



FACULTAD DE INGENIERIA
Dpto. Ingeniería Química
BIBLIOTECA
LA PLATA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Tesis presentada en la Universidad Nacional de La Plata para la
obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería**

**“Catalizadores para la activación por vía oxidativa de parafinas de
bajo peso molecular: síntesis, composición, estructura, propiedades
fisicoquímicas”**

Por

Luis Eduardo Cadús

Director de Tesis: Profesor Osmar Alberto Ferretti

Codirector de Tesis: Profesor Juan Bautista Pedro Rivarola

DPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
UNLP

Miembros del Jurado de Tesis

Profesor Miguel Angel Laborde

Profesor Eduardo Agustín Lombardo

Mi agradecimiento

A mi director, Dr. Osmar A. Ferretti, que por su generosa y paciente dedicación y orientación, permitieron la realización de esta tesis.

Al Dr. Roger Kieffer de LERCSI de L'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Francia, que en el marco de un proyecto ALFA facilitó las instalaciones de su laboratorio para la realización de medidas de XPS.

A la Universidad Nacional de San Luis y la Universidad Nacional de La Plata y en particular al Departamento de Ingeniería Química y al Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA).

En especial, a mi esposa e hijas, que siempre acompañaron con comprensión el esfuerzo realizado y me estimularon y creyeron en mí.

Luis Eduardo Cadús

Indice

CAPITULO 1

1. Introducción general.....	1
1.1. El problema.....	1
1.2. Síntesis de propileno a partir de propano.....	5
1.3. Síntesis de acroleína.....	6
1.4. Síntesis de acetona y ácido acético.....	6
1.5. Síntesis de acetaldehído, metanol y formaldehído.....	7
1.6. Oxidación selectiva de propileno a acroleína y acrilonitrilo.....	8
1.6.1. <i>Catalizadores sobre la base de Bi-Mo-O</i>	9
1.6.2. <i>Catalizadores sobre la base de SbMO (M: Sn, V)</i>	11
1.6.3. <i>Catalizadores sobre la base de Cu₂O</i>	13
1.7. Mecanismos de reacción.....	15
1.8. Oxidación selectiva de propileno a ácido acrílico.....	17
1.9. Oxidación selectiva de propano.....	19
1.10. Conclusiones parciales.....	21

CAPITULO 2

Introducción específica.....	24
2.1. Deshidrogenación oxidativa de alcanos livianos.....	24
2.2. Sistemas catalíticos ensayados.....	26
2.2.1. Catalizadores sobre la base de vanadio.....	27
2.2.1.1. <i>Pentóxido de vanadio bulk</i>	27
2.2.1.2. <i>Pentóxido de vanadio soportado</i>	28
2.2.1.3. <i>Vanadatos alcalinos</i>	33
2.2.1.4. <i>El sistema V - Mg - O</i>	33
2.2.1.5. <i>Vanadatos de metales de transición</i>	38
2.2.1.6. <i>Vanadatos de tierras raras</i>	39
2.2.1.7. <i>Otros sistemas conteniendo vanadio: fosfatos, antimoniatos, etc</i>	41
2.2.2. Naturaleza de los sitios activos y selectivos en los catalizadores con vanadio	42
2.3. Reactividad de alcanos livianos.....	46
2.4. Sistema V - Mg - O.....	49
2.4. Sistema Mg-Mo-O.....	50
2.5. Principales etapas y mecanismo de reacción.....	50
2.5.1. <i>Esquema de reacción de deshidrogenación oxidativa</i>	50
2.5.2. <i>Distribución de productos o Variación de la selectividad a ODH con la conversión de alcano</i>	52
2.6. Mecanismos.....	52
2.6.1. Etapas de reacción y cinética.....	54
2.6.2. Participación del oxígeno de la red.....	62
2.7. Conclusiones.....	65
2.8. Bibliografía de los Capítulos 1 y 2.....	69

CAPITULO 3

Experimental.....	74
1. Determinación de la superficie específica.....	74
2. Difracción de rayos X.....	78
3. Reducción térmica programada.....	80
4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	83
5. Resonancia electrónica paramagnética.....	87

6. Espectroscopia Raman.....	88
7. Determinación de la actividad catalítica.....	90
8. Síntesis de los catalizadores.....	91
9. Bibliografía.....	94
CAPITULO 4	
4.1. Introducción.....	95
4.2. Resultados y discusión: primera parte (actividad catalítica).....	97
4.2.1. Resultados BET, DRX y catalíticos.....	97
4.2.2. Resultados de caracterización.....	104
4.2.2.1. Superficie específica BET, S_{BET}	104
4.2.2.2. Difracción de rayos-X, DRX.....	104
4.2.2.3. Reducción a Temperatura Programada, RTP.....	106
4.2.2.4. Resonancia Electrónica Paramagnética, RPE.....	108
4.2.2.5. Espectroscopía Laser Raman.....	112
4.2.2.6. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, XPS.....	114
4.2.2.7. Actividad catalítica.....	121
4.2.3. Discusión.....	121
4.2.3.1. <i>Reacción en el estado sólido</i>	123
4.2.3.2. <i>Arquitectura superficial</i>	127
4.3. Conclusiones.....	131
4.4. Bibliografía.....	133
CAPITULO 5	
5.1. Introducción.....	134
5.2. Experimental.....	136
5.2.1. <i>Síntesis de los catalizadores</i>	136
5.2.1.1. <i>Preparación del soporte</i>	136
5.2.1.2. <i>Preparación del soporte compuesto óxido de manganeso-alúmina</i>	137
5.2.1.3. <i>Preparación del catalizador impregnado ixMoMnAl_y</i>	138
5.2.1.4. <i>Preparación de los catalizadores dopados con Ca y K</i>	139
5.2.2. Caracterización y evaluación catalítica.....	140
5.3. Resultados y discusión.....	140
5.3.1. Resultados de caracterización.....	140
5.3.1.1. <i>Superficie específica BET, S_{BET}</i>	140
5.3.1.2. <i>Difracción de rayos-X, DRX</i>	141
5.3.1.3. <i>Reducción a Temperatura Programada, RTP</i>	148
5.3.1.4. <i>Espectroscopía Laser Raman</i>	157
5.3.1.5. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS</i>	167
5.3.2. Evaluación catalítica.....	168
5.4. Discusión.....	171
5.4.1. Descripción de los catalizadores.....	171
5.4.1.1. <i>Compositos manganeso-alúmina</i>	171
5.4.1.2. <i>Catalizadores ixMoMnAl_y</i>	174
5.4.1.3. <i>Catalizadores ixCa10MoMnAl₃ y ixK10MoMnAl₆</i>	178
5.4.2. Comportamiento catalítico.....	180
5.5. Conclusiones.....	182
5.6. Bibliografía.....	186
CONCLUSIONES	187

//

Capítulo 1

Introducción general

1. Introducción general

1.1. El problema

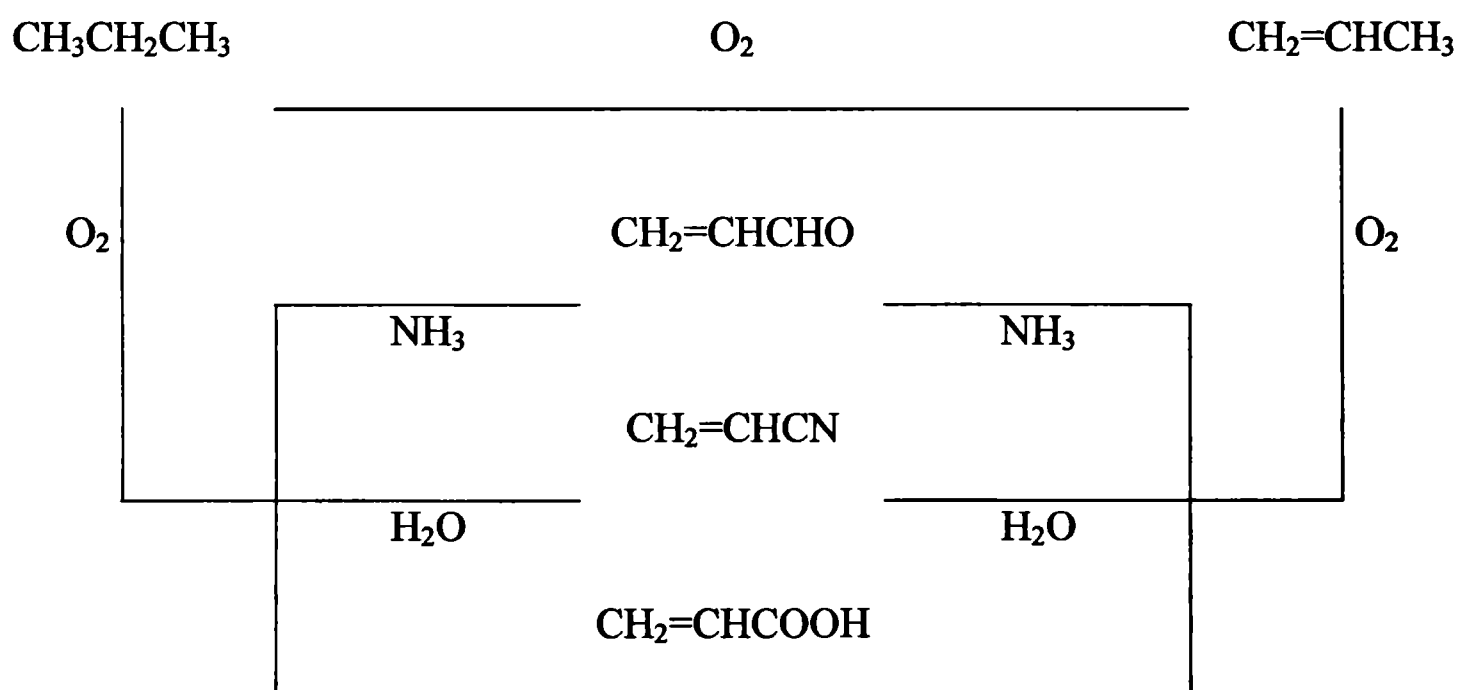
Hasta no hace mucho tiempo, el principal camino o vía de utilización de parafinas livianas era su transformación, por deshidrogenación directa, a la correspondiente olefina, la que en una segunda etapa podía convertirse a productos de oxidación parcial, tales como acroleína, acrilonitrilo y ácido acrílico.

La abundancia global de parafinas de bajo peso molecular y el incentivo económico que significa la conversión directa a otros productos de interés petroquímico o intermediarios para la obtención de químicos de mayor valor agregado, han estimulado las investigaciones concernientes a la transformación de estos alcanos vía deshidrogenación oxidativa, amoxidación u oxidación selectiva. Tal como se ilustra en el esquema 1, la parafina (propano) en presencia de oxígeno puede dar lugar a la producción de propileno en una etapa y a la producción de acroleína, acrilonitrilo o ácido acrílico en una segunda etapa a partir del propileno. La oxideshidrogenación de propano a propileno en una etapa, es una ruta que se ha pensado puede conducir a la producción de propileno a menor costo comparado con los procesos no catalítico y no oxidativo (1).

El éxito obtenido en la producción de anhídrido maleico directamente a partir de n-butano, ha promovido investigaciones tendientes a la transformación directa de propano a productos oxigenados, por medio de oxidación selectiva (en esquema 1, pasaje directo de propano acroleína, acrilonitrilo o ácido acrílico). De acuerdo a las

actuales circunstancias económicas, el alto costo de producción de propileno es un impulso muy importante para el desarrollo de esta vía.

Una de las características de los alcanos livianos (C1 a C6) es que presentan un comportamiento muy distinto entre ellos (2-5) en reacciones catalíticas de oxidación parcial, probablemente porque los sitios activos sean el resultado de una compleja relación de diferentes propiedades superficiales de la fase sólida. Por ejemplo, en los catalizadores que incluyen la fase de vanadio, en general se ha coincidido en que el V^{5+} altamente dispersado en una coordinación tetrahédrica, es el sitio activo y selectivo. No obstante, la naturaleza de los sitios activos y selectivos y el papel de algunas características de los catalizadores tales como las propiedades ácido-base y redox, la naturaleza de los promotores, etcétera, están aún bajo discusión.



Esquema 1: rutas químicas de valorización de propano

Concepción y col. (6) reportaron que tanto el contenido de vanadio como el carácter ácido-base del metal componente del óxido del soporte, influyen sobre las propiedades de los catalizadores de vanadio soportados en la deshidrogenación oxidativa de alcanos. Los autores observaron que la selectividad a etileno durante la ODH de etano, se incrementa con el carácter ácido del catalizador. En cambio, el comportamiento fue totalmente opuesto cuando el alcano utilizado fue el n-butano. Estas diferencias llevan a que esta presentación se concentre en el propano, el cual es el alcano objeto de este trabajo.

Cuando se considera la oxidación selectiva catalítica de propano hacia oxigenados, surgen dos dificultades. La primera de ellas es similar a la de los otros alcanos: la menor reactividad del reactante con respecto a aquella de los productos formados. La activación de los reactantes necesita de condiciones operativas que van en detrimento de la estabilidad de los productos (por ejemplo, temperaturas tan altas como 500 °C). Por tal razón, se requieren catalizadores con propiedades específicas: activación del propano vía oxidación parcial y disminución o inhibición en la formación de productos de oxidación total. La segunda dificultad es el “diseño” de un catalizador adecuado, debido a que se conoce muy poco sobre los mecanismos de reacción involucrados

Todas estas dificultades, combinadas con un fuerte incentivo económico, condujeron, en primer lugar, a estudios pragmáticos. Esto es particularmente notable en el caso de la oxidación selectiva de propano a acroleína. La mayoría de las formulaciones de catalizadores corresponden a mezclas de óxidos metálicos. Es generalmente aceptado (7-17) que ocurre un proceso en dos etapas para la formulación

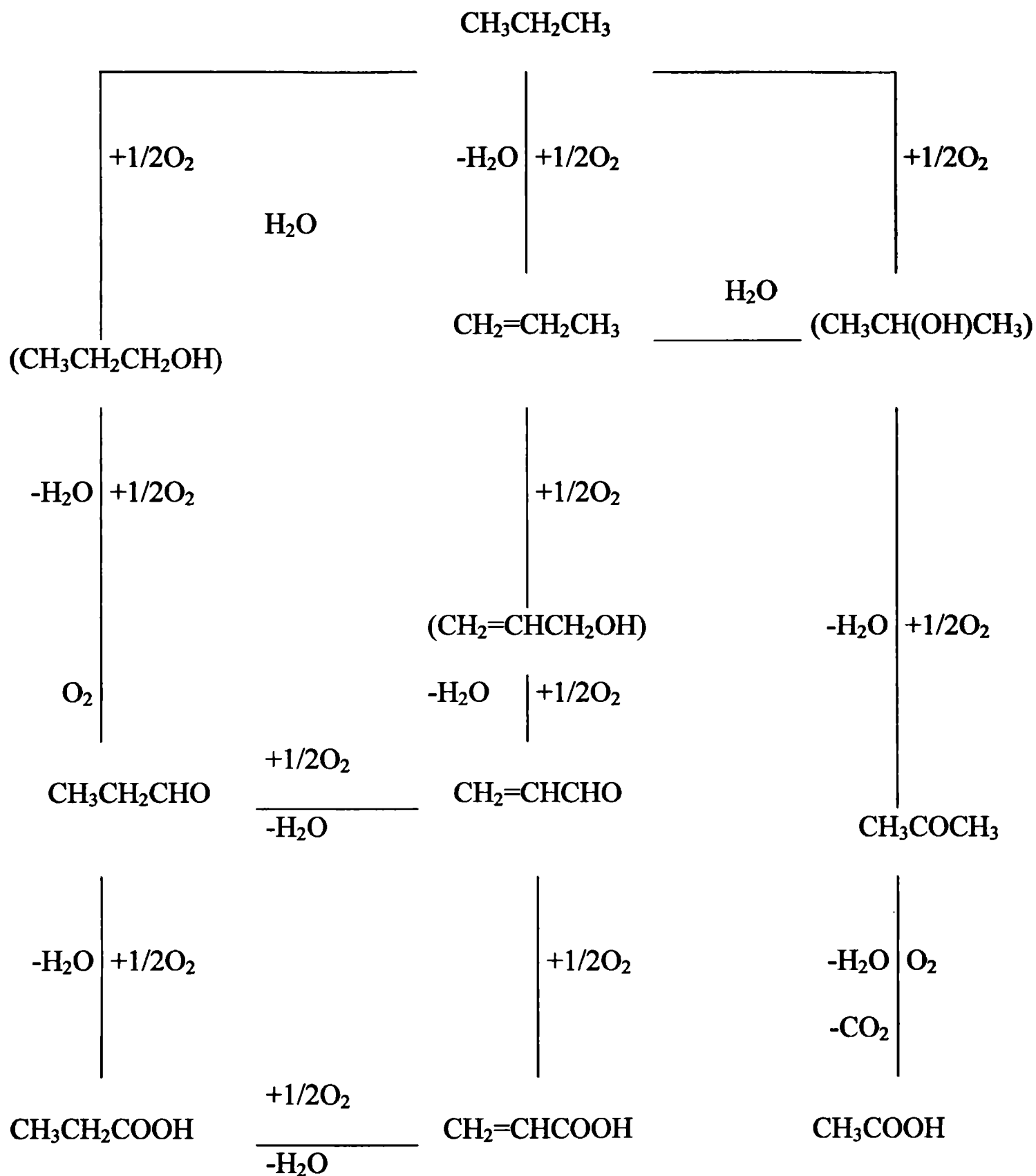
de productos oxigenados: la primera consistente en la deshidrogenación de propano a propileno en presencia de oxígeno y la segunda correspondiente a la oxidación del propileno al producto oxigenado particular.

Descontada entonces la necesidad y el objetivo central de las investigaciones orientadas al desarrollo de procesos para la obtención de oxigenados por vía catalítica, esta introducción general se estructura primero en una revisión de los primeros estudios que se realizaron en la temática. Brevemente se presenta la información publicada en la literatura sobre la síntesis de los distintos productos de reacción esperables. Gran parte de estos estudios estuvieron orientados a la producción de oxigenados a partir de propileno. Inmediatamente después se hace una revisión de los estudios más actualizados, realizados para deshidrogenación oxidativa de propano, la mayoría de ellos basados en que en una segunda instancia los mismos puedan ser repensados para su utilización en un sistema que contemple la secuencia propano-propileno-oxigenados.

En general, los datos reportados en la literatura indican que los catalizadores ensayados generan subproductos en diferentes proporciones. Los subproductos de probable formación se encuentran clasificados por el tipo de reacción que los involucra, observándose los siguientes:

- i. Oxidación selectiva: acroleína, propanal, acetona, ácido acrílico y ácido propanoico.
- ii. Oxidación selectiva y ruptura de enlace C-C: ácido acético, acetaldehído, metanol y formaldehído.
- iii. Reacciones de cracking: Metano y etileno
- iv. Oxidación parcial y total a óxidos de carbono: CO y CO₂.

En el Esquema 2 se pueden observar las reacciones teóricamente involucradas.



Esquema 2: reacciones teóricamente involucradas en la oxidación parcial de C₃H₈.

1.2. Síntesis de propileno a partir de propano



El propileno puede ser formado por medio de la oxideshidrogenación directa de propano. Podría también existir un proceso en dos etapas, con 2-propanol como intermediario.

1.3. Síntesis de acroleína

La formación de acroleína a partir de propano consiste formalmente en la inserción de un átomo de oxígeno en un enlace C-H seguida por la deshidrogenación de los enlaces C-C y C-O. La secuencia por la cual ocurren los eventos depende del mecanismo de reacción planteado. En el mecanismo que involucra al propileno como intermediario el orden sería: a) deshidrogenación tendiente a transformar un enlace saturado C-C en uno insaturado, C=C; b) inserción de un átomo de oxígeno en el enlace C-H para producir el alcohol alílico y c) deshidrogenación del enlace C-O formado para producir acroleína. No obstante, podría tener lugar otra secuencia que involucra al 1-propanol como intermediario.

1.4. Síntesis de acetona y ácido acético

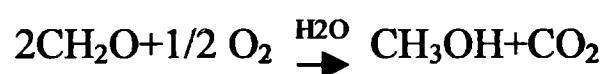
La oxidación parcial de propano a acroleína suele estar acompañada por la producción de acetona y ácido acético (13,18,19). Los trabajos de la literatura dan por aceptado el mecanismo que indica que, el ácido acético es producto de una reacción de oxidación consecutiva de acetona y que la acetona proviene de propileno vía la formación de 2-propanol. No obstante no debería descartarse la producción de acetona por medio de propano con 2-propanol como intermediario.

1.5. Síntesis de acetaldehído, metanol y formaldehído

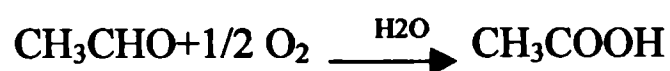
La formación de acetaldehído ha sido observada durante la oxidación parcial de propileno (20, 21). No obstante, la oxidación parcial de propano también muestra las formaciones de acetaldehído, metanol y formaldehído. En estos casos, la principal fuente de acetaldehído y formaldehído sería propileno, dando lugar a un intermediario que se forma a través de la ruptura oxidativa del enlace C=C:



Del mismo modo, el metanol sería producido a partir de formaldehído por medio de la reacción de Cannizzaro (22) (una molécula de formaldehído se oxida y otra se reduce):



El acetaldehído provendría de la oxidación intermedia de propanal que luego podría ser oxidado a ácido acético:



En realidad la selectividad dependerá de la cinética de la reacción y, fundamentalmente, de la naturaleza del catalizador utilizado. Por estos motivos es tan importante el objetivo propuesto en este trabajo de identificar el potencial del sistema bajo estudio en todo el esquema de reacción propuesto.

Existe numerosa bibliografía referida al estudio de catalizadores para la transformación de propileno a productos de oxidación selectiva. A continuación se lleva a cabo una revisión general de los distintos sistemas catalíticos para reacciones conducentes a: acroleína, acrilonitrilo y ácido acrílico.

1.6. Oxidación selectiva de propileno a acroleína y acrilonitrilo

La oxidación de propileno a acroleína, así como la amoxidación a acrilonitrilo pueden ser llevadas a cabo con los mismos sistemas catalíticos. La temperatura de reacción es relativamente mayor para la amoxidación que para la oxidación. Los catalizadores están basados sobre mezclas de óxidos metálicos, principalmente de Bi, Mo, W junto a otros óxidos de Fe, Co, Ni. Las conversiones y las selectividades son altas (87-98% y 90-97% respectivamente) obtenidas en un rango de temperaturas de 250 a 450 °C. Estos sistemas han sido recientemente resumidos por Moro-oka y Ueda (23). En general las investigaciones realizadas sobre el tema han reportado información sobre sistemas basados en óxidos mixtos que se pueden agrupar en tipos de sistemas de acuerdo a los metales: molibdeno (24-29, 35-37) o antimonio (30-32) u óxido de cobre (Cu₂O) (33, 34). Los principales resultados reportados son presentados en la tabla 1

Tabla 1: Fases activas utilizadas en la industria para la oxidación y amoxidación de propileno a acroleína

Oxidos	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de propileno (X%)	Rendimiento a acroleína (acrilonitrilo) (R%)	Referencia bibliográfica
Mo, Bi, Fe, Co, Ni, P, Mg	350	98	95	(35)
Mo(W)BiFe, Co, Ni, Si	250-450	96	90-93	(36)
Mo, Bi, Fe, Co, Ni, Sn, K	300	87	97	(37)
Bi-Mo multicomponentes	290-350; 430-480	95-99; 97-99	92-96; 80-84	(25)

1.6.1. Catalizadores sobre la base de Bi-Mo-O

Los catalizadores sobre la base de Bi-Mo-O son generalmente preparados por el método de coprecipitación (24-29). Estos catalizadores consisten de varias fases que interactúan de una manera más o menos compleja (25). La adición de molibdeno mejora tanto la actividad como la selectividad, probablemente debido a una interacción entre fases que facilita un efecto sinérgico. Esto es ampliamente discutido en (38) y (39). Otro tipo de sinergia fue mostrado por Védrine y col. (40) en el caso del catalizador FeCoBiMoO obtenido por mezcla mecánica de las fases $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$. El efecto fue atribuido a cambios morfológicos de la muestra en el curso de la reacción y corroborado por diversas técnicas de caracterización. Se encontraron pequeñas

partículas de molibdato de hierro y de cobalto sobre grandes partículas de molibdato de bismuto. Además se mostró el *spreading* del molibdato de bismuto sobre el de cobalto y hierro (40). En este trabajo se supuso que las partículas de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ juegan el papel de material de fácil conducción electrónica, mejorando la movilidad y por lo tanto la eficiencia de los mecanismos redox (41). El molibdato de bismuto superpuesto a las otras partículas, es considerada la fase activa y selectiva.

Existen varios estudios que muestran que los aniones oxigenados de la red intervienen directamente en el proceso de oxidación (24-26, 42,43). La movilidad de estos iones ha sido demostrada por medio de trazadores de $^{18}\text{O}_2$ (40-43) y de trazadores de deuterio (D) (42) utilizando espectroscopia Raman e IR como técnicas de caracterización. Es interesante considerar que cuando los catalizadores son promovidos por cationes M^{2+} , el grado de participación de los iones considerados en la reacción, dependen del radio de estos cationes. De este modo para cationes de radio menor que aquel del catión Bi^{2+} (por ejemplo Ni, Co, Mn) solamente los átomos de oxígeno de la red de los grupos BiMoO están involucrados en el proceso de reacción mientras que los grupos $\text{M}^{2+}\text{-O}$ tienen el papel de soportes (44). De otra manera, para óxidos de estructura tipo *schelita*, cuando el radio del catión M^{2+} es mayor que aquel del catión Bi^{3+} (tales como Ca, Sr, Ba, Pb) todos los átomos de oxígeno de la red están involucrados en la reacción (44). En estos óxidos la presencia de vacancias catiónicas promueve la movilidad de los átomos oxígeno de la red y de este modo se podría explicar su efecto promotor (28).



Facultad de Ingeniería
Div. Ingeniería Química
BIBLIOTECA
LA PLATA

1.6.2. Catalizadores sobre la base de SbMO (M: Sn, V)

Cuando se incorpora antimonio en los catalizadores de oxidación parcial se obtienen compuestos oxigenados, cualquiera sea el arreglo en el que se encuentren. Si bien hay trabajos sobre ensayos de estos catalizadores en la oxideshidrogenación de propano (publicados en actas de congresos), los mismos no han reportado la presencia de compuestos oxigenados en los efluentes. Otro capítulo es el correspondiente a su uso como catalizadores de amoxidación.

Esta familia de catalizadores ha sido en general preparada por el método de coprecipitación y en los datos reportados en la literatura han mostrado alta heterogeneidad, ya que contienen varias fases cristalinas, dependiendo de la temperatura de calcinación, la duración de la misma, la velocidad de calentamiento, el contenido nominal y la presencia o no de metales aditivos (45-48).

Las principales fases identificadas corresponden a:

- ◆ Una fase tipo rutilo Sn(Sb)O_2 correspondiente a una solución sólida de Sb en SnO_2
- ◆ Una fase de óxido de antimonio correspondiente a las estequiometrías Sb_6O_{13} o α y β SbO_4

La naturaleza heterogénea de estos catalizadores es la razón principal de la dificultad para identificar cuál o cuáles son las fases activas. Se ha observado que se alcanzan altas actividad y selectividad cuando coexisten las fases Sn(Sb)O_2 y Sb_2O_4 y, al mismo tiempo, la superficie está enriquecida en antimonio (47). La fase Sb_2O_4 implica la coexistencia de los óxidos de Sb^{3+} y Sb^{5+} . Varios autores sostienen que la selectividad es explicada por la formación de soluciones sólidas de Sb^{5+} las cuales son estabilizadas por la estructura tetragonal SnO_2 . Las especies Sb^{5+} tetrahédricamente

coordinadas disueltas en la matriz de SnO_2 también han sido señaladas como los sitios activos para la oxidación alílica en la cual el Sb^{4+} produciría la activación de las especies oxígeno. No obstante las especies Sb^{4+} también han sido señaladas como los sitios activos. Se ha propuesto un sitio más complejo para el catalizador multicomponente a partir de óxidos de Sb y Sn conteniendo Fe, compuesto por los oxígenos de enlace que conectan al Sb^{5+} con dos átomos de Sb^{3+} . Los Sb^{3+} serían los sitios de abstracción de hidrógeno, mientras que las especies Sb^{5+} estarían asociadas a la inserción del oxígeno. Comparando los sistemas Sb-Sn-O y Sb-Sn-Fe-O se puede concluir que los sitios activos son la dupla redox $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ en un arreglo específico, el cual puede estar ubicado en la superficie de la solución sólida Sb-Sn-O (47). También se ha propuesto que el catalizador selectivo consiste en un film orientado de Sb_2O_4 soportado por la fase $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$ (48).

Un caso especial lo constituye el sistema Sb-V-O. Una interesante contribución, que reporta la relación entre actividad y estructura para este sistema catalítico en la síntesis de acrilonitrilo desde propano, ha sido propuesta por Centi y Mazzoli. El análisis de las relaciones entre actividad y la estructura/composición sugiere que la fase activa para la síntesis selectiva de acrilonitrilo a partir de propano es un antimonioato de vanadio tipo trinitrilo, con Sb_2O_5 soportado en él. El vanadio seguramente juega un papel catalítico en la oxidación selectiva de propano dando lugar a la formación de propileno con $\text{Sb}:\text{V} \leq 1.0$. Cuando están presentes especies superficiales de vanadio en grandes cantidades, catalizan la conversión no selectiva de $\text{NH}_3 \Rightarrow \text{N}_2$ lo que implica una disminución de la selectividad a acrilonitrilo. No obstante, el vanadio es además probablemente necesario para facilitar la reoxidación del antimonio. La fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$

(mezcla de Sb^{3+} y Sb^{5+}) no tendría ningún papel de importancia y su actividad sería despreciable.

1.6.3. Catalizadores sobre la base de Cu_2O

Al contrario de los sistemas analizados en el párrafo anterior, los catalizadores basados en óxido de cobre (I) muestran un arreglo simple que facilita la interpretación de la responsabilidad de los sitios activos involucrados y, por lo tanto, avanzar en los aspectos mecanísticos. Efectivamente, el óxido de cobre (I) ha mostrado poseer una importante actividad y selectividad en la oxidación parcial de propileno a acroleína (29) y en muchos casos ha sido observado como el catalizador modelo (49, 52) para la determinación de las reacciones involucradas en el mecanismo de reacción.

Boreskov y col. (53) mostraron que, sobre el catalizador en polvo de Cu_2O , obtenido por reducción de CuO a 400°C , el propileno tiene un comportamiento diferente. Sobre el primero la reacción de oxidación conduce a la formación de productos de oxidación parcial mientras que sobre el CuO produce CO_2 y H_2O (53). Por medio de estudios realizados con IR se obtuvo información relativa a que la formación de acroleína sería a través de especies intermediarias π -alilo. Los mismos investigadores (50) encontraron que sobre el sistema $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MgO}$ coexisten especies π y σ alilo. Las primeras son más estables que las segundas en el rango de temperaturas estudiado (523-573 K). En cuanto a la asignación de las mismas, mencionan que las especies π -alilo lo fueron sobre la base del estiramiento C-C observado a 1510 cm^{-1} .

Los experimentos con moléculas marcadas han aportado importantes observaciones. Los trabajos de Imachi y col. (51) realizados, sobre Cu_2O de origen

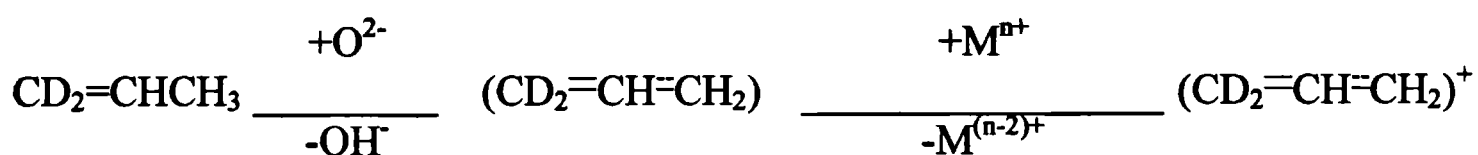
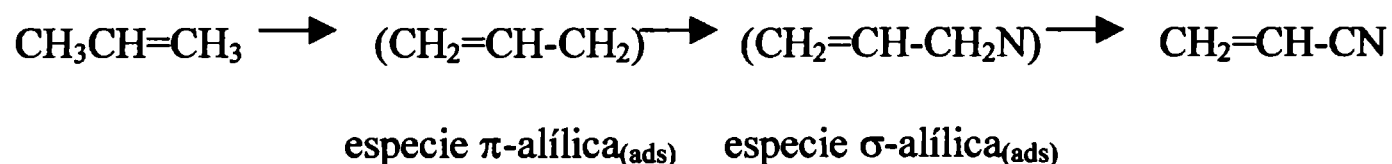
comercial y sobre $\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostraron la existencia de dos formas de producción de acroleína desde $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHD}$, sugiriendo una etapa irreversible para las especies π -alilo hacia las especies σ -alilo. Por su parte Choi y col. (49) comparando las reacciones de oxidación de alcoholes alílicos, marcados con D y ^{18}O , y de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHD}$ sobre óxido de cobre (I) soportado, concluyeron en que las especies σ -alilo fueron: *i)* las intermediarias precursoras de la formación de acroleína tanto desde propileno como desde alcohol alílico; *ii)* no están en equilibrio con las especies π -alilo en las condiciones de reacción. Este último resultado es similar al observado con el sistema SbSnO , donde se encontró la interconversión entre las especies π y σ , sugiriendo además para el catalizador de Cu_2O la intervención de los átomos de oxígeno de la red localizados en los puentes entre los átomos de cobre (Cu-O-Cu) (50). En disidencia con estos resultados, Akimoto y col. (53) encontraron, usando ^{18}O como oxidante, que el oxígeno adsorbido fue incorporado en la molécula de acroleína y no así los oxígenos de la red. Existen también estudios de oxidación de propileno, realizados sobre cristales no orientados de Cu_2O (52). Los resultados mostraron que cuando se trabajó con un catalizador no estequiométrico, enriquecido en cobre, aumenta la actividad, mientras que cuando está enriquecido en oxígeno, el catalizador favorece la formación de CO_2 y H_2O . Por su parte Gorokhovatskii y col. (55) encontraron que en el caso de óxidos de cobre soportado, el Cu_2O favorece la formación de productos de oxidación parcial, mientras que el CuO favorece la oxidación no selectiva.

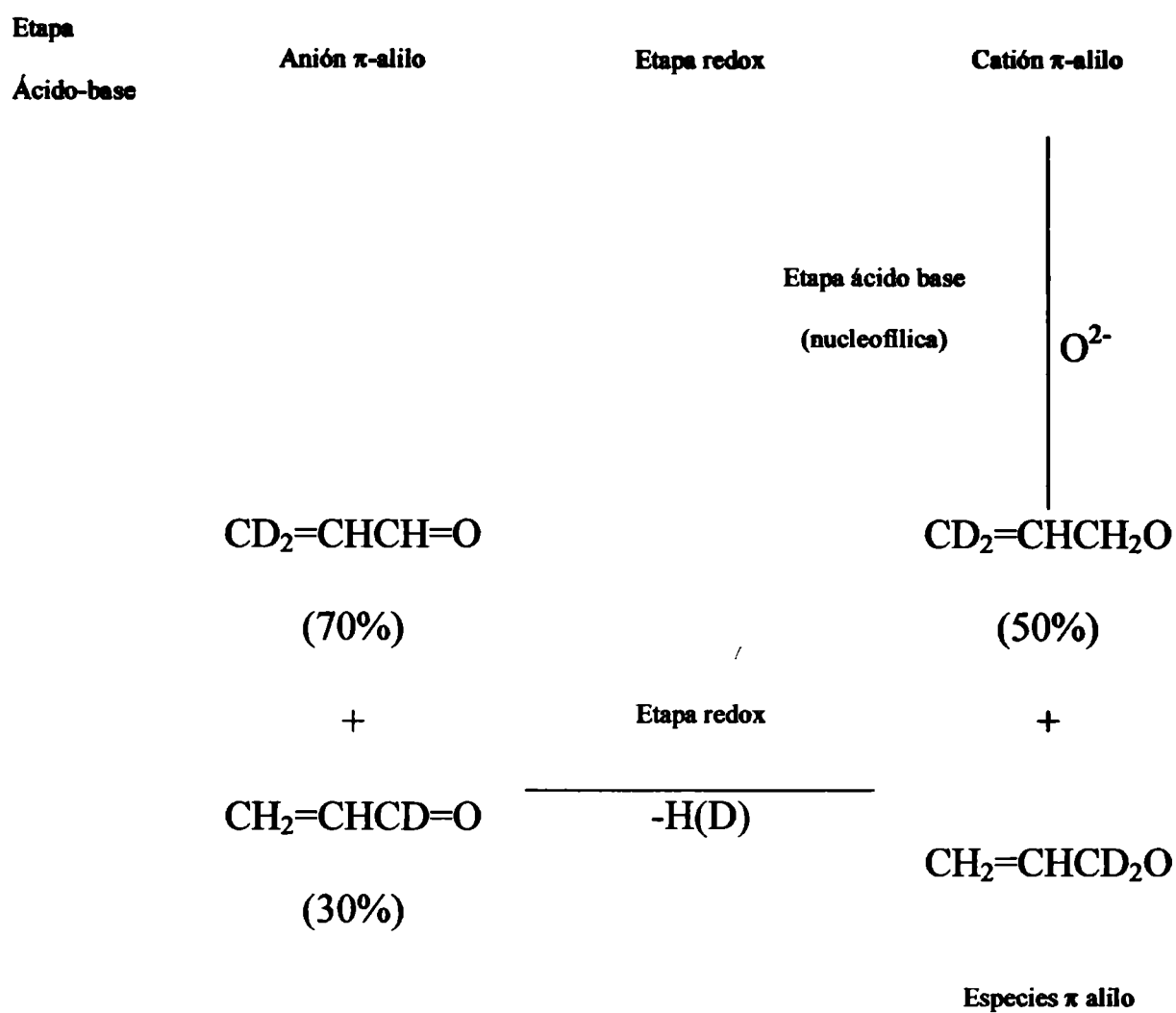
1.7. Mecanismos de reacción

De acuerdo a lo que ya se discutió y presentó en la Tabla 1, tanto la oxidación como la amoxidación de propileno pueden ser llevadas a cabo con los mismos sistemas catalíticos para formar acroleína y acrilonitrilo respectivamente. La temperatura de reacción es relativamente mayor para la amoxidación que para la oxidación de propileno. La amplia literatura referida a los sistemas sobre la base de catalizadores constituidos por molibdatos de bismuto y sobre la base de óxidos de antimonio incluye importantes avances en el conocimiento de los mecanismos de reacción.

Para el caso de la acroleína y, sobre la base de lo mencionado previamente, los estudios realizados utilizando moléculas marcadas, permiten proponer un camino de reacción que se muestra en el esquema 3.

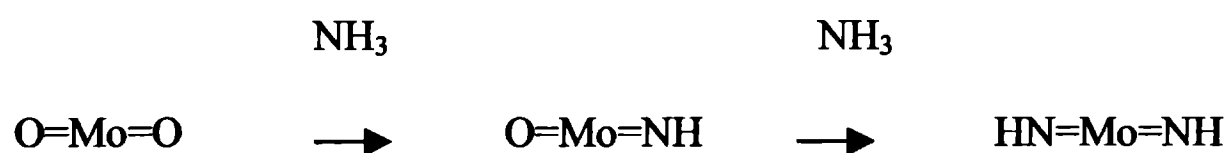
En la amoxidación como en la oxidación de propileno, la primer etapa es la misma, la cual corresponde a la abstracción del hidrógeno en posición α -metil, para permitir la formación de la especie π -alílica. La segunda etapa es la formación del intermediario σ -alílico que puede incluir la inserción del nitrógeno.





Esquema 3: mecanismo de la oxidación catalítica de propileno a acroleína sobre mezclas de óxidos, a través de especies alílicas

En los molibdatos, el amoníaco es probablemente adsorbido como amino especies (56), sitios estos que permiten la posterior adsorción del propileno.



La adsorción de amoníaco es irreversible a altas temperaturas, no obstante a bajas temperaturas es reversible. Mientras que a baja presión de propileno se adsorbe una sola molécula de amoníaco, a alta presión de propileno, se adsorben dos moléculas de amoníaco por cada una de acrilonitrilo formado en el sitio de inserción de nitrógeno. Los experimentos con moléculas marcadas muestran que las especies π y σ alílicas se interconvierten reversiblemente. La etapa más lenta es la segunda abstracción de hidrógeno en la conversión de las especies alílicas σ nitrogenadas hacia acrilonitrilo o acroleína. En amoxidación, la selectividad se incrementa con el aumento de la temperatura. La explicación sobre esta observación sería la mayor energía de activación de la etapa correspondiente a las especies alílicas σ oxigenadas que para las especies π oxigenadas.

Para los catalizadores sobre la base de óxidos de antimonio se ha propuesto que los sitios activos están compuestos por: $\text{Sb}^{3+}\text{-O}$ para la abstracción de hidrógeno y $\text{Sb}^{5+}\text{-O}$ para la inserción de nitrógeno (56). La conversión de los intermediarios π -alílicos a σ -alílicos es menos reversible en los antimoniatos, que aquella correspondiente a los molibdatos. En los antimoniatos la reducción ocurre principalmente en la superficie, mientras que en los molibdatos ocurriría principalmente en el bulk (56).

1.8. Oxidación selectiva de propileno a ácido acrílico

Los molibdatos de cobalto y níquel modificados con Te, han constituido los principales sistemas utilizados para la oxidación parcial de propileno a ácido acrílico

(57-60). También se ha propuesto el sistema de mezcla de óxidos, VPO, con telurio como promotor (61).

Tabla 2 Sistemas catalíticos utilizados en la oxidación parcial de propileno a ácido acrílico

Catalizador	T (°C)	Conversión	Selectividad*			referencia
			Acroleína	Ac. acrílico	Ac. acético	
CoMoTeO	360	97.0	13.9	39.2		(58)
NiMoTeO	350	97.3	20.9	58.8	5.5	(59)
VPTeO	410	100.0	3.0	37.0	5.0	(60)

* la diferencia es selectividad hacia CO_x

Tal como puede observarse en la Tabla 2, tanto la acroleína como el ácido acrílico son producidos con eficiencia por estos sistemas y a relativamente bajas temperaturas. Los trabajos publicados han realizado un importante aporte indicando los centros activos que favorecen la producción de ácido acrílico en desmedro de acroleína. Estos sitios específicos serían aquellos que transformarían la acroleína a ácido acrílico, es decir, oxidarían los grupos CHO hacia los grupos COOH.

A continuación y resumidamente se describen los rasgos principales de los aportes científicos desde los estudios de oxideshidrogenación de propano.

1.9. Oxidación selectiva de propano

La funcionalización de parafinas de bajo peso molecular, es un proceso importante tanto desde el punto de vista industrial como fundamental. Es posible obtener olefinas y aromáticos a partir de parafinas de cadena corta por medio de deshidrogenación catalítica y deshidrociclización respectivamente. La deshidrogenación de parafinas para dar la correspondiente olefina e hidrógeno es un proceso fuertemente endotérmico llevado a cabo a altas temperaturas, por encima de 600°C. Se debe tener en cuenta que a bajas temperaturas el rendimiento está limitado por el equilibrio termodinámico. Trabajando a altas temperaturas, tienen lugar reacciones no deseadas, tales como el cracking de los hidrocarburos o la formación de coque. En la práctica de laboratorio, los catalizadores Cr/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ requieren ser regenerados frecuentemente. Una alternativa atractiva a la deshidrogenación clásica es la deshidrogenación oxidativa.

La deshidrogenación oxidativa, la cual forma agua como un subproducto, no tiene limitaciones por el equilibrio termodinámico y la desactivación del catalizador no es usualmente un problema, siempre que el coque y sus precursores sean eficientemente removidos por el oxígeno. En este proceso la formación de agua es debida a la oxidación del hidrógeno abstraído, teniendo esto como principal consecuencia una sensible disminución del calor absoluto de reacción. No obstante es una reacción que se realiza a temperaturas relativamente altas (500-550°C) para lograr la activación del propano.

Se encuentra en la literatura dos grupos de publicaciones no diferenciadas sobre el tema:

i) Desde el punto de vista vinculado al tipo de elementos involucrados en el sistema catalítico.

Han sido ensayados una amplia variedad de sistemas catalíticos hasta la fecha, tanto en características de fases como en el tipo de elementos involucrados: Fox and Lee (62) usaron catalizadores de sales fundidas soportadas, basadas principalmente sobre cloruros alcalinos; Dahl y col. (63) usaron hidróxido de litio/ioduro de litio fundido; Ushkov y col. (64) investigaron como catalizadores a una serie de sulfatos metálicos; Takita y col. (65) lo hicieron sobre fosfatos metálicos; Mazzocchia y col. (66) usaron catalizadores de molibdato de níquel, finalmente Smits y col. (67) han usado pentóxido de niobio.

La gran mayoría de los trabajos recientes han utilizado vanadio como uno de los elementos constituyentes principales. Los catalizadores de óxidos de Vanadio-Magnesio fueron estudiados por Kung y colaboradores (68-72), por Siew Hew Sam y col. (73) y Guerrero - Ruiz y col. (74); Kim y col. (75) estudiaron catalizadores tales como vanadiomolibdatos de bismuto dopados con plata y Cherrak y col. (76) investigaron los molibdatos de bismuto, Cadús y col. y Abello y col. (77, 78) estudiaron el sistema Mg-Mo-O.

La conversión de propano y la selectividad a propileno varían notablemente entre los diferentes sistemas. Hay que tener en cuenta que es un sistema altamente influenciado por los parámetros experimentales, tales como temperatura, composición de alimentación, presión parcial del reactante, etc.

ii) La naturaleza de los sitios catalíticos.

Muy poca información existe en la literatura sobre este punto y la información existente no alcanza a explicarlo. No obstante se puede decir que:

Guerrero-Ruiz y col. (74) investigaron el comportamiento de las diferentes fases presentes en sus catalizadores de V-Mg-O. Ellos concluyeron que la mayor selectividad observada en la fase pirovanadato de magnesio estaría vinculada a la estabilización del V^{4+} asociada a las vacancias de oxígeno. No obstante previamente Kung y colaboradores (68, 79) describieron que la reactividad del catalizador depende de la densidad y naturaleza de los enlaces metal-oxígeno en la superficie. Ellos adjudicaron a los enlaces $V=O$ (fácilmente reducibles) la responsabilidad del comportamiento no selectivo. Evidentemente la reducibilidad juega un papel importante en la selectividad a propileno. En los catalizadores VMgO se ha reemplazado con un átomo de magnesio un vanadio del arreglo V-O-V generando otro V-O-Mg. En este nuevo arreglo los átomos de oxígeno pierden movilidad y el catalizador se vuelve menos reducible provocando un aumento de la selectividad hacia propileno. Cadús y col. (77) investigaron el tipo de especies Mo que actuarían como sitio activo y selectivo y su probable coordinación.

1.10. Conclusiones parciales

De este estudio bibliográfico surge que la obtención de productos oxigenados y nitrogenados (acroleína, acrilonitrilo, ácido acrílico) vía oxidación selectiva de hidrocarburos, es un tema de gran interés fundamental como aplicado. Los procesos industriales de oxidación de propileno sobre catalizadores a base de mezclas de óxidos, son ampliamente utilizados, existiendo un importante nivel de conocimiento básico de los mecanismos fundamentales puestos en juego en estas reacciones.

Como síntesis de las investigaciones realizadas sobre la oxidación del propileno, se puede decir que: *i)* los átomos de oxígeno de la red participan de la reacción; *ii)* las fases reactivas son probablemente, para el catalizador de BiMoO, los centros Mo=O y Bi-O-Mo; para los catalizadores sobre la base de SbSnO, las fases Sn(Sb)O₂ y αSb₂O₄, y los iones Cu⁺ para los catalizadores Cu₂O; *iii)* el amoníaco es probablemente activado como especies superficiales amino metálicas (M-NH-M) o imido (M=NH); *iv)* la etapa controlante sería la formación de las especies π-alílicas las cuales se transforman en especies σ-alílicas para luego formar acroleína y ácido acrílico.

Debido a que la generación de olefinas a partir de alcanos es un proceso bastante costoso, resulta de gran interés la oxidación selectiva de la parafina (propano en este caso) a los productos finales, en una sola etapa. Para ello es necesario comprender los mecanismos fundamentales que controlan estas reacciones, con el objeto de "diseñar" sistemas catalíticos estables y selectivos, que hagan atractivo el desarrollo de estas tecnologías. En todos los casos, el análisis de los datos termodinámicos como cinéticos, sugieren que el propileno es el intermediario que surge de la primera etapa de la oxidación selectiva del propano.

El objetivo de este trabajo es estudiar y comprender el modo de acción de nuevos sistemas catalíticos en la deshidrogenación oxidativa de propano a propileno, con la idea que en una segunda instancia, los mismos puedan ser repensados para su utilización en un sistema que contemple la secuencia propano-propileno-oxigenados. Por otra parte, es importante tener presente que la deshidrogenación oxidativa de propano a propileno tiene interés en sí misma, dado que si se dan las bases para generar sistemas catalíticos capaces de activar el propano, a relativamente bajas temperaturas y

con buenos niveles de selectividad, esto puede dar lugar al desarrollo de tecnologías alternativas y competitivas frente a las de deshidrogenación directa utilizadas industrialmente. Por tal razón, en el segundo capítulo se encara el análisis en forma detallada de la oxideshidrogenación del propano, con el objetivo puesto en línea con los resultados publicados en la presente tesis.

Capítulo 2

Introducción particular

INTRODUCCIÓN ESPECÍFICA

2.1. Deshidrogenación oxidativa de alcanos livianos

La demanda de olefinas y productos hechos desde olefinas está creciendo y la capacidad existente podría llegar a ser insuficiente para cubrir esta demanda. Hasta hace poco, las olefinas livianas se han obtenido desde el cracking térmico de gas natural y de nafta y desde el cracking catalítico (FCC) en refinado de petróleo. Estos procesos son extremadamente caros; los productos deben ser separados y purificados para su uso en plantas corriente abajo que requieren alimentaciones muy puras y la oferta y demanda de cada uno de los coproductos raramente se balancean. Consecuentemente, el futuro incremento de la demanda de olefinas podría ser satisfecho por producción directa de cortes específicos o individuales de olefinas por procesos selectivos. Además, la integración de estas plantas, con las de conversión de olefinas corriente abajo, puede ser ventajosa en muchos casos.

La producción de eteno, propeno, buteno, butadieno e isobuteno desde los correspondientes alcanos se lleva a cabo industrialmente usando reacciones de deshidrogenación. Todas estas reacciones son reversibles debido a que el hidrógeno producido y la conversión del alcano está limitada por el equilibrio termodinámico. Para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos de deshidrogenación, las reacciones son llevadas a cabo a temperaturas relativamente altas (superiores a 600 °C). A estas temperaturas, se produce el craqueo de los hidrocarburos reduciendo la selectividad de la reacción. La deposición de coque causa una disminución de la actividad catalítica y por consiguiente, la necesidad de regeneraciones frecuentes. Un

problema tecnológico más difícil de resolver es la necesidad de proveer calor a altas temperaturas, lo cual hace que el proceso sea costoso y generalmente contaminante.

Con el objetivo de superar estas limitaciones, se están realizando investigaciones en distintas direcciones, de las cuales las más probables a ser implementadas son: a) la optimización de las tecnologías de deshidrogenación actuales para obtener catalizadores más selectivos, estables y seguros medioambientalmente; b) la deshidrogenación acoplada con combustión de hidrógeno para suministrar el calor de reacción en el interior del lecho catalítico, mientras se evita el sobrecalentamiento y se desplaza el equilibrio hacia los productos deseados; c) la deshidrogenación oxidativa para sobrellevar las limitaciones termodinámicas, operar a temperaturas más bajas con una reacción exotérmica y evitar las frecuentes regeneraciones del catalizador; d) la deshidrogenación directa y la deshidrogenación oxidativa asistida por membrana para obtener alta conversión a bajas temperaturas y llevar a cabo las reacciones y separaciones en el mismo equipo.

Entre las alternativas planteadas, la deshidrogenación oxidativa tiene la ventaja de resolver los mayores problemas técnicos asociados con la deshidrogenación pura. Una importante producción de publicaciones y patentes sobre la deshidrogenación oxidativa de alcanos comenzó en los 60. Uno de los primeros informes, 1961, sobre deshidrogenación oxidativa de pentano y 2-metilbutano (isopentano) mencionó la importancia de la naturaleza de la superficie sobre la conversión y la selectividad. Sin embargo, los autores no realizaron sus estudios con catalizadores específicos. En un intento de usar óxidos metálicos del grupo VIII para deshidrogenación oxidativa de butano a 340 – 440°C no se tuvo éxito. Aparentemente, el reactor no fue diseñado para minimizar las reacciones homogéneas en fase gas, de modo que la conversión de butano

fue casi la misma con y sin el catalizador. Por otro lado, se informó que el molibdato de cobalto mejora marcadamente la formación de butadieno desde una mezcla de butano y oxígeno respecto a la deshidrogenación simple. También se ha reportado que un catalizador sobre la base de Sb y Mo, oxida el 2 – metilpropano a metacroleína con 49% de selectividad a 22% de conversión, y propano a acroleína con 29% de selectividad a 15% de conversión usando una mezcla de alcano, aire, amoníaco y agua a 508 °C. Otros catalizadores para deshidrogenación oxidativa de alcanos también fueron reportados como patentes. Por ejemplo, se publicó que el fosfomolibdato de Na y Li produce 17% de butadieno y 5% de butenos a 600°C con una mezcla 1:1 de butano y oxígeno. De esta manera, desde el inicio de las investigaciones sobre el tema se supo que la oxidación de un alcano podría resultar en varios tipos de productos dependiendo del catalizador y del hidrocarburo.

2.2. Sistemas catalíticos ensayados

Las consideraciones antes expresadas intensificaron la investigación en dirección del desarrollo y estudio de catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de alcanos livianos durante los últimos 10 – 15 años. Durante este tiempo, se han propuesto una amplia variedad de sistemas catalíticos que van desde óxidos superbásicos tipo Li/MgO (80, 81) hasta zeolitas altamente ácidas (82, 83). Los mejores resultados se han obtenido sobre catalizadores conteniendo vanadio. Se ha estudiado el comportamiento del V₂O₅ tanto bulk como soportado, vanadatos, soluciones sólidas y fases mixtas. Debido a la gran importancia que han adquirido y a la amplia información disponible sobre estos sistemas, a continuación se consideran los aspectos más sobresalientes.

2.2.1. Catalizadores sobre la base de vanadio

2.2.1.1. Pentóxido de vanadio bulk

Se sabe que el pentóxido de vanadio bulk posee un vasto reservorio de oxígeno que llega a ser altamente móvil cuando el óxido está en un estado parcialmente reducido. Normalmente, este oxígeno móvil de la red es capaz de realizar la oxidación selectiva, pero a las altas temperaturas usadas para activar las parafinas puede causar sobreoxidación (84). Durante la oxidación de parafinas $C_2 - C_4$ sobre V_2O_5 se obtiene una baja selectividad a productos de oxideshidrogenación (85), siendo más alta durante la ODH de propano, especialmente a bajas conversiones de propano.

