

Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química

**Desarrollo de catalizadores para la
deshidrogenación oxidativa de
propano**

Tesis para optar al grado de
Doctor en Ingeniería

Doctorando: Ing. María Cristina Abello
Director: Dr. Osmar A. Ferretti
Co-Director: Dr. Juan B. Rivarola

Año 2002

A Guille y Ceci

Este trabajo no hubiera llegado a su fin sin el aporte de muchas personas, quienes pusieron a mi disposición sus conocimientos y su tiempo. Por esto y por mucho más, deseo agradecer sinceramente

Al Dr. Osmar Ferretti, por haber aceptado ser mi director aún sin conocerme;

Al Dr. Juan B. Rivarola, por su constante estímulo;

Al Dr. Luis Arrúa, porque desinteresadamente permitió que gran parte de las experiencias fueran desarrolladas en el marco de su proyecto de investigación;

A la Dra. Mónica Casella, por mucho más que Reflectancia Difusa;

Al Dr. José Luis García Fierro, por lo que aprendí de XPS;

Al Dr. Miguel Ángel Bañares, por su asistencia en espectroscopia Raman;

Al Lic. Eduardo Lede por la obtención de los datos experimentales XANES y la interpretación de los mismos;

A la Lic. Esther Fixman por su asistencia en DRX y RTP;

A mis amigos y compañeros del INTEQUI porque siempre estuvieron dispuestos a colaborar;

A mis compañeros del CINDECA, en especial a Guillermo Siri, Nora Niccio y Gerardo Santori por su desinteresado apoyo;

Además, quiero agradecer al Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata y a la Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia de la Universidad Nacional de San Luis.

Y finalmente, pero no menos importante, a Manuel, no solo por su invaluable colaboración en los ensayos cinéticos sino porque postergó sus proyectos por los míos, porque siempre estuvo cuando lo necesité, por sus críticas: las buenas y las malas, porque me bajó del cielo cuando creí tocarlo pero me acercó a él cuando comencé a caer.

INDICE

CAPÍTULO I. Introducción General

1.1. Generalidades	1
1.2. Procesos Térmicos	3
1.3. Procesos Catalíticos	6
1.3.1. Vía craqueo catalítico	6
1.3.2. Deshidrogenación directa	10
1.3.3. Deshidrogenación oxidativa	11
1.4. Propileno	14
1.5. Propileno de uso petroquímico	15
Referencias	18

CAPÍTULO II. Oxideshidrogenación de alcanos livianos

2.1. Introducción	20
2.2. Catalizadores para la oxidación parcial de alcanos	20
2.3. Catalizadores a base de Vanadio	21
2.3.1. Catalizadores de vanadio soportado	22
2.3.2. Vanadatos alcalinos	24
<i>Sistema VMgO</i>	24
2.4. Catalizadores a base de Molibdeno	30
2.4.1. Catalizadores de Molibdeno soportado.	31
2.4.2. Molibdatos	34
<i>Sistema NiMoO</i>	34
<i>Sistema MgMoO</i>	35
2.5. Reacción de oxidación de alcanos en fase gaseosa homogénea	36
2.6. Aspectos mecanísticos de la oxideshidrogenación de alcanos livianos	38
2.7. Conclusiones y objetivos específicos del presente trabajo	41
Referencias	42

CAPÍTULO III. Estudios preliminares

3.1. Introducción	45
3.2. Consideraciones termodinámicas	45
3.2.1. Determinación del número de reacciones independientes	46
3.2.2. Propiedades Termodinámicas	47
3.3. Ensayos exploratorios	50
3.3.1. Control difusional	50
3.3.2. Contribución homogénea	52
3.3.3. Relación oxígeno-propano en la alimentación	52
3.3.4. Ensayos catalíticos preliminares	53
Referencias	54

CAPÍTULO IV. Preparación de catalizadores

4.1. Introducción	55
4.2. Preparación de catalizadores masivos	55
<i>Preparación de molibdato de aluminio por reacción en el estado sólido</i>	57
<i>Preparación de precursores por complejación química</i>	57
<i>Preparación de molibdato de calcio</i>	58
<i>Preparación de molibdato de litio</i>	58
4.3. Preparación de catalizadores soportados	59
4.4. Preparación de catalizadores de Molibdeno-Alúmina	62
4.5. Preparación de catalizadores de Molibdeno-Alúmina modificada	64
4.6. Mezclas mecánicas	66
Referencias	68

CAPÍTULO V. Caracterización de los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃

5.1. Introducción	70
5.2. Catalizadores masivos	71
5.3. Caracterización de los catalizadores de Mo/γ-Al₂O₃	73
5.3.1. Composición química y superficies específica BET	73
5.3.2. Difracción de rayos X	74
5.3.3. Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	78
5.3.4. Propiedades ácido-base	79
5.3.4.1. <i>Desorción térmica programada de NH₃</i>	79
5.3.4.2. <i>Descomposición de alcohol isopropílico, IPA.</i>	81
5.3.5. Determinación de la naturaleza de las especies activas.	84
5.3.5.1. <i>Espectroscopia de Reflectancia Difusa</i>	84
5.3.5.2. <i>Espectroscopia Raman</i>	85
5.3.5.3. <i>XANES</i>	88
5.3.5.4. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i>	89
5.3.4. Reducción térmica programada	106
5.4. Conclusiones Parciales	112
Referencias	115

CAPÍTULO VI. Ensayos cinéticos

6.1. Introducción	117
6.2. Resultados de los ensayos catalíticos	117
6.3. Estabilidad catalítica	125
6.4. Acerca del mecanismo	128
6.5. Conclusiones Parciales	133
Referencias	135

CAPÍTULO VII. Mezclas Mecánicas MoO₃-Al₂O₃

7.1. Introducción	136
7.2. Caracterización de las mezclas mecánicas MoO₃-Al₂O₃	136
7.2.1. Superficie específica	137
7.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido	138

7.2.3. Difracción de rayos X	140
7.2.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	146
7.2.5. Reducción térmica programada	154
7.3. Resultados catalíticos	157
7.4. Conclusiones Parciales	158
Referencias	160

CAPÍTULO VIII. Influencia del agregado de Calcio y Litio

8.1. Introducción	161
8.2. Influencia del agregado de Calcio	161
8.2.1. Caracterización de los catalizadores dopados con Calcio	162
8.2.1.1. Superficie específica BET y composición química	162
8.2.1.2. Difracción de rayos X	163
8.2.1.3. Microscopia electrónica de Barrido	164
8.2.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa	165
8.2.2. Resultados de los ensayos catalíticos	166
8.3. Influencia del agregado de Litio	170
8.3.1. Caracterización de los catalizadores dopados con Litio	170
8.3.1.1. Superficie específica BET y composición química	170
8.3.1.2. Difracción de rayos X	172
8.3.1.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa	175
8.3.1.4. Microscopia electrónica de Barrido	177
8.3.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	179
8.3.1.6. Espectroscopia Raman	184
8.3.1.7. Descomposición de alcohol isopropílico, IPA.	185
8.3.1.8. Reducción térmica programada	187
8.3.2. Resultados de los ensayos catalíticos	191
8.3.2.1. Efecto de la carga de Li en catalizadores con 13% MoO ₃	191
8.3.2.2. Efecto de la secuencia de impregnación del Li en la performance catalítica.	195
8.4. Conclusiones Parciales	197
Referencias	199

CAPÍTULO IX. Influencia del agregado de antimonio y cromo

9.1. Introducción	200
9.2. Influencia del agregado de antimonio	200
9.2.1. Caracterización de los catalizadores Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +Sb	201
9.2.1.1. Superficie específica BET	201
9.2.1.2. Difracción de rayos X	201
9.2.1.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa	203
9.2.1.4. Microscopia electrónica de Barrido	204
9.2.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	205
9.2.1.6. Espectroscopia Raman	214
9.2.1.7. Descomposición de alcohol isopropílico	215
9.2.1.8. Reducción térmica programada	217
9.2.2. Resultados de los ensayos catalíticos	220
9.2.2.1. Resultados cinéticos	220
9.2.2.2. Estabilidad catalítica	225

9.3. Influencia del agregado de cromo	229
9.3.1. Caracterización de los catalizadores dopados con cromo	229
9.3.1.1. <i>Superficie específica BET</i>	229
9.3.1.2. <i>Difracción de rayos X</i>	230
9.3.1.3. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i>	231
9.3.1.4. <i>Descomposición de alcohol isopropílico</i>	234
9.3.1.5. <i>Reducción térmica programada</i>	236
9.3.2. Ensayos de actividad en la reacción de oxideshidrogenación de propano	237
9.3.2.1. <i>Resultados cinéticos</i>	237
9.3.2.2. <i>Estabilidad catalítica</i>	241
9.4. Conclusiones parciales	245
Referencias	247
CAPÍTULO X	
Conclusiones generales	248
ANEXO	
1.- Equipo experimental de ensayos catalíticos	253
2.- Condiciones de operación y procedimiento experimental	255
3.- Análisis cuantitativo	256
3.1. Calibración de los controladores de flujo másico	256
3.2. Determinación de factores de respuesta	258
3.3. Cálculo de conversión y selectividad	261
4.- Técnicas de caracterización	262
4.1. Determinación de área superficial. Método BET	263
4.2. Espectrofotometría de Absorción Atómica	264
4.3. Difracción de Rayos X	265
4.4. Microscopia electrónica de Barrido	266
4.5. Reflectancia Difusa	270
4.6. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X	270
4.7. Espectroscopia Laser Raman	274
4.8. Métodos Térmicos o de temperatura programada	275
4.8.1. <i>Desorción térmica programada</i>	275
4.8.2. <i>Reducción térmica programada</i>	276
4.8.3. <i>Técnicas termogravimétricas y análisis térmico diferencial</i>	277
4.9. Reacción de descomposición de isopropanol	278
4.10. XANES	280
Referencias	284

CAPITULO I

1.1.- Generalidades

En los últimos años se ha observado una fuerte demanda de las olefinas básicas con velocidades anuales de crecimiento de 4, 4.8, 6 y 3.3 % para etileno, propileno, isobuteno y butadienos, respectivamente. Se estima que el consumo de propileno se expandirá de 30 millones de toneladas (MMton) en 1990 a 75 MMton para el 2010 y superará a la de etileno en el año 2005 [1]. Estas son muy buenas noticias para los productores de olefinas, pero generará inconvenientes en la producción de algunas, en particular de propileno, dado que teniendo en cuenta las actuales instalaciones es imposible incrementar la producción de propileno manteniendo la de etileno.

Una de las principales fuentes de obtención de olefinas son los procesos de craqueo térmico y catalítico, donde su producción depende fuertemente de la materia prima. La principal función de las unidades de cracking catalítico es producir gasolina y las olefinas de C3 y C4 son solo subproductos, los cuales muchas veces son sometidos a alquilación o condensación catalítica con objeto de ser adicionados a la gasolina. Un conflicto similar se presenta en el "Steam cracking" donde el objetivo principal es obtener etileno y el incremento en el rendimiento de C3 y C4 está condicionado a maximizar la producción de aquel. En la tabla 1.1 se muestran los rendimientos a olefinas según la materia prima empleada en el proceso de "steam cracking" La relación propileno:etileno varia desde valores tan bajos como 0.02 para cuando la alimentación es etano a valores tan altos como 0.62 cuando se usa gasoil. Una situación similar se presenta para las olefinas de C4. Resulta claro que la cantidad disponible de olefinas, obtenida como subproducto de procesos existentes, no podrá cumplir con la demanda y serán necesarios procesos más selectivos.

Una alternativa, que complemente la producción proveniente de los procesos de cracking térmico y catalítico, es la producción directa en plantas dedicadas a la producción individual de olefinas [2].

En el marco de este panorama industrial, se ha renovado el interés por la conversión de parafinas livianas, como consecuencia de la gran cantidad de gas natural disponible y actualmente explotado, encontrándose Argentina entre los diez principales

Tabla 1.1. Producción de olefinas según la materia prima en el proceso de “Steam Cracking”. Rendimiento expresado en % en peso.

Olefina	Etano	n-butano	Nafta	Gasoil
Etileno	80.0	40.0	33.8	26.0
Propileno	1.9	19.0	14.4	16.1
Butadieno	1.8	3.5	4.1	5.5
Olefinas C ₄	0.8	6.0	6.4	5.5
C ₃ =/C ₂ =	0.02	0.47	0.43	0.62

productores mundiales [3]. La composición de gas natural depende fuertemente de la región de donde procede, como puede verse en la tabla 1.2. El gas natural contiene apreciables cantidades de etano, propano y butano, además, de su principal constituyente, el metano. El metano puede ser convertido a etileno por acoplamiento oxidativo mientras que los alcanos de C₂+ pueden ser convertidos a olefinas por deshidrogenación, oxidativa y no-oxidativa. Además, pueden reemplazar a las olefinas de cadena corta y a los aromáticos en la manufactura de productos oxigenados, lo cual desde el punto de vista ambiental es muy conveniente. De hecho, comercialmente, la producción de anhídrido maleico a partir de butano reemplazó a la tecnología que empleaba benceno como materia prima [6].

Tabla 1.2. Composición del gas natural según la región

Región	Metano	Etano	Propano	Otros
California, USA ^(a)	88.7	7.0	1.9	2.4
Alberta, Canadá ^(a)	91.0	2.0	0.9	6.1
Venezuela ^(a)	82.0	10.0	3.7	4.3
Irak ^(a)	55.7	21.9	6.5	15.9
Libia ^(a)	62.0	14.4	11.0	12.6
Hewett, Reino Unido ^(a)	92.6	3.6	0.9	2.9
Urengoy, Rusia ^(a)	85.3	5.8	5.3	3.6
Argentina ^(b)	97.2	0.9	0.1	1.8

a) Armor J.N. [4], (b) Gonzalez Velasco y colab. [5]

1.2.- Procesos térmicos

Como se mencionó anteriormente, las olefinas livianas pueden ser obtenidas vía craqueo térmico. La descomposición o craqueo térmico de hidrocarburos de altos pesos moleculares a hidrocarburos de menores pesos moleculares, normalmente mucho más valiosos, es una práctica habitual en la industria petroquímica. Aunque el craqueo catalítico ha adquirido mayor importancia, estos procesos no catalíticos a altas temperaturas siguen aún en operación.

Se denominan procesos térmicos a aquellos procesos en los cuales se descomponen, reordenan o combinan moléculas de hidrocarburos por aplicación de calor y en ausencia de catalizadores. El cracking térmico convencional ha sido diseñado para la producción de gasolina a partir de un corte de rango de ebullición intermedio pero superior al de la gasolina o de cortes de petróleo de alto rango de ebullición (gas oil). En este proceso, una moderada cantidad de gases es formada y la concentración de olefinas livianas depende de las condiciones de craqueo. Así, la concentración de propileno está entre 10 y 30%, siendo la relación propileno:propano más alta a mayores temperaturas. La presencia de hidrocarburos insaturados hace que, a medida que el proceso transcurre, se polimericen y formen moléculas asfálticas deficientes en hidrógeno que fácilmente forman coque.

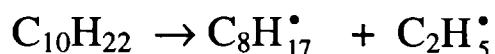
En la actualidad, la nafta virgen (corte obtenido por destilación primaria del petróleo) que es el insumo más difundido y versátil, es una materia prima excelente para la producción de olefinas – etileno, propileno, butilenos, butadieno – por el proceso conocido como *steam-cracking*. Según su disponibilidad y precio, también, se emplean como materia prima, el etano y el gas licuado.

El *steam cracking* consiste en reacciones de ruptura térmica de moléculas de hidrocarburos en presencia de vapor de agua, para dar, como en todos los procesos térmicos, moléculas más pequeñas, preferentemente olefinas.

En la descomposición térmica, una gran cantidad de reacciones químicas ocurren simultáneamente y una explicación completa del mecanismo es muy compleja. Datos experimentales de descomposición térmica de hidrocarburos livianos, tales como parafinas livianas, puras o formando mezclas binarias o ternarias [7-9], han sido explicados muy satisfactoriamente por la teoría de radicales libre. Mediante relaciones matemáticas, se ha podido predecir la distribución de productos en distintas condiciones

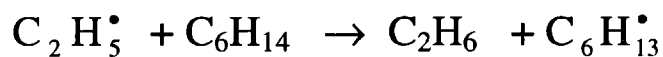
de temperatura y presión. Sin embargo, cuando la alimentación es un corte pesado de gasoil es muy complejo plantear modelos matemáticos precisos.

Bajo las condiciones de cracking térmico, las reacciones primarias son, sin duda, la descomposición de moléculas grandes en moléculas más pequeñas, mediante un mecanismo de radicales libres [10], por ejemplo:

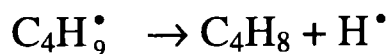
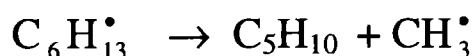


Los radicales libres son especies altamente reactivas y de un periodo de vida muy corto, los cuales pueden:

1.- Reaccionar con otro hidrocarburo. Los radicales más pequeños tales como metilo y etilo, son más estables que los radicales más grandes. Ellos tenderán a la captura de un hidrógeno atómico para formar otro hidrocarburo, generalmente saturado y otro radical.



2.-Decomponerse en olefinas y en radicales más pequeños.



3.-Combinarse con otros radicales para terminar la cadena



4.- Reaccionar con venenos o superficies metálicas lo cual también lleva a una terminación de la cadena de reacción.

A igual peso molecular las parafinas son más fáciles de descomponer térmicamente que las olefinas, siendo la primera ruptura la del enlace C-C entre un carbono primario y otro secundario para las parafinas livianas y entre carbonos intermedios en el caso de parafinas pesadas. La velocidad con que los hidrocarburos de igual número de átomos de carbono son craqueados sigue el siguiente orden: parafinas > olefinas > naftenos > aromáticos. Para un mismo tipo, los hidrocarburos más pesados son más fáciles de craquear que los livianos.

Las principales reacciones secundarias que ocurren en el cracking térmico son la polimerización y la condensación, las cuales no son explicadas satisfactoriamente por un mecanismo en cadena. En menor grado, también se producen reacciones de ciclización, alquilación e isomerización.

Mediante relaciones termodinámicas, las reacciones de descomposición térmica más probable para el caso de las parafinas son: la descomposición en una olefina y una parafina de menor número de átomos de carbono y la deshidrogenación a la olefina de igual longitud de cadena. La probabilidad de la deshidrogenación decrece a medida que aumenta el peso molecular. A temperaturas y presiones altas puede también ocurrir alquilación entre parafinas y olefinas mientras que la isomerización es poco probable.

Cracking térmico de propano

Los principales productos del cracking térmico de propano son etileno y metano por un lado, y propileno e hidrógeno por el otro. Estos productos son formados por dos reacciones de descomposición en paralelo cuyo esquema es mostrado en la figura 1.1. También, se obtienen en menores cantidades: etano, butenos, butadienos y aromáticos. Dada la importancia de estos compuestos en la industria petroquímica, el cracking de propano fue adquiriendo relevancia entre los años 1960 y 1970 y en particular, se encuentran en literatura varios estudios sobre la naturaleza de radicales libres del proceso global [7 y referencias contenidas]. A nivel industrial, el proceso se lleva a cabo entre 923 y 1100 K. A 90% de conversión de propano se obtiene 33 kg de propileno por cada 100 kg de etileno. Los esfuerzos para incrementar los bajos rendimientos a propileno están normalmente sujetos a la necesidad de maximizar el rendimiento a etileno.

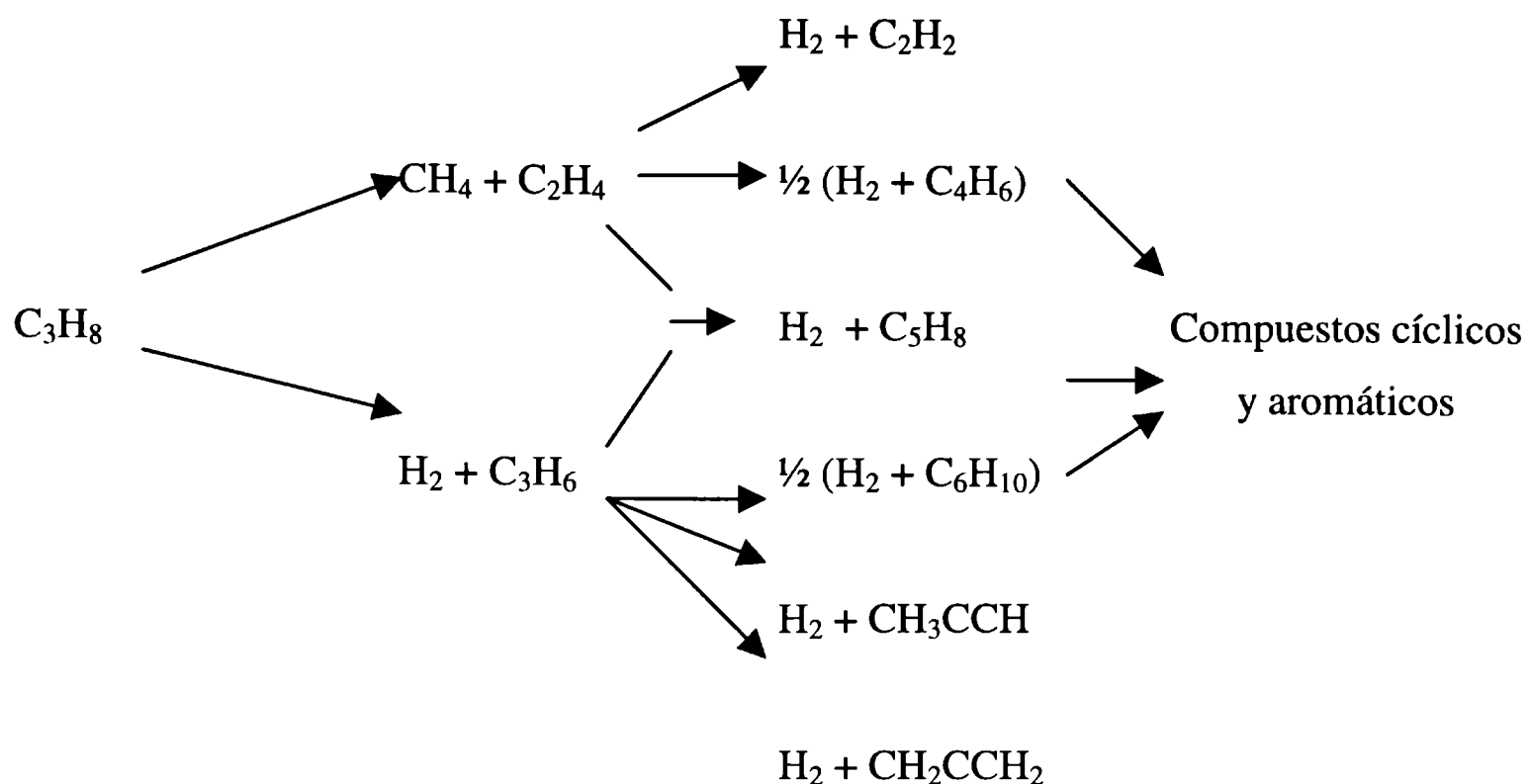


Figura 1.1. Esquema de la reacción de descomposición térmica de propano según referencia [7].

1.3.- Procesos catalíticos

Las olefinas también pueden obtenerse mediante procesos catalíticos, entre los que se destacan:

- el cracking catalítico,
- la deshidrogenación directa,
- la oxideshidrogenación.

1.3.1. Vía craqueo catalítico

El cracking catalítico, que fue adquiriendo importancia a partir de 1930, consiste en la descomposición, a altas temperaturas, de un gas-oil u otro corte de petróleo, en presencia de un catalizador. Como ya se mencionó su principal función es obtener gasolina y las olefinas de C3 y C4 son los subproductos más importantes.

En sus comienzos, el cracking catalítico se llevó a cabo en reactores de lecho fijo, los cuales presentaban serios inconvenientes para la regeneración del catalizador. La fuerte deposición de coque exigía regeneraciones cada 10 o 15 minutos. El desarrollo

de un proceso simple empleando el catalizador en polvo culminó con las unidades de cracking de lecho móvil y las actuales unidades de FCC (“Fluid catalytic cracking”).

A medida que se fueron mejorando y desarrollando nuevos equipos, también el catalizador fue cambiando. Catalizadores de sílice-alúmina reemplazaron a las arcillas naturales (montmorillonitas) y en la década del 60 se introdujeron los catalizadores zeolíticos, tipo faujasitas sintéticas (X e Y), mordenitas, etc. La actividad de los catalizadores de cracking está íntimamente relacionada con el número y la fortaleza de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted.

Además del tipo de catalizador, el rendimiento a los distintos productos depende fuertemente de la materia prima, de la temperatura y de un gran número de variables tales como la relación de reciclado, la temperatura de precalentamiento de la alimentación, tiempo de contacto o velocidad espacial, etc. En la Tabla 1.3. se ilustra cómo afecta la alimentación, caracterizada por su rango de ebullición, a la distribución de productos cuando se emplea una unidad de FCC con un catalizador de sílice-alúmina.

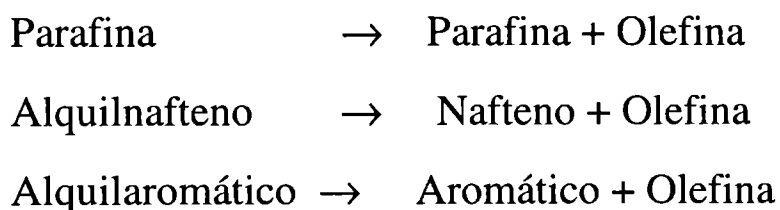
Tabla 1.3. Efecto de la alimentación en la distribución de productos en una unidad de cracking catalítico con un catalizador de sílice-alúmina [10]

	Rango de ebullición		
	Bajo	Medio	Alto
Condiciones de operación			
Temperatura, K	797	797	800
Conversión, % vol.	60.5	63.2	60.0
Distribución de productos			
C3 y C3 ⁺ , % P	13.4	10.3	8.8
Butanos, % vol.	9.3	4.6	2.6
Butilenos, % vol.	7.5	11.3	8.2
Gasolina, % vol.	37.2	47.2	49.2
Gas-oil, % vol	37.5	18.0	17.5
Gas-oil pesado, % vol.	2.0	18.8	22.5
Carbon, % P	3.5	3.9	5.2

El principal efecto de incrementar la temperatura del reactor a conversión constante, es una disminución en el rendimiento de la gasolina C₅⁺ y en la formación de coque y un incremento en el rendimiento a olefinas.

Las reacciones que ocurren en el cracking catalítico son diferentes a aquéllas del cracking térmico. Estas diferencias son particularmente notables en la distribución de productos gaseosos; así C₃ y C₄ son los principales compuestos secundarios en el cracking catalítico mientras que C₁ y C₂ lo son en el cracking térmico. Numerosos estudios, empleando compuestos puros, han demostrado que la diferencia fundamental se debe al mecanismo de reacción. En las reacciones de cracking catalítico es aceptado que el sistema evoluciona según un mecanismo de “ión carbenio” a diferencia del mecanismo de radicales libres, ya explicado, para el cracking térmico [10].

Las reacciones de cracking catalítico son frecuentemente clasificadas en reacciones primarias y secundarias. Las reacciones primarias implican ruptura C-C y pueden ser representadas, en forma simple, como



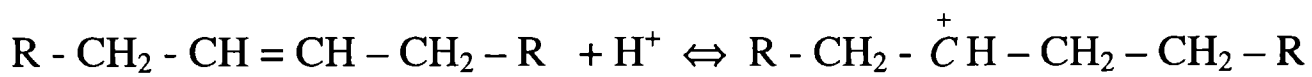
Las reacciones secundarias incluyen un gran número de reacciones donde intervienen las olefinas y un grupo menor de reacciones independientes. Estas reacciones secundarias constituyen el factor principal en la determinación del rendimiento a los distintos productos y son:

- Craqueo de olefinas.
- Isomerización geométrica o esquelética.
- Transferencia de hidrógeno a una olefina desde un nafteno para producir olefinas cíclicas y aromáticas.
- Transferencia de hidrógeno a una olefina de otra olefina para producir diolefinas.
- Polimerización para producir olefinas de alto peso molecular.
- Aromatización.
- Alquilación de aromáticos.

Muchas de estas reacciones favorecen la formación de depósitos carbonosos en el catalizador, lo cual constituye un factor de excepcional importancia, no solo porque reduce la actividad del catalizador y altera la selectividad, sino porque es fundamental en el balance de calor, afectando el diseño del regenerador y determinando las necesidades de recuperación de calor y usos de intercambiadores.

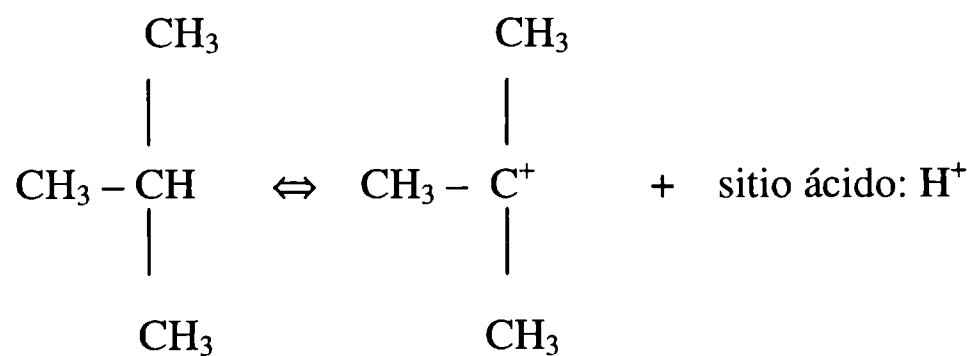
La teoría del ión carbenio al cracking catalítico ha sido aplicada por numerosos investigadores. Un ión carbenio, es decir un ión hidrocarburo con una carga positiva sobre un átomo de carbono, puede formarse según tres rutas:

1.- Adición reversible de un protón, proveniente de la superficie catalítica, a una olefina

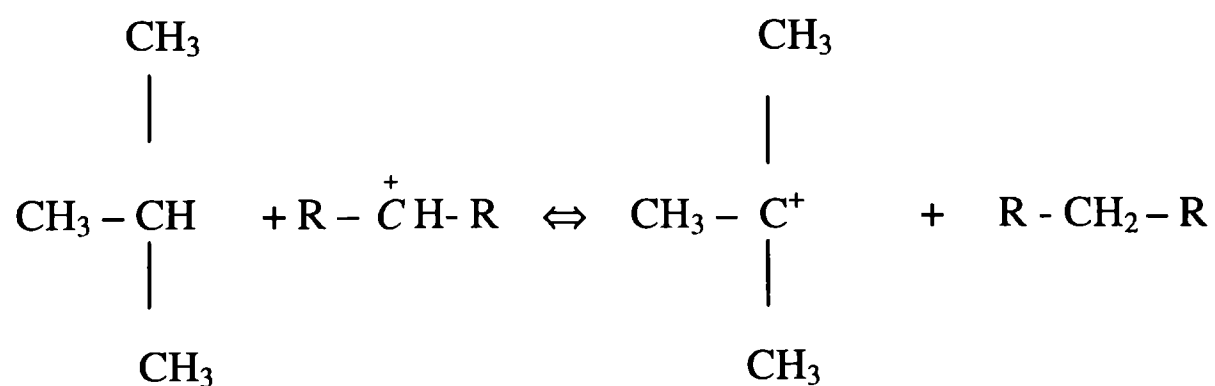


En esta etapa se necesita una pequeña cantidad de olefina, la cual puede venir en la alimentación o ser producida por cracking térmico.

2.- Abstracción de un hidruro de una molécula saturada por el sitio ácido del catalizador



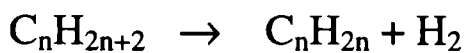
3.- Abstracción de un hidruro de una molécula saturada por otro ión carbenio



El ión carbenio es extremadamente reactivo y sufre una gran variedad de reacciones de acuerdo a reglas específicas que han sido descritas por Voge [11].

1.3.2.- Deshidrogenación directa

La deshidrogenación de alcanos para la producción de las correspondientes olefinas y de H₂ como subproducto, transcurre según la reacción



Es una alternativa de obtención muy importante especialmente si el equilibrio termodinámico es favorable a temperaturas inferiores a la del cracking térmico. La termodinámica de esta reacción para alcanos livianos (C₂ a C₄) es tal que se necesitan temperaturas altas para favorecer la obtención de productos. Así, una conversión de 50% de etano a etileno y de propano a propileno se obtiene cuando la temperatura es de 973 y 873 K, respectivamente. El propileno puede obtenerse por vía deshidrogenante ya que es termodinámicamente posible a temperaturas por debajo de la necesarias para la descomposición térmica. Sin embargo, para el caso de la deshidrogenación de C₂ la temperatura es tan alta que son pocas las ventajas de emplear esta vía de obtención.

Dado que la reacción transcurre con un incremento en el número de moles, sería conveniente, desde el punto de vista cinético, trabajar a altas presiones pero esto afecta negativamente al equilibrio termodinámico.

La deshidrogenación catalítica a tan altas temperaturas trae aparejado un número de desventajas. En particular, las altas temperaturas favorecen las reacciones secundarias de craqueo que son difíciles de controlar, además, de la desactivación por deposición de coque. Finalmente, las reacciones de deshidrogenación son altamente endotérmicas (ΔH° a 873 K para la reacción de deshidrogenación de propano es igual a 30.9 kcal mol⁻¹) y para mantener la reacción debe suministrarse calor al sistema reaccionante lo cual hace que el proceso sea energéticamente costoso. Una desventaja adicional, es que durante el proceso de regeneración por quemado de coque, el catalizador puede desactivarse en forma irreversible.

Ya en la década del 40, distintos procesos comerciales eran diseñados para la deshidrogenación de parafinas [12], la mayoría de los cuales empleaba catalizadores de Cr/Al₂O₃. Aunque las eficiencias de estos procesos y sus respectivos catalizadores están altamente optimizados, todos ellos sufren de las desventajas ya señaladas respecto que

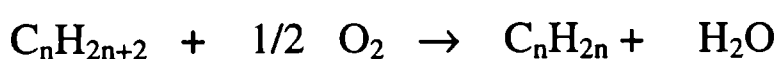
los rendimientos de olefinas están termodinámicamente limitados y que son reacciones endotérmicas. Entre los procesos actuales de deshidrogenación de parafinas livianas a escala comercial se encuentran: Oleflex (UOP) [13], STAR (Phillips Petroleum Co.) [14], Catofin (Houdry-United Catalysts Inc.-ABB Lummus Crest) [15-16], Linde-BASF [17] y Snamprogetti-Yarsintez [18]. Los catalizadores empleados son de Pt soportado preferentemente en alúmina y espinelas del grupo II [19-20] y de Cr/Al₂O₃ [21-24].

Proceso OLEFLEX

El proceso de deshidrogenación catalítica OLEFLEX de la UOP (Universal Oil Company, [13]) representa un método económico para producir propileno y butenos con altos rendimientos a las olefinas, moderados costos de capital y requerimientos de operación bajos. El proceso opera en modo continuo con una actividad catalítica uniforme, sin oscilaciones en la composición del efluente ni “shutdowns” del reactor para la regeneración del catalizador. Consiste de tres secciones: la de reacción formada por tres o cuatro reactores de flujo radial; la de regeneración, CCR; y la de separación de los productos. Los reactores son usados con una transferencia continua del catalizador hacia y desde la CCR y extracción intermedia de calor. La cantidad de olefina en el efluente es dependiente de las condiciones a la salida del reactor. Temperaturas altas y presiones bajas favorecen, como ya se mencionó, el rendimiento al producto deseado. Sin embargo, la temperatura está limitada por las reacciones de cracking térmico, y la presión se vuelve un factor dominante. A medida que la presión en el reactor baja, la relación de compresión y la potencia requerida por el compresor en la sección de recuperación de productos incrementan. Existe, entonces un compromiso entre conversión y relación de compresión. La selectividad global a propileno a partir de propano está comprendida entre 89-91% molar.

1.3.3.- Deshidrogenación oxidativa

Un método alternativo a la deshidrogenación directa, es la deshidrogenación oxidativa u oxideshidrogenación. En este proceso, un agente oxidante, por ejemplo O₂ o aire, es añadido a la corriente de alimentación, de manera que



donde la formación de un producto tan estable como el agua convierte la reacción en irreversible, exotérmica (por ejemplo, ΔH° a 773 K = - 28.0 kcal mol⁻¹ para la deshidrogenación oxidativa de propano) y sin limitaciones termodinámicas. En principio, la conversión sería completa a temperaturas bajas y presiones altas. Esto proporciona grandes ventajas sobre el proceso no oxidativo, tanto desde el punto de vista ingenieril como económico [25]. El proceso de deshidrogenación oxidativa podría ser llevado a cabo empleando otros agentes oxidantes distintos del oxígeno molecular, tales como óxido nitroso, halógenos, azufre elemental o sus compuestos [26]. Sin duda, el O₂ es el más atractivo con propósitos industriales, por su bajo costo y su bajo impacto ambiental. La presencia de oxígeno y la mayor reactividad de las moléculas insaturadas, hacen que la reacción de oxidodeshidrogenación transcurra juntamente con otras reacciones, muchas de las cuales son termodinámicamente más favorables. Las reacciones con oxígeno pueden llevar a productos oxigenados tales como alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos y productos de combustión: CO y CO₂. En general, las reacciones de las parafinas livianas (< C6) con oxígeno son poco selectivas a conversiones altas o moderadas. La molécula de alcano no tiene “centros reactivos” específicos, como grupos funcionales o uniones múltiples, por lo que su activación debe llevarse a cabo por disociación de un enlace o por transferencia de carga. Energéticamente la primera es más favorable de manera que será quien más contribuya a la reacción global. La mayor reactividad del producto de oxidación parcial hace muy difícil detener la reacción, y obtener altos rendimientos a alquenos es un gran desafío. La clave de este proceso está en desarrollar un catalizador estable, capaz de activar la molécula de alcano a temperaturas bajas o intermedias y con una performance catalítica buena tanto en términos de actividad como de selectividad a la olefina, a fin de obtener niveles aceptables de productividad y de reducir los costos de operación asociados con la purificación del producto y con el reciclaje del reactante sin reaccionar [2].

En la tabla 1.4 se resumen las reacciones de oxidación de alcanos que son empleados actualmente en la industria o están en etapa de investigación y desarrollo. Con excepción de la oxidación de n-butano a anhídrido maleico (MAA) y ácido acético, no existen, hasta el momento, otros procesos de oxidación de alcanos de C₂⁺ que hayan resultado de aplicación industrial. Cuando se emplean parafinas, el rendimiento al producto deseado es menor que el obtenido cuando el proceso es a base de olefinas o aromáticos. Sin embargo, a pesar de una caída importante en la selectividad molar (de 65-67% comparada con el 75-77% cuando se parte de benceno) y en la productividad

(aproximadamente 20%) el proceso de obtención de MAA a partir de n-butano ha sido muy exitoso.

Tabla 1.4. Procesos industriales o bajo investigación y desarrollo para la oxifuncionalización de parafinas livianas [2].

Materia prima	Producto	Fase	Etapas de desarrollo
Metano	Clorometanos	Gas, heterogénea	Industrial
Metano	Metanol	Gas, homogénea o heterogénea	Planta piloto
Metano	Gas de síntesis	Gas, homogénea o heterogénea	Investigación
Metano	Etileno	Gas, homogénea o heterogénea	Planta piloto
Etano	1,2-dicloroetano, cloruro de vinilo	Gas, heterogénea	Investigación
Etano	Acido acético	Gas, heterogénea	Investigación
Etano	Etileno	Gas, homogénea o heterogénea	Investigación
Propano	Acido acrílico	Gas o líquida	Investigación
Propano	Alcohol propílico	Líquida, homogénea o heterogénea	Investigación
Propano	Acrilonitrilo	Gas, heterogénea	Demostración en planta
Propano	Propileno	Gas, heterogénea	Investigación
n-butano	Acido acético	Líquida homogénea	Industrial
n-butano	Anhídrido maleico	Gas, heterogénea	Industrial
n-butano	Butadieno	Gas, heterogénea	Industrial, abandonado
Isobutano	Acido metacrílico	Gas, heterogénea	Planta piloto
Isobutano	Isobuteno	Gas, heterogénea	Investigación
Isobutano	Alcohol ter- butílico	Líquida, homogénea o heterogénea	Investigación

La posibilidad de otros desarrollos industriales del proceso de oxidación a partir de alcanos livianos, está también condicionada a razones de tipo técnico-económicas, asociadas con: la alta exotermicidad de la reacción, la disponibilidad de gas natural a bajo costo y la cercanía de sus yacimientos o depósitos para evitar los costos de transporte, el costo relativo entre el gas natural y el crudo, y la disponibilidad de oxígeno barato.

La mayor oposición al desarrollo de estos nuevos procesos oxidativos, radica en la pérdida de un subproducto tan valioso y demandante como el hidrógeno. Sin embargo, los argumentos más convincentes acerca de su importancia son:

- la oxideshidrogenación es un proceso simple y directo, que transforma los componentes del gas natural,
- emplea materias primas baratas y amigables ambientalmente,
- son procesos exotérmicos fáciles de ser incorporados a una planta integral (“chemical building blocks”) a diferencia de los procesos endotérmicos tales como el “steam cracking” y la deshidrogenación directa,
- permitiría un control del precio de las olefinas evitando la variación al que es sometido como consecuencia de su dependencia con el suministro de refinería. Las refinerías han sufrido dramáticos cambios debido a la reformulación de los combustibles, que han afectado el valor de mercado de las olefinas con variaciones que no pueden ser previsibles en un futuro cercano.

1.4.- Propileno

Entre las olefinas que están experimentando un sostenido incremento en la demanda, se encuentra el propileno. El propileno, propeno según I.U.P.A.C., $\text{CH}_2:\text{CHCH}_3$, es un gas inflamable, incoloro y de olor agradable. Pertenece a la serie de hidrocarburos normales insaturados o mono-olefínicos y su doble unión le confiere una alta reactividad química. Sus propiedades físicas y químicas son bien conocidas y un resumen de las mismas son mostradas en la Tabla 1.5 [27].

El propileno es extensamente usado como materia prima en la industria química y es considerado una materia prima básica en petroquímica. A partir del propileno se obtienen productos intermedios de gran valor comercial tales como cumeno, fenol, alcohol isopropílico, acetona, óxido de propileno, acrilonitrilo y oxialcoholes como así también un sin número de productos finales tales como polipropileno, resinas,

herbicidas, solventes, poliuretanos, fibras acrílicas, ABS (alkyl benzene sulfonates) y SAN, plastificantes, etc.

Tabla 1.5. Propiedades físicas y químicas del propileno [27].

Punto de fusión, K	88	Calor de fusión, cal mol ⁻¹	702.7
Punto de ebullición, K	225.3	Calor de vaporización, a 225.3 K, kcal mol ⁻¹	4.402
Punto triple, K	87.75	Calor de formación a 298 K, kcal mol ⁻¹	4.879
Densidad, d ₄ ⁻⁴⁷	0.6095	Energía libre de formación a 298 K, kcal mol ⁻¹	14.990
D ₄ ²⁰	0.5139	Calor de combustión, kcal mol ⁻¹	460.428
D ₄ ²⁵	0.5053	Capacidad calorífica, C _p , a 298 K, cal mol ⁻¹ K ⁻¹	15.27
Densidad del vapor (aire = 1)	1.49	Límites de Inflamabilidad en aire, % volumen.	2.0-11.1
Viscosidad, centipoise		Temperatura de llama, en aire a 2200 K, asumiendo combustión completa, K	
a 88 K	15		
a 163 K	0.44		
Temperatura crítica, K	364.4-365.3	Constantes de Van der Waals	
		<i>a</i> , atm L ² mol ⁻²	8.379
		<i>b</i> , L mol ⁻¹	0.08272
Presión crítica, atm	45-45.6	Solubilidad, mL de gas/ 100 mL de solvente, 293 K y 1 atm	
Peso molecular, g mol ⁻¹	42.078	Agua	44.6
Volumen molecular (líquido, 298 K), mL mol ⁻¹	83.27	Alcohol etílico	1250
		Acido Acético	524.5

1.5.- Propileno de uso petroquímico

El propileno denominado “de uso petroquímico” es aquel usado en la producción de polipropileno e isopropanol. Actualmente, en el mercado local el 86% de la

producción anual se destina a polipropileno y el 14% restante a isopropanol. La producción en el año 1999 fue de 233800 toneladas y el mayor productor es REPSOL-YPF S.A. con una capacidad instalada de 145000 toneladas/año. En la tabla 1.6 se muestra un resumen de los principales productores locales [28]. Actualmente, PASA S.A. contempla aumentar la capacidad de producción de olefinas y estudia la posibilidad de construir un cracker en la zona industrial de San Lorenzo con una inversión de 450 millones de dólares, para producir 450000 toneladas de etileno y 280000 toneladas año de propileno [3].

Tabla 1.6. Productores de propileno en Argentina hasta el año 2000

Productor	Localización	Capacidad instalada (t/a al 31-12-99)	Materias primas
EG3 SA	Bahía Blanca (Buenos Aires)	14000	Corriente de C3
YPF SA	Ensenada (Buenos Aires)	85000	Corriente de C3
Shell Capsa	Dock Sud (Buenos Aires)	30000	Corriente de C3
Esso Sapa	Campana (Buenos Aires)	20000	Corriente de C3
P.B.B. SAIC	Bahía Blanca (Buenos Aires)	20000	Etano
YPF SA	Luján de Cuyo (Mendoza)	60000	Corriente de C3
PASA SA	Pto. Gral. San Martín (Santa Fe)	16000	Corriente de C3

Históricamente, la hidratación de propileno a alcohol isopropílico era el proceso que más consumía propileno. En nuestro país, ya en el año 1944, YPF instalaba en su Destilería de San Lorenzo, provincia de Santa Fe, una planta de isopropanol de 1200 toneladas de producción por año, a partir de propileno de gas de refinería, (esta unidad es considerada como la primera planta petroquímica a escala industrial en Argentina). Aún hoy, el isopropanol sigue siendo obtenido por hidratación de gases de refinería,

ricos en propileno, vía ácido sulfúrico, y el 73 % de la producción es destinada a la obtención de acetona. El 27% restante se emplea en la obtención de tintas gráficas, pinturas, agroquímicos, etc.

Con respecto al polipropileno, sin duda el derivado del propileno más importantes en la actualidad, existen en Argentina dos grandes productores, Petroken S.A. (Ensenada, Buenos Aires) con una capacidad instalada de 180000 toneladas anuales y Petroquímica Cuyo (Mendoza) con 90000 toneladas anuales. El polipropileno es un polímero que tiene aproximadamente un peso molecular de 40000 y un grado de cristalinidad menor que el polietileno. Es considerablemente más barato por unidad de volumen y con propiedades físicas superiores al polietileno. Sus propiedades más destacadas son: bajo peso específico, alta moldeabilidad, inerticidad química y muy buenas características dieléctricas. Es manufacturado usando catalizadores tipo Ziegler [29].

