFe20% calc	44.7	95.5