La mayoría de las publicaciones (68, 85-88) que contienen resultados de deshidrogenación oxidativa de alcanos sobre V_2O_5 bulk usan esos datos como referencia para compararlos con los obtenidos con materiales óxidos más complejos. Le Bars y col. (86) dedicaron un trabajo específicamente al V_2O_5 donde sugirieron que la mejor selectividad parece ser una característica de la superficie reducida, aunque difícilmente puede ser mantenida bajo las condiciones de reacción a causa de la difusión del oxígeno desde el bulk. En el estado estacionario, la superficie del V_2O_5 está casi completamente oxidada y no retiene ningún sitio ácido fuerte. Para mejorar la selectividad a etileno, (86) es esencial una óptima regeneración de las propiedades ácidas de la superficie y una rápida remoción del etileno desde la zona de reacción.

El comportamiento catalítico del V_2O_5 se modifica cuando se lo deposita sobre un soporte con nueva estructura superficial o por adición de otros elementos. Alúmina, sílice, titania y otros óxidos han sido probados como soportes. El papel del V_2O_5 como bomba de oxígeno y la movilidad de los oxígenos en el estado reducido del óxido,

indican la potencialidad del sistema e imprimen una dirección a las investigaciones sobre los parámetros a controlar. De este modo se abrieron varias alternativas de control de la reactividad: soportarlo sobre otro material; síntesis de vanadatos.

2.2.1.2. Pentóxido de vanadio soportado

A pesar de la importancia de los catalizadores de vanadio soportado en las reacciones de oxidación de hidrocarburos, aún hay muchas preguntas fundamentales que permanecen sin responder sobre estos sistemas: 1) la cobertura de la monocapa de las especies vanadio superficiales, 2) la estabilidad de la monocapa de vanadio superficial, 3) el estado de oxidación de las especies vanadio después de la calcinación, 4) las estructuras moleculares de las especies vanadio superficiales, 5) la influencia de los diferentes ambientes sobre la estructura molecular y el estado de oxidación, 6) la acidez de las especies vanadio superficiales y 7) la influencia del soporte y los aditivos metálicos sobre la estructura molecular y la reactividad.

Los óxidos de vanadio soportado se han informado como catalizadores selectivos en muchas reacciones, como la oxidación de metanol, metano y olefinas, la oxidación y amoxidación de hidrocarburos aromáticos y la reducción catalítica selectiva de NO_x (89-97). También han demostrado ser catalizadores selectivos en las reacciones de ODH de alcanos (98-101).

Las ventajas de los óxidos metálicos soportados pueden resumirse en que poseen mayor resistencia mecánica, mejor estabilidad térmica y área superficial más grande. No obstante, el comportamiento catalítico del óxido de vanadio soportado es modificado por la naturaleza del óxido metálico soporte y la carga de vanadio. La selectividad del V_2O_5 bulk en la ODH de alcanos de cadena corta (102-105) es mejorada cuando el

óxido de vanadio se mezcla o soporta sobre otros óxidos metálicos, aumentando la velocidad de formación de las olefinas deseadas.

De la comparación de los catalizadores de vanadio soportado más efectivos en la ODH de propano se observa que, excepto en el caso del catalizador VO_x/TiO_2 , la selectividad más alta se obtiene a cargas de vanadio debajo de la monocapa teórica.

De los datos publicados en la literatura se observa que las diferentes propiedades de los catalizadores de vanadio bulk y soportado están referidas a modificaciones en la coordinación y el ambiente de las especies V que pueden modificar sus propiedades redox. Varias publicaciones se han dedicado al estudio de sistemas en monocapa (dispersión monomolecular en la que el óxido está fuertemente influenciado por el soporte) para optimizar la dispersión de los sitios activos. Desde estos estudios puede concluirse que tanto la naturaleza de las especies vanadio como el comportamiento catalítico dependen del soporte. Sin embargo, a pesar de la variedad de sistemas catalíticos estudiados, el mecanismo de reacción y la naturaleza de los sitios selectivos para la ODH de alcanos de cadena corta están aún bajo discusión.

Se han ensayado muchos soportes para modificar las propiedades fisicoquímicas del óxido metálico simple y se han caracterizado por varias técnicas, como FTIR, XPS, RPE, UV-vis, RTP, Raman, RMN en estado sólido y EXAFS/XANES. Los resultados informados en la literatura (84) indican que la dispersión del óxido de vanadio así como su estructura pueden entenderse sobre la base del diferente carácter ácido – base de los distintos soportes. El carácter ácido del V_2O_5 y de los óxidos metálicos más frecuentemente usados como soporte decrece como sigue: $\text{V}_2\text{O}_5 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 \cong \text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$, mientras que la acidez de los óxidos metálicos mixtos es intermedia entre aquellas correspondientes a los óxidos metálicos simples (106-108). Se

ha observado que la tendencia de las especies VO_x a dispersarse sobre la superficie del soporte está relacionada a su basicidad, y decrece desde MgO a SiO_2 . En otras palabras, la aglomeración de especies óxido de vanadio para formar cristalitas de V_2O_5 es favorecida por el carácter ácido del soporte. Además, la estructura de las especies vanadio depende de la naturaleza ácido-base del soporte (106, 109). De esta manera, mientras estructuras tipo V_2O_5 cristalino se obtienen a coberturas de vanadio relativamente bajas (10% de la monocapa teórica) sobre un óxido metálico como SiO_2 (110), vanadatos metálicos se forman sobre soportes metálicos básicos a relativamente altos contenidos de vanadio y cobertura superficial (111). El óxido de vanadio con carácter ácido puede fácilmente interactuar y reaccionar con los óxidos básicos, mientras que una débil interacción con otro óxido ácido favorece la aglomeración de las unidades VO_x para formar V_2O_5 .

En cuanto a la coordinación de las especies vanadio superficiales los estudios de caracterización sobre catalizadores VO_x/SiO_2 (112) han mostrado la existencia de tetraedros VO_4 aislados del tipo $(\text{SiO})_3\text{V} = \text{O}$ dispersos sobre la superficie de la SiO_2 en catalizadores deshidratados. Bajo condiciones ambiente la coordinación del vanadio cambia formando una fase superficial hidratada en la que el ambiente del vanadio es similar al del V_2O_5 (112-114). Este cambio ha sido explicado por el ambiente acuoso ácido sobre sílica hidratada sobre la cual las especies vanadio no pueden dispersarse (112). También se observaron tetraedros VO_4 aislados sobre Al_2O_3 , TiO_2 o ZrO_2 a muy bajas cargas de vanadio. Incrementando el contenido de vanadio, los tetraedros VO_4 se agrupan formando cadenas o arreglos bidimensionales. A coberturas superficiales más altas, progresivamente el V^{5+} llega a tener coordinación seis en un ambiente similar al de los metavanadatos o decavanadatos. La aparición de V_2O_5 cristalino sólo se observa

a coberturas de vanadio superiores a 60% (Al_2O_3) o 100% (TiO_2) de la monocapa teórica (110).

Se ha examinado la influencia de los métodos de preparación sobre la estructura molecular de las especies vanadio superficiales hidratadas y deshidratadas y sus conclusiones son resumidas en (115). También se han resumido una variedad de métodos que se han usado en la preparación de catalizadores de vanadio soportado: *grafting* en fase vapor con VOCl_3 , impregnación no acuosa con alcóxidos de vanadio y acetato de vanadio, impregnación acuosa de oxalato de vanadio, así como mezcla mecánica con V_2O_5 cristalino. Aunque algunos investigadores han anunciado que ciertas preparaciones pueden resultar en propiedades catalíticas superiores, una serie de catalizadores de vanadio soportado sobre titania fue sintetizada por varios de los métodos de preparación mencionados arriba y caracterizados molecularmente, tanto bajo condiciones ambientes como en atmósfera deshidratante, y se encontró que todos los catalizadores contenían las mismas especies vanadio superficiales, independientemente del método de síntesis inicial después de equilibrar los catalizadores por medio de calcinación prolongada. La ausencia de un “efecto de memoria de preparación” se debe a la alta movilidad del V_2O_5 (Temperatura Tamman de 370°C) y la elevada fuerza impulsora del sistema de óxidos mezclados. Esto ocurre por disminución de la energía libre superficial debido a la formación de una monocapa de especies vanadio superficiales, la cual posee una baja energía libre superficial, respecto a la alta energía libre superficial del soporte. De este modo, las mismas especies superficiales estables termodinámicamente se forman independientemente del método de síntesis específico. En los catalizadores de vanadio soportado sobre sílice, los

diferentes métodos de preparación pueden afectar la cobertura superficial pero se obtienen las mismas especies vanadio superficiales aisladas.

En algunos casos, sin embargo, la concentración final de vanadio superficial no sólo depende del contenido de vanadio sino también de las posibles modificaciones del soporte durante las etapas de impregnación o calcinación. Por ejemplo, la estructura de TiO_2 y de ZrO_2 puede transformarse durante la etapa de calcinación y generalmente estas modificaciones se profundizan en presencia de vanadio. Durante la ODH de propano se observó diferente comportamiento catalítico sobre catalizadores preparados con ZrO_2 -tetragonal o ZrO_2 -monoclínica. También se observaron modificaciones del soporte durante la etapa de calcinación (84) en materiales tipo hidrocalcita Mg-Al o sepiolita natural y sobre materiales AlPO_4 -5 microporosos y aluminofosfatos amorfos. En el caso del MgO pueden ocurrir algunas modificaciones dependiendo del método de preparación. Cuando la impregnación se lleva a cabo en presencia de agua, el MgO se transforma en $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y el vanadio se ocluye parcialmente en el bulk del catalizador después de la calcinación, resultando en una concentración superficial de vanadio más baja (84)]. Esto mismo ha sido observado en el sistema Mo-Mg-O (78) y será discutido más adelante.

Como se expresó previamente, el óxido de vanadio de carácter ácido puede interactuar y reaccionar con los óxidos básicos formando vanadatos metálicos. Cuando óxidos metálicos básicos, como MgO, Bi_2O_3 , La_2O_3 y Sm_2O_3 , se emplean como soportes se obtienen catalizadores más selectivos (111), sugiriendo un paralelismo entre la aparición de vanadatos metálicos (y la ausencia de V_2O_5) y la selectividad a olefinas. A continuación se presentan las principales características de estos sistemas.

2.2.1.3. Vanadatos alcalinos

Varios vanadatos metálicos alcalinos (LiVO_3 , KVO_3 , RbVO_3 and CsVO_3) soportados sobre sílice fueron ensayados como catalizadores para la conversión oxidativa de etano usando óxido nitroso como oxidante (116). Los ortovanadatos de metales alcalinos y tierras alcalinas han sido comparados con pentóxido de vanadio como catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etano y propano. Se encontró que los ortovanadatos brindan un incremento en la selectividad hacia la olefina comparados con pentóxido de vanadio puro en el orden $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg}$ y este fenómeno estuvo acoplado con un incremento en la actividad en el mismo orden. Patel y col. (117) estudiaron el comportamiento catalítico del ortovanadato de bario en la deshidrogenación oxidativa de butano. Tanto la actividad como la selectividad decreció con el tiempo de reacción debido a la formación de carbonato de bario.

2.2.1.4. El sistema V – Mg - O

Los óxidos mixtos de vanadio y magnesio constituyen el primer sistema catalítico informado en la literatura que mostró alta selectividad para deshidrogenación oxidativa de alcanos (72). Los catalizadores V – Mg – O han sido estudiados para la deshidrogenación oxidativa de etano, propano, butano, 2-metilpropano y ciclohexano. La adición de V a MgO aumenta significativamente la actividad y selectividad para deshidrogenación, siendo la selectividad mucho más alta que para V_2O_5 . La selectividad para deshidrogenación depende fuertemente de la fase vanadato de magnesio, el alcano alimentado, la presencia de modificadores y en menor grado del método de preparación (118).

El V_2O_5 reacciona fácilmente con el MgO y dependiendo de la composición de la mezcla, pueden formarse varios vanadatos de magnesio. El diagrama de fases de este sistema indica que el ortovanadato de magnesio ($Mg_3(VO_4)_2$), el pirovanadato de magnesio ($Mg_2V_2O_7$) y el metavanadato de magnesio (MgV_2O_6) son compuestos estables. Pueden usarse varias técnicas de preparación para obtener estos vanadatos de magnesio. La calcinación prolongada a altas temperaturas de una mezcla de V_2O_5 y MgO produce la fase vanadato de magnesio que corresponde a la estequiometría de la mezcla (118). Tales métodos de preparación en estado sólido producen materiales de baja área superficial. No obstante, por impregnación de metavanadato de amonio u oxalato de vanadio sobre $Mg(OH)_2$, MgO u oxalato de magnesio, después de calcinar a $550^\circ C$, pueden prepararse vanadatos soportados de alta área superficial (118). El material resultante no es altamente cristalino y para obtener las fases vanadatos puros, además de emplear una mezcla estequiométrica, es necesaria una calcinación a temperaturas más elevadas ($700^\circ C$ o más). Por el método del citrato, Gao y col. (88), prepararon las tres fases de vanadatos de magnesio con alta pureza a una temperatura relativamente baja ($550^\circ C$).

Diferentes investigadores han observado un comportamiento catalítico similar, cuando se grafica la selectividad a propileno en función de la conversión de propano, usando catalizadores con diferentes contenidos de vanadio y MgO preparado con diferentes precursores. Las pequeñas variaciones aparentes resultan del hecho que la relación selectividad – conversión en la deshidrogenación oxidativa de propano es bastante similar sobre ortovanadato de Mg y pirovanadato de Mg. De esta manera, aunque distintas cantidades de ortovanadato y pirovanadato de Mg estén presentes en

los catalizadores de diferentes preparaciones, su comportamiento catalítico no difiere significativamente.

En (1) se presentan los datos de actividad y selectividad en oxideshidrogenación de propano como una función del contenido de V en los catalizadores V – Mg – O ensayados a 813 – 823 K por diferentes grupos de investigación (10, 19, 119, 120). La actividad total expresada por la velocidad de reacción así como por la conversión de propano a tiempos de contacto constantes pasa a través de un máximo que corresponde a un contenido de vanadio de casi 20%. Las selectividades a propileno a una conversión de 20% son importantes sobre las muestras con un contenido de vanadio en el rango de 25 a 70% wt. Sin embargo, se han expresado conclusiones contradictorias en cuanto a la fase activa responsable de la formación del alqueno. Chaar y col. (68) atribuyeron el componente activo a ortovanadato de magnesio ($Mg_3V_2O_8$), pero Siew Hew Sam y col. (73) sugirieron que la fase activa es pirovanadato de magnesio ($Mg_2V_2O_7$) y que el ortovanadato es la responsable de la oxidación total. Las asignaciones de la fase activa para los catalizadores V – Mg – O por los grupos de Kung y Volta se basaron principalmente en el estudio de las tres fases vanadato de magnesio. Sin embargo, las condiciones de calcinación que ellos usaron para preparar estos vanadatos puros son muy diferentes a aquéllas en que trabajan los catalizadores. Además, debe notarse que en esos estudios al menos dos fases fueron identificadas simultáneamente. Por otra parte, se ha demostrado (88) que la selectividad del ortovanadato de magnesio puede mejorarse por la coexistencia de la fase pirovanadato o un exceso de óxido de magnesio en íntimo contacto. Estas observaciones indican que la pureza de las fases afecta el comportamiento catalítico de los vanadatos de magnesio y que la presencia de una sola fase no es suficiente para explicar la performance catalítica del sistema V – Mg – O.

Como sugirieron Gao y col. (88), puede existir algún tipo de cooperación entre las fases separadas en estos catalizadores.

A pesar de las controversias que existen en lo concerniente a la asignación de la fase activa en los catalizadores V – Mg – O, la mayoría [Kung y col., Volta y col., Delmon y col.] coincide en que se trata de una fase bulk VMgO, sea ésta pirovanadato de magnesio ($Mg_2V_2O_7$) u ortovanadato de magnesio ($Mg_3V_2O_8$). Sin embargo, recientemente se ha sugerido que especies vanadio monoméricas y poliméricas soportadas sobre MgO, que son sometidas a una reestructuración reversible desorden/orden bajo ciclos redox, son la fuente de la actividad catalítica (121, 122). Mediante estudios por EXAFS in situ, DRX in situ, HREM y simulaciones de imágenes sobre el catalizador fresco y tratado bajo condiciones típicas de deshidrogenación oxidativa de propano, Burrows y col. (121) han arribado a la conclusión que las partículas discretas de ortovanadato de magnesio ($Mg_3V_2O_8$) detectadas en el catalizador fresco se descomponen a una mezcla de cristalitos de MgO y MgV_2O_4 bajo condiciones de reacción típicas según el siguiente proceso:



por medio del cual el oxígeno de la red llega a estar disponible para un mecanismo de reacción tipo Mars – van Krevelen.

Para los otros alcanos la situación es diferente. Las selectividades para deshidrogenación son similares para etano tanto sobre ortovanadato de Mg como pirovanadato, pero el ortovanadato es mucho más selectivo para la deshidrogenación de butano. Para explicar esto, se ha propuesto que en la formación de productos primarios por medio de la deshidrogenación oxidativa de alcanos hay una etapa determinante de la selectividad que involucra la reacción de una especie alquílica adsorbida. El número de

unidades VO_x superficiales, las cuales presumiblemente forman el sitio activo que puede interactuar efectivamente con el grupo alquilo adsorbido, determinan la selectividad. De esta manera, para ortovanadato de Mg, donde las unidades VO_4 están aisladas, las especies etilo, propilo o butilo adsorbidas sólo pueden interactuar con una unidad VO_4 superficial. Por otro lado, la superficie del pirovanadato de Mg contiene grupos V_2O_7 que son pares de unidades VO_4 unidas por el vértice. La proximidad de dos unidades VO_4 hace posible que los grupos alquilos más largos (butilo) puedan interactuar con ambas unidades, produciéndose una oxidación más profunda. Así, la selectividad del pirovanadato de Mg sería inferior a la del ortovanadato de Mg en la deshidrogenación oxidativa de butano.

Las propiedades catalíticas de los catalizadores V – Mg – O pueden modificarse por la presencia de otros elementos, el uso de soportes y de precursores diferentes. La presencia de K afecta adversamente la performance catalítica, especialmente en la reacción de butano (72). La adición de 1% en peso de K_2O , Cr_2O_3 , Sm_2O_3 o Nb_2O_5 a catalizadores V – Mg – O disminuye tanto la actividad como la selectividad en la oxideshidrogenación de propano (123). Esto no es sorprendente, frente al hecho que la selectividad se correlaciona inversamente con la facilidad de reducción de los cationes y el ion Mg es prácticamente el más difícil de reducir (118). Harding y col. (23) estudiaron las relaciones de fases del sistema $\text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ en el vértice rico en óxido de magnesio. Ellos observaron que el Mo puede sustituir al V formando compuestos de fórmula $\text{Mg}_{3-x}\text{V}_{2-2x}\text{Mo}_{2x}\text{O}_8$ que retienen la estructura del ortovanadato de Mg cuando $x < 0,03$ o se rearreglan como $\text{Mg}_{2,5}\text{VMoO}_8$ a concentraciones de vacancias más altas. Las propiedades catalíticas durante la deshidrogenación oxidativa de n-butano de estos compuestos son similares a las del ortovanadato de Mg, excepto que la

selectividad a deshidrogenación es débilmente más baja y hay más productos de craqueo como resultado de la mayor acidez debida a la presencia de iones Mo. Estudios sobre el efecto promotor de varios óxidos metálicos (Mo, W, Cr y Fe), sobre catalizadores basados en vanadio - magnesio para deshidrogenación oxidativa de n-butano, indicaron que sólo los catalizadores dopados con Mo mostraron una selectividad a olefinas C₄, especialmente butadieno, mejor que el no dopado, la que fue atribuida a una disminución del número de sitios no selectivos sobre la superficie del catalizador, favoreciendo la oxidación selectiva de los butenos altamente reactivos a butadienos (decreciendo la oxidación profunda de olefinas).

La influencia del método de preparación de los catalizadores V – Mg – O sobre sus propiedades catalíticas para la deshidrogenación oxidativa de propano ha sido estudiada por Corma y col. (124) empleando diferentes fuentes de vanadio (oxalato de vanadilo y metavanadato de amonio) y MgO obtenidos a partir de diversos precursores, lo que resultó en grandes diferencias en el área superficial del soporte. Los diferentes contenidos de vanadio determinan la formación de las distintas fases vanadato de magnesio. Las más altas actividades y selectividades se obtuvieron sobre catalizadores con una superficie enriquecida en Mg en la cual están presentes tetraedros VO₄ aislados.

2.2.1.5. Vanadatos de metales de transición

Una serie de vanadatos de metales de transición 3d y 4f fueron ensayados como catalizadores para oxideshidrogenación de butano (71, 87, 117). La fase predominante en todos los catalizadores fue ortovanadato aunque en algunos casos también se detectaron pequeñas cantidades de otras fases vanadato. La composición superficial determinada por XPS mostró una amplia variación entre las muestras; los ortovanadatos

de níquel y cobre fueron ricos en vanadio mientras que el ortovanadato de cromo fue deficiente en vanadio. La aparente no estequiometría de la superficie no se puede correlacionar con la actividad total del catalizador ni con su selectividad para deshidrogenación oxidativa. Se encontró que la selectividad decrece con el incremento del potencial de reducción en solución acuosa del catión componente el cual, excepto para FeVO_4 , va en paralelo con la temperatura máxima en los experimentos de reducción térmica programada. Por otro lado, no se encontró ninguna relación entre reducibilidad y actividad del catalizador. Explicando estos resultados, Owen y Kung (87) postularon la existencia de una etapa determinante de la selectividad mucho más afectada por la facilidad de remoción de oxígeno de la red, presumiblemente el oxígeno del puente $\text{M} - \text{O} - \text{V}$, que la abstracción del hidrógeno.

De los elementos de transición 4d, el niobio y el molibdeno fueron usados como segundo componente en los catalizadores de óxido de vanadio. El niobio puro muestra mucho más baja actividad pero más alta selectividad que el vanadio bulk en la deshidrogenación oxidativa de propano (67). La actividad de este material puede ser mejorada considerablemente por adición de vanadio, mientras la selectividad a propileno puede mantenerse al mismo alto nivel de casi 75% (125). Varias combinaciones de óxidos de vanadio y molibdeno han sido estudiadas en la deshidrogenación oxidativa de etano (126-128). A pesar de que la actividad no se reproduce fácilmente y distintos *batches* de catalizador mostraron resultados diferentes, parece que una relación atómica V/Mo entre 0.25 y 0.5 es óptima.

2.2.1.6. Vanadatos de tierras raras

La utilización de tierras raras en catálisis es atractiva, especialmente en reacciones de oxidación (129). Cuando los óxidos de tierras raras son impregnados con vanadio

(130) o combinados con V_2O_5 (131) se forman los correspondientes ortovanadatos de tierras raras. Las propiedades catalíticas de estos ortovanadatos se han estudiado en la deshidrogenación oxidativa de propano (130-133) y butano (117). Si bien resulta muy difícil comparar los resultados informados en estas referencias, debido a que estos vanadatos han sido preparados por distintos métodos y evaluados bajo condiciones de reacción muy diferentes, se ha encontrado que la performance catalítica de algunos ortovanadatos de tierras raras en la ODH de propano es la misma que la obtenida sobre $Mg_3(VO_4)_2$ (131, 133). Au y col. (133) obtuvieron los ortovanadatos de Y, La, Ce, Nd, Sm y Eu con alta pureza usando el método del citrato. Estos catalizadores resultaron selectivos a propileno. La conversión de propano a $500^\circ C$ varió entre 2.31 y 16.6% alcanzando una selectividad a propileno de 75.8 – 45.7% y un rendimiento en propileno entre 1.66 y 7.59%. A niveles similares de conversión, la selectividad de YVO_4 , $SmVO_4$ y $LaVO_4$ es más alta que la de $NdVO_4$, $CeVO_4$ y $EuVO_4$. Fang y col. (131) prepararon los catalizadores $LnVO_4$ ($Ln = Y, Ce - Yb$) por el método del citrato. Excepto en el caso del $LaVO_4$, para el cual el rendimiento a propileno decrece marcadamente en 40 minutos de reacción desde 9.6 a 0.9%, los otros vanadatos de tierras raras son catalizadores activos, selectivos y estables para la deshidrogenación oxidativa de propano durante 4 horas. Se alcanzaron conversiones de propano de 19.1 – 23.9% con selectividades a propileno de 51.1 – 46.5% y rendimientos en propileno de 9.1 – 12.0%. Además, estos catalizadores mostraron ser activos a temperatura tan bajas como $320^\circ C$. La marcada desactivación del $LaVO_4$ fue atribuida a que su estructura monoclinica, a diferencia de la estructura tetragonal de los otros $LnVO_4$, no podría estabilizar los sitios activos superficiales.

Por otro lado, Patel y col. (117) han encontrado que tanto NdVO_4 como SmVO_4 son catalizadores relativamente activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de butano y su selectividad a butenos es la misma que con $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ y V-Mg-O (71)

En todas las publicaciones en que los ERVO_4 (ER = Y, Ce-Yb) fueron usados como catalizadores para reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos, el mayor esfuerzo se ha puesto en relacionar los resultados de actividad catalítica con las propiedades ácido-base/redox del metal que forma el vanadato. Hasta el presente, muy pocos estudios sobre la evolución del sistema de sólidos $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Re}_2\text{O}_3$ han sido publicados (130). En (130) se impregnaron La_2O_3 y Sm_2O_3 con vanadio y se detectó la formación del vanadato por DRX.

Además, ha aparecido en la literatura una cantidad de investigaciones relacionando la estructura del catalizador a la actividad y selectividad, comparando un sistema con otro. También hay trabajos mostrando la necesidad de controlar la composición de fases del catalizador y/o la estructura a través del método de preparación. Para catalizadores soportados, la naturaleza del soporte llega a ser una variable más en la determinación de las propiedades catalíticas finales.

2.2.1.7. Otros sistemas conteniendo vanadio: fosfatos, antimonatos, etc.

Michalakos y col. (2) obtuvieron selectividades considerablemente altas (superiores al 80%) para deshidrogenación oxidativa de etano con catalizadores basados en óxidos de vanadio – fósforo. La oxidación de propano sobre el pirofosfato de vanadilo produce principalmente óxidos de carbono (2, 4) La más alta selectividad a propileno (12,5%) se obtuvo sobre el catalizador $\alpha\text{-VOPO}_4$ (134). Comparados con los

óxidos de vanadio – fósforo, los catalizadores de aluminofosfato de vanadio (VAPO) mostraron más alta selectividad en la deshidrogenación oxidativa de propano (135).

2.2.2. Naturaleza de los sitios activos y selectivos en los catalizadores con vanadio

La más alta actividad catalítica (ODH de C_3H_8 sobre V – Mg - O) se obtuvo para catalizadores con baja relación atómica superficial V/Mg. En este caso es esperable tener tetrahedros VO_4 aislados sobre la superficie (124).

La selectividad a olefinas en la ODH de alcanos podría asociarse a la presencia de tetrahedros VO_4 aislados que limitan las posibilidades de que el alcano sea activado a través de un mecanismo alílico y por lo tanto, por la formación de enlaces C – O. Además, la ausencia de dobles enlaces V = O limita la posible incorporación de oxígeno en los productos intermediarios de la reacción (124).

Generalmente se reconoce que los sitios activos para la oxideshidrogenación de alcanos son especies vanadio tetrahédricas, pero hay opiniones diferentes en cuanto a la estructura detallada del entorno del VO_4 . Algunos investigadores (2, 124), relacionan la selectividad a alquenos con la presencia de tetraedros VO_4 aislados, los que pueden existir sobre la superficie de catalizadores soportados con bajos contenidos de vanadio como así también en ortovanadatos donde todos los iones oxígeno están unidos entre iones V y Me (V – O – Me). Otros (73, 136) están a favor de una estructura pirovanadato con unidades V_2O_7 que pueden verse como pares de tetrahedros VO_4 unidos por el vértice. Las unidades V_2O_7 contienen iones oxígeno uniendo dos cationes vanadio (V – O – V). De acuerdo a Michalakos y col. (2), estos iones oxígeno son

mucho más fácilmente removibles desde la red que los otros iones oxígeno, promoviendo la formación de productos oxigenados. En contraste, como en los grupos VO_4 aislados no hay iones oxígeno uniendo dos iones vanadio, es esperable que la deshidrogenación sea la reacción predominante. Este modelo hace uso del concepto de sitio aislado y el efecto de la fuerza de enlace metal – oxígeno sobre la selectividad (137, 139). En principio, esto también puede explicar el efecto del catión componente sobre los iones vanadio induciendo cambios en el estado electrónico o las propiedades ácido – base de los sitios de adsorción a través del enlace $\text{V}^{5+} - \text{O}^{2-} - \text{Me}^{n+}$. Si Me^{n+} es menos electronegativo que V^{5+} , y si la relación $\text{Me}^{n+}/\text{V}^{5+}$ es grande, el sitio de adsorción llega a ser más básico, y viceversa. Se considera que la superficie básica (79, 140) facilita la desorción de los alquenos, que son más básicos comparados con los alcanos, previniendo así la formación de óxidos de carbono por oxidación consecutiva.

Smits y col. (125) también suponen que el sitio activo en los catalizadores VNbO es un átomo de vanadio en la superficie. Sin embargo, ellos piensan que la actividad y la selectividad óptimas están dadas por un sitio que tiene dos vanadios y el otro metal componente como vecino ($\text{V} - \text{O} - \text{V}^* - \text{O} - \text{Nb}$). Cuando la densidad de iones vanadio en la superficie es demasiado baja, la posibilidad de que un sitio vanadio tenga un ion vanadio como vecino es pequeña, y entonces, el catalizador será selectivo pero no muy activo. Desde ese punto de vista, la presencia de vanadio en sitios tetrahédricos aislados no es suficiente para tener un catalizador activo y selectivo.

A diferencia con el modelo de Kung, Volta y colaboradores (73, 141) consideran que las unidades V_2O_7 son favorables para la deshidrogenación oxidativa. Enfatizando el rol del oxígeno del puente $\text{V} - \text{O} - \text{V}$ en la formación de agua, ellos han sugerido que este oxígeno podría ser removido durante la reacción generando dos cationes V^{4+} . Esto

arriba a un modelo dinámico en el cual la estructura local cambia de una unidad V_2O_7 a dos unidades VO_3 de base cuadrada unidas por la arista (142). De este modo, la estabilidad de los iones V^{4+} asociada con las vacancias oxígeno se propone como responsable de la alta selectividad a deshidrogenación de la estructura pirovanadato.

Uno podría suponer que después de remover el oxígeno más reactivo que une los dos iones vanadio, la unidad V_2O_7 reestructurada podría presentar un comportamiento catalítico en estado estacionario similar al del grupo VO_4 . Sin embargo, hay un hecho experimental que indica que las propiedades catalíticas de las unidades VO_4 y V_2O_7 , tanto originales como reestructuradas, son realmente diferentes. Varios grupos de investigación (73, 143) encontraron que el pirovanadato de magnesio presenta una selectividad en oxideshidrogenación de propano considerablemente más alta que el ortovanadato de magnesio. Su selectividad cambia en paralelo con la reducibilidad, es decir, cuanto más fácilmente se reduce el catalizador más selectivo es. Resultados similares se obtuvieron para catalizadores óxidos MoVNb en oxideshidrogenación de etano (128). Si como se supone, el mecanismo de reacción catalítica transcurre a través de un ciclo redox entre V^{5+} y V^{4+} (73, 79), debería haber una correlación entre las propiedades catalíticas y las propiedades redox de las unidades VO_4 y V_2O_7 . Sugiriendo que un cierto grado de reducción de la superficie es necesario para la deshidrogenación selectiva del alcano, el sitio selectivo puede ser representado como una unidad V_2O_7 en la que el oxígeno que une dos iones vanadio es removido ($V^{4+} \square V^{4+} O^{2-} Me^{n+}$). Este sitio es capaz de activar una molécula de alcano abstrayendo un átomo de hidrógeno con el oxígeno que une los cationes V^{4+} y Me^{n+} , pero no adsorbe un alquil o un alqueno muy fuertemente debido a la reducida propiedad de aceptar electrones del ion V^{4+} . Bajo las mismas condiciones de reacción, es esperable que los grupos VO_4 se reduzcan en menor

grado ya que sus iones oxígeno son más difíciles de remover que los de las unidades V_2O_7 . Un grado de reducción óptimo y, por lo tanto, una buena selectividad puede alcanzarse llevando a cabo la reacción bajo condiciones más severas (temperatura más alta, relación alcano a oxígeno más grande) o usando un alcano más reactivo. También debe notarse que en estado estacionario, las especies VO_x aisladas soportadas sobre alúmina fueron más reducidas y más selectivas para deshidrogenación oxidativa que una red de vanadio bidimensional (138), e iones V^{4+} , aparecieron sobre la superficie después de la reacción catalítica (141). Los iones V^{4+} estuvieron presentes tanto en ortovanadato como en pirovanadato de magnesio (88).

Estos hechos indican que junto con la arquitectura superficial original de las especies vanadatos y sus modificaciones estructurales por dopado, **la reconstrucción superficial inducida por la reacción catalítica es de importancia crítica para el entendimiento de la naturaleza real de la superficie activa**. Sin embargo, muy pocos datos se han informado en la literatura sobre este aspecto de los catalizadores conteniendo vanadio. La mayoría de ellos se basan en resultados de caracterizaciones de catalizadores antes y después de la reacción catalítica. Mientras tanto, es muy importante entender cómo ocurren estas modificaciones superficiales en el ambiente de reacción y cómo dependen de la composición de reactivos. Por ejemplo, el vapor de agua puede modificar tanto la acidez superficial como la microestructura local del vanadio soportado.

Se observó que los catalizadores que contienen especies vanadio tanto tetrahédricas como octahédricas (V/AP) muestran una degradación del propileno más alta que los catalizadores que poseen principalmente especies VO_4 aisladas (VAPO-5 y

V/MgO). Por lo tanto, el mejor comportamiento catalítico ha sido relacionado a la presencia de especies V^{5+} tetrahédricas aisladas.

Basándose en los datos disponibles se sugiere que los enlaces terminales $V = O$ no contienen el oxígeno crítico que afecta la reactividad de los catalizadores de vanadio soportado durante las reacciones de oxidación de hidrocarburos (115).

Por un lado, se ha informado que el TOF para la deshidrogenación oxidativa de propano a propileno sobre V_2O_5/Nb_2O_5 no depende de la concentración de enlaces puente $V - O - V$ (115), mientras que se ha encontrado que los TOF para deshidrogenación oxidativa de propano a propileno y butano a buteno sobre V_2O_5/Al_2O_3 aumentan con la cobertura superficial de vanadio mucho más que un orden de magnitud, sugiriendo que otros factores también pueden influir en los catalizadores de vanadio soportado sobre alúmina. En conclusión, aunque los enlaces puente $V - O - V$ no parecen influir significativamente muchas de las reacciones de oxidación de hidrocarburos, se requieren más estudios sistemáticos con catalizadores modelo de vanadio soportado bien definidos para entender completamente el rol de los enlaces $V - O - V$.

Los enlaces puente $V - O -$ soporte parecen estar asociados con el oxígeno crítico requerido para las reacciones de oxidación de hidrocarburos ya que cambiando el soporte óxido específico se afecta dramáticamente el TOF (115).

2.3. Reactividad de alcanos livianos

Una precisa comparación de las velocidades o conversiones de diferentes alcanos sobre un determinado catalizador es una tarea difícil a causa de las condiciones muy diferentes bajo las cuales se registraron los datos. Las diferencias en las preparaciones

del mismo catalizador también pueden complicar la interpretación de los datos de reactividad. Afortunadamente, hay trabajos que informan los resultados de oxidación de diferentes alcanos bajo condiciones similares. Aunque una *depletion* de hidrocarburo en estas publicaciones ha sido caracterizada de maneras diferentes, usando la velocidad de reacción (144), la constante de velocidad de primer orden (145), o el porcentaje de conversión (146), las reactividades relativas de los alcanos C₂-C₅ siguen la misma tendencia. La habilidad de los alcanos para oxidarse aumenta con el número de átomos de carbono (1) en el hidrocarburo siguiendo el orden C₂ < C₃ < C₄ < C₅, el cual es paralelo al orden de decrecimiento de la fuerza de los enlaces C-H más débiles de la molécula y el número de tales enlaces en la molécula del alcano, en los casos donde esta fuerza de enlace más débil es la misma. Una relación similar se ha obtenido para la oxidación total de alcanos C₁ - C₆ sobre óxido cuproso. Estos resultados son consistentes con la propuesta que la etapa limitante de la velocidad es la ruptura del primer enlace C - H, el cual puede ser heterolítico, con abstracción de un ion hidruro y la formación de un carbocation, u homolítico, con la formación de un radical alquílico. El primer mecanismo ha sido propuesto para deshidrogenaciones de propano y n-butano sobre fosfatos de vanadio (147), y puede esperarse que ocurra sobre otros catalizadores ácidos. La disociación homolítica del enlace C - H es más probable que tome lugar sobre la superficie de los catalizadores que tienen propiedades redox bien definidas, tales como vanadatos de magnesio. En principio, podría ocurrir un tercer tipo de ruptura del enlace C - H, heterolítico, con protonización del hidrógeno y formación de un carbanion. En este caso, sin embargo, uno podría esperar que la reactividad del alcano decrezca con el incremento de la longitud de su cadena (148).

En contraste con los alcanos lineales, no se ha encontrado ninguna correlación entre la conversión total y el número de átomos de carbono en la molecular para los hidrocarburos ramificados (146). Las conversiones sobre el catalizador $(VO)_2P_2O_7$ tienden a decrecer con el incremento de sustitución en carbón, siendo mínimo para 2,2-dimetilpropano y 2,2-dimetilbutano. Parece que los factores estéricos impuestos por el sustrato también podrían intervenir en el mecanismo de oxidación global sugiriendo que los sitios activos requieren una orientación particular del hidrocarburo para activar el enlace C – H (146).

Lo expuesto hasta aquí considera la conversión global de alcanos la cual comprende las reacciones de deshidrogenación, oxigenación y combustión. La distribución de productos observada no depende solamente de la naturaleza del catalizador sino también de la naturaleza del alcano. Por ejemplo, sobre el catalizador pirofosfato de vanadilo (145, 146, 149), los únicos productos de oxidación selectiva desde etano y propano fueron los alquenos, mientras que anhídrido maleico y ftálico fueron los productos predominantes de la oxidación selectiva de los alcanos $C_4 - C_5$. Con el catalizador pirovanadato de magnesio se obtuvieron productos bastante diferentes desde propano y 2-metilpropano; las reacciones principales fueron la deshidrogenación para propano y la combustión para 2-metilpropano (150). Por otro lado, mono- y dialquenos fueron los productos predominantes de la oxidación selectiva de los alcanos $C_2 - C_4$, incluyendo 2-metilpropano, sobre ortovanadato de magnesio. Entonces, la selectividad a productos de deshidrogenación tiene una tendencia a aumentar con el número de átomos de carbono en la molécula de alcano (150). Usando estos datos, Mamedov y Cortés-Corberán (1) calcularon las velocidades de deshidrogenación oxidativa a niveles de conversión entre 5,2 y 8,4% y las compararon

con las energías de abstracción de α - y β - hidrógeno desde alcanos $C_2 - C_4$. No encontraron ninguna correlación entre estas características, pero la velocidad de reacción tiende a aumentar con el decrecimiento de la fuerza de ambos enlaces C – H. Sin embargo, estas observaciones se basan en un número limitado de datos obtenidos sobre un solo catalizador y, por lo tanto, no pueden generalizarse.

2.4. Sistema Mg-Mo-O

Un grupo particular de publicaciones lo han constituido aquellas vinculadas al sistema Mg-Mo-O. Cadús y col. (77) investigaron catalizadores sobre la base de Mg-Mo-O preparados como catalizadores masivos y estudiados por medio de diferentes técnicas de caracterización, tales como espectroscopías DRX, XPS, IR y RPE para poder explicar el comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de propano. Los sitios activos estarían constituidos centros insaturados de Mo^{5+} . Estos sitios de Mo^{5+} serían generados en la superficie producto de la reacción catalítica. Cadús y col. encontraron que es necesario un ligero exceso de MoO_3 para que el catalizador sea activo y selectivo. En un segundo trabajo (78) estudiaron mezclas mecánicas de $MgMoO_4-MoO_3$ con un wt % variable de MoO_3 . Estas cantidades variaron entre 0 y 100 %. Estos catalizadores fueron exhaustivamente caracterizados por medio de diferentes técnicas tales como DRX, RPE, ATD, Laser Raman, y BET. El objetivo de las mismas fue el de la detección de nuevas fases o arreglos producto de las condiciones en las que fue tratado el catalizador tanto en la etapa de síntesis como en la de reacción. El comportamiento catalítico fue muy diferente para cualquiera de las mezclas mecánicas comparado con aquel de las fases puras. Este comportamiento fue discutido en término de posibles efectos sinérgicos entre las fases participantes. Se observó que

tanto la conversión de propano como la selectividad a propileno estuvieron estrechamente relacionados a los cambios de las propiedades redox debido a la aparición posteriormente a la reacción catalítica de especies Mo^{5+} . Cuando los mismos autores soportaron esta fase activa sobre alúmina (151), el catalizador fue activo y muy estable pero su selectividad a propileno fue disminuida debido a la formación de anhídrido carbónico. La caracterización del catalizador permitió observar que el método de preparación empleado condujo a la formación de partículas superficiales de molibdato de magnesio de gran tamaño y muy estables. Efectivamente la síntesis de un composite de Mg-alúmina es de crucial importancia en la estructura del catalizador. En este trabajo los autores propusieron un modelo de arquitectura superficial que incluye los iones de Mo^{5+} . Sobre la base de este interesante catalizador los autores estudiaron el efecto de promotores tales como potasio, samario y antimonio (152). Se concluye en que a mayor carácter ácido del catalizador menor será la selectividad del mismo. Las propiedades redox del catalizador cambiaron con la adición de los distintos promotores. Finalmente, en este trabajo se mostró un paralelismo entre la reducibilidad del Mo^{6+} y la actividad catalítica.

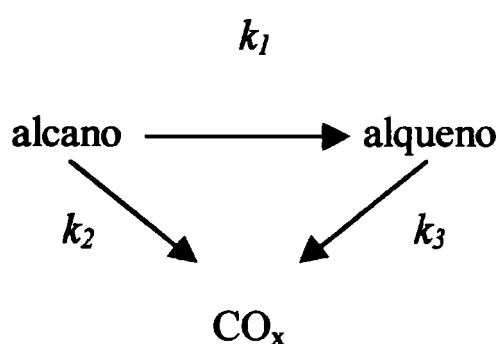
2.5. Principales etapas y mecanismo de reacción

2.5.1. Esquema de reacción de deshidrogenación oxidativa

La deshidrogenación oxidativa catalítica de alcanos livianos produce principalmente productos de deshidrogenación y combustión. El efecto del tiempo de contacto sobre la performance de muchos catalizadores indica que a cortos tiempos de residencia, los productos de deshidrogenación y combustión se forman desde el alcano vía reacciones en paralelo (117, 153). Con el incremento de la conversión de alcano, la

selectividad a dióxido de carbono aumenta a expensas de la selectividad a alqueno, implicando la existencia de reacciones consecutivas de estos productos a tiempos de residencia mayores. La selectividad a monóxido de carbono también muestra una tendencia a crecer a mayores tiempos de contacto.

De acuerdo a estos resultados puede considerarse que la deshidrogenación oxidativa de alcanos ocurre según un esquema con reacciones en serie y en paralelo como el siguiente:



en el cual k_1 , k_2 y k_3 son las constantes cinéticas.

Mediante un estudio sobre la reactividad relativa de propano y propileno en la deshidrogenación oxidativa sobre un catalizador 15 % wt VO_x/ZrO_2 , midiendo la composición isotópica de los productos formados desde una mezcla de reacción con propileno no marcado y propano $[2-^{13}\text{C}]$ (154) se observó que la reacción global de ODH de propano es irreversible en las condiciones de ese estudio. Asimismo, se concluyó que el CO se forma solamente vía oxidación secundaria del propileno, mientras que CO_2 se forma tanto vía oxidación secundaria de propileno como por combustión directa del propano. Estos resultados son consistentes con el efecto del tiempo de residencia en el reactor observado sobre las selectividades a propileno y CO_x . (154) y el efecto del tiempo de contacto sobre la performance de muchos catalizadores (117, 153).

2.5.2. Distribución de productos o Variación de la selectividad a ODH con la conversión de alcano

En el esquema de reacciones presentado arriba, la selectividad inicial a olefina (a baja conversión de alcano) estará vinculada a la relación k_1/k_2 mientras que a altas conversiones de alcano, la selectividad a olefina estará asociada a la relación $k_1/(k_2 + k_3)$ (84).

La variación de la selectividad a productos de oxideshidrogenación con la conversión de alcano se calculó para diferentes relaciones de constantes cinéticas, considerando reacción de primer orden (84). Tanto las constantes cinéticas k_2 como k_3 influyen fuertemente la selectividad a productos de oxideshidrogenación. Por lo tanto, pueden obtenerse catalizadores selectivos si las reacciones en paralelo (k_2) y/o en serie (k_3) se eliminan o disminuyen.

Usando diferentes relaciones de k , pueden construirse curvas similares a las obtenidas experimentalmente sobre diferentes sistemas catalíticos, lo cual sugiere que el esquema de reacciones presentado arriba es apropiado para describir el mecanismo de reacción de ODH. Sobre V_2O_5 (84) las curvas son similares a aquellas obtenidas para altas relaciones k_3/k_1 , indicando que aunque las olefinas se forman inicialmente, ellas se transforman rápidamente en óxidos de carbono.

2.6. Mecanismos

Se han propuesto varias secuencias mecanísticas para la ODH de propano que se resumen en Chen y col. (154). Se ha propuesto un mecanismo Eley – Rideal en el que el propano en fase gas reacciona directamente con O en la superficie de un catalizador de

V_2O_5 soportado sobre $AlPO_4$ amorfo. También se sugirió que el propano reacciona con oxígeno de la red sobre la superficie del catalizador V-Mg-O para formar especies propilo adsorbidas, que luego pierden un átomo más de H para dar propileno adsorbido. Estos autores concluyeron que la concentración superficial de oxígeno no está en equilibrio con el O_2 en fase gas, sino que es determinada por las velocidades relativas de la quimisorción del oxígeno y de la reacción con propano. Se examinó la relación entre el enlace del adsorbato y la selectividad en oxidación parcial sobre V_2O_5/SiO_2 y se propuso que la ODH de etano sobre VO_x/SiO_2 , para formar etileno, procede vía intermediarios etil adsorbidos unidos a un oxígeno de la red. En un trabajo reciente (155), se ha concluido que la molécula de alcano en la deshidrogenación oxidativa de etano y propano, sobre catalizadores basados en óxidos de tierras raras, es activada por oxígeno adsorbido. Según este mecanismo, el hidrógeno es abstraído formando grupos OH sobre la superficie del catalizador que luego son removidos por deshidratación. Posteriormente, el oxígeno superficial activo se restaura por adsorción de oxígeno desde la fase gaseosa.

Desde los primeros tiempos, varios investigadores (73, 79, 117) han coincidido en que la reacción de ODH de alcanos sobre catalizadores basados en vanadio procede a través de un mecanismo redox del tipo Mars – van Krevelen, en que la molécula del alcano pierde dos átomos de hidrógeno para formar el alqueno y, junto a un átomo de oxígeno de la red del catalizador, formar una molécula de agua produciendo un sitio vanadio reducido que luego se reoxida usando oxígeno de la fase gaseosa. Este mecanismo se ha mantenido y validado a través de los diferentes resultados obtenidos hasta la fecha. Se ha observado que varios modelos redox Mars – van Krevelen podrían ajustar los resultados obtenidos con un catalizador V-Mg-O en la deshidrogenación

oxidativa de propano en estado estacionario pero no se ha podido definir qué modelo era el más apropiado. Recientemente, Creaser y col. (156) llevaron a cabo un análisis cinético transiente sobre el mismo catalizador y corroboraron que la deshidrogenación oxidativa de propano transcurre a través de un mecanismo redox en el cual el propano reduce al catalizador, que es posteriormente reoxidado por el oxígeno de la fase gaseosa.

2.6.1. Etapas de reacción y cinética

Es generalmente aceptado que la etapa determinante de la velocidad es la ruptura del primer enlace C – H (1). Esta ruptura puede ser heterolítica, con la abstracción de un ion hidruro y la formación de un carbocatión, u homolítica, con la formación de un radical alquil. La disociación homolítica del enlace C – H es más probable que tome lugar sobre la superficie de catalizadores que tienen propiedades redox bien definidas, tales como vanadatos de magnesio. En principio, podría ocurrir un tercer tipo de ruptura del enlace C – H, heterolítico con protonización del hidrógeno y formación de un carbanión (en este caso, sin embargo, uno podría esperar que la reactividad del alcano decrezca con el incremento de la longitud de su cadena (157)). Sokolovskii (158) ha analizado en términos generales las probabilidades de los dos primeros modos de activación de alcanos sobre catalizadores óxidos y ha arribado a la conclusión que la ruptura heterolítica del enlace C – H es preferible, ya que los sitios radicales necesarios para la activación homolítica pueden causar también la aparición de especies oxígeno radicales, que conduce principalmente a oxidación total.

En la molécula de etano, ambos átomos de carbono son primarios por lo que el H podrá ser abstraído con igual probabilidad desde cualquiera de los dos átomos de

carbono. El propano contiene un carbono secundario y dos primarios. Los enlaces C – H secundarios son más débiles que los enlaces C – H primarios, por lo que es esperable que la activación del propano ocurra principalmente por la ruptura de un enlace C – H secundario y, en menor extensión, por la ruptura de un enlace C – H primario. Siguiendo el mismo razonamiento, se ha supuesto que la primer etapa de activación de butano es la ruptura de un enlace C – H secundario, con menor contribución de los enlaces C – H primarios (159).

Tabla . Energías de enlace típicas.

Tipo de enlace	Energía (kJ mol ⁻¹)
C – C	376
C – H primario	420
C – H secundario	401
C – H terciario	390
C – H alílico	361
C – H vinílico	445

"CRC Handbook of Chemistry and Physics", 71st ed., pp. 9-95, 1990.

Kung (159) ha sugerido que después que el primer enlace C – H de un alcano se rompe, se forma una especie alquímica superficial que estaría unida a un átomo de V superficial. Hay al menos dos reacciones posibles para estas especies alquímicas que conducen a productos diferentes. Los productos de deshidrogenación podrían formarse si las especies alquímicas reaccionan rompiendo otro enlace C – H en la posición β. Por otro lado, si las especies alquímicas reaccionan no sólo por ruptura de un enlace C – H sino también formando un enlace C – O, podrían producirse productos orgánicos

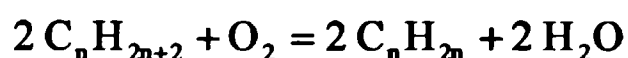
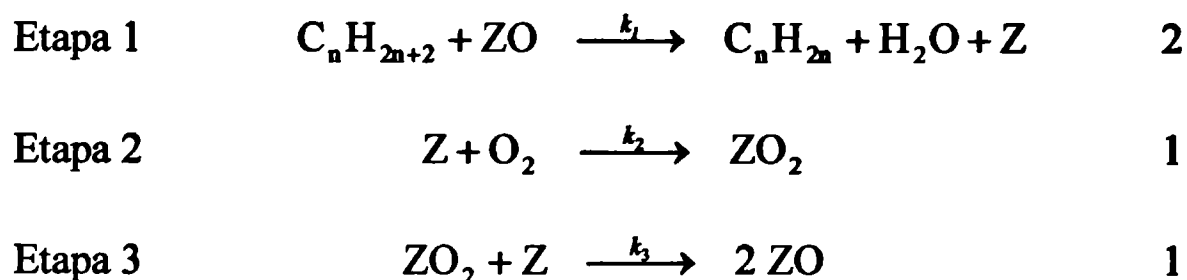
conteniendo oxígeno e incluso, CO_x . Así, puede verse la reacción de las especies alquílicas como la etapa determinante de la selectividad, y la facilidad de remoción de un átomo de oxígeno desde la red para formar un enlace C – O con el intermediario superficial podría ser un factor importante en la determinación de la selectividad de la reacción. Alternativamente, la etapa determinante de la selectividad podría ser la reacción de un alqueno adsorbido formado desde un alquil superficial (es decir, no por readsorción). En este caso, se observan productos de deshidrogenación si el alqueno desorbe, y productos conteniendo oxígeno si el alqueno reacciona posteriormente con un oxígeno de la red, tal como la inserción de un oxígeno en un enlace C = C. Esto sugiere que la selectividad a deshidrogenación oxidativa depende de la reactividad del oxígeno de la red para formar enlaces C – O con el intermediario hidrocarbonado adsorbido.

Oyama (160) ha sugerido la existencia, sobre la superficie de vanadio soportado sobre sílica, de dos intermediarios diferentes para las etapas de reacción selectiva y no selectiva: la deshidrogenación podría proceder a través de un intermediario alquílico unido a un átomo de vanadio a través de un átomo de oxígeno, mientras la combustión resultaría de la formación de intermediarios con enlaces directos metal – carbón.

No existe evidencia experimental que permita establecer definitivamente que la adsorción del alcano deba producirse sobre un átomo de vanadio o sobre un oxígeno de la red para favorecer la selectividad a olefina. En particular, un estudio de espectroscopía infrarroja de especies alcano adsorbidas podría echar luz sobre su rol en la reacción.

Se han propuesto distintas etapas de reacción para este mecanismo redox desde las que se originan ecuaciones cinéticas diferentes (1, 154).

Mamedov y Cortés Corberán (1) sugieren que el esquema redox típico puede ser:



donde ZO y Z representan un sitio oxidado y reducido respectivamente, k_1 es la constante de velocidad de la reducción de ZO por el alcano para dar el alqueno mientras que k_2 y k_3 son las constantes de velocidad de las dos etapas de oxidación del sitio Z reducido por oxígeno. Los números estequiométricos para cada etapa están escritos a la derecha de la ecuación.

Suponiendo que la etapa 3 procede mucho más rápido que las otras ($r_3 \gg r_1; r_2$) y una aproximación de estado estacionario para las etapas 1 y 2, puede obtenerse la siguiente ecuación:

$$r = \frac{2k_1k_2P_1P_2}{k_1P_1 + 2k_2P_2}$$

donde P_1 y P_2 son las presiones parciales del alcano y el oxígeno en la mezcla de reacción. La ecuación anterior puede transformarse en una lineal:

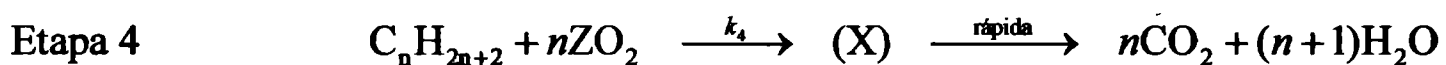
$$\frac{P_2}{r} = \frac{1}{2k_2} + \frac{P_2}{k_1P_1}$$

lo cual conduce a chequear su validez experimentalmente.