Referencias

- 1.- Cosyns J., Chodorge J., Commereuc D., Torck B. *Hydrocarbon Processing*, **3** (1998) 61.
- 2.- Cavani F., Trifirò F., *Catalysis Today*, **36** (1997) 431.
- 3.- “La República Argentina y su industria petroquímica”, Instituto Petroquímico Argentino, 1ra. Edición, 1999.
- 4.- Armor J.N., *Applied Catal. A :General*, **176** (1999) 159.
- 5.- González Velasco J. R., Laborde M. A., González Marcos M. P., Ayastiny J. L., Gutierrez Ortiz M.A., *Información Tecnológica*, **5** (1994) 1.
- 6.- Baerns M., Buyevskaya O., *Catalysis Today*, **45** (1998) 13.
- 7.- Buekens A., Froment G., *I&EC Process Design and Development*, **7** (1968) 435 y referencias contenidas
- 8.- Sundaram K.M., Froment G.F., *Chem. Eng. Sci.* **32** (1977) 609.
- 9.- Froment G.F., Van de Steene B.O., Vanden Berghe P.J., Goossens A.G., *AICHE Journal* **23** (1977) 93.
- 10.- McKetta J. “*Encyclopedia of Chemical Processing and Design*”, Marcel Dekker, Inc, New York, Vol.13, (1981) pag.144.
- 11.- Voge H.H. “*Catalytic cracking*” en *Catalysis*, P.H. Emmett, ed., Reinhold, New York, vol. 6, (1958) pag.407.
- 12.- Kearby K.K., “*Catalytic Dehydrogenation*” en *Catalysis*, P.H. Emmett, ed., Reinhold, New York, vol.3, (1955) pag.453.
- 13.- Pujado P.R., Vora B.V., *Hydrocarbon Processing*, **69** (1990) 65.
- 14.- Dunn R.O., Schuette G.F., Brickmeyer F.M., Sund W., “Proc. DeWitt Petrochem. Rev., Houston TX.” O1, 1992
- 15.- Feldman R.J., Duffalo J.M., Tucci E.L., Balogh P., “Proc. DeWitt Petrochem. Rev., Houston TX.” P1, 1992
- 16.- *Hydrocarbon Processing*, March (1993).
- 17.- Boelt M., Zimmermann H., “AICHE Spring Meeting, Houston TX”, paper 26b, 1991
- 18.- Sanfilippo D., Buonomo F., Fuco G., Lupieri., Mircc I., *Chem. Eng. Sci.*, **47** (1992) 2313.
- 19.- Imai T., Abrevaya H., Bricker J., Jan D-Y, U.S. Patent 4 827 072 (1989).
- 20.- Voelter J., Lietz G., Uhlemann M., Hermann M.J., *J. Catal.*, **68** (1981) 42.
- 21.- Beltramini J., Trimm D.L., *Applied Catal.*, **31** (1987) 113.

- 22.- Gruenert W., Saffert W., Feldhaus R., Anders K., *J. Catal.*, **99** (1986) 149.
- 23.- Gorriz O., Tesis Doctoral (1987).
- 24.- Gorriz O. F., Cortés Corberán V., García Fierro J. L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** (1992) 2670.
- 25.- Kung H., *Advances in Catalysis* **40** (1994) 1.
- 26.- Mamedov E.A., Cortés Corberán V., *Applied Catal. A: General*, **127** (1995) 1.
- 27.- *Encyclopedia of Chemical Technology- Kirk Othmer. The Interscience Encyclopedia, Inc. New York (1953) Vol. 11 , pag. 193.*
- 28.- Información estadística de la industria petroquímica y química de la Argentina, Instituto Petroquímico Argentina, 2da.Edición,(2000).
- 29.- Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A., “*Chemistry in Catalytic processes*”, McGraw –Hill, New York, (1979).

CAPITULO II

2.1.- Introducción

Como ya se mencionó, la oxidación catalítica de alcanos está siendo cada vez más estudiada no solo porque se trata de una materia prima más económica y abundante que las olefinas sino también por su baja toxicidad si la comparamos con los aromáticos. La industria química requiere cada día más de hidrocarburos insaturados y la transformación de alcanos, vía deshidrogenación oxidativa, es una de las áreas principales de desarrollo futuro. Se han señalado, en el capítulo anterior, las principales ventajas y desventajas de este proceso y la importancia de desarrollar catalizadores activos y selectivos. En el presente capítulo, se hará una descripción de los sistemas catalíticos más estudiados, y que son reportados en la literatura como promisorios para la oxideshidrogenación de alcanos livianos, en particular de propano a propileno, como así también algunas consideraciones cinéticas y mecanísticas.

La oxideshidrogenación, ODH, de parafinas livianas se encuentra fundamentalmente en etapa de desarrollo y será necesario examinar, críticamente, todos los datos obtenidos hasta el momento, para descubrir nuevos catalizadores o mejorar los existentes, dilucidar los mecanismos de reacción y diseñar nuevos reactores que operen bajo condiciones de operación más adecuadas que aseguren altos rendimientos a olefinas. Esta reacción no sólo es de interés por la activación de alcanos sino también porque permitiría su funcionalización. Así, la oxidación directa de propano a acroleína está basada en la suposición ampliamente aceptada que el propileno es el producto intermediario en el proceso global.

2.2.- Catalizadores para la oxidación parcial de alcanos

De un análisis de la bibliografía existente, resulta sorprendente descubrir la gran variedad de sistemas catalíticos que son proclamados como activos para la oxidación parcial de parafinas livianas, desde catalizadores superbásicos, como Li-MgO [1,2] hasta zeolitas altamente acídicas [3], pasando por catalizadores a base de vanadio [4-6], molibdatos [7,8], ferritas [9], antimonatos [10], pentóxido de niobio [11], etc. El hecho

que formulaciones catalíticas tan diferentes den comportamientos equivalentes puede ser atribuido a que la oxidación de parafinas livianas se encuentra en las primeras etapas de investigación, pero también puede sugerir que los viejos conceptos son de uso limitado [12]. Una notable excepción, en la búsqueda de un catalizador activo y selectivo, ha sido el catalizador VPO para la oxidación de n-butano a anhídrido maleico, MAA. Para este proceso se ha argumentado que el catalizador posee una configuración especial (un par de pirámides cuadradas opuestas) la cual permite una correcta adsorción de la molécula de butano y la sucesiva intervención de siete átomos de oxígeno necesarios para la obtención de MAA. Si para el MAA fue necesario encontrar un catalizador con una configuración especial, es de esperar que para el caso de la oxidación selectiva de alcanos también sea necesario una estructura particular del sitio activo.

La mayoría de las formulaciones catalíticas que han resultado ser efectivas en la oxideshidrogenación de alcanos livianos, son óxidos metálicos mixtos y las principales propiedades que afectan su comportamiento en el proceso oxidativo son, [13]:

1. sus propiedades redox,
2. la acidez Lewis,
3. la acidez Brønsted,
4. las propiedades básicas,
5. la coordinación superficial (coordinación insaturada de elementos de transición),
6. la topología superficial: tipos de vecinos cercanos al elemento de transición,
7. la movilidad del oxígeno de la red, y
8. la presencia de defectos que pueden facilitar la activación de la molécula de oxígeno.

Debido al éxito del sistema VPO, en la obtención de MAA, se ha observado una tendencia a estudiar catalizadores en base a vanadio para la oxideshidrogenación de alcanos, aunque no hay datos contundentes que justifiquen esta preferencia [12].

2.3.- Catalizadores a base de vanadio

Los catalizadores conteniendo vanadio son industrialmente usados en procesos de oxidación tales como la oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico sobre catalizadores de V_2O_5/Ti_2O (anatasa) [14], la oxidación de n-butano a aldehído maleico sobre catalizadores VPO [15], etc. Más recientemente están siendo aplicados a la

oxideshidrogenación de alcanos de C2 a C4. Su comportamiento catalítico es modificado cuando es depositado sobre un soporte formando distintas especies superficiales, las cuales difieren según la carga de vanadio. Los mayores cambios son observados cuando la carga de V es inferior a la necesaria para formar una monocapa. Dos reviews muy completos sobre catalizadores conteniendo vanadio y su aplicación en reacciones de oxideshidrogenación de alcanos livianos han sido presentados por Mamedov y Cortes Corberán [4] y por Blasco y López Nieto [5].

El V_2O_5 puro también ha sido ensayado en la reacción de oxideshidrogenación de alcanos, pero, en general, los datos disponibles son con fines comparativos. Así, para el caso del propano, Char y colab. [16] han observado una conversión de propano de 22% con una selectividad a propileno de 18% trabajando 813 K y con una relación propano: $O_2 = 1:2$. Similares resultados fueron obtenidos por Gao y colab. [17].

2.3.1. Catalizadores de Vanadio soportado

Respecto a los catalizadores de vanadio soportado, se pueden encontrar varios trabajos empleando distintos soportes que incluyen óxidos simples: Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , etc., óxidos mixtos: TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , SiO_2/Al_2O_3 , hidrocalcitas, sepiolitas y otros materiales como $AlPO_4$, etc.

En particular sobre alúminas y a pesar de la no igualdad de propiedades (superficie específica, acidez, estructura cristalina, pureza, etc) pueden señalarse ciertas características generales. El vanadio forma, sobre este soporte, especies altamente dispersas y amorfas cuyas estructuras cambian desde especies aisladas de V tetraédrico a bajas cargas hasta especies polivanadatos a cargas intermedias. Cuando la carga es alta se ha observado la coexistencia de estas especies con cristalitos de V_2O_5 .

Eon y colab.[18] han estudiado la influencia de la estructura de $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ usados en la reacción de ODH de propano. Empleando distintas técnicas de caracterización (UV-visible, reflectancia difusa, Raman, resonancia magnética nuclear de V^{51} y EPR) ellos han concluido que durante la etapa de calcinación a 773 K, el vanadio forma cadenas de polivanadatos (con especies predominantemente tetraédricas de V^{5+}) las cuales poseen arreglos bidimensionales VO_4 y grupos V-O-V. Estas especies serían los sitios activos y se convertirían en iones vanadilo ($V=O^{2+}$) con simetría C_4 , durante la reacción. El resultado más interesante de este trabajo es que, en muestras conteniendo entre 2.9 y 6.8% en peso de V, la naturaleza de estas cadenas ha resultado

ser similar y explica los datos de selectividad a propileno versus conversión. La actividad por átomo de vanadio incrementa con la carga, y el catalizador conteniendo una capa de vanadio cercana al valor de la monocapa, es el más activo. Así, a 673 K la conversión sobre el catalizador conteniendo 6.8 % en peso de V es de 40% con un rendimiento a propileno cercano al 6%. La reactividad de los catalizadores de $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ y el rol de sus propiedades fisicoquímicas, en reacciones de ODH de alcanos livianos, también han sido estudiados por Le Bars y colab. [19] y López Nieto y colab. [20].

También se encuentran en literatura distintos estudios de catalizadores de V soportado en SiO_2 en particular para la ODH de butano [21,22]. Las especies de vanadio soportadas existen en forma de unidades monoméricas VO_x cuando la carga de vanadio es baja. Sin embargo, para cargas de V intermedias (por debajo de la monocapa teórica) y a pesar de la alta superficie específica del soporte, se han detectado cristalitas de V_2O_5 .

Los datos de literatura reportan una alta actividad para el sistema V_2O_5/TiO_2 en la conversión oxidativa de propano [23-26] a temperaturas relativamente bajas (500-600 K). La selectividad a propileno decrece de 28% para catalizadores con una carga de vanadio equivalente a 5 monocapas a 12% para cargas equivalentes a 20 monocapas. La adición de potasio al catalizador disminuye la actividad total e incrementa la selectividad deshidrogenante. Este efecto ha sido explicado sugiriendo que el potasio inhibe la formación de especies electrofílicas O^- responsables de la oxidación total del alcano. Según Haber y colab. [27] la naturaleza de la monocapa de vanadio sobre TiO_2 es algo diferente a la observada en alúmina y sílice. Posee una alta concentración de especies monovanadatos, la cual confiere un alta capacidad de oxígeno en la capa. Estas especies oxígeno son fácilmente removidas de la superficie catalítica y restablecidas desde la fase gas.

Un estudio comparativo empleando 19% en peso de V_2O_5 y distintos soportes fue realizado por Corma y colab. [28]. Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación a partir de una solución de metavanadato de amonio sobre Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , La_2O_3 , Sm_2O_3 y Bi_2O_3 . Todas las muestras resultaron ser activas en la ODH de propano. A 673 K las conversiones variaron entre 12% para V/ Sm_2O_3 y 40.8% para el caso de V/ TiO_2 . Esto autores explican el diferente comportamiento catalítico teniendo en cuenta que el V puede ocupar posiciones tetraédricas u octaédricas. Siendo ambas activas en la reacción, las especies V-O con

vanadio tetraédrico serían menos activas pero más selectivas. La formación de estas estructuras depende de la dispersión de vanadio la cual se ve fuertemente afectada por las propiedades ácido-base del soporte.

Sobre un amplio rango de densidades superficiales de vanadio ($0.5 - 15.0 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$), Khodakov y colab. [29] examinaron el efecto de emplear Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 , TiO_2 o ZrO_2 . Estos autores concluyeron que el tipo de estructura VO_x superficial es determinada por la interacción de estas especies con los distintos soportes pudiendo ser tipo monovanadato, polivanadato y/o “clusters” de V_2O_5 . Además, determinaron que la velocidad por átomo de V en la ODH de propano no depende de la naturaleza del soporte. Mediante espectroscopia Raman y UV-visible encontraron una excelente correlación entre la velocidad de ODH y la densidad de especies polivanadatos. Además, determinaron que los sitios VO_x superficiales requeridos para la reacción de deshidrogenación de propano también catalizan la reacción de combustión de propileno.

2.3.2.- Vanadatos alcalinos

Distintos vanadatos alcalinos han sido ensayados en la oxideshidrogenación de alcanos, tales como los vanadatos de Li, K, Rb y Cs en la oxideshidrogenación de etano [30, 31], y el ortovanadato de bario en la de butano [32]. Pero sin duda, los más extensamente estudiados son los vanadatos de magnesio, VMgO. Algunos resultados para la oxideshidrogenación de propano, sobre este último sistema, son descriptos a continuación.

Sistema VMgO

Los catalizadores conteniendo vanadio, magnesio y oxígeno son reportados, en literatura, como los más promisorios para la reacción de oxideshidrogenación de alcanos livianos y capaces de proveer las especies oxígeno necesarias para activar la reacción de alcano a alqueno. Ellos son activos a partir de 750 K y los productos principales son los de deshidrogenación y de combustión. Para el propano y el butano, la actividad y la selectividad a la olefina dependen de la carga de vanadio. En el rango de temperaturas comprendido entre 813 y 823 K, la actividad global, expresada por la velocidad de reacción o por la conversión, pasa por un máximo, que para el caso de la oxideshidrogenación de propano, corresponde a un contenido de vanadio de

aproximadamente 20% [4]. La selectividad a propileno decrece a medida que aumenta la conversión y es poco dependiente de la temperatura.

En el sistema VMgO han sido detectadas tres diferentes fases cristalinas, β -MgV₂O₆ (metavanadato), α -Mg₂V₂O₇ (pirovanadato) y Mg₃V₂O₈ (ortovanadato), las cuales por simplicidad son nombradas como MgV(1/2), MgV(2/2) y MgV(3/2), respectivamente. Los datos publicados son contradictorios respecto a cual de las fases es la más activa.

Chaar y colab. [16, 30] prepararon diferentes catalizadores de VMgO por impregnación de MgO con soluciones de metavanadato de amonio. La carga de vanadio, expresada como V₂O₅, fue variada entre 19 y 60% en peso. Sobre estos catalizadores solo se detectó la fase MgV(3/2) la cual fue identificada en los catalizadores conteniendo altas cargas de vanadio ($\geq 24\%$ en peso de V₂O₅) por difracción de rayos X. Los autores han encontrado que estos catalizadores son activos y selectivos para la oxideshidrogenación de propano y n-butano. En la tabla 2.1 se ilustran los resultados para el caso del propano.

Tabla 2.1. Conversión y selectividad en la oxidación de propano sobre catalizadores de VMgO según referencia [16].

Catalizador	V ₂ O ₅ % Peso	W ^(*) g	Conversión, %			Selectividad, %		
			C ₃ H ₈	O ₂	CO	CO ₂	C ₂	C ₃ H ₆
MgO	0	0.5	7.7	8.0	25.6	26.5	14.9	33.0
19VMgO	18.9	0.3	35.8	52.9	18.9	36.4	2.3	42.4
24VMgO	23.7	0.1	28.9	46.6	19.0	37.2	1.4	42.4
40VMgO	39.8	0.2	33.4	54.9	23.1	33.7	1.3	41.9
V ₂ O ₅	100	0.4	22.0	41.3	64.8	17.2	0	18.0

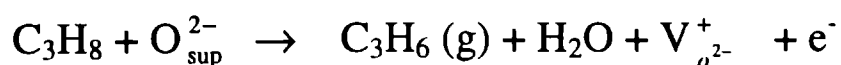
Temperatura de reacción: 813 K, relación propano:O₂= 0.5. (*) W: Masa de Catalizador.

Con excepción de CO y CO₂, no se observa la formación de otros productos oxigenados. Los autores lo atribuyen al hecho que el propileno es débilmente adsorbido sobre el catalizador, el cual posee propiedades básicas, y que la superficie catalítica posee una baja o moderada concentración de oxígeno activo superficial. Ellos argumentan que el oxígeno en la fase MgV(3/2) no está en la forma de V=O, grupo

superficial al que se le atribuye la formación de compuestos oxigenados, de allí la ausencia de estos productos.

Sin embargo, Siew Hem Sam y colab. [33] han observado, en catalizadores preparados por impregnación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con una solución de NH_4VO_3 y calcinados a diferentes temperaturas, que el máximo rendimiento y selectividad a propileno se obtiene cuando la fase $\text{MgV}(2/2)$ está presente. A partir de vanadatos puros, estos autores confirmaron la mayor actividad y selectividad de la fase $\text{MgV}(2/2)$, y determinaron que la fase $\text{MgV}(3/2)$ sería la responsable de la presencia de productos oxigenados. La fase $\text{MgV}(1/2)$ no es muy selectiva a la olefina conduciendo principalmente a etanal. La especificidad de la fase $\text{MgV}(2/2)$ es explicada considerando las diferencias que existen en los tres vanadatos respecto al entorno de los oxígenos que rodean al vanadio. En $\text{MgV}(3/2)$, los iones vanadio forman sitios tetraédricos aislados. En $\text{MgV}(2/2)$, existen unidades de V_2O_7 las cuales son formadas por dos unidades tetraédricas VO_4 compartiendo el vértice, generando así, puentes V-O-V [18] con uniones V-O largas, además de una unión V-O corta. En $\text{MgV}(1/2)$ los iones vanadio forman sitios octaédricos altamente distorsionados. La presencia de dos diferentes uniones V-O en la fase $\text{MgV}(2/2)$ sería la responsable de su alta especificidad en la ODH de propano. La unión corta puede iniciar la abstracción de hidrógeno del alcano y el O del puente participar en el mecanismo de formación de agua. A 823 K y conversiones entre 7 y 8 %, la selectividad a propileno fue de 53.5 % sobre la fase $\text{MgV}(2/2)$ mientras que sobre las fases $\text{MgV}(3/2)$ y $\text{MgV}(1/2)$ apenas alcanza a 6 y 15 %, respectivamente.

Similares resultados son aportados por Guerrero Ruiz y colab. [34] quienes prepararon los tres vanadatos puros, por precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y NH_4VO_3 . Ellos determinaron, mediante medidas de conductividad eléctrica, σ , que las especies oxígeno interactuando con el propano serían O^{2-} superficiales y que la reacción induce a la formación de vacancias aniónicas de acuerdo a



siendo la fase pirovanadato la más selectiva. Esta fase se caracteriza por presentar los mayores cambios cinéticos en σ , bajo las condiciones de ODH. La estabilización de iones V^{4+} asociado a las vacancias de oxígeno, $\text{V}_{\text{o}^{2-}}^+$, y la mayor reducibilidad del

MgV(2/2) favorece la abstracción de oxígeno de esta fase comparada con la MgV(3/2). Ellos concluyeron que la selectividad a propileno es mayor cuanto mayor es la reducibilidad del catalizador.

Michalakos y colab. [35] realizan un estudio comparativo sobre distintos catalizadores: MgV(3/2) en MgO (40% de V₂O₅, VMgO), Mg₂V₂O₇ puro y (VO₂)₂P₂O₇ (VPO), y distintos alcanos, con objeto de explicar las distintas selectividades observadas. En la oxidación de propano, ellos encontraron que el producto predominante es CO sobre el catalizador VPO mientras que sobre los otros dos sistemas el producto principal es propileno. En la tabla 2.2 se ilustran estos resultados, los cuales son difíciles de comparar dado que han sido obtenidos a distintos tiempos de contacto y temperaturas.

Tabla 2.2. Distribución de productos para la oxidación de propano según referencia [35]

Catalizador	T ^a , K	W/F ^b , g min mol ⁻¹	Conversión, %	Selectividad, %			
				CO	CO ₂	C ₃ H ₆	Otros
VPO	623	9900	30	64	25	3	8
VMgO	813	1200	25	20	30	48	2
MgV(2/2)	813	8300	13	26	20	54	----

(a) Temperatura de reacción, (b) Peso de catalizador / flujo molar de propano en la alimentación.

Esta distribución de productos es explicada considerando la naturaleza del sitio activo y el tamaño del intermediario superficial formado (que en el caso de propano sería el radical propilo). En el (VO₂)₂P₂O₇, las unidades V₂O₈, las cuales se supone poseen un ión oxígeno entre dos vanadios fácilmente reducibles, serían los sitios activos y llevarían, preferentemente, a la formación de productos totalmente oxidados. Sin embargo, tanto en MgV(2/2) como en MgV(3/2) los sitios activos serían unidades tetraédricas VO₄ aisladas en las cuales no habría O en puente y por lo tanto se favorecería la formación a propileno.

Wang y colab. [36] comparan la oxidación catalítica y electrocatalítica de propano sobre catalizadores similares a los preparados por Chaar y colab. [16]. Sus resultados indican que el oxígeno electrocatalítico es más selectivo a propileno que el provisto por la fase gas. Ellos sugieren que las vacancias de oxígeno en el entorno del

vanadio superficial serían los sitios activos. Estas vacancias serían luego ocupadas por oxígeno de la fase gas o suministrado electrocatalíticamente. La etapa determinante de velocidad implicaría la ruptura heterolítica de la unión C-H del grupo metileno en la molécula de C_3H_8 para formar iones C_3H_7 y OH superficiales. La abstracción de un H del grupo metilo por el OH superficial llevaría a la desorción de H_2O y de C_3H_6 .

Por otro lado, Gao y colab. [37] han confirmado la dependencia entre la actividad del sistema VMgO y la relación Mg/V. En particular, ellos observaron que la performance catalítica de catalizadores bifásicos es muy distinta a la de las fases puras. Así, han determinado que la selectividad de la fase $MgV(3/2)$ puede ser mejorada por la fase $MgV(2/2)$ cuando hay un exceso de MgO en íntimo contacto. Esto sugiere que la presencia de más de una fase puede promover la selectividad a propileno.

Con objeto de identificar los factores que operarían en este efecto promotor, Carrazán y colab. [38] prepararon mezclas mecánicas de los distintos vanadatos puros y estudiaron la cooperación entre fases según el mecanismo de “control remoto” [39]. También adicionaron $\alpha-Sb_2O_4$, como fase externa, para dilucidar los efectos sinérgicos observados tanto en mezclas mecánicas como en catalizadores impregnados. En el sistema $MgV(3/2) + Sb$ el principal efecto fue una disminución en la conversión de propano, que para el caso de los catalizadores impregnados con una carga de Sb_2O_4 equivalente a una monocapa teórica, fue de 45 % a 813 K. En el sistema $MgV(2/2) + Sb$ el efecto fue un fuerte incremento en la conversión de propano, de 8.6 % a 45.7% a 813 K, con un moderado incremento en el rendimiento a propileno, de 4.7 a 6.5 %.

Pantazidis y colab. [40] han estudiado el sistema VMgO variando el contenido de vanadio entre 5 y 45% en peso. A 773 K, un flujo total de 58 mL min^{-1} y una relación molar $C_3H_8/O_2 = 1.2$, observaron un máximo en el rendimiento de propileno, cercano al 9% para cargas de V comprendidas entre 10 y 14%. También, determinaron importantes cambios en las propiedades ácido-base de los catalizadores. A medida que aumenta el contenido de V, observaron un incremento de la acidez intrínseca, medida por adsorción de NH_3 , y un cambio en la distribución de sitios. En el catalizador con 14% de V, la acidez fue fuerte y predominantemente tipo Lewis, mientras que para el catalizador con 45% de V, la acidez fue tipo Brønsted. Con respecto a la basicidad, observaron que decrece marcadamente con la adición de V y permanece constante hasta 25 % para luego desaparecer en el catalizador conteniendo 45%. Hasta un contenido de V de 25%, la fase $Mg_3V_2O_8$ coexiste con un exceso de MgO, en el catalizador con 30% predomina $\alpha-Mg_2V_2O_7$ mientras que se detecta MgV_2O_6 en el catalizador conteniendo 45%. El

mayor rendimiento a propileno, observado a bajas cargas de V, es atribuido a la presencia de más de una fase y a una capacidad redox totalmente reversible. La etapa de reducción no es la determinante de la velocidad ya que el catalizador menos activo es el más fácilmente reducible; sino más bien la etapa de re-oxidación. La presencia de especies V-O-V en los catalizadores con altos contenidos de V, evita la formación de vacancias requeridas para la regeneración del sitio activo. Sin embargo, la existencia de especies VO_4^{-3} aisladas o unidas por un vértice, en íntimo contacto con el MgO, serían las responsables de la alta actividad catalítica debido a la formación de una superficie rica en defectos que permite la reoxidación de los sitios reducidos.

La influencia de depositar VMgO en soportes de distinta naturaleza ha sido estudiada por Gao y colab. [41], Bahranowski y colab. [42] y Solsona y colab. [43].

Gao y colab. [41] estudiaron un soporte ácido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y otro anfótero (TiO_2) que los diferencia del MgO que es básico. Los catalizadores de VMgO soportados fueron preparados empleando el método de impregnación, a partir de una solución en ácido cítrico de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y NH_4NO_3 en la relación Mg/V deseada. Esta relación fue variada entre 1/1 y 4/1. En la tabla 2.3 se ilustran algunos resultados a 813 K. Como se observa, los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son más activos aunque el sistema VMgO sobre TiO_2 conduce a rendimientos a propileno similares. Este rendimiento es siempre superior al 10% y los autores han determinado que el comportamiento catalítico está relacionado con una adecuada relación Mg/V y con la identidad del soporte.

En un reciente estudio, Solsona y colab. [43] han preparado, caracterizado y ensayado en la reacción de ODH de propano y n-butano, catalizadores de VMgO soportado en SiO_2 , variando el porcentaje en peso de SiO_2 (15- 85%) y la relación atómica Mg/V (1-12%). En todos los casos se detectaron un gran número de fases cristalinas: piro, meta y ortovanadatos, V_2O_5 , MgO y silicato de Mg, siendo los catalizadores más selectivos aquellos en los cuales se ha detectado la presencia de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{MgO}$ (trabajando a bajas conversiones) y $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{MgO}$ (trabajando a altas conversiones). A 823 K, el rendimiento a propileno varió entre 5 y 15 % según el contenido de SiO_2 .

También, se ha estudiado el efecto de aditivos sobre el sistema VMgO [44].

Resumiendo, el sistema VMgO tanto soportado como masivo, es activo y selectivo en la oxideshidrogenación de propano. Su performance catalítica depende de la relación V/Mg y del método de preparación, factores que determinan la composición

Tabla 2.3. Resultados catalíticos en la ODH de propano empleando catalizadores soportados con 20% de VMgO. Según referencia [41].

Catalizador	Conversión,%	Selectividad C ₃ H ₆ %	Rendimiento C ₃ H ₆ %
MgO	7.9	3.4	0.3
γ-Al ₂ O ₃	16.8	0	0
TiO ₂	17.4	0	0
(1/1)VMgO/γ-Al ₂ O ₃	58.6	22.0	12.9
(3/2)VMgO/γ-Al ₂ O ₃	59.0	24.9	14.7
(2/1)VMgO/γ-Al ₂ O ₃	56.0	28.7	16.0
(3/1)VMgO/γ-Al ₂ O ₃	51.0	32.2	16.4
(4/1)VMgO/γ-Al ₂ O ₃	45.2	35.3	16.0
(1/1)VMgO/TiO ₂	58.2	23.1	13.5
(3/2)VMgO/TiO ₂	55.4	28.1	15.6
(2/1)VMgO/TiO ₂	42.4	40.0	17.0
(3/1)VMgO/TiO ₂	30.6	52.0	15.9
(4/1)VMgO/TiO ₂	27.0	57.8	15.6

$T_R = 813 \text{ K}$, $C_3H_8/O_2 = 0.5$, velocidad espacial = $10000 \text{ mL (h g)}^{-1}$

superficial. Aunque las fases pirovanadato y ortovanadato han sido consideradas como las responsables de la oxidación de propano a propileno, es claro que en condiciones de trabajo, el comportamiento catalítico no puede ser atribuido a una sola de ellas sino que existe un efecto cooperativo.

2.4.- Catalizadores a base de molibdeno

El molibdeno ha sido extensivamente empleado como componente activo de importantes catalizadores industriales, tales como aquéllos empleados en los procesos de hidrodesulfurización (HDS) e hidrotratamiento en la industria del petróleo [45] y en la amoxidación y oxidación parcial de olefinas y alcoholes [46]. En los últimos años, también están siendo investigados en las reacciones de oxideshidrogenación de alcanos livianos.

En la mayoría de las reacciones catalizadas por óxido de molibdeno, éste se encuentra soportado sobre óxidos tales como Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 o mezclas de óxidos tal como ocurre con el vanadio. La eficiencia del Mo soportado depende de la dispersión de la fase activa, la cual es grandemente afectada por la identidad del soporte y el método de preparación. Muchos estudios realizados en las dos últimas décadas, tienden a describir sus propiedades fisicoquímicas y cada día se renueva el interés por investigarlos dado el desarrollo de nuevas y mejores técnicas de caracterización.

A continuación se mencionarán algunos de los catalizadores a base de molibdeno, tanto masivos como soportados, que están siendo empleados en la oxideshidrogenación de propano.

2.4.1.- Catalizadores de Molibdeno soportado

El número de trabajos científicos sobre la oxideshidrogenación de alcanos livianos empleando catalizadores de molibdeno soportado, a diferencia de aquéllos con vanadio, es marcadamente inferior.

Meunier y colab. [47] han realizado un estudio comparativo empleando distintos soportes, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 y ZrO_2 , y un contenido de molibdeno de 5% P/P. El catalizador de Mo soportado en ZrO_2 resultó ser el más activo (600 mg de catalizador, 29.4% de C_3H_8 , 9.6% de O_2 y un flujo total de 136 mL min^{-1}) pero con una formación muy importante de óxidos de carbono, mientras que el menos activo fue el catalizador soportado en SiO_2 . El orden de actividad catalítica fue $\text{ZrO}_2 \gg \text{Al}_2\text{O}_3 \cong \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$. A conversiones intermedias el catalizador Mo/ TiO_2 fue el más selectivo. En la tabla 2.4 se ilustran algunos resultados para una conversión de propano del 5 % excepto sobre SiO_2 cuya conversión es sólo del 3%. Estos autores reportan que, a isoconversión, el soporte más adecuado es TiO_2 y sobre él realizaron un estudio del efecto de la carga de Mo. Así, determinaron que un cubrimiento equivalente a 2.4 monocapas es necesario para alcanzar las mejores selectividades. El mejor catalizador fue Mo/ TiO_2 conteniendo 9.4 % en peso de Mo. La selectividad a propileno fue de aproximadamente 70% para una conversión de propano de 10%. Estos resultados son comparados en la tabla 2.5. con otros obtenidos sobre alúmina y zirconia.

Tabla 2.4. Área superficial, contenido de Mo y selectividad a C₃H₆ sobre catalizadores conteniendo 5% de Mo soportado, según referencia [47].

Catalizador	Contenido de Mo, %	Area Superficial, m ² g ⁻¹	Selectividad a C ₃ H ₆ , %	Selectividad a oxigenados, %
Mo/Nb ₂ O ₅	5.44	12	62	6.3
Mo/TiO ₂	5.04	31	75	3.7
Mo/Al ₂ O ₃	5.52	229	54	0.0
Mo/SiO ₂	3.64	133	82	3.0
Mo/MgO	4.70	88	68	0.9
Mo/ZrO ₂	6.33	53	64	2.0

Las selectividades corresponden a 5% de conversión de propano excepto para SiO₂ donde la conversión fue del 3%.

Con anterioridad, Grabowski y colab. [24] habían estudiado el efecto de distintos promotores (Li, K y Rb) sobre MoO₃/TiO₂ conteniendo 1 y 5 monocapas teóricas. A 713 K sobre el catalizador sin promover, estos autores reportan una conversión de propano de 20% y un rendimiento a propileno cercano al 5%. La actividad decrece por la adición de cationes alcalinos pero la selectividad a propileno aumenta. Los cambios en la performance catalítica son explicados teniendo en cuenta la alteración de las propiedades ácido-base del catalizador. Las más altas selectividades a propileno son obtenidas sobre los catalizadores promovidos con las más altas cargas de Mo (alrededor de 27% en peso de MoO₃).

En un reciente estudio, Watson y Ozkan [48] han investigado el efecto de la adición de potasio sobre catalizadores de Mo soportado en óxidos mixtos de titania y sílice, con una carga de molibdeno de 10%, aproximadamente. Los catalizadores fueron preparados mediante una técnica que combina el método sol gel y el de coprecipitación. El trabajo está dirigido, fundamentalmente, a caracterizar las especies molibdeno superficiales durante la reacción de ODH de propano. Variando la relación K/Mo han obtenido un máximo en selectividad y rendimiento a propileno. En experimentos con una alimentación muy diluida, el rendimiento a propileno fue cercano a 30% pero con alimentaciones más concentradas se ubicó entre 6 y 7 %.

Tabla 2.5. Influencia de la carga de Mo sobre alúmina y zirconia según referencia [47].

Muestra	Contenido de Mo, %	Temperatura ^(*) , K	Selectividad a C ₃ H ₆ , %	Selectividad a oxigenados, %
Mo/ZrO ₂	6.33	675	63	n.m
Mo/ZrO ₂	12.9	724	64	n.m
Mo/Al ₂ O ₃	5.52	738	54	0.00
Mo/Al ₂ O ₃	14.2	684	68	2.00
Mo/Al ₂ O ₃	19.3	674	72	1.50
Mo/Al ₂ O ₃	25.5	695	72	2.00
Mo/Al ₂ O ₃	44.0	725	72	4.00
Mo/TiO ₂	4.27	878	77	3.92

(*) Temperatura a la cual se alcanza una conversión de propano del 5%

También, Parmaliana y colab. [49] habían informado altos rendimientos cuando trabajaron con alimentaciones conteniendo 5% de propano. Si bien estos resultados son excelentes, en un proceso industrial la concentración de propileno en el efluente sería tan baja que dificultaría la etapa de separación posterior.

Respecto a la caracterización y su relación con la actividad y la selectividad, Watson y colab. [48] han enfatizado la importancia de la relación entre la acidez de Brønsted y de Lewis. Ellos encontraron que el catalizador conteniendo una relación K/Mo = 0.07 exhibe la más baja acidez de Lewis, la más alta relación Brønsted/Lewis y el más alto rendimiento a propileno.

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de Mo soportado en zirconia en la ODH de propano han sido estudiadas por Chen y colab. [50]. La estructura del Mo depende fuertemente de la densidad superficial y de la temperatura a la cual es pretratado el precursor. Especies polimolibdatos son observadas por debajo de 5 Mo nm⁻² mientras que a mayores densidades se detectan MoO₃ y ZrMo₂O₈. Las velocidades en la ODH por átomo de Mo son mayores en los catalizadores conteniendo polimolibdatos. Estos autores también han investigado el efecto de dopantes alcalinos tales como Cs, Li y K [51] y han observado que la presencia de estos elementos alteran las propiedades electrónicas y catalíticas. Las velocidades por átomo de Mo disminuye monotónicamente a medida que aumenta la relación atómica alcali/Mo, la cual fue variada entre 0 y 0.2, y con el incremento de basicidad del óxido alcalino (Cs > K > Li).

Estos óxidos básicos inhiben la reducción inicial del MoO_x como consecuencia de un fortalecimiento de la unión Mo-O.

2.4.2.-Molibdatos

Distintos molibdatos metálicos, masivos o soportados, también han sido ensayados como catalizadores de oxidación de alcanos livianos [52-55]. Mientras en la ODH de propano a propileno, Hardman [56, 57] estudió principalmente CoMoO_4 y Mazzocchia et al [7] NiMoO_4 , Stern y Graselli [55] realizaron un extenso estudio sobre molibdatos, soportados en SiO_2 , simples o binarios de fórmula general AMoO_4 siendo A= Ni, Co, Mg, Mn y/o Zn y algunos molibdatos ternarios de fórmula $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{X}_{0.066}\text{MoO}_4$ donde X = P, Bi, Fe, Cr, V y Ce. Sobre estos molibdatos la conversión de propano y el rendimiento a propileno varía grandemente según la naturaleza del metal y de la superficie específica. A 833 K y presión atmosférica la mayor conversión de propano y el mayor rendimiento a propileno son obtenidos sobre el $\text{NiMoO}_4/\text{SiO}_2$ (16% a 27% de conversión).

Sistema NiMoO

El molibdato de níquel, NiMoO_4 , puede existir en tres estructuras diferentes siendo las fases α y β estables a presión atmosférica. La fase α lo es entre temperatura ambiente y 923 K y la fase β a partir de 523 K. La diferencia entre ambas es el estado de coordinación del Mo: octaédrico en $\alpha\text{-NiMoO}_4$ y tetraédrico en $\beta\text{-NiMoO}_4$. Mazzocchia y colab. [7] investigaron ambas fases en la ODH de propano. Mientras la conversión global de propano es del mismo orden, 24.8 y 20.8% para las fases α y β , respectivamente (a 833 K, flujo total = 250 ml min^{-1} , relación molar $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 1:1$ en N_2 y 500 mg de catalizador) la selectividad a propileno es casi el doble sobre $\beta\text{-NiMoO}_4$ (de 37.5% sobre la fase α incrementa a 63.1 % en la fase β). Este comportamiento ha sido atribuido a una diferencia en la reactividad del oxígeno O^{-2} presente en la superficie de ambas fases y a la presencia de defectos superficiales (así, por medidas de conductividad eléctrica, han propuesto la presencia de vacancias aniónicas doblemente ionizadas sobre $\alpha\text{-NiMoO}_4$ y de ionización simple sobre $\beta\text{-NiMoO}_4$).

Levin y Ying [58] han estudiado molibdatos de níquel no estequiométricos variando la relación Ni/Mo entre 0.75 y 1.5. La actividad de estos catalizadores en la

ODH de propano son altamente sensibles a la composición e incrementa a medida que decrece el contenido de Ni. A 773 K, sobre el catalizador conteniendo una relación Ni/Mo = 0.75, la selectividad a propileno es de 50% con una conversión cercana al 20 %.

Un número de trabajos sobre el efecto promotor de dopantes también se encuentran en bibliografía, especialmente en estudios de ODH de n-butano sobre α -NiMoO₄ [59, 60]. En la oxideshidrogenación de propano, Kaddouri y colab. [61] han reportado que la adición de K, Ca y P incrementa la performance catalítica del sistema NiMoO₄.

Sistema MoMgO

El sistema MoMgO también ha sido ensayado en las reacciones de ODH [62-66]. Cadús y colab. [62] investigaron la influencia de la relación Mg/Mo, variando entre 0.5 y 1.15, en la oxidación de propano. El resultado más relevante de este estudio es la presencia de un ligero exceso de MoO₃ en el catalizador más activo, el cual contribuiría a la formación de Mo⁺⁵. Estas especies, coordinativamente insaturadas de Mo⁺⁵, jugarían un importante rol en la etapa de activación de la molécula de alcano. Similares resultados respecto a la importancia de un ligero exceso de MoO₃ fueron reportados por el grupo de Moro-Oka [53, 66]. Estos autores atribuyeron el efecto benéfico del exceso de molibdeno a la formación de clusters de MoO_x sobre la superficie de MgMoO₄.

Cadús y colab. [63] han observado un efecto sinérgico al estudiar mezclas mecánicas conteniendo MoO₃ y MgMoO₄. Estos autores detectan modificaciones en las propiedades redox sin la formación de nuevas fases. Miller y colab. [64] también aportan evidencias que un exceso de molibdeno, como MoO₃ o MgMo₂O₇, combinado con MgMoO₄, altera las propiedades redox pero que estos cambios son el resultado de una contaminación directa o de una reacción en el estado sólido que lleva a la creación de nuevas fases.

Cuando Mo es soportado empleando un “composite” de MgO/ γ -Al₂O₃ [65] los resultados de conversión y selectividad a propileno, bajo condiciones similares a las empleadas con el sistema VMgO, mejoran sustancialmente, como se ilustra en la tabla 2.6. Los catalizadores son activos y muy estables pero la selectividad deshidrogenante es reducida por la formación de óxidos de carbono. También, en este caso habría

evidencias que el sitio activo está vinculado a Mo^{+5} y el mecanismo involucrado sería tipo redox.

Tabla 2.6. Resultados catalíticos para la ODH de propano sobre el sistema MoMgO según referencia [65]

% MoO ₃	Conversión, %	Selectividad, %			
		CO	CO ₂	C ₃ H ₆	Otros
24	32.1	48.7	22.5	26.7	2.1
32.7	27.8	41.8	16.9	39.0	2.3
39.4	23.4	42.0	16.9	38.4	2.6

$T_R = 823 \text{ K}$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 = 1$

2.5.- Reacción de oxidación de alcanos en fase gaseosa homogénea

Los procesos de combustión de alcanos livianos, en fase homogénea, han sido estudiados extensamente, y son llevados a cabo a muy alta temperaturas, cercanas a las temperaturas de llama. Las reacciones elementales involucran especies atómicas (H, O) o radicales libres (OH, grupos alquílicos, etc). La etapa de iniciación es la formación de radicales alquílicos por la ruptura homolítica de la unión C-C que es la más débil de las uniones en la molécula de alcano (ver tabla 2.7). Las etapas de propagación implican reacciones del alcano con especies atómicas o radicales, abstracción de hidrógeno y producción de más radicales.

Las energías de activación y los factores pre-exponenciales de las constantes específicas de velocidad en la combustión de parafinas livianas han sido reportados en bibliografía [68]. En la tabla 2.8 se muestran los valores para el propano y propileno.

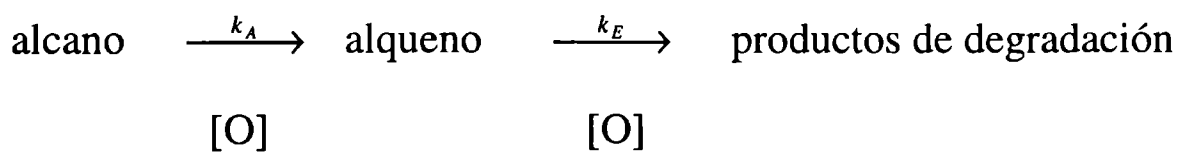
Tabla 2.7. Energías de enlaces de las uniones C-C y C-H [67].

Tipo de Unión	C-C	C-H	C-H	C-H	C-H	C-H
		primario	secundario	terciario	alílico	vinílico
Energía, Kcal mol ⁻¹	89.86	100.38	95.84	93.21	86.28	106.35

Tabla 2.8 Energías de activación y constantes específicas de velocidad para la reacción homogénea de combustión de propano y propileno [6].

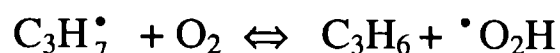
Reacción	Ea, kcal mol ⁻¹	k a 873 K, seg ⁻¹
$C_3H_8 \rightarrow CH_3 + C_2H_5$	84.84	$1.3 \cdot 10^{-5}$
$C_3H_8 + O \rightarrow i \text{ o } n-C_3H_7 + OH$	3.00	$9 \cdot 10^5$
$C_3H_8 + OH \rightarrow i \text{ o } n-C_3H_7 + H_2O$	0.85	$3.5 \cdot 10^8$
$C_3H_8 + H_2O \rightarrow i \text{ o } n-C_3H_7 + H_2O_2$	18.00	$1.6 \cdot 10^8$
$C_3H_8 + O_2 \rightarrow i \text{ o } n-C_3H_7 + HO_2$	47.50	$6 \cdot 10^1$
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 + H$	78.00	$1 \cdot 10^{-5}$
$C_3H_6 \rightarrow C_2H_3 + CH_3$	85.80	$1 \cdot 10^{-5}$
$C_3H_6 + O \rightarrow C_2H_5 + HCO$	0.0	$3.5 \cdot 10^{12}$
$C_3H_6 + O \rightarrow C_2H_4 + CH_2O$	0.0	$4 \cdot 10^{12}$
$C_3H_6 + O \rightarrow CH_3 + CH_3CO$	0.6	$8 \cdot 10^{12}$
$C_3H_6 + OH \rightarrow CH_3 + CH_3CHO$	0.0	$3.5 \cdot 10^{11}$
$C_3H_6 + OH \rightarrow C_3H_5 + H_2O$	0.0	$3.5 \cdot 10^{12}$
$C_3H_6 + OH \rightarrow C_2H_5 + CH_2O$	0.0	$8 \cdot 10^{11}$

Como se observa, las reacciones en presencia de O atómico y del radical OH para el propileno son más rápidas que para el propano lo cual puede limitar el rendimiento máximo a la olefina. La reacción, en forma general, puede escribirse



y si consideramos que ambas reacciones son de primer orden, el máximo rendimiento teórico para el alqueno resulta ser una función de las constante específicas de velocidad [69] y será del 35% para cuando k_A y k_E son iguales.

Otro aspecto importante de la oxidación homogénea a altas temperaturas es que la reacción entre el radical alquilo (radical propilo para el caso de propano) y el oxígeno molecular para formar la correspondiente olefina y el radical $\cdot\text{O}_2\text{H}$,



es la reacción primaria siendo las reacciones secundarias las de formación de productos de degradación.

2.6.- Aspectos mecanísticos de la oxideshidrogenación de alcanos livianos

La evidencia experimental disponible hasta el momento, indica que la oxidación de propano a propileno ocurre según un esquema de reacción serie – paralelo como el mostrado en la figura 2.1. También, está ampliamente aceptado que la etapa determinante de velocidad es la activación de la unión C-H del alcano. El propano tiene un carbono secundario y una unión C-H de carbono secundario más débil que la C-H del carbono primario, tal como lo indican los valores de energía de enlace dados en la tabla 2.7. Siguiendo con este argumento, el propileno contiene hidrógenos alílicos ácidos y una unión C-H alílica más débil, de manera que su reactividad es aún mayor. La dependencia de la selectividad de propileno con la conversión de propano, observada experimentalmente, aún en el mejor catalizador, sigue un mismo patrón: es alta a bajas conversiones y decrece a medida que la conversión aumenta. Este comportamiento es explicado por una reacción en serie (k_1 y k_3), tal como la indicada en el esquema, donde el propano, predominantemente por ruptura de la unión C-H del grupo metileno forma especies propilo que llevan a la formación de propileno. Por supuesto, no se descarta una ligera contribución por la ruptura C-H de carbono primario [6].

Los productos de combustión, CO y CO₂, pueden ser formados por combustión del propileno (k_3) o por combustión del propano (k_2). La relación k_2/k_1 es generalmente baja del orden de 0.1 en los catalizadores más selectivos. La fuerte disminución en el rendimiento de propileno a altas conversiones refleja valores altos en la relación k_3/k_1 [5,70].