En (161) se informa que esta ecuación ajusta bien con los datos experimentales obtenidos para deshidrogenación oxidativa de etano sobre vanadio soportado sobre SiO₂. También se ha demostrado que describe satisfactoriamente la cinética de la misma

reacción sobre el catalizador MoVNb (128) así como la cinética de la oxideshidrogenación de propano sobre vanadio soportado sobre AlPO_4 (162).

En el esquema anterior, se supone que la activación del oxígeno procede en dos etapas: formación de especies oxígeno incompletamente reducidas ZO_2 (etapa 2) que podrían ser iones radicales moleculares O_2^- , y su transformación en oxígeno de la red ZO (etapa 3). Como se sabe que el primero es muy reactivo con respecto a la oxidación total, puede alcanzarse una alta selectividad a deshidrogenación en su ausencia, es decir $r_3 \gg r_2$. De otro modo, el esquema debería completarse por la etapa de combustión del alcano:



donde (X) es un intermediario superficial del tipo carbonato-carboxilato que rápidamente se descompone a óxidos de carbono por interacción con el oxígeno superficial o de la fase gas (158). En este caso, la selectividad a deshidrogenación puede expresarse como sigue:

$$S = \frac{r_1}{r_1 + r_4}$$

y usando un método de concentraciones en estado estacionario puede transformarse en la expresión:

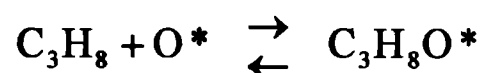
$$S = \frac{k_3[\text{Z}]}{k_3[\text{Z}] + k_4P_1}$$

Si $k_3[\text{Z}] \gg k_4P_1$, puede alcanzarse una selectividad cercana a 100%. Además de un alto valor de k_3 , se necesita la presencia de sitios reducidos sobre la superficie del catalizador para obtener una buena selectividad a deshidrogenación. Esto es consistente con los resultados de experimentos de pulsos que revelan claramente una gran extensión

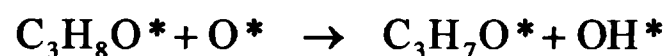
de la reducción del catalizador durante la oxidación de butano en estado estacionario (138).

Recientemente, se ha propuesto que las siguientes etapas son requeridas para completar un ciclo de ODH de propano (154):

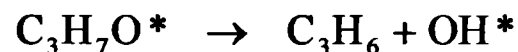
1. Adsorción débil del propano por interacción con un oxígeno de la red (O*).



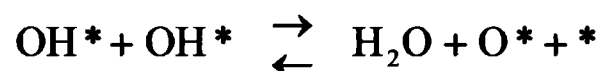
2. Activación del enlace C – H por abstracción de un átomo de H del propano adsorbido usando un átomo de oxígeno vecino.



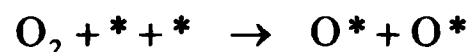
3. Desorción del propileno por eliminación hidruro.



4. Recombinación de grupos OH para formar agua y un centro Me reducido (*).



5. Reoxidación de los centros Me vía quimisorción disociativa de O₂.



En este esquema, O* es un oxígeno de la red en estructuras Me = O o Me – O – Me, OH* es un grupo oxidrilo en Me – O – H, C₃H₇O* representa un propil adsorbido a un Me a través de un átomo O (por ej., Me – O – C₃H₇), y * representa una vacancia superficial asociada con un átomo Me⁺⁽ⁿ⁻¹⁾ o dos átomos Me⁺ⁿ en la red MeO_x. Este mecanismo es consistente con las expresiones cinéticas obtenidas sobre VO_x/ZrO₂ y V₂O₅ bulk.

La reversibilidad de las etapas de reacción 1 - 5 de ODH de propano en estado estacionario fueron confirmadas mediante estudios con trazadores isotópicos (154).

La irreversibilidad de la quimisorción disociativa de O_2 fue determinada usando una mezcla de reacción $^{18}O_2$ - $^{16}O_2$ - C_3H_8 midiendo la velocidad de aparición de isótopos $^{18}O^{16}O$ en la fase gas. Durante la reacción de ODH de propano se formaron C_3H_6 , CO , CO_2 y H_2O , pero no se detectó $^{18}O^{16}O$ y las velocidades de consumo de $^{18}O_2$ y $^{16}O_2$ fueron idénticas, lo que demuestra que la etapa de quimisorción disociativa de O_2 (etapa 5) es irreversible a $332^\circ C$.

La irreversibilidad de la etapa de activación del enlace C - H puede probarse midiendo la velocidad de *scrambling* isotópico H - D en propano remanente durante la reacción de mezclas C_3H_8/C_3D_8 - O_2 . No se detectó ningún producto 'cross-exchange' por espectroscopía de masas, sugiriendo que la activación del enlace C - H es una etapa irreversible en la secuencia de reacción de ODH.

La irreversibilidad de la desorción recombinativa de grupos OH para formar agua se determinó midiendo la distribución de deuterio en el propileno formado desde mezclas $C_3H_8/D_2O/O_2$ y $C_3D_8/H_2O/O_2$ sobre un catalizador 4% wt VO_x/ZrO_2 . Para ambas mezclas, no se detectó ningún $C_3H_xD_{8-x}$ ($0 < x < 8$) en el propano remanente después de un tiempo de contacto de 2 h (ca. 4% de conversión de propano) confirmando que la etapa de activación del enlace C-H es irreversible. Sin embargo, a todos los tiempos de contacto se detectaron distribuciones binomiales de deuterio en el propileno formado desde las mezclas $C_3H_8/D_2O/O_2$ y $C_3D_8/H_2O/O_2$, lo cual sugiere que el agua puede adsorberse disociativamente sobre la superficie del catalizador, es decir, la recombinación para formar agua es reversible.

En este mismo estudio, se han determinado los efectos de la variación de las concentraciones de C_3H_8 , O_2 y H_2O sobre la velocidad inicial de formación de propileno y se obtuvieron expresiones cinéticas similares tanto sobre V_2O_5 bulk como sobre VO_x/ZrO_2 con diferentes cargas de VO_x (154). La velocidad de formación de propileno aumenta linealmente con el incremento de la presión parcial de propano. La presencia de H_2O (4,2 kPa) disminuye la velocidad de la reacción de ODH (154) de manera similar a lo observado para reacciones de ODH de etano sobre catalizadores basados en V_2O_5 . La velocidad de ODH es independiente de la presión parcial de O_2 cuando no hay H_2O presente en la alimentación C_3H_8/O_2 . La presencia de H_2O (4,2 kPa) conduce a un pequeño efecto positivo de la presión parcial de O_2 sobre la velocidad de reacción de ODH de propano.

La suposición de estado pseudo estacionario para los intermediarios de todas las etapas elementales de reacción propuestas antes conduce a una expresión cinética compleja, la cual puede simplificarse mediante suposiciones adicionales acerca de la reversibilidad de las mismas. La etapa 1 considera la quimisorción inicial no disociativa de propano adsorbido débilmente. Tal proceso presenta una baja energía de activación y es esperable una débil energía de enlace del propano adsorbido molecularmente, por lo que se supone que las etapas de adsorción – desorción están quasi-equilibradas con una constante de equilibrio K_1 . La etapa 2 se supone irreversible basándose en los resultados de los estudios de intercambio $C_3H_8-C_3D_8$. La recombinación de grupos OH se supone reversible y quasi-equilibrada basándose en la inhibición por H_2O , que no podría ser posible si la etapa 4 fuera irreversible, y en los resultados de los experimentos $C_3H_8-D_2O$. La quimisorción de O_2 se supone irreversible basándose en la velocidad de intercambio isotópico de mezclas $^{16}O_2-^{18}O_2$ durante las reacciones de ODH. Su y col.

(163) no detectaron reducción significativa de VO_x/ZrO_2 durante tratamientos isotérmicos en 1% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$ a 400°C . Por eso, se espera que la concentración de vacancias (*) sea más pequeña que la de (O^*) y (OH^*) durante las reacciones de ODH de propano. Estas suposiciones conducen a la expresión cinética

$$r = k_2 K_1 [\text{C}_3\text{H}_8] / \{1 + (K_4 [\text{H}_2\text{O}])^{0.5} (k_2 K_1 [\text{C}_3\text{H}_8] / 2k_5 [\text{O}_2])^{0.25}\}^2$$

donde k_i es el coeficiente de velocidad y K_i es la constante de equilibrio para la reacción i . La velocidad de la reacción de ODH de propano es de primer orden en la concentración de C_3H_8 y de orden cero en la concentración de O_2 en el límite de muy bajas concentraciones de H_2O . Cuando la concentración de H_2O aumenta, la velocidad de ODH de propano decrece y los órdenes aparentes se desvían desde aquéllos medidos cuando la concentración de H_2O es muy baja. Las velocidades predichas por esta expresión están en excelente acuerdo con los datos experimentales obtenidos sobre V_2O_5 bulk y VO_x/ZrO_2 . Si se consideran etapas elementales alternativas, como interacciones de propano con vacancias superficiales y recombinación de OH irreversible, la expresión cinética que se obtiene no está en acuerdo con los datos experimentales.

2.6.2. Participación del oxígeno de la red

El modelo de reacción considerado supone que la fuente de oxígeno que reacciona con las especies hidrocarburos adsorbidas es el oxígeno superficial de la red. El oxígeno gaseoso sólo participa después de adsorberse en otra parte del catalizador y migrar a través de la red hasta el sitio activo para reoxidarlo (72). La indicación de que éste es el caso es provista por los resultados de los experimentos de reacción por pulsos (156).

Cuando se pasaron pulsos de butano sobre $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$, se obtuvo una producción selectiva de productos de deshidrogenación. La selectividad fue comparable al valor para las reacciones en estado estacionario y se mantuvo hasta que un equivalente a casi tres monocapas de oxígeno de la red fue removido. Cuando un experimento similar fue llevado a cabo sobre un catalizador de $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$, mucho menos selectivo, se obtuvo una observación similar. En este caso, la selectividad a deshidrogenación fue mucho más baja, consistente con los valores de la reacción en estado estacionario (72).

Los resultados de reacción por pulsos de butano sobre un catalizador 23% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (164) muestran que aún en ausencia de oxígeno en fase gas, el alcano puede ser convertido a alqueno. Cuando la extensión de la reducción del catalizador aumenta, la selectividad a deshidrogenación aumenta mientras que la actividad del catalizador decrece. Las velocidades de reducción del catalizador con el alcano y la reoxidación con oxígeno también muestran una fuerte dependencia con la extensión de la reducción del catalizador. El estado estacionario del catalizador corresponde a la intersección de las curvas de reducción y reoxidación. En este punto, las velocidades de estos dos procesos son iguales y deberían coincidir con la velocidad de reacción catalítica en estado estacionario si la última ocurre a través de un mecanismo redox (1). Este no es el caso en los experimentos de (138). La velocidad de oxidación en estado estacionario calculada para las condiciones de la prueba de pulsos fue ca. 50 veces más lenta que la correspondiente al punto de intersección. Parece que el grado de reducción del catalizador estimado en la intersección de las curvas de velocidad de reducción y oxidación difiere de la extensión real de la reducción del catalizador bajo condiciones de estado estacionario, debido a la difusión de vacancias oxígeno desde la superficie al bulk.

Las conductividades eléctricas de ortovanadato, pirovanadato y metavanadato de Mg muestran dependencia de orden cero con la presión parcial de oxígeno a temperaturas de reacción (165). Sin embargo, bajo la exposición a propano o hidrógeno, la reducción del sólido ocurre rápidamente y, en consecuencia, la conductividad eléctrica aumenta. Asimismo, la exposición del sólido reducido a oxígeno resulta en un rápido decrecimiento de la conductividad eléctrica, mostrando que el sólido es rápidamente reoxidado. Estas observaciones apuntan al hecho que el mecanismo Mars – van Krevelen se aplica a la reacción de oxidación de propano sobre estos sólidos (165). Además, se encontró que el pirovanadato de Mg sobrelleva la reducción y reoxidación a velocidades más rápidas que el ortovanadato y el metavanadato de Mg, lo que se correlaciona con su más alta selectividad a deshidrogenación oxidativa observada en ese estudio (165).

Estudios recientes basados en el uso de técnicas transientes (156) y moléculas marcadas (154) corroboran la participación del oxígeno de la red en la formación de olefinas.

Creaser y col. (156), además de afirmar que únicamente el oxígeno de la red participa en la formación de propileno durante la ODH de propano, encontraron que el oxígeno adsorbido juega un rol en las etapas de oxidación total que es diferente al del oxígeno de la red, aunque el oxígeno de la red también produce oxidación total.

La participación de los átomos de oxígeno de la red fue confirmada llevando a cabo reacciones de ODH de propano usando $^{18}\text{O}_2$ sobre VO_x conteniendo inicialmente sólo ^{16}O y midiendo las velocidades relativas a las que aparecieron los dos isótopos en los productos H_2O y CO_x iniciales (154). El agua que se formó inicialmente fue predominantemente H_2^{16}O , indicando que C_3H_8 reacciona predominantemente con

átomo superficiales ^{16}O que son parte de la red de V^{16}O_x . Cuando la temperatura del catalizador aumentó, la cantidad de H_2^{18}O aumentó ya que el ^{16}O en la red fue reemplazado gradualmente por ^{18}O desde $^{18}\text{O}_2$. A altas temperaturas, H_2^{18}O llega a ser el isómero más abundante, ya que la mayoría del ^{16}O en la red de VO_x ha sido reemplazado por ^{18}O desde $^{18}\text{O}_2$.

La principal conclusión de lo expuesto es que la reacción de oxideshidrogenación ocurre con la participación del oxígeno de la red del catalizador. Pero surge una pregunta: ¿Qué tipo de especies oxígenos están involucradas y cómo afectan a la selectividad?. Por otro lado, se ha encontrado que el desplazamiento de las energías de enlace del O1s obtenidas por XPS en catalizadores óxidos mixtos está relacionada a la nucleofilicidad de los oxígenos del catalizador. Cuanto más alta la nucleofilicidad, más baja es la energía de enlace del O1s y mejores son las propiedades catalíticas para la oxidación selectiva de olefinas. Considerando que la oxidación de olefinas ocurre por la formación de enlaces C – O, se puede proponer que en los catalizadores V – Mg – O cuanto más baja la nucleofilicidad de las especies oxígeno, más alta es la selectividad en la oxideshidrogenación de propano (124).

2.7. Conclusiones

De los datos publicados en la literatura se observa que las diferentes propiedades de los catalizadores de vanadio y molibdeno, bulk y soportados, están referidas a modificaciones en la coordinación y el ambiente de las especies V o Mo que pueden modificar sus propiedades redox. Varias publicaciones se han dedicado al estudio de sistemas en monocapa (dispersión monomolecular en la que el óxido está fuertemente influenciado por el soporte) para optimizar la dispersión de los sitios activos. Desde

estos estudios puede concluirse que tanto la naturaleza de las especies vanadio como el comportamiento catalítico dependen del soporte.

Tanto el pentóxido de vanadio como el óxido de molibdeno (éste en mucho menor medida) poseen un vasto reservorio de oxígeno que llega a ser altamente móvil cuando el óxido está en un estado parcialmente reducido. Normalmente, este oxígeno móvil de la red es capaz de realizar la oxidación selectiva, pero a las altas temperaturas usadas para activar las parafinas puede causar sobreoxidación. Sería entonces necesario contar con estos elementos selectivos bajo la forma de especies diferentes a las de los óxidos cristalinos.

La reacción de oxideshidrogenación ocurre con la participación del oxígeno de la red del catalizador. La reacción de oxidación total también involucra los oxígenos de la red aunque puede llegar a participar el oxígeno adsorbido. De este modo el mecanismo Mars – van Krevelen se puede aplicar a la reacción de oxidación de propano sobre estos sólidos.

La selectividad del V_2O_5 bulk en la ODH de alcanos de cadena corta es mejorada cuando el óxido de vanadio se mezcla o soporta sobre otros óxidos metálicos, aumentando la velocidad de formación de las olefinas deseadas.

Cuanto más alta la nucleofilicidad, más baja es la energía de enlace del O1s y mejores son las propiedades catalíticas para la oxidación selectiva de olefinas

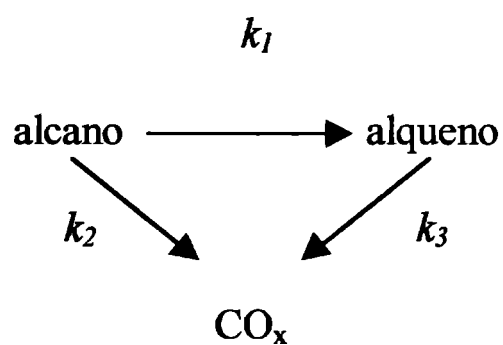
Cuanto más baja la nucleofilicidad de las especies oxígeno, más alta es la selectividad en la oxideshidrogenación de propano.

El papel del V_2O_5 o del MoO_3 como bombas de oxígeno y la movilidad de los oxígenos en el estado reducido del óxido, indican la potencialidad de los sistemas e imprimen una dirección a las investigaciones sobre los parámetros a controlar. De este modo se

abrieron varias alternativas de control de la reactividad: soportarlos sobre otro material; síntesis de vanadatos o molibdatos.

Aún hay muchas preguntas fundamentales que permanecen sin responder sobre estos sistemas: 1) la cobertura de la monocapa de las especies superficiales, 2) la estabilidad de la monocapa superficial, 3) el estado de oxidación de las especies superficiales después de la calcinación, 4) las estructuras moleculares de las especies superficiales, 5) la influencia de los diferentes ambientes sobre la estructura molecular y el estado de oxidación, 6) la influencia del soporte y los aditivos metálicos sobre la estructura molecular y la reactividad.

Puede considerarse que la deshidrogenación oxidativa de alcanos ocurre según un esquema con reacciones en serie y en paralelo como el siguiente:



en el cual k_1 , k_2 y k_3 son las constantes cinéticas.

En el presente plan se estudiará el sistema Mn-Mo-O. En este sistema el molibdeno puede aportar los pares acoplados necesarios para el proceso redox en la superficie y el molibdato de manganeso la estructura de estabilización tanto desde el punto de vista textural como respecto al balance de reducción. Una parte especial se dedicará al estudio de las posibilidades de reproducción de las condiciones encontradas para los catalizadores masivos en los catalizadores soportados sobre un soporte de mayor superficie específica. Adicionalmente se pretende explorar las potencialidades del uso

de dopantes alcalinos. El estudio estará vinculado a obtener información en dos campos bien definidos e interconectados:

- i) en el área de reacciones de sólidos
- ii) en el área de la catálisis heterogénea

En ambos casos el objetivo de la investigación estará orientado al análisis de los factores que controlan la dinámica (cinética) de los procesos químicos. El resultado de este análisis es fundamental para lograr un conocimiento básico de la naturaleza de los fenómenos dinámicos a escala atómica y molecular. Es a partir de este análisis que se identificarán, por un lado los factores de control práctico de la reactividad de estos sólidos y, por otro los parámetros de actividad y selectividad de los catalizadores en la activación de parafinas.

Obviamente estos parámetros pueden estar interrelacionados entre sí. Un punto claro de enlace entre los puntos i) y ii) son los ciclos de oxidación-reducción, llamados *dynamic feature* del proceso catalítico. En muchos sistemas catalíticos esto conduce a la formación, en estado estacionario, de más o menos fases reducidas extensivamente. Esto puede llevar a muchos compuestos a no ser estables durante la reacción.

2.8. Bibliografía de los Capítulos 1 y 2

1. E. A. Mamedov and V. Cortés-Corberán, *Appl. Catal. A*, 127 (1995) 1
2. P. M. Michalakos, M. C. Kung, J. Jahan and N. H. Kung, *J. Catal.*, 140 (1993) 226
3. G. Centi, *Catal. Today*, 16 (1993) 5
4. G. Centi and F. Trifiro, *Catal. Today*, 3 (1988) 1515
5. A. Azurero, R. P. A. Sneed and J. C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 41 (1998) 353
6. P. Concepción, A. Galli, J. M. Lopez Nieto, *Topics in Catálisis* 3 (1996) 451
7. Y. Moro-oka and W. Ueda, *Catalysis*, 11 (1994) 223
8. Y. C. Kim, W. Ueda and Y. Moro-oka, *Appl. Catal.*, 70 (1991) 175
9. Y. C. Kim, W. Ueda and Y. Moro-oka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 55 (1990) 491
10. Y. C. Kim, W. Ueda and Y. Moro-oka, *Catal. Today*, 13 (1992) 673
11. M. Ai, *J. Catal.*, 87 (1984) 56
12. M. Ai, *J. Catal.*, 101 (1986) 389
13. M. Ai, *Catal. Today*, 13 (1992) 679
14. G. Centi, D. Pesheva and F. Trifiro, *Appl. Catal.*, 33 (1987) 343
15. G. Centi, R. K. Grasseli, E. Patane and F. Trifiro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 55 (1990) 515
16. G. Centi, R. K. Grasseli and F. Trifiro, *Catal. Today*, 13 (1992) 661
17. G. Centi, T. Tosarelli and F. Trifiro, *J. Catal.* 142 (1993) 70
18. W. C. Conner Jr., S. Soled and A. Sinorelli, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 7 (1991) 1224
19. T. Komatsu, Y. Uragami and K. Otsuka, *Chem. Lett.*, (1988) 1903
20. A. Bielanski and J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, M. Dekker, New York, 1991
21. K. Brückman and J. Haber, *J. Catal.*, 114 (1988) 196
22. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed., J. Wiley, 1985, p. 1117
23. G. Centi, D. Pesheva and F. Trifiro, *Appl. Catal.*, 33 (1987) 343
24. I. Matsuura and M. W. J. Wolfs, *J. Catal.*, 37 (1975) 137
25. Y. Moro-oka and W. Ueda, *Adv. Catal.*, 40 (1995) 233
26. M. W. J. Wolfs and Ph. A. Batist, *J. Catal.* 32 (1974) 25
27. G. W. Keulks, *J. Catal.*, 19 (1970) 232
28. R. D. Wraggs, P. G. Ashmore and J. A. Hockey, *J. Catal.*, 22 (1971) 49
29. R. D. Wraggs, P. G. Ashmore and J. A. Hockey, *J. Catal.*, 28 (1973) 347
30. R. K. Grasseli and D. D. Suresh, *J. Catal.*, 25 (1972) 273
31. M. Allen, R. Betteley, M. Bowker and G. J. Hutching, *Catal. Today*, 9 (1991) 97
32. G. W. Godin, C. C. Mac Cain and E. A. Porter, in B. A. Kazansky (Editor), *Proc. 4th Int. Congr. Catal.*, Moscow, 1968, Vol. 1, Adler, New York, 1968, p. 271
33. C. R. Adams and T. J. Jennings, *J. Catal.*, 3 (1964) 549
34. K. H. Shultz and D. F. Cox, *J. Catal.*, 143 (1993) 464
35. Belgian Patent, 806, 028 (1974)
36. US Patent, 3, 825, 600 (1974)
37. Japan Patent, 48-1645U (1973)
38. L. T. Weng and B. Delmon, *Appl. Catal.*, A 81 (1992) 141

39. O. Legendre, Ph. Jaeger and J. P. Brunelle, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72 (1992) 387
40. J. M. M. Millet, H. Ponceblanc, G. Coudurier, J. M. Hermann and J. C. Vedrine, *J. Catal.*, 142 (1993) 381
41. H. Ponceblanc, J. M. M. Millet, G. Coudurier, J. M. Hermann and J. C. Vedrine, *J. Catal.*, 143 (1993) 373
42. L. D. Krenzke and G. W. Keulks, *J. Catal.*, 61 (1980) 316
43. E. V. Hoefs, J. R. Monnier and G. W. Keulks, *J. Catal.*, 57 (1979) 331
44. W. Ueda, Y. Moro-oka and T. Ikawa, *J. Catal.*, 70 (1981) 409
45. F. J. Berry, *Adv. Catal.*, 30 (1981) 97
46. J. C. Volta, B. Baichouba, I. Mutin and J. C. Vedrine, *Appl. Catal.*, 8 (1983) 215
47. Y. Boudeville, F. Figueras, M. Forisier, J. L. Portefaix and J. C. Vedrine, *J. Catal.*, 58 (1979) 52
48. F. J. Berry, *J. Catal.*, 58 (1979) 61
49. H. S. Choi, J. T. Lin and R. L. Kuczkowskii, *J. Catal.*, 99 (1986) 72
50. A. A. Davydov, V. G. Mikhal Chenco, V. D. Sokolovskii and G. K. Boreskov, *J. Catal.*, 55 (1978) 299
51. M. Imachi, R. L. Kuczkowskii, J. T. Groves and N. W. Cant, *J. Catal.*, 82 (1983) 355
52. B. J. Wood, H. Wise and R. S. Yolles, *J. Catal.*, 15 (1969) 355
53. V. G. Mikhal'Chenco, V. D. Solokovskiiband G. K. Boreskov, *Kinet. Katal.*, 14 (1973) 698
54. M. Akimoto, M. Akiyama and E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49 (1976) 33677
55. Ya. B. Gorokhovatskii, I. I. Vovyanko and M. Ya. Rubanik, *Kinet. Katal.*, 7 (1966) 76
56. J. D. Burrington, C. T. Kartisek and R. K. Graselli, *J. Catal.*, 87 (1984) 363
57. D. B. Dadyburjor, S. S. Jewur and E. Ruckenstein, *Catal. Rev.*, 19 (1979) 293
58. P. Jaeger and J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim. France*, 1 (1982) 407
59. J. C. J. Bart, A. Bossi, G. Petrini, G. Batiston, A. Castellan and r. Covini, *Appl. Catal.*, 4 (1982) 153
60. J. C. J. Bart, A. Bossi, G. Petrini, G. Batiston, A. Castellan and r. Covini, *Appl. Catal.*, 6 (1984) 85
61. M. Ai, *J. Catal.*, 101 (1986) 473
62. D.B. Fox and E.H. Lee, *Chem. Tech.*, (1973) 186.
63. I.M. Dahl, H. Grande, K.J. Jens, E. Rytter and A. Slagtern, *Appl. Catal.*, 77 (1991) 163.
64. S.B. Ushkov, Z.G. Osipova, V.D. Sokolowskii and S.V. Ketahik, *Kinet. Katal.*, 29 (1988) 222.
65. Y. Takita, H. Yamashita and K. Moritaka, *Chem. Lett.*, (1989) 1733.
66. Massocchia, C. Aboumard, C. Diagne, E. Tempesti, J.M. Herrman and G. Thomas, *Catal. Lett.*, 10 (1991) 181.
67. R.H.H. Smits, K. Sesham and J.R.H. Ross, *New Development in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Studies en Surface Science an Catalysis*, vol. 72, pp 221-229, P. Ruiz and B. Delmon (Eds).
68. M.A. Chaar, D. Patel and H.H. Kung, *J. Catal.*, 109 (1988) 463.

69. K.T. Nguyen and H.H. Kung, *J. Catal.*, 122 (1990) 415.
70. K.T. Nguyen and H.H. Kung, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 352.
71. O.S. Owen, M.C. Kung and H.H. Kung, *Catal. Lett.*, 12 (1992) 45.
72. M.C. Kung and H.H. Kung, *J. Catal.*, 134 (1992) 668
73. Siew Hew Sam, V. Soenen and J.C. Volta, *J. Catal.*, 123 (1990) 417.
74. A. Guerrero-Ruiz, Y. Rodriguez-Ramos, J.L.G. Fierro, V. Soenen, J.M. Herrman and J.C. Volta, *New Development in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 72, pp 203-212, P. Ruiz and B. Delmon (Eds).
75. D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, K. Segawa, *J. Catal.*, 120 (1989) 325
76. A. Cherrak, R. Huban, Y. Barbaux and G. Mairesse, *Catal. Lett.*, 15 (1992) 175.
77. L.E. Cadus, M.C. Abello, M.F. Gomez and J.B. Rivarola, *Ind. & Eng. Chem. Research* 35 (1996) 14-18
78. M.C. Abello, M.F. Gomez and L.E. Cadus, *Ind. & Eng. Chem. Research*, 35 N° 7 (1996) 2137
79. M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung and H.H. Kung, *J. Catal.*, 105 (1987) 483.
80. A. Parmaliana, V. Sokolovskii, D. Miceli, N. Giordano, *Appl. Catal. A: General* 135 (1996) L1-L5
81. L. M. Madeira, F. J. Maldonado-Hódar, M. F. Portela, F. Freire, R. M. Martín-Aranda, M. Oliveira, *Appl. Catal. A: General* 135 (1996) 137
82. N. E. Quaranta, R. Mo, L. Gambaro, H. Thomas, *II World Congress and IV European Workshop Meeting, New Developments in Selective Oxidation*. (1993) V. Cortés Corberán and S. Vic Bellón (Eds.)
83. J. G. Eon, P. G. Pries de Oliveira, F. Lefevre, J. C. Volta, *II World Congress and IV European Workshop Meeting, New Developments in Selective Oxidation* (1993) V. Cortés Corberán and S. Vic Bellón (Eds.)
84. T. Blasco, J. M. Lopez Nieto, *Appl. Catal.* 157 (1997) 117
85. S. T. Oyama, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5022
86. J. Le Bars, J. C. Vedrine, A. Auroux, B. Pommier, G. M. Pajonk, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 2217
87. L. Owens, H. H. Kung, *J. Catal.* 144 (1993) 202
88. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo, B. Delmon, *J. Catal.* 51 (1989) 81
89. D. J. Hucknall, en *Selective oxidation of hydrocarbons*, Academic Press, New York, 1974
90. M. S. Wainwright, N. F. Foster, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 19 (1979) 211
91. D. B. Dadyburjor, S. S. Jewur, E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 19 (1979) 293
92. P. J. Gellings en G. C. Bond, G. Webb (eds.), *Catalysis-Specialist Periodical Reports*, chap. 7, Royal Society of Chemistry, London, 1985, p. 105
93. H. H. Kung, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 171
94. G. C. Bond, S. F. Tahir, *Appl. Catal.*, 71 (1991) 1
95. G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, *Res. Chem. Intermed.*, 15 (1991) 49
96. S. T. Oyama, *Res. Chem. Intermed.*, 15 (1991) 165
97. G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.*, 4 (1994) 141
98. F. Cavani, F. Trifiro, *Appl. Catal. A*, 133 (1995) 219

99. H. H. Kung, *Adv. Catal.*, 40 (1994) 1
100. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today*, 24 (1995) 307
101. G. Busca, *Catal. Today*, 27 (1996) 457
102. S. T. Oyama, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5022
103. L. Owens, H. H. Kung, *J. Catal.*, 148 (1994) 587
104. M. Char, D. Patel, M. Kung, H. H. Kung, *J. Catal.*, 105 (1987) 483
105. M. Char, D. Patel, M. Kung, H. H. Kung, *J. Catal.*, 109 (1988) 463
106. G. Deo, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5889
107. M. Del Arco, M. J. Holgado, C. Martinez, V. Rives, *Langmuir*, 6 (1990) 801
108. H. Noller, J. A. Lercher, H. Vinex, *Mater. Chem. Phys.*, 18 (1988) 557
109. U. Schar, M. Schrami-Mart, A. Wokaum, A. Baiker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 3299
110. J. M. Lopez Nieto, G. Kremenec, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 235
111. A. Corma, J. M. Lopez Nieto, N. Paredes, M. Perez, Y. Shen, H. Cao, S. L. Suib, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72 (1992) 213
112. N. Das, H. Eckert, H. Hu, I. E. Wachs, J. Walzer, F. Feher, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 51
113. O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, L. G. Simonova, Yu. O. Bulgakova, *J. Mol. Catal.*, 69 (1991) 61
114. O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, V. N. Krasilnikov, K. I. Zamaraev, *Progr. NMR Spectrosc.*, 245 (1992) 457
115. I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A: General*, 157 (1997) 67
116. A. Erdohelyi and F. Solymosi, *J. Catal.* 129 (1991) 497
117. D. Patel, P. J. Andersen, H. H. Kung, *J. Catal.* 125 (1990) 132
118. H. H. Kung, M. C. Kung, *Appl. Catal. A: General*, 157 (1997) 105
119. J. D. Burchington, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, 59 (1979) 79
120. W. Martir, J. H. Lundsford, *J. Phys. Chem. Soc.*, (1981) 3728
121. A. Burrows, C. J. Kiely, J. Perregaard, P. E. Kojlund-Nielsen, G. Vorbeck, J. J. Calvino, C. López-Cartes, *Catal. Lett.*, 57 (1999) 121
122. A. Patazidis, A. Borrows, C. J. Kiely, C. Mirodatos, *J. Catal.*, 177 (1998) 325
123. R. X. Valenzuela, E. A. Mamedov, V. Cortes Corberan, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 55, N° 1 (1995) 213
124. A. Corma, J. M. López Nieto, N. Paredes, *J. Catal.*, 144 (1993) 425
125. R. H. H. Smits, K. Seshan, H. Leemreize, J. R. H. Ross, *Catal. Today* 16 (1993) 513
126. P. Desponds, R. L. Keiski and G. A. Somorjai, *Catal. Lett.*, 19 (1993) 17
127. E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young and P. H. Kasai, *J. Catal.*, 52 (1978) 116
128. R. Burch and R. Swarnakar, *Appl. Catal.*, 70 (1991) 129
129. Y. Wu, T. Yu and B. Dou et. al., *J. Catal.* 120 (1989) 88
130. A. Corma, J. M. Lopez Nieto, N. Paredes, M. Perez, Y. Shen, H. Cao, S. L. Suib, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 72 (1992) 213
131. Z. M. Fang, Q. Hong, Z. H. Zhou, S. J. Dai, W. Zheng, H. L. Wan, *Catal. Lett.*, 61 (1999) 39
132. J. Castiglioni, P. Poix and R. Kieffer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 2309
133. C. T. Au, W. D. Zhang, H. L. Wan, *Catal. Lett.*, 37 (1996) 241
134. I. Matsuura and N. Kimura, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82 (1994) 271

135. P. Concepción, J. M. López Nieto and J. Pérez Pariente, *Catal. Lett.*, 19 (1993) 333
136. T. Lindblad, B. Rebenstorf, Z. G. Yang, S. L. T. Anderson, *Appl. Catal. A*, 112 (1994) 187
137. G. I. Golodets, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 15 (1983)
138. P. J. Andersen, H. H. Kung, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 206
139. J. L. Callahan, R. K. Grasselli, *AIChE J.*, 9 (1963) 755
140. D. Bhattacharyya, S. K. Bej, M. S. Rao, *Appl. Catal. A*, 87 (1992) 29
141. J. G. Eon, R. Olier, J. C. Volta, *J. Catal.*, 145 (1994) 318
142. J. C. Bouloux, I. Milosevic, J. Galy, *J. Solid State Chem.*, 16 (1976) 393
143. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo, B. Delmon, *Catal. Lett.* 23 (1994) 321
144. J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Appl. Catal. A*, 157 (1997) 3
145. J. Mendiola, R. Casanova, Y. Barbaux, *J. Elect. Spectroscopy and Rel Phenomena*, 71 (1995) 249
146. F. D. Smet, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devilliers, *Appl. Catal. A*, 172 (1998) 333
147. A. Cimino, B. A. de Angelis, *J. Catal.*, 36 (1975) 11
148. G. Centi, *Catal. Today*, 45 (2000) 443
149. J. Haber, T. Machej, T. Czeppe, *Surf. Sci.*, 151 (1985) 301
150. J. G. Choi, L. T. Thompson, *Appl. Surf. Sci.*, 93 (1996) 143
151. M. C. Abello, M. F. Gomez. L.E. Cadus, *Ind. & Eng. Chem. Research*, 35 N° 7 (1996) 2137
152. M. C. Abello, M. F. Gomez. L.E. Cadús, *Catal. Lett.* 53, (1998) 185-192
153. A. Corma, J. M. Lopez Nieto, N. Paredes, *J. Catal.*, 144 (1993) 425
154. K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 186 (1999) 325
155. M. Baerns, O. Buyevskaya, *Catal. Today*, 45 (1998) 13
156. D. Creaser, B. Anderson, R. R. Hudgins. P. L. Silveston, *J. Catal.* 182 (1999) 264
157. R. G. Rizayev, E. A. Mamedov, V. P. Villovskii, *Appl. Catal. A*, 83 (1992) 103
158. V. D. Sokolovskii, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 32 (1990) 1
159. H. H. Kung, *Adv. in Catal.*, 40 (1994) 1
160. S. T. Oyama, *J. Catal.*, 128 (1991) 210
161. J. Le Bars, J. C. Vedrine, A. Auroux, S. Trautmann, M. Baerns, *Appl. Catal. A*, 88 (1992) 179
162. S. L. T. Anderson, *Appl. Catal. A*, 112 (1994) 209
163. Y. S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-oka, K. W. Lee, *Catal. Today* 24 (1995) 327
164. S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, K. Suzuki, *Catal. Lett.*, 63 (1999) 59
165. J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski, *J. Catal.*, 102 (1986) 52

//

Capítulo 3

Experimental

EXPERIMENTAL

1. DETERMINACIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA

1.1. Fundamentos teóricos

Las moléculas de la capa superficial de un sólido están unidas a las moléculas internas del sólido presentando un desbalance de fuerzas atómicas y superficiales del lado de la superficie. Esto da lugar a la atracción de moléculas gaseosas, vapores o líquidos por parte de las moléculas superficiales para satisfacer estas fuerzas de enlace desbalanceadas. La atracción puede ser física o química, dependiendo del sistema involucrado y la temperatura empleada.

La adsorción física (frecuentemente conocida como adsorción de Van der Waals) es el resultado de una interacción relativamente débil entre un sólido y un gas. Este tipo de adsorción tiene una característica primaria. Esencialmente, todo el gas adsorbido puede removerse por evacuación a la misma temperatura a la cual fue adsorbido.

La adsorción química o quimisorción también es una interacción entre un sólido y un gas pero es más energética que la adsorción física. Para removerla es necesaria una evacuación a temperatura elevada y en algunos casos, esto no es suficiente. La cantidad de gas adsorbido físicamente a una presión determinada aumenta con la disminución de la temperatura. Consecuentemente, las mediciones de adsorción para determinar el área superficial o la distribución de poros se hacen a baja temperatura.

1.2. El método BET

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la

adsorción física de un gas sobre la superficie sólida. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Este es el principio del método Brunauer - Emmett - Teller (B. E. T.). Puede existir alguna incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con este método corresponden con exactitud al área superficial. Sin embargo, esto tiene poca importancia relativa, pues el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles.

Cabe aclarar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis. Por ejemplo, sólo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucha mayor. Además, cuando un catalizador está dispersado en un portador de área considerable, es posible que sólo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos.

El método clásico para determinar áreas superficiales se basa en admitir cantidades crecientes de un gas, generalmente nitrógeno, que se adsorbe sobre el material sólido que ha sido previamente secado, pesado y librado de gases y vapores adsorbidos por calentamiento haciendo vacío. El equipo opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta 1 atm. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal del nitrógeno (77 K). Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones de equilibrio en la cámara de adsorción. Graficando volúmenes vs. presión se obtiene una curva llamada isoterma de adsorción. Esta curva aumenta más o menos rápidamente a bajas presiones, luego bastante lentamente de manera aproximadamente lineal a presiones intermedias y, finalmente, aumenta su pendiente a mayores niveles de presión. La parte inferior de la región lineal

corresponde a una adsorción monomolecular completa. Si este punto pudiera localizarse con precisión, se leería directamente de la curva el volumen de una capa de gas, v_m , y a partir de esta información se podría evaluar la superficie. Sin embargo, esta lectura directa resulta difícil de realizar con precisión. El método B. E. T. permite superar esta instancia, localizando este punto a partir de la ecuación obtenida extendiendo la isoterma para aplicarla a una adsorción de capas múltiples, resultando:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{c v_m p_0} \quad (\text{III.1})$$

donde p_0 es la presión de vapor o de saturación y c es una constante para cada temperatura y cada sistema gas - sólido.

De acuerdo a la ecuación (III.1), una gráfica de $p/v(p_0 - p)$ en función de p/p_0 debe ser una línea recta. La ordenada al origen, I , obtenida por extrapolación hasta $p/p_0 = 0$, junto con la pendiente de la línea recta, s , proporcionan dos ecuaciones de las cuales puede obtenerse v_m ,

$$I = \frac{1}{v_m c} \quad \text{a } p/p_0 = 0 \quad (\text{III.2})$$

$$s = \frac{c-1}{v_m c} \quad (\text{III.3})$$

Resolviendo para el volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular, se obtiene

$$v_m = \frac{1}{I + s} \quad (\text{III.4})$$

El volumen v_m puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. A partir de esta información, para determinar el área absoluta sólo es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si esta área por

molécula es α , la superficie específica total está dada por la relación,

$$S_g = \left[\frac{v_m N_0}{V} \right] \alpha \quad (\text{III.5})$$

donde N_0 es el número de Avogadro, $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol, y V es el volumen por mol de gas a las condiciones de v_m . Puesto que v_m se registra a temperatura y presión normales, $V = 22400 \text{ cm}^3/\text{mol g}$. El término en el corchete representa al número de moléculas adsorbidas. Si v_m se basa en una muestra de 1,0 g, S_g es la superficie total por gramo de adsorbente sólido.

El valor de α ha sido objeto de considerables investigaciones. Emmett y Brunauer propusieron que α fuera el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están distribuidas en paquetes bidimensionales. El resultado obtenido por ellos es un poco mayor que el que se obtiene, suponiendo que las moléculas adsorbidas son esféricas y que su área proyectada en la superficie es circular. La ecuación propuesta es

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{M}{N_0 \rho} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{III.6})$$

donde M es el peso molecular y ρ es la densidad de las moléculas adsorbidas. El término en paréntesis rectangulares representa el volumen de una molécula adsorbida. Normalmente, la densidad se toma como la del líquido puro a la temperatura del experimento de adsorción.

1.3. Procedimiento experimental

Las superficies específicas de los catalizadores estudiados en esta tesis fueron determinadas a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K por el método

BET. Las muestras fueron previamente desgasificadas bajo vacío a 200 – 250°C. Se emplearon dos equipos: a) un Micromeritics Accusorb 2100E, y b) un Coulter SA 3100.

2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son usados frecuentemente en los estudios de catalizadores para identificar la estructura cristalográfica bulk de los mismos. Los datos de difracción de rayos X de polvos pueden usarse para: (i) análisis cuantitativo de las fases cristalinas en una mezcla; (ii) para la determinación de parámetros cristalográficos (dimensiones de celda unitaria y simetría de la red, coordinaciones atómicas y parámetros térmicos, sustitución isomorfa en sitios de la red y porosidad intracristalina en materiales microporosos tales como las zeolitas) y (iii) características físico-morfológicas (tamaño de cristal, cristalinidad, esfuerzos de la red, etc.). La información sobre estos últimos parámetros puede extraerse del análisis del ensanchamiento de las líneas en el patrón de difracción.

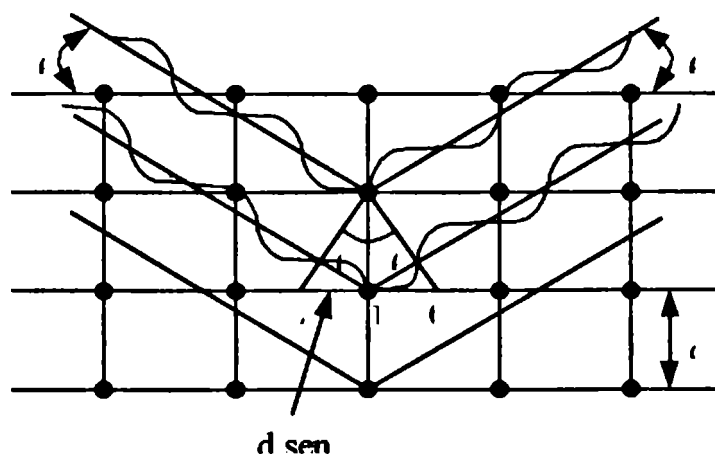


Figura III.1. Analogía de reflexión de Bragg para difracción de rayos X mostrando interferencia constructiva.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda en el rango de angstroms. Consecuentemente, ellos pueden penetrar la materia y son especialmente convenientes para explorar la estructura de sólidos. La difracción ocurre cuando una onda interfiere con un conjunto de centros dispersos, causando que las ondas resultantes refuercen cada una de las otras (interferencia constructiva) o salgan de fase y cancelen cada una de las otras (interferencia destructiva). Los rayos X son dispersados por los electrones de la materia irradiada. Los rayos X dispersados elásticamente tienen la misma frecuencia que los rayos X incidentes (dispersión coherente); lo opuesto es cierto para la dispersión inelástica (dispersión incoherente). Los rayos X dispersados elásticamente, que son importantes en difracción, pueden describirse como reflejados por el átomo que dispersa.

Bragg usó la analogía de reflexión para explicar la difracción de rayos X. La figura III.1 muestra un haz de rayos X monocromático, de longitud de onda λ , dirigido a dos planos sucesivos de un cristal. También se muestran el haz reflejado (es decir, dispersado) y las longitudes de onda asociadas. Si los rayos reflejados están en fase, la diferencia de paso de los dos rayos incidentes sucesivos, $AB + BC = 2d \sin \theta$, debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, esto es,

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Esta ecuación, conocida como *ley de Bragg*, relaciona el espaciado "d" del cristal con el ángulo de incidencia y la longitud de onda de los rayos X incidentes. El factor "n" se conoce como el orden de la reflexión. La ecuación de Bragg indica que la medición de la intensidad del haz difractado en función del ángulo incidente da un patrón de difracción que es característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada. Tales mediciones son fácilmente logrados con un difractómetro de rayos X, y

constituyen uno de los principales métodos de análisis de DRX.

2.1. Limitaciones

Esta técnica no es apta para detectar fases amorfas. Tampoco permite determinar la existencia de fases presentes al nivel de trazas (mayores al 1% como mínimo) ni de aquellas fases que se encuentren en forma microcristalina (cristales menores a 40 Å).

2.2. Equipo y condiciones experimentales

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos usando un difractómetro Rigaku operado a 30 kV y 25mA. Como fuente de rayos X se empleó la radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 0,15418$ nm) con filtro de níquel. Las fases cristalinas fueron identificadas con referencia a los datos estándares de difracción de polvos JCPDS – ICDD empleando un software específico provisto con el difractómetro.

3. REDUCCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA

La reducción térmica programada (RTP) con hidrógeno es una técnica ampliamente usada para la caracterización de sólidos reducibles y catalizadores. Frecuentemente, los perfiles de reducción son específicos y proveen una “huella digital” característica de un sólido reducible. La técnica de RTP se ha aplicado satisfactoriamente para estudiar la influencia de los materiales soportados, de los procesos de pretratamiento y de la aplicación de promotores sobre la reducibilidad de la superficie catalítica. Además, el consumo total de hidrógeno puede usarse para cuantificar el grado de reducción del componente óxido de interés en la muestra. En las últimas décadas, esta técnica se ha aplicado al estudio de muchos catalizadores soportados y no soportados y se han publicado amplios e importantes reviews sobre este

tema [1,2].

Existen una gran variedad de sistemas usados, pero básicamente la caracterización por medio de RTP se lleva a cabo de la manera como se describe a continuación. Inicialmente, una mezcla de gas reductor (comúnmente, hidrógeno diluido en un gas inerte) fluye sobre un lecho fijo de muestra a una temperatura suficientemente baja como para evitar la reacción de reducción. Luego, la temperatura del sólido se incrementa de acuerdo a una velocidad lineal programada β [K/min], monitoreando el consumo de hidrógeno con un detector de conductividad térmica.

Los distintos procesos de reducción que toman lugar en la muestra aparecen como picos en el perfil de RTP. Para esto, la diferencia de concentración de hidrógeno entre la entrada y la salida del reactor debe ser detectable. Para satisfacer este requerimiento se ha propuesto [3] que un número característico, K , debe estar en el rango de 55 - 140 s para un experimento de RTP. Este número característico se define como $K [s] = S_o / (V^* c_o)$, donde S_o [μmol] es la cantidad de material reducible (por ej., V_2O_5), V^* [cm^3 (CNPT)/s] es el flujo volumétrico total a la entrada y c_o [$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$] es la concentración de hidrógeno en el gas carrier. Para la variación de la velocidad de calentamiento, β , se ha propuesto [4] un criterio adicional, dado por el parámetro P , definido como $P [K] = (\beta S_o) / V^*$. Este criterio dice que las condiciones experimentales deben satisfacer la relación $P \leq 20 \text{ K}$.

3.1. Condiciones experimentales seleccionadas

Los parámetros experimentales tales como la velocidad de calentamiento, la concentración de hidrógeno, la velocidad de flujo total y la cantidad de muestra tienen una influencia significativa en la forma de los perfiles de RTP obtenidos. Por lo tanto,

es difícil comparar resultados de muestras particulares medidas bajo condiciones diferentes. Es así que resulta conveniente establecer y conservar invariable un conjunto de parámetros adecuados para los experimentos de RTP.

La muestra puede ser analizada bajo la forma de polvo si se coloca un tapón de lana de cuarzo en el reactor para evitar el arrastre. No hay necesidad de presionar el polvo en gránulos ya que esto puede dar como resultado perfiles de RTP influenciados por limitaciones de transferencia de masa en el lecho del catalizador.

Los experimentos de RTP informados en este trabajo se realizaron empleando 20 ó 50 mg de muestra, según la cantidad de material reducible presente en la muestra, en forma de polvo. La temperatura se incrementó desde la ambiente hasta 900°C, a una velocidad de calentamiento $\beta = 15$ K/min. Se empleó como gas reductor una mezcla de H₂ en argón, 5% en vol., a una velocidad de flujo total de 50 mL/min. Estas condiciones experimentales satisfacen los números característicos K y P mencionados previamente.

3.2. Equipo experimental

La figura III.2 muestra esquemáticamente el equipo de RTP empleado. La mezcla de gas reductor (H₂ en argón) pasa a través de una trampa de oxígeno con el objeto de eliminar cualquier traza de oxígeno antes de entrar a la rama de referencia del TCD. Luego pasa a través del lecho fijo de la muestra en el reactor consistente en un tubo de cuarzo en U, el cual es calefaccionado por un horno controlado por un programa de calentamiento lineal y, finalmente, el agua producida por la reducción es retenida en un tamiz molecular antes que el gas pase por la segunda rama del TCD. La velocidad de consumo de hidrógeno es monitoreada y registrada simultáneamente con la temperatura de la muestra en una computadora mediante un adquisidor de datos.



Para determinar la cantidad de hidrógeno consumido durante la reducción se realiza una calibración, por separado, inyectando una cantidad conocida de hidrógeno puro (0.4 ml) a una corriente de Ar de 50 mL/min. Se calcula el área bajo la curva de reducción por integración usando un software especialmente diseñado y se refiere al área del pico de hidrógeno puro.

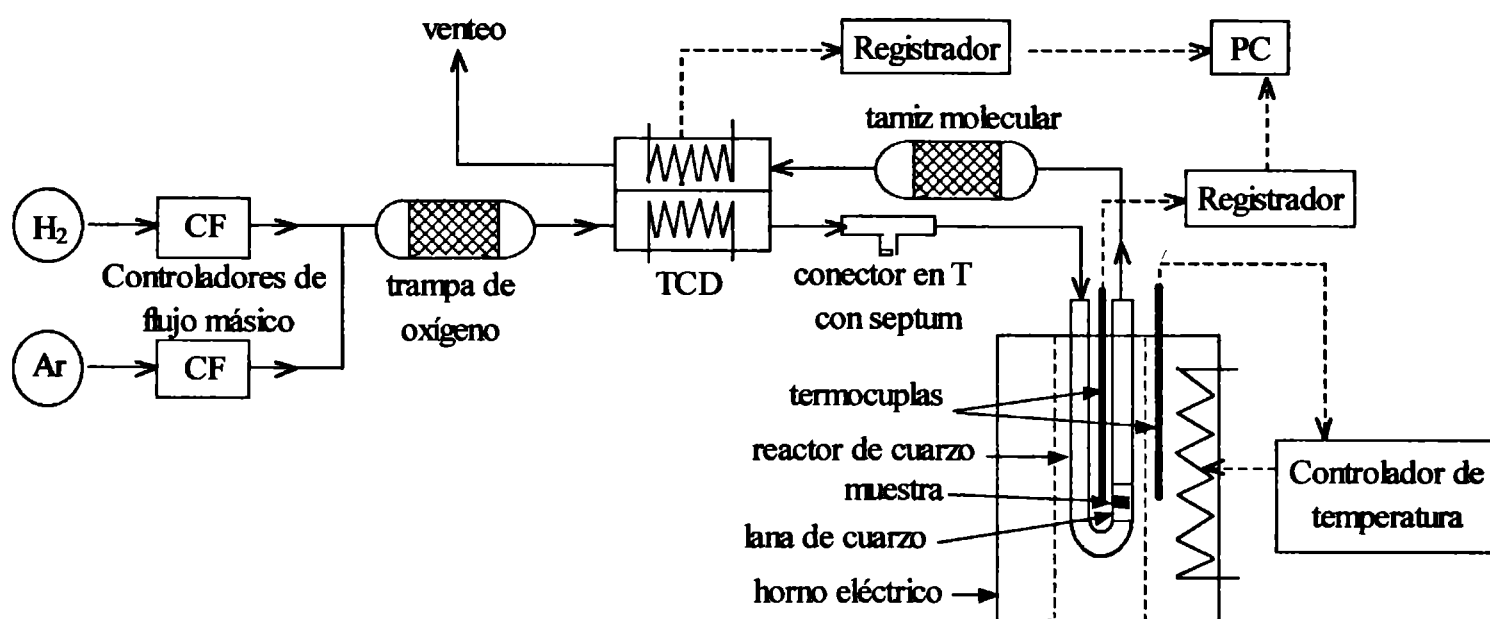


Figura III.2. Esquema del equipo experimental empleado para las mediciones de reducción térmica programada.

4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) también conocida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) es ampliamente usada para la caracterización de superficies y es una técnica no destructiva. El análisis del espectro XPS permite identificar todos los elementos excepto hidrógeno y helio. XPS ofrece información acerca de las energías de enlace, el estado de oxidación de los elementos y la composición de las capas superficiales. Cuando una muestra es irradiada con rayos X monocromáticos, se observan dos tipos de interacción entre el fotón de rayo X y los átomos. En primer lugar, ocurren la absorción y fluorescencia de rayos X pero también

se observa la emisión de electrones Auger y fotoelectrones. Los fotoelectrones son emitidos con una energía cinética, E_k , que es igual a la diferencia entre la energía del fotón de rayo X, $h\nu$, y la energía de enlace del electrón, E_b

$$E_k = h\nu - E_b$$

Dependiendo de la energía de enlace, tanto los electrones de valencia como los electrones de varios niveles internos pueden ser emitidos con energías bien definidas. Dado que $h\nu$ es fija, la medida de la energía cinética conduce al cálculo de la energía de enlace del electrón y así, a la identificación atómica.

4.1. XPS y catalizadores heterogéneos

Dado que el comportamiento de los catalizadores heterogéneos está dominado por las últimas capas atómicas, XPS se ha aplicado como una herramienta casi indispensable para su caracterización. Además de la información química provista, los aspectos cuantitativos reciben atención ya que en el sentido geométrico, XPS ve a los catalizadores heterogéneos en la misma manera en que lo hacen los reactivos.

XPS es una herramienta útil en el análisis cualitativo de las superficies para identificar contaminaciones o impurezas. Puede usarse para determinar los estados de oxidación de metales, la concentración de los componentes superficiales y examinar la interacción metal soporte en metales soportados. Esta técnica es útil para encontrar las diferencias que frecuentemente se observan entre "batches" de catalizadores con composiciones químicas idénticas, pero diferentes en actividad. También es posible comparar el catalizador fresco y usado para obtener una idea acerca del proceso de desactivación, ya que puede lograrse información sobre el sinterizado del catalizador, la segregación de partículas metálicas, la aglomeración del metal sobre la superficie,

coqueo o envenenamiento.

4.2. Limitaciones de la técnica

Si bien esta técnica es particularmente apropiada para el estudio de catalizadores heterogéneos, deben reconocerse sus limitaciones:

a) Por su propio principio físico, la técnica debe llevarse a cabo en un alto vacío.

Esta característica requiere equipamiento de alto vacío costoso y difícil de manejar, y obviamente condiciones experimentales alejadas de las de la reacción catalítica.

b) El haz de rayos X puede modificar el material, particularmente reduciendo ciertos elementos.

c) Los catalizadores heterogéneos frecuentemente se comportan como aislantes y rápidamente llegan a estar cargados positivamente a causa de la eyección de los fotoelectrones. Entonces puede ocurrir un ensanchamiento y/o un gran corrimiento en la posición del pico en el espectro XPS. Este fenómeno se conoce como efecto de carga. La compensación de carga puede lograrse enviando electrones de baja energía desde un accesorio disparador de electrones. Desafortunadamente, este procedimiento es bastante arbitrario y resulta en una fuerte limitación en la validez de la medición del corrimiento químico.

d) Solamente se analizan las capas superficiales de los cristalitos, no la parte interna de los poros o cavidades presentes en muchos catalizadores, tales como zeolitas o materiales porosos.

e) Para la determinación cuantitativa se supone que la superficie de la muestra es plana. Esto no es totalmente cierto para catalizadores sólidos. Factores tales como rugosidad de la muestra, contaminación debida a la grasa de la bomba de vacío, y la

morfología de los granos indican que la determinación cuantitativa de concentraciones relativas de los elementos en la última capa no puede ser muy precisa. Se estima que una precisión de $\pm 10\%$ es el valor más real que puede esperarse para catalizadores sólidos.

4.3. Mediciones experimentales

Las muestras a analizar se prepararon en forma de pastillas a partir del polvo puro empleando una presión de 25 kN/cm^2 . Los espectros fueron registrados después de evacuación de las muestras, a temperatura ambiente, durante toda la noche bajo un vacío de 10^{-9} torr.

Las mediciones experimentales se llevaron a cabo empleando dos espectrómetros diferentes: a) un VG ESCA III equipado con un cátodo de Mg ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) como fuente de rayos X no monocromática operada a 11 kV y 20 mA y usando un pass energy de 20 eV; y b) un VG ESCA III equipado con un cátodo de Al ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) como fuente de rayos X monocromática.

Para el tratamiento de los datos se empleó un software especialmente diseñado. El efecto de carga se corrigió con referencia a la energía de enlace del C_{1s} a 284.8 eV proveniente de la contaminación con carbón. Las relaciones de las concentraciones atómicas superficiales fueron estimadas a partir de las correspondientes relaciones de áreas de los picos usando los valores de sección transversal efectiva de ionización tabulados por Scofield [5] y haciendo las correcciones por el número de barridos y las energías cinéticas características de los elementos analizados. La deconvolución de los espectros de los elementos analizados fue realizada con el auxilio de un programa de deconvolución estándar en el cual el espectro de picos es sintetizado utilizando curvas

Gaussianas con contribución de Lorentzianas. Las limitaciones que tengan en cuenta la consistencia física son introducidas por el usuario.

5. RESONANCIA ELECTRÓNICA PARAMAGNÉTICA

La resonancia electrónica paramagnética (RPE) es ampliamente usada para investigar especies paramagnéticas que tienen uno o más electrones desapareados ya sea en el bulk o en la superficie de diferentes sólidos. La alta sensibilidad de esta técnica comparada a otras técnicas espectroscópicas (XPS, IR, Raman, etc.) es, quizás, su ventaja más conocida y la hace adecuada para la investigación y caracterización de sitios activos de baja abundancia en las superficies de catalizadores. La información obtenida por RPE puede variar desde una simple confirmación de la presencia de una determinada especie paramagnética en un sólido particular hasta una descripción más compleja y detallada para confirmar su naturaleza y su simetría de coordinación en el sólido. Además, en algunos casos, los espectros RPE son complejos de analizar, particularmente para iones que poseen dos o tres electrones desapareados y/o los dímeros o trímeros de iones paramagnéticos. En tales espectros, existe una estructura fina y el sistema se divide en más de un estado. Un espectro RPE se interpreta tomando en cuenta la interacción de intercambio isotrópico, la interacción de intercambio anisotrópico y la interacción dipolo-dipolo entre los electrones desapareados. Estas consideraciones han conducido a ciertos autores a atribuir el mismo espectro a especies paramagnéticas diferentes.

5.1. Mediciones experimentales

Las muestras a analizar, bajo la forma de polvo y sin ningún tratamiento previo, fueron introducidas en tubos de cuarzo y perfectamente pesadas. Los espectros fueron

obtenidos con un espectrómetro Bruker ESP 300 operado en banda X y a temperatura ambiente. Los resultados fueron tratados con un software provisto por el fabricante del equipo.

6. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman tiene mucho en común con la espectroscopía infrarroja, pero debido a que registra el espectro vibracional desde la radiación dispersada en lugar de hacerlo desde la radiación absorbida, da una información ligeramente diferente y a menudo complementaria. La disponibilidad de fuentes de luz láser monocromática intensa compensa las bajas secciones transversales de dispersión y los espectrómetros comerciales son capaces de registrar el espectro Raman de los materiales catalíticos y especies adsorbidas. La principal ventaja de esta técnica es que la absorción por la matriz del sólido no interfiere con las bandas de baja frecuencia. Así, los modos vibracionales del catalizador y del enlace entre el adsorbato y el catalizador son accesibles por espectroscopía Raman. Ya que el efecto requiere un cambio en la polarizabilidad con la vibración más que un cambio en el momento dipolar, el espectro muestra picos fuertes para enlaces no iónicos y vibraciones simétricas.

6.1. Principios

La radiación electromagnética induce un dipolo magnético en una molécula. El tamaño del momento dipolar es proporcional a la magnitud del campo eléctrico. La constante de proporcionalidad es la polarizabilidad molecular. Si la distribución de carga en la molecular cambia durante una vibración particular, la polarizabilidad también variará con el movimiento vibracional y la vibración será activa en Raman. El análisis de la interacción entre el campo eléctrico oscilante de la radiación excitante y el

dipolo inducido oscilante con el movimiento vibracional revela tres términos principales de dispersión. El primero es la dispersión elástica o Rayleigh, que ocurre a la frecuencia de radiación excitante. Los segundos y terceros términos, 10^{-9} veces la intensidad de la dispersión Rayleigh, representa la dispersión inelástica en la que la energía se intercambia entre la radiación y la molécula. Estos términos tienen frecuencias $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$, donde ν_0 es la frecuencia de la radiación excitante y ν_m es la frecuencia de la vibración molecular. Ellas son llamadas las *líneas Raman Stokes y anti-Stokes* [6], respectivamente. Las intensidades de estas líneas dependen del cambio en la polarizabilidad con la vibración y, para vibraciones simétricas, puede estar relacionado al orden de enlace [7]. Para moléculas con un centro de simetría, las vibraciones que son simétricas sobre el centro de simetría cambian la polarizabilidad y son activas en Raman. Las vibraciones asimétricas de tales moléculas son inactivas en Raman. Estas sensibilidades son exactamente opuestas a aquellas que gobiernan la actividad IR para tales moléculas, pero las actividades IR y Raman no necesitan ser mutuamente exclusivas para simetrías moleculares más complejas. Las reglas de selección vibracional son las mismas para Raman e IR (es decir, $\Delta U = \pm 1$ para osciladores armónicos).

6.2. Métodos experimentales

Un espectrómetro Raman consiste de una fuente de luz, la cámara de dispersión de la muestra, un monocromador y un detector. Una fuente de luz láser es esencial para el trabajo de superficie. Los láseres de ion argón (514.5 nm y 488.0 nm), helio - neón (632.8 nm) e ion Kriptón (647.1 nm) están actualmente en uso. Esta luz es altamente colimada o pasa a través de un filtro de interferencia para eliminar la radiación de fondo

que acompaña a la línea del láser. La luz dispersada desde la muestra puede verse en cualquier ángulo, pero comúnmente se usan 0°, 90° y 180°. Para obtener el espectro Raman, la intensidad dispersada debe ser medida como una función de la frecuencia. Esta tarea la cumple un monocromador. La luz que pasa a través del sistema monocromador a una dada energía es registrada contando los fotones con un detector fotoeléctrico. En algunos casos, las especies presentes en las muestras de catalizador son excitadas por la luz del láser y emiten un espectro fluorescente que puede oscurecer las líneas Raman débiles.

6.3. Mediciones experimentales

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro JASCO TRS600SZP monocromático multicanal. Las muestras se prepararon presionando el polvo puro en forma de pastillas. Los espectros se registraron a temperatura ambiente empleando como fuente de radiación un láser de ion Ar ($\lambda = 514,5$ nm). La potencia del láser fue de 50 mW.

7. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los catalizadores obtenidos se evaluaron en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano. Todas las mediciones presentadas en los Capítulos 4 y 5 fueron realizadas en las mismas condiciones aquí presentadas. Las mediciones se realizaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica y la temperatura se varió desde 300°C hasta 550°C. Se usó como gas de reacción una mezcla C₃H₈:O₂ de relación molar 1:1 empleando helio como diluyente (100 ml en total: He:C₃H₈:O₂ 92:4:4, valores similares a los generalmente presentados en la literatura). El tiempo de contacto W/F fue de 93 g_{cat}.h/mol_{C₃H₈}. En la figura III-3 se muestra un esquema de uno de los equipos

experimentales empleados. En este caso, los reactivos y los productos de la reacción fueron analizados en línea, alternativamente, usando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC9A equipado con un detector de conductividad térmica. Se usó una columna Porapak Q para separar los hidrocarburos y el CO₂, y una columna de carbón activado o una columna Carbosphere para CO, CH₄ y oxígeno. En la figura III-4 se presenta un esquema del reactor empleado.

8. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

El Mn₂O₃ fue preparado por calcinación de MnCO₃ a 873 K durante cinco horas. El Mn₂O₃ (superficie específica, 15.0 m²/g) fue impregnado con una solución de heptamolibdato de amonio. Los catalizadores x%Mo/Mn₂O₃ fueron preparados por impregnación por volumen de poros. Los valores de x fueron 3, 5, 10 y 20 wt %. Las muestras impregnadas fueron secadas a 373 K y luego calcinadas a 873 K durante 5 h.

Los catalizadores con diferentes relaciones atómicas Mo/Mn fueron preparadas por el método del citrato (catalizadores Mo/Mn). Nitrato de manganeso y ácido cítrico fueron disueltos en agua destilada, luego se agregó a solución de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. Se evaporó en rotavapor bajo vacío y a 323 K, todo el solvente hasta alcanzar un gel. El sólido obtenido fue secado toda la noche a 373 K. Después de calcinación a 773 K durante 24 h, se obtuvieron los catalizadores Mo/Mn 1:1; Mo/Mn 1.15:1 and Mo/Mn 1.5:1.

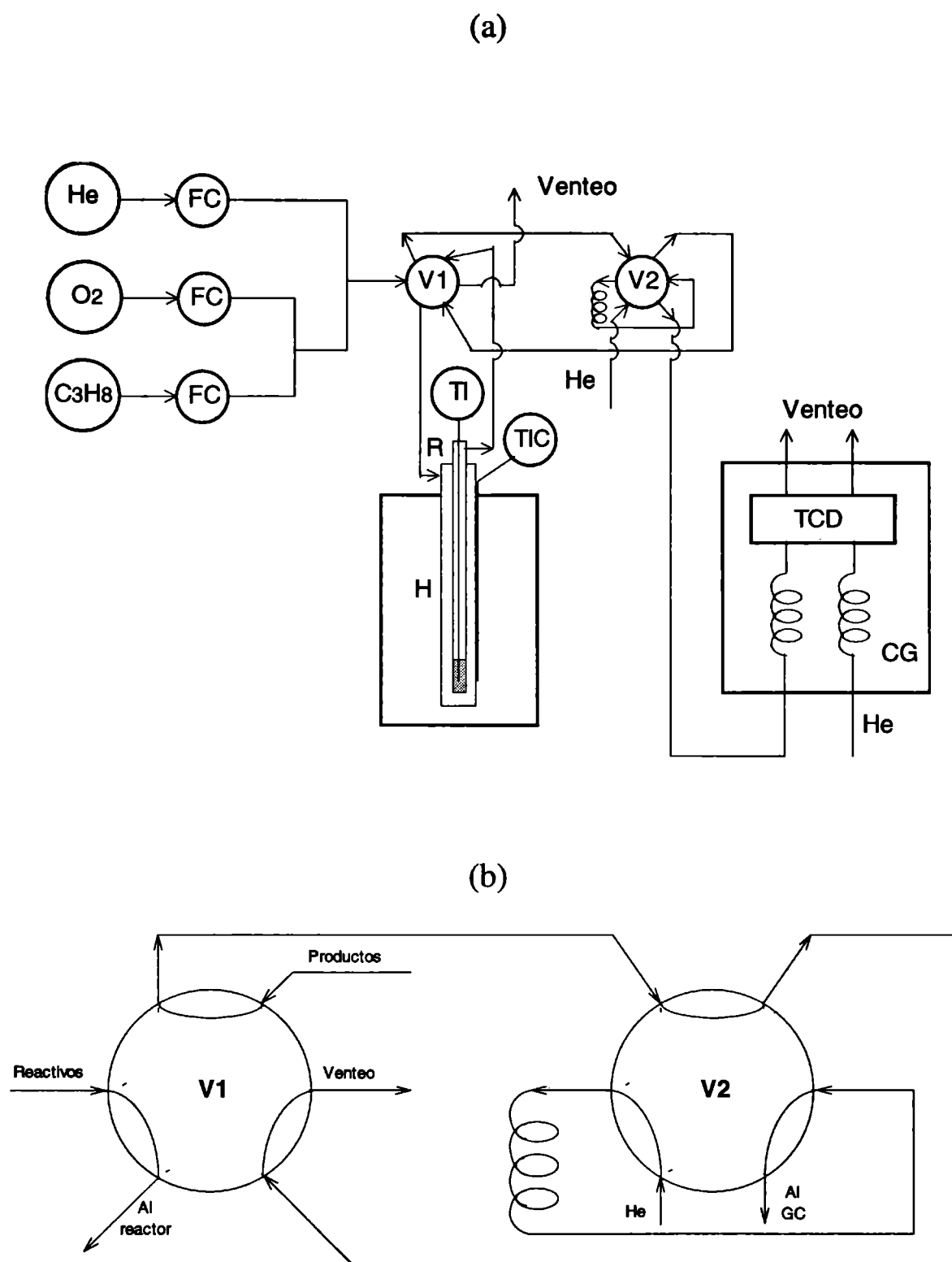


Figura III-3. (a) FC: controlador de flujo másico; V1: válvula selectora reactivos/productos; V2: válvula muestreadora; TI: indicador de temperatura del lecho; TIC: controlador e indicador de temperatura; R: reactor; H: horno; CG: cromatógrafo de gases; TCD: detector de conductividad térmica. (b) Detalle de las válvulas V1 y V2.

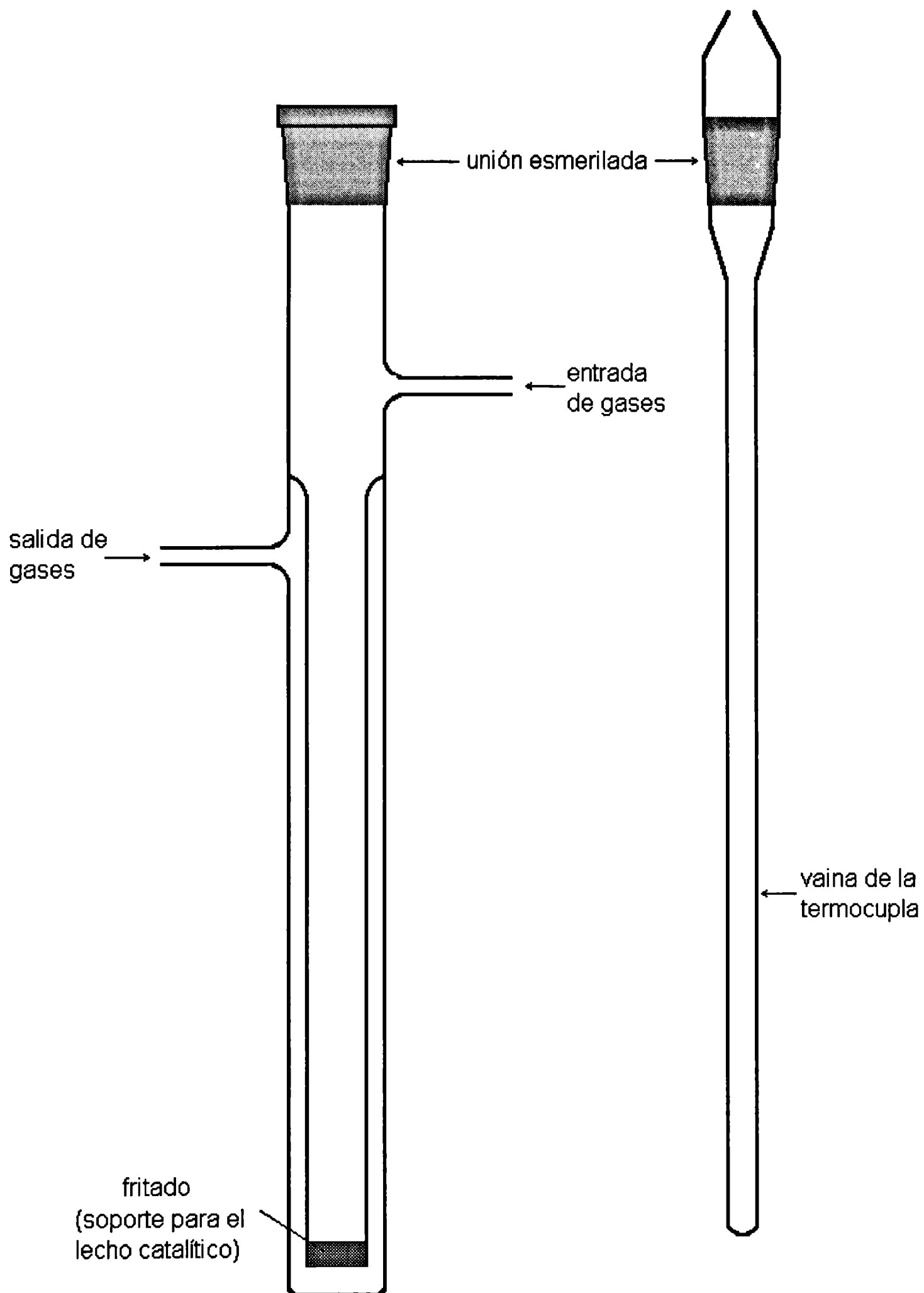


Figura III-4. Esquema del reactor de cuarzo.

9. Bibliografía

1. N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones and B. D. McNicol, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24 (1982) 233
2. Jones and B. D. McNicol, *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization in Chemical Industries*, Vol. 25, Dekker, New York, 1986
3. D. A. M. Monti and A. Baiker, *J. Catal.*, 83 (1983) 323
4. P. Malat and A. Caballero, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84 (1988) 2369
5. J. H. Scofield, *J. Electron. Spectro. Relat. Phen.*, 8 (1976) 129
6. G. W. Chantry, Polarizability theory of the Raman effecto, in *The Raman Effect*, Vol. 1, A. Anderson, de., Marcel Dekker, New York (1971)
7. P. J. Hendra and P. M. Stratton, *Láser - Raman spectroscopy*, *Chem. Rev.*, 69, 325 (1969)

Capítulo 4

Reacción en el estado

sólido y arquitectura

superficial

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

4.1. Introducción

La atención generalizada sobre la transformación, de los abundantes "stocks" de los subproductos de los procesos de refinación, en productos de mayor valor agregado ha tomado en los últimos tiempos una gran relevancia, en particular sobre la deshidrogenación oxidativa de propano.

La performance de los catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de propano está habitualmente descrita en términos de la conversión de propano y del rendimiento a propileno. Desde los primeros trabajos de Kung y col.(1) hasta el presente se han reportado sistemas de alto rendimiento a propileno conteniendo óxidos de vanadio, vanadio-magnesio (2-5) y molibdeno-magnesio (6-9). Los sistemas V-Mg-O y Mg-Mo-O han sido particular y extensivamente estudiados para identificar sus fases activas. En general, las temperaturas de actividad inicial reportadas, con rendimiento a propileno, son altas y superiores a 450-480 °C.

El proceso catalítico actualmente en uso en la industria es por deshidrogenación directa y en el mismo, el catalizador se desactiva y necesita regeneración. Por lo tanto, un adecuado modo de comparar la performance de catalizadores de procesos diferentes, puede ser por medio de la velocidad de propileno formado por unidad de masa de catalizador.

En la primera parte de este capítulo, se estudia el comportamiento catalítico del sistema Mo-Mn-O, el cual se diferencia de los otros sistemas ya estudiados en su capacidad para activar al C₃H₈ hacia C₃H₆ a temperaturas mucho más bajas que las

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

reportadas en referencias y en que, entre los productos de oxidación, el CO es prácticamente inexistente.

En la segunda parte de este capítulo se estudian estos catalizadores del sistema Mn-Mo-O, con el objeto de develar la naturaleza de los sitios activos responsables de las mencionadas propiedades catalíticas, así como los diferentes factores que controlan la arquitectura de la superficie catalítica. Para ello se han tenido en cuenta las siguientes consideraciones obtenidas desde la literatura.

La deshidrogenación oxidativa de propano a propileno con oxígeno molecular ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años. Una parte importante de los trabajos ha estado dedicada a la química del estado sólido del catalizador, buscando identificar las fases responsables de actividad catalítica. La mayor parte de las investigaciones han estado dirigidas al sistema Mg-V-O cuyas principales conclusiones han sido resumidas por Mamedov and Cortés Corberán (12). Por otra parte, óxidos basados en molibdatos han sido también ampliamente estudiados, sobre todo aquellos constituidos por el sistema Mg-Mo-O (6-8, 10, 13-15). La estructura del molibdato de magnesio es muy similar a aquélla del molibdato de manganeso (16) y muchos de los resultados obtenidos en un sistema pueden por analogía pensarse como extensivos al otro. La principal diferencia radica en que el MnMoO_4 es prácticamente inactivo en la reacción estudiada mientras que los MnO_x son activos en la reacción de oxidación de parafinas livianas. El MoO_3 como óxido puro cristalino es poco activo y poco selectivo en la deshidrogenación oxidativa de propano, bajo las condiciones estudiadas. Debido a que el MoO_3 tiene una superficie específica muy baja, una evaluación sobre su

Capítulo 4, “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

comportamiento podría tomarse a partir de los datos de MoO_3 soportado y con una carga del 10% sobre SiO_2 (13). Este catalizador mostró una aceptable actividad (9.7% de conversión de propano) pero muy baja selectividad a propileno (17% a 455 °C).

De acuerdo a lo reportado en la literatura, en los sistemas del tipo molibdato de magnesio, el óxido mixto de magnesio y molibdeno debe contener un ligero exceso de óxido de molibdeno para obtener un catalizador cuya performance sea similar a aquella de los catalizadores sobre la base de Mg-V-O (6). Oganowski y col. (17), han mostrado al inicio de las investigaciones sobre el tema, que es necesario un exceso del 1 al 3 % de trióxido de molibdeno. Desde este punto de vista el MgMoO_4 actuaría como *carrier* de la fase catalítica constituida por alguna forma activa del MoO_3 . También se ha sugerido que poliedros MoO_x^{n-1} se forman sobre la superficie en presencia de exceso estequiométrico de molibdeno con respecto a molibdato de magnesio (18).

Es evidente que los cristales de óxido de molibdeno no constituyen una fase atractiva para la reacción estudiada y que es necesario un arreglo particular en la superficie que permita un buen rendimiento a la olefina deseada. Los parámetros de síntesis como las características del catalizador preparado son determinantes de la performance catalítica.

4.2. Experimental

4.2.1. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores ensayados en éste capítulo fueron preparados de acuerdo al siguiente detalle: La preparación del Mn_2O_3 fue llevada a cabo por medio de la calcinación de MnCO_3 a 873 K durante cinco horas. El soporte Mn_2O_3 (superficie específica, 15.0

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

m²/g) fue impregnado con una solución de heptamolibdato de amonio. Los catalizadores ix%Mo/Mn₂O₃ fueron preparados por impregnación utilizando el método de volumen de poros. Los valores de x fueron 3, 5, 10 y 20 wt %. Los catalizadores impregnados fueron secados a 373 K y luego calcinados a 873 K durante 5 h. Los catalizadores (0.5-0.85 mm diámetro de partículas) fueron evaluados en un reactor de lecho fijo utilizando un reactor tubular de cuarzo operado a presión atmosférica y en un amplio rango de temperaturas (523-823 K).

Los catalizadores con diferentes relaciones atómicas Mo/Mn fueron preparados por el método del citrato (catalizadores Mo/Mn). El carbonato de manganeso y el ácido cítrico fueron disueltos en agua destilada, luego se adicionó a la solución (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. Después de evaporar el solvente en un rotavapor, bajo vacío y a una temperatura de 323 K, el sólido obtenido fue secado a 373 K durante toda una noche. Después de calcinado a 773 K durante 24 h, se obtuvieron los catalizadores denominados Mo/Mn 1:1; Mo/Mn 1.15:1 y Mo/Mn 1.5:1.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Resultados BET, DRX y catalíticos

El detalle de preparación de los catalizadores fue dado en el Capítulo 3. En primer lugar se presentarán los resultados obtenidos según la siguiente secuencia: caracterización de sistemas catalíticos por técnicas de rutina (BET, DRX, análisis elemental), reacción prueba de deshidrogenación oxidativa de propano (actividad, estabilidad y selectividad) y caracterización de los distintos sistemas utilizando técnicas más complejas (RTP, RPE, XPS). En la segunda parte de este punto se discutirán los resultados obtenidos, con el objeto de establecer la naturaleza de la fase activa preparada.

La Tabla 1 resume las propiedades físicas de los catalizadores. La superficie específica disminuye aproximadamente un 30% luego de la impregnación,

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

independientemente de la carga de molibdeno. Los difractogramas de rayos X no indicaron en ningún caso la presencia de las líneas de difracción del MoO₃, mientras que los correspondientes al MnMoO₄ aparecen para un 5% de carga de molibdeno incrementando su intensidad para el 10%. La fase predominante del soporte óxido de manganeso es Mn₂O₃.

Tabla 1 Superficie específica BET y Difracción de Rayos X para los catalizadores impregnados y los sintetizados como masivos.

Catalizador	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	Fases DRX
Mn ₂ O ₃	15.0	Mn ₂ O ₃ (10-69 ASTM)
i3Mo/ Mn ₂ O ₃	11.3	Mn ₂ O ₃ (10-69 ASTM)
i5Mo/ Mn ₂ O ₃	10.8	Mn ₂ O ₃ + MnMoO ₄ (27-1280 ASTM)
i10Mo/ Mn ₂ O ₃	10.2	Mn ₂ O ₃ + MnMoO ₄ (27-1280 ASTM)
Mo/Mn 1:1	1.88	MoO ₃ (5-508) + MnMoO ₄ (27-1280 ASTM)
Mo/Mn 1.15:1	0.94	MoO ₃ (5-508) + MnMoO ₄ (27-1280 ASTM)
Mo/Mn 1.50:1	0.90	MoO ₃ (5-508) + MnMoO ₄ (27-1280 ASTM)

Es evidente que el sistema definido a partir de los catalizadores impregnados, evoluciona por medio de una reacción en el estado sólido hacia la formación de la fase MnMoO₄. Las condiciones de calcinación, en la preparación del catalizador, facilitan

Capítulo 4, “**CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS**”

esta reacción en el estado sólido. Cadús y col. (6), han mostrado que en sistemas análogos en los cuales participa un catalizador sobre la base de Mo, el par acoplado Mo^{6+} - Mo^{5+} juega un papel importante en la actividad catalítica. En dichos trabajos se ha observado que el balance, durante y después de la reacción catalítica, es hacia un sistema reducido, en el cual las especies adsorbidas y reaccionantes cumplen un papel preponderante para la redefinición de la arquitectura superficial.

La Tabla 2 presenta los datos de actividad catalítica para los diferentes sistemas preparados. Se muestran los datos de conversión de C_3H_8 , distribución de productos, rendimiento a C_3H_6 y los valores de productividad de C_3H_6 . Un adecuado modo de comparar la *performance* de catalizadores de procesos diferentes, puede ser por medio de la velocidad de propileno formado por unidad de masa de catalizador, por unidad de tiempo, definido como productividad.

La conversión y la selectividad a diferentes productos fue definida como:

Selectividad al producto i , S_i

$$S_i = y_i n_i / \sum y_i n_i$$

La selectividad a propileno será de ahora en más denominada selectividad.

Conversión de propano, $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$, (de ahora en más denominada conversión)

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = \sum y_i n_i / (y_{\text{C}_3\text{H}_8} n_{\text{C}_3\text{H}_8} + \sum y_i n_i)$$

donde y_i y $y_{\text{C}_3\text{H}_8}$ son las fracciones molares del producto i y propano, respectivamente, y n_i y $n_{\text{C}_3\text{H}_8}$ son el número de átomos de carbono en cada molécula de producto i y propano, respectivamente. Todos los valores fueron evaluados en la corriente de salida.

El balance de carbono fue $\pm 4\%$.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

La contribución de la reacción en fase gaseosa no fue observada hasta los 600 °C. Para su determinación se realizaron las correspondientes corridas en blanco, bajo las condiciones experimentales del resto del trabajo. Los resultados resumidos en la Tabla 2 indican que este tipo de catalizadores, a diferencia de los citados corrientemente en la literatura, tienen una relación CO₂/CO

Tabla 2 Actividad catalítica de los catalizadores ixMo/ Mn₂O₃ y los masivos Mo/Mn (condiciones de evaluación, presentadas en el Capítulo 3).

Catalizador	T _R (°C)	Conversión de C ₃ H ₈ (%)	Selectividad (%)					Rendimiento a C ₃ H ₆ (%)	Productividad STYC ₃ H ₆ g kg ⁻¹ h ⁻¹
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂		
Mn ₂ O ₃	300	20.14	2.86				97.14	0.57	
i3Mo/ Mn ₂ O ₃	350	1.23	82.93	-	-	-	17.07	1.02	4.6
i3Mo/ Mn ₂ O ₃	400	1.92	63.92	-	-	-	36.08	1.23	5.5
i3Mo/ Mn ₂ O ₃	450	5.26	58.01	-	-	-	41.99	3.05	13.7
i3Mo/ Mn ₂ O ₃	500	16.06	40.22	-	-	15.33	44.45	6.46	29.1
i3Mo/ Mn ₂ O ₃	550	30.76	29.33	1.47	-	10.69	58.51	9.02	40.6
i5Mo/ Mn ₂ O ₃	350	1.57	80.25	-	-	-	19.75	1.26	5.67
i5Mo/ Mn ₂ O ₃	400	2.13	65.09	-	-	-	34.91	1.38	6.21
i5Mo/ Mn ₂ O ₃	450	5.44	58.81	-	-	-	41.19	3.20	14.4
i5Mo/ Mn ₂ O ₃	500	16.46	38.7	-	-	16.19	45.11	6.37	28.67
i5Mo/ Mn ₂ O ₃	550	30.37	29.79	1.31	-	12.91	55.98	9.02	40.59
i10Mo/ Mn ₂ O ₃	350	1.98	76.26	-	-	-	23.74	1.51	6.8
i10Mo/ Mn ₂ O ₃	400	3.17	53.21	-	-	-	46.79	1.69	7.6

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

i10Mo/ Mn ₂ O ₃	450	8.02	48.19	-	-	-	51.81	3.86	17.4
i10Mo/ Mn ₂ O ₃	500	21.84	31.84	-	-	22.02	46.14	6.95	31.3
i10Mo/ Mn ₂ O ₃	550	29.78	29.20	1.41	-	6.38	63.01	8.69	39.1
MoMn 1/1	500	0.14		-	-	-			
Mo/Mn 1/1	550	2.25	93.45	-	-	-	6.55	2.10	9.45
Mo/Mn 1.15/1	500	0.72		-	-	-			
Mo/Mn 1.15/1	550	1.60	93.05	-	-	-	6.95	1.49	6.71
Mo/Mn 1.5/1	400	0.19		-	-	-			
Mo/Mn 1.5/1	450	0.36		-	-	-			
Mo/Mn 1.5/1	500	1.06		-	-	-			
Mo/Mn 1.5/1	550	1.91	90.85	-	-	-	9.15	1.74	7.83

muy alta. Aparentemente el Mn₂O₃ promovería la oxidación total de las especies olefínicas no desorbidas. Es conocido el carácter de oxidante total de los óxidos de manganeso. La activación de propano y su oxideshidrogenación a propileno a temperaturas tan bajas como 350 °C, con un rendimiento a C₃H₆ de aproximadamente el 1.5%, es sorprendente. Esta temperatura es 100 °C menor que la reportada por otros autores sobre los sistemas más comúnmente usados. Incluso sobre óxido de manganeso, pero cuya fase cristalina principal identificada es Mn₃O₄, se ha encontrado que la activación del propano a propileno es evidente recién a 450 °C (10).

La Figura 1 muestra la performance a 500 °C del catalizador i10Mo/Mn₂O₃ evaluada en términos de la conversión y del rendimiento a C₃H₆ en función del tiempo de operación. Las condiciones de evaluación son las presentadas en el Capítulo 3.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

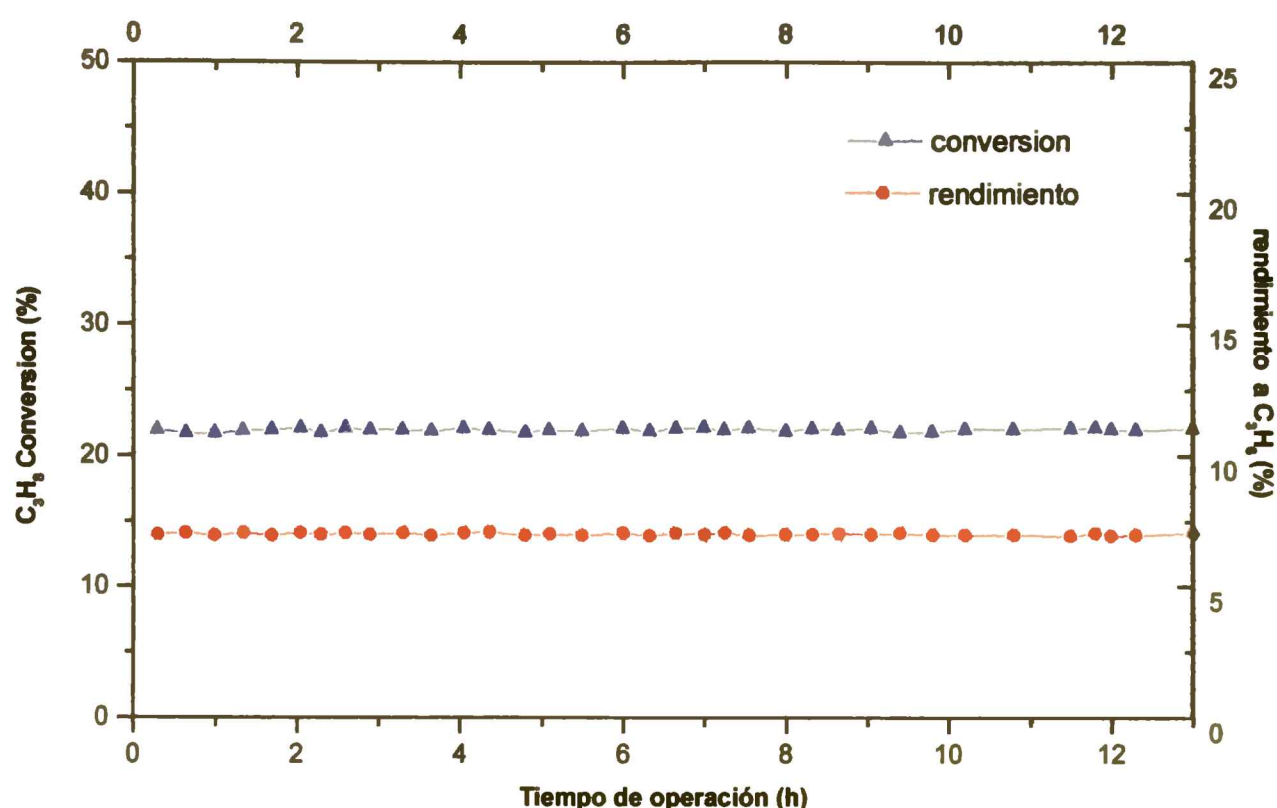


Figura 1: Prueba de estabilidad de el catalizador i10Mo/Mn₂O₃ a 500 °C

Los datos obtenidos, bajo las condiciones determinadas en la sección experimental, permiten afirmar que este catalizador es muy estable en la ODH de propano. En caso de que la fase gas adsorbida cumpla algún papel de redefinición de la arquitectura superficial, ésta debería producirse en un breve tiempo de reacción, para luego mantenerse en el equilibrio. Entonces, o se termina de dar la arquitectura muy rápidamente o sólo se altera la fisicoquímica superficial (por ejemplo el par acoplado de molibdeno) lo que resulta probable si se tiene en cuenta la facilidad de una reacción en el estado sólido. Los resultados catalíticos mostrados por los sistemas cuya fase principal es el MnMoO₄ (Mo/Mn 1:1; 1.15:1; 1.5:1), indican que el arreglo superficial de los catalizadores impregnados es determinante para la activación a baja temperatura del C₃H₈ a C₃H₆.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

Una conclusión parcial es que los catalizadores sobre la base de Mo-Mn-O, preparados por impregnación de molibdeno sobre Mn₂O₃, son capaces de deshidrogenar oxidativamente el propano a propileno a temperaturas tan bajas como 350 °C.

Tanto la gran capacidad de activar una parafina liviana como el propano a bajas temperaturas como la alta relación CO₂/CO son indicadores de la gran proyección de esta familia de catalizadores. La segunda parte de este capítulo consiste en la dilucidación de la naturaleza de los sitios activos y de los factores que controlan la arquitectura superficial del catalizador.

4.3.2. Resultados de caracterización

4.3.2.1. Superficie específica BET, S_{BET}

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas de los catalizadores. La superficie específica disminuye aproximadamente un 30% luego de impregnación, independientemente de la carga de molibdeno.

4.3.2.2. Difracción de rayos-X, DRX

La Tabla 1 y la Figura 2 muestra los resultados de la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) sobre todos los catalizadores estudiados en este trabajo. El óxido de manganeso muestra solamente la fase cristalina Mn₂O₃. Las fichas ASTM 10-69 y 24-508, ambas correspondientes a esta fase, son muy similares entre sí aunque es la primera la que expresa más correctamente las relaciones de intensidades de las líneas de

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

difracción correspondientes. No se observa MnO_2 aunque no puede descartarse su presencia en una estructura amorfa.

Los catalizadores impregnados con molibdeno no muestran las líneas de difracción correspondientes al MoO_3 para ninguna de las cargas en molibdeno. A partir de una carga del 5% de molibdeno se observa la presencia de la banda más intensa del MnMoO_4 (27-1280 ASTM).

También fueron analizados los catalizadores masivos, preparados por el método del citrato con diferentes relaciones Mo/Mn, uno equimolar y dos en exceso de molibdeno. En todos ellos la fase predominante es la correspondiente al MnMoO_4 . Para el catalizador de relación Mo/Mn 1:1 se observa muy débilmente la banda más intensa del MoO_3 . Esta banda crece en intensidad a medida que aumenta la relación Mo/Mn.

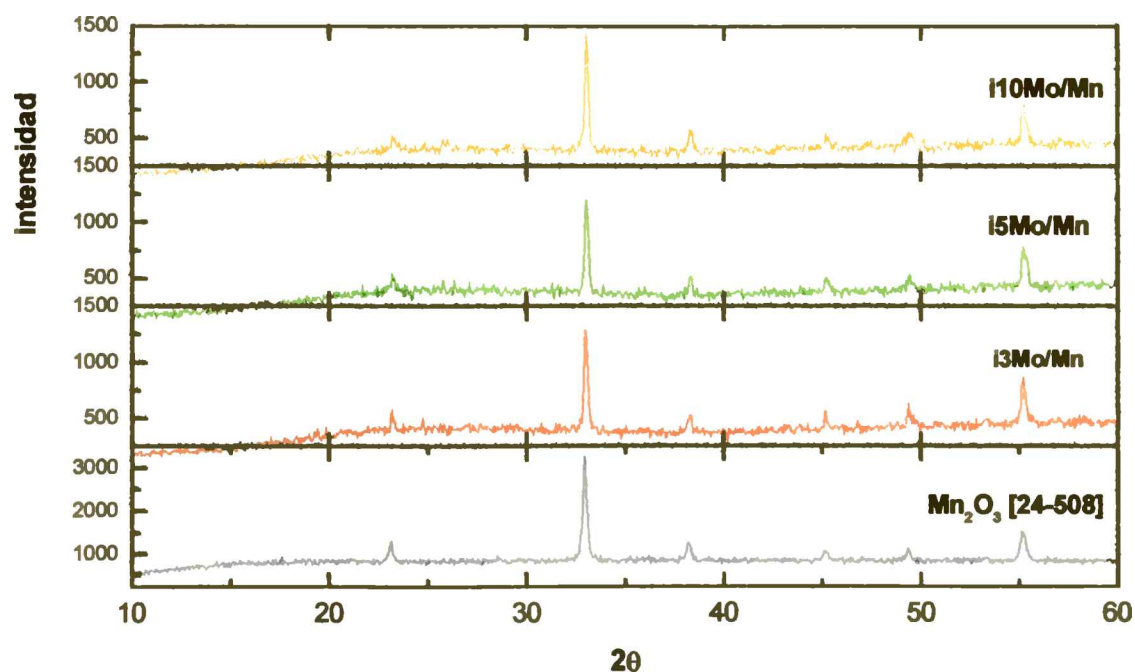


Figura 2a: Difractogramas de rayos-X de los catalizadores $ix\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUIMICAS"

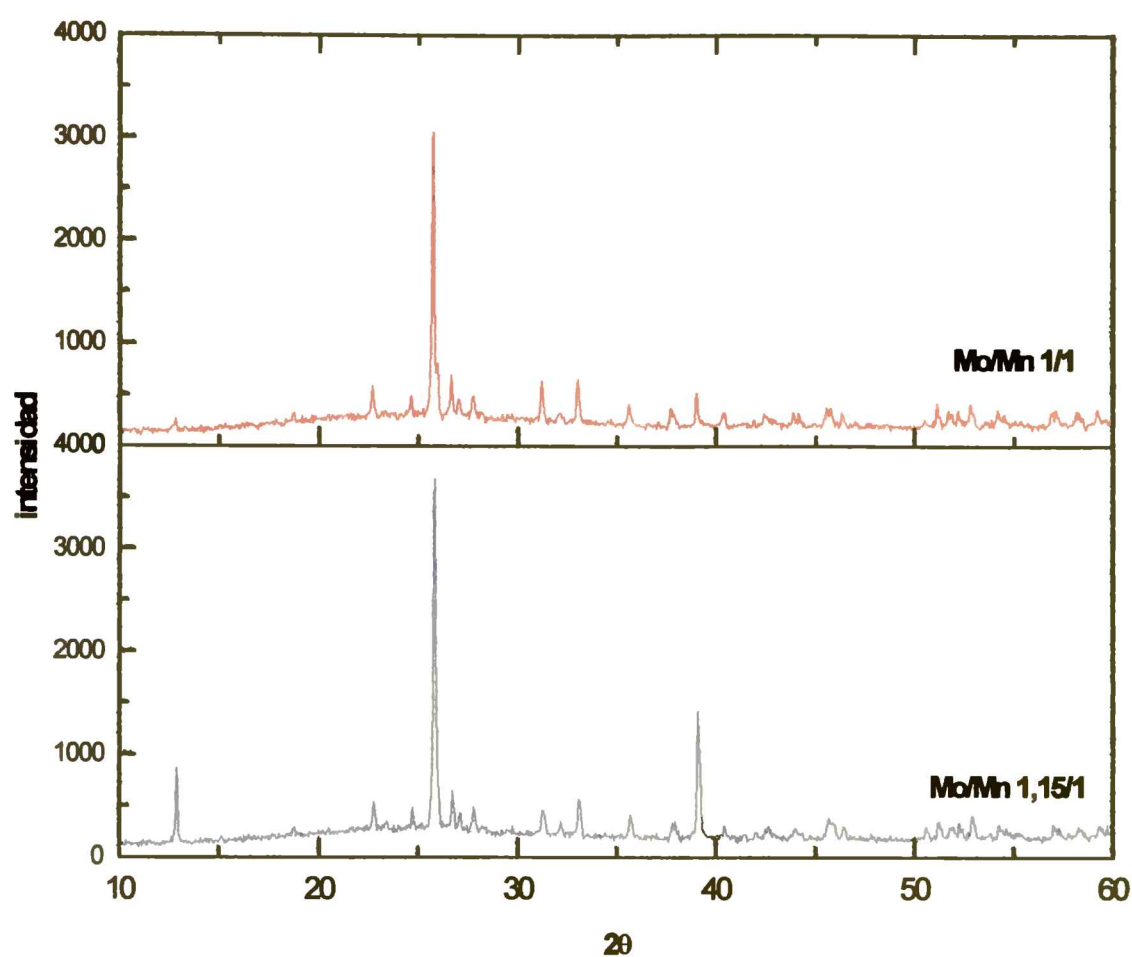


Figura 2b: Difractogramas de rayos-X de los catalizadores masivos

4.3.2.3. Reducción a Temperatura Programada, RTP

La figura 3 muestra el diagrama obtenido para el Mn_2O_3 . Los resultados de reducción del óxido de manganeso son descriptos en comparación con los resultados publicados por Ferradon y col. (21).

La identificación de las fases del óxido de manganeso puede ser realizada con el auxilio de la identificación del color. La reducción del óxido de manganeso ocurre en tres etapas:



Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

Negro

Negro

Marrón

Gris

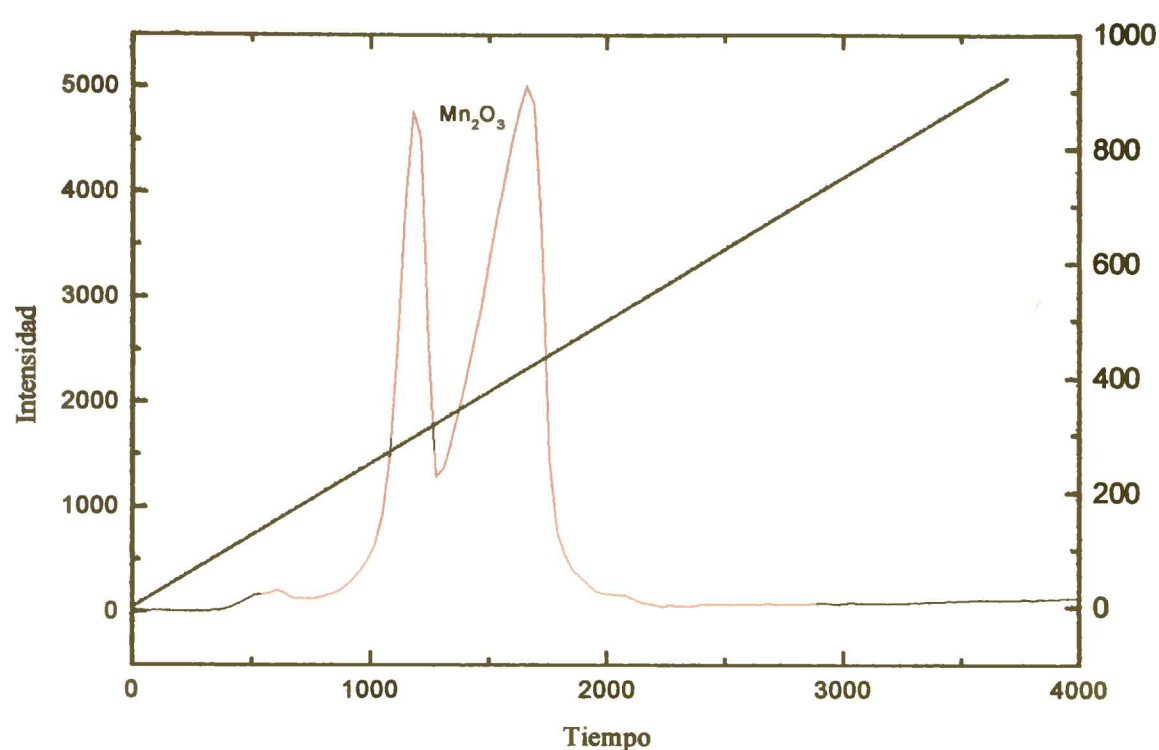


Figura 3: Diagrama de Reducción Térmica Programada del Mn_2O_3

Estas tres etapas aparentemente se cumplen en nuestro experimento (la muestra de catalizador después de RTP es de color gris). Las intensidades relativas de los picos observados dependen de la composición inicial del óxido de manganeso. El diagrama de la figura 3 muestra tres picos a 170-190°C; ~405°C; ~500 °C. El primero es muy pequeño y correspondería a una fracción muy pequeña de MnO_2 , lo que confirma los resultados de DRX que permitieron identificar en el catalizador fresco la fase Mn_2O_3 como predominante. La figura 4 muestra los diagramas obtenidos para el $MnMoO_4$ y los catalizadores $ixMo/Mn_2O_3$. El $MoMnO_4$ presenta un solo máximo de reducción a aproximadamente 800 °C. Comparando esta temperatura de reducción con aquella del

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

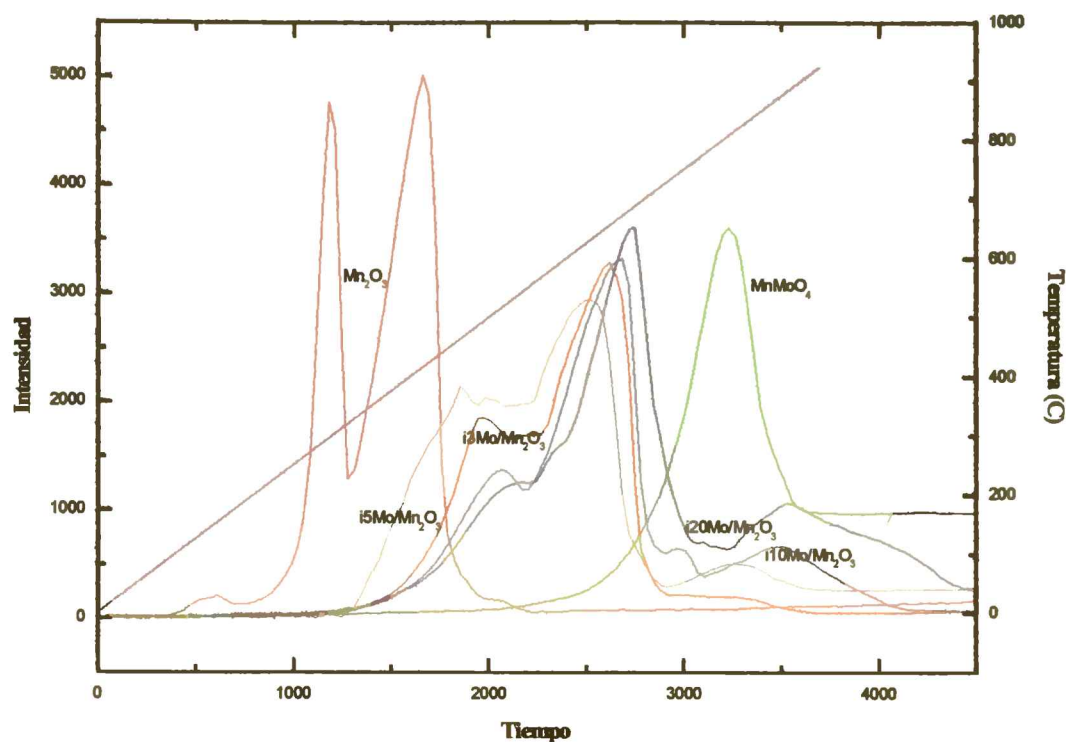


Figura 4: Diagramas de Reducción Térmica Programada para los diferentes catalizadores usados.

Mn_2O_3 es evidente que el $MnMoO_4$ presenta una estructura mucho más estable que dificulta la reducción y que la formación de la fase $MnMoO_4$ debería provocar un corrimiento de los picos de reducción hacia valores mayores de T_{red} .

La presencia del molibdeno afecta el espectro de reducción del Mn_2O_3 . Cuando aumenta la carga de molibdeno se modifican tanto la temperatura como la velocidad de reducción, la forma y el número de picos. Los espectros mostrados en la figura 4 muestran que la carga de molibdeno en cualquier proporción provoca un drástico corrimiento en la $T_{máx}$ de reducción acompañada de un cambio en la proporción del área bajo los picos. En los $i x Mo/Mn_2O_3$ hay un primer máximo relativamente mucho menor que el segundo. Esta relación aumenta con la carga de molibdeno. No obstante, ambos máximos se desplazan hacia temperaturas mayores cuando la carga de molibdeno se

Capítulo 4, “**CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS**”

incrementa. A mayores cargas de molibdeno, el sistema tiende a mostrar un solo máximo de reducción con una temperatura cercana a aquella del MnMoO_4 . Efectivamente para $i10\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ y $i20\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$, los valores de los picos de las bandas de reducción más importantes se desplazan hacia mayores temperaturas y aparece una banda de menor magnitud en la región específica del molibdato, compatible con los resultados de DRX.

4.3.2.4. Resonancia Paramagnética Electrónica, RPE

Los catalizadores, tanto frescos como usados, muestran la señal de RPE con un valor de g característico de 1.995, el cual corresponde al Mo^{5+} en un entorno de simetría axial, Figuras 5 y 6. Dicho valor de g no se modifica después de la prueba catalítica.