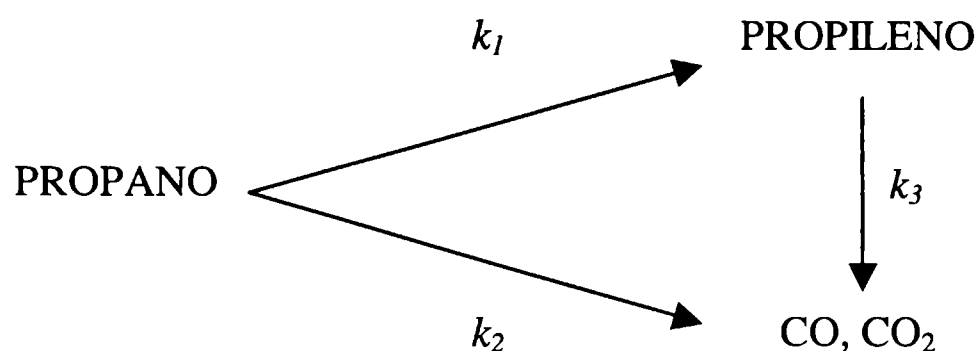


Figura 2.1. Esquema de reacción para la oxideshidrogenación de propano

Sobre óxidos metálicos catalíticos, distintos mecanismos han sido señalados como prevaletentes en la reacción de oxideshidrogenación de alcanos livianos, los cuales están basados en el tipo de especies oxígenos involucrados en la activación de la molécula de hidrocarburo [70]. En la figura 2.2 se muestran esquemáticamente las etapas *primarias* de la reacción de ODH para los tres posibles mecanismos mencionados en literatura:

- a) Mecanismo redox
- b) Activación por oxígeno adsorbido
- c) Activación por oxígeno de la red del sólido (mecanismo no-redox)

En el mecanismo redox puro [71], caso (a), el oxígeno del óxido metálico está involucrado en la etapa de abstracción y oxidación del hidrógeno proveniente del alcano. Los grupos OH así formados son removidos de la superficie por deshidratación y luego, el catalizador es oxidado por el oxígeno de la fase gas.

En el caso (b) el oxígeno en su estado adsorbido es el encargado de abstraer el H y de formar el grupo OH sobre la superficie catalítica. Igual que en el caso anterior, estos grupos OH son removidos por deshidratación. El oxígeno superficial activo es restaurado por una nueva adsorción de O₂ de la fase gas.

En el caso (c) el oxígeno del óxido metálico, abstrae el H el cual es removido de la superficie por interacción con el oxígeno de la fase gas.

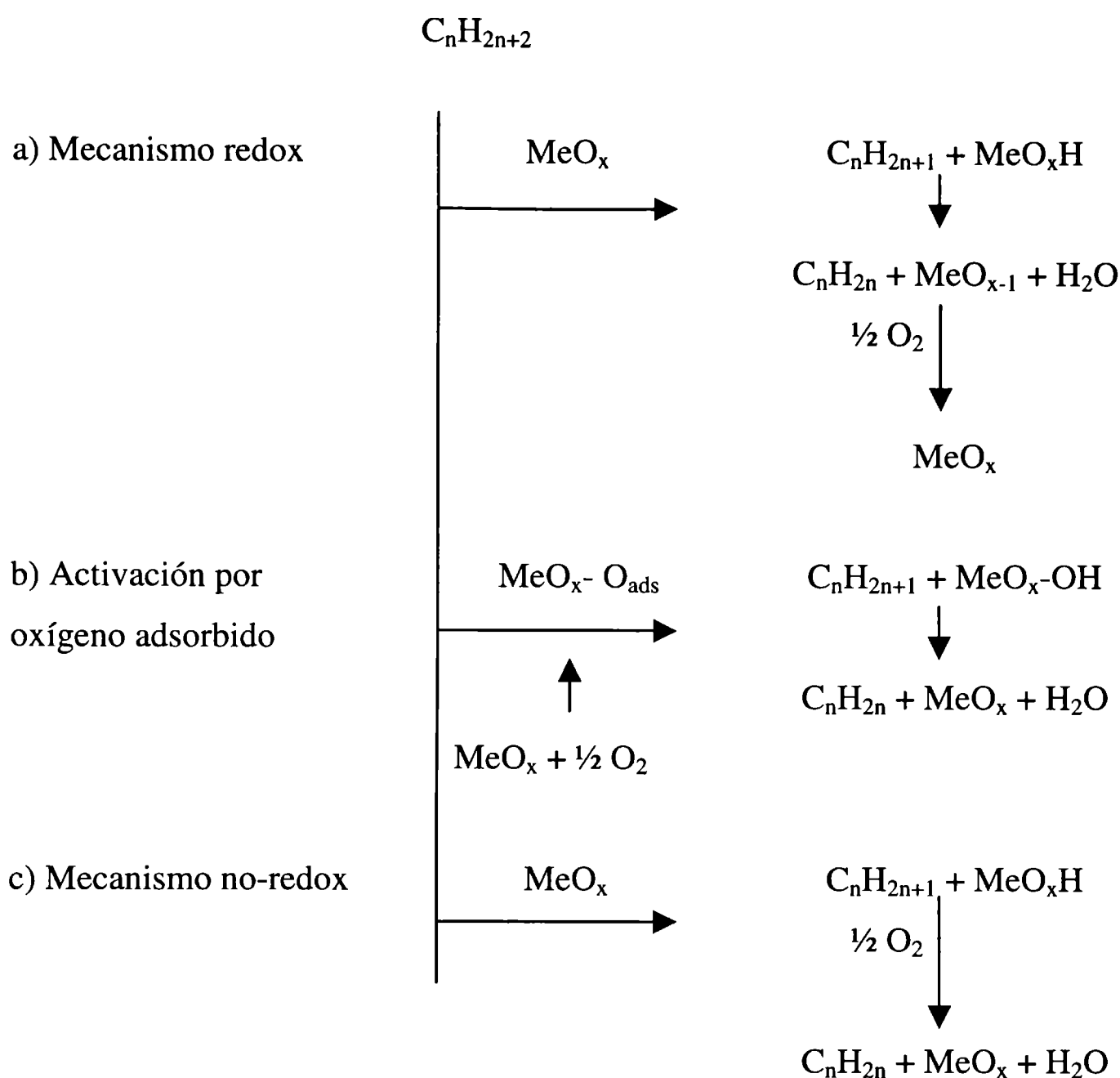


Figura 2.2. Mecanismos propuestos para la reacción de oxideshidrogenación de alcanos livianos [70].

En general, el mecanismo redox es uno de los más aceptados en literatura, aunque sobre óxidos de tierras raras (REO) el mecanismo (b) ha sido confirmado por experimentos transientes [72,73].

En muchos sistemas catalíticos se ha observado que los catalizadores después de ser usados en la reacción de ODH se encuentran en un estado reducido [74] sugiriendo que la etapa de reoxidación del catalizador es más lenta que la reducción.

2.8.- Conclusiones y objetivos específicos del presente trabajo

Si se hace un balance de la información bibliográfica, se encuentra que los sistemas catalíticos óptimos para la oxideshidrogenación de propano a propileno deben contar con una adecuada combinación de propiedades ácido-base y redox como así también de una estructura superficial determinada, la cual depende de la identidad del componente activo y de distintos factores de preparación. En el caso de los catalizadores conteniendo vanadio y molibdeno, la actividad y la selectividad parecen estar relacionadas a la capacidad de estos elementos de sufrir ciclos de reducción-oxidación bajo la atmósfera de reacción y a la carga del componente activo.

El sistema catalítico VMgO ha sido el más extensamente estudiado con rendimientos a propileno entre 10-15% dependiendo de la condiciones de operación y de las características fisicoquímicas del catalizador, en particular de la presencia de unidades tetraédricas VO₄ que estarían vinculadas con el sitio activo.

Si bien los catalizadores de Mo han sido ampliamente estudiados por su aplicación en importantes procesos industriales, su empleo en reacciones de oxidación parcial de alcanos livianos no ha sido tan exhaustivamente investigado y abre un interesante campo de desarrollo, dado que el Mo posee características ácido-base y redox las cuales pueden ser controladas.

Si tenemos en cuenta los datos de la tabla 2.5, donde se observa que la selectividad a propileno es aceptable con una baja formación de productos oxigenados y el hecho que la alúmina es un soporte con una alta resistencia mecánica, un relativo bajo costo y una alta disponibilidad resulta interesante investigar este sistema en la oxideshidrogenación de propano. En particular, en este trabajo se realizará un estudio sistemático empleando catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃, con y sin la presencia de dopantes, poniendo especial énfasis en determinar el estado del catalizador en condiciones de reacción. El objetivo es alcanzar una adecuada interpretación de los fenómenos involucrados en la activación de la molécula de propano en presencia de oxígeno y proveer de algunos parámetros importantes que permitan avanzar en formulaciones catalíticas de mejor performance.

Referencias

- 1.- Morales E., Lunsford J. H., *J. Catal.*, **118** (1989) 255.
- 2.- Swaan H.M., Toebes A., Seshan K., van Ommen L.G., Ross J.R.H., *Catal Today*, **13** (1992) 201.
- 3.- Chang Y., Somorjai G.A., Heinemann H., *Applied Catal. A: General*, **96** (1993) 305.
- 4.- Mamedov E.A., Cortés Corberán V., *Applied Catal. A: General* **127** (1995) 1.
- 5.- Blasco T., Lopez Nieto J. M., *Applied Catal. A: General*, **157** (1997) 117.
- 6.- Kung H. H., *Advances in Catalysis*, **40** (1994) 1.
- 7.- Mazzocchia C., Aboumrad C., Diagne C., Tempesti E., Herrmann J.M., Thomas G., *Catalysis Letters*, **10** (1991) 181.
- 8.- Grasselli R.K., Burrington J.D., *Advances in Catalysis*, **30** (1981) 133.
- 9.- Kung H. H., Kung M. C., *Advances in Catalysis.*, **33** (1985) 165.
- 10.- Centi G., Trifirò, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28** (1986) 165.
- 11.- Smits R.H.H., Seshan K., Ross J.R.H., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **72** (1992) 221.
- 12.- Delmon B., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **110** (1997) 43.
- 13.- Trifirò F., *Catalysis. Today*, **41** (1998) 21.
- 14.- Papageorgiou J. N., Abello M. C., Froment G. F., *Applied Catal. A: General*, **120** (1994) 17.
- 15.-Centi G., Trifirò F., Ebner J., Frnchetti V., *Chem. Rev.*, **88** (1988) 55.
- 16.- Chaar M.A., Patel D., Kung H.H., *J. Catal.*, **109** (1988) 463.
- 17.- Gao X., Ruiz P.,Xin Q., Guo X., Delmon B., *J. Catal.*, **148** (1994) 56.
- 18.- Eon J.G., Olier R., Volta J.C., *J. Catal.*, **145** (1994) 318.
- 19.- Le Bars J., Auroux A., Forissier M., Vadrine J.C., *J. Catal.*, **162** (1996) 250.
- 20.- López Nieto J..M., Soler J., Concepción P., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., *J. Catal.*, **185** (1999) 324.
- 21.- Owens L., Kung H. H., *J. Catal.*, **144** (1993) 202.
- 22.- Owens L., Kung H. H., *J. Catal.*, **148** (1994) 587.
- 23.- Grzybowska B., Mekss P., Grabowski R., Wcislo K., Barboux Y., Gengembre L., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **82** (1994) 151.
- 24.- Grabowski R., Grzybowska B., Samson K., Sloczynski J., Stoch J., Wcislo K., *Applied Catal. A: General*, **125** (1995) 129.

-
- 25.- Courcot D., Ponchel A., Grzybowska B., Barbaux Y., Rigole M., Guelton M., Bonnelle J.P., *Catalysis Today* **33** (1997) 109.
- 26.- Grabowski R., Grzybowska B., Koozłowska A., Słoczynski J., Wcisło K., *Topics in Catalysis*, **3** (1996) 277.
- 27.- Haber J., Kozłowska A., Kozłowski R., *J. Catal.*, **102** (1986) 52.
- 28.- Corma A., López Nieto J.M., Paredes N., Péres M., Shen Y., Cao H., Suib S.L. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **72** (1992) 213.
- 29.- Khodakov A., Olthof B., Bell A., Iglesias E., *J. Catal.*, **181** (1999) 205.
- 30.- Chaar M.A., Patel D., Kung M.C., Kung H. H., *J. Catal.*, **105** (1987) 483.
- 31.- Erdohelyi A., Solymosi F., *J. Catal.*, **129** (1991) 497.
- 32.- Patel D., Andersen P.J., Kung H. H., *J. Catal.*, **125** (1990) 132.
- 33.- Siew Hem Sam D., Soenen V., Volta J. C., *J. Catal.*, **123** (1990) 417.
- 34.- Guerrero Ruiz A., Rodríguez Ramos I., García Fierro J.L., Soenen V., Herrmann J.M., Volta J.C., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **72** (1992) 203.
- 35.- Michalakos P.M., Kung M.C., Jahan I., Kung H. H., *J. Catal.*, **140** (1993) 226.
- 36.- Wang R., Mimming X., Piug L., *Catal. Letters*, **24** (1994) 67.
- 37.- Gao X., Ruiz P., Xin Q., Guo X., Delmon B., *Catal. Letters*, **23** (1994) 321.
- 38.- Carrazán S. R., Peres C., Bernard J. P., Ruwet M., Ruiz P., Delmon B., *J. Catal.*, **158** (1996) 452.
- 39.- Weng L.T., Delmon B., *Applied Catal.* **81** (1992) 141.
- 40.- Pantazidis A., Auroux A., Herrmann J. M., Mirodatos C., *Catalysis Today*, **32** (1996) 81.
- 41.- Gao X., Xin Q., Guo X., *Applied Catal. A: General*, **114** (1994) 197.
- 42.- Bahranowski K., Bueno G., Cortés Corberán V., Coolí F., Serwicka E., Valenzuela R., Wcisło K., *Applied Catal. A: General*, **185** (1999) 65.
- 43.- Solsona B., Dejoz A., Vazquez M. I., Marquez F., Lopez Nieto J. M., *Applied Catal. A: General*, **208** (2001) 99.
- 44.- Valenzuela R X., Mamedov E. A., Cortes Corberán V., *React. Kinet. Catal. Letters*, **55** (1995) 213.
- 45.- Massot F.E., *Advances in Catalysis*, **27** (1978) 265.
- 46.- Voge H., Adams C.R. , *Advances in Catalysis*, **17** (1967) 151.
- 47.- Meunier F.C., Yasmeeen A., Ross J.R.H., *Catalysis Today*, **37** (1997) 33.
- 48.- Watson R.B., Ozkan U.S., *J. Catal.*, **191** (2000) 12.

-
- 49.- Parmaliana A., Sokolovski V., Miceli D., Giordano N., *Applied Catal. A: General*, **135** (1996) L1.
- 50.- Chen K., Xie S., Iglesia E., Bell A. J. *Catal.*, **189** (2000) 421.
- 51.- Chen K., Xie S., Bell A. Iglesia E., *J. Catal.*, **195** (2000) 244.
- 52.- Erdohelyi A., Máté F., Solymosi F., *J. Catal.*, **135** (1992) 563.
- 53.- Yoon Y.S., Fujikawa N., Ueda W., Moro-oka Y., Lee K.W., *Catalysis Today*, **24** (1995) 327.
- 54.- Yoon Y.S., Ueda W., Moro-oka Y., *Topics in Catalysis*, **3** (1996) 265.
- 55.- Stern D. L., Grasselli R. K., *J. Catal.*, **167** (1997) 550.
- 56.- Hardman H.F., US Patent 4 131 631 (1978).
- 57.- Hardman H.F., US Patent 4 255 284 (1981).
- 58.- Levin D., Ying J.Y. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **110** (1997) 367.
- 59.- Martín-Aranda R.M., Portela M.F., Madeira L.M., Freire F., Oliveira M., *Applied Catal. A: General*, **127** (1995) 201.
- 60.- Madeira L.M., Portela M.F., Mazzocchia C., Kaaddouri A., Anouchinsky R., *Catalysis Today*, **40** (1998) 229.
- 61.- Kaddouri A., Mazzocchia C., Tempesti E., *Applied Catal. A: General*, **169** (1998) 13.
- 62.- Cadús L., Abello M.C., Gomez M.F., Rivarola J.B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 14.
- 63.- Cadús L.E., Gomez M.F., Abello M.C., *Catal. Letters*, **43** (1997) 229.
- 64.- Miller J.E., Jackson N.B., Evans L., Sault A.G., Gonzales M.M., *Catal. Letters*, **58** (1999) 147.
- 65.- Abello M.C., Gomez M.F., Cadús L.E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 2075.
- 66.- Ueda W., Lee K.H., Yoon Y.S., Moro-oka Y., *Catalysis Today*, **44** (1998) 199.
- 67.- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 7ma Edición, (1990) 9-90.
- 68.- Westbrook C.K., William J.P., *Combust. Sci. Technology*, **37** (1984) 117.
- 69.- Levenspiel O. “Ingeniería de las reacciones químicas” Ed. Reverté S.A., Barcelona, 1976, pag.195.
- 70.-Baerns M., Buyevskaya O., *Catalysis Today*, **45** (1998) 13.
- 71.- Mars P., van Krevelen D.W., *Chemical Eng. Sci., Special Supplement*, **3** (1954) 41.
- 72.- Buyevskaya O., Baerns M., *Catalysis Today*, **42** (1998) 315.
- 73.- Baerns M., Buyevskaya O., *Catalysis Today*, **45** (1998) 13.
- 74.- Grzybowski-Swierkosz B., *Topics in Catalysis*, **11/12** (2000) 23.

CAPÍTULO III

3.1.- Introducción

En este capítulo se presentan, en la primera parte, los cálculos termodinámicos para la reacción de oxideshidrogenación de propano especialmente orientados a la determinación del número de reacciones independientes y a la evaluación de algunas propiedades termodinámicas, tales como las variaciones de la energía libre de Gibbs, de la entalpía y de la entropía.

En la segunda parte, se describen algunas experiencias cinéticas preliminares con el objeto de seleccionar las condiciones operativas para los ensayos catalíticos, evitando los efectos de transferencia de masa externos e internos, propios de las reacciones heterogéneas, como así también la posibilidad de una contribución homogénea.

3.2.- Consideraciones Termodinámicas

Si bien es conocido que las reacciones de oxideshidrogenación de alcanos son termodinámicamente favorables, el primer paso de este trabajo fue realizar los cálculos de las variaciones de energía libre de Gibbs, entalpía y entropía para las posibles reacciones químicas, deseables y no deseables, que pudieran transcurrir simultáneamente a partir de una mezcla reaccionante constituida por propano y oxígeno.

La reacción oxidativa de propano no debería presentar restricciones termodinámicas. Sin embargo, varios productos podrían obtenerse simultáneamente, por lo que, si bien las conversiones serían altas, los rendimientos a propileno pueden ser bajos. Teniendo en cuenta la información bibliográfica [1-4] es de esperar que las posibles especies químicas involucradas en la reacción bajo estudio además de los reactivos, propano y oxígeno, sean: propileno, agua, etano, etileno, metano, CO y CO₂. A continuación se presentan las posibles reacciones que pueden ocurrir sin considerar las interacciones entre los reactivos y los productos con la superficie del catalizador:

La reacción principal de oxideshidrogenación,



las reacciones de combustión de propano y propileno,



y reacciones de descomposición o craqueo



3.2.1.- Determinación del número de reacciones independientes

A continuación se analiza la independencia de las reacciones teniendo en cuenta el esquema planteado, ecuaciones (I) a (VII), para lo cual se construye una matriz de manera que cada columna corresponda a una de las especies químicas consideradas, y que cada fila contenga los coeficientes estequiométricos, v_i , de cada especie química en una determinada reacción (v_i será positivo para los productos de reacción y negativo para los reactivos) [5]. La matriz resultante

	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄
I	-1	-0.5	1	1	0	0	0	0	0
II	-1	-5	0	4	3	0	0	0	0
III	-1	-3.5	0	4	0	3	0	0	0
IV	0	-4.5	-1	3	3	0	0	0	0
V	0	-3	-1	3	0	3	0	0	0
VI	-1	-1.5	0	1	1	0	1	0	0
VII	-1	0	0	0	0	0	0	1	1

la cual es una matriz rectangular de 7 x 9, cuya forma reducida, aplicando el método de eliminación de Gauss para triangular matrices, resulta ser

	C ₃ H ₈	O ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄
I	1	0.5	-1	-1	0	0	0	0	0
II	0	1	2/9	-2/3	-2/3	0	0	0	0
III	0	0	1	-3	6	-9	0	0	0
VI	0	0	0	1	-5/3	7/3	-1/3	0	0
VII	0	0	0	0	1	-2	-4	3	3

En base a este resultado, surge que hay solo cinco reacciones linealmente independientes, las cuales podrían ser representadas por el sistema de ecuaciones I, II, III, VI y VII.

3.2.2.- Propiedades termodinámicas

El cálculo de los cambios en las propiedades termodinámicas estándar: entalpía, energía libre de Gibbs y entropía de las reacciones anteriores, fue realizado utilizando el software Outokumpu HSC Chemistry for Windows [6], el cual dispone de una base de datos de 7600 compuestos. La evolución de la variación de entalpía, ΔH° , de la variación de energía libre de Gibbs, ΔG° y de la variación de entropía, ΔS° (esta última mediante el producto $T \cdot \Delta S^\circ$) se muestran en la figura 3.1 para la reacción principal y en las figuras 3.2 a 3.4 para las restantes.

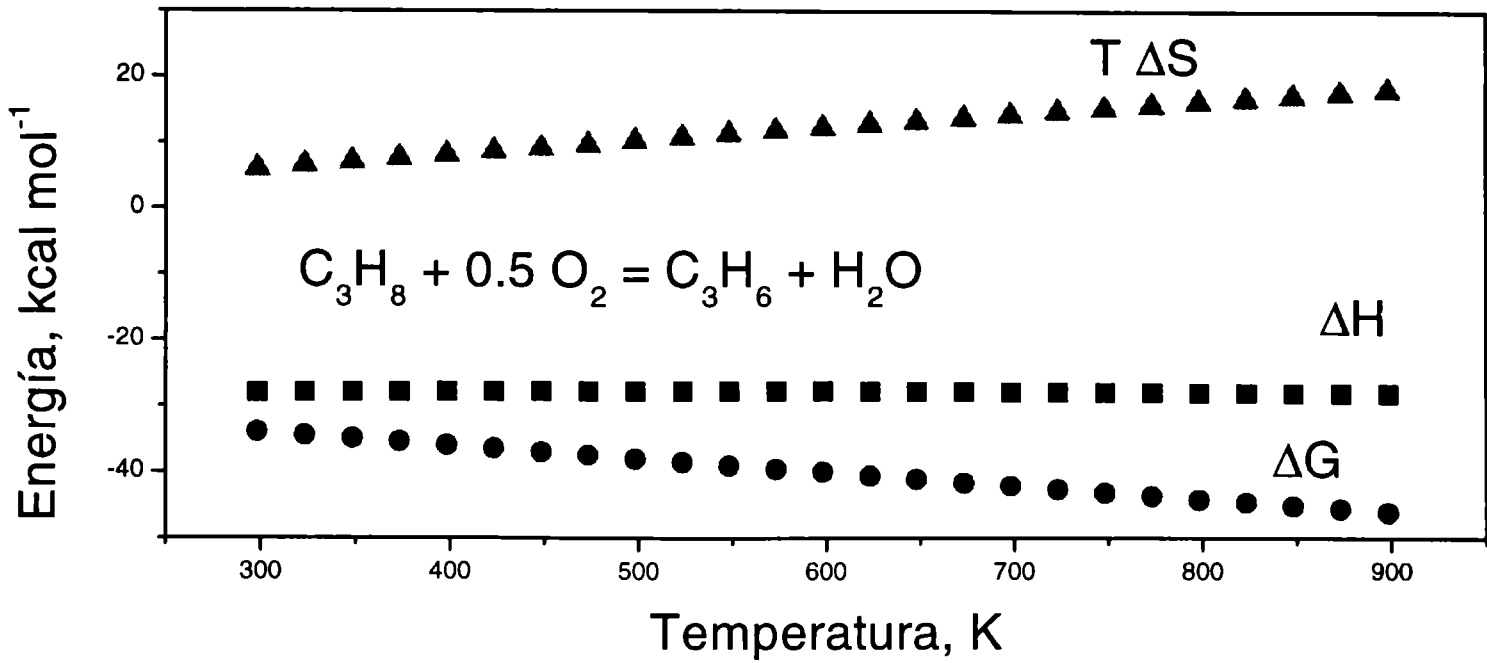


Figura 3.1. Funciones termodinámicas para la reacción de oxideshidrogenación de propano.

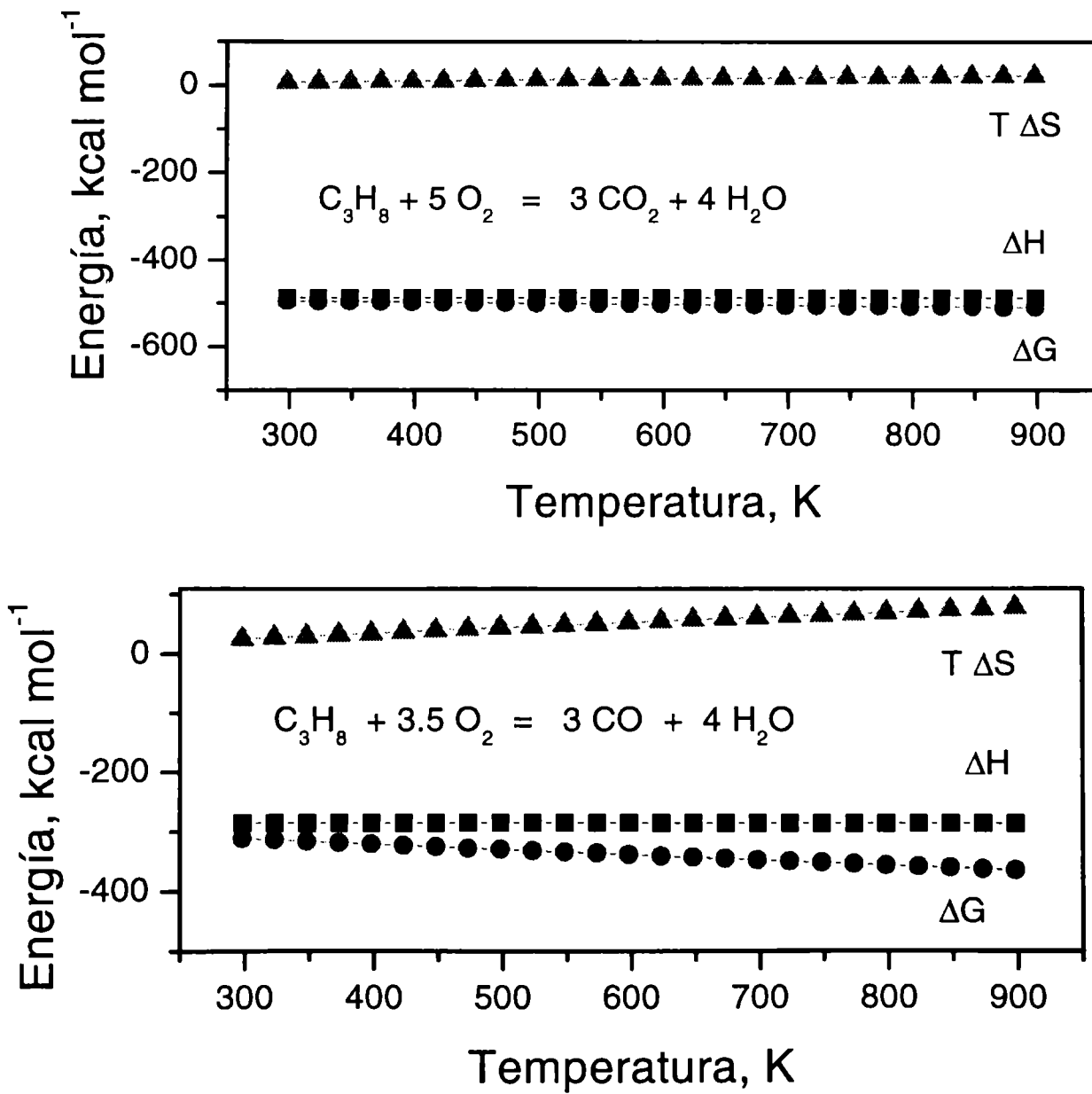


Figura 3.2. Funciones termodinámicas para las reacciones de combustión de propano

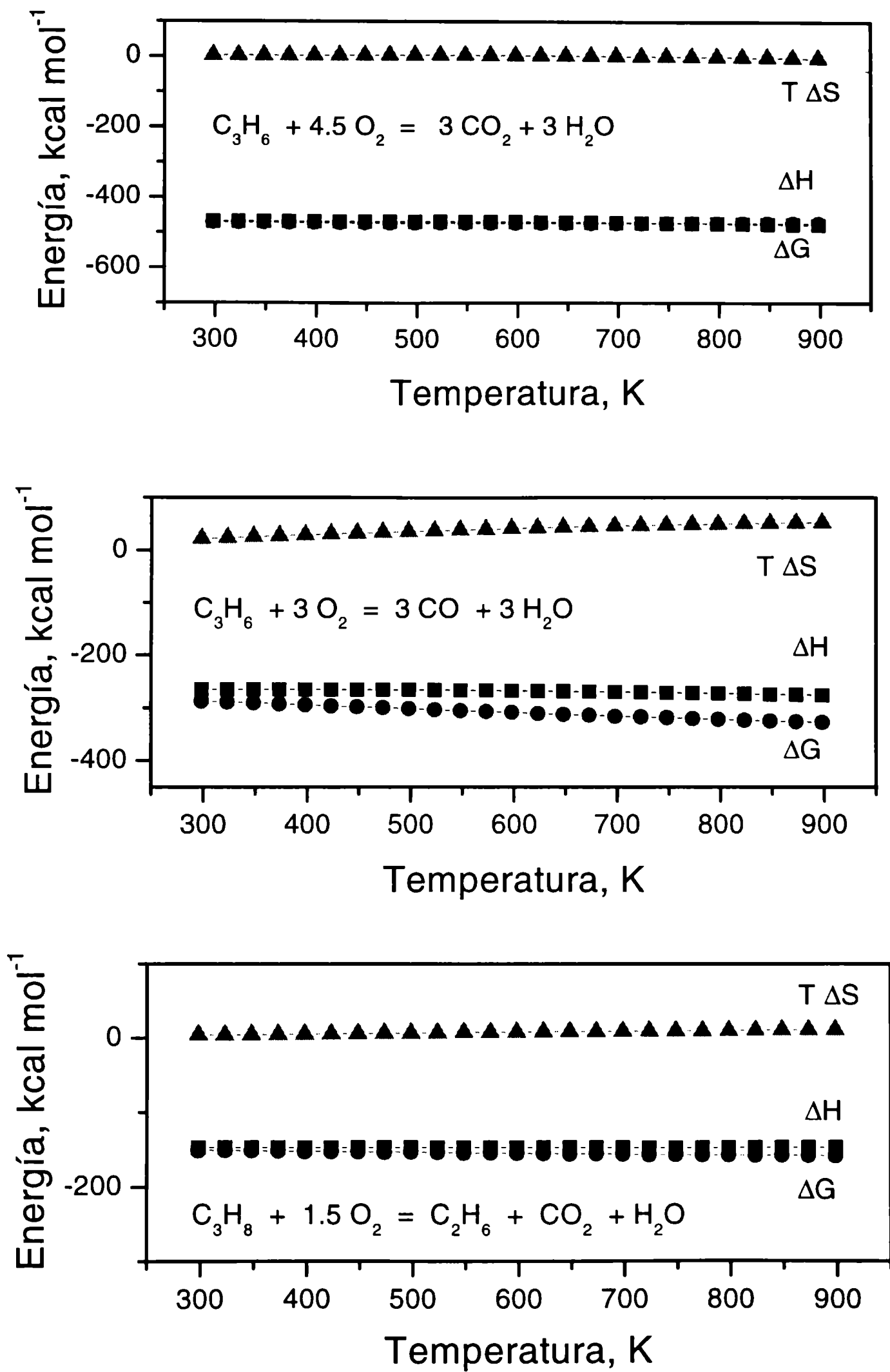


Figura 3.3. Funciones termodinámicas para las reacciones secundarias

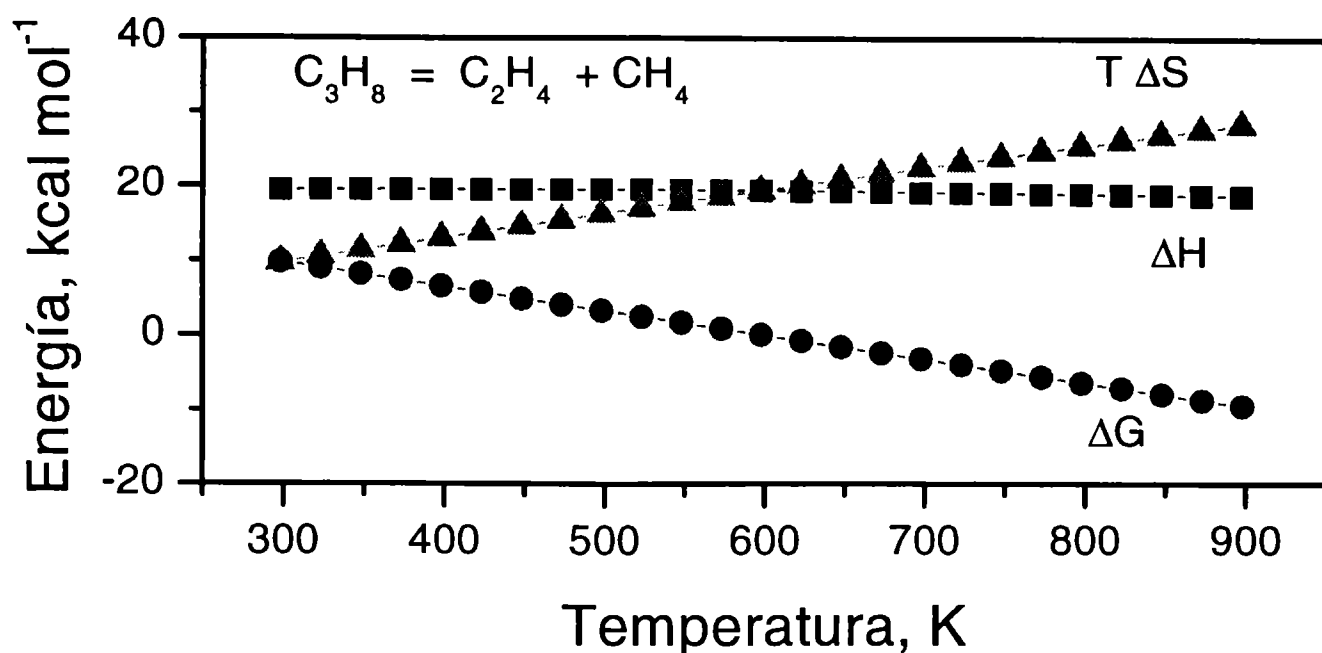


Figura 3.4. Funciones termodinámicas para la reacción secundaria de craqueo

Como es de esperar, el análisis termodinámico demuestra que las reacciones I a VI son termodinámicamente favorables entre 298 y 900 K, exotérmicas y con variaciones de entropía positivas. La reacción VII es endotérmica y a partir de los 550 K resulta espontánea. También se puede observar de los cambios en ΔG que las reacciones de combustión parcial y total (Figuras 3.2 y 3.3) son muy favorables; esto se hace notable si se comparan con el valor de ΔG de la reacción principal (Figura 3.1). La obtención de buenos rendimientos a olefinas es, por lo tanto, una dificultad muy importante de este proceso que debe resolverse cinéticamente.

3.3.- Ensayos exploratorios

3.3.1. Control difusional

Uno de los objetivos de los estudios experimentales de reacciones heterogéneas catalizadas es determinar la cinética de reacción y en consecuencia es necesario establecer la posible influencia de gradiente de concentración y de temperatura sobre la velocidad de reacción. Estos gradientes pueden producir severas desviaciones en la performance del catalizador y en muchos casos, enmascarar la cinética verdadera. Para asegurar que los datos cinéticos obtenidos en un reactor experimental reflejen únicamente eventos químicos deben ser virtualmente eliminados, los gradientes provenientes de dos dominios:

- intragranular (dentro de las partículas catalíticas individuales)

- intergranular o interfacial (entre la superficie externa de las partículas y el fluido adyacente a ellas)

En el proceso de oxideshidrogenación, para los tamaños de partículas de catalizador comprendidos entre 0.4 - 0.8 mm, los efectos difusionales intrapartículas son generalmente poco significativos. Tomando el caso de la máxima velocidad de reacción observada, el producto de $\eta \cdot h^2$ es menor que la unidad (η : factor de efectividad, h : módulo de Thiele) por lo tanto, en las condiciones que fueron obtenidos los datos cinéticos estos efectos son considerados despreciables.

Los efectos difusionales interpartículas suelen ser más importantes, por lo que se realizaron una serie de experimentos previos tendientes a definir las condiciones operativas de base correspondiente a un régimen estrictamente químico. Para evaluar la existencia o no de dichos efectos, se aplicó la prueba diagnóstica de chequear el efecto de la velocidad de flujo sobre la conversión, a un dado valor de velocidad espacial. Se llevaron a cabo experiencias manteniendo constantes la temperatura, la concentración de reactivos y el W/F_{C_3} (W : masa de catalizador y F_{C_3} flujo molar de propano en la alimentación), variando el flujo total entre 50 y 130 mL min⁻¹. Se emplearon dos catalizadores cuya preparación se describe en el capítulo IV (punto 4.4) y los resultados se muestran en la tabla 3.1. Como se observa, no hay cambios significativos en la conversión, con lo cual se puede concluir que la transferencia de calor y materia a las partículas no influencia la velocidad de reacción en el rango de flujo ensayado. Se adopta 100 mL min⁻¹ en todos los experimentos cinéticos.

Tabla 3.1.- Control difusional: ensayos catalíticos

Muestra	W gramos	W/F _{C₃} g min mol ⁻¹	F _{total} mL min ⁻¹	X%		
				723 K	773 K	823 K
3Mo/Al ₂ O ₃	0.4116	4731	58	2.8	14.1	26.2
	0.7000	4712	100	3.3	12.9	25.5
	0.9079	4722	126	3.0	14.5	27.3
13Mo/Al ₂ O ₃	0.4115	4730	58	13.6	27.4	36.4
	0.7000	4712	100	13.6	28.5	36.2

3.3.2.- Contribución homogénea

La conversión de propano y la selectividad a propileno no solo puede variar considerablemente entre distintos sistemas catalíticos sino también son influenciadas por los parámetros experimentales tales como la temperatura, la composición de la alimentación, la presión parcial de reactivos y hasta por el diseño del reactor. Las reacciones por radicales libres en fase gas también pueden afectar la distribución de productos de la reacción catalizada. El empleo de reactores metálicos que trabajan a altas temperaturas pueden favorecer la reacción de pirólisis mientras que los aparatos en cuarzo pueden activar la molécula de alcano en presencia de oxígeno a temperaturas comparativamente bajas [7].

Teniendo en cuenta esto, es que la contribución homogénea fue controlada realizando corridas experimentales con el reactor vacío y con un lecho de cuarzo de igual tamaño de partícula que el empleado en el lecho catalítico. Las condiciones de operación fueron idénticas a las usadas en los ensayos experimentales. La temperatura fue variada entre 673 y 900 K. No se observó actividad por debajo de 873 K. De manera que la contribución homogénea puede considerarse despreciable en las condiciones de operación empleadas. Similares resultados han sido reportados por Chaar y colab. [2] al trabajar con un reactor tubular en forma de U a presiones cercanas a la atmosférica. Estos autores determinaron una conversión de propano del 0.5% a 813 K con el reactor vacío y una conversión aún menor cuando emplearon un lecho de lana de cuarzo. Burch y colab. [8] investigaron la oxideshidrogenación de propano en un reactor recto tubular de cuarzo, usando un relación $C_3H_8:Aire = 3:1$ y una velocidad de flujo total de 60 mL min^{-1} . La conversión de propano incrementó desde 0.3 % a 773 K hasta aproximadamente 18 % a 923 K. Sin embargo, al trabajar con un lecho de SiC en el reactor, estos autores han observado que la reacción en fase gas es totalmente eliminada a 823 K, que es la máxima temperatura empleada en nuestros experimentos catalíticos.

3.3.3.- Relación oxígeno-propano en la alimentación

La relación $O_2:C_3H_8$ en la alimentación es una variable importante en el estudio de reacciones de deshidrogenación oxidativa y su elección está gobernada por el rango de explosión de la mezcla reactiva. En particular, el propano es un gas inflamable y su

mezcla con oxígeno resulta ser explosiva entre 2.3 y 55 % en volumen a 1 atm de presión. En presencia de aire el rango de inflamabilidad está comprendido entre 3.35 y 13.8% en volumen [9]. En vista de lo anterior se optó trabajar con una relación molar $O_2:C_3H_8$ igual a 1:1 la cual fue mantenida constante durante todos los ensayos experimentales. La composición de la alimentación expresada como % en volumen fue $C_3H_8: O_2: He = 4: 4: 92$.

3.3.4.- Ensayos Catalíticos Preliminares

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores conteniendo elementos capaces de presentar distintos estados de oxidación bajo la atmósfera reactiva, tales como V o Mo, han resultado ser activos en la reacción de oxideshidrogenación de alcanos. Por tal motivo se realizaron ensayos exploratorios sobre sistemas basados en Mo, masivos y soportados. En esta etapa exploratoria, la reacción fue llevada a cabo en las condiciones mencionadas en el punto 2 del Anexo observando el nivel de actividad.

Entre los catalizadores masivos se ensayaron algunos molibdatos (de Ca, Li y Al) y MoO_3 . Todos fueron prácticamente inactivos en el rango de temperaturas comprendido entre 723 y 823 K.

También se realizaron ensayos exploratorios empleando un catalizador de Mo soportado en Al_2O_3 como se ilustra en la tabla 3.1. En este estudio preliminar se prepararon catalizadores con 3 y 13 % en MoO_3 . La conversión aumentó con la carga de Mo y se observaron valores de actividad similares a otros sistemas catalíticos [10].

Si bien Meunier et al [10] ensayaron catalizadores de Mo soportado en alúmina, estos autores sólo se limitaron a presentar algunos resultados cinéticos con fines comparativos. Por lo cual se seleccionó este sistema catalítico para realizar un estudio sistemático sobre la influencia de la carga de Mo en $\gamma-Al_2O_3$ que será presentado en los capítulos siguientes.

Referencias

- 1.- Mamedov E.A., Cortés Corberán V., Appl. Catal A: General **127** (1995) 1.
- 2.- Chaar M.A., Patel D., Kung H.H., J. Catal., **109** (1988) 463.
- 3.- Cadús L., Abello M.C., Gomez M.F., Rivarola J.B., Ind. Eng. Chem. Res., **35** (1996) 14.
- 4.- Abello M.C., Gomez M.F., Cadús L.E., Ind. Eng. Chem. Res., **35** (1996) 2075.
- 5.-Smith J.V., Missen R.W., "Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms". II Ed. Wiley, New York, 1991.
- 6.- HSC Chemistry for Windows, Chemical Reactions and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database. Outokumpu Research, Finland, 1994.
- 7.- Burch R., Crabb E. Applied Catal., **97** (1993) 49.
- 8.- Burch R., Crabb E. Applied Catal. A: General, **100** (1993) 111.
- 9.- AGA Gas Handbook. Edited by Kersti Ahlberg. Lidingo, Sweden, 1985, pag.487.
- 10.- Meunier F.C., Yasmeeen ., Ross J.R.H., Catalysis Today **37** (1997) 33.

CAPITULO IV

4.1.- Introducción

En el presente capítulo se describen las técnicas y condiciones de preparación de los catalizadores empleados en el estudio de la reacción de ODH de propano.

La preparación de catalizadores requiere de muchas disciplinas, desde la ingeniería química, la química del estado sólido y fisicoquímica de superficie pasando por la química de los coloides y otras áreas científicas. Un catalizador nunca es preparado en una sola etapa, sino que su preparación consiste de una serie de etapas, cada una de las cuales está condicionada por las operaciones que le preceden y deben ser llevadas a cabo de manera de no comprometer las siguientes. El método de preparación y las etapas involucradas dependerá del tipo de catalizador requerido: masivo, soportado, etc.

Es bien conocido que el método de preparación de un catalizador fuertemente afecta sus propiedades catalíticas y que son muchas las variables a tener en cuenta durante su preparación. Por ejemplo, en el método de impregnación simple se encuentran las características del soporte (superficie específica, radio de poro y distribución, estructura cristalina, forma y tamaño, contenido de impurezas) y de la solución impregnante (concentración, solvente, pH), las condiciones de impregnación (agitación, temperatura, tiempo) y numerosos parámetros en la etapa de secado y calcinación. No todos estos parámetros son igualmente importantes pero pueden influenciar la reproducibilidad del sólido final. Por tal motivo, en este capítulo, se ha puesto especial énfasis en la descripción de la preparación de los catalizadores de Mo soportado. También, se presentan las condiciones de preparación de los catalizadores masivos, los cuales son empleados fundamentalmente como fases de referencia, y de las mezclas mecánicas.

4.2.- Preparación de catalizadores masivos

Los métodos de preparación de catalizadores masivos dependen de la naturaleza de las fases de partida en la reacción de formación del sólido, el cual habitualmente es

un óxido mixto. Se pueden clasificar en tres grandes grupos según se parta de un sólido, un gas o un líquido.

(i).- Métodos Sólido 1 → Sólido 2

Reacciones en el estado sólido, seguidas de molienda y calcinación.

Molienda térmica.

Síntesis en un medio de sales fundidas.

(ii).- Métodos Gas → Sólido

Descomposición de alcoholes.

Descomposición de cloruros.

(iii).- Métodos Líquido → Sólido

Dentro de los métodos Líquido → Sólido se encuentran la mayor parte de los métodos de preparación de laboratorio. Todos estos métodos tienen en común que parten de soluciones de sales metálicas con una distribución altamente homogénea de moléculas o iones. La preparación consiste en las siguientes etapas:

- preparación de la solución,
- obtención del precursor sólido homogéneo,
- descomposición del precursor a óxido.

En la figura 4.1 se esquematiza la posible secuencia de etapas para la preparación de catalizadores masivos.

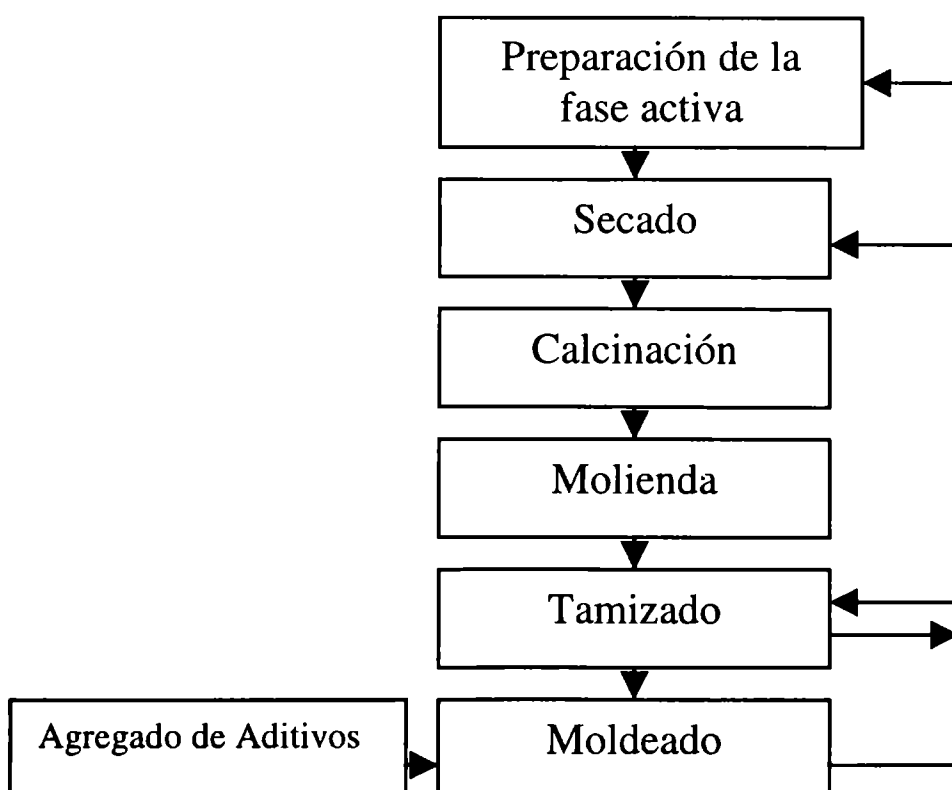


Figura 4.1. Principales etapas en la preparación de los catalizadores masivos.