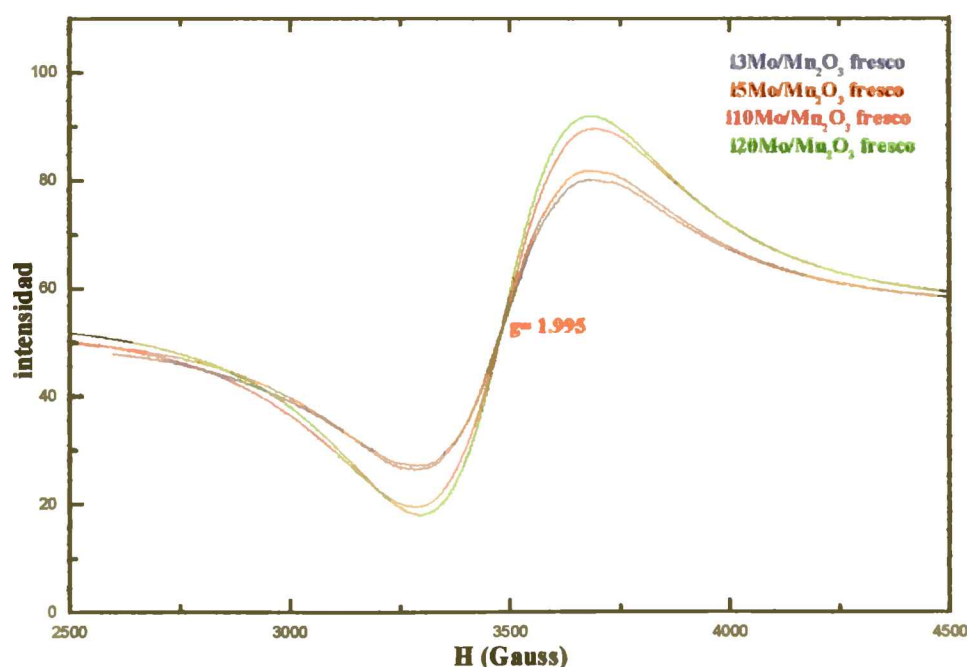


Figura 5: Espectros de RPE de los catalizadores frescos normalizados por la masa de muestra

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUIMICAS"

Debido a que los espectros están normalizados con los parámetros de medida y la masa de muestra analizada y debido a que los anchos de línea se mantienen para todas las muestras se pueden estimar las concentraciones relativas comparando las intensidades. La relación de intensidades entre catalizadores es $i_{20\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3} > i_{10\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3} \gg i_{5\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3} > i_{3\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3}$.

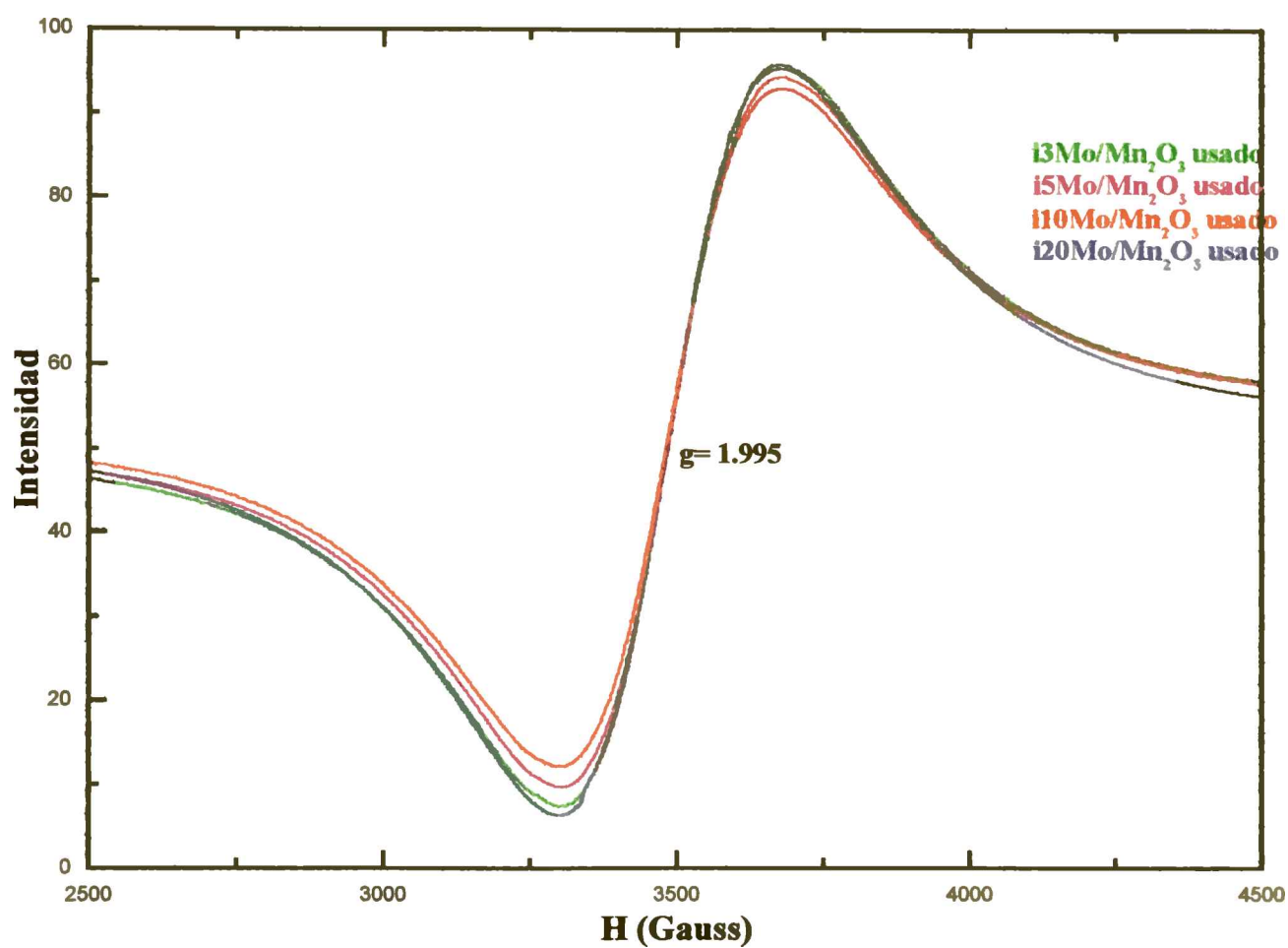


Figura 6: Espectros de RPE de los catalizadores usados normalizados por la masa de muestra

Después de la prueba catalítica la concentración de espines aumenta en todos los casos con respecto al catalizador fresco, indicando un incremento en la concentración de

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

especies Mo^{5+} . Podría considerarse que la concentración de espines es prácticamente la misma en todos los catalizadores usados.

En el caso de los catalizadores con relación Mo/Mn 1:1 sintetizado por el método del citrato, este sistema está compuesto por la fase pura MnMoO_4 hacia la cual tiende el sistema de sólidos Mn-Mo-O. El catalizador fresco presenta señal con el g característico correspondiente a Mo^{5+} y de un valor igual a 1.995, Figura 7.

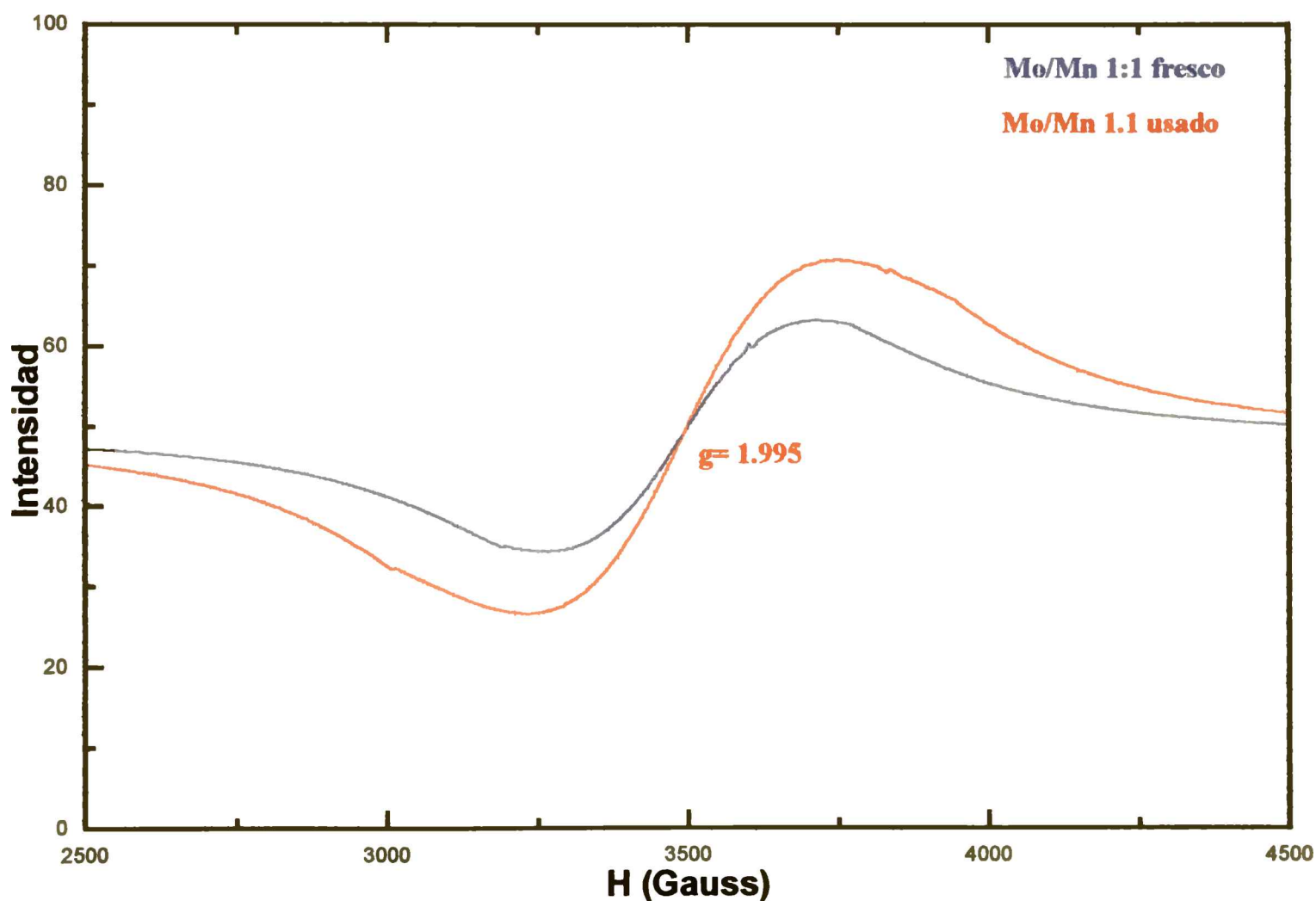


Figura 7: Espectro de RPE del catalizador masivo de relación atómica Mo/Mn:1/1

Para el catalizador fresco la amplitud de la señal por unidad de masa es similar a aquella de los catalizadores $\text{ixMo/Mn}_2\text{O}_3$ frescos. El catalizador después reacción

Capítulo 4, “**CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS**”

prueba muestra la señal con el mismo g característico pero con una intensidad mayor que el fresco, indicando similar cambio en la concentración de las especies paramagnéticas Mo^{5+} .

4.3.2.5. Espectroscopía Laser Raman

Ferradon y col. (21) publicaron resultados del análisis por espectroscopía Raman de muestras de óxido de manganeso. Los resultados indicaron que el MnO_2 muestra una señal muy débil a 650, 588 y 532 cm^{-1} . El Mn_2O_3 también muestra bandas débiles a 710, 382 y 318 cm^{-1} . El Mn_3O_4 presenta señales intensas a 665, 486, 384, 329 y 300 cm^{-1} , y MnO a 1010, 664, 514, 382, 328, 298 y 150 cm^{-1} .

La Figura 8 muestra el espectro Raman del óxido de manganeso soporte de los catalizadores utilizados, mientras que la figura 9 el correspondiente al $MnMoO_4$ preparado por el método del citrato, usando Mo y Mn en una proporción 1:1.

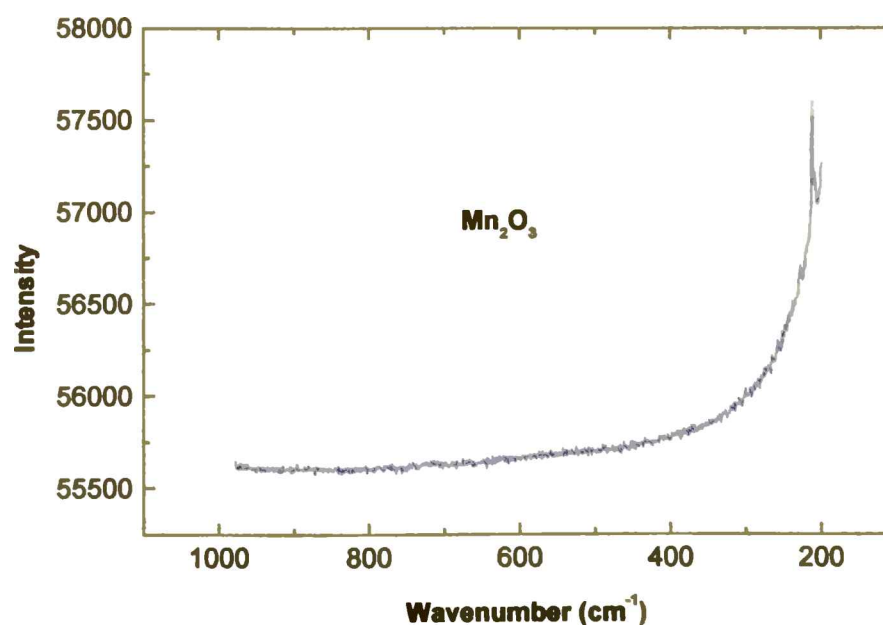


Figura 8: Espectro Raman del óxido de manganeso utilizado como soporte

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS"

Ninguno de los catalizadores frescos $\alpha\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ presentó señal de Raman. Tal como lo muestra la Figura 10a, las bandas correspondientes al MnMoO_4 no se observan en los sistemas frescos $\alpha\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$, ni siquiera en aquellos en que la DRX detecta a la fase MnMoO_4 . Los catalizadores usados presentan la señal más intensa a 665 cm^{-1} y más débil la de 382 y 320 cm^{-1} , Figura 10b.

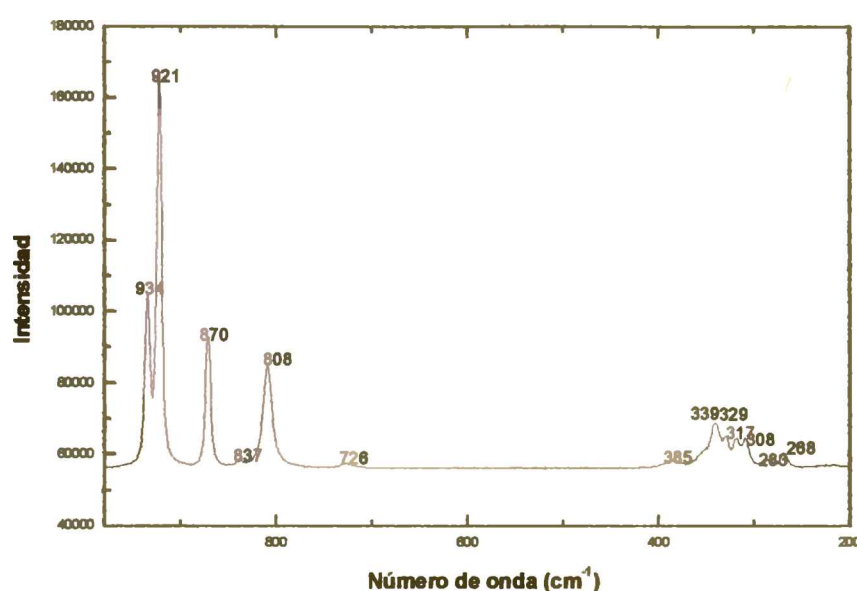


Figura 9: Espectro Raman del molibdato de manganeso

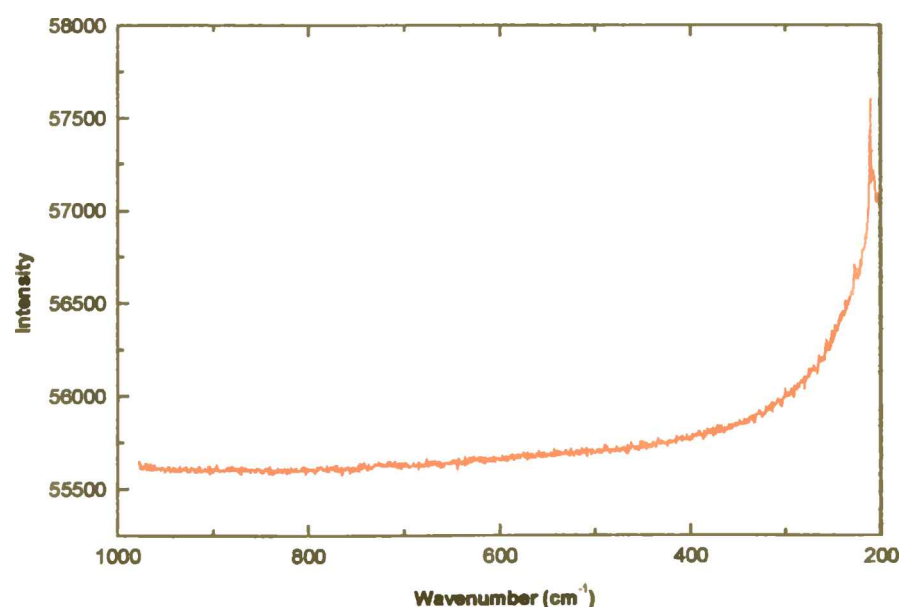


Figura 10a: Espectro Raman de los catalizadores $\alpha\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

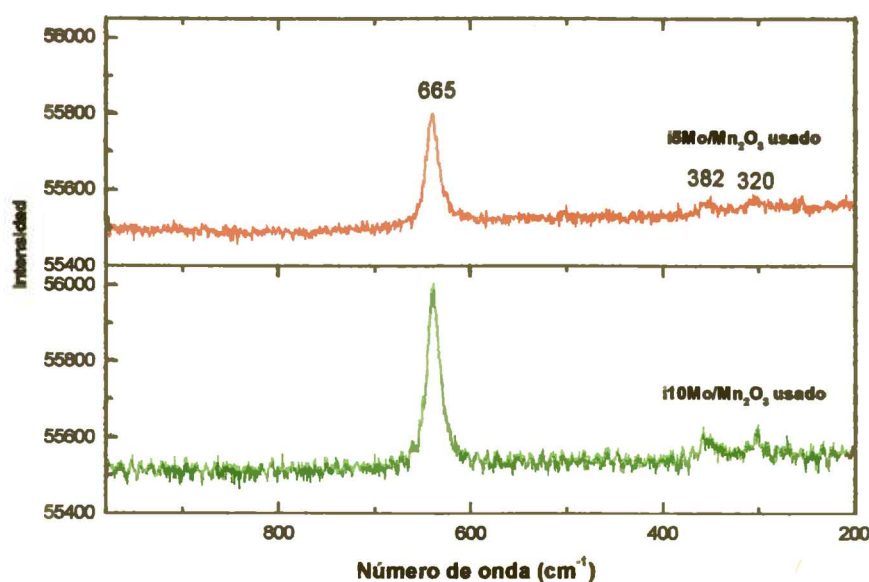


Figura 10b: Espectro Raman de los catalizadores usados $i_x\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$

4.3.2.6. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, XPS

Las relaciones atómicas superficiales entre los elementos X e Y fueron calculados de acuerdo a los factores de Scofield. Estas relaciones pueden ser comparadas directamente debido a que las superficies específicas de los diferentes catalizadores fueron similares. La Tabla 3 muestra los resultados de la caracterización por XPS. Los datos mostrados en esta tabla son indicativos de modificaciones que pueden considerarse significantes, entre los resultados obtenidos para los catalizadores frescos y usados (antes y después de prueba catalítica). No obstante, los valores de relación atómica superficial Mo/Mn para los sistemas post-reacción, resultan aproximadamente similares para los diferentes catalizadores $i_x\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$, tendiendo a un valor próximo a 0.1, que es el valor original para el $i3\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$. Así el catalizador $i10\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ que fresco presenta una relación Mo3d/Mn2p igual a 0.14, después de la prueba catalítica alcanza aquella de los catalizadores $i3\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ y $i5\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

La relación C1s/Mn2p se incrementa después reacción en todos los casos probablemente debido a que fueron testeados hasta condiciones límites en las cuales se agota el oxígeno reaccionante.

El análisis de los resultados de la relación atómica superficial Mo3d/Mn2p del MnMoO₄ indica que ésta es superior a 1. Las energías de enlace correspondientes al O1s y al Mo3d se mantienen inalterables en los distintos catalizadores tanto frescos como después de reacción.

O1s en Mn₂O₃ y en ixMo/ Mn₂O₃

Los resultados de la deconvolución del pico de oxígeno 1s muestran datos muy interesantes que determinaron la realización de tratamientos in situ para discriminar la información.

Tabla 3: resultados de los análisis por XPS

Catalizador	Elemento	X/YMn	BE (eV)
Mn ₂ O ₃			
	O 1s	1.83	530
	C 1s	0.94	
	Mn 2p		
	C 1s	1.33	
Mo/Mn: 1:1			
	O 1s	4.81	530.9
	C 1s	4.27	
	Mn 2p	1.00	
	Mo 3d	1.23	
	C 1s	4.52	
i10Mo/Mn ₂ O ₃ fresco			
	O 1s	1.91	529.7
	C 1s	1.09	
	Mn 2p	1.00	

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

	Mo _{3d}	0.14	
	C _{1s}	0.95	
i10Mo/Mn ₂ O ₃ usado			
	O _{1s}	1.73	529.8
	C _{1s}	0.87	
	Mo _{3d}	0.10	
	Mn _{2p}	1.00	
	C _{1s}	1.13	
i3Mo/Mn ₂ O ₃ fresco			
	O _{1s}	1.81	532.8
	C _{1s}	0.94	
	Mn _{2p}	1.00	
	Mo _{3d}	0.09	
	C _{1s}	1.48	
i3Mo/Mn ₂ O ₃ usado			
	O _{1s}	1.78	530
	C _{1s}	1.66	
	Mn _{2p}		
	Mo _{3d}	0.11	
	C _{1s}	1.80	
Mn ₂ O ₃ calentado bajo vacío 600° 1H			
	C _{1s}		
	O _{1s}		526.3
	Mn _{2p}		

La Figura 11 muestra el pico del O_{1s} correspondiente al MnMoO₄ del cual se obtuvo por deconvolución un ajuste del 97% con un único pico a 530.45 eV.

Las Figuras 12, 13 y 14 muestran los espectros correspondientes al O_{1s} para i10Mo/Mn₂O₃, el Mn₂O₃ sin pretratamiento y el Mn₂O₃ pretratado in situ a 600°C, respectivamente.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

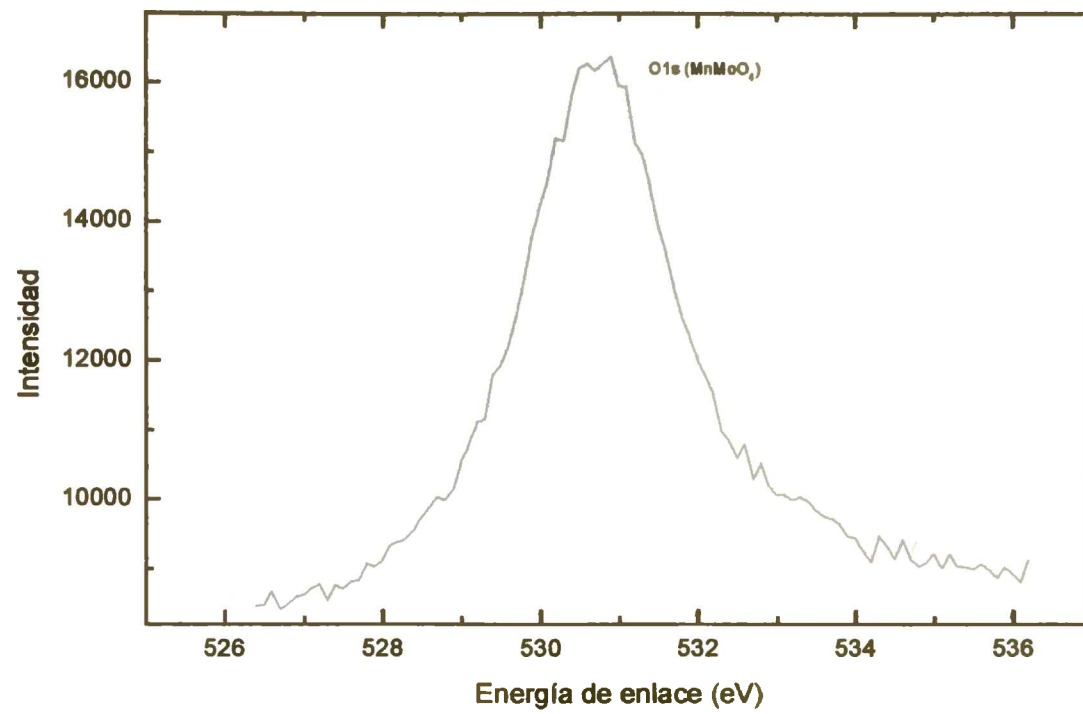


Figura 11: Espectro del oxígeno 1s obtenido por medio de XPS

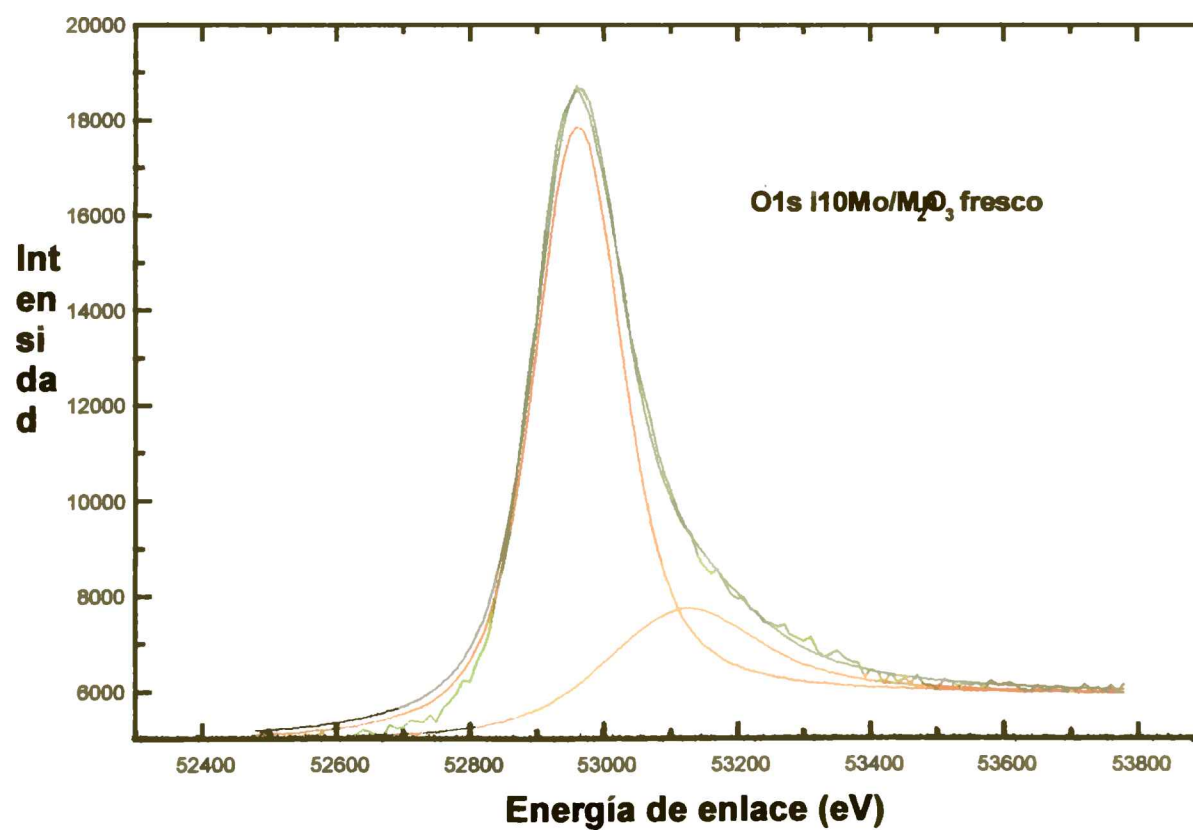


Figura 12: Espectro del O1s desde XPS con sus componentes de deconvolución.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

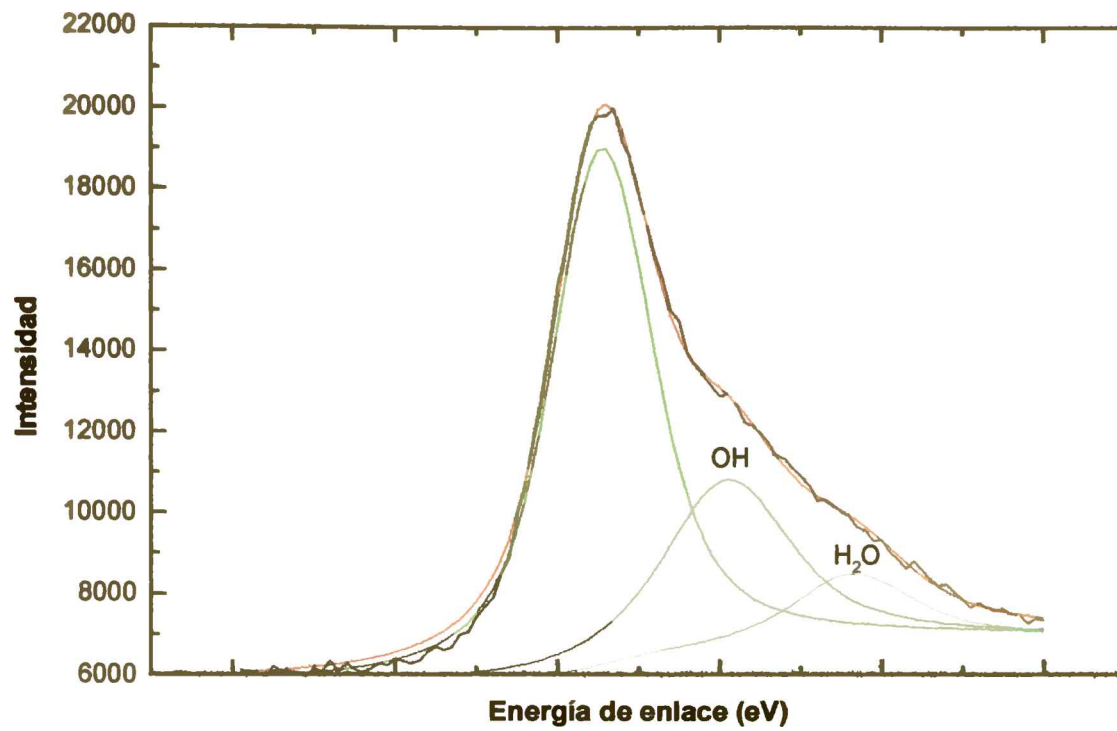


Figura 13: Espectro de XPS para el O1s sobre el Mn₂O₃ sin pretratamiento

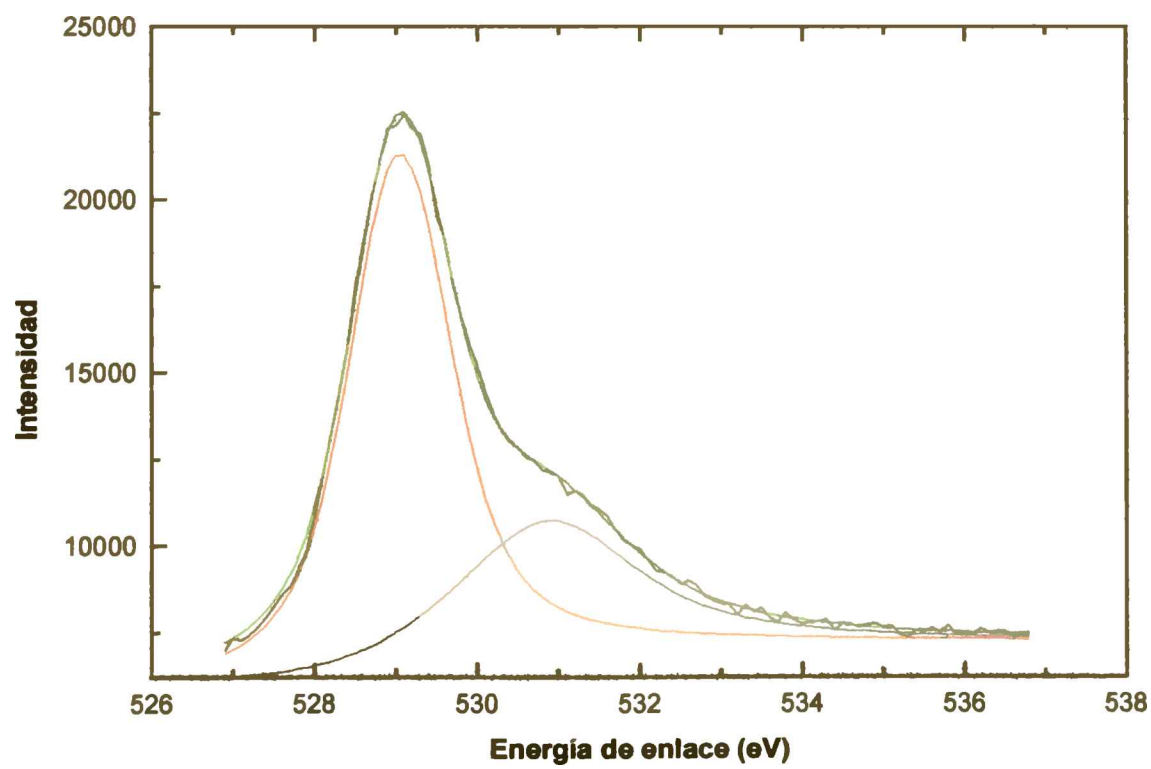


Figura 14: Espectro del O1s desde XPS para el Mn₂O₃ pretratado in situ a 600°C

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS"

La deconvolución de estos espectros fue realizada teniendo en cuenta los resultados de Hassan y col. (22). Los ajustes obtenidos fueron superiores en todos los casos al 98% y muestran tres componentes correspondientes al oxígeno: *i)* enlazado al manganeso, *ii)* bajo la forma de OH y *iii)* correspondiente al H₂O.

Para el Mn₂O₃ luego de pretratamiento en vacío y 600°C, los resultados muestran que sólo el pico correspondiente al agua desaparece, indicando que el agua fue removida (Figuras 13 y 14). La superficie relativa correspondiente al OH disminuye drásticamente (del 32 al 23%) comparando el Mn₂O₃ pretratado y el catalizador impregnado con 10% de molibdeno.

En las Figuras 15, 16 y 17 se muestran los espectros correspondientes al Mn2p. En ningún caso se observan aspectos relevantes que sugieran algún dato de interés.

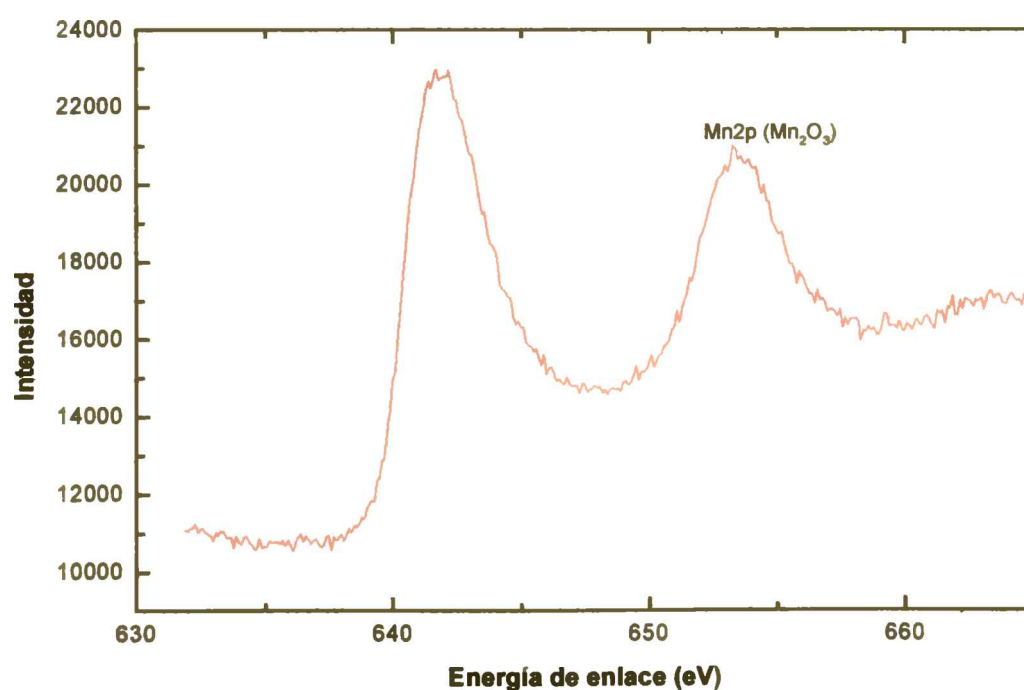


Figura 15: Espectro XPS del Mn2p a partir del Mn₂O₃

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

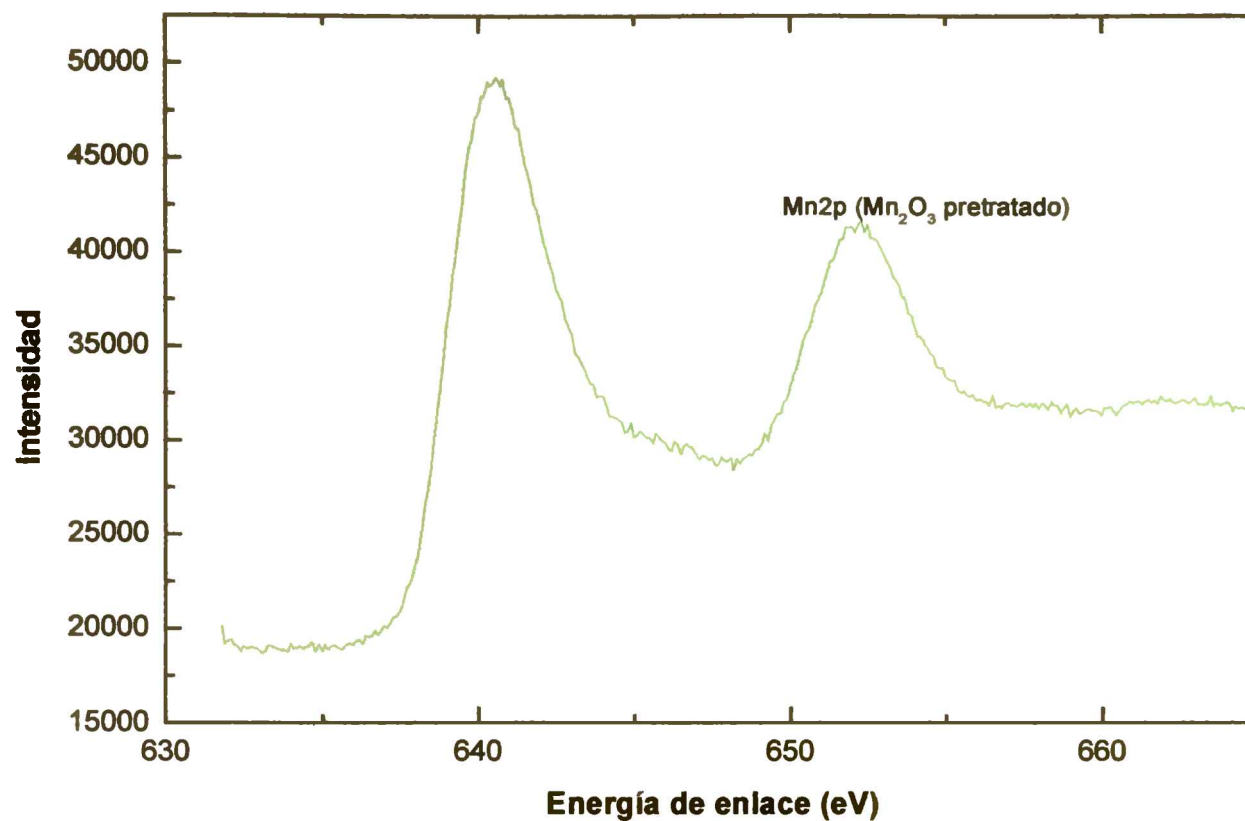


Figura 16: Espectro XPS del Mn2p a partir del Mn₂O₃ pretratado

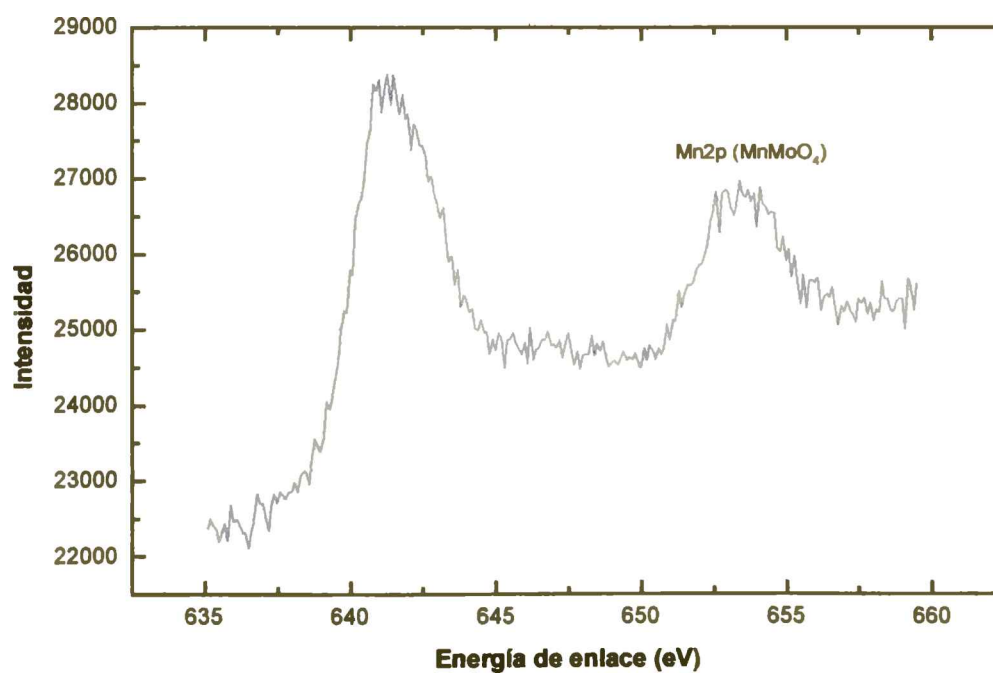


Figura 17: Espectro XPS del Mn2p a partir del MnMoO₄

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

El espectro correspondiente al Mn2p del óxido de manganeso usado no muestra ningún cambio tanto en los valores de la energía de enlace como en la composición respecto al óxido de manganeso fresco.

4.3.2.7. Actividad catalítica

La tabla 2 muestra los resultados de evaluación catalítica para la reacción de oxideshidrogenación de propano a propileno. Estos resultados ya fueron discutidos en la primer parte de éste capítulo. Es significativo remarcar que el comportamiento catalítico, en término del rendimiento a propileno, es similar para todos los catalizadores impregnados. Esta observación es importante teniendo en cuenta que la carga de molibdeno es diferente y creciente desde el 3% al 10 %.

4.3.3. Discusión

Los resultados de DRX indicaron que el precursor y el método de síntesis permiten obtener un soporte cuya fase principal es Mn_2O_3 en desmedro de las otras fases del óxido de manganeso. De acuerdo a los posibles estados de oxidación del manganeso, la reducción del óxido de manganeso ocurriría en tres etapas: probablemente $MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO$. Tal como se identificaron en la sección Resultados, los óxidos de manganeso cambian de color de acuerdo al estado de oxidación. El color gris del que quedaron las muestras después de la RTP indican que se alcanzó la última de las etapas propuestas.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

La primer etapa de reducción corresponde a un pico muy pequeño lo cual indicaría que el método de síntesis genera una baja proporción de MnO_2 . De este modo y de acuerdo a las líneas de difracción observadas por DRX, puede confirmarse que prácticamente todo el manganeso forma óxido en el estado de oxidación +3 aunque no puede descartarse la presencia de pequeñas concentraciones de MnO_2 amorfo.

La presencia de molibdeno puede afectar a la etapa de reducción, al igual que ocurre con algunos metales de transición, por ejemplo Pt y Pd (Ferradon y col. (21)). La carga de molibdeno cambia tanto la temperatura de reducción y la velocidad de reducción como la forma y el número de picos. La diferencia con el Pt y el Pd que promueven el proceso de reducción por disociación de la molécula de hidrógeno es que el Mo lo dificulta, aumentando la temperatura de la misma y conduciendo finalmente a la observación de un solo pico a aproximadamente 570-590 °C. Sólo desde los resultados de RTP, ya se podría decir que es probable que se haya formado en la superficie otro compuesto de más difícil reducción, el MnMoO_4 , por lo que habría tenido lugar una reacción en el estado sólido. De acuerdo a los datos reportados en la literatura no es sorprendente que ocurra una reacción en el estado sólido que involucre al molibdeno, al manganeso y al oxígeno. No obstante, dadas las condiciones de síntesis de este catalizador y la importancia de las características de la superficie (es usado precisamente como catalizador) la discusión está orientada a conocer cómo se localiza la fase impregnante, cómo se acumula la nueva fase formada y cuán estable es respecto a la temperatura y a las condiciones de reacción.

Capítulo 4, ***CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS***

4.3.3.1. Reacción en el estado sólido

Independientemente de la carga de molibdeno, ninguno de los catalizadores impregnados muestra por DRX las líneas de difracción correspondientes al óxido de molibdeno. A partir de una carga del 5% en molibdeno comenzaron a observarse las líneas de difracción correspondientes al MnMoO_4 , no detectándose ninguna otra fase para las diferentes concentraciones de molibdeno estudiadas. Es claro que ha tenido lugar, durante el proceso de síntesis del catalizador, una reacción en el estado sólido que favorece la formación de la fase mixta molibdato de manganeso. Es interesante observar que de acuerdo a estos datos obtenidos por DRX, todo el molibdeno agregado reaccionaría con el manganeso para formar el molibdato de manganeso. Que no se detecte el molibdato de manganeso por Raman es debido a la relación de sección transversal de esta especie. Este dato hace muy sensible la detección del óxido de molibdeno pero no así la del molibdato y efectivamente convierte a Raman en una técnica muy poderosa para detectar MoO_3 en pequeñas cantidades (en este entorno de especies). La no aparición de la señal correspondiente al óxido de molibdeno corrobora que no queda óxido de molibdeno remanente y que efectivamente debe existir un método de anclaje específico para que ocurra de esa manera logrando una dispersión que pronosticaron los resultados de DRX. Es llamativo que la detección por DRX del MnMoO_4 coincide con el límite de detección de la técnica. No se observa al 3% pero sí al 5%. Esto indicaría que está altamente disperso ya que cualquier acumulación hubiera permitido su previa detección o que primero alcanza una gran dispersión para luego acumularse en esos puntos. Quizás estaría indicando que el molibdeno tendría un modo

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

de anclaje sobre la superficie que facilitaría ésta reacción lo cual hace evidente que hay un modo de anclaje que permite que se cumpla esta observación. Para que exista un anclaje de los iones molibdeno contenidos en la solución impregnante deberían estar presentes, en la superficie del óxido soporte (el óxido de manganeso), centros capaces de unirse químicamente con ellos. Los resultados de deconvolución del pico del O1s de los catalizadores, con y sin pretratamiento, permitieron discriminar el origen de cada una de las componentes del pico. Efectivamente, tal como se muestra en las Figuras 12, 13 y 14, los espectros del O1s correspondientes al catalizador impregnado ($i10\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$), al Mn_2O_3 pretratado a 600°C *in situ* y al Mn_2O_3 sin pretratamiento, fueron deconvolucionados obteniéndose las respectivas componentes. El Mn_2O_3 sin pretratamiento mostró las componentes correspondientes al óxido, grupos OH y al H_2O . Luego de pretratamiento a 600°C *in situ* desaparece la componente del O1s del agua, permaneciendo aquella de los grupos OH. Cuando se ha procedido a la impregnación con molibdeno, la componente de los grupos OH disminuye drásticamente sugiriéndose su neutralización. Esto indicaría que las especies molibdeno en la superficie se direccionan hacia esos grupos OH, neutralizándolos y fijándose en la misma, facilitando la reacción en el estado sólido. Este anclaje a la superficie podría convertirse en una limitante para la dispersión del molibdato (ver dispersión de la arquitectura superficial). Efectivamente las experiencias DRX muestran que a mayor carga, más intensa es la señal del MnMoO_4 , o sea que hay más MnMoO_4 y que no se dispersa. La suma de estas dos observaciones indicarían que se acumula el MnMoO_4 en un lugar dando más señal DRX por crecimiento de la masa localizada. Probablemente esto lo hace más estable

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

que si se dispersara. Podría haber ocurrido que aumentara la cantidad de MnMoO_4 y que DRX no pudiera observarlo debido a la dispersión de la fase formada. Es probable que la reacción del precursor de molibdeno con el óxido de manganeso se diera a partir de los centros OH como núcleos reaccionantes y desde allí continuara. Los grupos OH de la superficie del óxido de manganeso limitarían de este modo la dispersión del molibdato formado. No obstante los resultados de los análisis por espectroscopía Raman de los catalizadores antes y después de la prueba catalítica, indican que la reacción prueba podría ser responsable de modificaciones en la composición superficial. Efectivamente después de la prueba catalítica aparece el fenómeno de incremento o aparición de señales que Ferradon y col. han observado después de tratamiento hidrotérmico. Es evidente que la reacción prueba contribuye a modificar la superficie del catalizador. Es probable que el agua producida por la reacción es la responsable de un comportamiento similar a aquel observado por Ferradon y col. (21). Con el objetivo de corroborar esta posibilidad se realizó un tratamiento térmico de acuerdo a los experimentos de Ferradon y col. (21). Se hizo el ensayo de agregar agua diluida en helio a la temperatura de reacción. Los espectros Raman realizados sobre estos catalizadores pretratados no mostraron cambios. Ferradon y col. (21) los observaron probablemente producto de la alta temperatura (900 °C) mientras que la reacción prueba facilitaría la ocurrencia de las mencionadas modificaciones superficiales a temperaturas bastante menores (entre 400 y 550 °C). En síntesis, en nuestros catalizadores se observan los cambios en condiciones de reacción (a partir de 400 °C) que Ferradon y col. (21) observaron en un ambiente de agua y helio a 900 °C. Cuando se alimenta agua libre de hidrocarburo a la temperatura

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

de reacción, no se detecta la mezcla Mn^{2+} y Mn^{3+} (Mn_3O_4). Sin embargo en condiciones de reacción (alimentación de hidrocarburo) se observa la formación del óxido de Mn^{2+} y Mn^{3+} a temperaturas mucho menores que la observada por Ferradon y col. (21). Es evidente que la reacción de las fases adsorbidas es capaz de modificar la superficie catalítica y que la magnitud de tal cambio puede mensurarse en la diferencia de temperatura (o energía puesta en juego) entre los experimentos de Ferradon et al (21) y los de este trabajo (900 °C - 400 °C). Esta observación afirma el concepto de la existencia de un *dynamic feature* en el cual la reacción de la fase adsorbida cumple un importante papel de redefinición de la superficie. La reacción prueba refuerza el avance de la reacción en el estado sólido (*dynamic feature*). Probablemente la estabilidad del sistema depende de que el MoO_3 haya reaccionado en su totalidad. Como fuente de inestabilidad de la superficie se puede suponer la carbonatación producto del CO_x generado en la reacción. Esta inestabilidad surgiría del proceso de formación y descomposición de carbonatos. De acuerdo a lo publicado por Mariscal y col. (23), la inalterabilidad de la energía de enlace del pico O1s sugiere que si ocurriera carbonatación deberían observarse desplazamientos en el pico O1s. Si bien en nuestro caso no hay corrimientos apreciables en el O1s, habría que leer con cuidado los datos de corrimientos en el O1s, debido a que cuando se adsorbe agua en la muestra bajo análisis, se forman OH que inducen a similares corrimientos.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

4.3.3.2. Arquitectura superficial

Los catalizadores bajo estudio son impregnados. El efecto de la temperatura de calcinación produce especies Mo^{5+} . Esto sería debido a la generación de vacancias de oxígeno en la red. Efectivamente todos los catalizadores frescos muestran por RPE la señal asignada al Mo^{5+} . De acuerdo a Oganowski y col. (17) podría sugerirse que estas especies paramagnéticas serían producto de la temperatura de calcinación, la cual provocaría *hole* en la estructura por vacancias de oxígeno. Evidentemente estas especies son superficiales (son catalizadores impregnados). La reacción prueba provoca una marcada homogeneización de la concentración de esas especies en la superficie hacia un valor único. Si bien se ha registrado un aumento de la concentración de espines la cantidad final de estos sería el resultado de un equilibrio entre las condiciones de reacción y las características del sólido. Podría, por la misma razón, haberse producido una disminución de la concentración de espines. Es evidente además que la reacción catalítica promueve un equilibrio en la localización y cantidad de especies Mo^{5+} , insertos en la estructura de la que el molibdeno formaría parte. Es importante observar que la concentración de espines fue mucho mayor que aquella de los catalizadores masivos. Estos catalizadores después reacción mostraron un marcado incremento de la concentración de espines. Por lo tanto en los catalizadores masivos, el cambio provocado por la reacción prueba, en la superficie de los mismos, indica que: *i)* la modificación es a nivel superficial y *ii)* si bien el MnMoO_4 es más difícil de reducir (RTP) la generalización de centros reducidos es mayor que en los $\text{ixMo/Mn}_2\text{O}_3$.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

En general tanto en los catalizadores impregnados como en los másicos el balance del sistema es favorable hacia el estado reducido después de reacción. Es probable que este cambio se dé en los primeros instantes de reacción, aún antes que se alcance el estado estacionario para comenzar las mediciones. La obtención de un valor único de concentración de espines, en los catalizadores impregnados, indicaría que la modificación provocada por la reacción prueba, que es superficial, afecta a la misma porción de muestra. Estos resultados están de acuerdo con lo observado por Yoon y col. (13), quienes indican que es necesaria una superficie ligeramente reducida y que mientras más generalizada sea esta situación, la selectividad a propileno se incrementará. Esta observación claramente demuestra que los oxígenos insertos en los iones de la red, sobre la superficie del catalizador, actúan como las especies oxígeno activas mientras que el hidrocarburo cumple el papel de agente reductor. De este modo se mantendría un balance superficial favorable hacia el estado reducido.