La obtención del precursor sólido homogéneo a partir de la solución es una etapa crucial ya que es necesario evitar la segregación de especies y para lograrlo existen distintos métodos [1]:

- Métodos físicos: evaporación, cristalización, congelamiento, etc.
- Métodos fisicoquímicos: gelificación.
- Métodos químicos: precipitación, coprecipitación, complejación.

4.2.1. Preparación de Molibdato de Aluminio por reacción en el estado sólido

El molibdato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, fue preparado por reacción en el estado sólido a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MoO_3 . Los óxidos fueron sometido a molienda en un mortero de ágata y luego calcinados a 973 K. La molienda y posterior etapa de calcinación fueron repetidas hasta comprobar la formación del molibdato de aluminio puro por difracción de rayos X (JCPDS 23-764, [2]).

4.2.2. Preparación de precursores por complejación química

La obtención de precursores sólidos que tengan suficiente flexibilidad en su composición pueden ser obtenidos mediante la química de complejación. Entre los agentes de complejación se ha reportado el empleo del ácido cítrico el cual lleva a la formación de complejos orgánicos amorfos, y es conocido comúnmente como “método del citrato” [3].

Cuando se emplea el método del citrato una solución concentrada de las sales metálicas es mezclada con ácido cítrico. La composición puede ser variada en una gran extensión sin que se afecte la homogeneidad del precursor amorfo ni la calidad del óxido. En general, los compuestos de partida son nitratos o carbonatos solubles y sales de amonio conteniendo aniones metálicos, los cuales son fáciles de descomponer y dejan muy pequeñas cantidades de residuos no-volátiles. La solución es evaporada hasta obtener una masa viscosa la cual es deshidratada en vacío a una dada temperatura. Este gel se infla, como consecuencia del proceso de secado, formando una espuma rígida que es el precursor vítreo. El precursor es un sólido complejo formado por uniones entre los iones metálicos y las funciones ácida y alcohol del agente complejante. La ausencia de un orden debido a la distribución al azar es responsable del amorfismo, de la

homogeneidad y de las propiedades isotrópicas. El precursor es luego pirolizado en un horno a fin de obtener el óxido mixto requerido. Es necesario que durante la descomposición no se produzca la fusión y que se genere una importante cantidad de gas a fin de maximizar el desarrollo de una alta superficie específica. La descomposición del citrato amorfo resulta particularmente eficiente si se produce una emisión sucesiva o simultánea de H_2O , NO_x , CO y CO_2 .

De acuerdo a esta técnica se prepararon los molibdatos de calcio y de litio cuya preparación se describe a continuación.

4.2.2.1.-Preparación de Molibdato de Calcio

La preparación de molibdato de calcio se realizó a partir de $Ca(NO_3)_2$ y heptamolibadato de amonio (AHM). Se calculó el número de equivalentes de cada uno de los metales y los totales y se estimó la cantidad de ácido cítrico necesaria. El ácido cítrico se adicionó con un ligero exceso, aproximadamente un 10%. Cada reactivo se disolvió en forma separada y luego se mezclaron bajo agitación. La solución resultante fue evaporada en rotavapor hasta la formación de un gel espeso, el cual se controló que quede transparente para garantizar la no segregación de los metales. Se extendió el gel en una placa de vidrio formando una película de 1mm aproximadamente y se secó en vacío a 353 K durante 16 horas. Luego se calcinó según el siguiente programa de temperatura: 120 min a 723 K y 300 min a 853 K. Se obtuvo un sólido blanco muy esponjoso. Por difracción de rayos X se detectó la presencia mayoritaria de powellita ($CaMoO_4$; JCPDS 29-351, [2]) y MoO_3 remanente (JCPDS 5-508, [2]) en pequeñas cantidades.

4.2.2.2.- Preparación de Molibdato de Litio

En este caso, el precursor fue obtenido a partir de una solución de $LiNO_3$ y AHM. El procedimiento fue el mismo al indicado anteriormente. El sólido obtenido fue de color blanco. Por difracción de rayos X se determinó la presencia de una mezcla de molibdatos de Li, mayoritariamente Li_4MoO_5 , $Li_2Mo_2O_7$ y Li_2MoO_4 (JCPDS: 21-509, 24-641, 12-763, [2]). Probablemente la temperatura de calcinación no fue lo suficiente para lograr la formación de una fase pura.

4.3.- Preparación de catalizadores soportados

Los materiales catalíticamente activos en general son muy caros y su actividad depende de factores tales como superficie específica, porosidad, geometría de la superficie, resistencia a la desactivación, etc. [4]. En un esfuerzo por optimizar estos factores han sido desarrollados los catalizadores soportados, en los cuales el componente activo se dispersa sobre la superficie de un sólido generalmente inerte. Su empleo también ha adquirido gran importancia en los procesos catalíticos que utilizan lechos fluidizados dada la posibilidad de depositar óxidos activos sobre un soporte de suficiente resistencia mecánica. Existen distintos métodos de preparación y la estrategia depende del catalizador requerido, por ejemplo: dispersar las especies activas sobre el soporte minimizando la interacción (como es el caso de los catalizadores de amoxidación soportados en sílice) o lograr un efecto de máxima interacción con el soporte (como en el catalizador de V_2O_5 - TiO_2 para la oxidación de o-xileno).

Uno de los métodos más ampliamente utilizados en la fabricación de catalizadores soportados tanto a nivel de laboratorio como industrial es el método de impregnación cuyas etapas más importantes son mostradas en la figura 4.2.

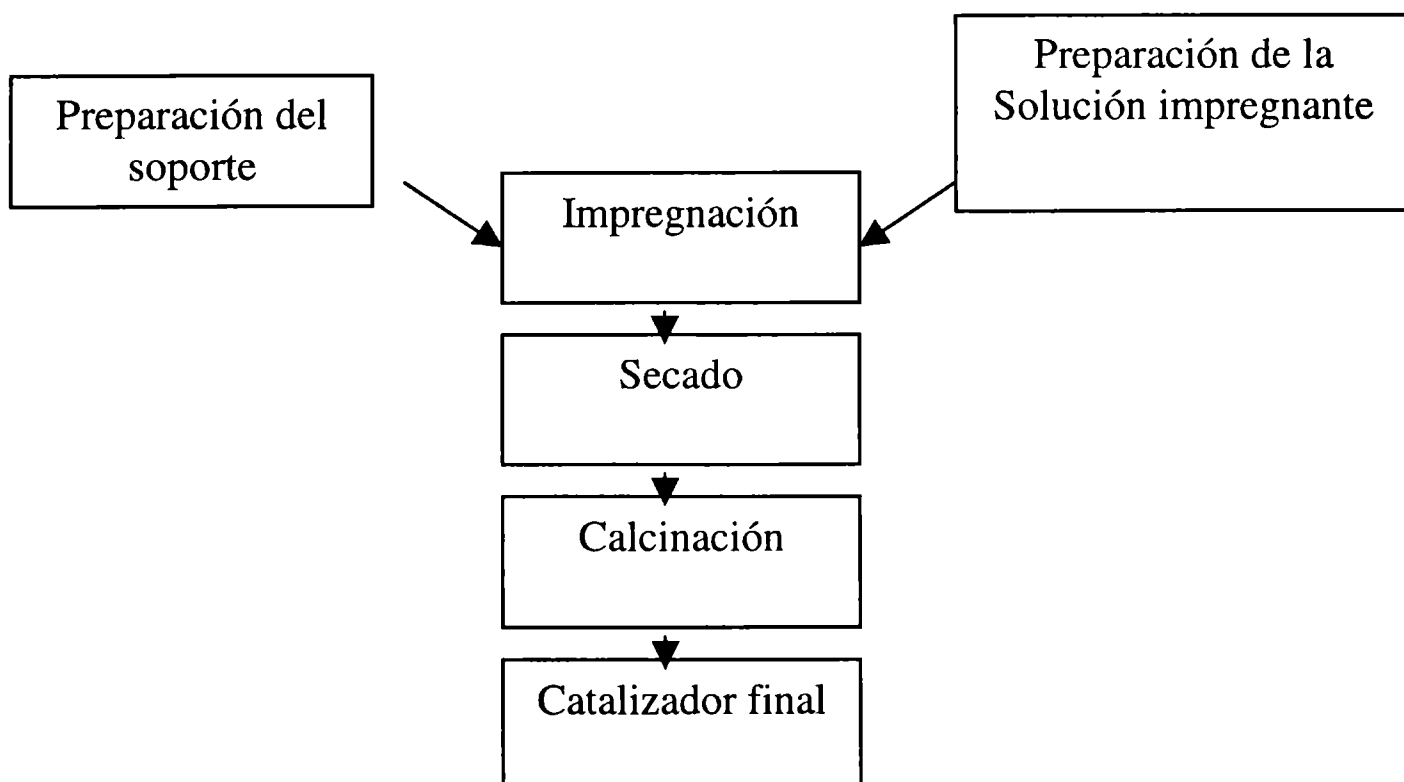


Figura 4.2. Principales etapas en la preparación de catalizadores por el método de impregnación convencional.

1.- Fijación del precursor durante la impregnación

Durante el proceso de impregnación, el precursor puede ser fijado al soporte de distintas maneras, por ejemplo:

- una solución líquida que llena los poros,
- una simple deposición (cristalización, por ejemplo),
- una fijación por intercambio iónico,
- una fijación por adsorción.

Cuando se emplea una solución líquida, la impregnación puede ser

(i) Impregnación por humedad incipiente o "seca": esta técnica consiste en humedecer una masa de soporte con un volumen de solución de concentración apropiada igual al volumen de poros del soporte. Esto permite un control exacto y preciso de la cantidad de componente activo a incorporar aunque la carga máxima, que se puede lograr en una sola preparación, está limitada por la solubilidad del reactivo [5].

(ii) Impregnación por inmersión o "húmeda": esta técnica consiste en impregnar con un volumen de solución que excede el volumen de poros del soporte. Esta impregnación se realiza bajo agitación durante un tiempo determinado y posterior eliminación del solvente por evaporación o filtrado.

2.- Secado

La etapa de secado es muy importante ya que puede modificar la distribución homogénea del soluto (especialmente si no hay fijación por adsorción del precursor durante la impregnación) debido a que en esta etapa el solvente abandona los poros por capilaridad y puede concentrar el soluto en determinados puntos del catalizador.

3.- Calcinación

Durante la calcinación pueden ocurrir muchos eventos positivos o negativos, tales como crecimiento de partículas, reacción en el estado sólido, segregaciones, homogeneizaciones, etc.

La complejidad de los fenómenos involucrados en la preparación de catalizadores soportados explica la dificultad de la fabricación de este tipo de materiales y el serio problema de la reproducibilidad. Son muchas las variables a controlar: área

superficial, volumen de poros, distribución de tamaño de poros, estructura cristalina, forma, tamaño e impurezas presentes en el soporte; solvente, concentración y volumen de la solución impregnante, pH, duración y temperatura de impregnación, agitación y otros parámetros importantes de la etapa de secado y calcinación. A título de ejemplo, se han observado importantes diferencias entre calcinación por convección forzada de aire y calcinación en un horno cerrado. En este último caso la liberación de agua durante el proceso puede causar cambios estructurales ("hydrothermal steaming").

4.- *Importancia del soporte*

El soporte juega un papel muy importante ya que provee un medio para dispersar la fase catalíticamente activa, determinar la naturaleza y número de sitios activos y otorgar resistencia mecánica al catalizador final. Además, puede contribuir a la actividad catalítica dependiendo de la reacción y de las condiciones de operación. La selección de un soporte se realiza teniendo en cuenta ciertas características deseadas del mismo, que incluyen: inactividad; propiedades mecánicas tales como dureza, resistencia, compresión, etc.; superficie específica; porosidad (diámetro de poro, distribución de tamaños); estabilidad bajo condiciones de reacción y en procesos de regeneración; bajo costo, etc. Una gran variedad de compuestos combinan algunas de estas características tales como alúmina, sílice, carbón activado, óxido de zirconio, zeolitas, etc.

La alúmina es uno de los soportes más ampliamente utilizados en catalizadores industriales y en especial en catalizadores a base de Mo. En general son preparadas por deshidratación de hidróxido de aluminio. Las alúminas contienen una importante cantidad de agua en su constitución (la cual puede ser removida por calentamiento) y distintas impurezas provenientes del proceso de fabricación. Existen una gran variedad de alúminas que en la mayoría de los casos pueden distinguirse por difracción de rayos X. Las más importantes son la γ -Al₂O₃ y η -Al₂O₃ las cuales tienen alta superficie específica y son relativamente estables en el rango de temperaturas de interés para la mayoría de las reacciones catalíticas. Tienen una estructura tipo espinela similar al MgAl₂O₄ aunque la forma η es más distorsionada que la γ . Todos los iones oxígeno son equivalentes y forman un arreglo cúbico altamente empaquetado mientras que los cationes ocupan posiciones octaédricas (rodeados por 6 átomos de oxígeno) o tetraédricas (rodeados por 4 átomos).

4.4.- Preparación de catalizadores de Molibdeno-Alúmina

El catalizador de molibdeno soportado representa sin duda uno de los mejores ejemplos de catalizadores ampliamente estudiados pero que, dada la complejidad del sistema y la disparidad de resultados, aún hoy siguen siendo investigados. Entre los factores que determinan el estado final del catalizador se pueden mencionar:

- el soporte,
- el modo de preparación,
- la calcinación.

Soporte

El soporte utilizado en este trabajo fue una γ -alúmina comercial de alta superficie específica, en forma de pellets. Las características principales estudiadas fueron: superficie específica BET, radio medio de poros y presencia de impurezas las cuales fueron detectadas por Fluorescencia de rayos X. Un resumen de las mismas se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características del soporte empleado en la preparación de los catalizadores soportados en base de Mo

Pellet	4.3 x 4.5 mm
Superficie específica BET	184,6 m ² g ⁻¹
Radio medio de poro	29 Å
Impurezas	Fe, Ca, Ti, Zn
Detectadas por FRX	< 100 ppm

Los pellets fueron molidos en mortero de ágata y el polvo resultante calcinado a 873 K durante 3 horas antes de ser usado. Un reciente y detallado estudio sobre la preparación de catalizadores de Mo soportado en γ -Al₂O₃ demostró que el soporte es uno de los parámetros más importante en la dispersión de las especies superficiales de molibdeno [6].

Modo de preparación

Se empleó el método de impregnación simple por inmersión. Sobre la alúmina en polvo se agregó una solución acuosa de AHM, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. El volumen de AHM se seleccionó de manera de incorporar una determinada cantidad de MoO_3 y el pH fue ajustado en 5.6 empleando HNO_3 o NH_4OH . La solución fue lo suficientemente diluida de manera tal que resulten amortiguados los cambios de concentración en el interior de los poros cuando el solvente es evaporado. En la Tabla 4.2 se muestran los volúmenes de la solución impregnante añadidos a la alúmina y empleados en la preparación de los catalizadores de Mo soportado. La suspensión se agitó magnéticamente por 60 min a temperatura ambiente. El tiempo de agitación fue seleccionado teniendo en cuenta experiencias realizadas por Wang y colab. [7], quienes demostraron, empleando el método de equilibrio de adsorción, que más del 85% de la carga final de Mo sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es alcanzado en una hora bajo agitación mecánica. Luego se eliminó el solvente a presión reducida empleando un rotavapor Büchi, modelo 461. El sólido se secó en estufa de vacío. La evacuación fue realizada muy lentamente desde temperatura ambiente hasta 373 K y luego mantenida a 373 K durante 16 horas. La carga de MoO_3 fue variada entre 1 y 20% en peso. En todos los casos, las muestras fueron de color blanco y se rotularon como $x\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ siendo x el porcentaje en peso de MoO_3 referido al peso del catalizador.

Tabla 4.2. Volumen de la solución impregnante empleado en la preparación de los catalizadores de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Muestra	1Mo/ γ - Al_2O_3	3Mo/ γ - Al_2O_3	7Mo/ γ - Al_2O_3	10Mo/ γ - Al_2O_3	13Mo/ γ - Al_2O_3	20Mo/ γ - Al_2O_3
Volumen AHM, mL g^{-1}	2.2	7	14	20.9	25.9	39.7

Un estudio sistemático sobre la influencia de las variables de preparación en catalizadores de Mo-alúmina, realizado por Okamoto y colaboradores [6, 8-10], ha determinado que cuando el volumen de impregnación es pequeño, como ocurre en la

técnica de humedad incipiente o llenado de poros, se produce una segregación superficial y consecuentemente, la formación MoO_3 . En estos casos, las propiedades fisicoquímicas dependen fuertemente de las variables de preparación, en especial de la etapa de secado. Por el contrario, cuando el volumen de la solución impregnante es grande se obtienen catalizadores con una distribución considerablemente homogénea, muy alta dispersión de las especies Mo y el proceso de secado no tiene prácticamente influencia.

Calcinación

En la literatura se reportan distintas condiciones de calcinación. Para muestras de Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ una etapa de calcinación a 723 K durante 24 horas resulta suficiente para descomponer el precursor de molibdeno [11]. Como el catalizador será sometido a reacción a 823 K, la calcinación fue realizada en dos etapas. A 723 K, para descomponer el precursor y a una temperatura 50 K superior a la temperatura de los ensayos catalíticos, de manera de disminuir los cambios por efectos térmicos. El proceso fue realizado en aire estático en un horno eléctrico INDEF computarizado, modelo 330, y de acuerdo al siguiente programa de calentamiento: un incremento lineal de temperatura desde temperatura ambiente hasta 723 K por 150 min, una etapa isotérmica a 723 K por 180 min y luego un nuevo aumento lineal de temperatura hasta 873 K. Finalmente se mantuvo a esta temperatura por 300 min.

4.5.- Preparación de catalizadores de Molibdeno - Alúmina modificada

La modificación del soporte por la adición de promotores es sin duda una de las herramientas más poderosas para ajustar las propiedades catalíticas y una de las más ampliamente usadas. Así, es conocida la habilidad de algunos elementos de alterar las propiedades ácido-base (como los alcalinos o alcalino térreos), las propiedades redox (como Cr, V, etc) y/o causar efectos sinérgicos con metales transición. El antimonio ha sido señalado como un importante elemento en muchas reacciones de oxidación selectiva y amoxidación dado que facilitaría la abstracción de un hidrógeno α de las moléculas de hidrocarburos [12]. También, en la bibliografía se reporta el uso de Cr_2O_3 como dopante en catalizadores de oxidación selectiva [13, 14].

Con el propósito de alterar precisamente las propiedades de los catalizadores de Mo-alúmina se prepararon cuatro series de catalizadores empleando distintos dopantes: Ca, Li, Sb y Cr. A continuación se describen los modos de incorporación de estos dopantes a la alúmina.

Agregado de Li

Diferentes cantidades de Li (0.3, 0.6, 0.9 y 1.2 % P/P) fueron incorporadas a la γ -Al₂O₃ por impregnación con una solución acuosa de LiOH ($5.7 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹). El solvente fue evaporado a presión reducida en rotavapor. El sólido obtenido es de color blanco y fue secado a 373 K durante 16 horas y luego calcinado en aire a 723 K por 180 min.

Agregado de Ca

Diferentes cantidades de Ca (0.6 y 1.2 % P/P) fueron incorporadas a la γ -Al₂O₃ por impregnación con una solución acuosa de Ca(NO₃)₂. El solvente fue evaporado a presión reducida en rotavapor. El sólido resultante, de color blanco, fue secado y calcinado en las mismas condiciones que anteriormente.

Agregado de Sb

En este caso, la alúmina fue modificada con 3, 5 y 7% P/P de Sb. El procedimiento fue el siguiente: a una suspensión de γ -Al₂O₃ en 25 mL de 2-butanol se adicionó una solución de butóxido de antimonio (ALDRICH) en 2-butanol, conteniendo la cantidad de Sb a impregnar. Se agitó magnéticamente durante 60 min y luego se eliminó el solvente por evaporación en rotavapor. Igual que anteriormente, se obtuvo un sólido blanco el cual fue secado a 373 K durante 16 horas y calcinado en aire a 723 K por 180 min.

Agregado de Cr

El cromo fue incorporado empleando el método de impregnación por humedad incipiente, partiendo de una solución madre de CrO₃ (FLUKA, 1.988 mol L⁻¹). 3 y 5 % P/P de Cr fueron incorporados al soporte. El secado y la calcinación fueron iguales a los casos anteriores. La alúmina modificada es de color ocre.

Impregnación de Molibdeno

Los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ modificada fueron preparados por el mismo método de impregnación empleado en la preparación de los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ y mencionado en el punto 4.4.

Se prepararon distintos tipos de catalizadores. Un grupo consistió de dos cargas de MoO₃ (3 y 13% en peso de MoO₃, aproximadamente) sobre γ -Al₂O₃ conteniendo un porcentaje constante de Li y Ca (de 0.6%). En el caso de Li, se prepararon, además, siguiendo distinta secuencia de impregnación, es decir una serie de catalizadores se obtuvieron modificando primero la alúmina y luego impregnando con Mo, y otra serie impregnando el dopante sobre el catalizador base Mo/ γ -Al₂O₃.

Otro grupo de catalizadores consistió de una carga de Mo constante (aproximadamente 13% en peso de MoO₃) impregnada sobre alúmina modificada con distintos % de dopantes. Estos fueron rotulados como 13Mo/ γ -Al₂O₃+xM siendo x el % en peso del dopante y M: Li, Ca, Sb o Cr. Con excepción del catalizador con Cr que es de color verde musgo los restantes sólidos son blancos.

4.6.- Mezclas Mecánicas

Las mezclas mecánicas de óxidos metálicos aportan información importante respecto de las fases activas y su interacción, como así también posibles efectos sinérgicos. Al ser calentados, algunos óxidos (en particular, el MoO₃) experimentan el llamado fenómeno de "spreading" o "wetting", por el cual el óxido se dispersa o migra espontáneamente sobre la superficie de otro [15]. Como resultado de este fenómeno, la superficie de uno de los óxidos se cubre con una capa delgada del otro componente presente en la mezcla. La formación de esta capa puede modificar profundamente las propiedades catalíticas. Hay dos mecanismos propuestos para explicar la dispersión de un óxido sobre la superficie de otro. Algunos autores consideran que se trata de un fenómeno de transporte por difusión superficial como consecuencia de un gradiente de concentración [16] mientras que otros interpretan que la fuerza impulsora es la energía libre superficial. Como consecuencia de los altos valores de energía libre superficial de muchos sólidos el fenómeno de "spreading" se manifiesta a temperaturas relativamente bajas [17, 18]. El mecanismo de migración superficial a escala molecular, ocurre por transporte de especies monoméricas u oligoméricas, a temperaturas por debajo de la

temperatura de fusión del material menos refractario. Se ha observado que para que se inicie la migración superficial la temperatura debe ser cercana a la temperatura de Tamman ($T_{TA} = 0.3$ a $0.5 T_f$ en K) del compuesto que se quiere dispersar. T_{TA} del material dispersado debe ser apreciablemente inferior a la del soporte para que éste permanezca esencialmente intacto salvo por la interacción en la superficie con las especies móviles. El MoO_3 ($T_{TA} \cong 320 - 540$ K) es particularmente atractivo ya que experimenta este fenómeno de dispersión sobre distintos soportes.

Las mezclas mecánicas pueden ser preparadas:

- por molienda de los óxidos puros en mortero de ágata evitando alterar la estructura de los sólidos por el cizallamiento que ocurre durante el mezclado con pistilo.
- a partir de una suspensión de los óxidos puros en una parafina liviana.

En este trabajo, este último método fue seleccionado para preparar las mezclas mecánicas de MoO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes relaciones másicas. Los materiales empleados fueron: MoO_3 (AnalaR, BDH) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuyas características fueron mostradas en la tabla 4.1. Cantidades adecuadas de los óxidos en polvo, fueron suspendidas en 50 mL de n-pentano y agitadas magnéticamente durante 60 min a temperatura ambiente. La suspensión fue luego agitada en un baño de ultrasonido Branson, modelo 1210, por 10 min también a temperatura ambiente. Finalmente, el solvente fue evaporado a presión reducida en un rotavapor. La evaporación debe ser lenta para evitar la separación de los óxidos. Las mezclas fueron secadas a 373 K durante 16 horas. Algunas fueron sometidas a calcinación. Los sólidos fueron rotulados como xMM siendo x el % en peso de MoO_3 en la mezcla.

Referencias

- 1.- Delmon B., de Keyser N., "Chemical and Physical Aspects of Catalysts Oxidation", Ed. CNES, (1980) 491-534.
- 2.- "Powder Diffraction File" International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, (1993)
- 3.- Courty Ph, Ajot H., Marcilly Ch., Delmon B., Powder Technology, **7** (1973) 21.
- 4.- Trimm D. L., "Design of Industrial Catalysts", Ed. Elsevier (1980).
- 5- Satterfield Ch. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice" Ed. McGraw-Hill. (1980).
- 6.- Okamoto Y., Arima Y., Nakai K., Umeno S., Katada N., Yoshida H., Tanaka T., Yamada M., Akai Y., Segawa K., Nishijima A., Matsumoto H., Niwa M., Uchijima T., Applied Catalysis A: General, **170** (1998) 315.
- 7.- Wang L., Hall K., J. Catal. **77** (1982) 232.
- 8.- Okamoto Y., Arima Y., Hagio M., Nakai K., Umeno S., Akai Y., Uchikawa K., Inamura K., Ushikubo T., Katada N., Hasegawa S., Yoshida H., Tanaka T., Isoda T., Mochida I., Segawa K., Nishijima A., Yamada M., Matsumoto H., Niwa M., Uchijima T., Applied Catalysis A: General **170** (1998) 329.
- 9.-Okamoto Y., Umeno S., Arima Y., Nakai K., Takahashi T., Uchikawa K., Inamura K., Akai Y., Chiyoda O., Katada N., Shishido T., Hattori H., Hasegawa S., Yoshida H., Segawa K, Koizumi N., Yamada M., Nishijima A., Kabe T., Ishihara A., Isoda T., Mochida I., Maatsumoto H., Niwa M., Uchijima T., Applied Catalysis A: General, **170** (1998) 343.
- 10.-OkamotoY., Umeno S.; Shiraki Y., Arima Y., Nakai K., Chiyoda O., Yoshida H., Uchikawa K., Inamura K., Akai Y., Hasegawa S., Shishido T., Hattori H., Katada N., Segawa K., Koizumi N., Yamada M., Mochida I., Ishihara A., Kabe T., Nishijimma A., Matsumoto H., Niwa M., Uchijima T., Applied Catalysis A: General, **170** (1998) 359.
- 11.- Wang X., Zhao B., Jiang D., Xie Y., Applied Catalysis A: General, **188** (1999) 201.
- 12.- Liu H., Gaigneaux E., Ioto H., Shido T., Iwasawa Y., Applied Catal. A: General, **202** (2000) 251.
- 13.- Bhattacharyya D., Shyamal K., Rao M.S., Applied Catal. A: General, **87** (1992) 29.
- 14.- Valenzuela R. X., Mamedov E. A., Cortes Corberán V., Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **55** (1995) 213.
- 15.- Xie Y. Ch., Tang Y. Q. Advances in Catalysis, **37** (1990) 1.

- 16.- Haber J., *Pure & Appl. Chem.*, **56** (1984) 1663.
- 17.- Cai Y., Wang C.B., Wachs I.E., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **110** (1997) 255.
- 18.- Mosqueira L., Carreón C., Haro-Poniatowski E., Hernández E., Fuentes G., *Actas do XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise*, Porto (2000) pag.843.

CAPITULO V

5.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de los sólidos Mo/ γ -Al₂O₃ que son los catalizadores que se tomaron como base de este trabajo. Dada la importancia que estos catalizadores tienen desde el punto de vista industrial, especialmente dopados con Co y Ni [1], la interacción del Mo con Al₂O₃ ha sido extensamente estudiada. Sin embargo, a pesar que se dispone de varios reviews sobre el tema [2], la compleja química del Mo y las diferentes estructuras superficiales que puede formar cuando es dispersado sobre un soporte poroso, hacen que muchos de los aspectos fundamentales de su modo de acción como catalizador no hayan sido aún precisados. Las nuevas técnicas de caracterización permiten abordar este estudio con herramientas más adecuadas para comprender el comportamiento de estos sistemas y dilucidar muchas de las discrepancias que se encuentran en bibliografía.

La aplicación de distintas técnicas de caracterización en catálisis, tiene dos objetivos principales: (1) la caracterización del catalizador, y (2) la adquisición de información relevante para el entendimiento del fenómeno catalítico [3]. El primer objetivo consiste en establecer una “tarjeta de identidad”, indicando su estructura, morfología y la mayor cantidad posible de datos fisicoquímicos, mientras que el segundo está vinculado al proceso catalítico.

Para lograr el primer objetivo, se dispone actualmente de una batería de técnicas. En este trabajo, las técnicas de caracterización aplicadas abarcan desde las más rutinarias, como son la determinación de superficie específica y composición química, difracción de rayos X, SEM-EDAX y técnicas de temperatura programada: RTP y DTP, hasta técnicas de reciente aplicación en catálisis como XANES pasando por varias espectroscopias: Raman, XPS y RD. En el estudio de superficies altamente dispersas como lo son este tipo de catalizadores, ninguna de las técnicas puede ser utilizada individualmente para obtener la información completa de la superficie estudiada; lo que se realiza es el análisis del conjunto de resultados que surgen de la aplicación de estas técnicas, para proponer una descripción de la fase catalíticamente activa.

5.2. Catalizadores Masivos

Los catalizadores masivos (Mo-Al, Mo-Ca y Mo-Li), cuya preparación se describió en el capítulo IV (punto 4.2), sólo fueron parcialmente caracterizados. Se determinaron las superficies específicas BET y las fases cristalógicas por difracción de rayos X. Su performance en la reacción de oxideshidrogenación de propano, indicada en el capítulo III, resultó poco alentadora aunque estos resultados aportaron información útil sobre fases de referencia y permitieron explicar las variaciones de algunas propiedades fisicoquímicas y el comportamiento cinético de algunos catalizadores soportados.

Con respecto a las superficies específicas, todos los molibdatos preparados presentaron muy bajos valores de S_{BET} , menores a $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

En la figura 5.1 se muestra el patrón de difracción del material preparado en el Capítulo IV (punto 4.2.1). La estructura concuerda muy satisfactoriamente con la ficha cristalográfica JCPDS 23-764 perteneciente a Al₂(MoO₄)₃ cristalino, con picos principales en $2\theta = 23.5^\circ$, 22.2° , 23.3° y 26.3°

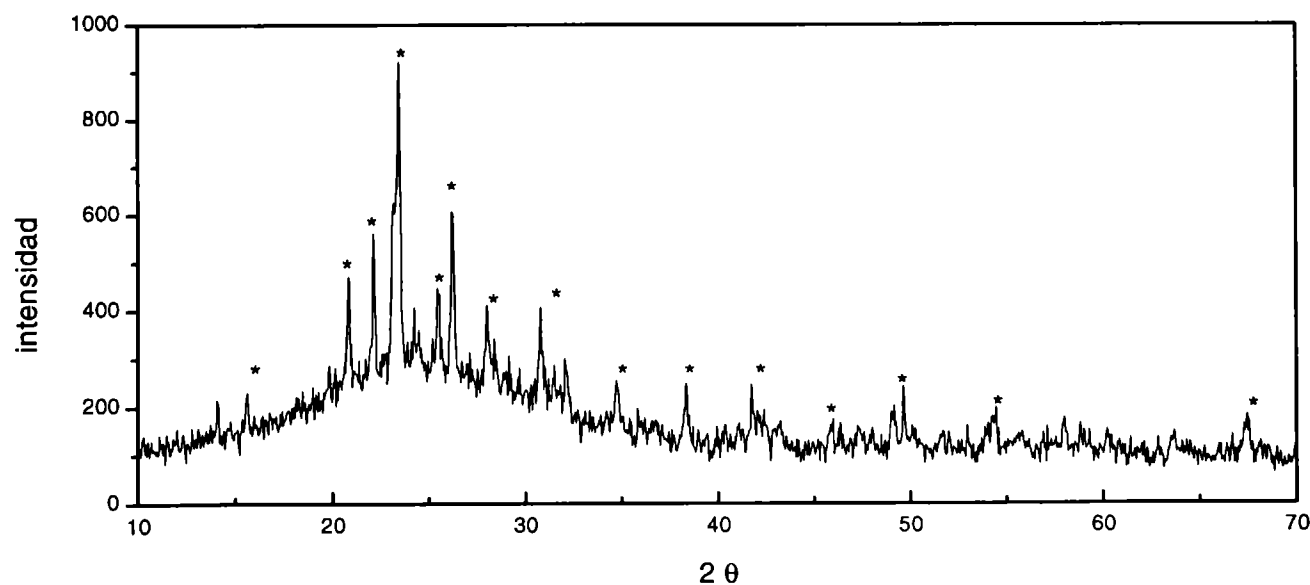


Figura 5.1. Patrón de difracción de la muestra preparada en el punto 4.2.1.

(*) Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS 23-764).

En la figura 5.2 se ilustra el patrón de difracción correspondiente al material preparado en el Capítulo IV (punto 4.2.2.1). La estructura cristalina observada está en excelente concordancia con la configuración de la powellita (CaMoO₄; JCPDS 29-351). En adición a los picos característicos del CaMoO₄ ($2\theta = 28.8^\circ$, 47.0° y 18.6°), los picos a $2\theta = 25.7^\circ$ y 12.8° están indicando la presencia de MoO₃ cristalino ortorrómbico

(JCPDS 5-508). El molibdato de calcio tiene una estructura con grupos MoO₄ tetraédricos [4] mientras que el MoO₃ se caracteriza por presentar una coordinación octaédrica.

En la figura 5.3 se muestra el patrón de difracción correspondiente al material preparado en el capítulo IV (punto 4.2.2.2.), en el cual se observan las reflexiones correspondientes a distintos molibdatos: Li₄MoO₅ (JCPDS 21-509), Li₂MoO₄ (JCPDS 12-763), Li₂Mo₂O₇ (JCPDS 24-641).

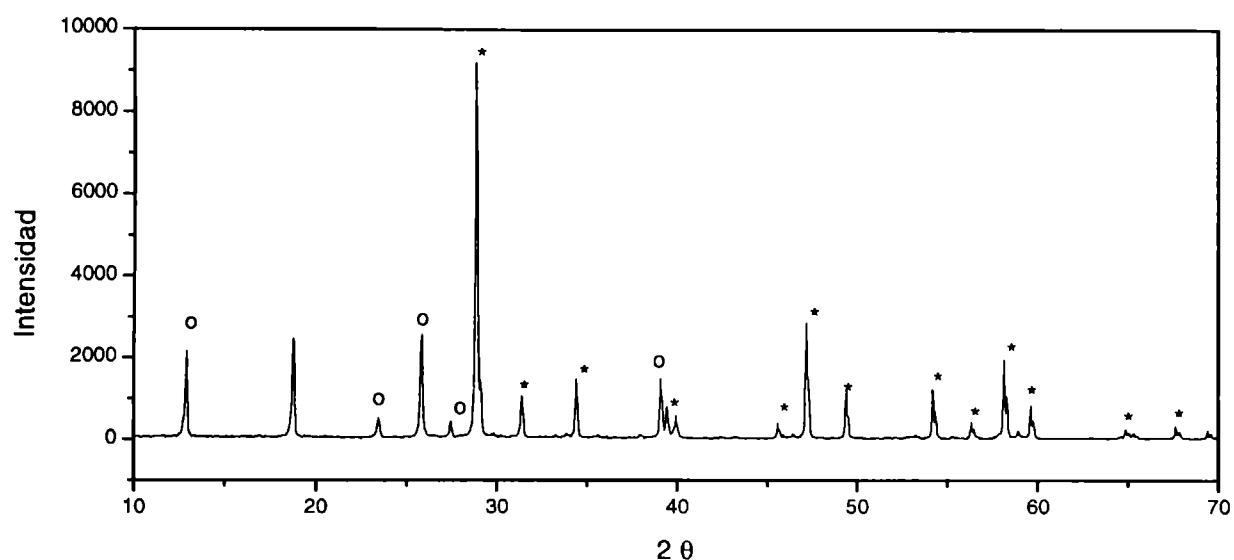


Figura 5.2. Patrón de difracción de la muestra MoCa obtenido por el método del citrato preparado en el punto 4.2.2.1. (*) CaMoO₄ (JCPDS 29-351), (o) MoO₃ (JCPDS 5-508).

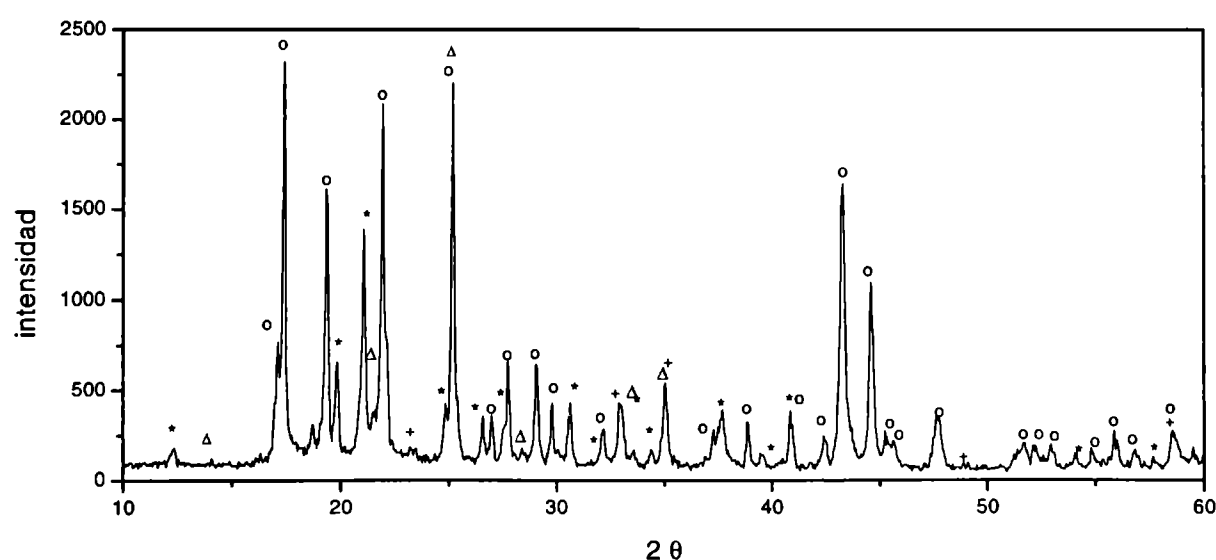


Figura 5.3- Patrón de difracción de la muestra MoLi preparada en el punto 4.2.2.2. (o) Li₄MoO₅ (JCPDS 21-509); (*) Li₂MoO₄ (JCPDS 12-763); (Δ) Li₂Mo₂O₇ (JCPDS 24-641); (+) Li₂O₂ (JCPDS 9-355).

Los picos a $2\theta = 17.4^\circ$, 21.9° y 43.3° corresponden a γ -Li₄MoO₅ mientras que los picos a $2\theta = 21.0^\circ$, 19.8° y 30.6° corresponden a Li₂MoO₄. De acuerdo a Bragg [5], el Li₂MoO₄ tiene una estructura con unidades tetraédricas de MoO₄, la cual cambia a espinela cuando se incrementa la temperatura. Dado la superposición de picos, no se puede descartar la presencia de Li₂O₂ (JCPDS 9-355).

5.3. Caracterización de los Catalizadores de Mo- γ Al₂O₃

5.3.1. Composición Química y Superficie Específica BET

Como se indicó en el capítulo IV (punto 4.4) se prepararon catalizadores de molibdeno soportado en γ -Al₂O₃ con una carga de Mo variando entre 1 y 20 % en peso de MoO₃. La carga nominal para cada uno de ellos, es mostrada en la tabla 5.1. Es conocido que el óxido de molibdeno sublima a temperaturas que exceden 873 K [6, 7] y que este fenómeno es causal de pérdida de actividad en los catalizadores a base de MoO₃. Liu y colab. [8] han revelado que la pérdida física de Mo en Al₂O₃ es evidente a temperaturas de 1023 K mientras que la pérdida química lo es a temperaturas en el orden de 973 K. También han reportado que en presencia de vapor de agua las especies superficiales de óxido de molibdeno pueden formar MoO₂(OH)₂ las cuáles serían aún más volátiles que el MoO₃. Esta sublimación puede llevar a una pérdida de molibdeno aunque la misma solo sería evidente a partir de 973 K. Debido a que en este trabajo la mayor parte de los ensayos catalíticos se llevan a cabo a temperaturas próximas a 873 K, resulta fundamental analizar la posibilidad de que una parte del MoO₃ soportado sublime. Los resultados de los análisis químicos realizados por absorción atómica (ver Anexo, punto 4.2, y tabla 5.1) revelan que durante la etapa de calcinación a 873 K no se produce una pérdida significativa de MoO₃.

En la tabla 5.1, también se incluyen los resultados de la superficie específica BET para cada muestra expresada en m² g⁻¹ de catalizador y en m² g⁻¹ de Al₂O₃. Como puede verse la superficie específica expresada por gramo de catalizador decrece con la carga de Mo mientras que si la comparación es realizada por gramo de soporte, no se observan cambios significativos en los valores de S_{BET} excepto para el catalizador conteniendo 20% de MoO₃. Este comportamiento permite extraer información acerca de la formación de una monocapa. La constancia en la superficie, cuando se expresa por

gramo de soporte, indica que el MoO₃ contribuye a la masa del catalizador cubriendo parcialmente la superficie de la Al₂O₃.

Si tenemos en cuenta el área de una unidad de óxido de molibdeno (Mo⁺⁶) sobre γ -Al₂O₃ (22 Å² molécula⁻¹, [9]) y el área inicial del soporte (184.6 m² g⁻¹) podemos calcular el cubrimiento ϕ , definido como la fracción de una monocapa teórica, cuyo valor, en este caso, equivale a 16.7 % en peso de MoO₃. Estos valores también se presentan en la tabla 5.1 y puede verse que con excepción de la muestra 20Mo/ γ -Al₂O₃ la carga de Mo está por debajo de la requerida para la formación de la monocapa teórica.

Tabla 5.1.- Composición química, grado de cubrimiento y valores de superficie específica BET de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃

Catalizador	1Mo/ γ -Al ₂ O ₃	3Mo/ γ -Al ₂ O ₃	7Mo/ γ -Al ₂ O ₃	10Mo/ γ -Al ₂ O ₃	13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	20Mo/ γ -Al ₂ O ₃
S _{BET} , m ² g ⁻¹	180.2	182.3	181.0	174.4	166.0	101.0
S _{BET} , m ² g ⁻¹ soporte	182.0	189	196	193	190	126.2
ϕ	0.05	0.18	0.36	0.53	0.72	1.25
MoO ₃ %P/P (AAS)	n.d	3.6	7.7	10.0	12.7	n.d
MoO ₃ %P/P teórico	1.0	3.5	6.7	9.7	12.6	20.0

n.d. no determinado

En el caso del catalizador 20Mo/ γ -Al₂O₃, la superficie específica ha experimentado prácticamente una disminución del 50%, la cual estaría relacionada con la reacción en el estado sólido que lleva a la formación de una nueva fase cristalina, Al₂(MoO₄)₃ detectada por difracción de rayos X, como se muestra más adelante (figura 5.4).

5.3.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción, DRX, de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ son mostrados en la figura 5.4. Con excepción de la muestra 20Mo/ γ -Al₂O₃, sólo se observa

el patrón de difracción característico de la γ -Al₂O₃ (JCPDS 10-425) con picos intensos a $2\theta = 45.8^\circ$, 67° y 37.6° . No se detecta ni Al₂(MoO₄)₃ ni MoO₃. Del sólo análisis de los DRX, la ausencia de estos compuestos no puede asegurarse, ya que podrían estar presentes formando muy pequeños cristalitas de tamaño por debajo del límite de detección de la técnica ($< 40 \text{ \AA}$). Lo que sí se puede asegurar es que salvo el catalizador 20Mo/ γ -Al₂O₃, los diferentes catalizadores a base de Mo soportados presentan una elevada dispersión.

En la muestra 20Mo/ γ -Al₂O₃, además de los picos correspondientes a γ -Al₂O₃ se detectan claramente picos en $2\theta = 23.5^\circ$, 22.2° , 23.3° y 26.3° correspondientes a Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS 23-764). La agudeza de los picos sugiere que esta fase es altamente cristalina. Debido a la superposición con los picos de difracción del MoO₃ ($2\theta = 23.3^\circ$, 25.7° y 27.3°) la presencia de este compuesto no puede descartarse. El Al₂(MoO₄)₃ es una fase termodinámicamente estable, cuya formación algunos autores han observado en catalizadores de Mo-alúmina con altas cargas de Mo, cuando se calcinan a temperaturas de 993 K [10]. Cheng y Schrader [11], sin embargo, a partir de la espectroscopia Raman, no han observado la presencia de Al₂(MoO₄)₃ en muestras conteniendo 20% de Mo sobre γ -Al₂O₃ calcinadas a 823 K.