El hecho que no se detecte el molibdato de manganeso por Raman es debido a la relación de sección transversal de esta especie. Este dato hace muy sensible la detección del óxido de molibdeno pero no así la del molibdato y efectivamente convierte a Raman en una técnica muy poderosa para detectar MoO_3 cristalino en pequeñas cantidades (en este entorno de especies). La no aparición de la señal correspondiente al óxido de molibdeno corrobora que no queda molibdeno remanente bajo la forma de cristalitos de MoO_3 y que, efectivamente, debe existir un método de anclaje específico como el ya descrito logrando una dispersión que pronosticaron los resultados de DRX. No obstante la imagen de la superficie puede reconstruirse a partir de los datos de XPS

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

desde los cuales se observa que las relaciones Mo3d/Mn2p entre catalizadores frescos y usados, para diferentes cargas de Mo, indican que si bien después del proceso de síntesis, las relaciones atómicas Mn/Mo son diferentes, la reacción catalítica promueve una redefinición de la superficie. Esto provoca que, en el rango de cargas estudiados, todos los catalizadores tiendan a un único valor de la relación atómica Mn/Mo. Por otra parte, los resultados obtenidos por DRX muestran que a mayor carga, más intensa es la señal del MnMoO₄ (más MnMoO₄ que no se dispersa), lo que sumado a estos últimos datos discutidos, indican que el MnMoO₄ se acumula por crecimiento de la masa localizada en zonas específicas de la superficie. Probablemente esto lo hace más estable que si se dispersara. Podría haber ocurrido que aumentara la cantidad de MnMoO₄ y que DRX no pudiera observarlo debido a la dispersión de la fase formada. No obstante los resultados de actividad catalítica sobre los catalizadores máxicos indican que la fase pura MnMoO₄ muestra muy baja actividad y que un exceso de molibdeno (catalizador Mo/Mn 1.5/1) que implique formación de cristales de MoO₃, conduce a una pérdida de la selectividad a propileno. Si tal como se mencionó en la Introducción, el óxido de molibdeno cristalino no es selectivo y que la fase mixta MnMoO₄ es poco activa, debería establecerse un arreglo superficial que involucre a las especies molibdeno ligeramente reducidas. El enriquecimiento en molibdeno de la superficie, después reacción observado por XPS y la formación generalizada y altamente distribuida de MnMoO₄ permite sugerir que las especies molibdeno en exceso, activas y selectivas en la deshidrogenación de propano, utilizarían como soporte al MnMoO₄ formado y serían especies bajo la forma de cluster. El exceso de molibdeno provoca la formación de

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

crisales de MoO_3 lo cual no es obviamente efectivo para la deshidrogenación oxidativa de propano. De hecho Moro-oka (15) ha establecido que el óxido de molibdeno cristalino es capaz de activar al oxígeno bajo una forma electrofílica que conduciría hacia la oxidación total del hidrocarburo. Por lo tanto el arreglo en el cual se encuentre el par acoplado de molibdeno, debería promover la formación de especies oxígeno nucleofílicas, capaces de favorecer la oxideshidrogenación del propano. En los catalizadores másicos el molibdeno en exceso segregaría con lo cual disminuiría el contacto y la calidad de los mismos entre las fases.

Tanto los resultados de RPE como los de XPS, para los catalizadores después reacción, han mostrado que independientemente de la carga de molibdeno, todos tienen características similares a nivel superficial. Estas evidencias y la consecuente descripción de la arquitectura superficial que resulta, permite comprender los resultados de las pruebas de evaluación catalítica. Estas pruebas no mostraron diferencias en el rendimiento a propileno entre los catalizadores con distintas cargas de molibdeno. De este modo se puede establecer que un catalizador activo y selectivo, para la deshidrogenación oxidativa de propano, es obtenible por el procedimiento de preparación descrito en este trabajo y que la reconstrucción superficial inducida por la reacción catalítica es de importancia crítica para el entendimiento de la naturaleza real de la superficie activa.

Capítulo 4. "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

4.4. Conclusiones

En los catalizadores impregnados, todo el molibdeno agregado reacciona con el manganeso para formar molibdato de manganeso. Para que sea posible la reacción del precursor de molibdeno con el óxido de manganeso, son necesarios centros de anclaje capaces de facilitar la unión química entre los iones y la superficie. Los análisis por XPS indican que las especies molibdeno contenidas en la solución impregnante se dirigirían hacia los grupos OH superficiales, neutralizándolos, fijándose a la superficie y facilitando la reacción en el estado sólido. Los grupos OH de la superficie del óxido de manganeso limitarían de este modo la dispersión del molibdato formado.

Es evidente que la reacción de las fases adsorbidas es capaz de modificar la superficie catalítica y que la magnitud de tal cambio puede mensurarse en la diferencia de temperatura (o energía puesta en juego) entre los experimentos de Ferradon et al (21) y los de este trabajo (900 °C - 400 °C). Esta observación afirma el concepto de la existencia de un *dynamic feature* en el cual la reacción de la fase adsorbida cumple un importante papel de redefinición de la superficie. La reacción prueba refuerza el avance de la reacción en el estado sólido (*dynamic feature*).

Es evidente que la reacción catalítica establece un balance en la localización y cantidad de especies Mo^{5+} insertadas en la estructura de la cual el molibdeno forma parte. La cantidad final de espines sería el resultado de un balance entre las condiciones de reacción y las características del sólido.

La imagen de la superficie puede reconstruirse a partir de los datos de XPS desde los cuales se observa que las relaciones Mo3d/Mn2p entre catalizadores frescos y usados,

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

para diferentes cargas de Mo, indican que si bien después del proceso de síntesis las relaciones atómicas Mn/Mo son diferentes, la reacción catalítica promueve una redefinición de la superficie. Esto provoca que, en el rango de cargas estudiados, todos los catalizadores tiendan a un único valor de la relación atómica Mn/Mo.

Los valores de Mo/Mn superficiales, observados por XPS después de la reacción prueba y la formación generalizada y altamente distribuida de MnMoO_4 , permiten sugerir que las especies molibdeno en exceso, activas y selectivas en la deshidrogenación de propano, utilizarían como soporte al MnMoO_4 formado y serían especies bajo la forma de cluster. El exceso de molibdeno provoca la formación de cristales de MoO_3 lo cual es obviamente inefectivo para la deshidrogenación oxidativa de propano.

Tanto los resultados de RPE como los de XPS para los catalizadores después de la reacción prueba, han mostrado que independientemente de la carga de molibdeno, todos tienen características similares a nivel superficial.

Se puede establecer que un catalizador activo y selectivo, para la deshidrogenación oxidativa de propano, es obtenible por el procedimiento de preparación descrito en este trabajo y que la reconstrucción superficial inducida por la reacción catalítica es de importancia crítica para el entendimiento de la naturaleza real de la superficie activa.

Capítulo 4, "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

4.5. Bibliografía del Capítulo 4.

1. M. A. Chaar, D. Patel, M. C. Kung, H. H. Kung, *J. Catal.*, 105 (1987) 483
2. M. A. Chaar, D. Patel, H. H. Kung, *J. Catal.*, 109 (1988) 463
3. A. Guerrero Ruiz, I. Rodríguez Ramos, J. L. G. Fierro, V. Soenen, J. M. Herrmann, J. C. Volta, *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 72, , (Elsevier Amsterdam, 1992) p 203*
4. P. Concepción, J. M. Lopez Nieto, J. Perez-Pariente, *Catal. Lett.*, 19 (1993) 333
5. Corma, J. M. López Nieto and N. Paredes, *Appl. Catal. A* 104 (1993) 161
6. L. E. Cadús, M. C. Abello, M. F. Gómez, J. B. Rivarola, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 14
7. M. C. Abello, M. F. Gómez, L. E. Cadús, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2137
8. L. E. Cadús, M. F. Gómez, M. C. Abello, *Catal Lett.* 43 (1997) 229
9. M.C. Abello, M.F. Gómez and L.E. Cadús, *Catal. Lett.* 53, (1998) 185
10. W. Ueda, K. H. Lee, Y.-S. Yoon, Y. Moro-oka, *Catal. Today*, 44 (1998) 199
11. M. Baldi, E. Finocchio, C. Pistarino, G. Busca, *Appl. Catal. A*, 173 (1998) 61
12. Mamedov E. A., Cortés Corberán V., *Appl. Catal. A: General*, 127 (1995) 1
13. Yoon Y.-S., Ueda W., Moro-oka Y., *Catal. Lett.*, 35 (1995) 57
14. Yoon Y.-S., Fujikawa N., Ueda W., Moro-oka Y., Lee K. -W., *Catal. Today*, 24 (1995) 327
15. Moro-oka Y., *Catal. Today*, 45 (1998) 3
16. Llorente, J. M. M., Rives, V., Malet, P., Gil-Llambías, F., *J. Catal.*, 135 (1992) 1
17. Oganowski W., Hanuza J., Jezowska-Trzeiatwska B., Wrzyszc J., *J. Catal.* 39 (1975) 161-172
18. Hasegawa S., Tanaka T., Kudo M., Mamada H., Hattori H., and Yoshida S., *Catal. Lett.* 12 (1992) 255
19. Cadus L. E., Ferretti O., *Catal. Lett.*, 69:3,4 (2000) 199
20. M.P. Seah and W.A. Dench, *Surf. Int. Anal.* (1979) 1
21. Ferradon M., Carnö J., Järas S., Björnbom E., *Appl. Catal. A: General*, 180 (1999) 141
22. Hassan M. A., Zaki M. I., Pasupulety L., Kumari K., *Appl. Catal. A: General*, 181 (1999) 171
23. Mariscal R., Soria J., Peña M. A., García Fierro J. L., *J. Catal.*, 147 (1994) 535-543

#

Capítulo 5

Catalizadores soportados

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

5.1. Introducción

En el capítulo anterior se desarrollaron en detalle las características de un catalizador potencialmente competitivo en el contexto de los reportados en la literatura. Las dificultades que presenta este nuevo catalizador podrían resumirse en la escasa superficie específica que desarrolla. Para resolver este inconveniente se replanteó la segunda parte del trabajo, con el objetivo de reproducir las especies MnO_x con la presencia de centros de anclaje para el molibdeno pero sobre un soporte de mayor superficie.

Es necesario que el manganeso soportado formando un compuesto con la alúmina, tenga una interacción con el soporte que no inhiba la posterior reacción del manganeso con el molibdeno. Kaptjein et al. (1) han reportado que el precursor acetato de manganeso genera sobre la alúmina la fase óxido de manganeso altamente disperso con una fuerte interacción con el soporte. La síntesis del compuesto con un precursor como nitrato de manganeso podría permitir la formación de especies óxido de manganeso similares a las estudiadas en los catalizadores $\alpha\text{-Mo}/Mn_2O_3$. Esto es manganeso en sus estados de oxidación +2 y +3 o +3 solamente. Hay que tener en cuenta que por debajo de 900 °C el Mn_3O_4 es una fase metaestable en aire (2,3) mientras que la fase MnO_2 sólo puede ser estable a altas presiones de oxígeno (4). Ambas fases del óxido de manganeso tienden a transformarse en atmósfera de aire y en el rango de temperaturas comprendido entre 100 y 900 °C, en la más estable Mn_2O_3 .

Por ello, el primer objetivo es la síntesis de un compuesto estable y con centros de anclaje para el molibdeno como los observados en el óxido bulk.

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

Las probables deficiencias, en cuanto a la dispersión, que podrían derivarse del uso de un precursor como el nitrato de manganeso, se intentarán suplir trabajando con cargas de manganeso por encima de la monocapa a fin de evitar la presencia de centros de la alúmina expuestos en la superficie.

El molibdeno como fase activa podría estar presente en este catalizador como MoO_3 o MnMoO_4 ; los centros de anclaje favorecerán la formación del MnMoO_4 que debido al entorno que provee a las especies molibdeno facilita el control de la profundidad de su reducción y por lo tanto favorece la existencia del par acoplado Mo^{5+} - Mo^{6+}

Una segunda parte del trabajo lo constituye la selección de un catalizador ixMoMnAly a partir del cual puedan observarse las consecuencias, en términos de estabilidad del sistema de fases presentes, del agregado de metales alcalinos como promotores. No existe demasiada información sobre la influencia de alcalinos en la oxideshidrogenación de alcanos. Concepción et al. (5) reportaron la influencia del potasio en el sistema Mn-V-O y en particular la influencia que tiene sobre la reacción de acuerdo a la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Driscoll et al. (6) reportaron sobre la posibilidad de formación de molibdatos de potasio. La formación de estos compuestos implicaría la formulación de un nuevo entorno para los átomos de molibdeno que podría definir la profundidad de su reducción y por lo tanto la influencia sobre el comportamiento catalítico.

El calcio, por su parte, podría formar carbonatos en la superficie (7). Estos carbonatos podrían ser la ruta de formación de una nueva arquitectura superficial

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

producto de su fácil descomposición en el medio reaccionante. Es ampliamente conocido que el dopado con especies alcalinas como "promotores" resulta en una modificación de las propiedades superficiales que pueden significar a su vez mejoras en la performance catalítica. En la literatura, en general, se relacionan estas modificaciones con las características ácido-base de la superficie. Si bien son modificadas las propiedades ácido-base y seguramente guardan una estrecha relación con el comportamiento catalítico, son escasos los trabajos que hacen hincapié en la definición de la arquitectura superficial y que exhaustivamente busquen determinar la presencias de nuevas fases que justifiquen los datos de acidez y basicidad obtenidos.

El objetivo de esta parte del trabajo es, por medio de una simple planificación de la síntesis de los catalizadores, que incluye los niveles de carga, abordar el estudio de los sistemas catalíticos presentados a partir de la caracterización de los mismos.

5.2. Experimental

5.2.1. Síntesis de los catalizadores

5.2.1.1. Preparación del soporte

Se utilizó como soporte una alúmina comercial Johnson Matthey Chemicals Limited (JMC 345). La superficie específica, medida por adsorción de nitrógeno a baja temperatura, fue de $142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta superficie específica es muy alta para las reacciones de oxideshidrogenación. La alta superficie, que implica una estructura porosa, también puede introducir una variable extra en el proceso de síntesis del compuesto óxido de

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

manganeso-alúmina ya que pueden ocurrir oclusiones de poros. La fase original de la alúmina soporte es gamma.

Con el objetivo de estabilizar y disminuir su superficie específica, se procedió a la calcinación del soporte a elevada temperatura. La calcinación se realizó a 800 °C, temperatura a la que se llegó con una velocidad de calentamiento de 5°C m² min⁻¹. La alúmina fue mantenida a 800 °C durante 5 horas. Al final de la etapa de calcinación se observó una disminución del peso del orden del 10% (deshidratación), alcanzándose una superficie específica de 106 m² g⁻¹.

5.2.1.2. Preparación del soporte compuesto óxido de manganeso-alúmina

El procedimiento que se siguió fue el propuesto por Cracium R. (8). El precursor de manganeso fue nitrato de manganeso: Mn(NO₃)₂.4H₂O, Fluka (63547), el cual fue disuelto en agua bidestilada.

Teniendo en cuenta la superficie específica de la alúmina y comparándola con la de la sílice de Cracium R.(8), se seleccionaron dos niveles de carga de manganeso: 3 y 6 % en MnO₂ y como método de incorporación el de humedad incipiente. Estos niveles de carga permiten cubrir la superficie en más de una monocapa.

Las muestras impregnadas tomaron un color marrón. El proceso de calcinación fue el siguiente: calentamiento a 2°/min. hasta alcanzar 600°C (5 horas), temperatura a la cual se mantuvo durante 5 horas. De este modo la totalidad del proceso fue de 10 horas. Las muestras calcinadas resultaron de un color entre marrón oscuro y negro.

De este modo se obtuvieron los soportes denominados MnAl3 y MnAl6 para una carga de 3 y 6 % respectivamente en MnO₂.

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

5.2.1.3. Preparación del catalizador impregnado $\alpha\text{-MoMnAl}_3$

Sobre la base de los dos soportes compuestos obtenidos, MnAl_3 y MnAl_6 , se prepararon catalizadores con tres niveles de carga de molibdeno. La carga de molibdeno es definida en términos de átomos de un elemento respecto al otro (Molibdeno respecto a Manganese).

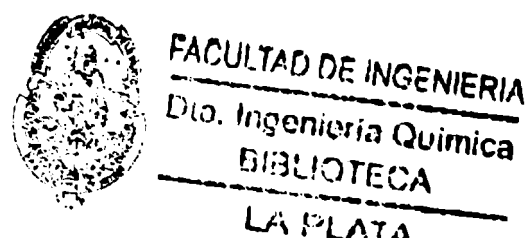
De este modo los tres niveles fueron definidos conceptualmente como sigue:

- ◆ Igual cantidad de átomos ($\text{Mo/Mn} = 1.0$).
- ◆ En exceso, 10% ($\text{Mo/Mn} = 1.1$).
- ◆ En exceso, 30% ($\text{Mo/Mn} = 1.3$).

El agregado del molibdeno debería realizarse buscando la menor agresividad al soporte compuesto, ya que el objetivo es la reacción con el óxido de manganeso superficial aprovechando la gran dispersión que facilita la superficie de la alúmina. El exceso de molibdeno debería facilitar la formación de nuevos arreglos superficiales que pueden incluir la generación del MoO_3 . De este modo, el precursor de molibdeno adecuado, debido a su gran solubilidad en agua, es el heptamolibdato de amonio. La solución de heptamolibdato de amonio fue calculada con una concentración tal que permite obtener los diferentes niveles de carga de molibdeno por el método de impregnación por humedad incipiente.

La calcinación de los catalizadores obtenidos por impregnación siguió el procedimiento detallado a continuación:

- ◆ Calentamiento a $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$
- ◆ Calcinación 2 horas a $200\text{ }^\circ\text{C}$



Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

- ❖ Calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ❖ Calcinación 2 horas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Para los catalizadores $ix\text{MoMnAl}_3$ y $ix\text{MoMnAl}_6$, el procedimiento seguido fue el mismo.

De este modo los catalizadores obtenidos son los siguientes con la denominación que de ahora en más se encontrará en el texto:

- ❖ $i\text{MoMnAl}_3$; $i10\text{MoMnAl}_3$; $i30\text{MoMnAl}_3$
- ❖ $i\text{MoMnAl}_6$; $i10\text{MoMnAl}_6$; $i30\text{MoMnAl}_6$

5.2.1.4. Preparación de los catalizadores dopados con Ca y K

El catalizador utilizado como base para la impregnación con los dopantes alcalinos es el $i10\text{MoMnAl}_6$. Los precursores de los elementos alcalinos seleccionados (Ca y K) fueron los respectivos nitratos debido a su solubilidad en agua. Para que ambos dopantes puedan ser comparados se cargaron sobre el catalizador en cantidades atómicas similares. Las soluciones preparadas fueron utilizadas como impregnantes por el método de humedad incipiente. Los niveles de carga utilizados fueron 0.5% y 2% p/p para ambos elementos (los pesos atómicos del Ca y K son prácticamente equivalentes). El procedimiento de calcinación fue el mismo que para la obtención del catalizador base $i10\text{MoMnAl}_6$.

De este modo los catalizadores obtenidos fueron denominados:

- ❖ $i0.5\text{K}10\text{MoMnAl}_6$ y $i2\text{K}10\text{MoMnAl}_6$
- ❖ $i0.5\text{Ca}10\text{MoMnAl}_6$ y $i2\text{Ca}10\text{MoMnAl}_6$

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

5.2.2. Caracterización y evaluación catalítica

Todos los catalizadores de este capítulo fueron caracterizados y evaluados catalíticamente siguiendo los mismos procedimientos ya descritos en el capítulo 3, experimental.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Resultados de caracterización

5.3.1.1. Superficie específica BET, S_{BET}

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas de los catalizadores. La superficie específica de la alúmina original disminuye aproximadamente un 30% luego de calcinación. La carga de manganeso provoca una nueva disminución de la superficie específica, del orden del 10%. Esta disminución es independiente de la carga de manganeso. La carga de molibdeno y de los dopantes no afecta a la superficie específica.

Tabla 1 Superficie específica BET del soporte original, el soporte compuesto y de los catalizadores base y dopados con Ca y K.

Catalizador	S_{BET} [m ² g ⁻¹]
Al ₂ O ₃	142
Al ₂ O ₃ calcinada	106

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

MnAl3	97
MnAl6	93
iMoMnAl3	95
i10MoMnAl3	97
i30MoMnAl3	94
iMoMnAl6	92
i10MoMnAl6	93
i30MoMnAl6	91
i0,5K10MoMnAl6	93
i2K10MoMnAl6	94
i0,5Ca10MoMnAl6	94
i2Ca10MoMnAl6	92

5.3.1.2. Difracción de rayos-X, DRX

La Figura 1 muestra los resultados de la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) de los soportes compuestos MnAl3 y MnAl6. En la Figura 2 se presenta el difractograma para el óxido de manganeso el cual muestra solamente la fase cristalina Mn₂O₃. Las fichas ASTM 10-69 y 24-508, ambas correspondientes a esta fase son muy similares entre sí aunque es la primera la que expresa más correctamente las relaciones de intensidades de las líneas de difracción correspondientes. No se observa la presencia

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS”

de MnO_2 , aunque la misma no podría descartarse formando una fase amorfa. En los compositos de óxidos de manganeso y alúmina se observa, para ambas cargas de manganeso (3 y 6%), la línea principal del óxido de manganeso a 33° . Solamente para la carga del 6% se observa nítidamente la segunda línea en importancia, del mismo óxido de manganeso (a 55°). La intensidad de la línea de difracción del 100% se incrementa notablemente en el caso de la carga del 6%.

En ambos soportes se observa la inalterabilidad de la fase original constitutiva de la alúmina: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las intensidades relativas de las líneas principales correspondientes a la gamma alúmina, 37.7° , 46° y 66.7° , se mantienen en los compositos. No obstante es remarcable la baja cristalinidad de la alúmina.

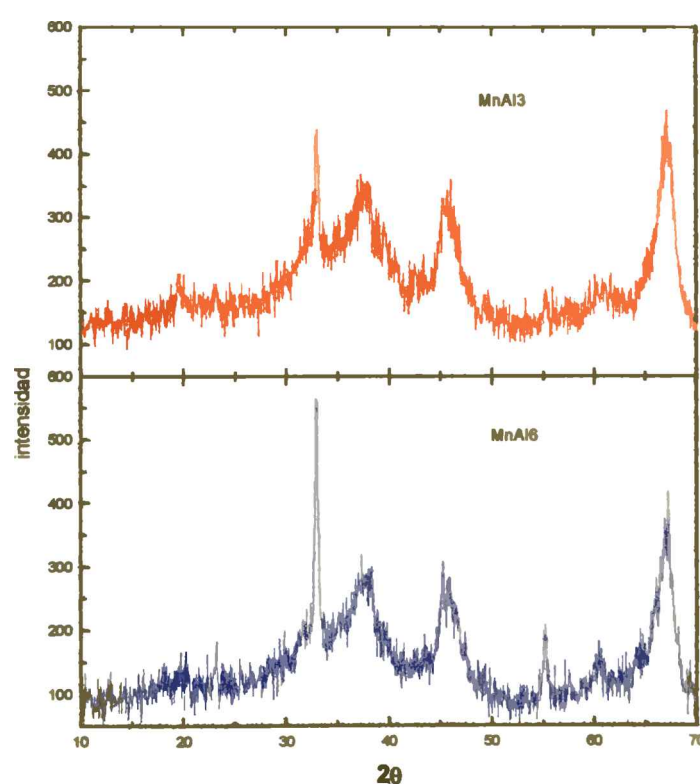


Figura 1: Diffractograma de rayos X de los compositos de óxido de manganeso-alúmina

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

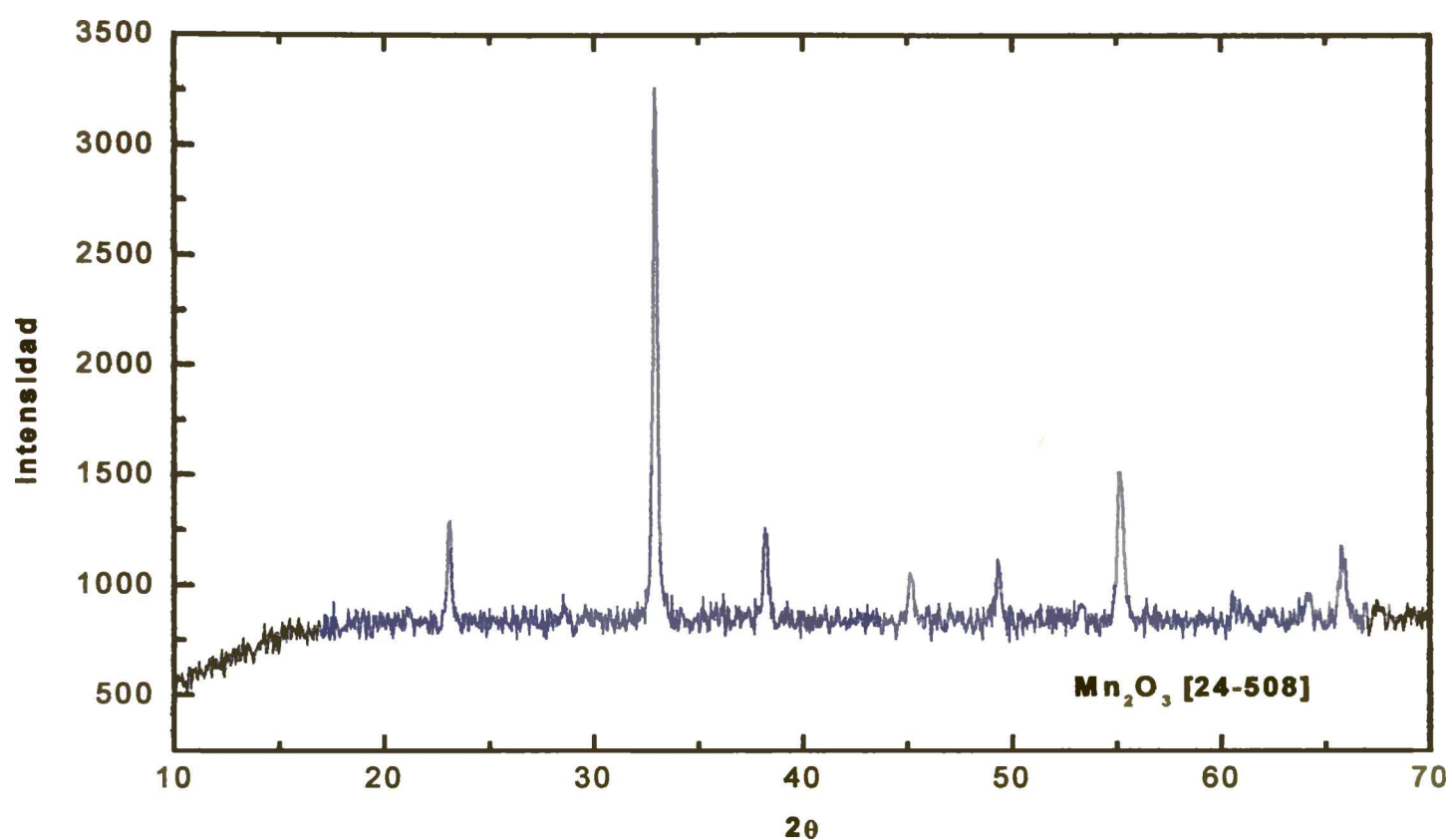


Figura 2: Difractograma de rayos X del óxido de manganeso obtenido como soporte y descrito en el capítulo 4

Los catalizadores MnAl₃ impregnados con molibdeno no muestran las líneas de difracción correspondientes al MoO₃ para ninguna de las cargas en molibdeno. Tampoco se observan las líneas de difracción del MnMoO₄ (27-1280 ASTM).

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS"

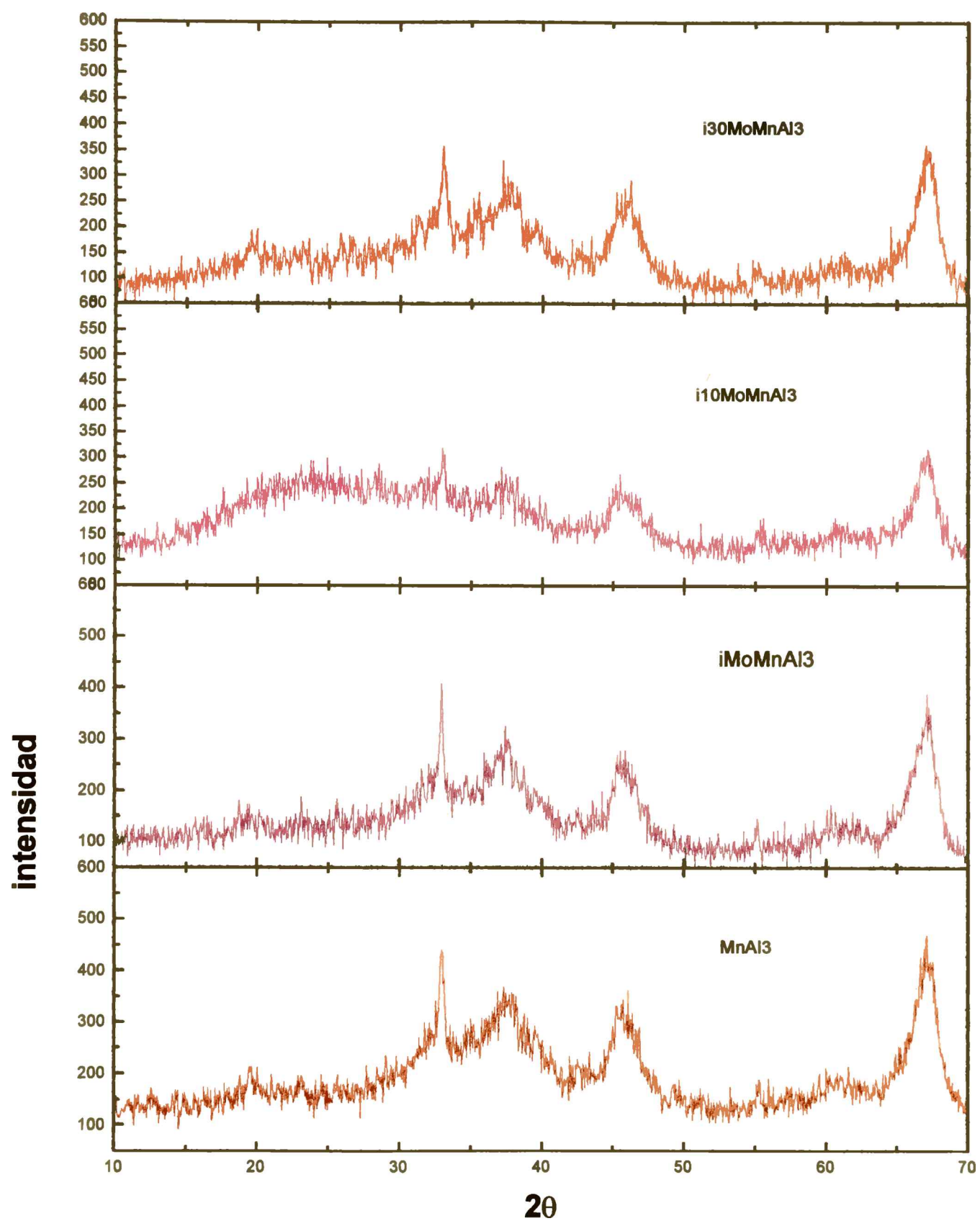


Figura 3a: Difractograma de rayos X de los catalizadores $i_x\text{MoMnAl}_3$

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS"

Cuando la carga de manganeso es del 6% se observaron modificaciones en el espectro en función de la carga de molibdeno, Figura 3b.

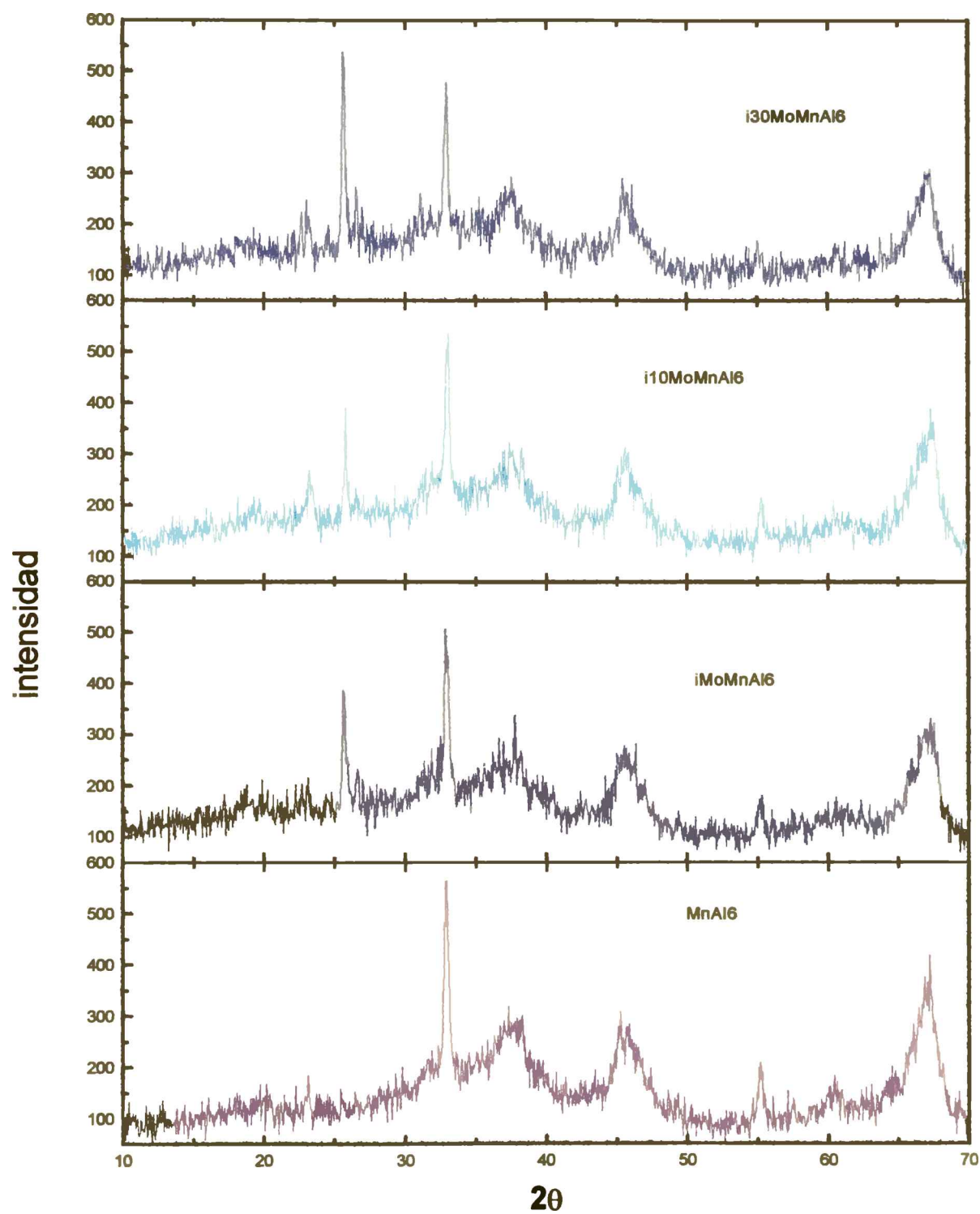


Figura 3b: Espectros de difracción de rayos X para los catalizadores

ixMoMnAl6

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

A modo comparativo la Figura 4 muestra el espectro del MnMoO_4 puro.

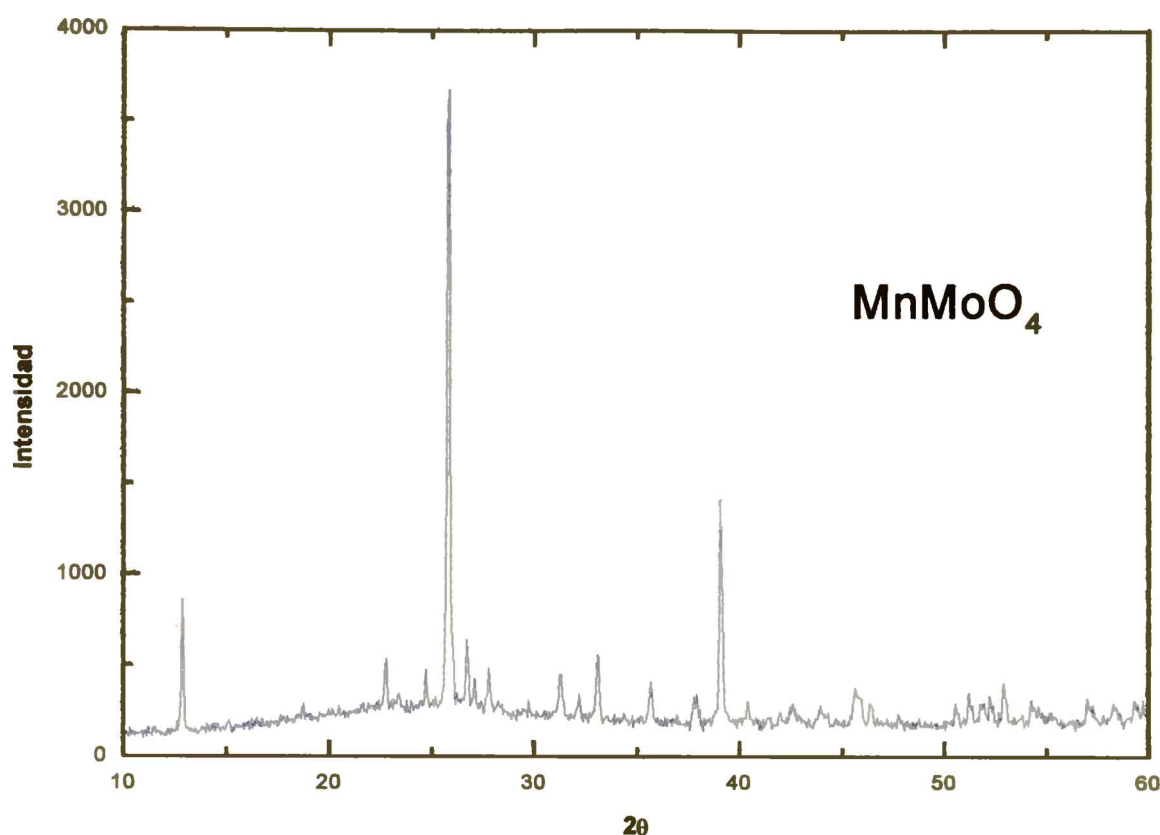


Figura 4: Espectro de difracción de rayos X del MnMoO_4 .

Los catalizadores $i\text{xMoMnAl6}$ muestran todos la señal más intensa del MnMoO_4 , la cual aparece a 25.8° .

También fueron analizados los catalizadores dopados con K y Ca en sus dos niveles de carga: 0.5 y 2%. Es importante recordar que el catalizador sobre el cual se realizó la impregnación con los dopantes es el $i10\text{MoMnAl6}$. En todos ellos se mantuvo la intensidad de las señales correspondientes a la fase gamma de la alúmina como así también las correspondientes al Mn_2O_3 . La fase predominante es la correspondiente al MnMoO_4 . Para los catalizadores impregnados con K, se observa una disminución con la carga de dopante de la línea principal correspondiente al MnMoO_4 . Por su parte los

Capítulo 5 **CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS**

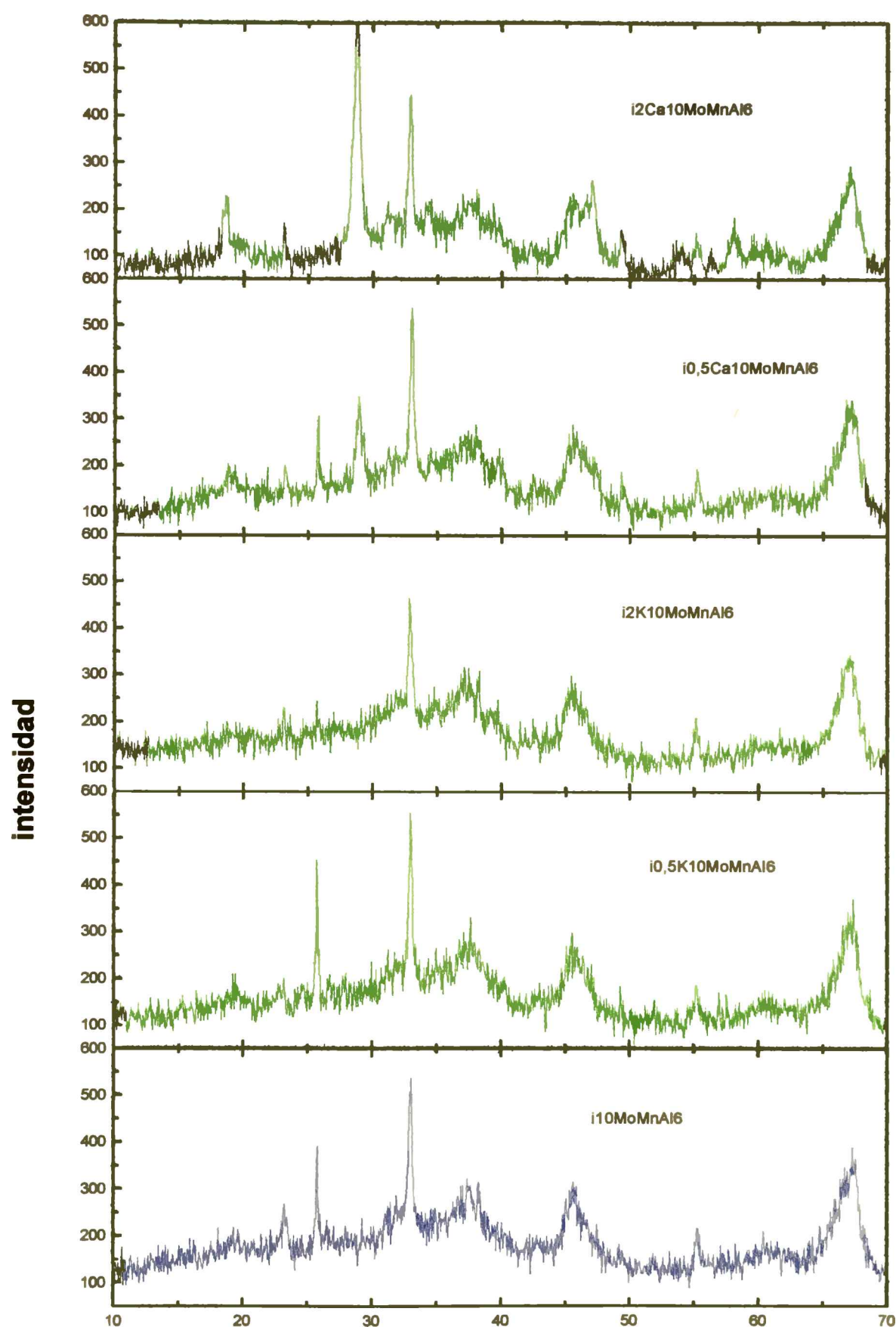


Figura 5: Difractogramas de rayos-X de los catalizadores dopados con Ca y K

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

catalizadores dopados con Ca muestran la total desaparición de las bandas correspondientes al MnMoO_4 y la aparición de dos nuevas bandas a 18.5° y 28.5° . Estas bandas corresponden a calcitas. El molibdato de calcio cuya ficha JCPDS (29-351) indica una coincidencia en los picos a 18.6° y 28.8° , presenta también un pico a 47° cuya presencia no es evidente en las muestras bajo estudio. No obstante no puede descartarse la presencia del CaMoO_4 .

5.3.1.3. Reducción a Temperatura Programada, RTP

La figura 6 muestra los diagramas obtenidos para el Mn_2O_3 , el MnMoO_4 y todos los catalizadores impregnados $ix\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ (Capítulo 4). Los resultados de reducción del óxido de manganeso son descriptos en comparación con los resultados publicados por Ferradon et al (9).

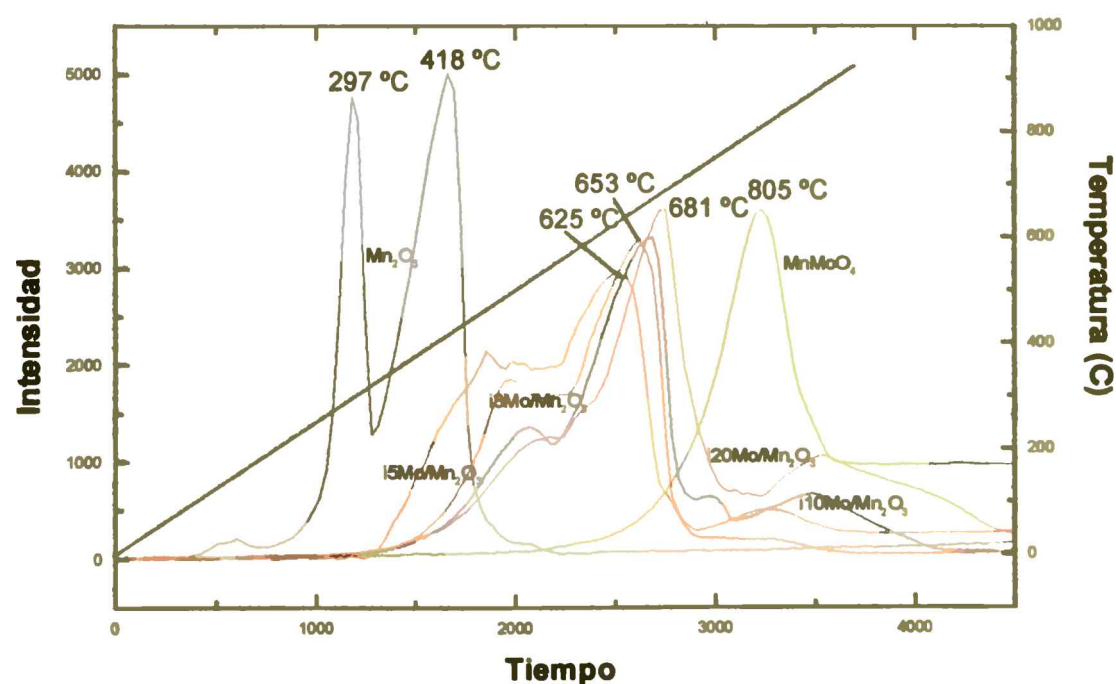


Figura 6: Espectro de Reducción Térmica Programada del Mn_2O_3 y de diferentes sistemas $\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$.

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS"

Las siguientes figuras, 7 y 8, muestran el diagrama de RTP para el compuesto de manganeso con la alúmina para los dos niveles de carga, 3 y 6%.

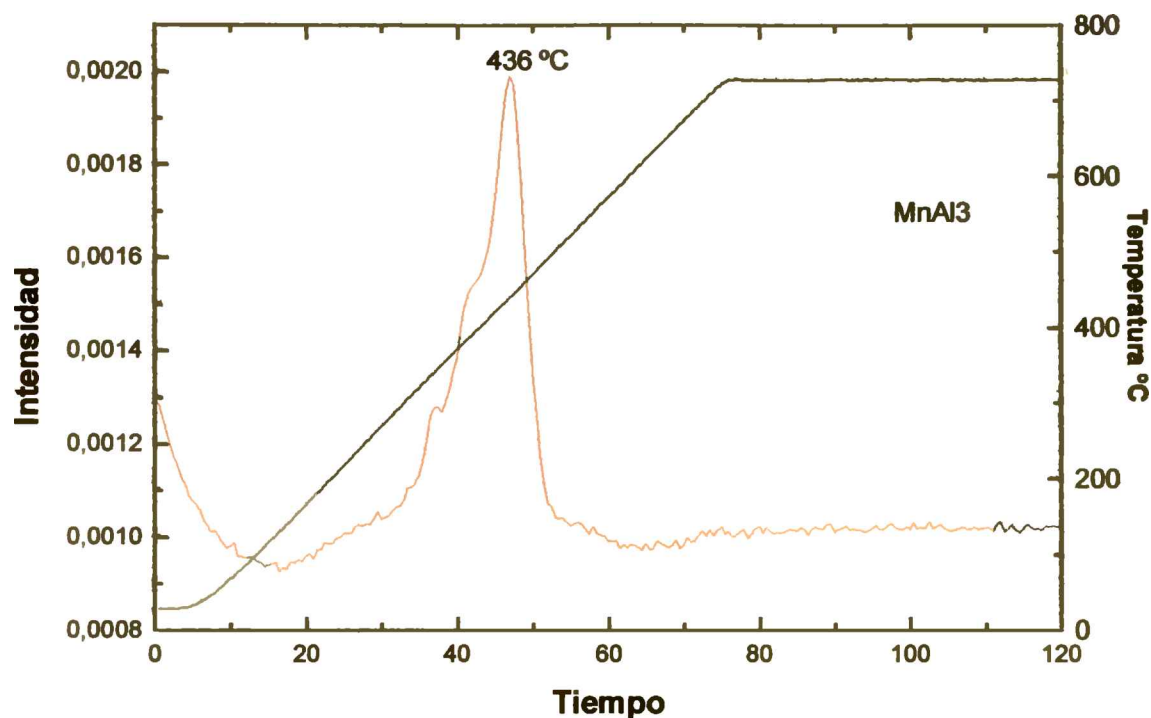


Figura 7: Diagrama de Reducción Térmica Programada del compuesto MnAl3

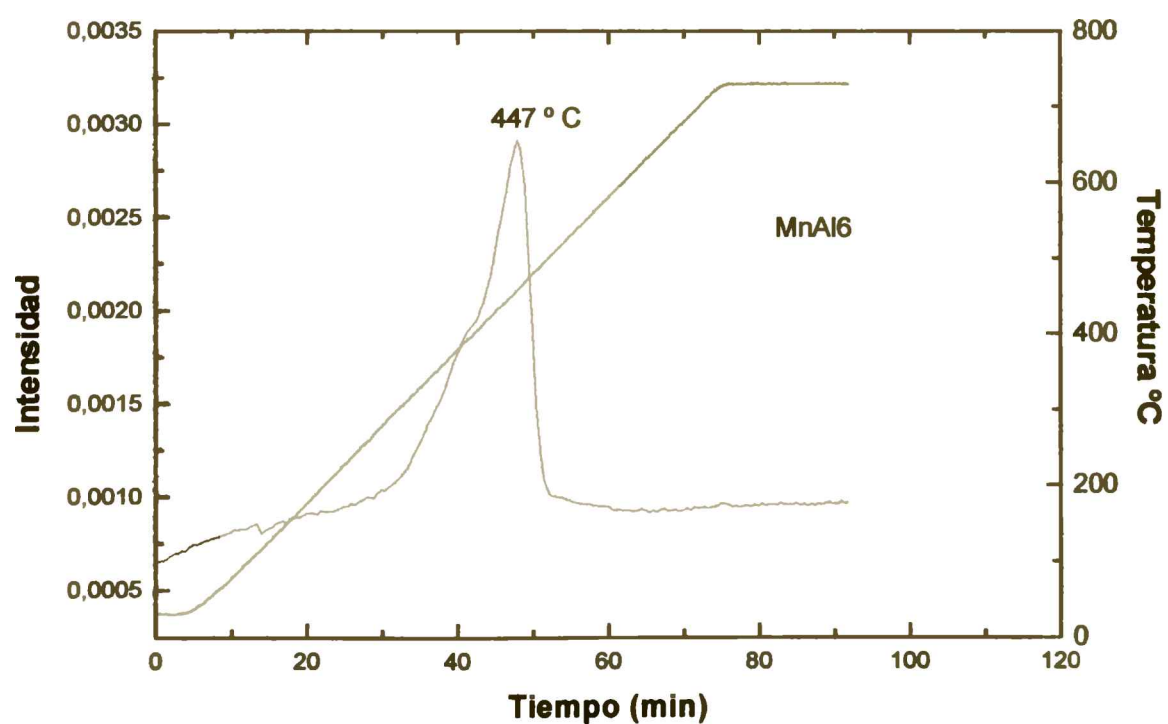


Figura 8: Diagrama de Reducción Térmica Programada del compuesto MnAl6

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

El desplazamiento de aproximadamente 10 °C en el máximo de reducción puede deberse a la mayor carga de manganeso ya que con el 3% se ha superado ampliamente la monocapa superficial y por lo tanto podría descartarse la influencia del soporte en el corrimiento observado.

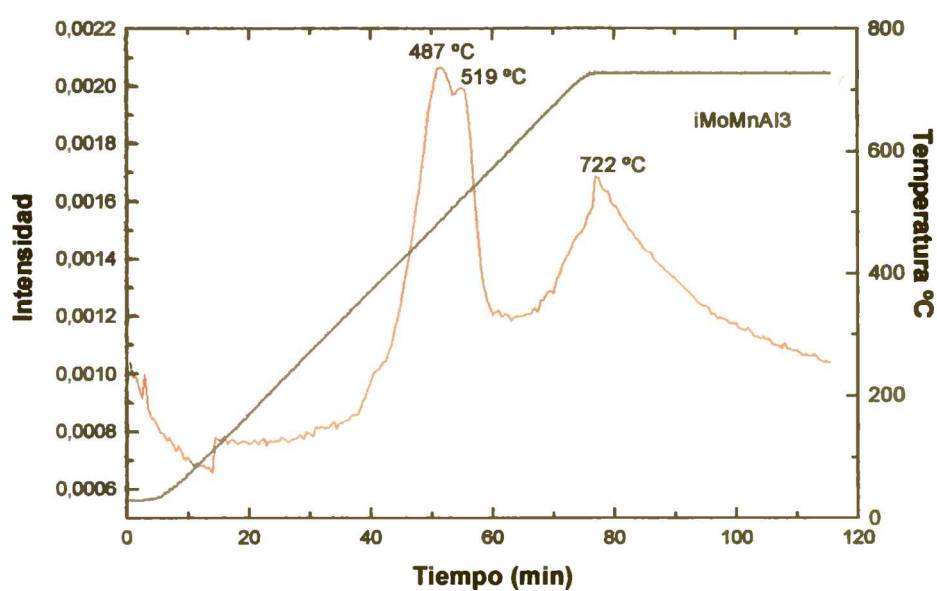


Figura 9: Diagrama de RTP del catalizador *i*MoMnAl₃

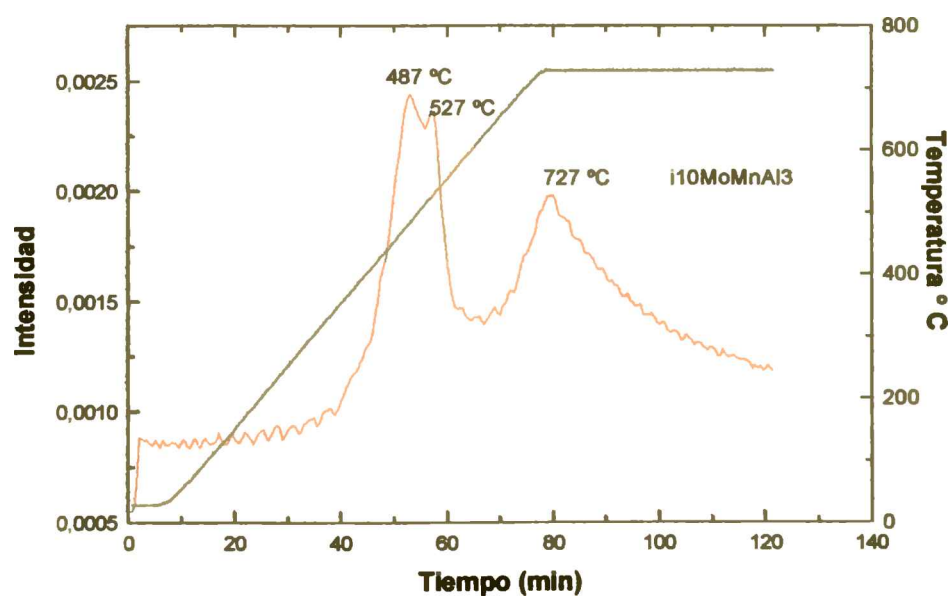


Figura 10: Diagrama de RTP del catalizador *i*10MoMnAl₃

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

Cuando se incorpora el molibdeno a los sistemas MnAl₃, en todos los casos (iMoMnAl₃, i10MoMnAl₃, i30MoMnAl₃) se modifican la temperatura de reducción, la velocidad de reducción, la forma y el número de picos. Los diagramas de las figuras 9, 10 y 11 muestran que la carga de molibdeno, en cualquier proporción, provoca un drástico corrimiento en la T_{máx} de reducción del que era el primer pico acompañada de un cambio en la proporción del área bajo los picos (más marcada en i30MoMnAl₃).