Se ha reportado que el área superficial del soporte es un parámetro fundamental en la preparación para lograr altas dispersiones de especies Mo. Un completo estudio sobre la influencia del soporte ha sido publicado recientemente y se ha sugerido que la dispersión de las especies Mo es proporcional al área superficial del soporte [12]. En catalizadores conteniendo 13% de MoO₃ sobre alúmina, Okamoto y colab. determinaron un valor crítico de superficie específica, $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, por debajo del cual se observa la formación de cristalitas de MoO₃. La superficie específica de la γ -Al₂O₃ empleada como soporte en los catalizadores del presente trabajo es de $184.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Como ya se mencionó, otro factor que influye marcadamente en la obtención de especies Mo altamente dispersas es la concentración y el volumen de la solución impregnante. Okamoto y colab. [13] reportó que una alta dispersión de las especies Mo, con una distribución considerablemente homogénea, se obtiene cuando el volumen de la solución impregnante es mayor que $10 \text{ mL g}^{-1}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$. Para cargas de MoO₃ $\geq 7\%$ el volumen de impregnación superó este valor, tal como se muestra en la tabla 4.2 del capítulo IV. Además, el líquido en los poros, después de la impregnación, contiene una cantidad despreciable de Mo disuelto y su precipitación durante la etapa de secado sería

también despreciable, de manera que puede ser considerado que la formación de Al₂(MoO₄)₃ es evitada en todos los catalizadores xMo/ γ -Al₂O₃ con carga de Mo hasta el 13%. Los patrones de difracción de los catalizadores xMo/ γ -Al₂O₃ con cargas hasta 13% de MoO₃ no son modificados cuando son sometidos a la reacción de ODH de

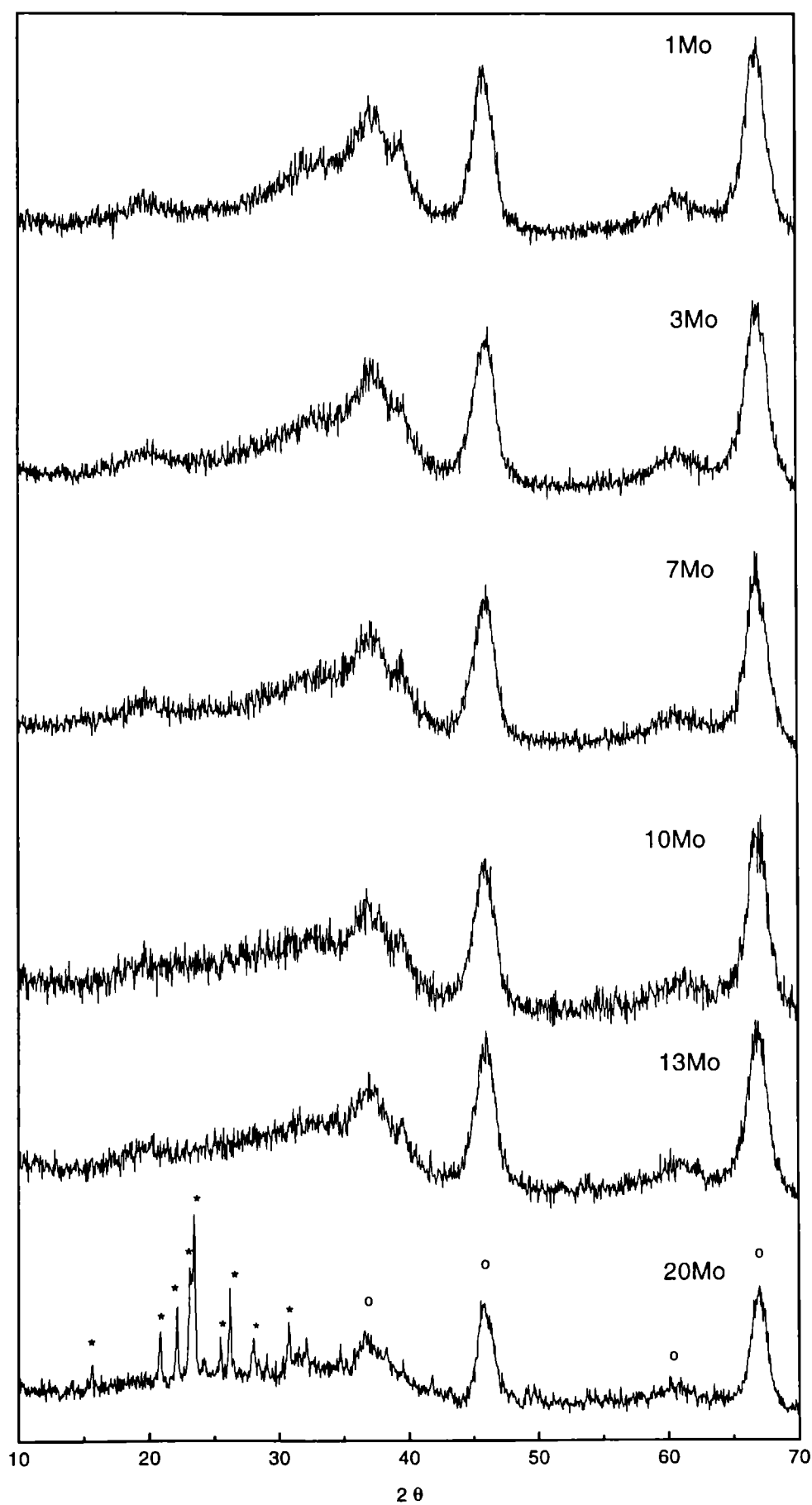


Figura 5.4 Patrones de difracción de los catalizadores xMo/ γ -Al₂O₃ frescos.

(*) Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS 23-764); (o) γ -Al₂O₃ (JCPDS 10-425)

propano. Sin embargo, tal como puede verse en las figuras 5.5 (a) y (b), algunos cambios significativos se observan en el catalizador 20Mo/ γ -Al₂O₃ usado en reacción. Así, las intensidades correspondientes al Al₂(MoO₄)₃ han disminuido notablemente. En la figura 5.5 (c) se ilustra el patrón de difracción para la muestra 20Mo/ γ -Al₂O₃ después de ser sometida a reducción en H₂. Estos resultados se discuten más adelante.

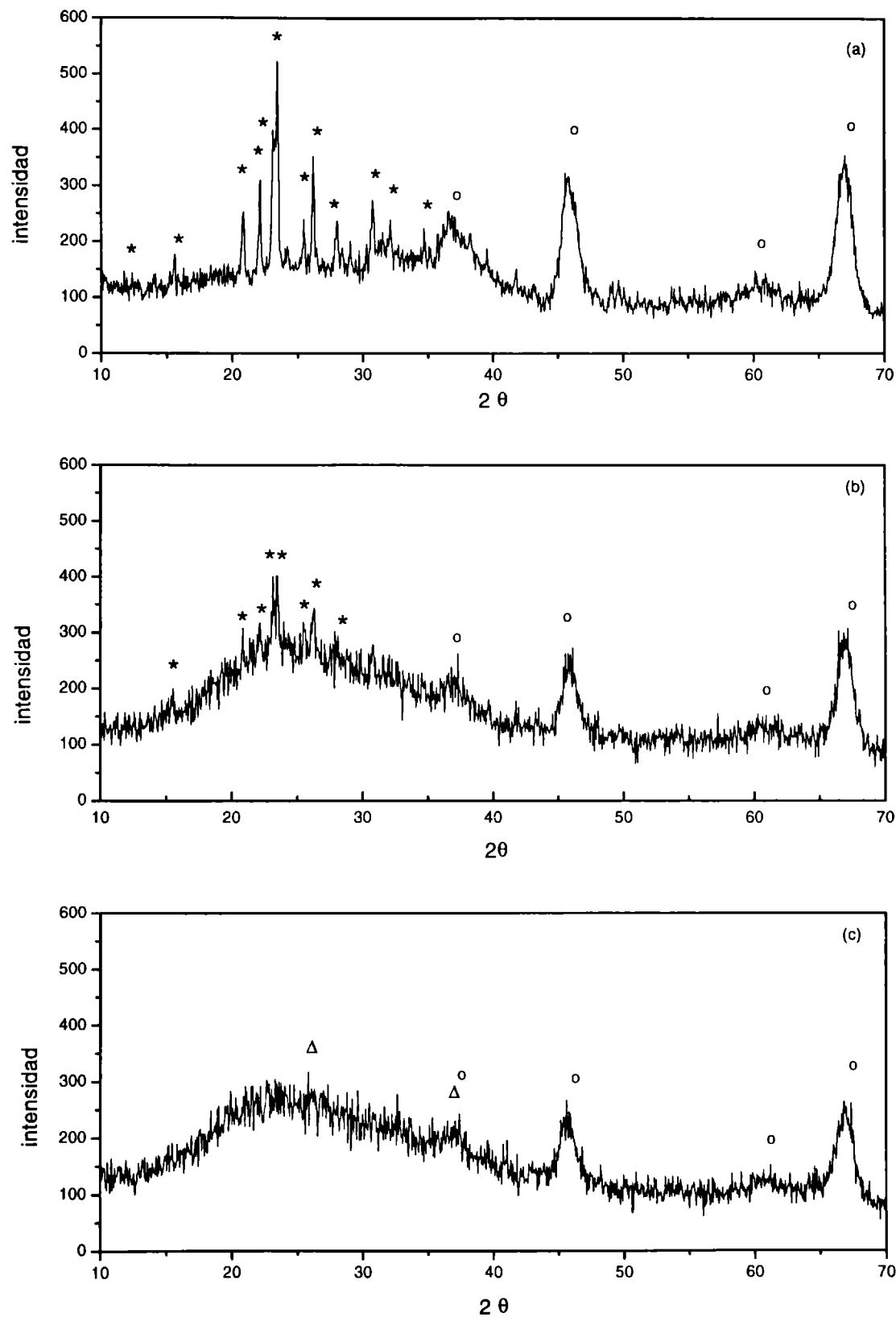


Figura 5.5. Patrón de difracción del catalizador 20Mo/ γ -Al₂O₃ (a) fresco; (b) usado en la reacción de ODH; (c) después de RTP.

(*) Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS 23-764); (o) γ -Al₂O₃ (JCPDS 10-425); (Δ) MoO₂ (JCPDS 32-671).

5.3.3.- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Uno de los usos principales de la microscopia electrónica en catálisis es determinar la morfología de los materiales soportados en el rango de los 100 nm. Asociada a la técnica SEM, cuya descripción se encuentra en el Anexo (punto 4.4), es posible hacer un análisis químico de la superficie a través de una sonda electrónica de microanálisis, EDAX, que analiza la radiación de rayos X emitida desde la muestra por excitación del haz electrónico.

En este caso la morfología de los catalizadores frescos fue estudiada con magnificaciones entre 2000 y 10000. Pudo observarse que todas las muestras, con una carga de Mo menor a la monocapa teórica, presentan la misma apariencia, con partículas de distintos tamaños y de formas algo irregulares. No se detectan cambios en la estructura del soporte la cual corresponde a γ -Al₂O₃ y en las distintas regiones observadas no son visibles partículas de óxido de molibdeno. La composición fue altamente homogénea sugiriendo una alta dispersión de las especies Mo, en concordancia con DRX. En las figuras 5.6 y 5.7 se muestran como ejemplo, las fotografías correspondientes a 3Mo/ γ -Al₂O₃ y 13Mo/ γ -Al₂O₃. El análisis EDAX determinó una relación constante entre Mo/Al en diferentes áreas que concuerda satisfactoriamente con la composición nominal.



Figura 5.6. Micrografía del catalizador 3Mo/ γ -Al₂O₃ fresco. Escala 1 μ m

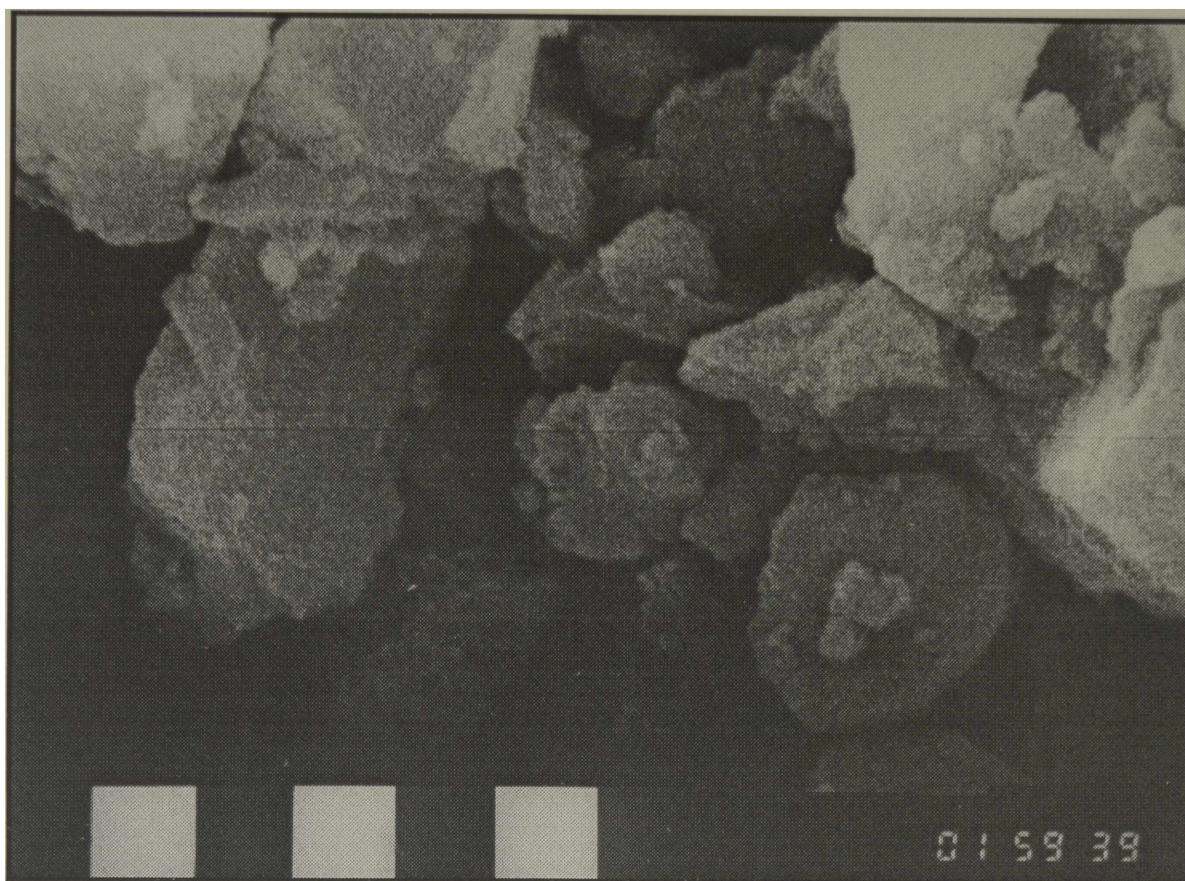


Figura 5.7. Micrografía del catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃ fresco. Escala 1 μ m

5.3.4. *Propiedades ácido-base*

5.3.4.1. *Desorción térmica programada de NH₃*

Las propiedades ácido-base han sido estudiadas mediante desorción térmica programada de amoníaco (molécula sonda) previamente quimisorbido (DTP). Las condiciones experimentales y otros detalles de la técnica son explicados en el Anexo (punto 4.7.1). En la figura 5.8 se muestran los perfiles de desorción de NH₃ para las muestras impregnadas frescas hasta un 13% de MoO₃. En el rango de temperaturas comprendido entre 298 y 873 K, la forma del patrón de desorción resulta similar para todas las muestras. Consiste de una banda asimétrica ancha desplazada en el sentido de las mayores temperaturas. La distribución de fuerza ácida fue determinada definiendo una escala arbitraria de acidez: se consideró acidez débil, moderada o fuerte a aquélla relacionada con el número de moléculas de NH₃ desorbidas desde 298 hasta 473 K, entre 473 y 673 K y por encima de 673 K, respectivamente. El área bajo la curva fue integrada y considerada como una medida de la acidez total. La acidez débil, moderada o fuerte fue estimada como el área integrada de la banda de NH₃ desorbido en el rango

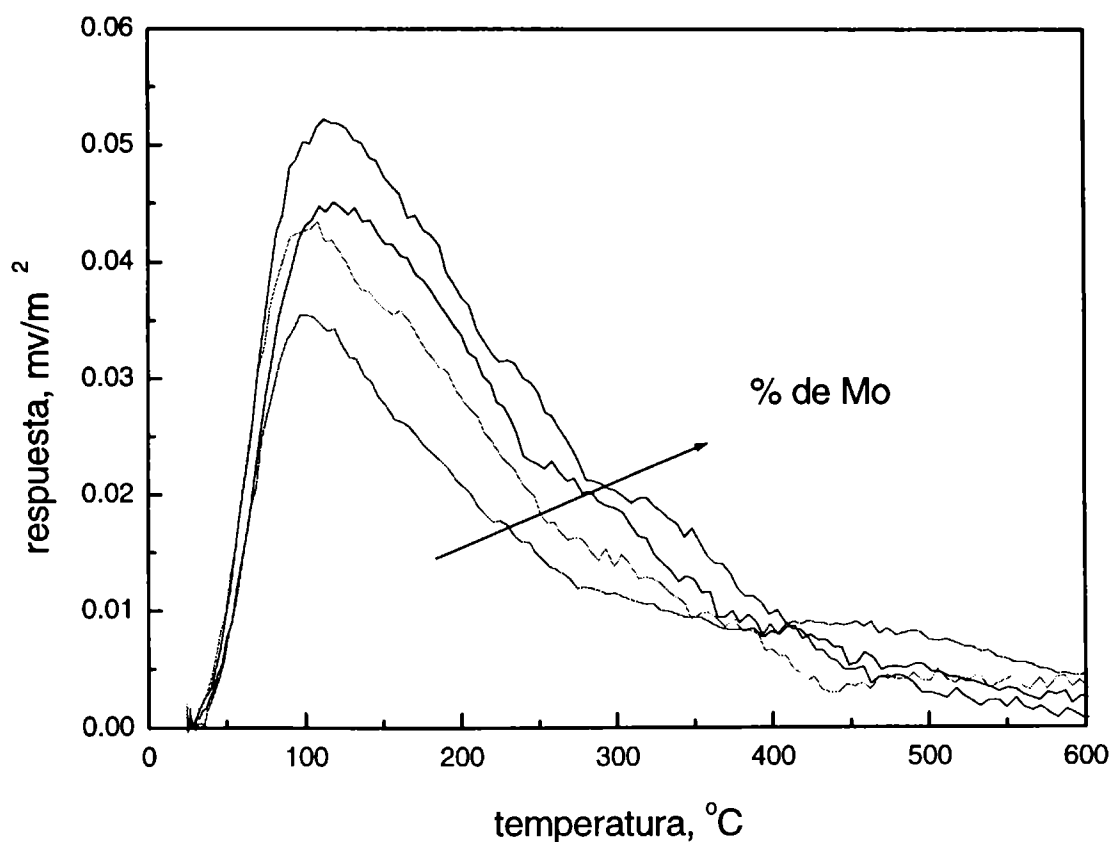


Figura 5.8. Perfiles de desorción térmica programada de NH₃ de los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃

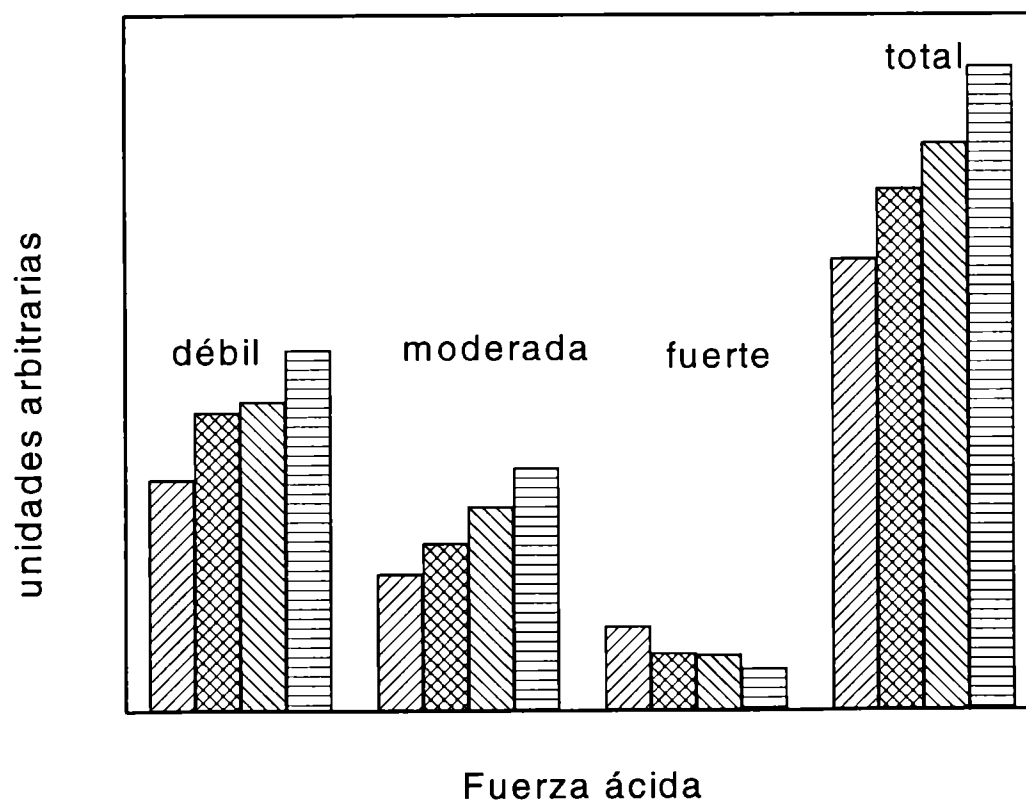


Figura 5.9. Distribución de sitios ácidos.

▧ 3Mo/ γ -Al₂O₃, ▣ 7Mo/ γ -Al₂O₃, ▨ 10Mo/ γ -Al₂O₃, ▤ 13Mo/ γ -Al₂O₃.

de temperaturas correspondiente, dividida por el área total y normalizada por unidad de superficie específica BET. La distribución de sitios se ilustra en la figura 5.9. En el caso

de la acidez débil y teniendo en cuenta el rango de temperaturas considerado, habría también una contribución de NH₃ fisisorbido.

Se observa que la acidez total aumenta con la carga de Mo y que se produce una redistribución de sitios ácidos con la creación de nuevos sitios de acidez débil o moderada y la disminución de sitios de acidez fuerte. El perfil para los catalizadores con cargas de Mo hasta 3% se asemeja al de la alúmina desnuda [14] mientras que para cargas superiores la acidez fuerte del soporte ha decrecido marcadamente. La abundancia de sitios fuertes decrece de 18.7% sobre el catalizador 3Mo/ γ -Al₂O₃ a 6.5% sobre el 13Mo/ γ -Al₂O₃. Los sitios de acidez fuerte son probablemente sitios de Lewis [15]. Si bien los estudios de DTP no distinguen entre sitios ácidos de Lewis y Brønsted se ha propuesto en literatura que los nuevos sitios generados al incrementar la carga de Mo son sitios Brønsted, los que están asociados a especies Mo fuertemente unidas al Al de una manera monodentada o al Mo en una capa de polimolibdato.

5.3.4.2. Descomposición de alcohol isopropílico

La acidez también fue estudiada por la reacción de descomposición de alcohol isopropílico, IPA. Las condiciones experimentales y otros detalles de la técnica se explican en el Anexo (punto 4.9). La reacción se estudió entre 433 y 473 K y los resultados de conversión total de IPA, X, rendimiento, Y_i, y selectividad, S_i, a los productos principales se muestran en la tabla 5.2. Los productos de reacción fueron propileno, acetona y di-isopropil éter.

Con fines comparativos también se muestran los resultados obtenidos empleando la γ -Al₂O₃ desnuda. Como puede verse la γ -Al₂O₃ exhibe una muy alta actividad en la reacción de deshidratación de IPA produciendo propileno como producto principal y di-isopropiléter. En las condiciones de reacción consideradas no se observó actividad deshidrogenante. Tomczack y colab. [16] en un estudio de caracterización de acidez empleando isopropanol y γ -Al₂O₃ de muy alta pureza con una S_{BET} de 200 m²g⁻¹, han reportado a 473 K conversiones del 53.9% con una selectividad a propileno y a di-isopropiléter del 85.1% y 14.9%, respectivamente. Estos resultados concuerdan muy satisfactoriamente con los mostrados en la tabla 5.2 especialmente si tenemos en cuenta que las condiciones experimentales no han sido exactamente iguales.

Aún para la muestra con 1% de MoO₃, los catalizadores impregnados con Mo presentan actividad deshidratante y deshidrogenante, simultáneamente. Como puede verse, ambas aumentan con la carga de Mo siendo el efecto sobre la deshidratación más marcado.

Tabla 5.2 - Datos cinéticos de la reacción de descomposición de isopropanol.

Catalizador	T, K	X%	Y _P %	Y _A %	Y _E %	S _P %	S _A %	S _E %
1Mo/ γ -Al ₂ O ₃	433	n.d						
	463	11.7	8.8	0.3	2.6	75.2	2.2	22.6
	473	34.2	26.6	0.3	7.3	77.9	0.9	21.3
3Mo/ γ -Al ₂ O ₃	433	5.7	4.1	0.7	0.9	72.5	12.2	15.3
	453	14.4	10.3	0.9	3.2	72.0	6.0	22.0
	473	51.7	40.4	1.0	10.3	78.1	2.0	19.9
7Mo/ γ -Al ₂ O ₃	433	6.5	4.5	0.9	1.0	70.2	14.4	15.4
	453	17.2	12.6	1.3	3.2	73.3	7.7	18.9
	473	54.3	43.3	1.9	9.1	79.7	3.6	16.7
10Mo/ γ -Al ₂ O ₃	433	9.2	6.6	1.2	1.4	71.5	13.4	15.1
	453	22.3	16.6	1.6	4.1	74.4	7.2	18.4
	473	56.8	45.2	2.7	8.8	79.6	4.8	15.5
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	433	12.3	9.3	1.3	1.7	75.8	10.6	13.6
	453	27.8	21.2	2.2	4.3	76.3	8.1	15.6
	473	67.9	56.3	3.9	7.7	82.9	5.7	11.4
20Mo/ γ -Al ₂ O ₃	433	16.9	13.1	1.5	2.3	77.6	8.6	13.7
	453	30.7	25.9	1.9	2.9	84.3	6.3	9.4
	473	63.3	54.7	4.0	4.5	86.5	6.4	7.1
γ -Al ₂ O ₃	433	n.d						
	453	9.2	7.2	----	2.0	78.6	----	21.4
	473	43.0	33.9	----	9.2	78.7	----	21.3

n.d. no determinado. W/F_{IPA} = 134 g h mol⁻¹. Subíndices: P, propileno; A, acetona; E, di-isopropiléter

Considerando los datos de conversión menores del 15%, donde la suposición de reactor diferencial puede considerarse válida, se estimaron las velocidades de formación

de propileno, r_P , y acetona, r_A , en moles $\text{seg}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. En la figura 5.10 se muestra la influencia de la carga de Mo sobre r_P y r_A a 433 K. La velocidad de formación de propileno es considerada como una medida indirecta de la "acidez superficial" mientras que la velocidad de formación de acetona lo es de la "basicidad" [17]. En todos los casos, la deshidratación a propileno, r_P , es la reacción predominante y aumenta con la carga de Mo, revelando la naturaleza ácida de las muestras $x\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tal como se mencionó, el $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desnudo no presenta actividad deshidrogenante alguna (basicidad nula), mientras que los sistemas $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conducen, en todos los casos a la formación de acetona, observándose un incremento en la velocidad de formación de la misma con el aumento de la carga de Mo. La descomposición de alcohol isopropílico en propileno requiere sitios ácido débiles o moderados mientras que los sitios básicos redox serían necesarios para la formación de acetona.

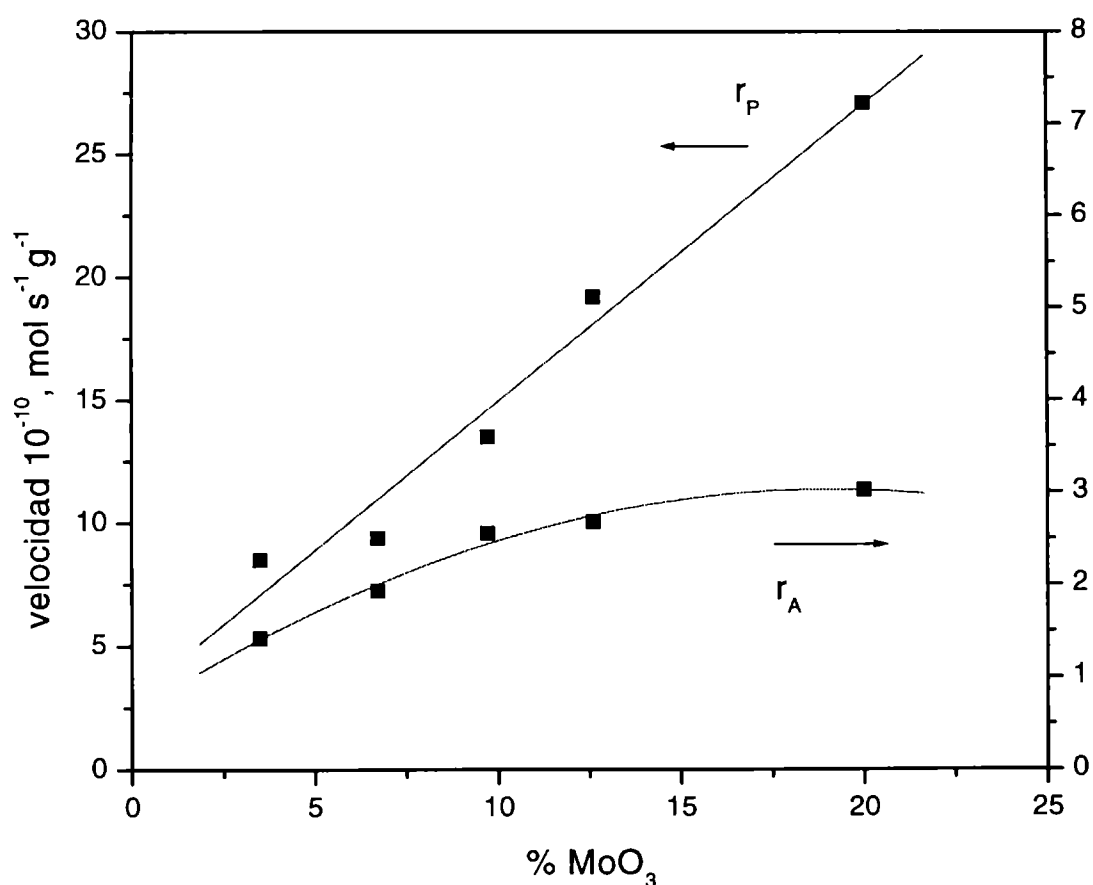


Figura 5.10. Influencia de la carga de MoO₃ en la reacción de descomposición de alcohol isopropílico. Temperatura de reacción: 433 K.

Si bien la descomposición de IPA no distingue entre acidez de Brønsted y Lewis, experiencias sobre otros sólidos han demostrado que la actividad deshidratante puede ser correlacionada con la acidez de Brønsted. Kiviat y Petrakis [18] fueron los primeros en reportar que el Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desarrolla acidez Brønsted;

posteriormente estudios de adsorción de piridina asociada con espectroscopia IR inequívocamente demostraron la generación de estos sitios [19- 21].

De un análisis de los resultados de descomposición de IPA, puede inferirse que tanto la basicidad como la acidez aumentan con la carga de Mo. Con respecto a la acidez, habría una creación de sitios ácidos tipo Brønsted que determinan el aumento en r_p , los que, en concordancia con los estudios de DTP, tendrían una fortaleza entre moderada y débil.

5.3.5. Determinación de la naturaleza de las especies activas

5.3.5.1. Espectroscopia de Reflectancia Difusa

La espectroscopia de Reflectancia Difusa, RD, aplicada a catalizadores soportados es usualmente compleja y en la mayoría de los casos solo puede realizarse un análisis cualitativo en términos de geometrías de coordinación idealizadas. Habitualmente los espectros obtenidos son comparados con espectros de sustancias con geometrías conocidas. La espectroscopia de RD ha sido empleada en catalizadores a base de Mo ya que permite distinguir entre especies tetraédricas MoO₄²⁻ y especies octaédricas, aunque la geometría exacta alrededor del Mo⁺⁶ no puede ser determinada por esta técnica. La bibliografía reporta una banda característica en el rango comprendido entre 260 y 280 nm ($\nu = 38460$ a 35700 cm⁻¹) para las especies Mo⁺⁶ (4d⁰) tetraédricas, MoO₄²⁻, y entre 300 y 350 nm ($\nu = 33300$ a 28600 cm⁻¹) para especies octaédricas. Las bandas características de Mo⁺⁵ (4d¹) en simetría tetraédrica y octaédrica están localizadas en el rango comprendido entre 400 y 500 nm ($\nu = 25000$ y 20000 cm⁻¹), respectivamente. Para el Mo⁺⁴ (4d²) octaédrico, las bandas son reportadas entre 350 y 490 nm ($\nu = 28600$ y 20400 cm⁻¹) [22].

En la figura 5.11 se muestran los espectros obtenidos para los catalizadores frescos de xMo/ γ -Al₂O₃, juntamente con los espectros de los compuestos de molibdeno en coordinación tetraédrica (Na₂MoO₄) y octaédrica ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, AHM). El espectro del molibdato de sodio exhibe dos bandas de absorción a 220 y 260 nm mientras que el correspondiente al AHM, con el Mo en coordinación octaédrica, presenta una banda en 220 nm y otras dos a mayores longitudes de onda (270-290 y 310-350 nm).

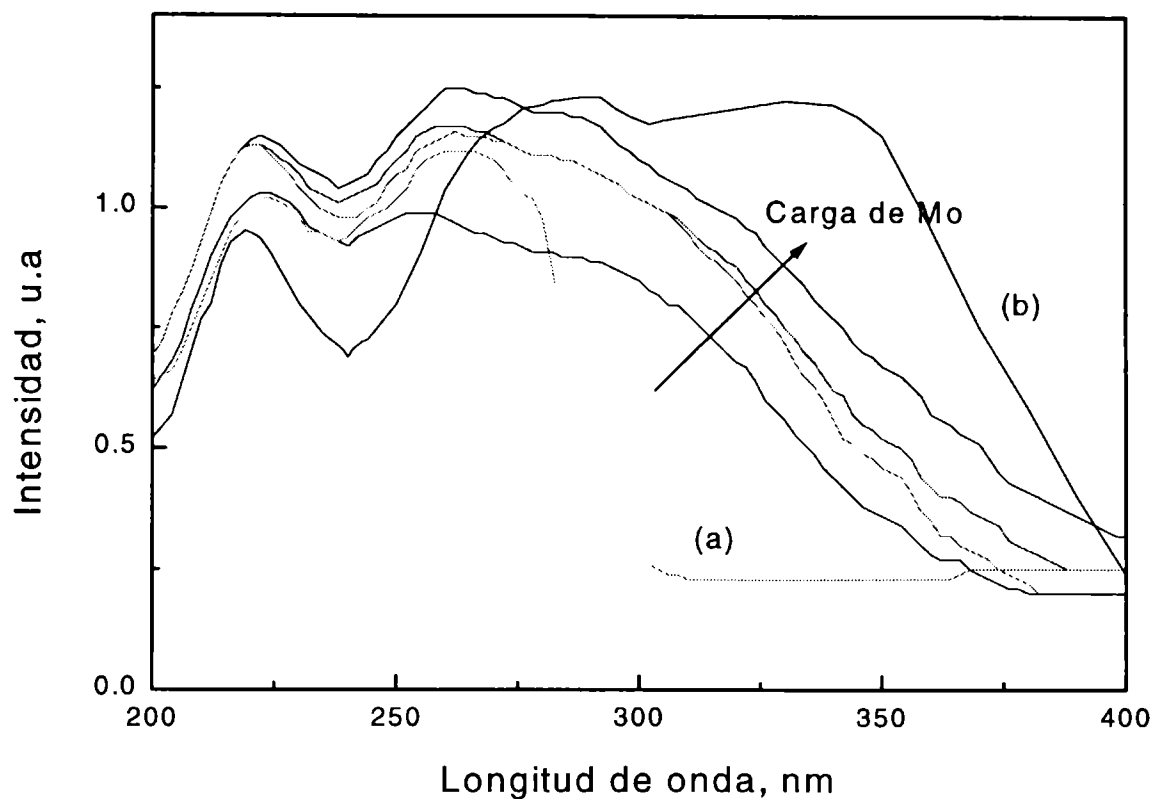


Figura 5.11.- Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores $x\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 3.6 - 12.7\%$ de MoO_3). (a) Na_2MoO_4 ; (b) AHM

Con respecto a los espectros de los catalizadores puede verse que éstos son similares y exhiben bandas a 220 y 260 nm y una banda ancha por encima de 280 nm cuya intensidad aumenta con la carga de Mo. Estos resultados sugieren que sobre la alúmina coexisten especies tetraédricas y octaédricas y que la fracción de especies tetraédricas parece ser mayor a bajas cargas de Mo mientras que la concentración de especies octaédricas aumenta para las cargas más altas [23].

5.3.5.2. Espectroscopia Raman

El uso de la espectroscopía Raman para caracterizar a los catalizadores de Mo soportados en alúmina ha sido descrito en literatura [24,25]. Los catalizadores de Mo soportado poseen una significativa humedad bajo condiciones ambientes de manera que las especies molibdeno superficiales se encuentran hidratadas y esencialmente indistinguibles de aquéllas formadas en soluciones acuosas [26]. De allí que los compuestos de molibdeno en soluciones acuosas sirven como compuestos de referencias para catalizadores de Mo en condiciones ambientes. En la tabla 5.3 se listan las bandas Raman de compuestos de Mo acuosos reportados en literatura. La especie MoO_4^- está

aislada, tetraédricamente coordinada y exhibe bandas Raman a 897, 837 y 317 cm⁻¹. Las especies Mo₇O₂₄⁶⁻ y Mo₈O₂₆⁴⁻ son polimerizadas, de coordinación octaédrica y con bandas Raman a 943, 903, 570, 362 y 210 cm⁻¹; y 965, 925, 590, 370 y 230 cm⁻¹, respectivamente. Las bandas Raman comprendidas entre 890-1000 y 830-970 cm⁻¹ pueden ser atribuidas a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace terminal Mo=O mientras que las bandas en el rango de 310-370 cm⁻¹ corresponden al modo flexión ("bending"). Las bandas a aproximadamente 560 y 210 cm⁻¹ son asignadas al estiramiento simétrico y a la deformación del enlace Mo-O-Mo. Como la banda a 570 cm⁻¹ es algo débil, la presencia de especies polimerizadas es caracterizada por la existencia de bandas en el rango entre 200-230 cm⁻¹

Tabla 5.3.- Bandas Raman de especies Mo en soluciones acuosas

Especie Mo	Bandas Raman (cm ⁻¹)
MoO ₄ ⁻	897, 837, 317
Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	943, 903, 570, 362, 210
Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	965, 925, 590, 370, 230

En condiciones deshidratadas, los catalizadores de Mo soportado presentan bandas Raman a mayores número de ondas, comprendidos entre 840 y 1060 cm⁻¹ para el modo estiramiento del enlace terminal Mo=O. En general mayores frecuencias en el estiramiento Mo=O sugiere un acortamiento del enlace y una mayor distorsión en la estructura. Las bandas comprendidas entre 200-300 y 500-800 cm⁻¹ están asociadas al enlace Mo-O-Mo.

En nuestro caso, antes de iniciar la reacción de oxideshidrogenación de propano, los catalizadores son calentados en flujo de helio a 673 K. En estas condiciones es de esperar que la humedad superficial se desorba del catalizador y la superficie se encuentre deshidratada, aunque el agua generada durante la reacción puede influenciar las especies superficiales e inducir cambios en los espectros Raman.

Los espectros Raman, para las muestras deshidratadas *in situ* a altas temperaturas, fueron registrados bajo las condiciones experimentales indicadas en el punto 4.7. del Anexo y son mostrados en la figura 5.12. El "background" de la alúmina

es moderadamente fluorescente y su intensidad decrece sustancialmente cuando la carga de MoO₃ es del 20% debido, aparentemente, al cubrimiento por especies Mo [26].

Para la muestra conteniendo una baja carga de Mo (3Mo/ γ -Al₂O₃), el espectro exhibe una sola banda relativamente ancha y no muy intensa a 990 cm⁻¹, característica del enlace Mo=O de especies dispersas de óxido de molibdeno. Estas especies tienen enlaces terminales Mo=O y enlaces con el soporte Mo-O-Al que no son visibles en Raman. Las bandas de los enlaces Mo-O-Mo correspondientes a especies poliméricas son visibles en Raman y se insinúan levemente hacia 867 cm⁻¹

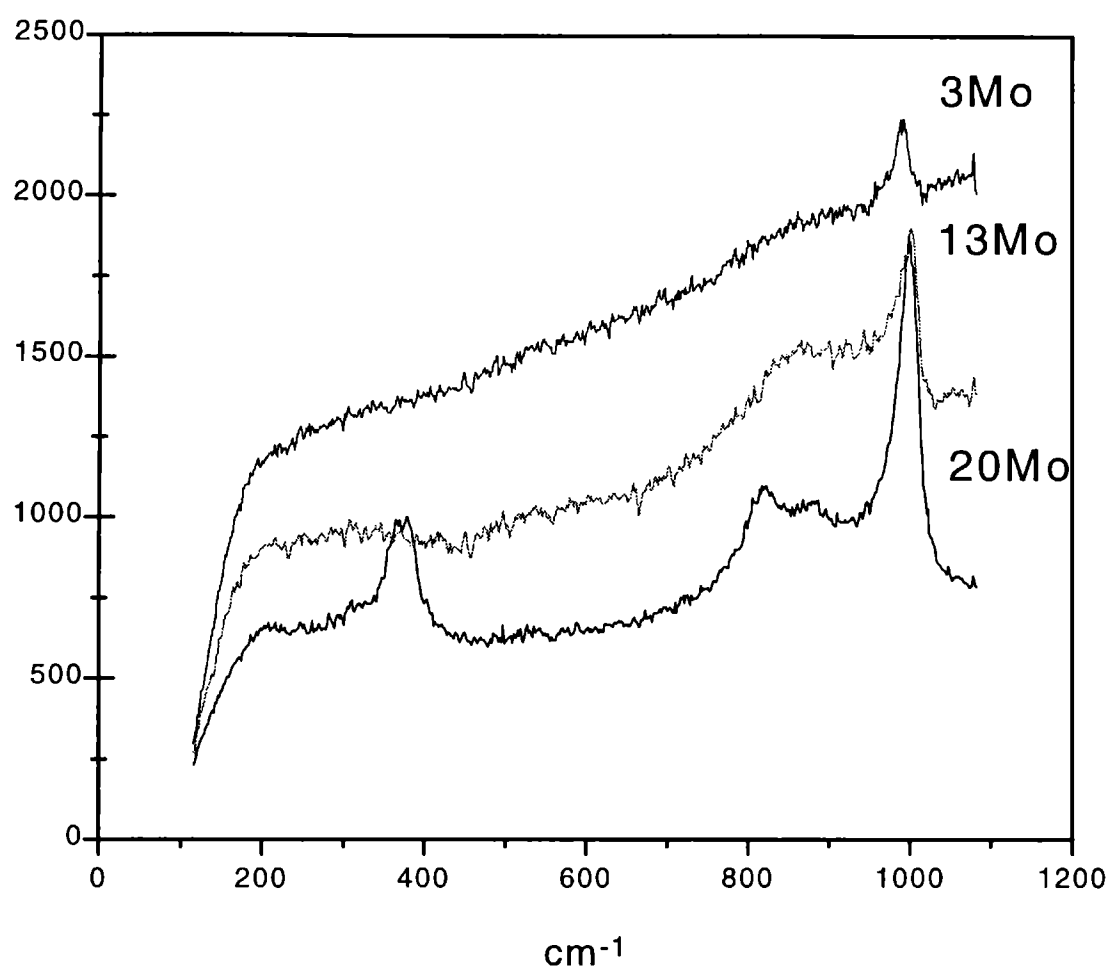


Figura 5.12.- Espectros Raman de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ frescos en condiciones deshidratadas.

Cuando la carga de MoO₃ se incrementa a 13% la banda correspondiente a Mo=O se mantiene, aumenta su intensidad y se desplaza a 1001 cm⁻¹ sugiriendo una estructura distorsionada. La banda a 867 cm⁻¹ correspondiente al enlace Mo-O-Mo se manifiesta ahora, en forma clara, indicando la presencia de especies polimolibdato.

El espectro para el catalizador 20Mo/ γ -Al₂O₃, además de las bandas a 867 y 1001 cm⁻¹, exhibe una nueva banda a 817 cm⁻¹, que podría estar indicando la presencia de agregados cristalinos de α -MoO₃ ortorrómbico. La presencia de estos cristalitos sería mínima. En esta muestra se ha cruzado el límite de dispersión ($\phi = 1.25$) pero las

especies poliméricas aún presentan una contribución importante. En el cristal de MoO₃, la banda a 817 cm⁻¹ es mucho más intensa que la de 990 cm⁻¹ que en este caso apenas se detecta, pues domina la banda a 1001 cm⁻¹ de las especies poliméricas. Además, se observa una banda ancha adicional en aproximadamente 380 cm⁻¹ Bian y colab. [27] han asignado las bandas en 1002 y 378 cm⁻¹ a especies Mo del Al₂(MoO₄)₃ lo que está de acuerdo con los resultados de DRX que evidencian la formación de Al₂(MoO₄)₃.

Los resultados Raman obtenidos reflejan cambios estructurales a medida que incrementa el cubrimiento superficial del Mo y están, también, en muy buena concordancia con aquéllos obtenidos por reflectancia difusa y reportados en literatura [23, 28].

5.3.4.3. Técnica XANES

Los espectros Raman de las muestras deshidratadas proporcionan información acerca de los enlace Mo=O y Mo-O-Mo, pero no permiten determinar la coordinación debido a la falta de compuestos de Mo superficiales de referencia. Y si bien alguna evidencia al respecto es obtenida por reflectancia difusa, la técnica conocida como XANES permite obtener información física y química (coordinación, simetría y geometría del entorno, estado de oxidación, nivel de ocupación de orbitales, etc) del entorno local del molibdeno. Las condiciones experimentales y otros detalles de la técnica son descritos en el Anexo (punto 4.10).

Los principios de este estudio están basados en la comparación de los espectros XANES de compuestos de referencia con los obtenidos para las muestras catalíticas y en los ajustes de los espectros por superposición lineal. Los compuestos de referencia empleados, tal como se describe en el Anexo, fueron: (i) Al₂(MoO₄)₃ (referencia de compuesto tetraédrico monomérico); (ii) MgMo₂O₇ (referencia de compuesto tetraédrico polimérico); (iii) CoMoO₄ (referencia de compuesto octaédrico).

En el Al₂(MoO₄)₃ los cuatro oxígenos primeros vecinos del Mo son compartidos por átomos de Al, de manera que solo hay cadenas del tipo Mo-O-Al. En el compuesto MgMo₂O₇, tres de los oxígenos del primer entorno del Mo están ligados al átomo de Mg y el cuarto se enlaza a un Mo, de manera que se presentan cadenas Mo-O-Mo. Este compuesto es representativo de especies oligoméricas con Mo-O-Mo como en el caso de fases bidimensionales.

El CoMoO₄ es un compuesto de referencia donde el Mo coordina con seis átomos vecinos de oxígeno, similar al MoO₃.

En la tabla 5.4 se presentan los resultados que surgen del tratamiento de los espectros teniendo en cuenta las simulaciones realizadas con los compuestos modelos: Al₂(MoO₄)₃ (tetraédrico, monomérico); (ii) MgMo₂O₇ (tetraédrico, polimérico, Mo-O-Mo); (iii) CoMoO₄ (octaédrico). Los valores indicados en la tabla 5.4 deben ser considerados como indicadores de una tendencia debido a su naturaleza semicuantitativa.

Tabla 5.4.- Distribución de especies Mo obtenida a partir de simulación de espectros XANES

Catalizador	Tetraédricas aisladas	Tetraédricas poliméricas	Octaédricas
1Mo/ γ -Al ₂ O ₃	55	45	0
3Mo/ γ -Al ₂ O ₃	40	50	10
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	35	38	27

A partir de esta información, XANES confirma plenamente los resultados que se han sugerido por las técnicas de caracterización de especies superficiales previamente presentados. Todos los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ hasta 13 % en MoO₃, presentan Mo altamente dispersado sobre la γ -Al₂O₃, tal como lo indica el predominio de especies tetraédricas aisladas o poliméricas superficiales, dónde el Mo estaría con el oxígeno formando puentes (Mo-O-Mo); observándose que se pasa de un leve predominio en tetraédricas aisladas para 1Mo/ γ -Al₂O₃ a tetraédricas poliméricas para 13Mo/ γ -Al₂O₃. Sin embargo, también surge claramente de este análisis que las especies octaédricas crecen de manera importante al aumentar la carga en Mo, pasando de una contribución prácticamente despreciable en la muestra 1Mo/ γ -Al₂O₃ a aproximadamente el 30 % en la muestra 13Mo/ γ -Al₂O₃.