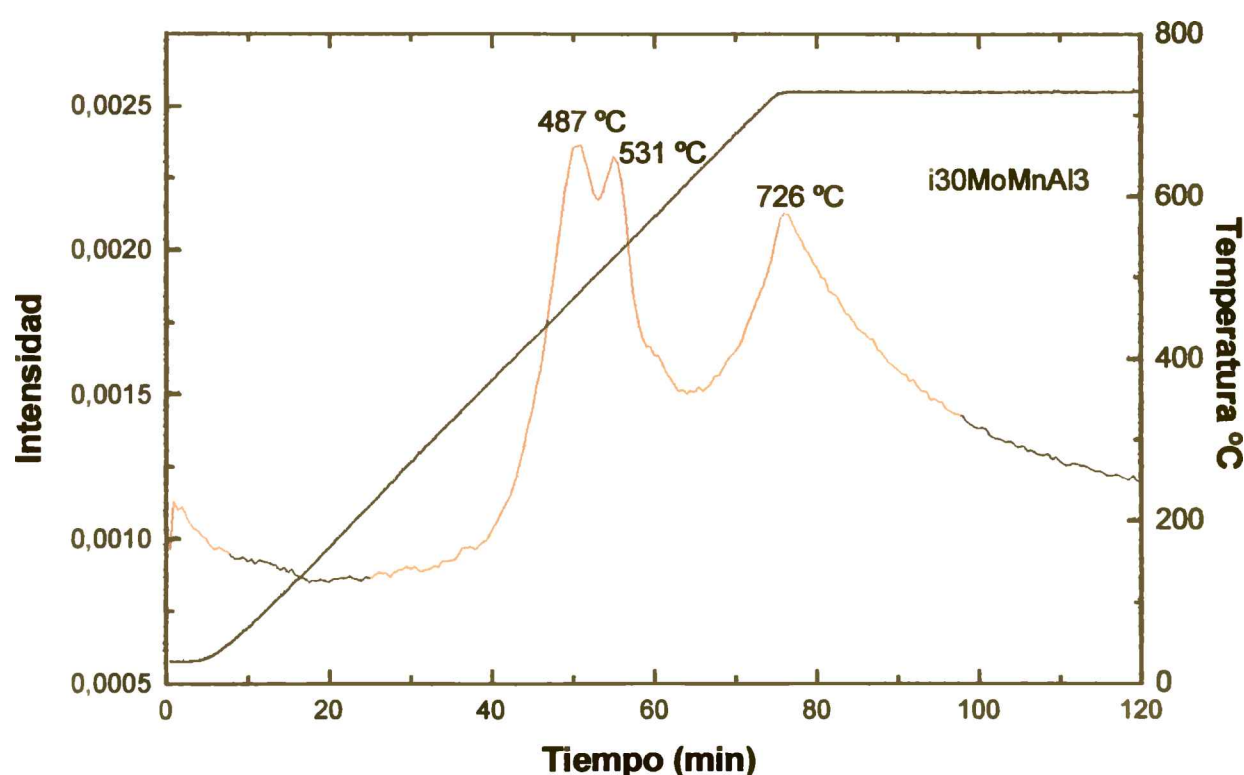


Figura 11: Diagrama de RTP del catalizador i30MoMnAl₃

Es evidente la formación del molibdato de manganeso debido a la aparición del pico a aproximadamente 725 °C. La existencia de manganeso como óxido podría persistir y se la puede observar por los primeros dos picos cuyas temperaturas de reducción son de aproximadamente 480 °C y 520 °C. No obstante, la presencia de molibdeno modifica apreciablemente la temperatura de reducción aumentándola y

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

desdoblado el primer pico que se observaba en MnAl₃. Este pico desdoblado muestra cambios con el incremento de la carga de molibdeno. El segundo de estos picos se desplaza hacia temperaturas mayores yendo desde 519 a 527 y 531 °C. También se observa un incremento, con la carga de molibdeno, en el área del pico de reducción que indica la presencia del MnMoO₄. Esta área es representativa del consumo de hidrógeno y por lo tanto de la cantidad de átomos reducidos.

Las figuras 12, 13 y 14 muestran los espectros correspondientes a los catalizadores *ix*MoMnAl₆. Respecto a los diagramas mostrados por los catalizadores *ix*MoMnAl₃ se observan algunos cambios. Los dos primeros picos de reducción se separan aumentando la temperatura de reducción del segundo pico en más de 30 °C (pasan desde aproximadamente 525 °C a 560 °C) y manteniéndose el primero en un valor más cercano al original del compuesto que en *ix*MoMnAl₃. También se observa un cambio en la proporción entre ambos picos. En los catalizadores preparados sobre el compuesto MnAl₃ el primer pico es mayor que el segundo mientras que en los catalizadores realizados sobre la base del compuesto MnAl₆ el segundo es mayor que el primero.

El primer pico desciende su temperatura respecto a la serie *ix*MoMnAl₃. La secuencia de incorporación de mayores cargas de molibdeno provoca un corrimiento en el segundo pico de reducción probablemente debido a la no resolución de un pico en formación hacia temperaturas mayores mostrado como un hombro. La máxima temperatura mostrada en los diagramas no sirve a los efectos comparativos ya que la temperatura máxima de la rampa de calentamiento es aprox. 725 °C.

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

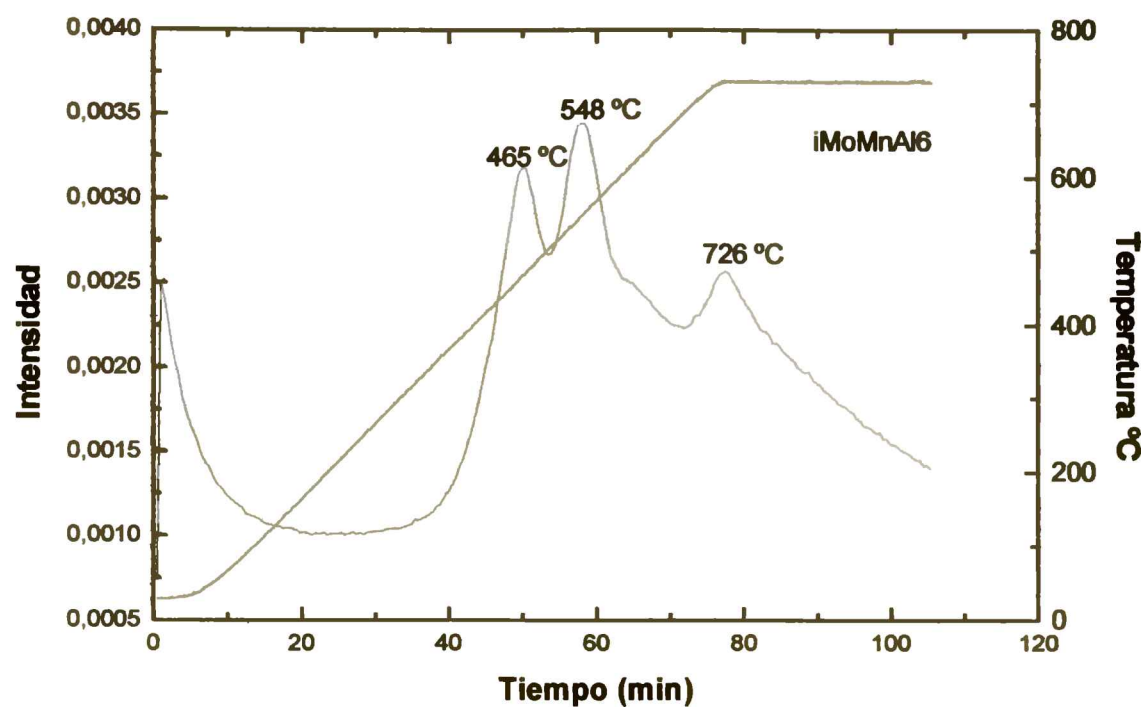


Figura 12: Diagrama de RTP del catalizador iMoMnAl6

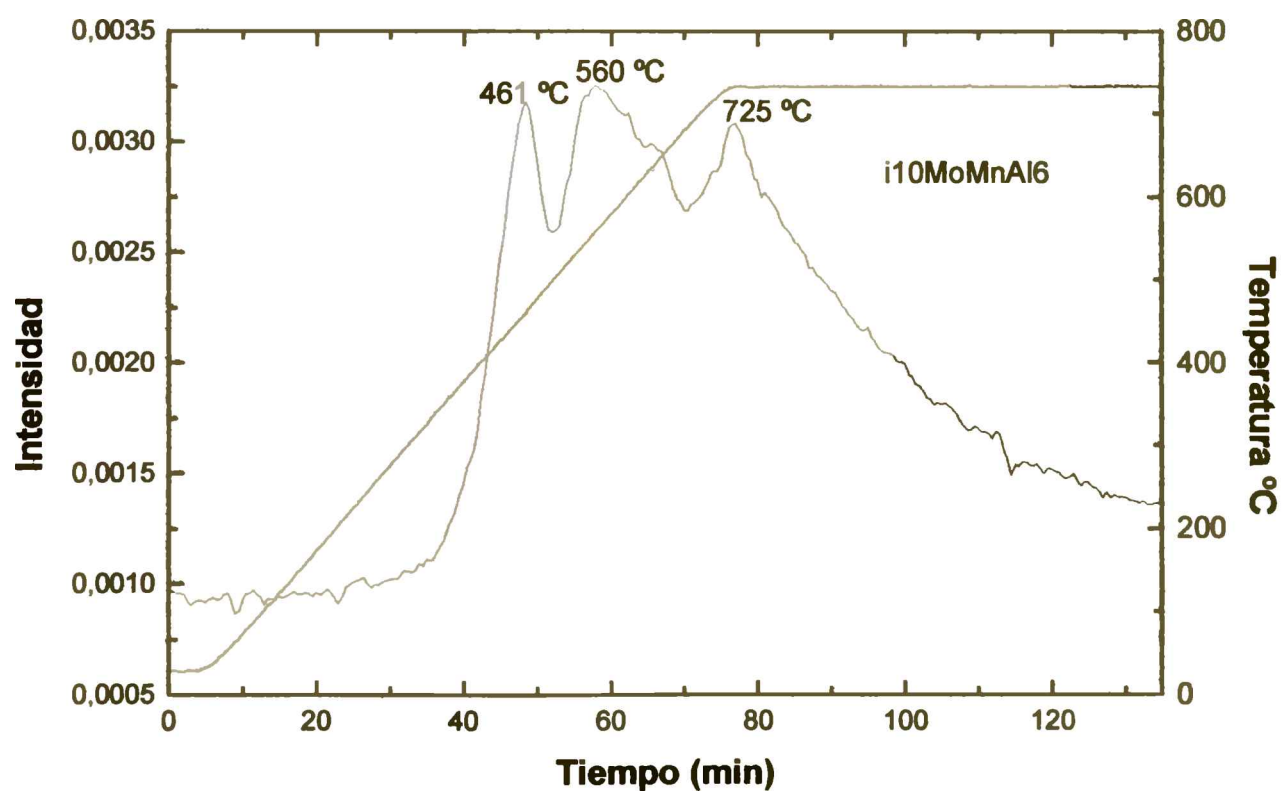


Figura 13: Diagrama de RTP del catalizador i10MoMnAl6

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

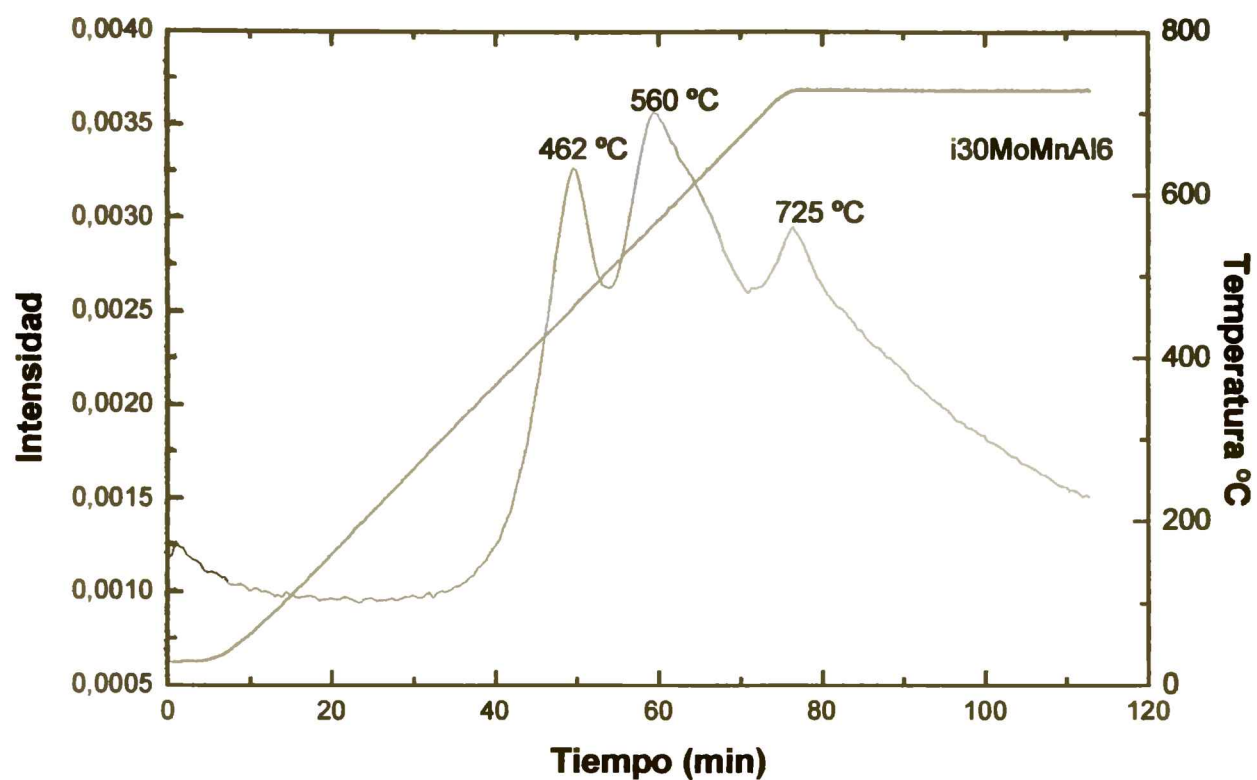


Figura 14: Diagrama de RTP del catalizador $i30\text{MoMnAl}_6$

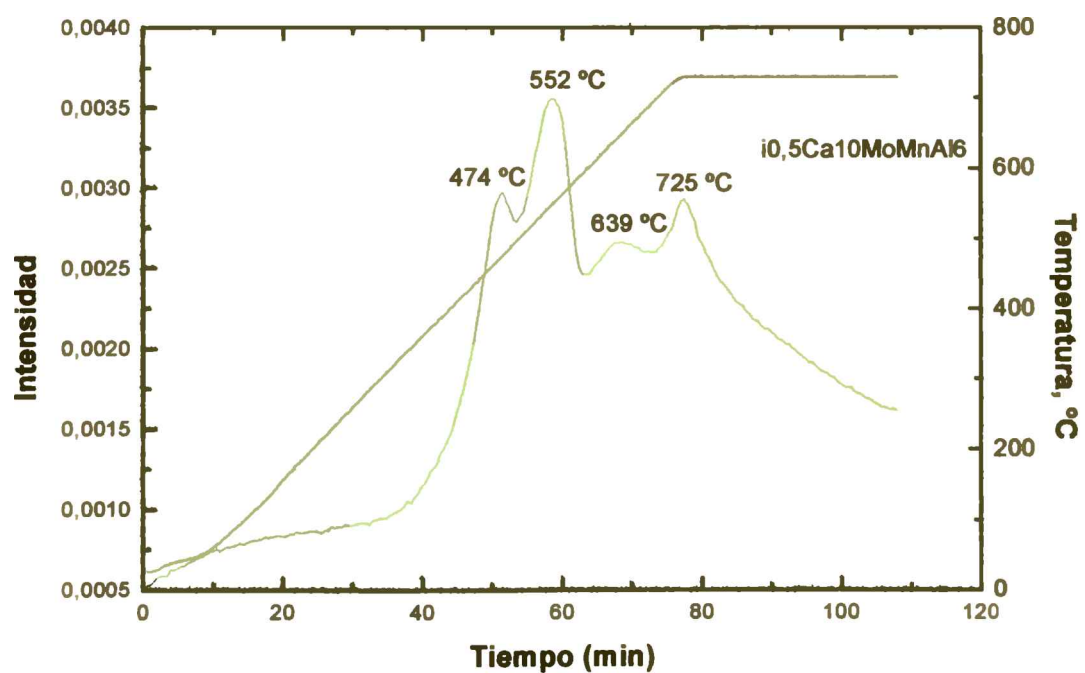


Figura 15: Diagrama de RTP del catalizador $i0,5\text{Ca}10\text{MoMnAl}_6$

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

En las figuras 15 y 16 se presentan los diagramas RTP de los catalizadores dopados con Ca. En este caso el dopante provoca cambios tanto en la posición como en la cantidad de los picos de reducción. El catalizador $i0,5Ca10MoMnAl6$ muestra la aparición de un nuevo pico a 639 °C que podría indicar la presencia de un nuevo compuesto o un desdoblamiento del pico de reducción que se mostró a 725 °C. El desdoblamiento del pico implica que el segundo pico de reducción disminuya a una temperatura similar a aquella del catalizador $iMoMnAl6$, aproximadamente 460 °C.

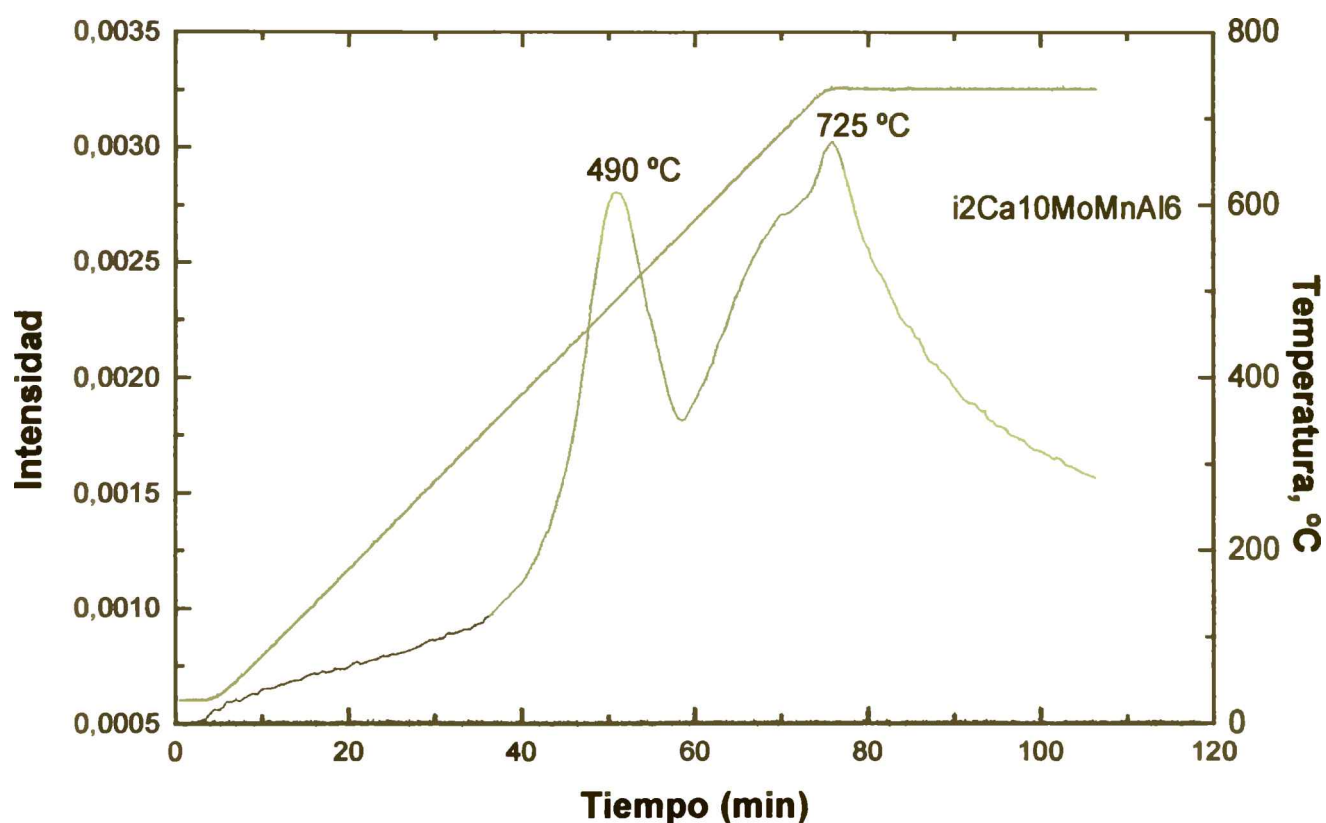


Figura 16: Diagrama de RTP del catalizador $i2Ca10MoMnAl6$

Es evidente que el incremento de la carga del dopante calcio profundiza la modificación del diagrama de reducción térmica programada. En la figura 16, se observa que el diagrama se simplifica a la presencia de dos picos de reducción, uno a una temperatura intermedia entre los dos primeros picos mostrados por los catalizadores

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

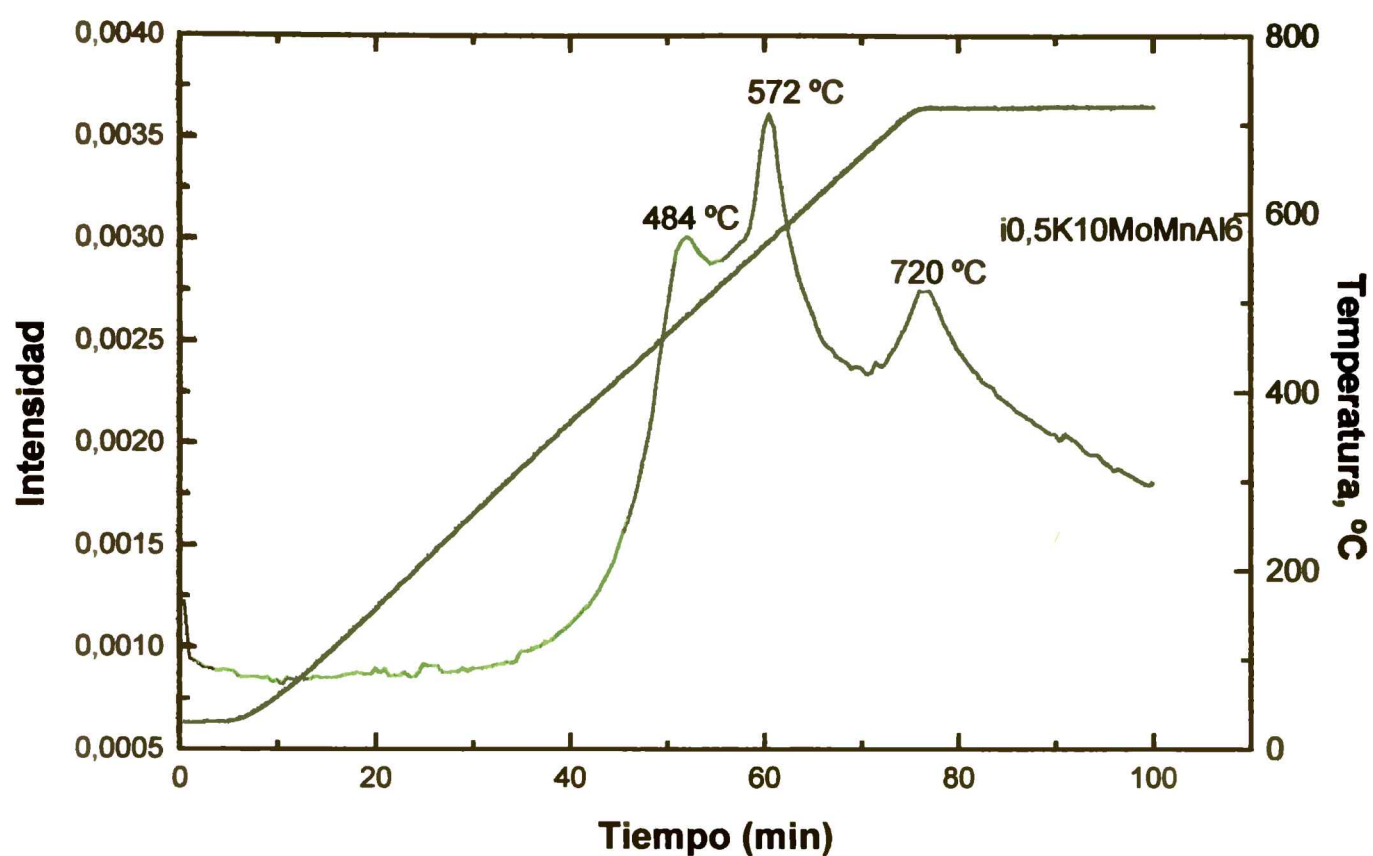


Figura 17: Diagrama de RTP para el catalizador $i0,5K10MoMnAl6$

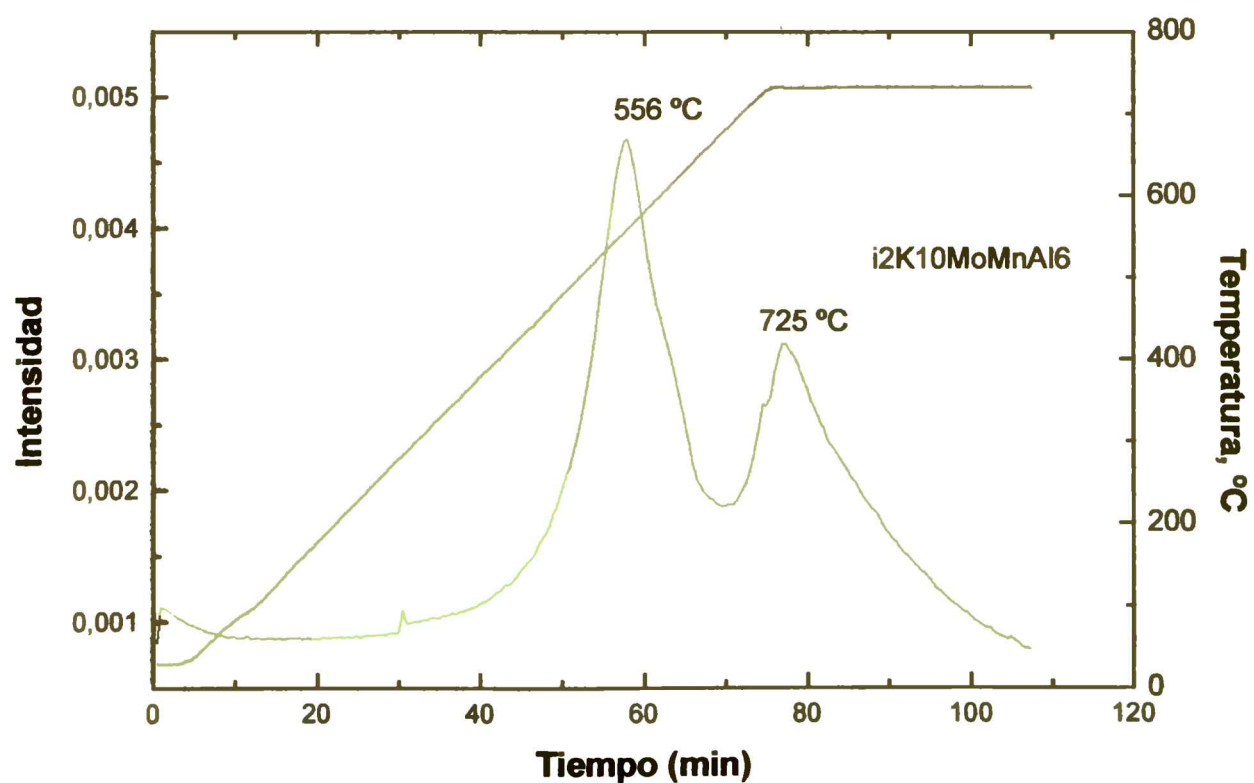


Figura 18: Diagrama de RTP del catalizador $i2K10MoMnAl6$

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

γ - MoMnAl_6 y el segundo aproximándose al pico de 725 °C, con un hombro en una zona a temperaturas menores.

Las figuras 17 y 18 muestran los diagramas de reducción térmica programada de los catalizadores impregnados con 0.5 % y 2% de potasio respectivamente. El potasio también modifica el diagrama original del catalizador sin dopar y lo muestra diferente del caso de dopado con calcio. Para una carga del 0.5% de potasio y respecto al catalizador γ - MoMnAl_6 , el primer pico muestra un aumento de la temperatura de reducción y un cambio relativo de intensidades que hacen más definido al segundo pico a 572 °C, que también se desplaza hacia temperaturas mayores en unos 10 °C. No se observa la aparición de ningún pico intermedio entre los dos de mayores temperaturas. Cuando la carga del dopante es del 2%, el diagrama cambia completamente mostrando dos picos bien definidos y diferentes a aquellos mostrados por el catalizador γ - $\text{Ca}_2\text{MoMnAl}_6$. Las diferencias principales son: a) la diferencia en la temperatura del primer pico (556 °C-490°C) para el potasio y el calcio, respectivamente; b) la proporción entre ellos siendo en el caso del potasio mucho mayor el primer pico que el segundo; c) en el catalizador dopado con calcio aparece un tercer pico cerca de 700°C.

5.3.1.4. Espectroscopia Laser Raman

Ferradon et al. (9) publicaron resultados del análisis por espectroscopia Raman de muestras de óxido de manganeso. Los resultados indicaron que MnO_2 muestra una señal muy débil a 650, 588 y 532 cm^{-1} . Mn_2O_3 también muestra bandas débiles a 710, 665, 382 y 318 cm^{-1} . Mn_3O_4 mostró señales intensas a 666, 486, 384, 329 y 300 cm^{-1} , y

Capítulo 5 ***CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS***

MnO a 1010, 664, 514, 382, 328, 298 y 150 cm^{-1} . La Figura 19 muestra el espectro Raman del óxido de manganeso puro.

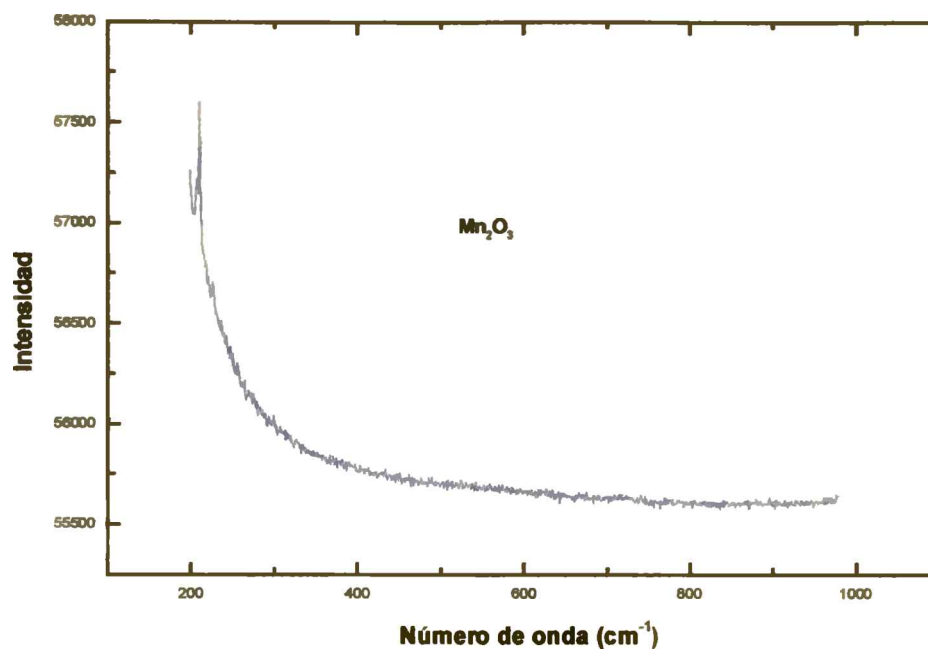


Figura 19: Espectro Raman del óxido de manganeso.

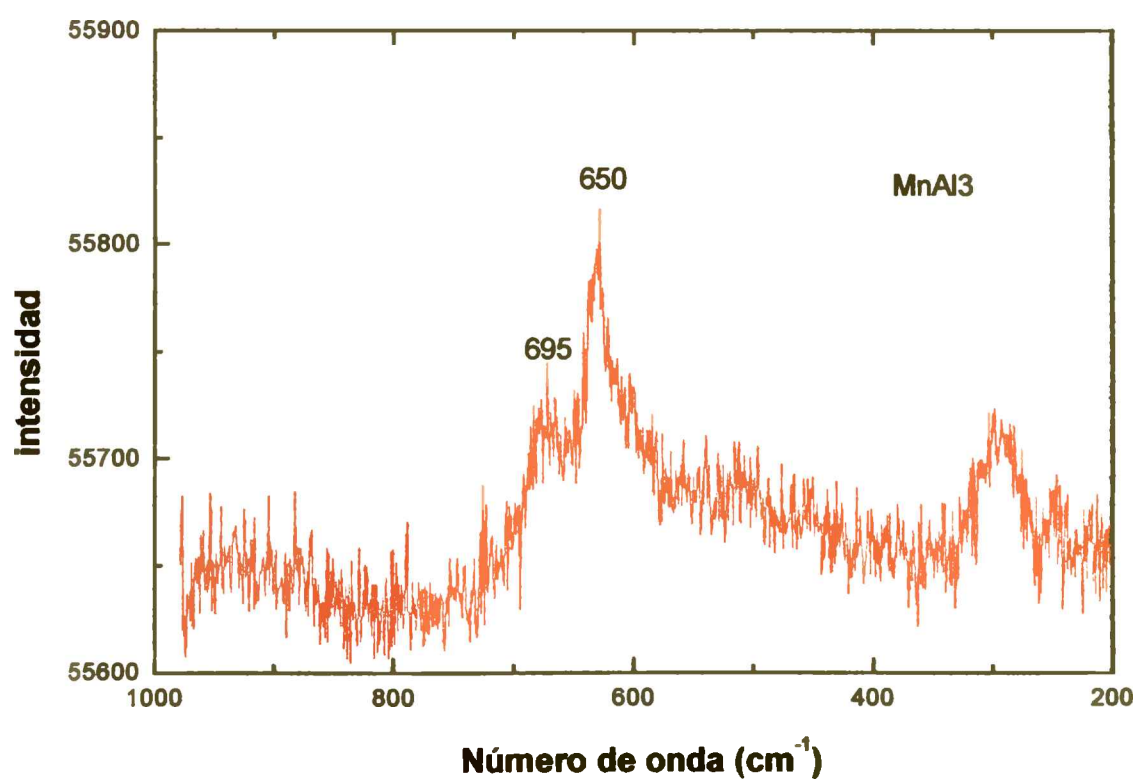


Figura 20: espectro de Raman para el compuesto MnAl3

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS”

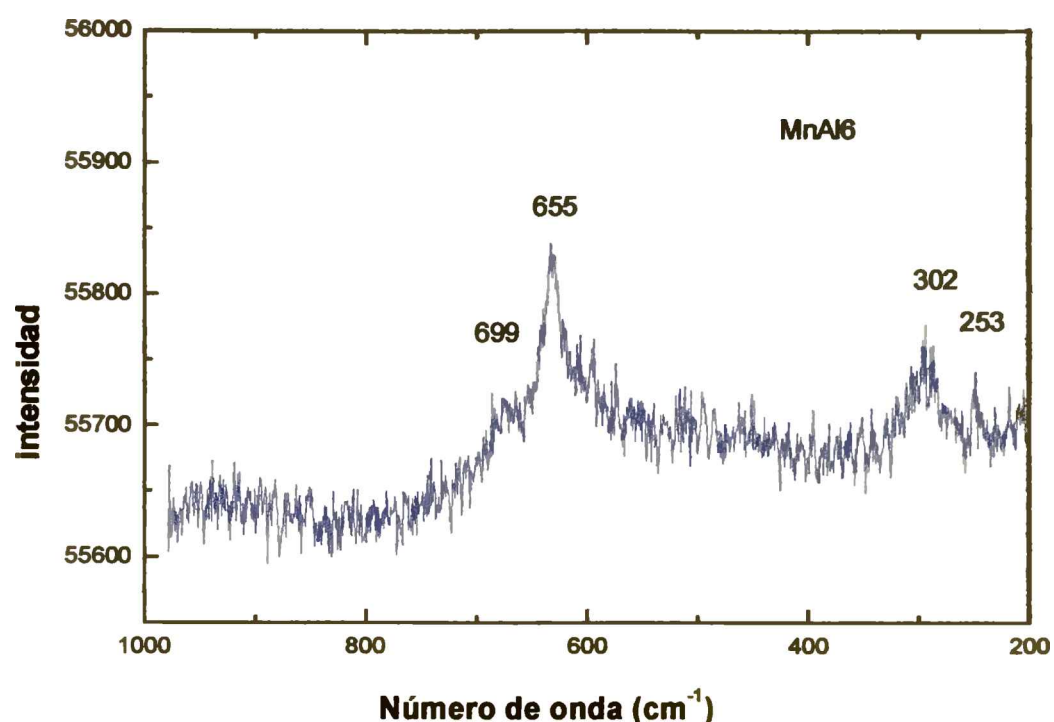


Figura 21: espectro Raman del compuesto MnAl6

La figura 20 muestra el espectro de Laser Raman para el compuesto MnAl3. El compuesto MnAl3 muestra tres bandas características de los óxidos de manganeso. Estas señales son muy débiles y no permiten una clara distinción entre la existencia de Mn_2O_3 y el Mn_3O_4 , lo cual de cualquier manera, indicaría que podría encontrarse al manganeso en sus números de oxidación +3 y +2.

La Figura 21 muestra el espectro Raman del MnAl6. Comparando este espectro con el de menor carga de manganeso se observa una intensificación de las señales ya detectadas.

El agregado de molibdeno debería provocar sobre la superficie la formación de molibdato de manganeso, tal como pudo observarse por Difracción de Rayos X. A modo comparativo se presenta la figura 22 con el espectro de Raman del molibdato de manganeso puro.

Capítulo 5 ***CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS***

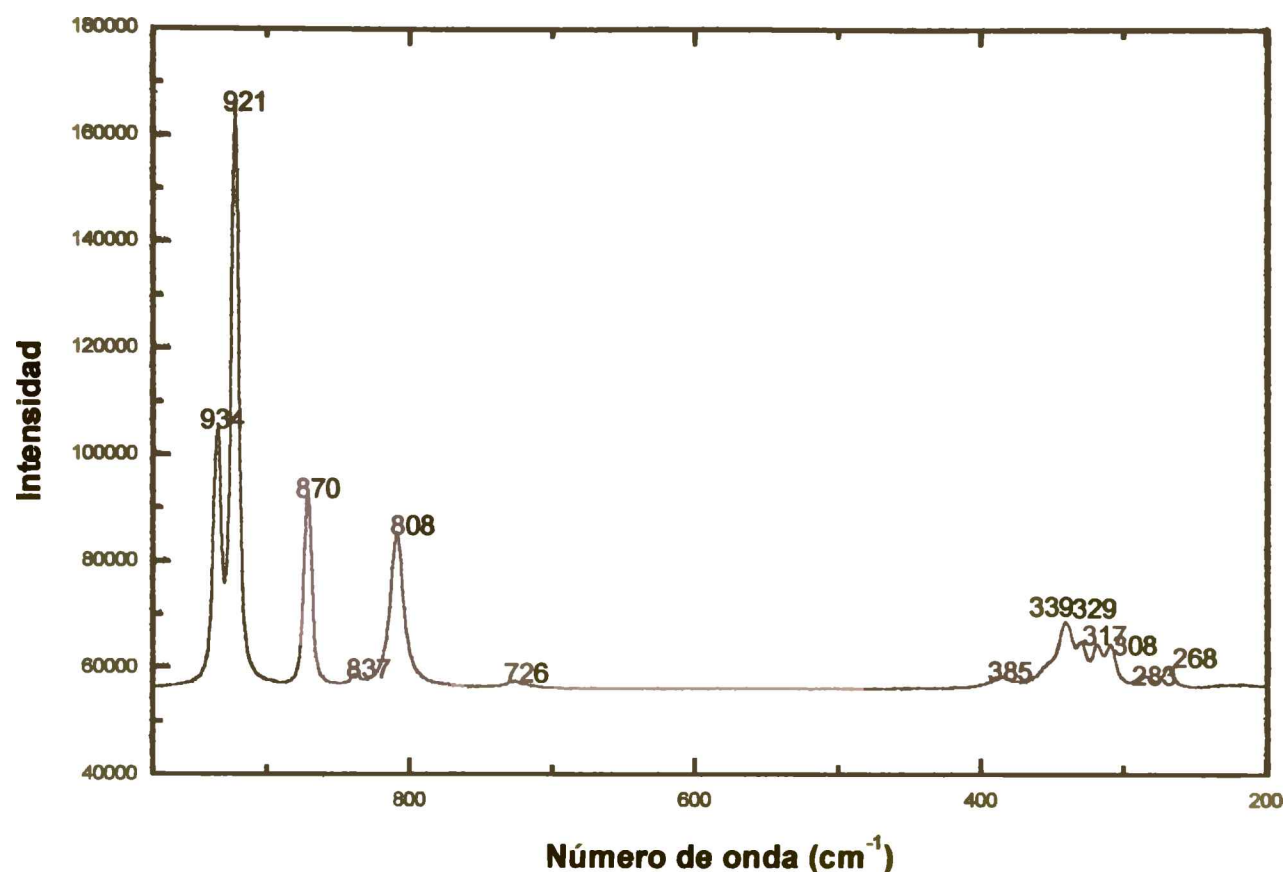


Figura 22: Espectro Raman del molibdato de manganeso

El óxido mixto de molibdato de manganeso fue obtenido de acuerdo al procedimiento descrito en el Capítulo 4.

Tal como ya se describió, las cargas de molibdeno fueron tres para cada soporte compuesto. Analizando los resultados para el primer compuesto, MnAl₃, se observa que en el primer nivel de carga de molibdeno (equimolar con el manganeso) no aparecen, en ninguna de las porciones de muestra analizadas, las bandas correspondientes al molibdato de manganeso (Figura 23).

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

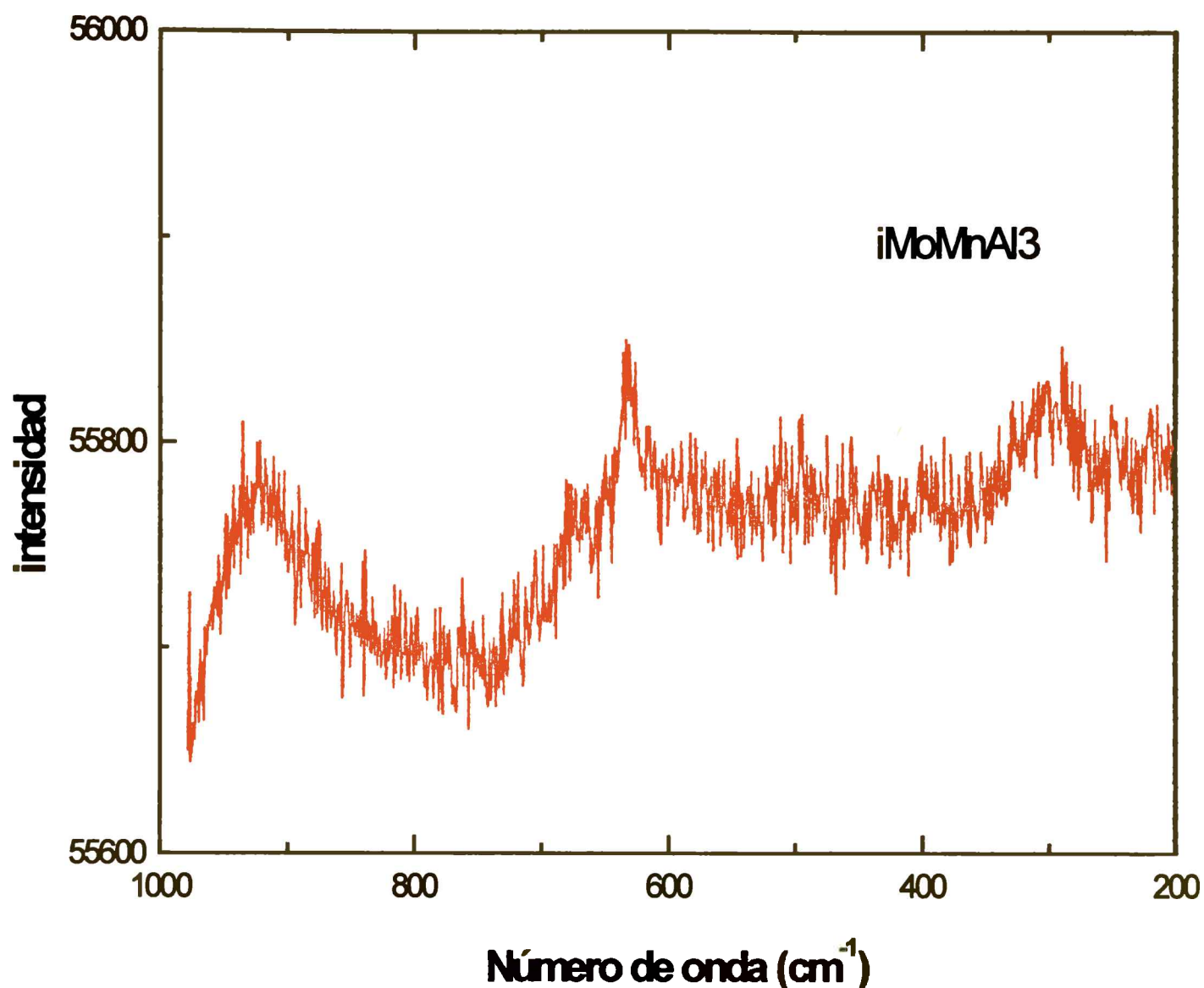


Figura 23: Espectro Raman del catalizador iMoMnAl3

Cuando la carga de molibdeno está en un 10% de exceso se pueden observar claramente todas las bandas correspondientes al molibdato de manganeso. Es importante remarcar la presencia de las bandas a 694 y 655 cm^{-1} asignadas al Mn_3O_4 . La figura 24 muestra el espectro correspondiente. Si bien las bandas son evidentes no puede distinguirse una línea base plana, lo que no permite una buena definición.

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS”

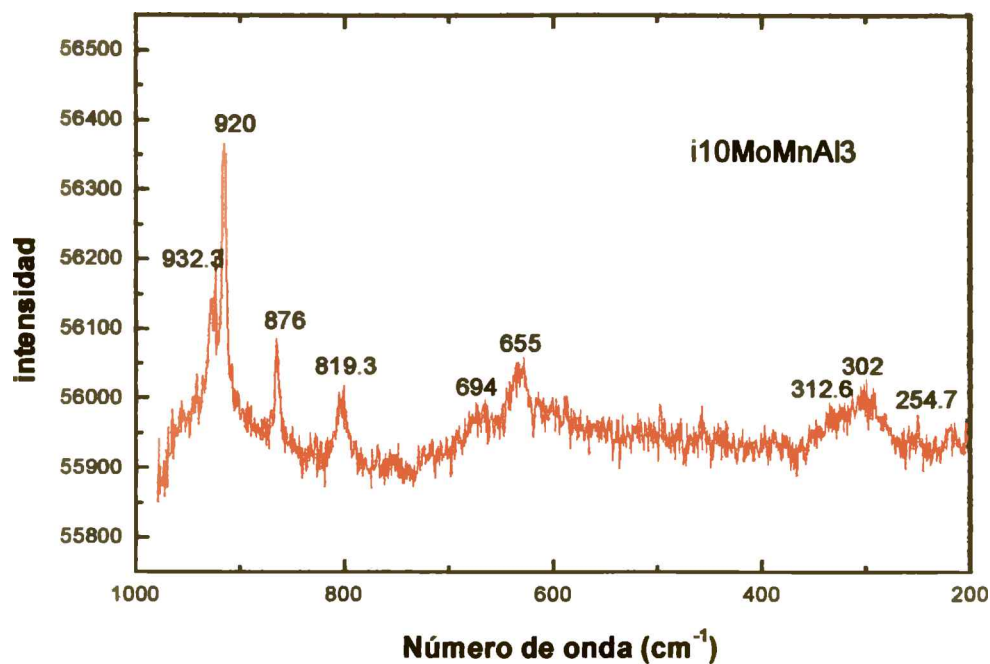


Figura 24: Espectro Raman del catalizador *i*10MoMnAl₃

Lo mismo puede observarse cuando la carga es de un 30% de exceso. Este incremento de carga no se corresponde con una mejora en la definición de las bandas.

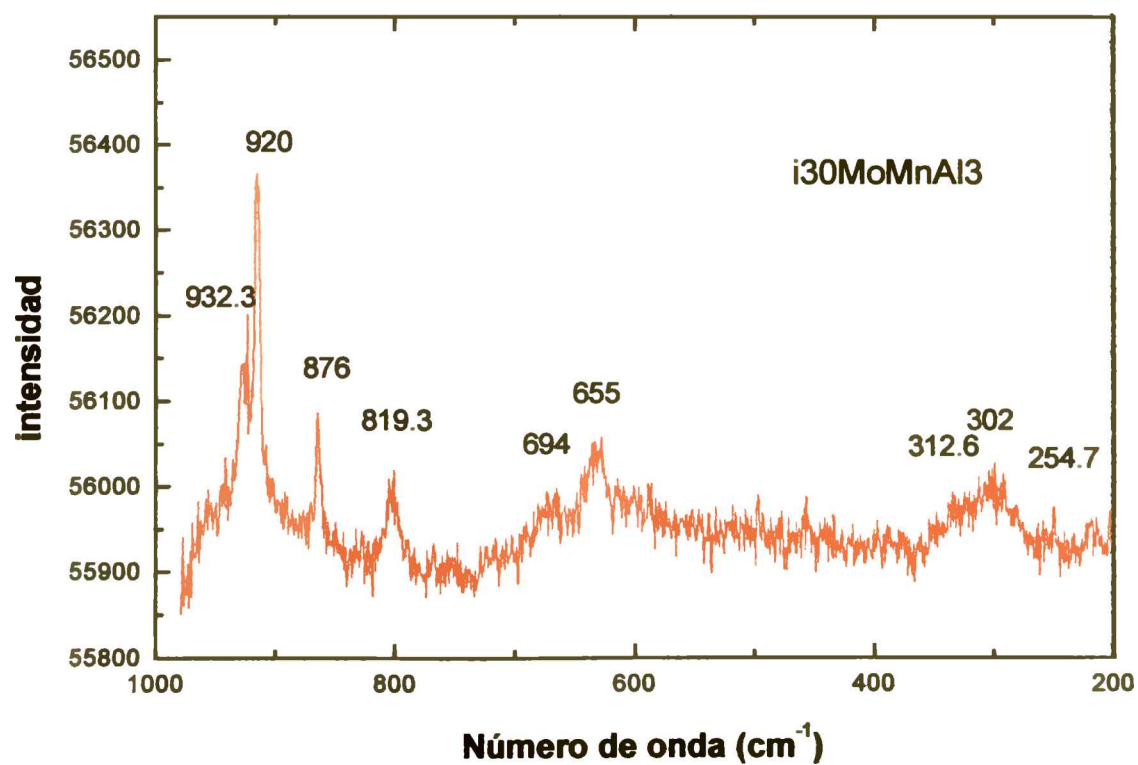


Figura 25: Espectro de Raman del catalizador *i*30MoMnAl₃

Capítulo 5 **"CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"**

El análisis del espectro de los catalizadores después prueba catalítica en la reacción de referencia, indica que el catalizador es ineficiente en la remoción de todo el depósito carbonoso ya que todos muestran una fuerte fluorescencia tal como se observa en la figura 26.

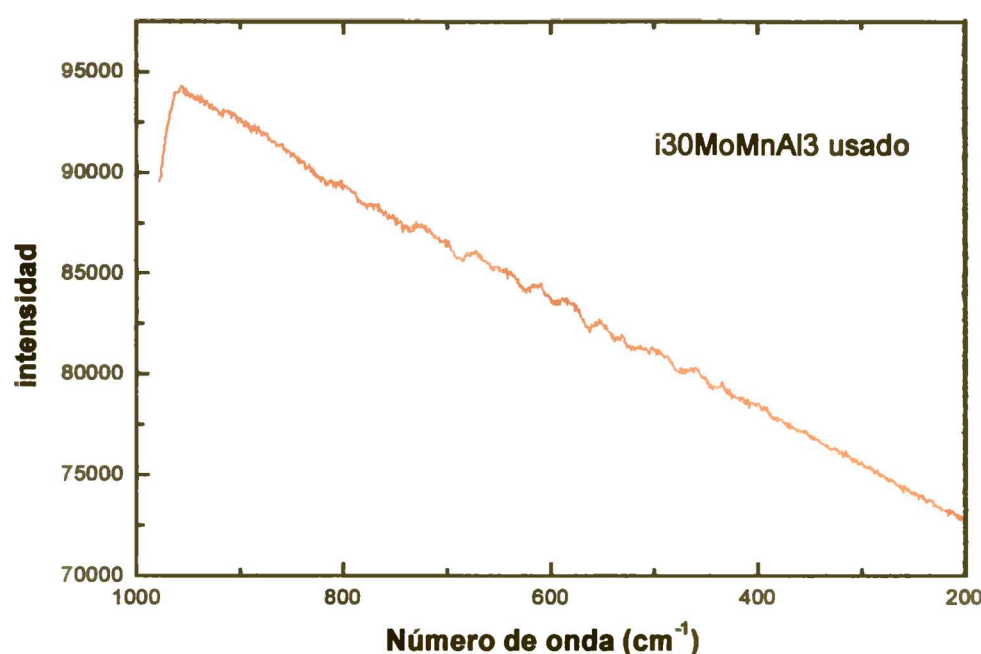


Figura 26: Espectro de Raman del catalizador iMoMnAl3 usado. Este espectro es representativo del de los otros catalizadores analizados después test.

Diferente es el caso de los catalizadores preparados sobre la base del compuesto MoMnAl6. La primera diferencia consiste en que, para el catalizador preparado en cantidades equimolares de molibdeno y manganeso, se encuentran zonas donde la definición de las bandas es excelente demostrando la presencia de un molibdato de manganeso, de alta cristalinidad. Ese espectro puede observarse en la figura 27.

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS"

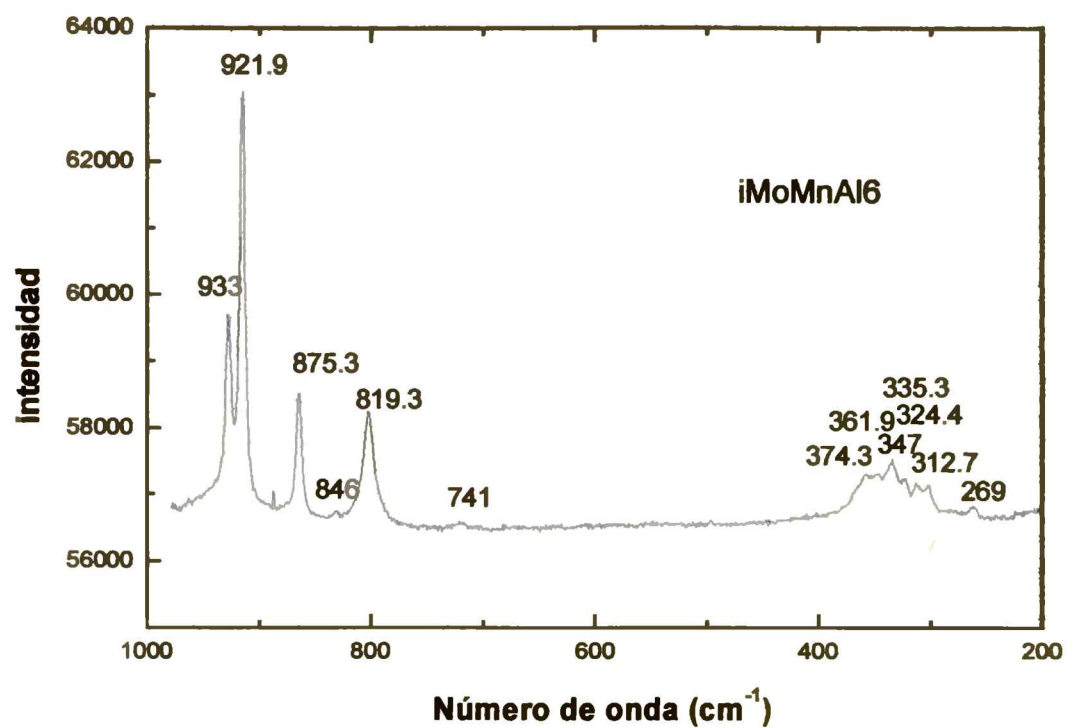


Figura 27: Espectro de Raman para una zona del catalizador *iMoMnAl6*

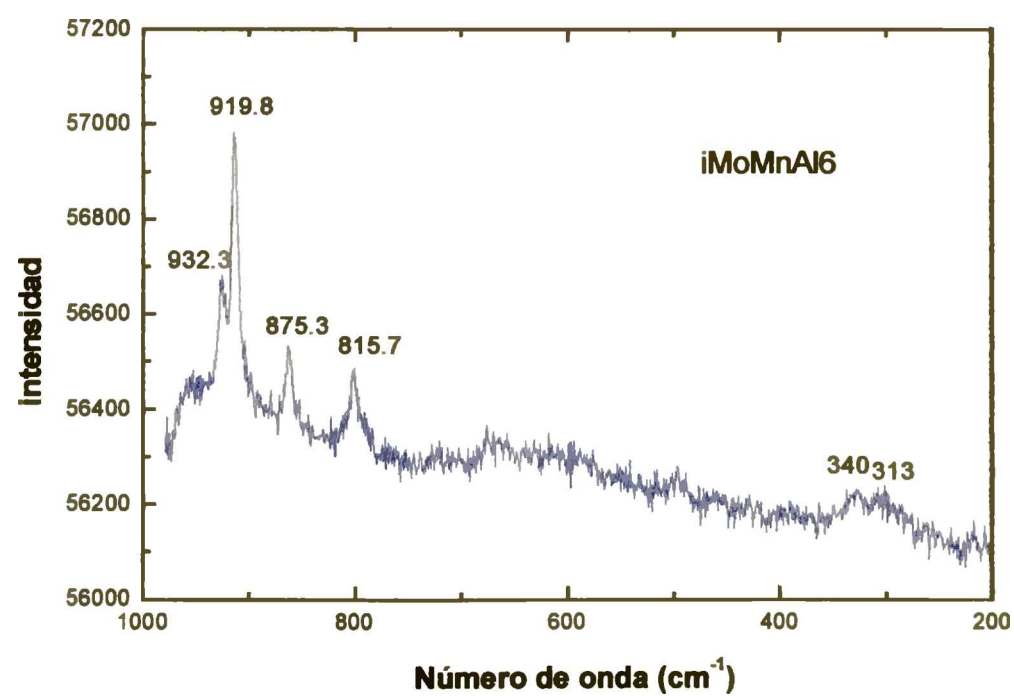


Figura 28: Espectro de Raman para una zona del catalizador *iMoMnAl6*

Capítulo 5 “**CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS**”

En la figura 28 se presenta el mismo análisis realizado en otras zonas del sólido catalítico, observándose que la resolución es bastante diferente. Estas diferencias indican la heterogeneidad del catalizador. También, para este nivel de carga de molibdeno y manganeso, se observa que el catalizador no es eficiente en la remoción del carbón formado producto de la reacción. La figura 29 muestra el espectro correspondiente y común a todos los catalizadores *ix*MoMnAl6 después test catalítico.

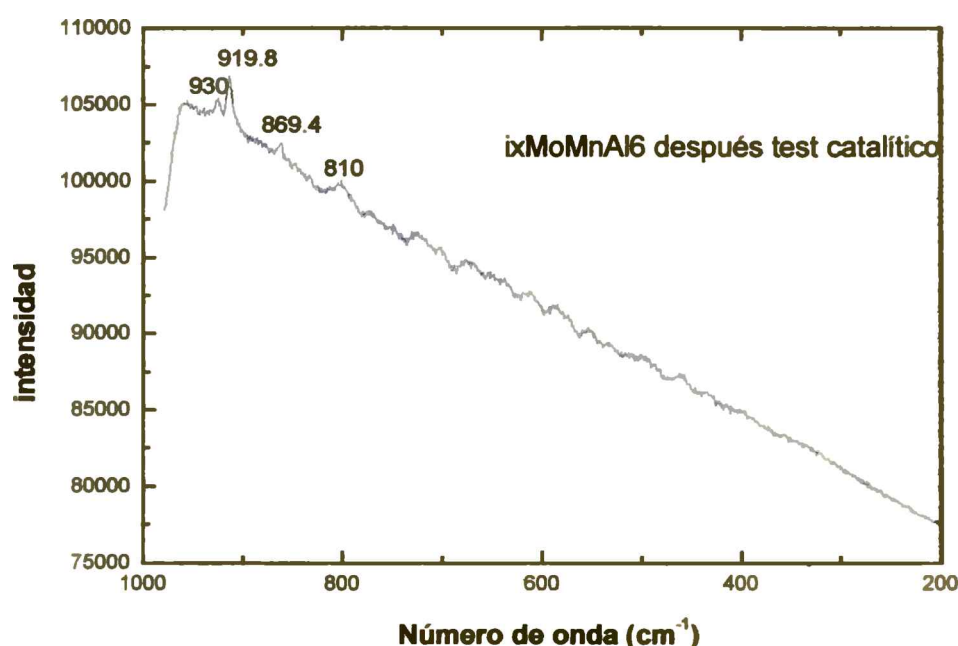


Figura 29: Espectro de Raman para los catalizadores *ix*MoMnAl6

Las figuras 30 y 31 muestran los espectros correspondientes a los catalizadores impregnados con calcio y potasio, respectivamente. Desde la figura 31 puede observarse que, para el caso del potasio, sigue existiendo el MnMoO_4 y aparece una señal correspondiente al MoO_3 indicando una redefinición de la superficie. Comparando con el catalizador base el *i10*MoMnAl6, se observa que se intensifica la señal correspondiente a Mn_2O_3 y a Mn_3O_4 . No es este el caso cuando el promotor alcalino

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS”

utilizado es el calcio. Evidentemente el molibdato de manganeso no es detectado y aparecen nuevas bandas atribuidas a calcitas.

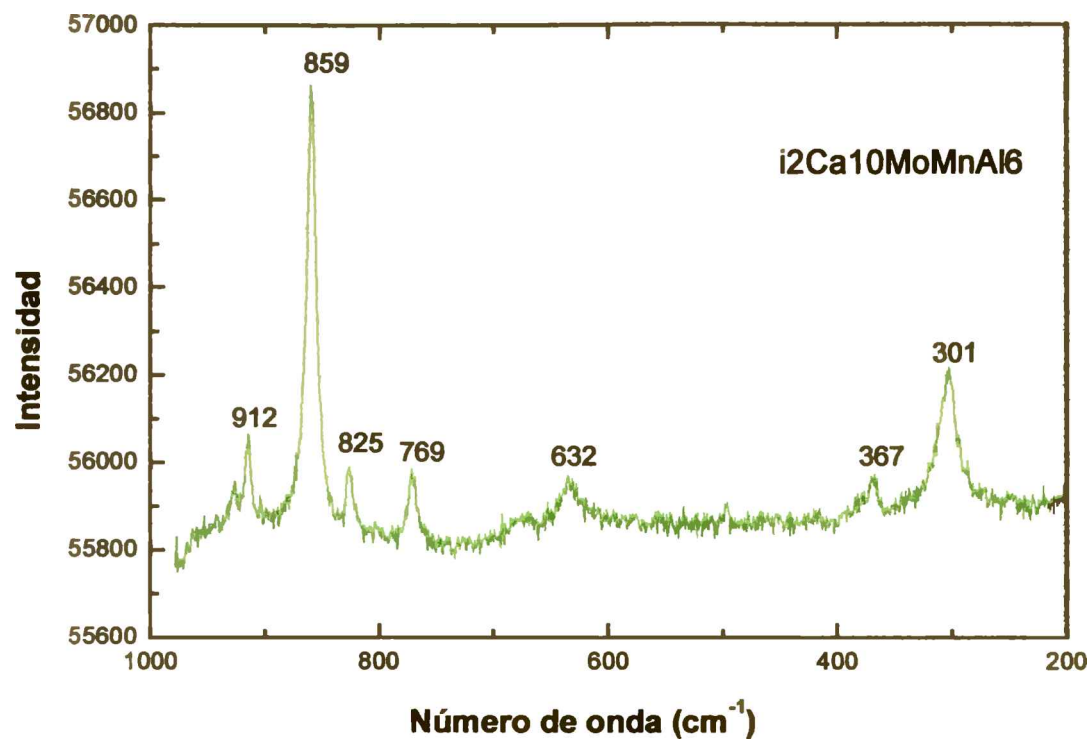


Figura 30: Espectro de Raman para los catalizadores $i2Ca_{10}MoMnAl_6$

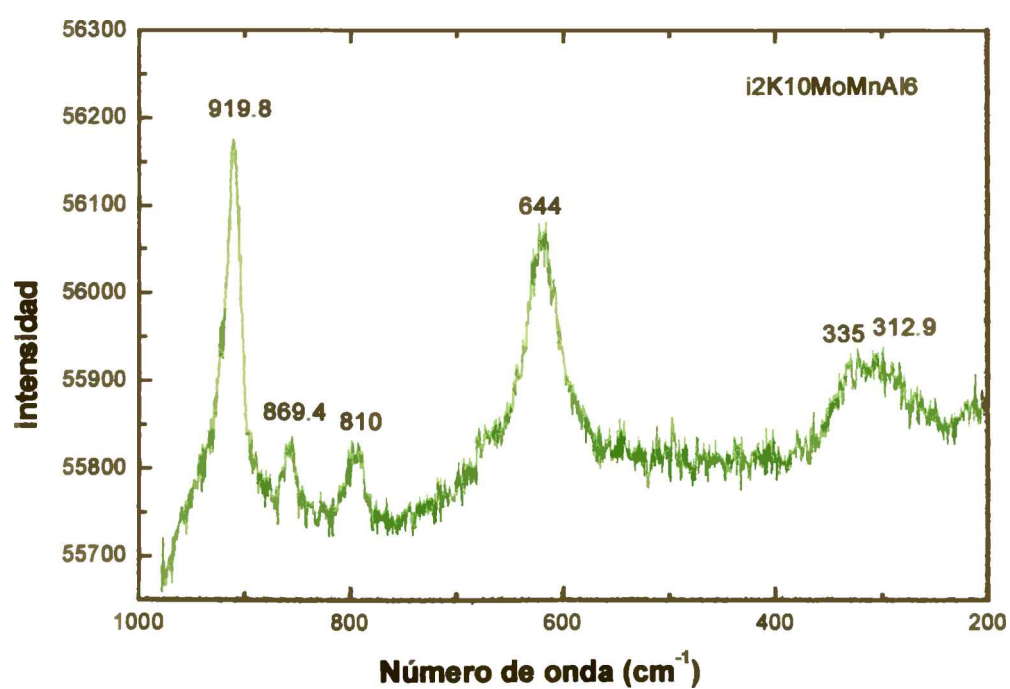


Figura 31: Espectro de Raman para los catalizadores $i2K_{10}MoMnAl_6$

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

5.3.1.5. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS

Los sistemas catalíticos, cuyo estudio presentamos en este capítulo también fueron caracterizados por XPS. En este caso el estudio se focalizó en el análisis del espectro en la zona correspondientes al O 1s, lo que se presenta en las figuras 32 y 33.

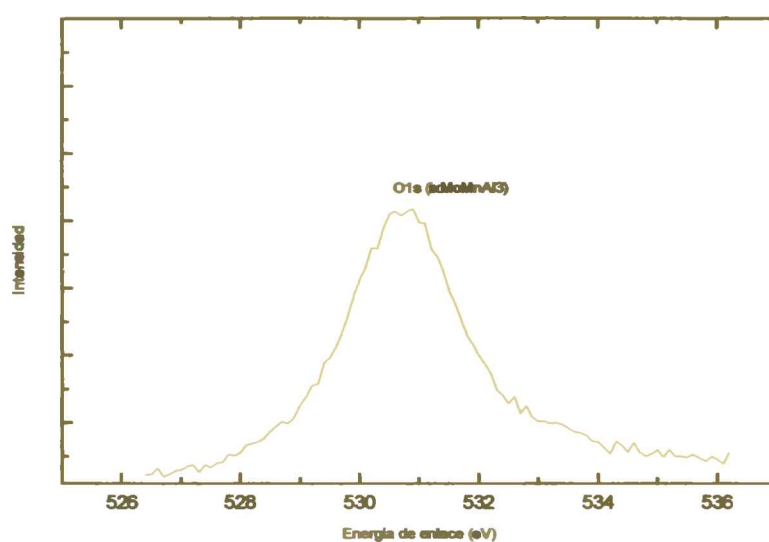


Figura 32: Espectro del O1s obtenido por XPS para el catalizador *i10MoMnAl3*

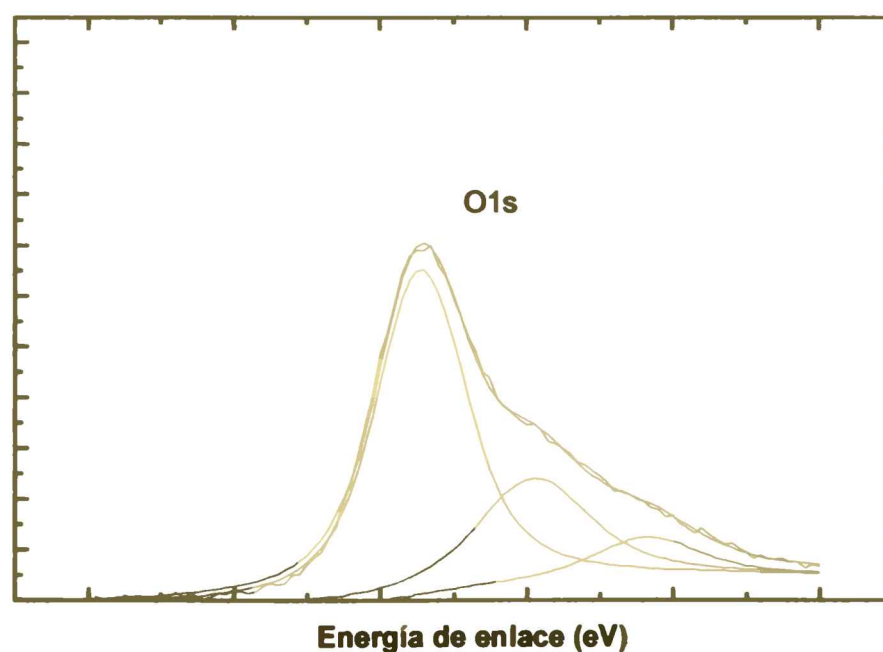


Figura 33: Espectro del O1s obtenido por XPS para el catalizador *i10MoMnAl6*

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

El espectro correspondiente al O1s de los catalizadores α MoMnAl3 no muestran ninguna otra componente que la correspondiente al oxígeno enlazado a los metales.

La deconvolución del espectro del oxígeno 1s, obtenido a partir de los catalizadores α MoMnAl6, muestra que se ha logrado obtener un óxido de manganeso superficial de similares características al bulk. En este espectro se observa que las componentes del oxígeno son similares a aquellas observadas para el catalizador bulk con la presencia de grupos OH y de agua, la cual seguramente puede ser removida por acción de la temperatura.

Las energías de enlace son presentadas en la tabla 2.

Tabla 2: resultados de los análisis por XPS

Catalizador	Elemento	X/YMn	BE (eV)
Mn₂O₃			
	O 1s	1.83	530.1
	C 1s	0.94	
	Mn 2p		642.3
	C 1s	1.33	
MnAl3			
	O 1s	1.81	530.3
	C 1s	2.10	
	Mn 2p	1.00	641.6
	C 1s	1.90	
MnAl6			
	O 1s	1.94	530.2
	C 1s	1.90	
	Mn 2p	1.00	641.8
	C 1s	2.05	

5.3.2. Evaluación catalítica

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

La tabla 3 muestra los resultados de evaluación catalítica para la reacción de oxideshidrogenación de propano a propileno. Las condiciones de evaluación son las ya descritas para los catalizadores del Capítulo 4.

El soporte compuesto MnAl no es selectivo a propileno y produce primordialmente CO₂ en lugar de CO.

El sistema catalítico $ix\text{MoMnAl}_y$ presenta similares niveles de selectividad y conversión, independientemente de la carga de molibdeno. Los catalizadores preparados sobre la base del soporte MnAl₃ son, a similar conversión, menos selectivos que los preparados sobre la base del soporte MnAl₆. Los rendimientos de los catalizadores a bajos niveles de conversión son muy altas. Cuando la carga de molibdeno es elevada ($x=30$) se observa la producción de productos de craqueo.

El dopado con potasio produce una abrupta pasivación del catalizador base. El rendimiento a propileno se incrementa notablemente para la carga más baja de potasio pero disminuye en el caso de mayor carga.

El dopado con calcio mantiene el nivel de conversión, para la carga más baja y la incrementa notablemente para la carga más alta. El rendimiento a propileno disminuye notoriamente en ambos casos. El catalizador $i2\text{CaMoMnAl}_6$ produce además CO.

Tabla 3: Datos de actividad catalítica de los catalizadores $ix\text{MoMnAl}_y$

Temperatura, °C	Conversión	MnAl ₆		
		Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆
300	2.02	2.02	0	0
350	7.25	6.92	0	0.33
400	19.15	17.84	0	1.31
500	24.12	21.73	0.46	1.80

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

iMoMnAl6

Temperatura, °C	Conversión	Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆	Rendimiento a C ₂ H ₄
350	0.53	0.20	0	0.33	0
400	1.80	0.51	0	1.29	0
450	5.83	1.76	0	4.08	0
500	20.17	5.18	7.25	7.49	0.24
550	34.50	10.42	14.63	8.82	0.63

i10MoMnAl6

Temperatura, °C	Conversión	Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆	Rendimiento a C ₂ H ₄
350	1.05	0.77	0	0.28	0
400	3.22	1.11	0	2.12	0
450	9.75	4.29	0	5.35	0.10
500	31.11	10.20	12.60	7.92	0.39

i30MoMnAl6

Temperatura, °C	Conversión	Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆	Rendimiento a C ₂ H ₄
350	0.58	0.18	0	0.40	0
400	3.99	0.80	1.06	2.13	0
450	10.93	3.21	2.44	5.20	0.09
500	25.81	8.30	9.45	7.76	0.30
550	34.28	10.81	13.89	8.98	0.61

i10MoMnAl3

Temperatura, °C	Conversión	Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆	Rendimiento a C ₂ H ₄
400	1.37	1.04	0	0.33	0
450	6.52	3.37	0	3.15	0
500	23.95	7.50	10.43	6.03	0
550	32.81	10.73	14.69	7.39	0

i30MoMnAl3

Temperatura, °C	Conversión	Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆	Rendimiento a C ₂ H ₄
350	0.44	0.22	0	0.22	0
400	2.77	0.77	0	1.99	0
450	7.14	3.21	2.84	4.19	0.11
500	21.96	6.15	9.15	6.39	0.27
550	33.70	10.11	14.57	8.43	0.60

i05KMnAl6

Temperatura, °C	Conversión	Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆	Rendimiento a C ₂ H ₄
400	0.27	0.12	0	0.15	0
450	2.01	0.31	0	1.70	0
500	5.6	0.88	0	4.72	0
550	12.39	3.11	0	9.28	0

i2KMnAl6

Temperatura, °C	Conversión	Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆	Rendimiento a C ₂ H ₄
400	0.3	0.3	0	0	0
450	1.46	0.70	0	0.76	0
500	3.30	1.51	0	1.79	0
550	7.31	3.36	1.12	2.83	0

i05CaMoMnAl6

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

Temperatura, °C	Conversión	Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆	Rendimiento a C ₂ H ₄
400	0.84	0.54	0	0.30	0
450	4.77	1.66	0	3.12	0
500	17.39	4.50	6.45	6.45	0
550	32.92	9.33	15.34	8.25	0

***i*2CaMoMnAl6**

Temperatura, °C	Conversión	Rendimiento a CO ₂	Rendimiento a CO	Rendimiento a C ₃ H ₆	Rendimiento a C ₂ H ₄
400	5.61	4.38	0	1.23	0
450	18.44	10.03	5.83	2.58	0
500	27.08	15.72	7.21	4.15	0

5.4. Discusión

5.4.1. Descripción de los catalizadores

5.4.1.1. Compositos manganeso-alúmina

La alúmina original utilizada es predominantemente γ -alúmina. La superficie específica es disminuida por medio de la calcinación hasta alcanzar una superficie de aproximadamente $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A partir de este soporte se puede sintetizar el composito de manganeso-alúmina.

En el capítulo 4 se han descrito las características del sistema catalítico Mn-Mo-O tanto desde el punto de vista de la reacción en el estado sólido, que tiene lugar entre estos elementos, como de la arquitectura superficial resultante. Sobre la base de esos resultados se proyectó la síntesis de catalizadores soportados sobre alúmina, buscando: a) mayor superficie específica de reacción y b) estabilizar las fases activas a partir de centros de anclaje.

Como ya se describió, el MnO_x puro se reduciría en tres etapas: MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO . La primer etapa tendría lugar a temperaturas relativamente bajas. Es

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

esperable que la alúmina modifique las temperaturas de reducción del óxido de manganeso.

Los resultados de RTP y DRX de los compositos indican que las fases de óxido de manganeso, preparadas a partir de la impregnación con diferentes cargas sobre alúmina, muestran las mismas propiedades del óxido de manganeso bulk y sugieren que se encuentra en estados de oxidación inferiores a +4.

Efectivamente, el catalizador preparado con nitrato de manganeso como precursor de impregnación, exhibe muchas de las propiedades características de los compuestos de óxido de manganeso bulk. Los resultados sugieren que el óxido de manganeso estaría sobre la alúmina soporte bajo la forma de partículas microcristalinas. Así lo corroboran los resultados de X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, que muestran energías de enlace muy similares a las del óxido bulk usado como referencia cuando la carga de manganeso es la más alta (MnAl6).

Los resultado de RTP muestran también un pico agudo de reducción que no se desplaza demasiado de aquel de referencia correspondiente al óxido de manganeso bulk. Los espectros de Raman son similares a las que podrían presentar el óxido de manganeso en sus estados de oxidación +2 y +3, Mn_3O_4 o Mn_2O_3 . Esto es corroborado por DRX que presenta las señales más intensas del Mn_2O_3 . Considerando la gran carga de óxido de manganeso que contiene el catalizador MnAl6, la pequeña señal obtenida por DRX indicaría que el óxido se encuentra bajo la forma de partículas microcristalinas altamente dispersas.

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

Cuando la carga en manganeso es del 3%, los resultados obtenidos son diferentes a los observados para el 6 %. En el composito MnAl3, la energía de enlace obtenida por XPS es mayor que en MnAl6 indicando interacción con el soporte.

Aparentemente el óxido de manganeso estaría altamente disperso e interactuando fuertemente con la alúmina. La energía de enlace, observada para Mn2p_{3/2}, es mayor que la que presentan tanto el óxido de manganeso bulk como el composito MnAl6 (642.3 - 641.6 - 641.8 eV respectivamente). Esta mayor energía de enlace estaría reflejando la interacción del manganeso con su entorno y que particularmente podría ser con el soporte alúmina. Esto indicaría en concordancia con lo reportado en la literatura (10-13) para fases bidimensionales de óxidos metálicos sobre alúmina. No obstante no estarían indicando la formación de un compuesto con la alúmina tal como MnAl₂O₄.

Los espectros Raman de los compositos muestran corrimientos respecto al óxido bulk y entre ellos. Estos corrimientos afirmarían lo observado en este trabajo y en línea con Kagani et al. (14). Así podríamos decir que en el caso del MnAl6 estaríamos en presencia de microcristalitos de óxido de manganeso altamente disperso, mientras que en MnAl3 el óxido de manganeso sólo lo estaría en forma parcialmente cristalina y predominantemente como óxido metálico superficial. Además, los resultados de DRX indican que el estado de oxidación del manganeso sería predominantemente +3 aunque no pueda descartarse el +2, pero Raman, que es especialmente sensible al Mn₃O₄, muestra que también existe y en cantidades importantes el estado +2 (banda a 655 cm⁻¹). Quizás esto podría explicar el corrimiento del segundo pico obtenido por RTP. De este modo podría decirse que por el método de síntesis elegido se ha obtenido un composito

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

sobre la base de manganeso en sus estados de oxidación +2 y +3 y que, de acuerdo al nivel de carga, alcanzó una estructura microcristalina altamente dispersa.

Puede descartarse, en las condiciones de síntesis usadas, la presencia de enlaces Mn-O-Al que indicarían la formación de compuestos entre el manganeso y el soporte. La presencia de grupos OH superficiales fue corroborada por XPS. De este modo el composito obtenido guarda las características del óxido masivo utilizado en el capítulo 4 como base de los catalizadores $ix\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$. Por lo tanto muchos de los presupuestos planteados previamente son aplicables a la discusión propuesta en este capítulo.

Una conclusión importante sobre la síntesis de los compositos es que se ha logrado reproducir, en los términos de un catalizador soportado, similares condiciones superficiales que las que poseía el óxido masivo. Esto se resume en:

- ❖ Presencia de grupos de OH superficiales
- ❖ Estado de oxidación del manganeso +2 y +3

Comparando el composito con los óxidos de manganeso bulk se observa una fuerte pérdida de actividad de combustión. La mayor estabilidad de las especies de manganeso soportadas, descrita en los párrafos precedentes, sería la responsable de este comportamiento respecto a la combustión.

5.4.1.2. Catalizadores $ix\text{MoMnAl}_y$

Ambos compositos preparados fueron impregnados con tres niveles de molibdeno, equivalentes entre sí ya que en cada caso están referidos a la cantidad de manganeso (iguales relaciones Mo/Mn para i , exceso de 10 % y exceso de 30%).

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

El agregado de molibdeno no produce ninguna alteración en la superficie específica de los compositos. Aparentemente la probable existencia de nuevos arreglos superficiales en términos de las fases presentes, no va acompañada de un proceso de rearrreglos texturales.

Como ya fue demostrado en capítulo 4, la reacción en el estado sólido entre el manganeso, el molibdeno y el oxígeno, es factible y puede ocurrir fácilmente en las condiciones de calcinación utilizadas. Los resultados de DRX son coherentes con esta aseveración, permitiendo observaciones de gran importancia. Así, mientras que para el composito MnAl6, el incremento de la carga de molibdeno no muestra MoO₃ libre y permite observar una señal creciente de MnMoO₄, los catalizadores sobre la base del composito MnAl3 no muestran a ninguno de los dos compuestos. La ausencia de la señal del MoO₃ es fácilmente interpretable en términos de la total reacción del molibdeno con el manganeso. Por el contrario la ausencia de la señal correspondiente al MnMoO₄, en los catalizadores sobre la base de MnAl3, podría indicar la formación de un compuesto intermediario no cristalino. De cualquier manera, la DRX no es lo suficientemente sensible para condiciones en las que se presenten microcristales altamente dispersos. No obstante es muy interesante que para similares relaciones Mo/Mn, la reacción en el estado sólido evoluciona de manera diferente. Obviamente las cantidades son menores en el composito MnAl3 pero lo suficientemente grandes como para ser detectadas por DRX. Para intentar comprender esto, hay que tener en cuenta la descripción de los compositos realizada en la primera parte de la discusión, particularmente sobre cómo se encontrarían las especies del óxido de manganeso.

Capítulo 5 **“CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”**

Tres descripciones posibles serán la base de esta parte de la discusión:

- a) El manganeso se encontraría en la superficie de la alúmina como óxido de manganeso y no como aluminatos.
- b) Cuando la carga del composito es la mayor, el óxido de manganeso estaría principalmente como microcristales altamente dispersos. Cuando la carga es la menor, si bien existirían microcristales, el manganeso podría estar también bajo la forma de especies poliméricas. En ambos casos se superaría a la monocapa.
- c) Tal como se observó en el capítulo 4, cuando el manganeso se encuentra en los estados de oxidación +3 y +2 presenta superficialmente centros OH que podrían ser lugares de anclaje para el molibdeno.

La RTP ha mostrado ser una excelente técnica de caracterización de este tipo de catalizadores y en este caso junto a Raman y XPS permitirán una descripción adecuada del sistema bajo estudio.

Si bien DRX no mostró las señales del MnMoO_4 en los ixMoMnAl_3 , los resultados de RTP muestran claramente la existencia de una temperatura de reducción que correspondería al óxido mixto MnMoO_4 y una ligera tendencia al incremento del área que expresa el consumo de hidrógeno correspondiéndose con el aumento de la carga de molibdeno. Esta misma tendencia se observa en los catalizadores ixMoMnAl_6 . La espectroscopía Raman, que permite precisar la existencia de esta fase, indica que en ambos casos se habría formado el MnMoO_4 aunque solo con buena definición para la mayor carga de manganeso. Este dato es curioso remarcando el hecho de que el

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

molibdeno y el manganeso están en proporciones similares y en cargas lo suficientemente elevadas como para ofrecer una buena señal de respuesta.

Evidentemente, para los $ix\text{MoMnAl}_3$, el molibdeno alcanzaría un entorno similar que el del MnMoO_4 aunque no el grado de organización estructural de los $ix\text{MoMnAl}_6$. No obstante, al usar en ambos casos el mismo método de impregnación y las mismas proporciones Mn/Mo, en $ix\text{MoMnAl}_6$ la definición para el MnMoO_4 es excelente aunque no es homogénea en toda la superficie (Figura 28).

Analizando los dos primeros picos de reducción se podrían inferir interesantes observaciones que facilitan la descripción de la superficie.

El descenso de la temperatura de reducción del primer pico en $ix\text{MoMnAl}_6$ respecto a la serie $ix\text{MoMnAl}_3$, indicaría que parte del manganeso se encuentran en esta serie como óxido. Este pico no cambia la temperatura de reducción con el aumento de la carga de molibdeno por lo que podría presuponerse que corresponde a manganeso que no interactúa con el molibdeno.

En la serie $ix\text{MoMnAl}_3$ el corrimiento de la temperatura de reducción del segundo pico con el aumento de la carga de molibdeno podría indicar la presencia de manganeso interactuado de alguna manera con el molibdeno.

En ambas series sería esperable encontrar, de acuerdo a lo descrito: óxido de manganeso, manganeso interactuado con molibdeno, molibdato de manganeso cristalino y molibdato de manganeso no cristalino. Estas diferentes fases se encontrarían contribuyendo en distintas proporciones, en función de la concentración de manganeso. Una imagen de cada una de ellas sería:

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

ixMoMnAl3: estaría formado por una superficie totalmente cubierta por óxido de manganeso u otras especies de manganeso. Las especies preponderantes serían: manganeso interactuando con el molibdeno y una estructura de Mn-Mo-O cuya temperatura de reducción, en las condiciones experimentales utilizadas, es similar a la del MnMoO_4 , aunque sin conformar especies cristalinas.

ixMoMnAl6: convivirían en la superficie, óxido de manganeso +3 y +2, con MnMoO_4 en distintos grados de cristalinidad. El hecho que los primeros picos de reducción no cambien de T_{red} con el aumento de la carga de molibdeno permitirían suponer que en esta familia de catalizadores, el MnMoO_4 se formaría a partir de un núcleo original y a partir de él crecería sin afectar al resto del manganeso.

Los resultados de XPS, en particular la deconvolución del espectro correspondiente al O1s, permiten aseverar que los centros OH podrían hacer las veces de centros de anclaje, tal como se discutió para los catalizadores *ixMo/Mn₂O₃*.

En el caso de los catalizadores *ixMoMnAl3*, las características de las especies de óxido de manganeso determinarían la ausencia de centros OH de anclaje y, por lo tanto, explicarían la descripción realizada.

5.4.1.3. Catalizadores *ixCa10MoMnAl3* y *ixK10MoMnAl6*

Burch y col. (15) han sugerido que la función de los promotores alcalinos podría ser el envenenamiento de los sitios de oxidación completa. Esto actuaría sobre los óxidos metálicos conduciendo a la observada disminución de la actividad.

En nuestros catalizadores, la superficie específica no se modifica con el agregado de los promotores Ca y K.

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

Un análisis tan simple como DRX permite dos observaciones sumamente interesantes:

- ◆ La carga de K elimina gradualmente al MnMoO_4 .
- ◆ La carga de Ca elimina totalmente el MnMoO_4 y aparecen nuevas líneas de difracción adjudicadas a *calcitas*, aunque no pueda descartarse la presencia de molibdato de calcio.

A la luz de los resultados de RTP se observa que el calcio induce, aún a muy pequeñas concentraciones (0.5%), la formación de un compuesto con temperatura de reducción similar a la del MnMoO_4 . Es evidente que el primer pico de reducción indica la presencia de MnO_x sin interacción. Probablemente se ha descompuesto el MnMoO_4 dando lugar a la aparición de otro compuesto determinado por DRX como calcita. Cuando la carga de calcio es la más baja reaparecen en el espectro de Raman las bandas del Mn_2O_3 . A mayores cargas de calcio bandas de Mn_3O_4 son las que predominan. El calcio tal como reportara Mc Carty y col. (7) podría formar carbonatos superficiales cuya pronta descomposición constituiría la ruta por la cual se reconfiguraría la superficie catalítica.

Por su parte el potasio, para la carga más alta muestra una clara distinción de dos fases en el catalizador: el óxido de manganeso y el molibdato de manganeso.

La presencia de potasio provocaría la eliminación de las fases intermedias, dejando bien distinguidas las mencionadas de MnO_x y MnMoO_4 y favoreciendo la aparición de fases de estructura y estequiometría no definida. Cuando la carga de potasio es

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

relativamente grande (2%), una fracción importante de la fase MnMoO_4 resulta destruida, dando lugar, probablemente, a la formación de K_2MoO_4 .

Sobre la base de estas descripciones se intentarán explicar los resultados de actividad catalítica.

5.4.2. Comportamiento catalítico

Del análisis del comportamiento catalítico de los sistemas $x\text{MoMnAl}_y$, surgen dos aspectos importantes que merecen señalarse:

- a) Si se comparan las dos familias de los catalizadores entre sí, se puede observar que los niveles de selectividad y conversión son similares, independientemente de la carga de molibdeno.
- b) A similar nivel de conversión, los catalizadores obtenidos en base al soporte MnAl_3 son menos selectivos que los sintetizados en base al soporte MnAl_6 .

Es importante mencionar que a bajos niveles de conversión se logran selectividades importantes que puestas en términos de rendimientos resaltan aún más.

A partir de la descripción propuesta de estos catalizadores podría sugerirse que cuando el entorno de las especies molibdeno es diferente de aquél que provee el MnMoO_4 , no estableciéndose las condiciones que favorezcan la producción selectiva de propileno. Este fenómeno se profundiza cuando se utilizan dopantes alcalinos. Estos resultados van en el mismo sentido que los obtenidos para los catalizadores $x\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$.

En catalizadores reportados en la literatura, la adición de metales alcalinos muestra en general un aumento de la selectividad a la olefina correspondiente, a expensas de una

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

disminución de la conversión (17). Hay cambios atribuibles a la pérdida de superficie mientras que otros cambios han sido atribuidos a la naturaleza de los iones (18). En la literatura, en general se ha observado que si bien los dopantes podrían modificar fuertemente las propiedades catalíticas, normalmente no se observan cambios en las propiedades bulk (19). Retomando la imagen descrita de los catalizadores dopados planteada en los párrafos anteriores, se puede aseverar que el caso presentado en este trabajo no es el comúnmente reportado en la literatura. No obstante, no puede dejarse de lado la contribución de Burch y col. (15) que han sugerido que la función de los promotores alcalinos podría ser el envenenamiento de los sitios de oxidación completa. En los catalizadores presentados en este trabajo y dopados con potasio, este fenómeno podría darse sobre el óxido de manganeso conduciendo a la observada disminución de la actividad.

Los catalizadores $ixCa_{10}MoMnAl_6$ muestran que el dopante favorecería la destrucción de la fase $MnMoO_4$ hacia la formación de compuestos no definidos estructuralmente. La gran pérdida de selectividad a propileno que se profundiza con la carga de calcio, puede ser atribuida a la destrucción de la fase activa y selectiva $MnMoO_4$. Además, esto conduciría a sugerir que el entorno adecuado para el control del par acoplado $Mo^{6+}-Mo^{5+}$ o, lo que es lo mismo, la profundidad de la reducción del sistema, lo constituye la fase $MnMoO_4$. Esta observación contribuye a la idea de cómo debe ser el catalizador fundamentado en el sistema Mn-Mo-O-Al. La descripción puede ser completada con la observación del comportamiento catalítico cuando el catalizador fue impregnado con potasio.

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

Aún a muy bajas cargas de potasio (0.5%) la selectividad a propileno mejora notablemente respecto al mismo catalizador sin dopar. Comparando a similar nivel de conversión (6%) las selectividades son aproximadamente 84 y 70%, respectivamente. Si bien los niveles de conversión no son comparados a la misma temperatura hay que tener en cuenta que la conversión para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es tomada a menor temperatura con lo que la observación presentada podría en todo caso aseverarse aún más a la misma temperatura.

Cuando la carga de potasio es mayor, 2%, se profundiza la destrucción de la fase MnMoO_4 . Esto provoca una pérdida de selectividad a propileno que es más significativa teniendo en cuenta que la conversión cae, aproximadamente, un 50%.

5.5. Conclusiones

En la síntesis del compuesto de manganeso-alúmina se ha logrado reproducir, en los términos de un catalizador soportado, similares condiciones superficiales que las que poseía el óxido masivo. Esto se resume en:

- El manganeso se encontraría en la superficie de la alúmina como óxido de manganeso y no como aluminatos.
- Cuando la carga del compuesto es la mayor, el óxido de manganeso estaría principalmente como microcristales altamente dispersos. Cuando la carga es la menor, si bien existirían microcristales, el manganeso podrían estar también bajo la forma de especies poliméricas. En ambos casos se superaría a la monocapa.

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

- Tal como se observó en el capítulo 4, cuando el manganeso se encuentra en los estados de oxidación +3 y +2 presenta superficialmente centros OH que podrían ser lugares de anclaje para el molibdeno.

Comparando el composito con los óxidos de manganeso bulk se observa una fuerte pérdida de actividad de combustión. La mayor estabilidad de las especies de manganeso soportadas, descrita en la discusión, sería la responsable de este comportamiento respecto a la combustión.

Una imagen de los catalizadores sería:

$ix\text{MoMnAl3}$: estaría formado por una superficie totalmente cubierta por óxido de manganeso u otras especies de manganeso. Las especies preponderantes serían: manganeso interactuando con el molibdeno y una estructura de Mn-Mo-O cuya temperatura de reducción, en las condiciones experimentales utilizadas, es similar a la del MnMoO_4 , aunque sin conformar especies cristalinas.

$ix\text{MoMnAl6}$: convivirían en la superficie, óxido de manganeso +3 y +2, con MnMoO_4 en distintos grados de cristalinidad. El hecho que los primeros picos de reducción no cambien de T_{red} con el aumento de la carga de molibdeno permitirían suponer que en esta familia de catalizadores, el MnMoO_4 se formaría a partir de un núcleo original y a partir de él crecería sin afectar al resto del manganeso.

La deconvolución de los espectros de XPS (en particular del espectro correspondiente al O1s), permiten aseverar que los centros OH podrían hacer las veces de centros de anclaje, tal como se discutió para los catalizadores $ix\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$.

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

En el caso de los catalizadores αMoMnAl_3 las características de las especies de óxido de manganeso, determinarían la ausencia de centros OH de anclaje y por lo tanto explicarían la descripción realizada.

El calcio induce, aún a muy pequeñas concentraciones (0.5%), la formación de un compuesto con temperatura de reducción similar a la del MnMoO_4 . Es evidente que el primer pico de reducción indica la presencia de MnO_x sin interacción. Probablemente se ha descompuesto el MnMoO_4 dando lugar a la aparición de otro compuesto determinado por DRX como calcita. Cuando la carga de calcio es la más baja reaparecen en el espectro de Raman las bandas del Mn_2O_3 . A mayores cargas de calcio, bandas de Mn_3O_4 son las que predominan. El calcio podría formar carbonatos superficiales cuya pronta descomposición constituiría la ruta por la cual se reconfiguraría la superficie catalítica.

Por su parte el potasio, para la carga más baja muestra una clara distinción de dos fases en el catalizador: el óxido de manganeso y el molibdato de manganeso.

La presencia de potasio provocaría la eliminación de las fases intermedias, dejando bien distinguidas las mencionadas de MnO_x y MnMoO_4 y favoreciendo la aparición de fases de estructura y estequiometría no definida. Cuando la carga de potasio es relativamente grande (2%), una fracción importante de la fase MnMoO_4 resulta destruida, dando lugar, probablemente, a la formación de K_2MoO_4 .

A partir de la descripción propuesta de estos catalizadores podría sugerirse que cuando el entorno de las especies molibdeno es diferente de aquel que provee el

Capítulo 5 “CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS”

MnMoO_4 , no se establecen las condiciones que favorezcan la producción selectiva de propileno. Este fenómeno se profundiza cuando se utilizan dopantes alcalinos.

Capítulo 5 "CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN POR VÍA OXIDATIVA DE PARAFINAS DE BAJO PESO MOLECULAR: SÍNTESIS, COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS"

5.6. Bibliografía del Capítulo 5

1. Kapteijn F., Singoredjo L., Van Driel M., Andreini A., Moulijn J. A., Ramis G., Busca G., *J. Catal.* 150 (1994) 105
2. Mtselaar R., Van Tol R. E. J., Piercy P., *J. Solid State Chem.* 38 (1981) 335
3. Dorris S. E., Mason T. O., *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1980) 379
4. Klingsberg C., Roy R., *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1960) 623
5. Concepción P., Dejoz A., Lopez Nieto J. M., Vazquez M. I., *Proc. 14 th Simposio Iberoamericano de Catálisis, Concepción (Chile, 1994) p. 769*
6. Driscoll S. A., Gardner D. K., Oztkan U. S., *J. Catal.* 147 (1994) 379
7. Mc. Carty J. G., Quinlan M. A., *ASC Div. Fuel Chem. Preps.* 33 (1988) 363
8. Cracium R., *Catal. Lett.* 55 (1998) 25-31
9. Ferradon M., Carnö J., Järas S., Björnbom E., *Appl. Catal. A: General*, 180 (1999) 141
10. Cerruti L., Modone E., Guglielminotti E., Borello E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 70 (1974) 729
11. Kapteijn F., Singoredjo L., Mouli J. A., *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 445
12. Willey R. J., Lai H., Pei J. B., *J. Catal.* 130 (1991) 319
13. Schraml-Marth M., Wokaun A., Baiker A., *J. Catal.* 138 (1992) 306
14. Kagani S., Onishi T., Tamaru K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 80 (1984) 29
15. Burch R., Squire G. D., Tsang S. C., *Appl. Catal.* 43 (1988) 105
16. Agarwal S. K., Migone R. A. and Marcelin G., *Appl. Catal.* 53 (1989) 71
17. Jones C. A., Leonard J. J. And Sofranco J. A., *J. Catal.* 103 (1989) 311
18. Driscoll S. A., Gardner D. K. And Marcelin G., *Appl. Catal.* 53 (1989) 71

Capítulo 6

Conclusiones



FACULTAD DE INGENIERIA
Div. Ingeniería Química
BIBLIOTECA
LA PLATA

Conclusiones

Para que exista un anclaje de los iones molibdeno contenidos en la solución impregnante deberían estar presentes, en la superficie del óxido soporte, el óxido de manganeso, centros capaces de unirse químicamente con ellos. Los resultados de deconvolución del pico del O1s de los catalizadores permitieron discriminar el origen de cada una de las componentes del pico. Se pudo determinar la presencia de grupos OH superficiales.

Es probable que la reacción del precursor de molibdeno con el óxido de manganeso se diera a partir de los centros OH como núcleos reaccionantes y desde allí continuara. Los grupos OH de la superficie del óxido de manganeso limitarían de este modo la dispersión del molibdato formado.

Es evidente que la reacción prueba contribuye a modificar la superficie del catalizador. Es probable que el agua producida por la reacción sea la responsable de un comportamiento similar a aquel observado por Ferradon y col. (21 del Capítulo 5). Sin embargo en condiciones de reacción (alimentación de hidrocarburo) se observa la formación del óxido de Mn^{2+} y Mn^{3+} a temperaturas mucho menores que la observada por Ferradon y col. (21). Es evidente que la reacción de las fases adsorbidas es capaz de modificar la superficie catalítica y que la magnitud de tal cambio puede mensurarse en la diferencia de temperatura (o energía puesta en juego) entre los experimentos de Ferradon y col. (21) y los de este trabajo (900 °C - 400 °C). Esta observación afirma el concepto de la existencia de un *dynamic feature* en el cual la reacción de la fase adsorbida cumple un importante papel de redefinición de la superficie. La reacción prueba refuerza el avance de la reacción en el estado sólido (*dynamic feature*). Probablemente la estabilidad del sistema depende de que el MoO_3 haya reaccionado en su totalidad.

Como fuente de inestabilidad de la superficie se puede suponer la carbonatación producto del CO_x producido en la reacción. Esta inestabilidad surgiría del proceso de formación y descomposición de carbonatos.

La reacción prueba provoca una marcada homogeneización de la concentración de esas especies en la superficie hacia un valor único. Si bien se ha registrado un aumento de la concentración de espines la cantidad final de estos sería el resultado de un equilibrio entre las condiciones de reacción y las características del sólido. Es evidente además que la reacción catalítica promueve un equilibrio en la localización y cantidad de especies Mo^{5+} , insertos en la estructura de la que el molibdeno formaría parte. El cambio provocado por la reacción prueba en la superficie de los mismos indica que: *i)* la modificación es a nivel superficial y *ii)* si bien el MnMoO_4 es más difícil de reducir (RTP), la generalización de centros reducidos es mayor que en los $\text{ixMo/Mn}_2\text{O}_3$.

En general tanto en los catalizadores impregnados como en los máscicos el balance del sistema es favorable hacia el estado reducido después de reacción

El enriquecimiento en molibdeno de la superficie, después prueba catalítica observado por XPS y la formación generalizada y altamente distribuida de MnMoO_4 permite sugerir que las especies molibdeno en exceso, activas y selectivas en la deshidrogenación de propano, utilizarían como soporte al MnMoO_4 formado y serían especies bajo la forma de cluster. El exceso de molibdeno provoca la formación de cristales de MoO_3 lo cual no es obviamente efectivo para la deshidrogenación oxidativa de propano.

De este modo se puede establecer que un catalizador activo y selectivo, para la deshidrogenación oxidativa de propano, es obtenible por el procedimiento de preparación descrito en este trabajo y que la reconstrucción superficial inducida por la

reacción catalítica es de importancia crítica para el entendimiento de la naturaleza real de la superficie activa.

Una conclusión importante sobre la síntesis de los compositos es que se ha logrado reproducir en los términos de un catalizador soportado, similares condiciones superficiales que las que poseía el óxido bulk, es decir:

- ◆ Presencia de grupos de OH superficiales
- ◆ Estado de oxidación del manganeso +2 y +3

Comparando el composito con los óxidos de manganeso bulk se observa una fuerte pérdida de actividad de combustión. La mayor estabilidad de las especies de manganeso en el soporte sería la responsable de este comportamiento respecto a la combustión.

Una descripción de los catalizadores mostraría que:

$ix\text{MoMnAl3}$: estaría formado por una superficie totalmente cubierta por manganeso o especies de manganeso. Las especies preponderantes serían: manganeso interactuado con el molibdeno y una estructura de Mn-Mo-O cuya temperatura de reducción en las condiciones experimentales utilizadas es similar a la del MnMoO_4 , aunque sin conformar especies cristalinas.

$ix\text{MoMnAl6}$: convivirían en la superficie, óxido de manganeso +3 y +2, con MnMoO_4 en distintos grados de cristalinidad. El hecho que los primeros picos de reducción no cambien de T_{red} con el aumento de la carga de molibdeno permitirían suponer que en esta familia de catalizadores, el MnMoO_4 se formaría a partir de un núcleo original y a partir de él crecer sin afectar al resto del manganeso.

La deconvolución del espectro correspondiente al O1s, permiten aseverar que los centros OH podrían hacer las veces de centros de anclaje tal como se discutió para los catalizadores $ix\text{Mo}/\text{Mn}_2\text{O}_3$.

Comparando el composito con los óxidos de manganeso bulk se observa una fuerte pérdida de actividad de combustión. La mayor estabilidad de las especies de manganeso descrita en los párrafos precedentes sería la responsable de este comportamiento respecto a la combustión.

En el caso de los catalizadores $ix\text{MoMnAl}_3$ las características de las especies de óxido de manganeso podrían determinar la ausencia de centros OH de anclaje y por lo tanto explicarían la descripción realizada.

A la luz de los resultados de RTP se observa que el calcio induce aún a muy pequeñas concentraciones (0.5%) la formación de un compuesto con temperatura de reducción similar a la del MnMoO_4 . Es evidente que el primer pico de reducción indica la presencia de MnO_x sin interacción. Probablemente se ha descompuesto el MnMoO_4 dando lugar a la aparición de otro compuesto determinado por DRX como calcita. Cuando la carga de calcio es la más baja reaparecen en el espectro de Raman las bandas del Mn_2O_3 . A mayores cargas de calcio son las bandas de Mn_3O_4 las que predominan. El calcio tal como reportara Mc Carty y col. (7 del capítulo 5) podría formar carbonatos superficiales cuya pronta descomposición constituiría la ruta por la cual se reconfiguraría la superficie catalítica.

Por su parte el potasio muestra para la carga más baja una clara distinción de dos fases en el catalizador: el óxido de manganeso y el molibdato de manganeso.

El potasio provocaría una eliminación de todos los compuestos intermediarios en términos de fases dejando bien distinguidas las mencionadas de MnO_x y MnMoO_4 , favoreciendo la aparición de fases de estructura y estequiometría no definida. No obstante cuando la carga de potasio es muy grande (2%) se generalizó la destrucción de la fase MnMoO_4 y probablemente tenga lugar la formación de K_2MoO_4 .

Los catalizadores $\alpha\text{-Ca10MoMnAl6}$ muestran que el dopante favorecería la destrucción de la fase MnMoO_4 hacia la formación de compuestos no definidos estructuralmente. La gran pérdida de selectividad a propileno que se profundiza con la carga de calcio, puede ser atribuida a la destrucción de la fase activa y selectiva MnMoO_4 . Además, esto conduciría a sugerir que el entorno adecuado para el control del par acoplado $\text{Mo}^{6+}\text{-Mo}^{5+}$ o lo que es lo mismo la profundidad de la reducción del sistema, lo constituye la fase MnMoO_4 . Esta observación contribuye a la idea de cómo debe ser el catalizador fundamentado en el sistema Mn-Mo-O-Al. La descripción puede ser completada con la observación del comportamiento catalítico cuando el catalizador fue impregnado con potasio.

Aun a muy bajas cargas de potasio (0.5%) la selectividad a propileno mejora notablemente respecto al mismo catalizador sin dopar. Comparando a similar nivel de conversión, 6%, las respectivas selectividades son aproximadamente 84,3 y 70%, respectivamente. Si bien los niveles de conversión no son comparados a la misma temperatura hay que tener en cuenta que la conversión para $\alpha\text{-10MoMnAl6}$ es tomada a menor temperatura con lo que la observación presentada podría en todo caso aseverarse aún más a la misma temperatura.

Cuando la carga de potasio es mayor, 2%, se profundiza la destrucción de la fase MnMoO_4 . Esto provoca una pérdida de selectividad a propileno que es más significativa teniendo en cuenta que la conversión a caído aproximadamente un 50%.

La idea no gira alrededor de la acidez superficial sino a la determinación de las fases presentes y la intención de dar una imagen de la superficie. Estos cambios probablemente estén a la raíz de los cambios ácido-base que sufren los catalizadores cuando son dopados con elementos alcalinos.

Finalmente, observando los datos de actividad del i0.5K10MoMnAl6 se puede decir que estamos ante el mejor catalizador que se ha publicado (rendimiento a propileno de 9.3 para una conversión de 12.3).

Perspectivas del trabajo realizado

El estudio realizado ha permitido conocer y optimizar los parámetros más importantes en la síntesis de esta familia de catalizadores, como así también dar una adecuada descripción de la arquitectura superficial necesaria para la oxideshidrogenación de propano a propileno.

El catalizador obtenido compite sin inconvenientes con los mejores reportados en la literatura tanto, en términos del rendimiento a propileno como en productividad.

Dos líneas de continuación del trabajo se abren a partir de estos resultados:

- Completar la descripción con estudios de acidez superficial, sugiriéndose como método ideal aquel que pueda reproducir las condiciones de reacción. Es decir, por medio de reacciones prueba. Los resultados aquí obtenidos más los que describan las características ácido-base son de gran importancia para la prosecución de estudios de oxidación parcial.
- Avanzar con los estudios de catalizadores de membranas cuya fase activa sea el catalizador obtenido. Es importante la secuencia seguida: formación de un compuesto y posterior direccionamiento del molibdeno sobre él, para la impregnación de la membrana seleccionada con la fase catalíticamente activa.