5.3.5.3. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica muy poderosa para caracterizar la superficie de los sólidos y fue utilizada para determinar el

estado químico, la dispersión y la distribución de especies Mo superficiales. Detalles sobre la técnica y el equipo experimental empleado, se describen en el Anexo (punto 4.6).

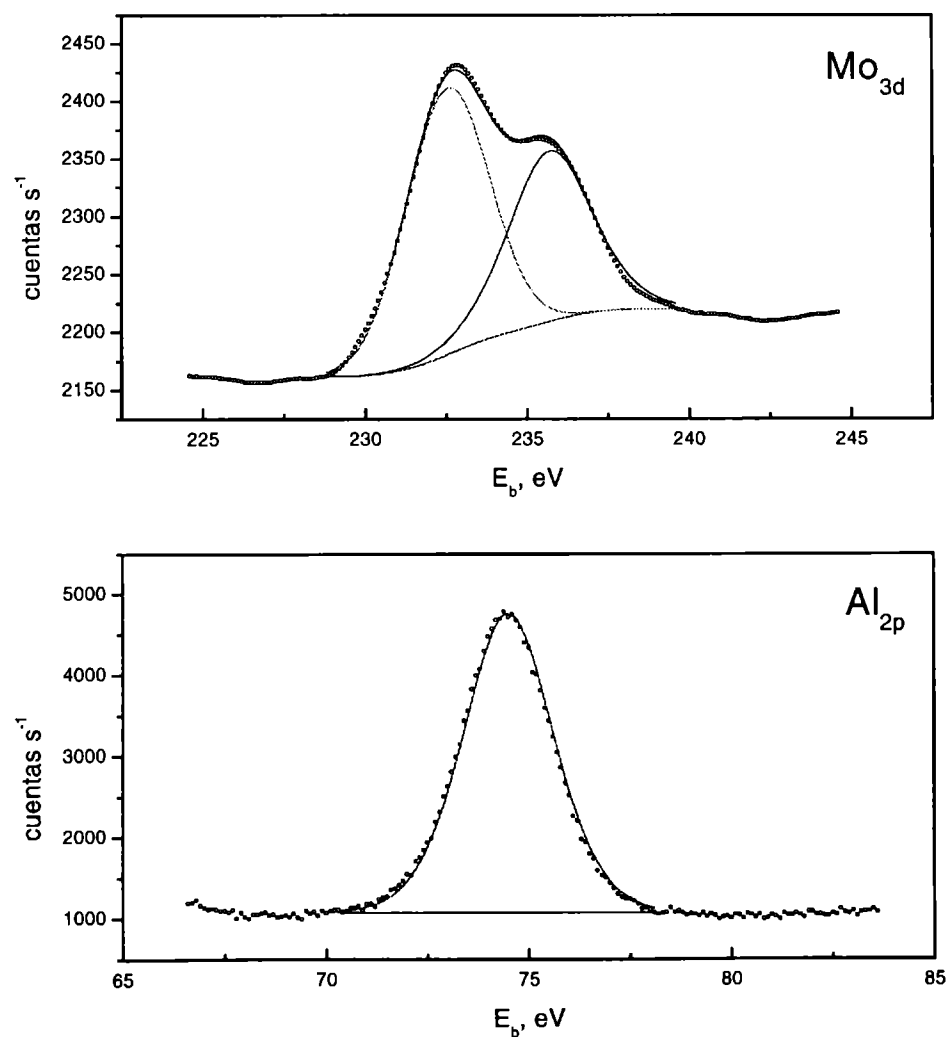
Los catalizadores estudiados producen efectos de carga por lo que es necesario fijar una referencia para corregir las energías de enlace. La referencia que más frecuentemente se emplea es el carbono, el cual está siempre presente como consecuencia de la contaminación y cuya energía de enlace para el nivel 1s es 284.6 eV. Sin embargo, este pico puede estar pobremente definido o provenir de formas químicas distintas. El cambio en la posición del pico C_{1s} debido a efectos de carga puede llevar a resultados erróneos. Por tal motivo, en nuestro caso se adoptó como referencia al Al_{2p} correspondiente a γ -Al₂O₃ con una energía de enlace de 74.5 eV. Los espectros para las distintas regiones de análisis fueron ajustados mediante el empleo del programa XPSPEAK95 Versión 3.1 y siguiendo el procedimiento indicado en el Anexo. Para el Mo_{3d} la deconvolución fue realizada considerando una distancia entre los máximos de los picos correspondientes a Mo_{3d5/2} y Mo_{3d3/2}, igual a 3.1 ± 0.1 eV para todos los estados de oxidación y una relación de áreas entre el Mo_{3d5/2} y Mo_{3d3/2} de 1.5. Además, se trabajó con igual ancho de banda (fwhm) en ambos picos. En la tabla 5.5 se muestran los valores de energía de enlace para los distintos estados de oxidación del Mo reportados en bibliografía. La discrepancia en estos valores se debe probablemente a la referencia (C_{1s}, Al_{2p}, Au) y a los efectos de carga que se observan en los catalizadores de Mo soportado.

A continuación en las figuras 5.13 a 5.25, se presentan los espectros obtenidos y sus correspondientes espectros deconvolucionados, tanto para las muestras frescas como para las muestras usadas en la reacción de oxideshidrogenación de propano. En la tabla 5.6 se resumen los correspondientes valores de energía de enlace para el Mo_{3d} y O_{1s}, como así también la relación atómica superficial, Mo_{3d}/Al_{2p}, calculada de acuerdo a la ecuación 14 del Anexo (punto 4.6) y derivada del ajuste de las curvas.

Los espectros de XPS de las muestras frescas revelan la presencia de Mo⁺⁶ identificado por los picos a 233.0 y 236.1 ± 0.1 eV correspondiente a la energía de enlace del Mo_{3d5/2} y Mo_{3d3/2}, respectivamente. Estos valores concuerdan con los reportados por De Canio y colab. [32] en catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ preparados por la técnica de impregnación por humedad incipiente.

Tabla 5.5. Energías de enlace para distintos compuestos de molibdeno.

Compuesto	E _b Mo (3d _{5/2}), eV					
	Peeters [29]	Spevack [25]	Grunert [30]	Oliveros [31]	De Canio [32]	Noguera [33]
Mo(0)	----	227.8	228.8	----	227.7	227.6
MoO ₂	228.4, 229.6	229.2	----	----	229.7	----
Mo(IV)	----	230.1	231.5	229.7	229.4	230.0- 230.2
Mo(V)	230.5	231.2	232.5	231.6	231.5	----
Mo(VI)	----	232.7	233.1	232.9	232.9	232.6- 232.8
MoO ₃	232.5	232.7	233.6	----	232.9	----


Figura 5.13.- Espectros XPS para el Mo_{3d} y Al_{2p} correspondiente al catalizador 1Mo/ γ -Al₂O₃ fresco. (° datos experimentales,- ajuste).

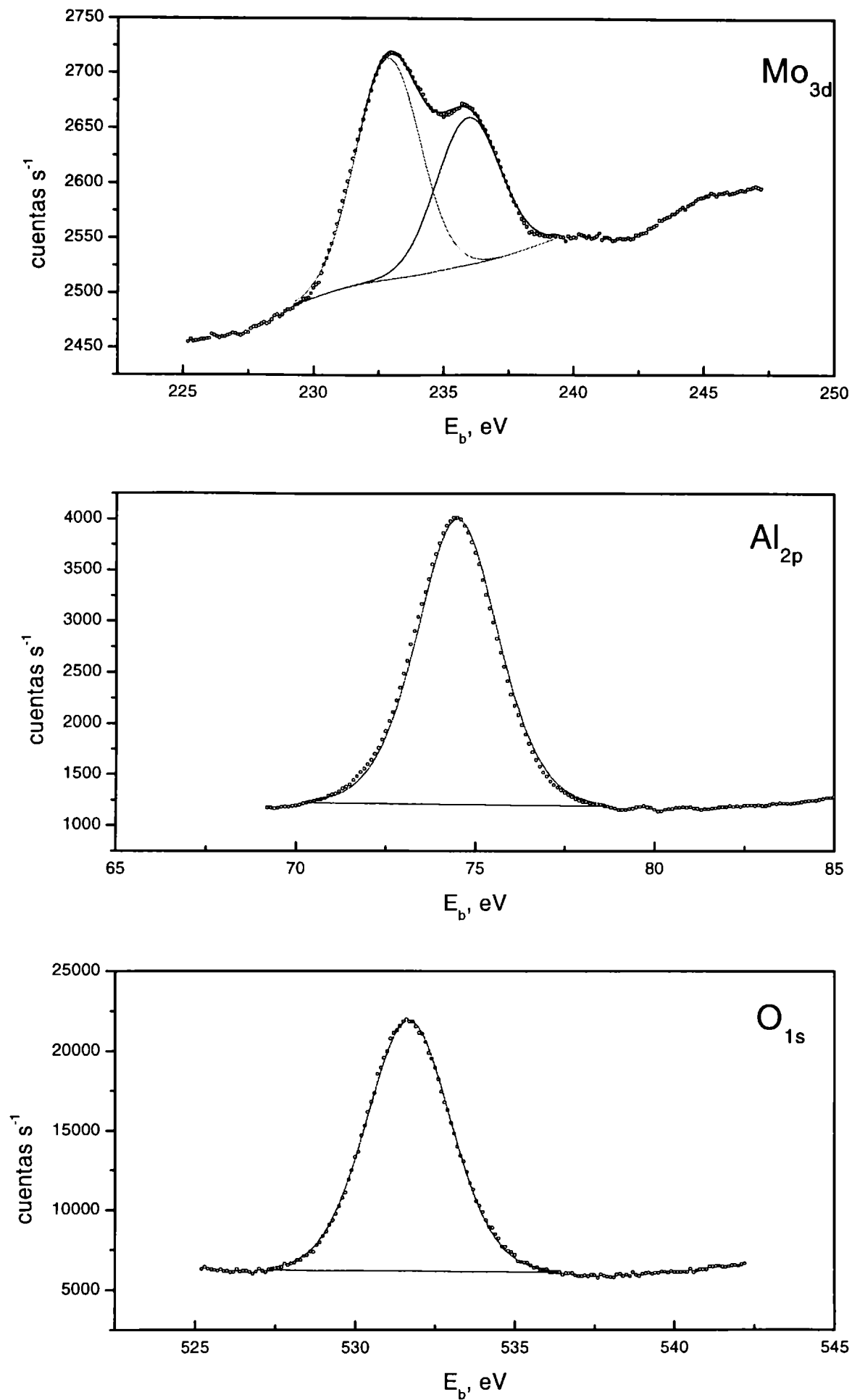


Figura 5.14.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 1Mo/ γ -Al₂O₃ después de ser usado en la reacción de ODH. (° datos experimentales, - ajuste).

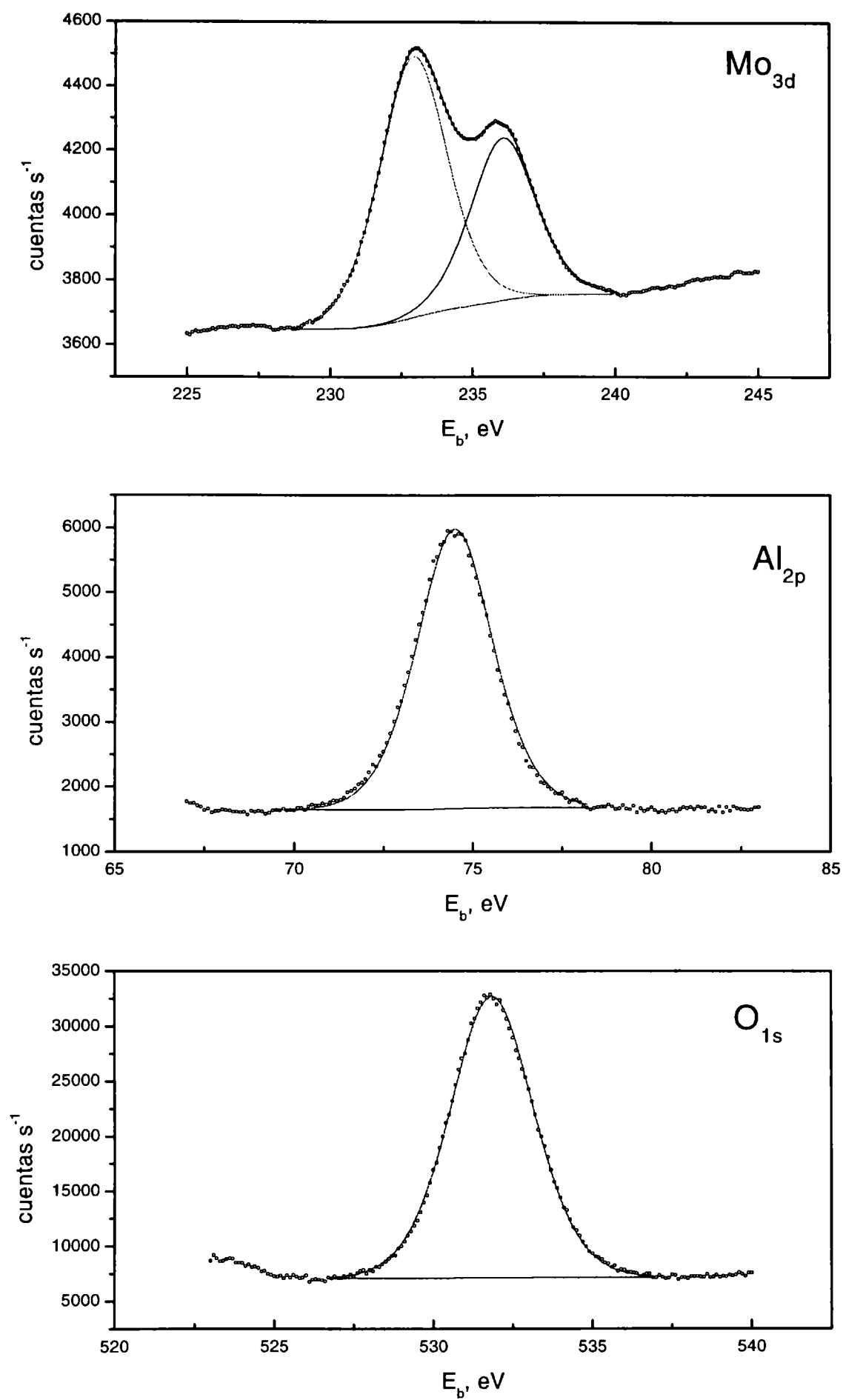


Figura 5.15.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 3Mo/ γ -Al₂O₃ fresco. (° datos experimentales,- ajuste).

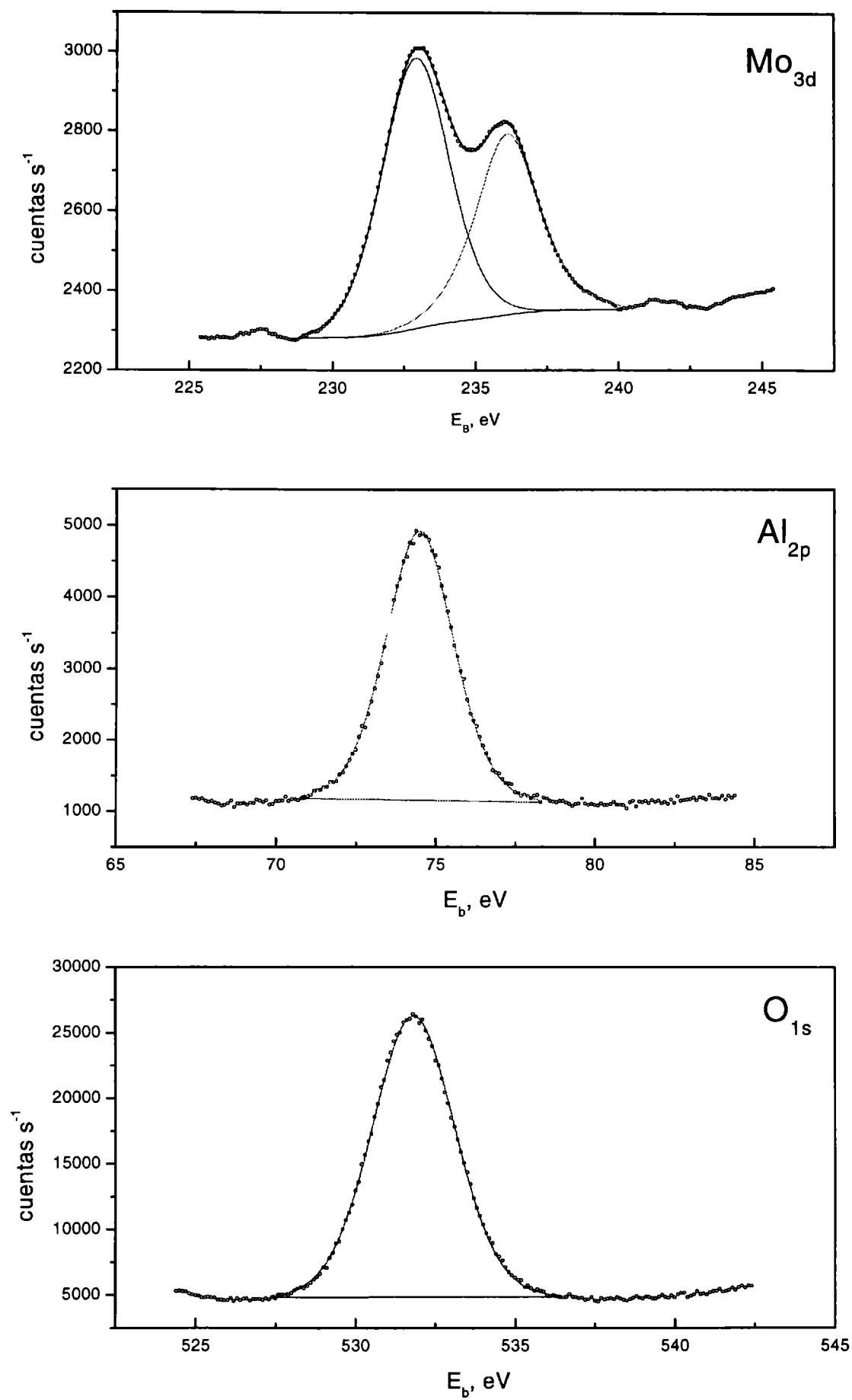


Figura 5.16.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 3Mo/ γ -Al₂O₃ después de ser usado en la reacción de ODH. (° datos experimentales, - ajuste).

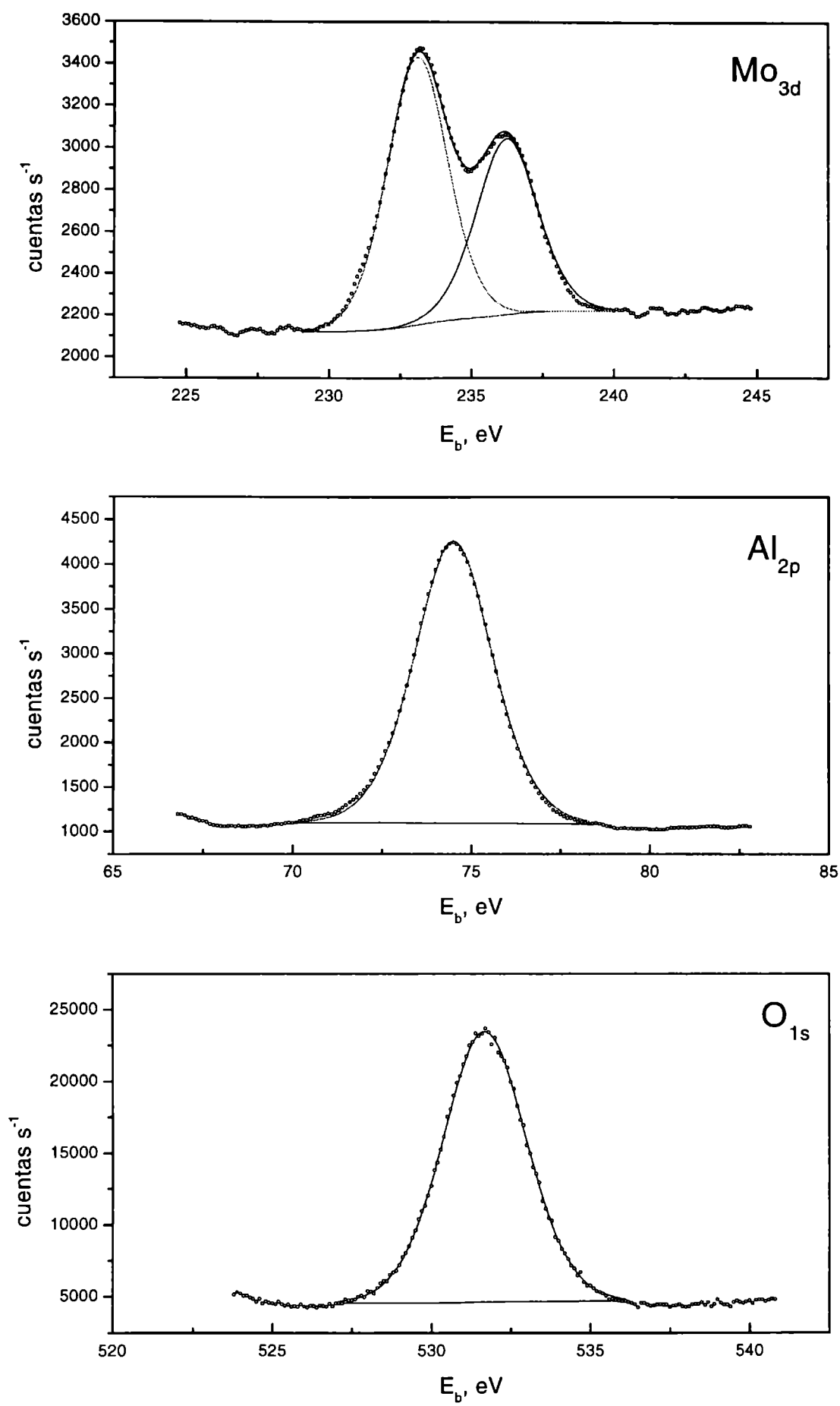


Figura 5.17.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 7Mo/ γ -Al₂O₃ fresco. (° datos experimentales,- ajuste).

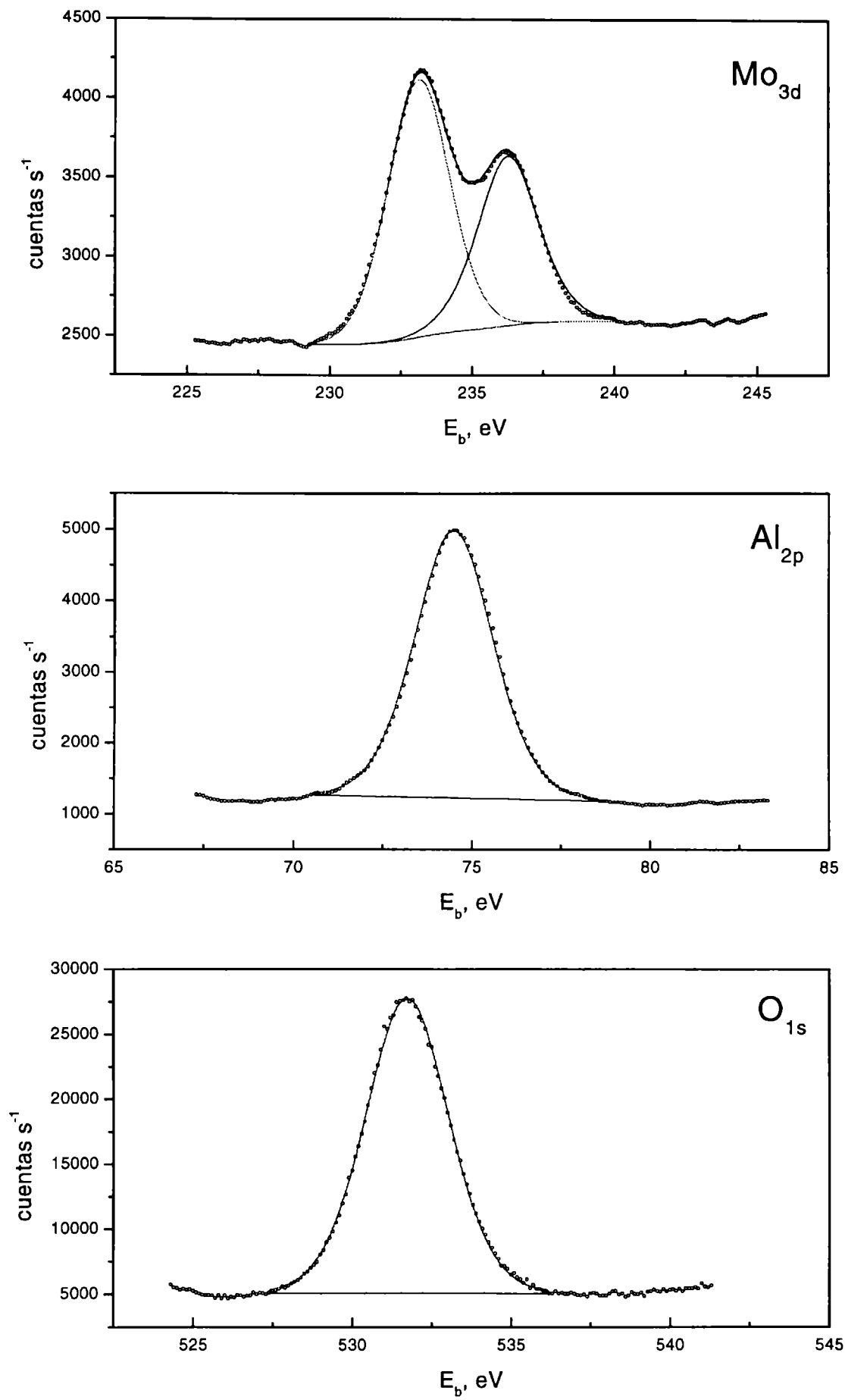


Figura 5.18.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 7Mo/ γ -Al₂O₃ después de ser usado en la reacción de ODH. (° datos experimentales,-ajuste).

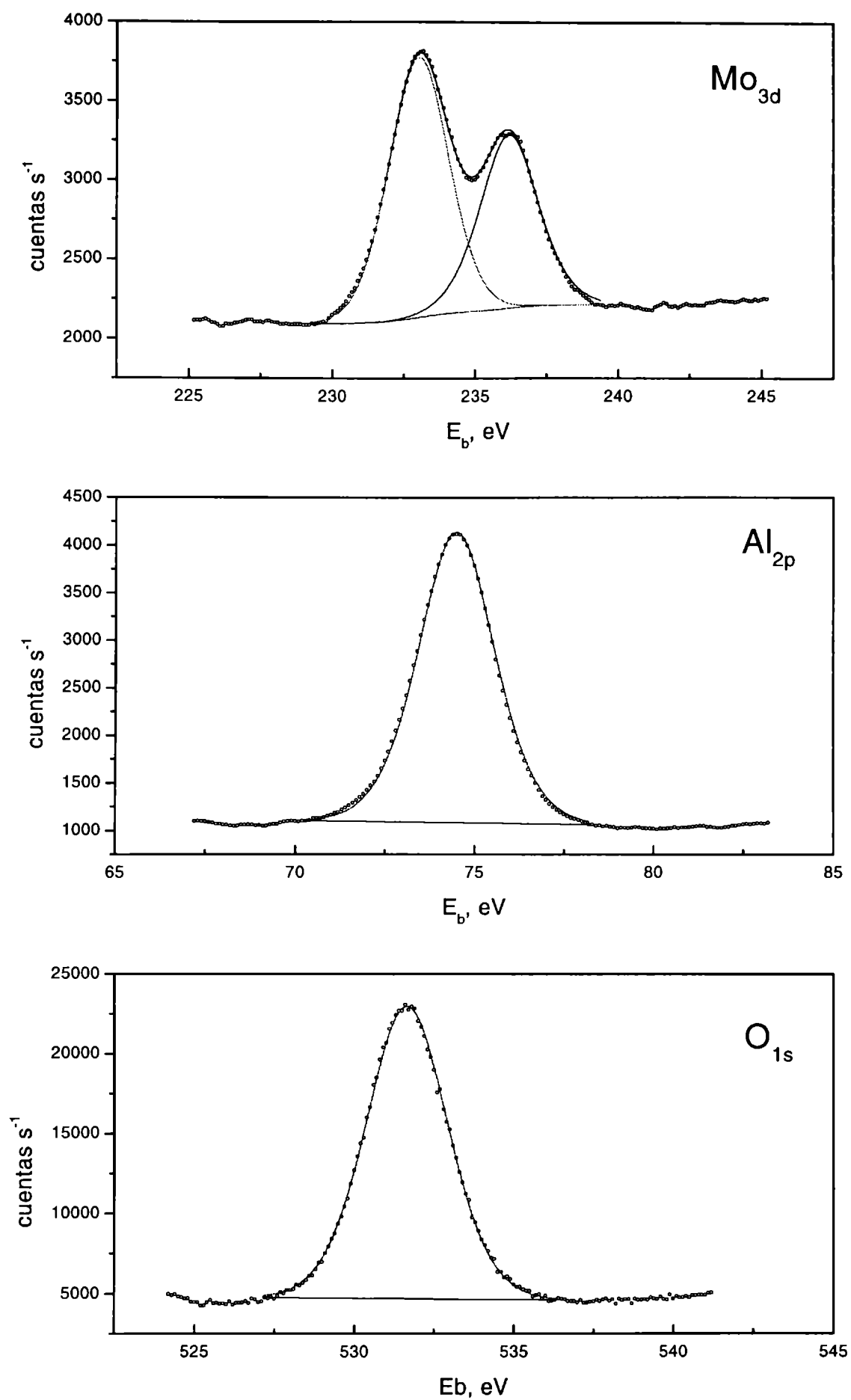


Figura 5.19.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 10Mo/ γ -Al₂O₃ fresco. (° datos experimentales,- ajuste).

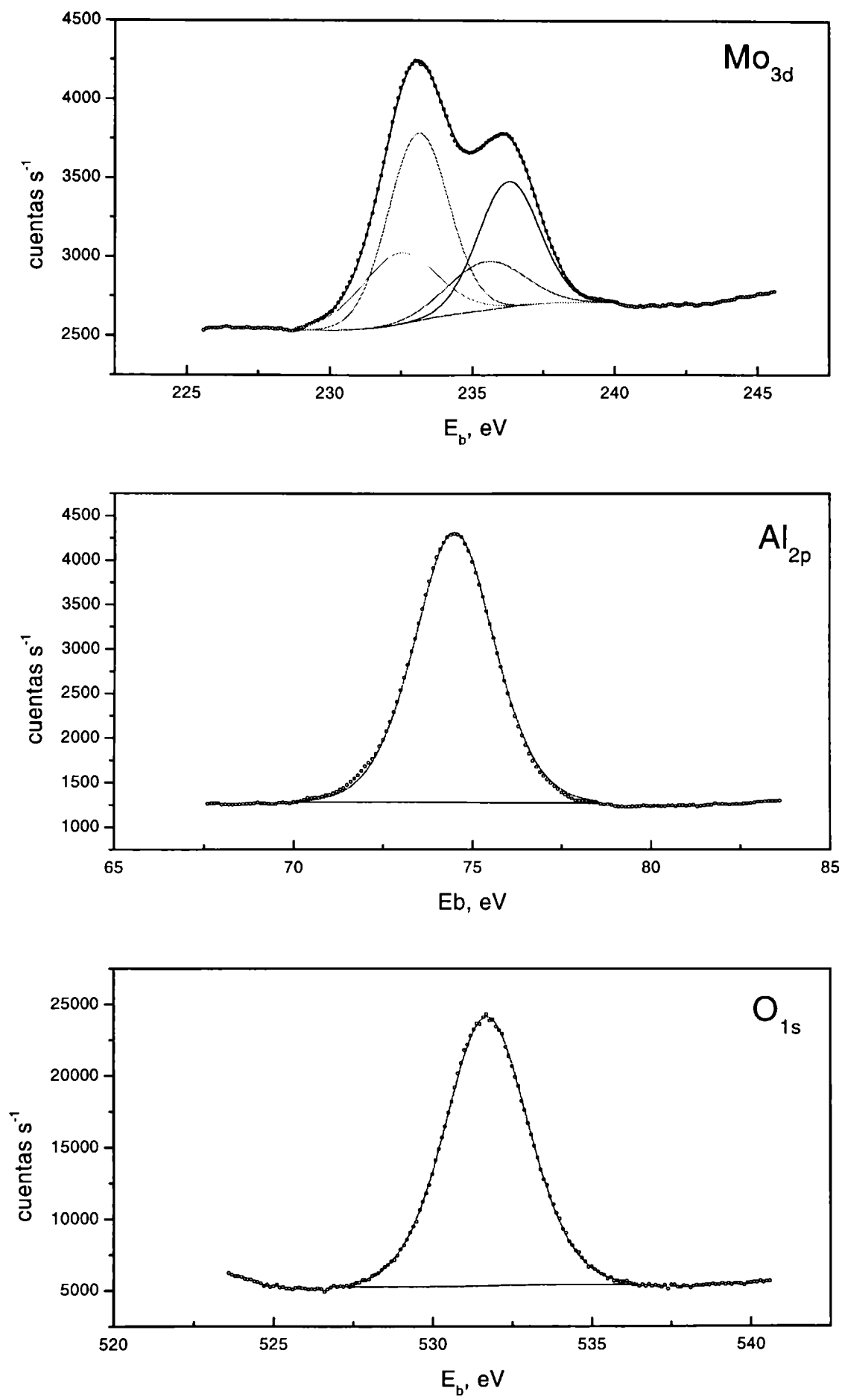


Figura 5.20.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 10Mo/ γ -Al₂O₃ después de ser usado en la reacción de ODH. (° datos experimentales, - ajuste).

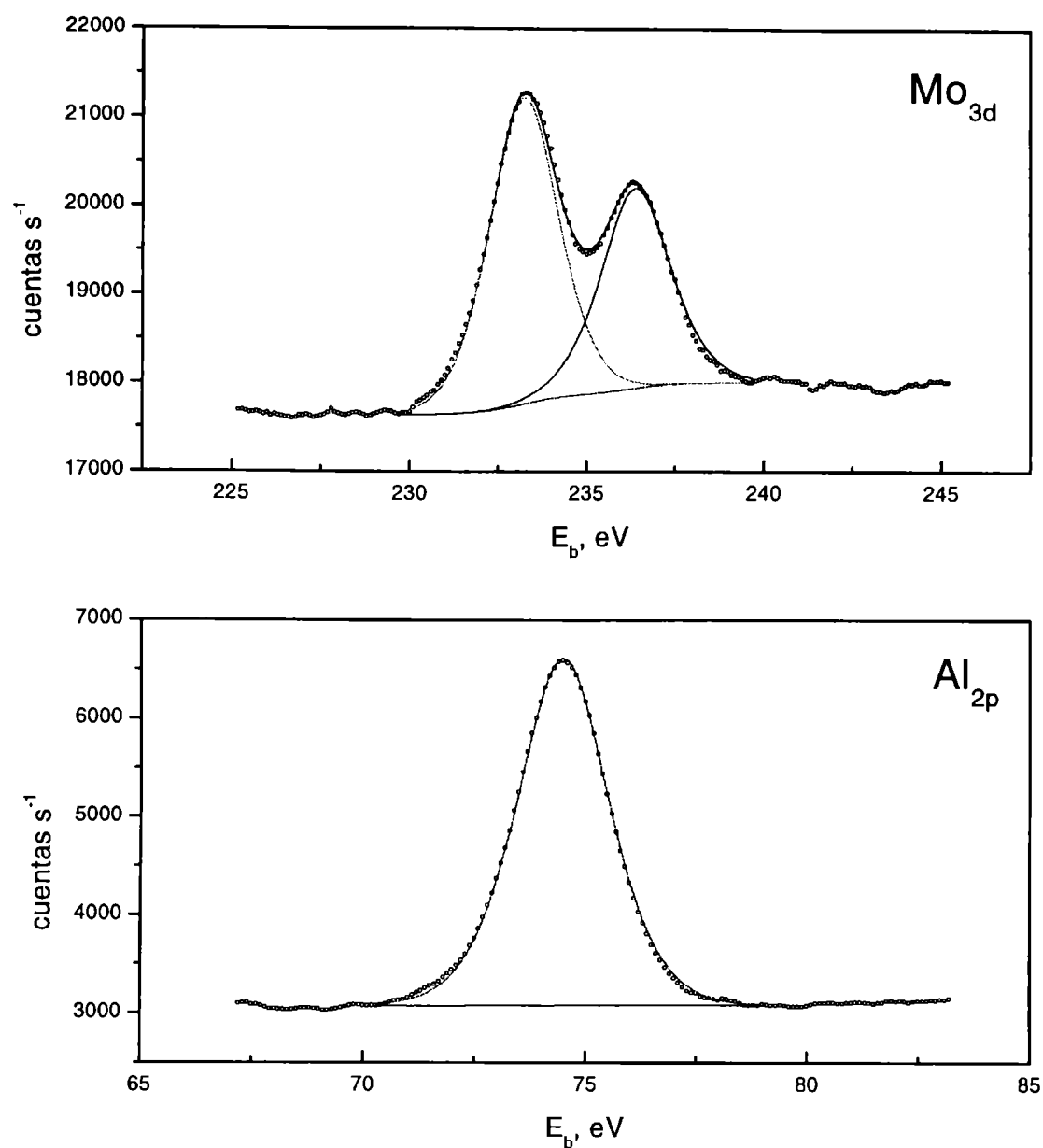


Figura 5.21.- Espectros XPS para el Mo_{3d} y Al_{2p} correspondiente al catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃ fresco. (° datos experimentales, - ajuste).

La forma de la señal es prácticamente independiente del contenido de Mo con excepción de la muestra con 20 % de MoO₃, la cual presenta un menor ensanchamiento de los picos. Los cambios en coordinación de las especies Mo⁺⁶ observados tanto por RD como por Raman, no se reflejan en la forma del espectro XPS. Para la muestra 1Mo, el valor de la energía de enlace es menor, 232.5 y 235.7 eV para el Mo_{3d5/2} y Mo_{3d3/2} respectivamente, lo cual es atribuido a efectos de carga más que a especies Mo distintas o reducidas.

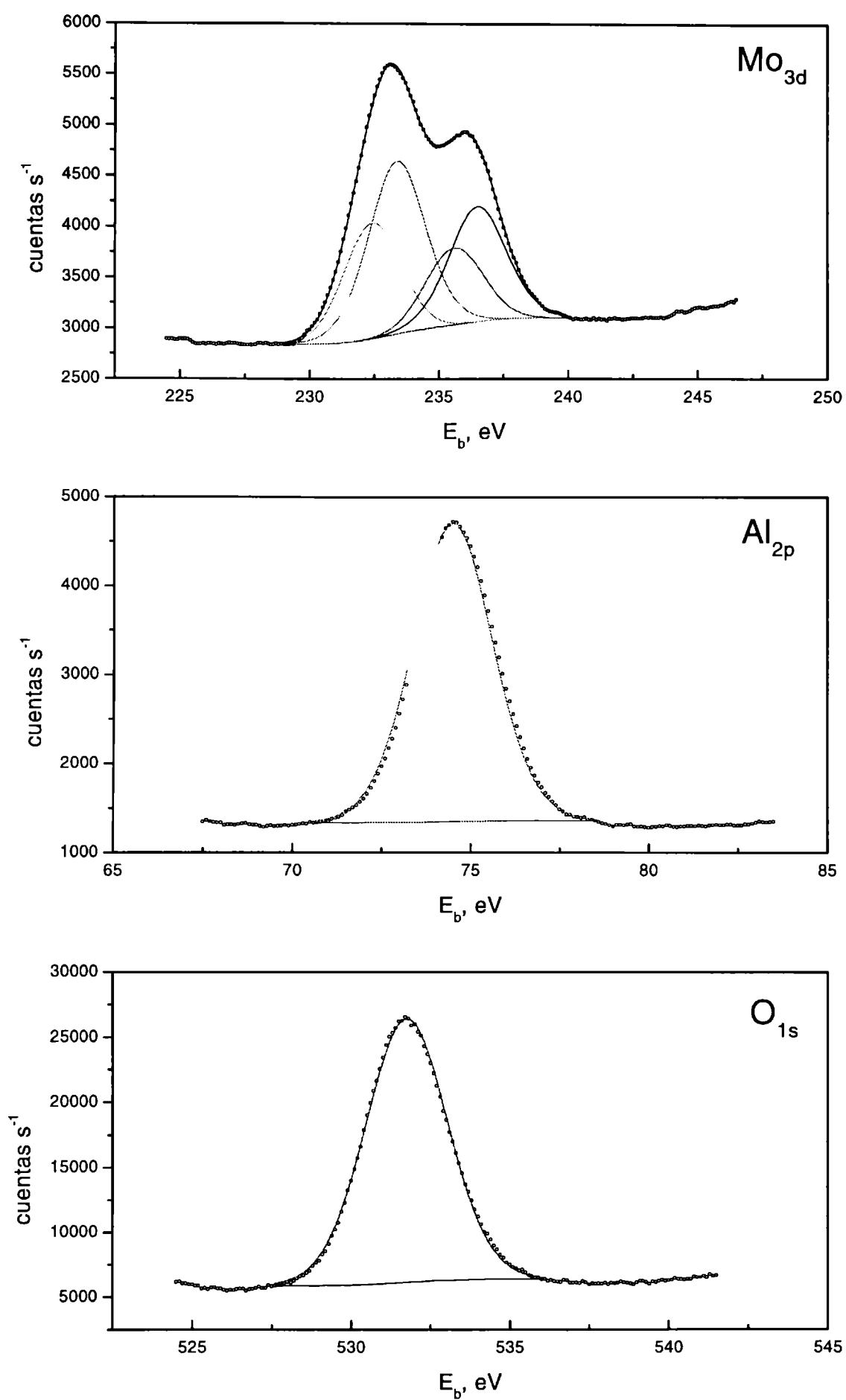


Figura 5.22.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃ después de ser usado en la reacción de ODH. (° datos experimentales, - ajuste).

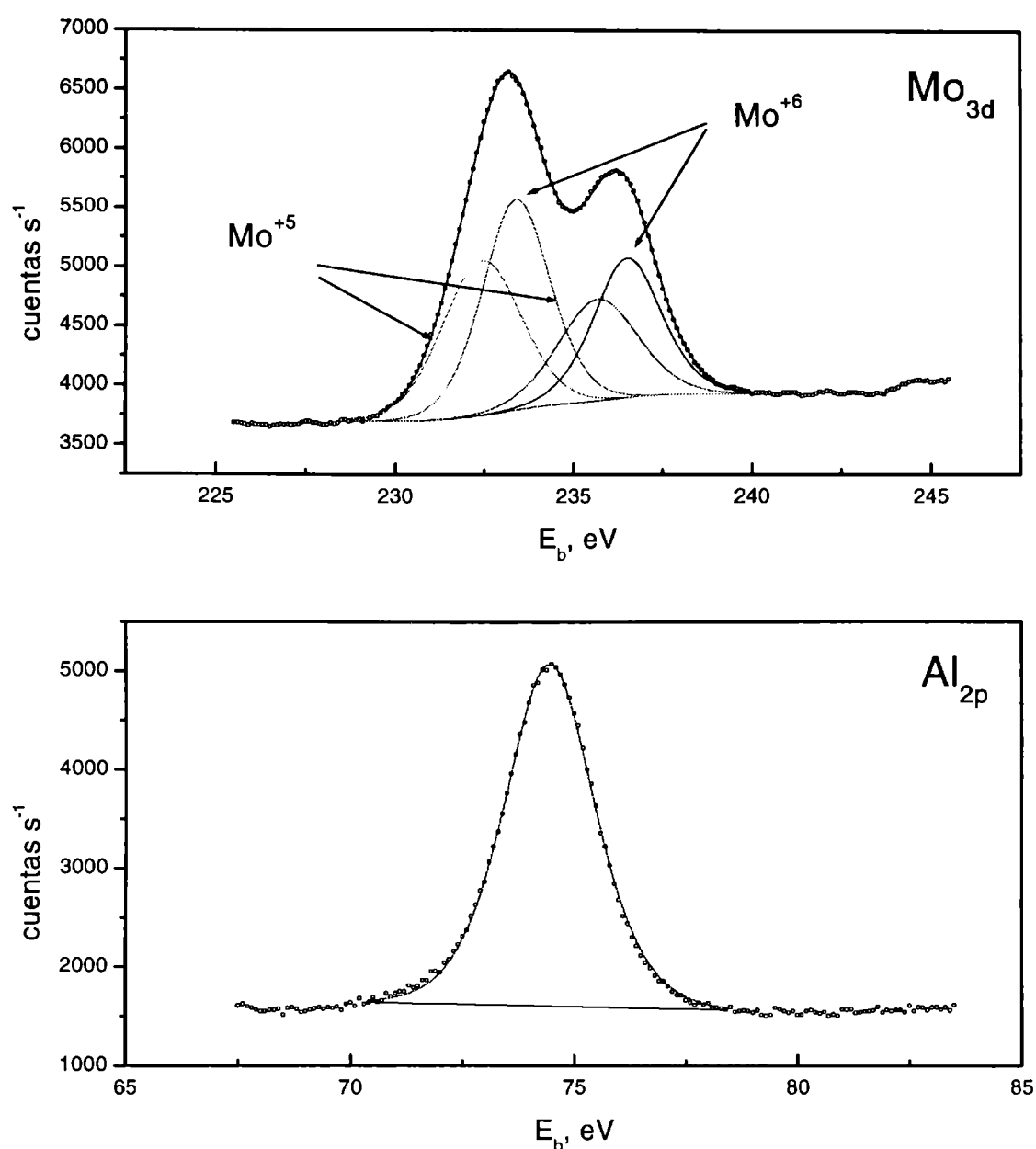


Figura 5.23.- Espectros XPS para el Mo_{3d} y Al_{2p} correspondiente al catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃ después de ser reducido in situ en H₂ a 773 K durante una hora. (° datos experimentales,- ajuste).

La energía de enlace para el oxígeno no varía apreciablemente entre las muestras hasta 13 % de MoO₃, siendo $E_b = 531.7 \pm 0.1$ eV que corresponde al O_{1s} en γ -Al₂O₃. En cambio para la muestra 20Mo/ γ -Al₂O₃ se observa una ligera disminución.

Después de ser sometidas a la reacción de ODH, en las muestras 10Mo/ γ -Al₂O₃ y 13Mo/ γ -Al₂O₃ se detecta la presencia de especies Mo en estados de oxidación menores a 6. Al comparar los espectros se observa un ensanchamiento de la línea de base en las muestras sometidas a reacción respecto de las muestras frescas. Esto sugiere una reducción en las muestras usadas, con una importante contribución de Mo⁺⁵. Adicionalmente, los catalizadores que han sido sometidos a reacción han cambiado su color de blanco a gris o negro, dependiendo de la carga de Mo. Para 10Mo/ γ -Al₂O₃ y 13Mo/ γ -Al₂O₃, la conversión de O₂ es muy alta (ver capítulo VI, ítem 6.2), de manera

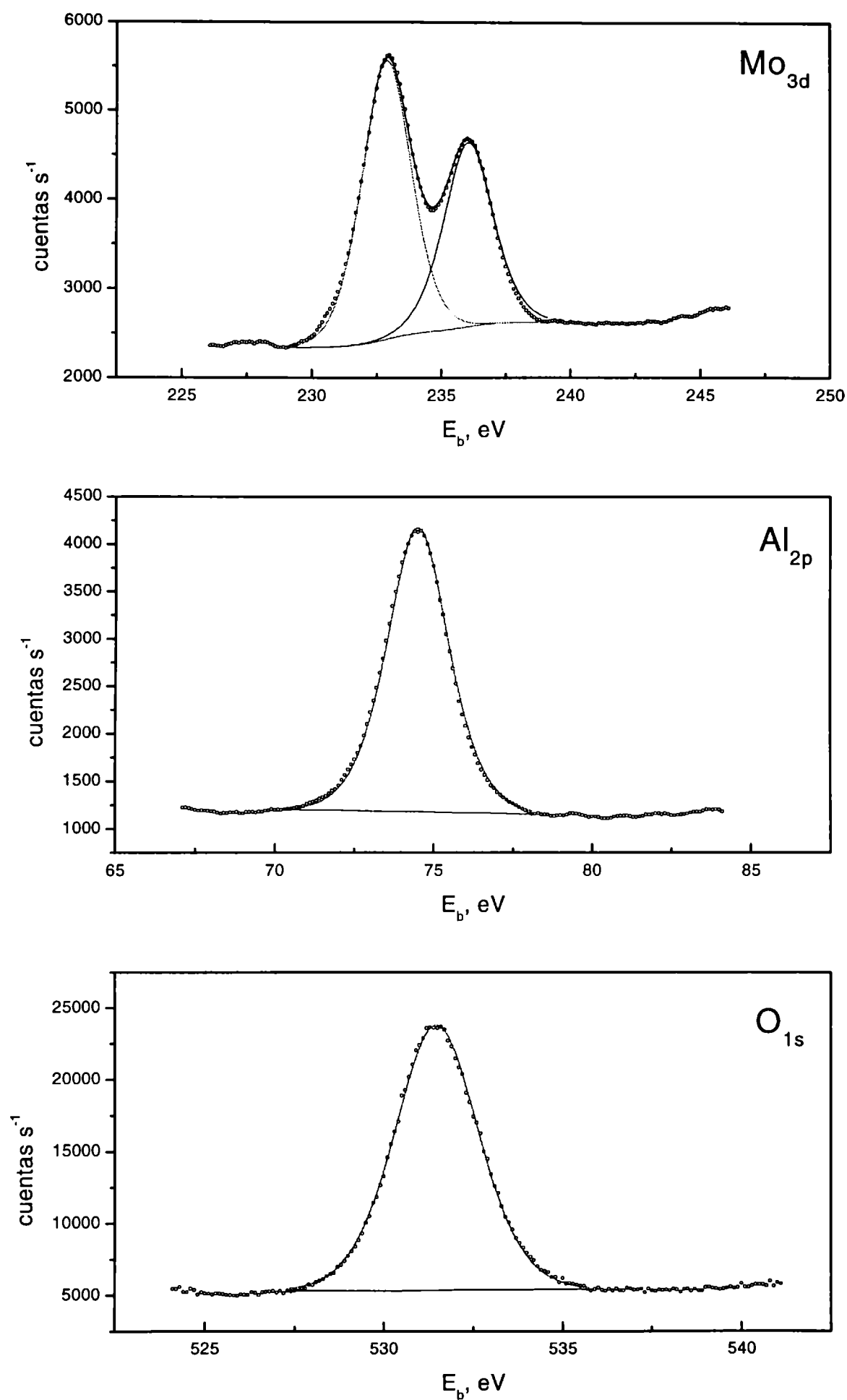


Figura 5.24.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 20Mo/ γ -Al₂O₃ fresco. (° datos experimentales,- ajuste).

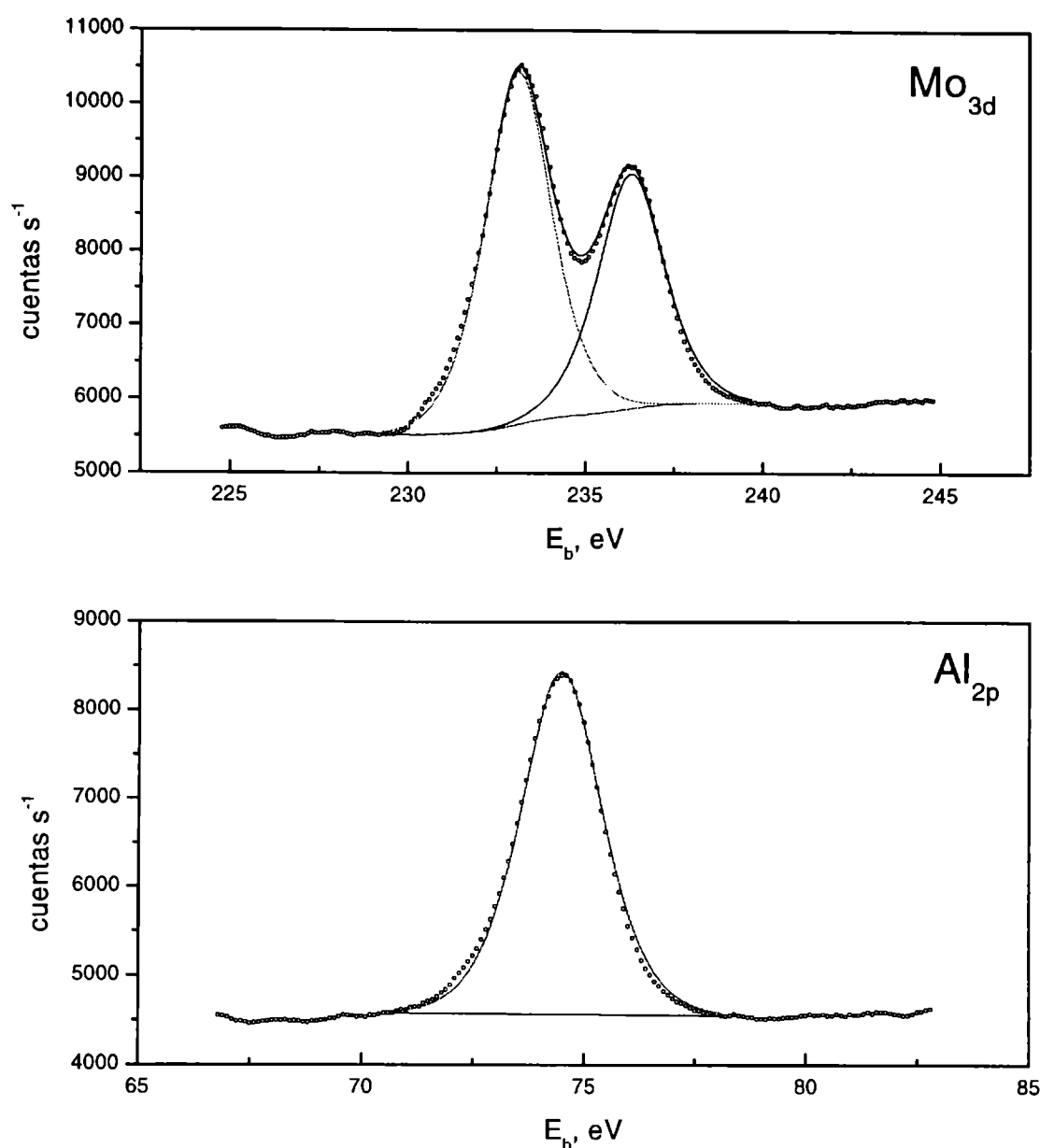


Figura 5.25.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y O_{1s} correspondiente al catalizador 20Mo/ γ -Al₂O₃ después de ser usado en la reacción de ODH. (o datos experimentales,-ajuste).

que es de esperar un mayor grado de reducción. Teniendo en cuenta estas evidencias experimentales y que el fwhm supera un valor de 3 eV, los espectros de XPS de las muestras usadas fueron ajustados considerando la presencia de Mo⁺⁵. Fueron necesarios dos dobletes de Mo_{3d} para el ajuste de los datos experimentales. Los correspondientes valores de energía de enlace se encuentran resumidos en la tabla 5.6. El doblete con energías de enlaces 233 y 236.1 eV, son asignados nuevamente a Mo⁺⁶, mientras que las energías de enlace asignadas a Mo⁺⁵ son 232.4 y 235.6 ± 0.1 eV para el Mo_{3d5/2} y Mo_{3d3/2}, respectivamente. Estos valores están en el rango esperado para Mo⁺⁵. Una diferencia de 0.8 eV entre las contribuciones de Mo⁺⁶ y Mo⁺⁵ es reportada en bibliografía [30, 32]. Para el tratamiento cuantitativo de los resultados se midió la

abundancia (área integrada total) de los picos asignados a los diferentes estados de oxidación del Mo. La abundancia relativa se obtuvo, dividiendo el área correspondiente a cada estado de oxidación por el área de la envolvente total de Mo_{3d}, la cual es mostrada en la tabla 5.7. Como puede verse el grado de reducción de las muestras usadas aumenta con la carga de Mo.

La relación atómica superficial Mo_{3d}/Al_{2p} resulta ser proporcional a la relación atómica nominal Mo/Al, correspondiente a la composición de cada muestra, hasta valores cercanos a 0.06 como puede verse en la figura 5.26 y coincide con la predicción

Tabla 5.6. Energías de enlaces obtenidas por ajuste de las señales de XPS y relaciones atómicas de los catalizadores xMo/ γ -Al₂O₃.

Muestra	Estado (*)	Energía de enlace, eV					Mo _{3d} / Al _{2p}	Mo/Al
		Mo _{3d3/2}	Mo _{3d5/2}	fwhm	O _{1s}	fwhm		
1Mo/ γ -Al ₂ O ₃	F	235.7	232.5	3.0	----	----	0.008	0.0036
	U	235.9	232.8	2.9	531.7	3.1	0.008	
3Mo/ γ -Al ₂ O ₃	F	236.1	232.9	2.8	531.8	3.1	0.022	0.0132
	U	236.1	232.9	2.8	531.8	3.1	0.022	
7Mo/ γ -Al ₂ O ₃	F	236.2	233.1	2.5	531.7	3.1	0.044	0.025
	U	236.3	233.1	2.5	531.7	3.1	0.047	
10Mo/ γ -Al ₂ O ₃	F	236.2	233.0	2.5	531.6	3.0	0.058	0.038
	U	236.3	233.1	2.5	531.7	3.1	0.060	
			235.5	232.4	3.1			
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	F	236.4	233.2	2.3	-----	----	0.100	0.0515
	U	236.5	233.4	2.6	531.7	3.0	0.093	
			235.6	232.4	2.6			
	R	236.5	233.4	2.2	---	----	0.098	
		235.7	232.4	2.6				
20Mo/ γ -Al ₂ O ₃	F	236.0	232.9	2.2	531.5	2.7	0.112	0.0885
	U	236.3	233.1	2.2	----	----	0.143	

(*) F: muestra fresca; U: muestra después de la reacción de ODH de propano; R: muestra reducida en H₂

Tabla 5.7.- Porcentajes de Mo en distintos estados de oxidación después de someter a las muestras a la reacción de oxideshidrogenación o a reducción en H₂

Muestra	Abundancia relativa %		Estado de oxidación promedio
	Mo ⁺⁵	Mo ⁺⁶	
10Mo/ γ -Al ₂ O ₃ , U.	32.2	67.8	5.68
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ , U.	39.6	60.4	5.60
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ , R.	45.8	54.2	5.54

U. después de la reacción de ODH de propano; R: reducida en H₂ a 773 K.

acerca de una dispersión en monocapa. Xie y Tang [34] reportan que la dispersión en monocapa del MoO₃ sobre γ -Al₂O₃ corresponde a 0.12 g MoO₃/100 m² Al₂O₃. Los valores para las muestras frescas y usadas no varían, excepto en 20Mo/ γ -Al₂O₃ donde se observa un incremento en la relación Mo_{3d}/Al_{2p} para el catalizador usado. Para este catalizador, también se observan desviaciones de la monocapa, lo cual es de esperar ya que la carga de Mo es mayor que la necesaria para el cubrimiento teórico. Además, el hecho que el Mo no se ha dispersado en una monocapa ideal es soportado por la formación de Al₂(MoO₄)₃ detectada en DRX y por el incremento en la intensidad relativa dada por XPS, después de ser usado en reacción.

El catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃ también fue medido en condiciones reducidas para lo cual fue sometido, en la cámara de pretratamiento del equipo de XPS, a una reducción en H₂ puro a 773 K durante 1 hora y posteriormente se obtuvo el espectro, en las mismas condiciones. El espectro y su correspondiente ajuste se muestran en la figura 5.23. Fueron necesarios dos dobletes para el ajuste de los datos experimentales y sus energías de enlace se muestran en la tabla 5.6. Como era de esperar, después de la reducción, la concentración de Mo hexavalente decrece pero sólo una fracción de Mo⁺⁶ es reducido a Mo⁺⁵. La abundancia relativa, expresada en porcentaje, indica que el 54 % del Mo⁺⁶ no ha sido reducido. Considerando que la presencia de Mo⁺⁴ es poco significativa y teniendo en cuenta los porcentajes de los diferentes estados de oxidación obtenidos por XPS, el estado de oxidación promedio para el catalizador reducido es 5.54. Estos resultados se discuten a continuación juntamente con los ensayos de reducción térmica programada (punto 5.3.6.).



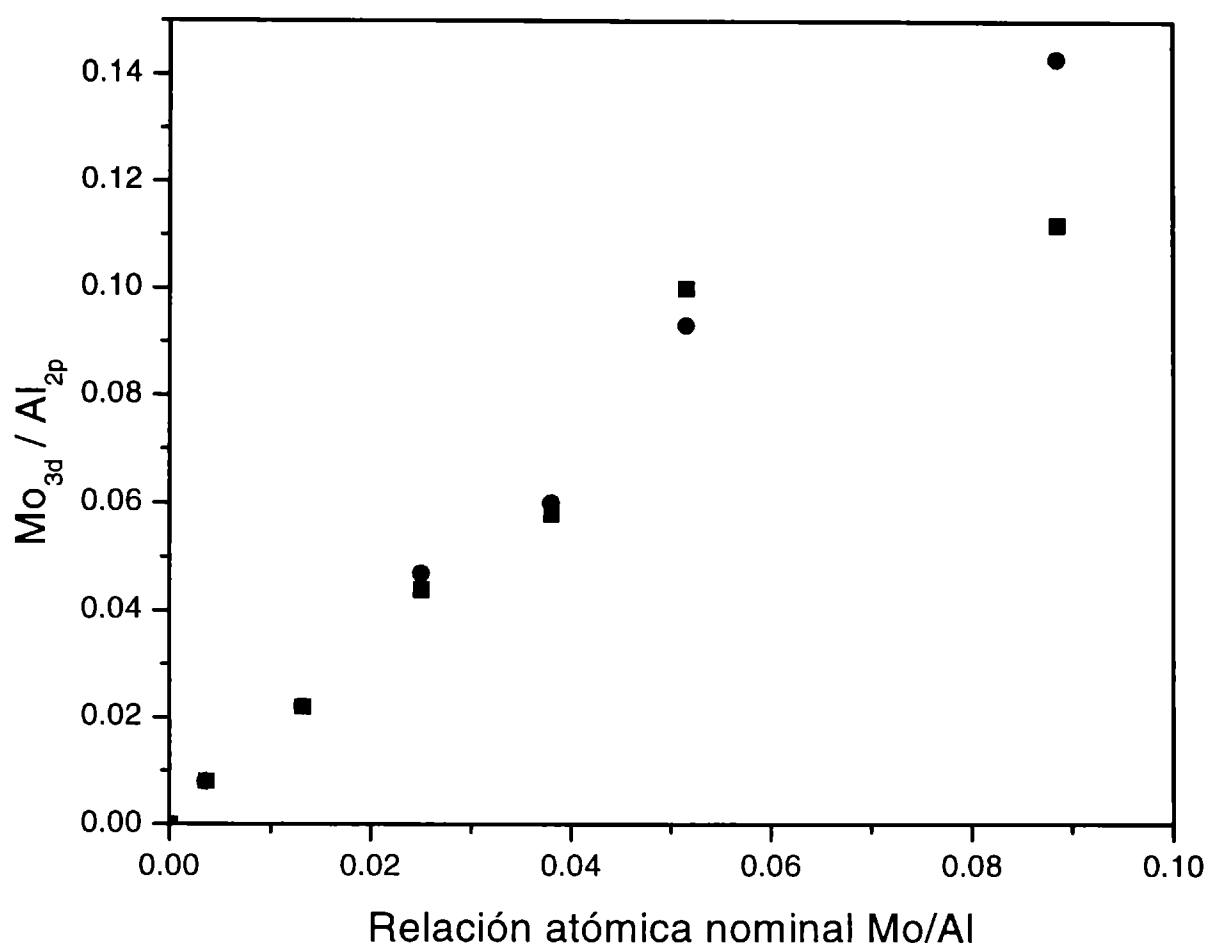


Figura 5.26.- Relación atómica superficial Mo_{3d}/Al_{2p} en función de la relación atómica nominal Mo/Al. ■ catalizador fresco; ● catalizador usado en la reacción de ODH.

5.3.6.- Reducción térmica programada

Las propiedades redox de las muestras fueron estudiadas por Reducción Térmica Programada, RTP, técnica capaz de proporcionar información acerca de la naturaleza de la interacción entre las especies Mo y el soporte. Los fundamentos teóricos, detalles experimentales y las condiciones de operación son descritos en el Anexo (ítem 4.7.2). La interpretación de las curvas de RTP se basa en la discusión de la temperatura máxima de los picos, el número de picos resueltos y la determinación de la cantidad total de hidrógeno consumido, a partir de la cual se puede conocer el grado de reducción. En la figura 5.27 se muestran los perfiles de RTP para las muestras impregnadas con un contenido de Mo menor a la monocapa teórica. El soporte desnudo también fue sometido a idénticas condiciones de reducción obteniéndose como resultado un perfil plano con solo pequeñas fluctuaciones de la línea de base. Con excepción de la muestra con baja carga de Mo (3.6 %), los perfiles presentan dos picos de reducción bien resueltos, lo que está en concordancia con trabajos previos [12, 13,

35, 36]. La reducción comienza a observarse a temperaturas por encima de los 573 K. El primer pico de reducción aparece en el rango en que la reacción de oxideshidrogenación es llevada a cabo (723-823 K) y, a medida que aumenta la carga de Mo, se observa un aumento en la intensidad, en concordancia con el incremento en la proporción de especies poliméricas reducibles. Además, hay un incremento en la reducibilidad de las especies superficiales, el cual se manifiesta por el corrimiento del máximo del primer pico, T_{\max} , hacia valores menores de temperatura. Así, cuando el contenido de MoO₃ cambia de 3.6 a 12.7 %, el cambio en temperatura es de 58 K (de 783 a 725 K). El segundo pico evoluciona cuando la rampa de temperatura ya ha concluido (963 K), es decir que a partir de esta temperatura el proceso de reducción es isotérmico. La aparición de este segundo pico sugiere que una fracción de especies Mo reduce a más altas temperaturas, como consecuencia de su alta dispersión y a una fuerte interacción con el soporte. Esto está de acuerdo con la no sublimación del MoO₃ soportado, tal como ocurre con el MoO₃ masivo, lo que debe atribuirse a una estabilización por parte de la γ -Al₂O₃ en fuerte interacción con la especie soportada.

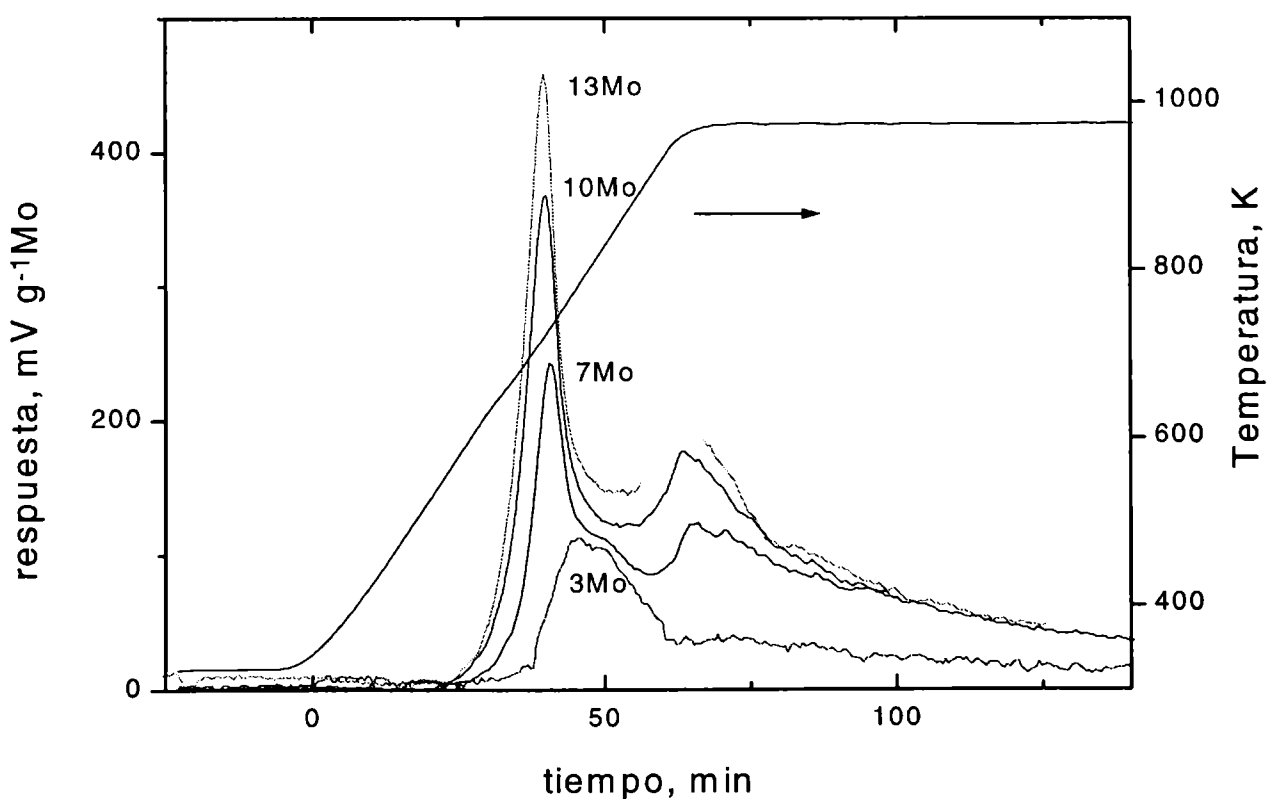
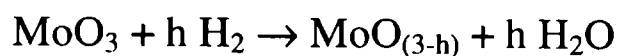


Figura 5.27.- Perfiles de reducción por H₂ de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃

El grado de reducción fue determinado mediante el cambio del número de oxidación promedio, ΔON , el cual depende de la cantidad y reducibilidad de las

especies Mo y de las condiciones experimentales del RTP. Asumiendo que el hidrógeno es consumido por una ecuación estequiométrica del tipo



siendo h el consumo de hidrógeno expresado en moles H₂/mol MoO₃, la valencia del Mo, V_{Mo} , viene dada por

$$V_{\text{Mo}} = 2(3 - h)$$

y teniendo en cuenta que el estado de valencia inicial, V_{Mo}^0 , es igual +6 (tal como se determinó por XPS), entonces

$$\Delta\text{ON} = V_{\text{Mo}}^0 - V_{\text{Mo}} = 2h$$

Para determinar el ΔON se evaluó la cantidad total de hidrógeno consumido a partir del área bajo la curva de los perfiles de RTP. En la Tabla 5.8 se muestran los resultados y puede verse que el grado de reducción aumenta con la carga de Mo hasta un contenido de MoO₃ equivalente a la monocapa teórica.

Tabla 5.8.- Consumo de hidrógeno y cambio del número de oxidación correspondientes a los espectros RTP de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃

	3Mo/ γ - Al ₂ O ₃	7Mo/ γ - Al ₂ O ₃	10Mo/ γ - Al ₂ O ₃	13Mo/ γ - Al ₂ O ₃	20Mo/ γ - Al ₂ O ₃
Consumo de H ₂ , $\mu\text{moles}/100$ $\mu\text{moles Mo}$	40.1	60.2	108.3	111.5	93.2
V_{Mo}	5.2	4.8	3.8	3.8	4.1
ΔON	0.8	1.2	2.2	2.2	1.9

Para el catalizador 3Mo/ γ -Al₂O₃ la reducción produjo un $\Delta\text{ON} < 1$ indicando que una fracción de las especies Mo ha sido reducida a Mo⁺⁵. Las especies Mo presentes en la superficie se encuentran altamente dispersas, interaccionan fuertemente con el soporte y por lo tanto es de esperar una menor reducibilidad. Para 7Mo/ γ -Al₂O₃ el estado de reducción promedio es cercano a +5 mientras que para 10Mo/ γ -Al₂O₃ y 13Mo/ γ -Al₂O₃ las especies Mo han sido reducidas mayoritariamente a Mo⁺⁴. La aparente discrepancia con los resultados de XPS, donde después de ser usados en reacción, los catalizadores solo experimentan una reducción a Mo⁺⁵, puede ser explicada si se tiene en cuenta la temperatura (963 K en los ensayos de RTP y 823 K en la reacción de ODH) como así también el agente reductor (H₂ en RTP y una atmósfera de C₃H₈ en O₂).

Como es sabido en un perfil de RTP, un pico representa el proceso de reducción de una especie química particular del sólido y la posición es determinada por su naturaleza química y el entorno de la especie química. Así, el corrimiento observado en el primer pico está indicando una menor interacción entre las especies Mo y el soporte. Tal como se determinó por RD, Raman y XANES, al menos dos especies Mo⁺⁶ están presentes en estos catalizadores: especies de coordinación octaédrica, Mo_O y monómeros, Mo_{Tm}, y dímeros, Mo_{Td}, de coordinación tetraédrica. Estas estructuras exhiben diferente reducibilidad: las especies poliméricas, octaédricas o tetraédricas, son más fáciles de reducir que las tetraédricas monoméricas, de manera que el primer pico puede ser asignado a la reducción de una gran fracción de especies Mo_O y de Mo_{Td}, de Mo⁺⁶ → Mo⁺⁵. Mientras que el segundo pico correspondería a la reducción de todas las especies Mo a un estado de oxidación menor. Es decir, incluye la reducción de especies Mo_T de +6 a +5 o/y +4 y de Mo_O de +5 a +4. Con objeto de aportar mayores evidencias en cuanto a que el primer pico corresponde a especies Mo reduciéndose de Mo⁺⁶ a Mo⁺⁵, se obtuvo el espectro de XPS de una muestra reducida *in situ* (figura 5.23). La temperatura de reducción fue seleccionada teniendo en cuenta que el perfil de reducción para el catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃ presenta dos bandas de consumo de hidrógeno y que la temperatura de 773 K está cercana al valle que las separa. El ajuste de la curva reveló la desaparición parcial del Mo⁺⁶ y la aparición de Mo⁺⁵. López Cordero y colab. [36], en un estudio de RTP de muestras similares, atribuyeron el primer pico a la reducción de Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴ de especies octaédricas débilmente unidas a la alúmina. Rajagopal y colab. [35] también han sugerido que el primer pico

corresponde a una reducción parcial ($\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+4}$) de especies Mo altamente defectuosas y amorfas mientras que el pico a mayor temperatura tiene en cuenta la reducción completa de estas especies sumado a la reducción de especies tetraédricas altamente interaccionadas con el soporte. De acuerdo a nuestros resultados, la reducción de estos catalizadores no puede simplemente interpretarse como un proceso en dos etapas, cada una de ellas responsables de la aparición de un pico de reducción, es decir $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+5} \rightarrow \text{Mo}^{+4}$ sino a un esquema complejo de especies de distinta coordinación reduciéndose simultáneamente a distintos estados de oxidación.

En contraste con los perfiles de RTP de los catalizadores con cargas de MoO₃ hasta un 13%, en la figura 5.28 (a) se muestra el espectro de reducción para la muestra 20Mo/ γ -Al₂O₃. Se observa la aparición de nuevos picos bien definidos y más o menos intensos. El pico más intenso presenta un máximo en 736. La suave caída de la señal

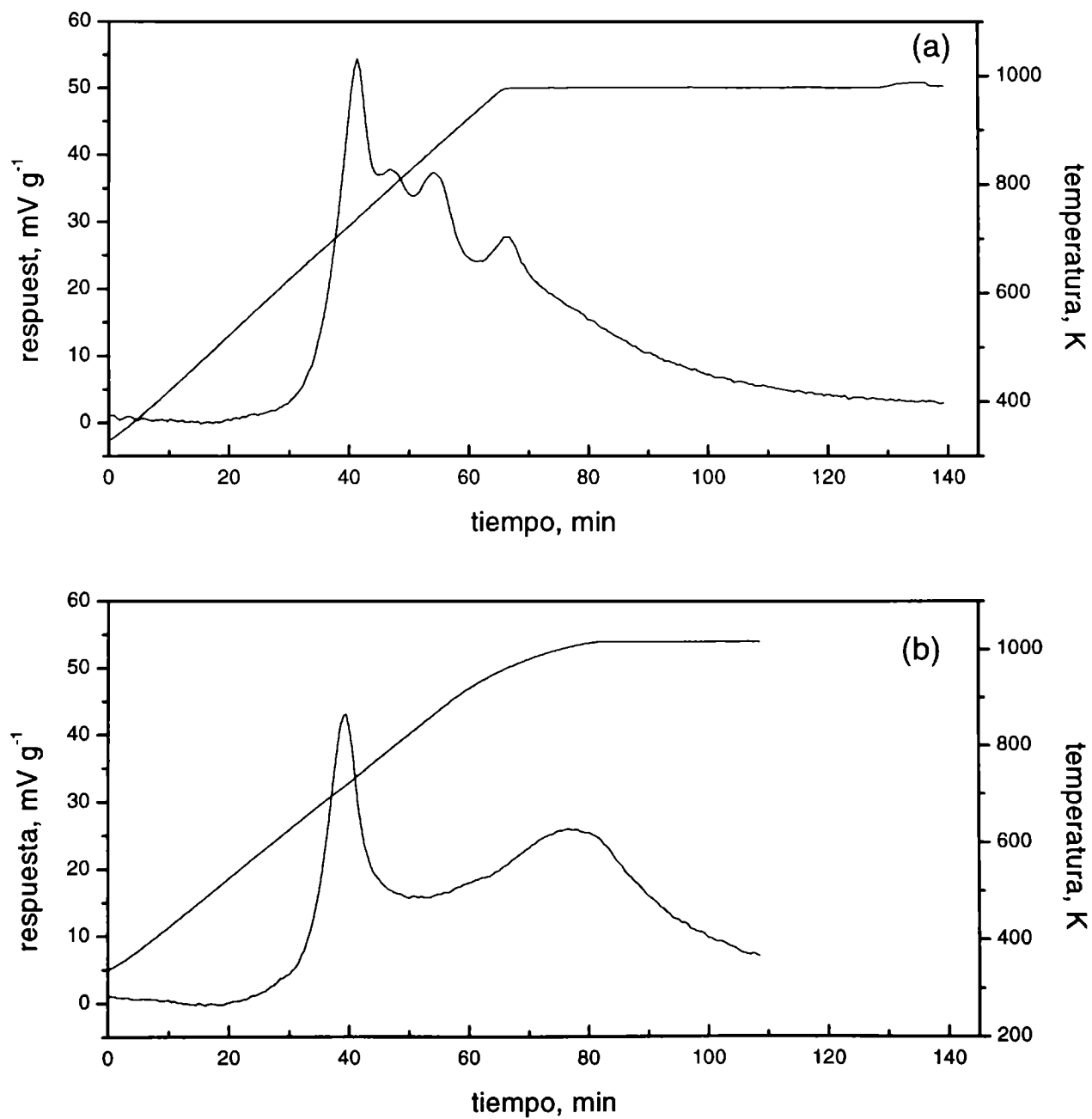


Figura 5.28.- Perfil de RTP para la muestra (a) 20Mo/ γ -Al₂O₃, (b) Al₂(MoO₄)₃

hacia la línea de base, en la etapa isotérmica, sugiere la presencia de especies Mo de muy baja reducibilidad. Este efecto queda claramente evidenciado en el valor de Δ ON (tabla 5.8), el cual indica un estado de oxidación promedio mayor que +4. En literatura, se reporta la aparición de un nuevo pico de reducción (alrededor de 770 K) en catalizadores conteniendo 18% de Mo en alúmina y que por difracción de rayos X se ha confirmado la presencia de MoO₃ y Al₂(MoO₄)₃ [36].

A partir del patrón de difracción de la muestra 20Mo/ γ -Al₂O₃ reducida, figura 5.5 (c), no puede descartarse la presencia de MoO₂ dado que se observa un señal débil a $2\theta = 26^\circ$ y 37° que podrían ser asignadas a MoO₂ (JCPDS 32-671).

Con fines comparativos en la figura 5.28 (b) se muestra el RTP para Al₂(MoO₄)₃ puro. El perfil de RTP concuerda con otros de bibliografía [37]. El consumo de H₂ fue notablemente superior al de las muestras impregnadas siendo su Δ ON = 4.63. De manera que la reducción a progresado más allá de Mo⁺⁴ Por difracción de rayos X como se muestra en la figura 5.29, pudo detectarse la presencia de MoO₂ (JCPDS 32-671).

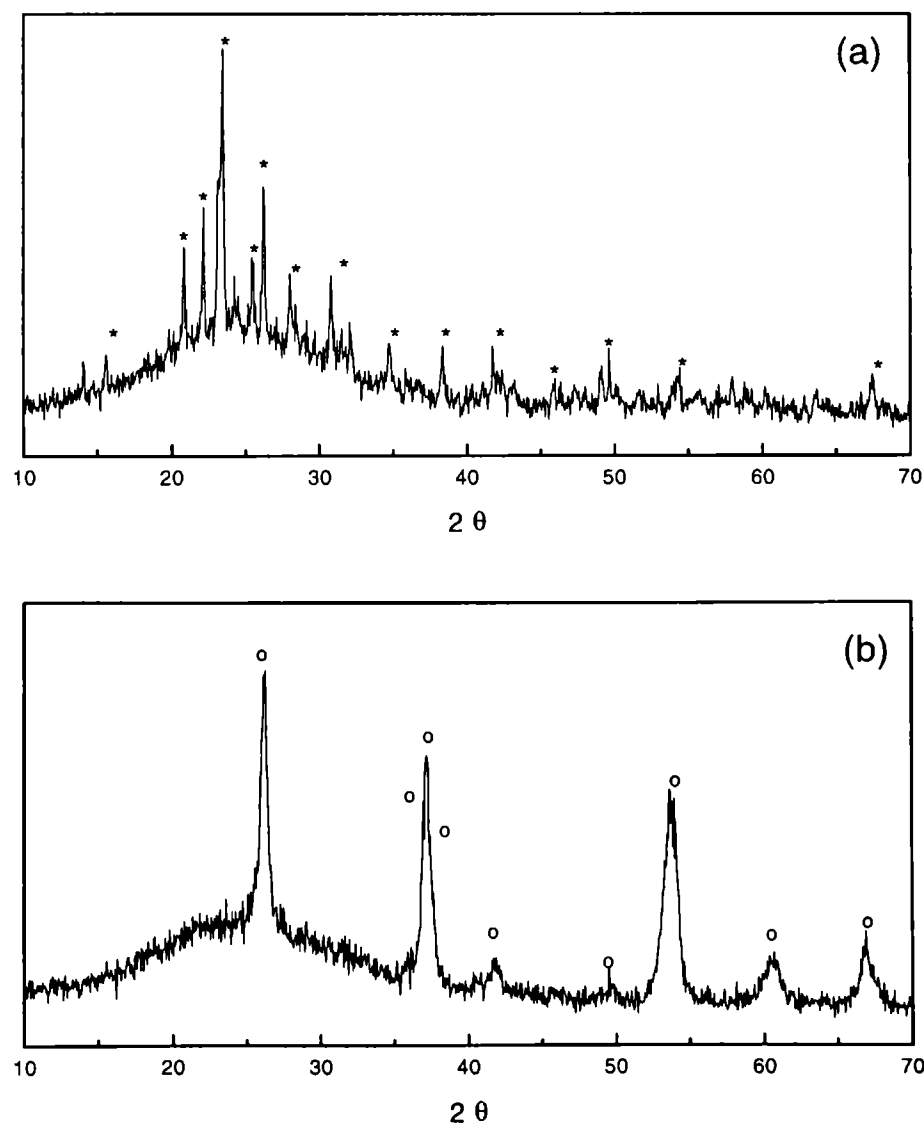


Figura 5.29.- Patrones de difracción del Al₂(MoO₄)₃ (a) fresco; (b) después de RTP.

* Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS 23.764); ° MoO₂ (JCPDS 32-671).

No se descarta la presencia de Mo en un estado de oxidación menor a +4 el cual no es observado por DRX. Barath y colab. [38] han reportado que Al₂(MoO₄)₃ comercial sometido a una reducción en H₂, a 623 K durante 4 horas o a 873 K durante 1 hora, sufre una reducción a MoO₂ y Mo metálico. La desviación de la línea de base en los patrones de difracción se debe al portamuestra empleado en la determinación que es el adecuado para una cantidad de muestra pequeña.

5.4.- Conclusiones parciales

Un conjunto de técnicas experimentales han sido utilizadas con el objeto de describir las propiedades catalíticas de los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ con cargas de Mo variando entre 1 y 20 % en MoO₃. Como resultado de esta intensa caracterización se puede señalar que:

- los catalizadores con una carga de Mo inferior a la monocapa teórica presentan un alto grado de dispersión, puesto de manifiesto por la falta de líneas de reflexión en los patrones de difracción de rayos X, los cambios no significativos en la superficie específica BET cuando ésta es expresada por gramo de soporte, la composición altamente homogénea detectada por SEM- EDAX, los altos valores de la relación superficial (Mo/Al)_{XPS} en comparación con la composición nominal y la dependencia lineal existente entre ambas.
- para valores superiores a la monocapa teórica, como ocurre en el catalizador con 20% de MoO₃, especies Mo superficiales similares a las obtenidas para $\phi < 1$ coexisten con partículas cristalinas de Al₂(MoO₄)₃ y posiblemente cristallitos de MoO₃, tal como fue evidenciado por: el patrón de difracción de rayos X, la disminución del 50% de la superficie BET que pone de manifiesto la existencia de una reacción sólido-sólido y la aparición de bandas Raman características del molibdato de aluminio.
- Después de reacción, excepto para el 20 Mo/ γ -Al₂O₃, los catalizadores no experimentan cambios en la superficie BET, en los patrones de difracción ni en la dispersión medida por la relación atómica superficial Mo_{3d}/Al_{2p} dada por XPS. En cambio se observa una importante reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁵⁺, lo que indica una modificación de la naturaleza de la fase activa inducida por los reactivos y productos adsorbidos durante la reacción catalítica. La atmósfera durante esta etapa presenta, por lo tanto, características globalmente reductoras.

-. A medida que aumenta la carga del componente activo coexisten sobre la alúmina distintas especies Mo: monómeros tetraédricos, dímeros tetraédricos (presentando uniones Mo-O-Mo) y especies de coordinación octaédrica, en concordancia con los resultados de RD y XANES.

-. A bajas cargas de MoO₃ se pone en evidencia un marcado predominio de las especies monoméricas y los dímeros de coordinación tetraédrica (para 1Mo/ γ -Al₂O₃ no se observan especies octaédricas), siendo las primeras de muy baja reducibilidad como consecuencia de una fuerte interacción con el soporte. Para las cargas en Mo más elevadas XANES detecta un marcado incremento en la concentración de especies octaédricas.

-. También los resultados Raman reflejan cambios estructurales a medida que aumenta el cubrimiento superficial de Mo, observándose un incremento en la intensidad de la banda 867 cm⁻¹ correspondientes al enlace Mo-O-Mo de especies polimolibdatos, en concordancia con un aumento en la fracción de especies Mo octaédricas y dímeros de coordinación tetraédrica que surgen de los resultados XANES y DR.

-. Todos los catalizadores son reducibles en presencia de H₂ en el rango de temperaturas donde la reacción de oxideshidrogenación es estudiada, observándose un aumento de reducibilidad a medida que aumenta la carga de Mo.

-. Los perfiles de RTP presentan dos picos de reducción los cuales están perfectamente definidos para cargas mayores a 3.6% de MoO₃. El mecanismo de reducción es complejo debido a la presencia de especies Mo de distinta coordinación pero reducibles en el mismo rango de temperaturas. En presencia de H₂ y bajo las condiciones de los ensayos de RTP, la variación en el número de oxidación fue como máximo 2, es decir que las especies Mo de un estado original hexavalente (como lo determinó XPS) cambian a Mo⁺⁴ En atmósfera de reacción, la reducción solo avanza parcialmente hasta Mo⁺⁵ poniendo en evidencia el mecanismo redox al que es sometido el catalizador durante la ODH de propano.

-. Las propiedades ácido-base de los catalizadores también son modificadas con la carga de Mo. La velocidad de formación de propileno, una medida indirecta de la “acidez”, y la de formación de acetona, una medida de la “basicidad”, en la reacción de descomposición de IPA aumentan con el % de MoO₃. El incremento de acidez está en concordancia con el aumento observado por los experimentos de desorción térmica programada de NH₃, los cuales sugieren una redistribución de sitios ácidos. A medida que aumenta la carga de Mo la acidez se vuelve moderada o débil, disminuyendo la

acidez fuerte asociada con el soporte. La basicidad, medida por la velocidad de formación de acetona, pasa de valores prácticamente despreciables para la γ -Al₂O₃ desnuda a valores importantes en presencia de Mo ($r_A/r_P > 0.1$), que crecen levemente con la carga de Mo.

Referencias

- 1.- Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A., “*Chemistry in Catalytic processes*”, McGraw –Hill, New York, (1979) pag.390.
- 2.- Massoth F.E. *Advances in Catatysis*, Academic Press, Londres, **27** (1978), 265.
- 3.- Imelik B., Vedrine J., “*Catalyst Characterization. Physical Techniques for solid Materials*”, Plenum Press, New York, (1994), pag.1.
- 4.- Porto S.P., Scott J.; *Physical Review*, **157** (1967) 716.
- 5.- Bragg W.L., *Proc. R. Soc., London A*, **113** (1927) 642.
- 6.- Oganowski W., Hanuza J., Jezowska-Trzebiatowska B., Wrzyszczyk J., *J. Catal.*, **39** (1975) 161.
- 7.- Samsonov G.V., “*The oxide Handbook*”, IFI- Plenum, New York, (1973).
- 8.- Liu D., Zhang L., Yang B., Li J., *Applied Catal. A: General*, **105** (1993) 185.
- 9.- Fransen T., Van Berge P.C., Mars P. *Preparation of Catalysts*, edited by B.Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet . Elsevier, Amsterdam. (1976) 405.
- 10.- McMillan M., Brinen J.S., Haller G.L., *J. Catal.*, **97** (1986) 243.
- 11.- Cheng C.P., Schrader G.L., *J. Catal.*, **60** (1979) 276.
- 12.- Okamoto Y., Arima Y., Nakai K., Umeno S., Katada N., Yoshida H., Tanaka T., Yamada M., Akai Y., Segawa K., Nishijima A., Matsumoto H., Niwa M., Uchijima T., *Applied Catal. A: General*, **170** (1998) 315.
- 13.- Okamoto Y., Arima Y., Hagio M., Nakai K., Umeno S., Akai Y., Uchikawa K., Inamura K., Ushikubo T., Katada N., Hasegawa S., Yoshida H., Tanaka T., Isoda T., Mochida I., Segawa K., Nishijima A., Yamada M., Matsumoto H., Niwa M., Uchijima T., *Applied Catal. A: General*, **170** (1998) 329.
- 14.- Abello M.C., Velasco A.P., Gorriz O., Rivarola J.B., *Applied Catal. A: General*, **129** (1995) 93.
- 15.- Knözinger H., Kaerlein C., *J. Catal.*, **25** (1972) 436.
- 16.-Tomczack D.C., Allen J.L., Poepelmeier K.R., *J. Catal.*, **146** (1994) 155.
- 17.- Gervasini A., Auroux A., *J. Catal.*, **131** (1991) 190.
- 18.- Kiviat y Petrakis, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 1232.
- 19.- Segawa K., Hall K., *J. Catal.*, **76** (1982) 133.
- 20.- Suarez W., Dumesic J., Hill Ch., *J. Catal.*, **94** (1985) 408.
- 21.- Rajagopal S., Marzari J.A., Miranda R., *J Catal.*, **151** (1995) 192.

- 22.- Delannay F., “*Characterization of heterogeneous catalysts*”, Marcel Dekker, Inc. (1984) pag.150.
- 23.- Wang L., Hall W.K., J. Catal., **77** (1982) 232.
- 24.-Kim D., Segawa K., Soeya T., Wachs I., J. Catal., **136** (1992) 539.
- 25.- Spevack P., McIntyre N.S., J. Phys. Chem., **97** (1993) 11020.
- 26.- Hu H., Wachs I., Bare S., J. Phys. Chem., **99** (1995) 10897.
- 27.- Bian G., Fan L., Fu Y., Fujimoto K., Applied Catalysis A: General, **170** (1998) 255.
- 28.-Shimada H., Matsubayashi N., Sato T., Yoshimura Y., Nishuima A., Kosugi N., Kuroda H., J. Catal., **138** (1992) 746.
- 29.- Peeters I., Denier van des Gon A., Reijme M. A., Kooyman P. J., de Jong A.M., van Grondelle J., Brongersma H. H., van Santen R. A, J. Catal., **173** (1998) 28.
- 30.-Grunert W., Stakheev A.Y., Morke W., Feldhaus R., Anders K., Shapiro E.S., Minachev K.M., J. Catal., **135** (1992) 269.
- 31.- Oliveros I., Perez Zurita M. J., Scott C., Goldwasser M. R., Goldwasser J., Rondon S., Houalla M., Hercules D.M., J. Catal., **171** (1997) 485.
- 32.- De Canio S., Cataldo M., De Canio E., Storm D., J. Catal. **119** (1989) 256.
- 33.- Noguera O., Sarrín J., Goldwasser M. R., Pfaff C., Betancourt P., Perez Zurita M. J., Scott C., Goldwasser J., Houalla M., Actas del XVII Simposio Iberomericano, Porto, Portugal, (2000) pag.197.
- 34.-Xie Y., Tang Y., Advances in Catalysis, **37** (1990) 1.
- 35.- Rajagopal S., Marini H. J., Marzari J. A., Miranda R., J. Catal., **147** (1994) 417.
- 36.- Lopez Cordero R., Gil Llambias F., Lopez Agudo A., Applied Catal. A: General, **74** (1991) 125.
- 37.- Thomas R., Van Oers E., De Beer V., Medema J., Moulijn J., J. Catal., **76** (1982) 241.
- 38.- Barath F., Turki ., Keller V., Maire G., J. Catal., **185** (1999) 1.

CAPITULO VI

6.1.- Introducción

En este capítulo se presentan y discuten los resultados concernientes a los ensayos catalíticos para la reacción de oxideshidrogenación de propano, que se llevaron a cabo sobre los catalizadores de Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con distintas cargas de Mo, cuya preparación y caracterización han sido descritas en los capítulos anteriores. En particular, se trata de correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con la actividad y la selectividad a propileno, con el objeto de determinar cuál o cuáles tienen mayor influencia y si es posible controlar o modificar las propiedades de la superficie tendiente a una performance catalítica mejorada.

En una segunda parte, se hace un análisis de la estabilidad del catalizador más promisorio en condiciones de reacción y se determinan las posibles causas de la desactivación observada. Sobre la base de lo que hemos visto en el Capítulo V, se ha establecido que el catalizador usado presenta una concentración elevada de Mo^{5+} , mientras que el catalizador fresco contiene casi exclusivamente Mo^{6+} . En este caso se puede determinar si esa modificación ocurre rápidamente o si, por el contrario, responde a un proceso lento que se manifiesta a lo largo del tiempo de reacción estudiado.

Finalmente, se discute acerca del mecanismo de la reacción de oxideshidrogenación de propano a propileno y sobre la naturaleza de los sitios activos involucrados en dicha reacción.

6.2.- Resultados de los ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en el equipo experimental y bajo las condiciones señaladas en los puntos 1 y 2 del Anexo. Los productos principales fueron propileno, CO_2 y CO y también cantidades variables de compuestos de carbono 2, C_2 . En ningún caso se observó la formación de otros productos oxigenados. Los valores de conversión de propano ($X\%$), consumo de O_2 ($R_{\text{O}_2}\%$) y selectividad ($\text{Si}\%$) a los distintos productos fueron determinados después de una hora de reacción en que se ha alcanzado el estado estacionario. En la tabla 6.1 se muestran los resultados catalíticos en

el rango de temperaturas comprendido entre 723 y 823 K, para un $W/F_{C_3} = 4720 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min} (\text{mol C}_3\text{H}_8)^{-1}$

Tabla 6.1. Resultados catalíticos para la oxidación de propano sobre catalizadores de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Muestra	T (K)	R_{O_2} (%)	X (%)	Selectividad (%)				Y_{C_3} (%)
				CO	CO ₂	C2	C ₃ H ₆	
1Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	723	7.4	2.7	34.7	32.0	0.3	33.0	0.9
	773	24.1	9.1	36.2	29.3	3.2	31.3	2.9
	823	47.6	18.7	37.7	26.5	4.8	31.0	5.8
3Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	723	6.3	3.5	23.1	17.4	---	59.4	2.1
	773	35.4	12.9	43.4	27.6	1.9	27.1	3.5
	823	72.2	25.5	39.6	32.0	3.1	25.3	6.5
7Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	723	11.1	4.8	24.5	28.2	---	47.3	2.3
	773	44.9	15.9	39.7	31.4	1.1	27.8	4.4
	823	88.1	29.3	38.4	36.6	1.5	23.4	6.9
10Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	723	22.2	8.6	37.5	26.9	---	35.6	3.1
	773	60.8	21.6	38.9	31.7	1.1	28.2	6.1
	823	91.3	32.4	39.4	31.6	1.7	27.3	8.8
13Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	723	36.2	13.6	40.6	27.0	---	32.4	4.4
	773	79.7	28.5	44.2	28.2	1.0	26.6	7.6
	823	99.8	36.2	47.2	25.7	2.0	25.1	9.1
20Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	723	32.1	13.0	40.4	22.6	0.7	36.3	4.7
	773	85.1	30.3	52.5	23.6	1.4	22.5	6.8
	793	96.9	34.6	53.3	23.0	1.8	21.8	7.6
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	723	7.2	1.6	17.1	82.4	0.5	---	---
	773	31.2	10.4	46.3	32.1	3.0	18.6	1.9
	823	55.8	19.1	43.2	32.1	4.7	20.0	3.8

$W/F_{C_3} = 4720 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min} (\text{mol C}_3\text{H}_8)^{-1}$. Relación molar $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 4:4:92$.

X.: conversión de propano; R_{O_2} : consumo de oxígeno; Y_{C_3} : rendimiento de propileno.

La conversión total de propano aumenta con la carga de Mo, excepto para el catalizador 20Mo/ γ -Al₂O₃ donde se ha superado el cubrimiento en monocapa (presencia comprobada de Al₂(MoO₄)₃, y probablemente trazas de MoO₃) y, como es de esperar, también lo hace con la temperatura. A 773 K la conversión experimenta un aumento del 200 %, cuando la carga de Mo varía entre 1 y 13% de MoO₃. Meunier y colab. [1] han reportado un incremento en actividad con la carga de Mo, pero ellos observan un incremento en selectividad para cargas de Mo igual o mayores que 20% en peso de MoO₃. Esta discrepancia en los resultados puede ser atribuida a una diferencia en las condiciones de operación, ya que sus ensayos experimentales fueron realizados empleando una alimentación con 29.4% de propano y 9.6% de oxígeno, lo que implica una relación molar = 3.

La γ -Al₂O₃ también fue ensayada, en las mismas condiciones experimentales, y como puede verse es capaz de activar a la molécula de alcano pero su selectividad a propileno es siempre más baja.

Para los catalizadores conteniendo 3 y 13% de MoO₃, 3Mo/ γ -Al₂O₃ y 13Mo/ γ -Al₂O₃, se realizaron experiencias con distintas masas de catalizador. En la figura 6.1 se muestra la variación de la conversión total de propano en función del W/F_{C₃} expresado en g_{cat} min (mol C₃H₈)⁻¹. Como es de esperar en reacciones que ocurren en la superficie de un catalizador por un mecanismo heterogéneo, la conversión aumenta con W/F_{C₃}. A 723 y 773 K la conversión de propano sigue una relación lineal con respecto a la velocidad espacial. Sin embargo, a mayores temperaturas y W/F_{C₃} se observan desviaciones de la linealidad debido a algún tipo de inhibición, ya sea por algún producto o porque se alcanzan altos niveles de conversión de oxígeno. Como se muestra en la tabla 6.1, a las más altas temperaturas (823 K) se detectan altos niveles de conversión de oxígeno, siendo próximos al 100% sobre los catalizadores 10Mo, 13Mo y 20Mo/ γ -Al₂O₃, de manera que es lógico pensar que la disminución en la concentración de O₂ limita la conversión de propano. En los ensayos experimentales, el hidrógeno no es analizado pero debe formarse en estas condiciones debido que hay insuficiente oxígeno para convertir H₂ en agua. En consecuencia la atmósfera reaccionante se vuelve ligeramente reductora. Un cambio de color es detectado en el lecho catalítico, pasando de blanco en las muestras frescas a gris o negro, según la composición de Mo, en los catalizadores usados en reacción. Este cambio de color es atribuido a la reducción de las especies Mo, en concordancia con los resultados de XPS descritos en el capítulo V (punto

5.3.5.3), aunque no puede descartarse también la formación de coque. En la figura 6.2 se ilustra como varían los moles de O_2 consumido por mol de propano alimentado, $R_{O_2}\%$, en función de la conversión. Para valores de conversión menores del 10 %, la pendiente es cercana a 2, lo cual sugiere que la reacción predominante es la oxideshidrogenación, lo que es compatible con las mayores selectividades a olefinas obtenidas a bajas conversiones.

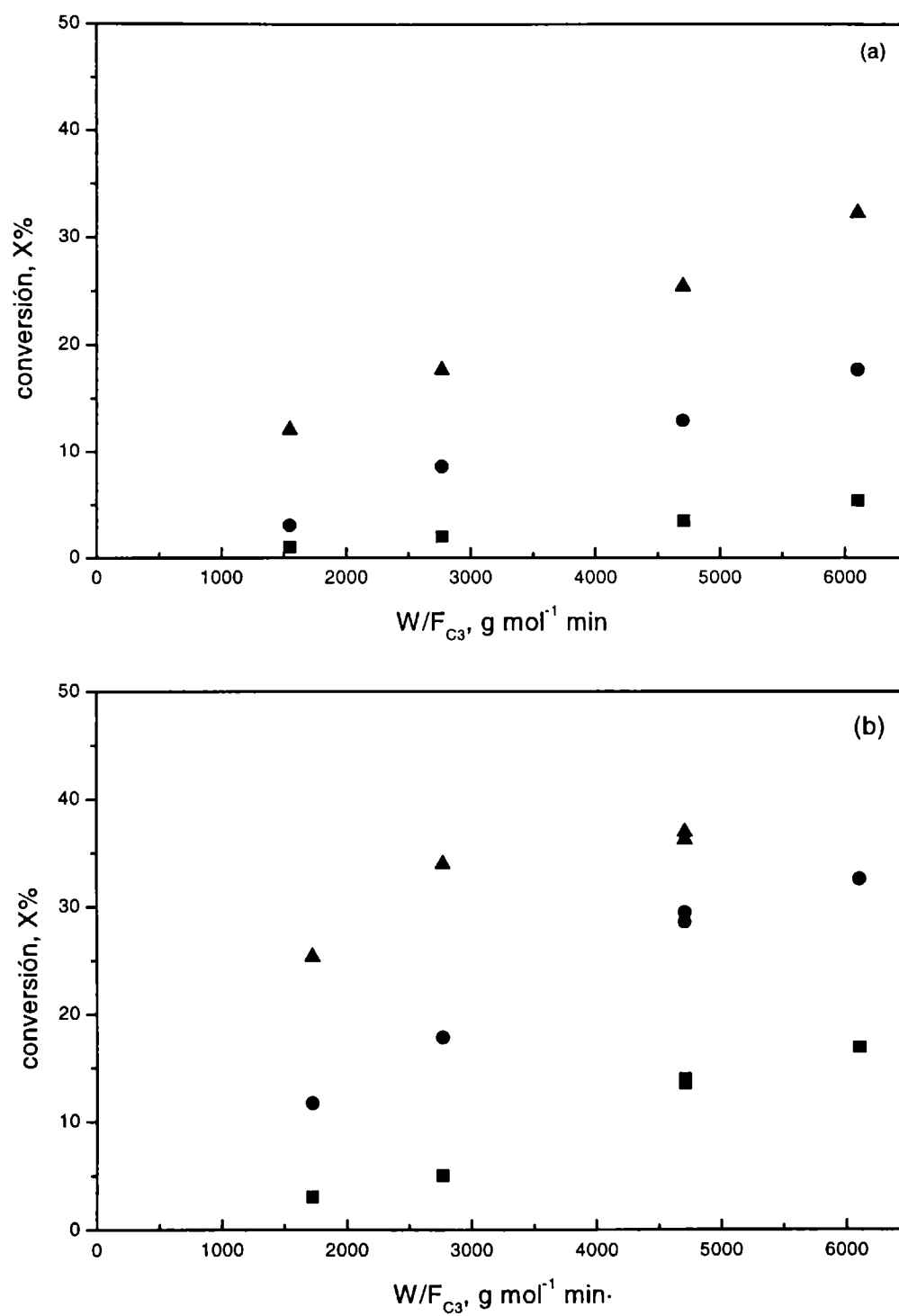


Figura 6.1. Variación de la conversión de propano con el W/F_{C_3} a distintas temperaturas. (a) $3Mo/\gamma-Al_2O_3$; (b) $13Mo/\gamma-Al_2O_3$. ■ 723 K, ● 773 K, ▲ 823 K.

cero) que mayoritariamente se produciría por la reacción secundaria de combustión de C_3H_6 . Para altas conversiones, la selectividad a CO_2 también sufre un ligero aumento, por lo que puede suponerse que la reacción consecutiva de CO a CO_2 es posible en este sistema.

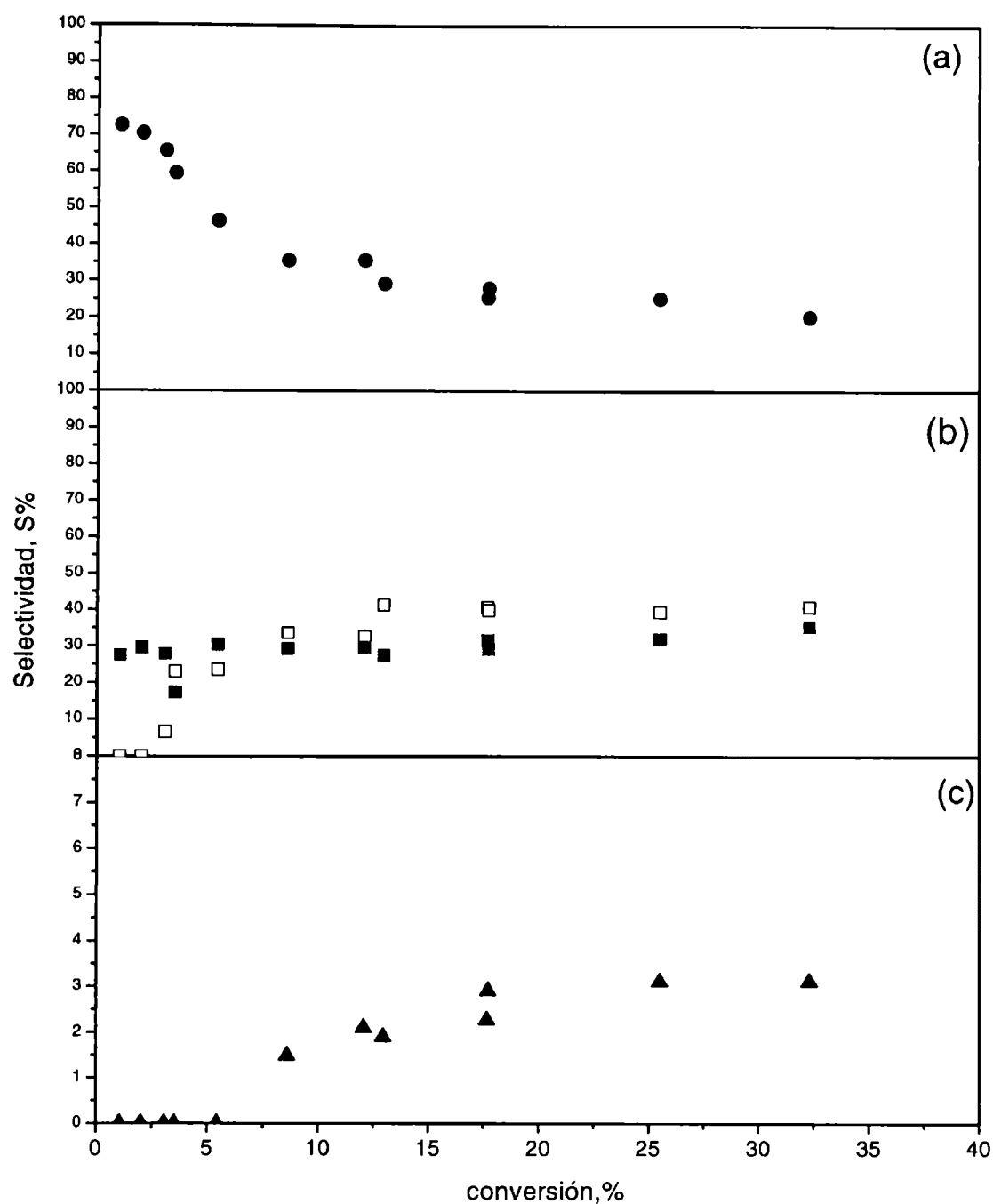


Figura 6.3. Selectividad a (a) C_3H_6 , (b) CO_X (■ CO_2 ; □ CO) y (c) C_2 versus la conversión sobre el catalizador $3Mo/\gamma-Al_2O_3$

En la figura 6.4 se muestran los resultados para el catalizador $13Mo/\gamma-Al_2O_3$. La selectividad a propileno sigue el mismo comportamiento: es muy alta para bajas conversiones (80 % para 3 % de conversión), luego decrece con el aumento de la conversión, principalmente para $X > 10$ % y tiende a un valor estacionario que se encuentra entre 25 y 30 % para conversiones superiores al 20 %. La relación S_{CO}/S_{CO_2} es \geq

1.5 para todo el rango de conversiones por encima del 10 %. La mayor diferencia se encuentra en los productos de craqueo de carbono 2. Los productos C2 son detectados a las más altas temperaturas y a altos niveles de conversión de propano. La columna cromatográfica Porapak Q no distingue entre etileno y etano, aunque la aparición de trazas de CH₄ en el análisis de la segunda columna nos lleva a pensar que mayoritariamente corresponde a etileno. La selectividad a C2 es mayor a menor carga de Mo. En las figuras 6.3 (c) y 6.4 (c) se observa la evolución de la selectividad a C2 para los catalizadores 3Mo/ γ -Al₂O₃ y 13Mo/ γ -Al₂O₃. Para conversiones del 10% la selectividad a C2 sobre el catalizador con menor carga es cercana a 1.5 % mientras que

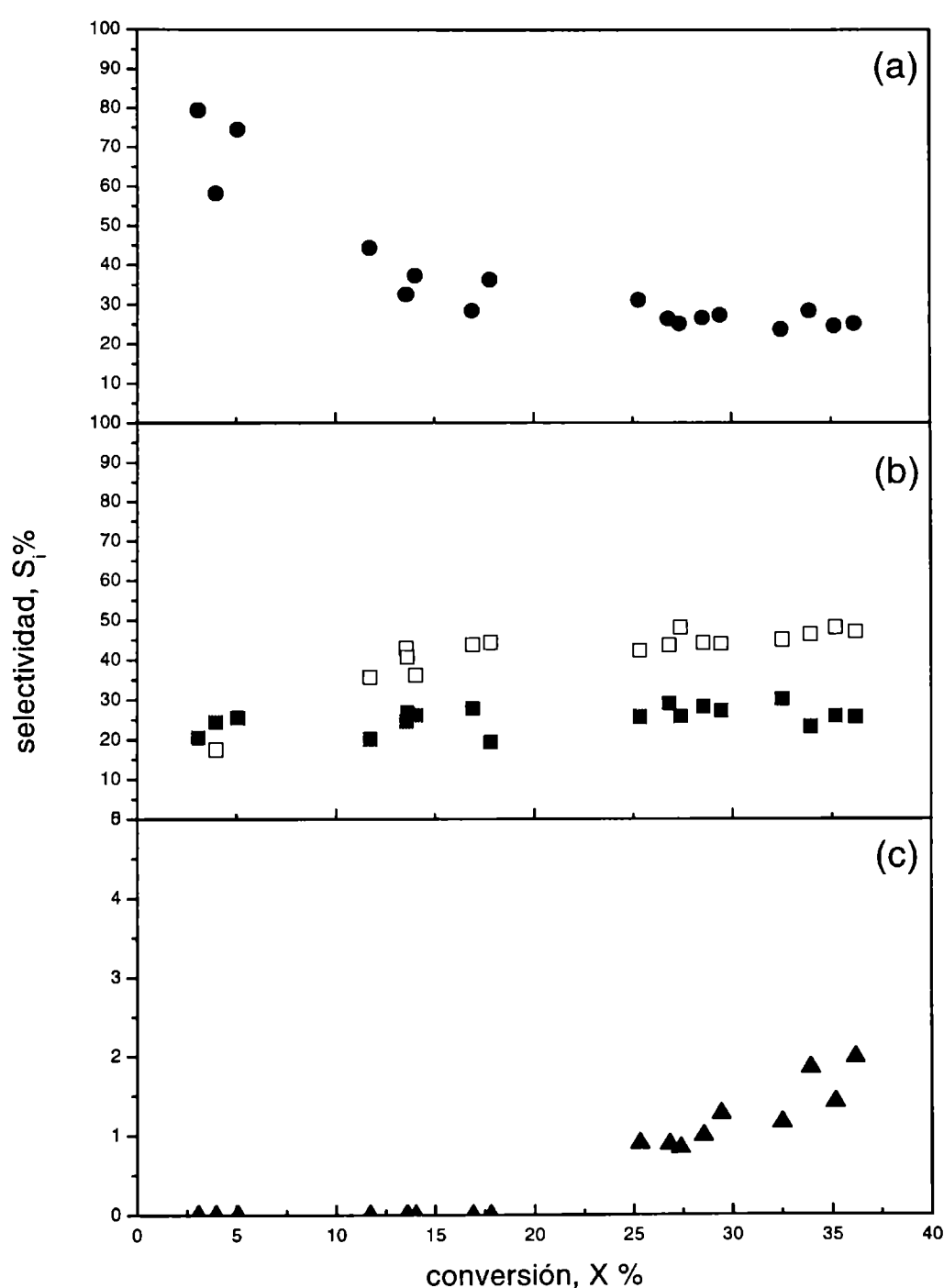


Figura 6.4. Selectividad a (a) C₃H₆, (b) CO_X (■ CO₂; □ CO) y (c) C₂ versus la conversión sobre el catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃

para el $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, este producto no es detectado. La formación de C2 probablemente esté vinculada a la fracción no cubierta de soporte, siendo aproximadamente igual a 3% (para $X=10\%$) sobre la alúmina desnuda. Es conocido el hecho que el craqueo de hidrocarburos es favorecido por la presencia de sitios ácidos fuertes (probablemente sitios Lewis) como los que estarían presentes en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A partir de los resultados de desorción térmica programada de NH_3 (figuras 5.4 y 5.5) se determinó que a medida que la carga de Mo aumenta, la acidez fuerte decrece de manera que es de esperar una disminución en la formación de C2.

Al superponer las figuras 6.3 (a) y 6.4 (a), como se ilustra en la figura 6.5, se puede ver que la selectividad a propileno es elevada hasta conversiones del 10%. En este rango de conversiones la influencia de la carga de Mo es muy importante sobre la selectividad a propileno, la que aumenta en función de dicha carga. Para conversiones entre 10 y 20 %, el efecto de la concentración de Mo continúa manifestándose, aunque la selectividad a propileno ha disminuido de manera marcada; para conversiones mayores del 20%, todos los puntos caen sobre una misma curva, no observándose influencia ni del contenido en Mo ni de la temperatura. Este comportamiento sugiere

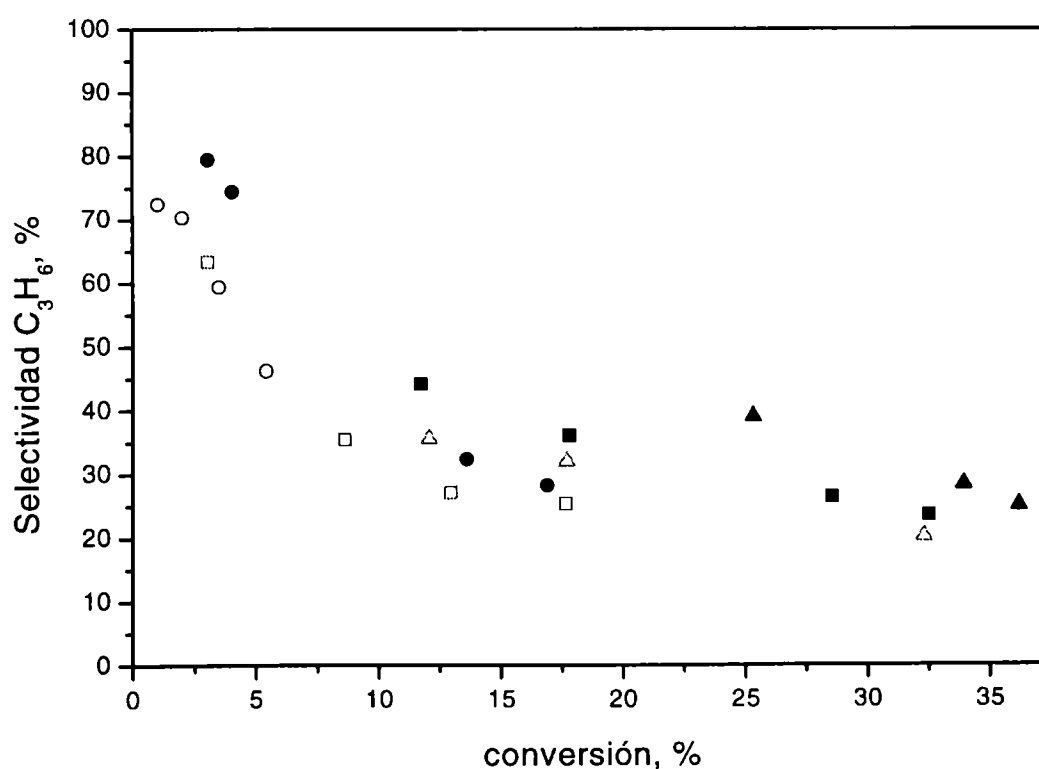


Figura 6.5. Variación de la selectividad a propileno con la conversión de propano. Puntos vacíos: $3\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, puntos llenos: $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Símbolos: ○● 723 K; ■ □ 773 K; △▲ 823 K

que sitios activos similares están presentes en todos los catalizadores impregnados y que solo difieren en su concentración relativa en función de la carga de Mo.

6.3. Estabilidad catalítica

El análisis de estabilidad de los catalizadores es un punto muy importante a considerar. La pérdida de Mo por sublimación es seguramente uno de los mecanismos de desactivación más importante en los catalizadores basados en Mo. Por supuesto, otros fenómenos de desactivación, tales como deposición de carbono y sinterizado pueden estar presentes dependiendo de las condiciones en que la reacción de oxideshidrogenación es llevada a cabo. La desactivación por envenenamiento no es considerada, precisamente por las características de nuestro estudio.

En particular un ensayo de estabilidad fue realizado empleando el catalizador $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para ello se preparó una nueva muestra de catalizador, la cual fue ensayada en las condiciones anteriores de manera de verificar su reproducibilidad. El rango de temperaturas fue entre 673 y 823 K y la experiencia catalítica fue realizada durante 25 horas de operación, aproximadamente. La conversión de propano a distintas temperaturas en función del tiempo en reacción es mostrada en la figura 6.6.

Finalizado este ensayo y sin retirar el catalizador del reactor se re-inicia el experimento. Los resultados son compilados en la tabla 6.2 y también graficados en la figura 6.6. Como puede observarse los niveles de conversión obtenidos sobre el catalizador usado son ligeramente inferiores, pero bastante similares, a temperaturas menores a 773 K y, desde 773 K son prácticamente idénticos a los del catalizador fresco. Los resultados de distribución de productos también son idénticos, con excepción de aquéllos a 673 K. Una posible explicación puede encontrarse si se asume que a las mayores temperaturas habría deposición de coque, la cual es quemada a CO_2 a temperaturas de 673 K, cuando la atmósfera reaccionante es rica en O_2 . Para confirmar esta hipótesis se realizó un ensayo termogravimétrico de oxidación a temperatura programada, TPO, sobre la muestra usada en la reacción. Detalles de la técnica y de las condiciones experimentales se describen en el Anexo (punto 4.7.3). En la figura 6.7.(a) se presenta el diagrama termogravimétrico correspondiente a la muestra $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observan dos pérdidas de peso importantes, atribuidas a la eliminación de humedad y a la combustión de coque.

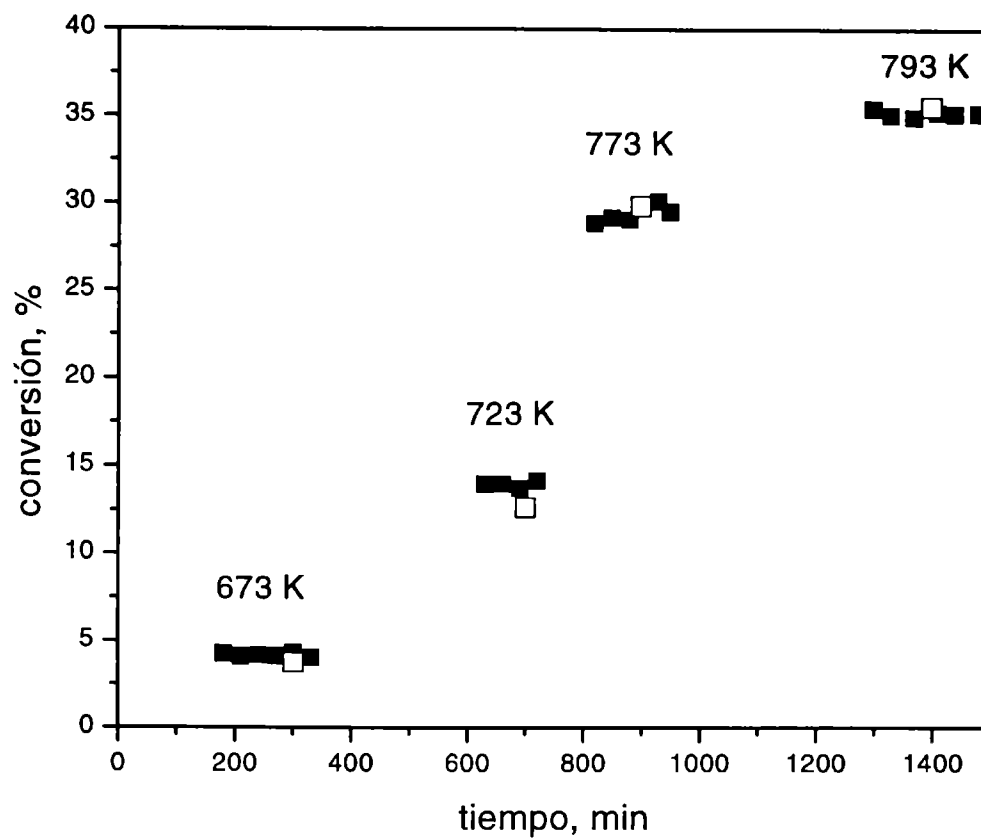


Figura 6.6. Conversión de propano en función del tiempo de operación sobre el catalizador $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a distintas temperaturas. ■ Primer ensayo, □ Segundo ensayo.

Tabla 6.2. Ensayo de estabilidad para el catalizador $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Estado	T (K)	R_{O_2} (%)	X (%)	Selectividad (%)				Y_{C_3} (%)
				CO	CO_2	C_2	C_3H_6	
Fresco	673	8.8	4.1	26.1	22.7	----	51.2	2.1
	723	35.2	14.0	35.6	26.3	0.6	37.5	5.2
	773	81.0	29.4	44.0	27.3	1.3	27.4	8.1
	793	98.5	35.2	48.2	25.9	1.4	24.5	8.6
	813	99.9	37.0	48.2	24.6	2.1	25.2	9.3
Usado	673	10.9	3.7	22.6	43.4	----	34.0	1.3
	723	30.3	12.6	35.3	23.9	0.6	40.3	5.1
	773	83.1	29.8	46.6	26.5	1.3	25.5	7.6
	793	99.9	35.6	48.2	26.2	1.8	23.9	8.5
	813	100.0	37.6	49.0	24.7	2.1	24.2	9.1

En la figura 6.7.(b) se representa la derivada de los cambios de peso, expresada como mg min^{-1} , en función de la temperatura, en la cual claramente se observan dos picos. El primer pico, a 360 K, que corresponde a la desorción física del agua mientras que el segundo pico, a 757 K, corresponde al quemado de coque. El porcentaje total de coque quemado a CO_2 gaseoso es aproximadamente 1%. Mediante calorimetría diferencial DSC se pudo determinar que el primer pico es endotérmico y el segundo exotérmico, lo que resulta compatible con la interpretación mencionada. Teniendo en cuenta que un 1% de coque en peso representa una relación atómica C/Mo elevada y, debido a que no se observa un proceso de desactivación significativo durante la reacción

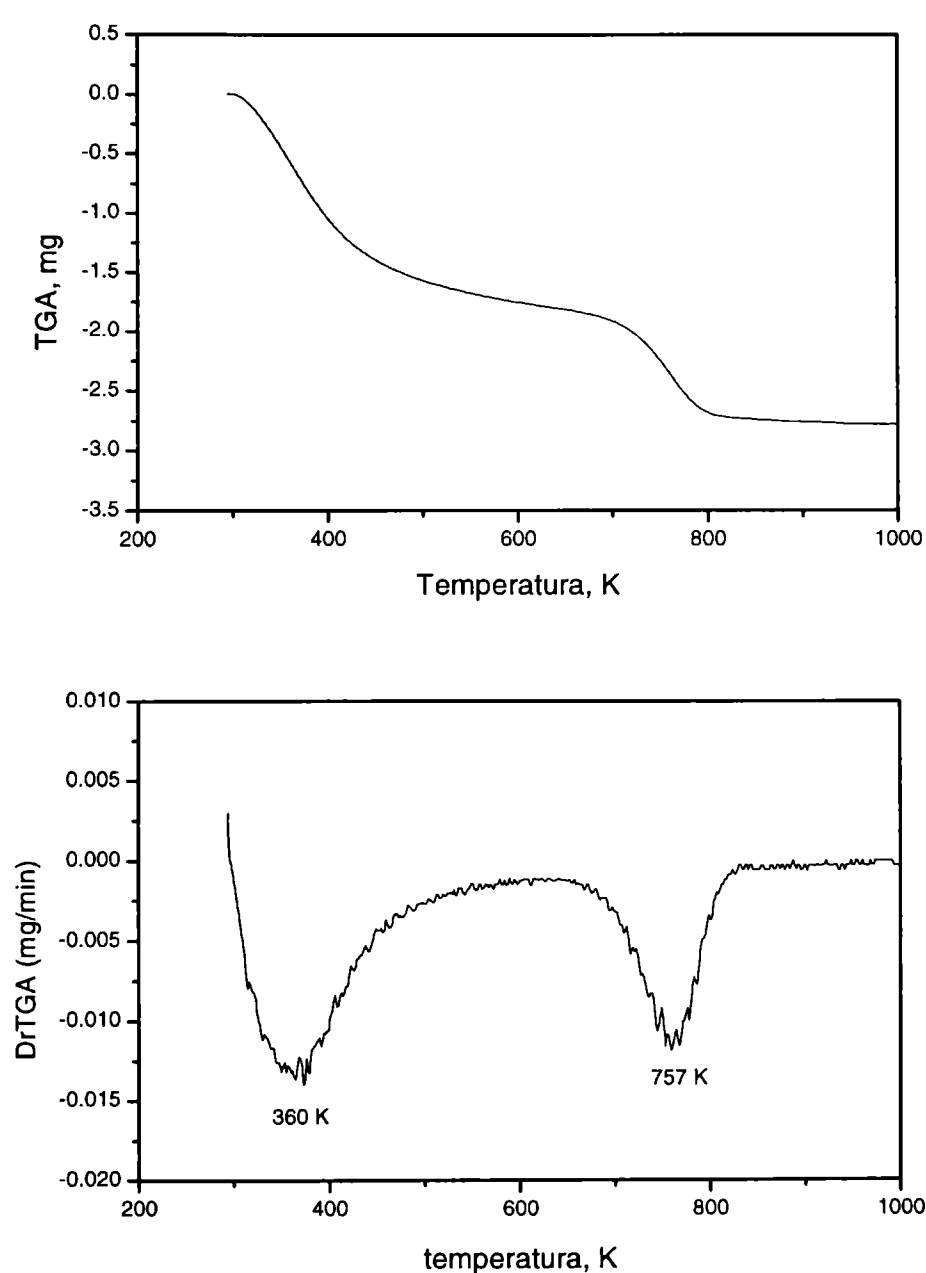


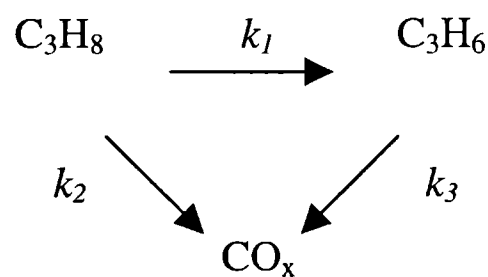
Figura 6.7. (a) Variación de peso (mg) y (b) derivada de los cambios de peso en función de la temperatura para la muestra $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condiciones del ensayo: Masa de catalizador. 36.99 mg; flujo de aire: 40.0 mL min^{-1} ; velocidad de calentamiento: 10 K min^{-1} ; rango de temperaturas: 293-1173 K

se puede suponer que el coque formado ha migrado hacia el soporte, tal como ocurre en otros sistemas catalíticos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]. Otra posible interpretación, aunque parece menos probable, es que todo el coque se deposite durante los primeros instantes de la reacción, para luego operar la fase activa de manera estable. En este caso, para las condiciones con que se realiza el ensayo, la desactivación producida no podría ser detectada.

En conclusión, durante la reacción de oxideshidrogenación de propano, resulta evidente que se forma coque. Este coque puede ser fácilmente eliminado en atmósfera oxidante, a temperaturas de aproximadamente 750 K, y no produce un nivel de desactivación importante, al menos en las condiciones estudiadas en este trabajo. Por otra parte, estos resultados confirman que la pérdida de fase activa, por sublimación del MoO_3 , debe ser descartada. También debe descartarse la existencia de fenómenos de sinterizados importantes durante el transcurso de la reacción.

6.4.- Acerca del mecanismo

La distribución de productos con la conversión, figuras 6.3 a 6.5, lleva a postular un mecanismo de reacción similar al sugerido en otros sistemas catalíticos, respecto a que la reacción transcurre según un mecanismo serie-paralelo del tipo



siendo k_1 , k_2 y k_3 las constantes específicas de velocidad.

El propileno se forma, vía reacción primaria, k_1 , mientras que el CO y el CO_2 (CO_x) lo hacen por la reacción de combustión secundaria del propileno, k_3 , y primaria del propano, k_2 . El CO aparece como un producto secundario de la reacción, por lo que su formación ocurre mayoritariamente vía propileno, mientras que el CO_2 es un producto primario (vía propano), aunque una parte (minoritaria) también proviene de la combustión del CO (producto secundario). En este esquema de reacción, la selectividad inicial a propileno estará vinculada a la relación k_1/k_2 mientras que, a mayores niveles

de conversión, la selectividad dependerá de la relación $k_1/(k_2+k_3)$. La marcada disminución de la selectividad a C_3H_6 con la conversión, muy evidente para conversiones superiores al 10%, refleja que los valores de la relación k_3/k_1 son elevados.

Veamos como las propiedades fisicoquímicas del catalizador afectan su comportamiento catalítico. En particular, como las propiedades ácido – base y redox, que han sido señaladas como fundamentales en la activación del alcano y en la selectividad a propileno, pueden afectar la relación k_3/k_1 .

La conversión total de propano a las temperaturas más bajas es inferior al 15% de manera que se puede calcular la velocidad de desaparición de propano, r_{ODH} , asumiendo la validez de un reactor diferencial. Además, en estas condiciones la selectividad a propileno es bastante elevada, por lo que esto representa aproximadamente bien la transformación a olefina. En la tabla 6.3 se muestran estos valores, los cuales son graficados en la figura 6.8, en función de la velocidad de formación de propileno en la reacción de descomposición de IPA, r_{IPA} (ver ítem 5.3.3.2), considerada como una buena medida de la acidez superficial. Para catalizadores con cargas de Mo menores a la necesaria para la monocapa teórica, se observa una variación lineal entre la r_{ODH} y la r_{IPA} . Estos resultados sugieren que la acidez superficial juega un rol importante en la activación de la molécula de alcano.

Si tenemos en cuenta que la acidez de Brønsted del catalizador aumenta con la carga de Mo, se puede inferir que estos sitios mayoritariamente están involucrados en la ruptura de la unión C-H del grupo metileno, etapa que es considerada la determinante de la velocidad. Con la información disponible hasta el momento, puede considerarse que la etapa de abstracción de hidrógeno puede ser el resultado del ataque de un sitio ácido de Brønsted de fuerza moderada (tal como se determinó por DTP de NH_3). La acidez de Brønsted está asociada, en los catalizadores frescos, con la presencia de especies Mo poliméricas (determinadas en el capítulo V) o podría generarse durante la reacción como consecuencia del agua producida. La habilidad de los sitios de Brønsted para interaccionar con alcanos saturados ha sido reconocida por algunos autores [3-4].

En la figura 6.9 se presenta un esquema con un modelo de intermediario que ilustra cómo un sitio de Brønsted es capaz de asistir en la primera etapa de activación del alcano y el rol del puente Mo-O-Mo característico de las especies poliméricas. Michalakos y colab. [5] en catalizadores de V-Mg-O también han asignado al oxígeno del puente V-O-V un rol importante en la etapa determinante de la selectividad en reacciones de oxidación de alcanos livianos. Merece señalarse que en estos

catalizadores las especies poliméricas crecen en función de la carga de Mo, tal como surge de las caracterizaciones DR, XANES y Raman.

Tabla 6.3. Influencia de la carga de MoO_3 en la reacción de ODH de propano y en la descomposición de IPA

% MoO_3	$r_{\text{ODH}} 10^{10}$ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	$r_{\text{IPA}} 10^{10}$ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
0	3.05	3.46
1	5.28	n.d
3.5	6.76	4.65
6.7	9.286	5.19
9.7	17.37	7.77
12.6	28.86	11.56
20	45.38	26.82

n.d. no determinado

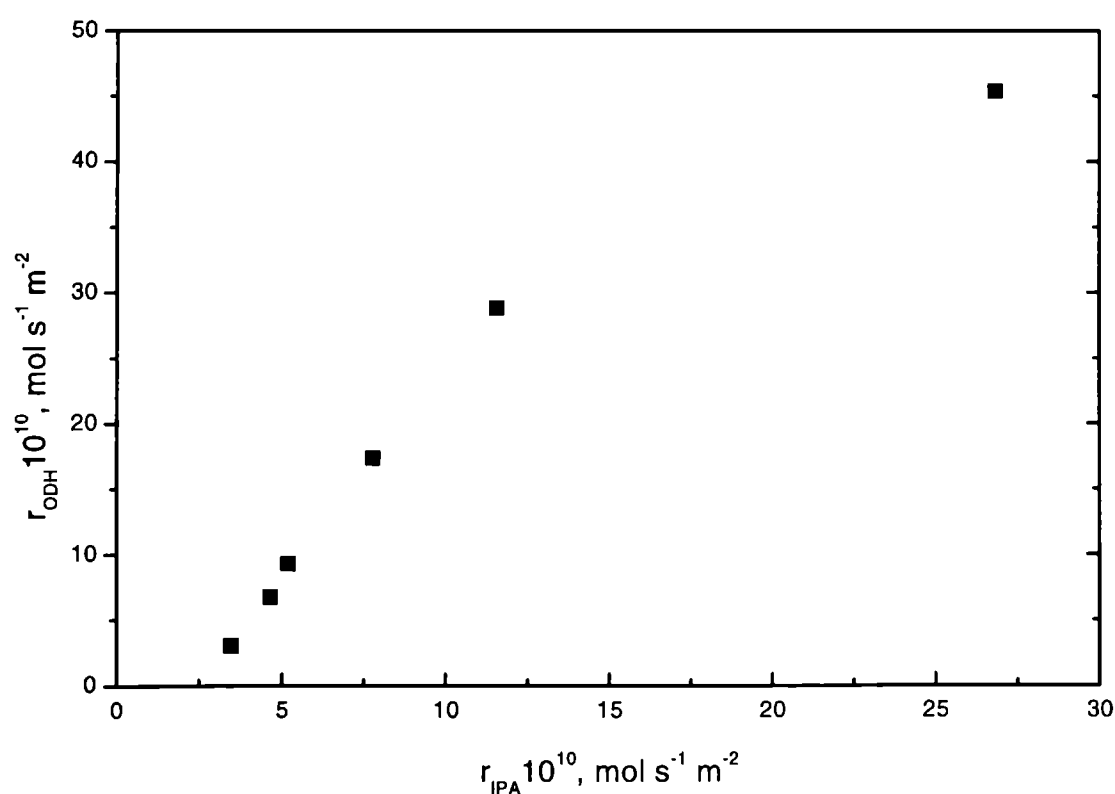


Figura 6.8. Velocidad de desaparición de propano en la reacción de ODH a 773 K versus la velocidad de formación de propileno en la reacción de descomposición de IPA.

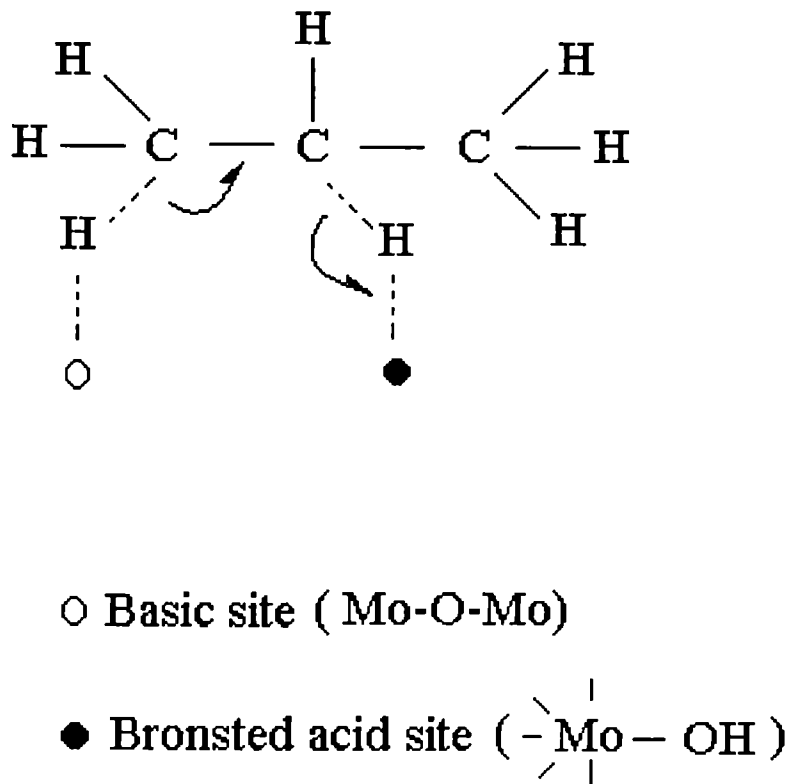


Figura 6.9. Esquema de la interacción sitio activo - intermediario de reacción

Si analizamos la selectividad a propileno, figura 6.5, se puede observar un ligero aumento con la carga de Mo, el cual puede explicarse si tenemos en cuenta dos factores: (i) la disminución en la formación de C2 como consecuencia de la desaparición de sitios ácidos fuertes, responsable de las reacciones de craqueo y (ii) el incremento de sitios básicos (observado por el aumento en la velocidad de deshidrogenación de IPA) o la disminución de sitios ácidos (como consecuencia de una mayor reducibilidad) que permitiría una más fácil desorción de la olefina adsorbida, evitando la reacción consecutiva de formación de CO (claramente un producto secundario).

Otro factor importante que debe considerarse son las propiedades redox de las especies superficiales del catalizador. La mayor reducibilidad de las especies Mo debería conducir a una mayor velocidad de formación de agua, la cual puede considerarse la etapa final de la reacción. En condiciones de reacción el propano reduce las especies Mo superficiales como fue observado por XPS, dónde se pone de manifiesto una similar concentración de especies Mo^{5+} y Mo^{6+} en los catalizadores usados, mientras que en los frescos sólo se observan especies Mo^{6+} . Esto es indicativo de modificaciones dinámicas en la naturaleza de la fase activa, inducidas por la adsorción y la reacción superficial de las especies adsorbidas. El grado de reducción

dependerá de la temperatura, de la presión parcial de O₂ residual y de la concentración de productos. En las condiciones de operación ensayadas un alto consumo de O₂ ha sido detectado para conversiones de propano superiores al 20 %, de manera que la atmósfera de reacción puede considerarse más reductora e inducir cambios en la acidez superficial tal como ha sido puesto de manifiesto por distintos autores. Rajagopal y colab. [6] demostraron que en sistemas reducidos, la acidez de Brønsted es total o parcialmente destruida. Suarez y colab. [7], empleando espectroscopia de infrarrojo, demostraron que la banda de absorción de piridina sobre sitios de Brønsted, en catalizadores de molibdeno-alúmina, tiende a cero a medida que aumenta el grado de reducción.

Es evidente que las propiedades ácido-base y redox del catalizador juegan un papel importante en el mecanismo de reacción. Ambas son insolubles actuando en direcciones que pueden ser opuestas o convergentes. Por ejemplo: como consecuencia de la reacción, el catalizador se reduce; lo cual llevaría a una disminución de la acidez, pero debido a la formación de agua de reacción habría una regeneración de sitios ácidos, restableciendo la actividad superficial. Por lo tanto, la fase activa no está solo asociada a la presencia de una determinada estructura sino es el resultado de la dinámica de estos fenómenos que dependen de la naturaleza del catalizador (número de coordinación del Mo y distancia entre sitios activos) y de su interacción con los reactivos. Por último, para cerrar el ciclo catalítico, hay que considerar la reoxidación del molibdeno superficial, etapa que parece ser más lenta que la reducción a la luz de los resultados de XPS.

Teniendo en cuenta que para conversiones mayores al 20% se puso en evidencia un plateau con las menores selectividades a propileno y una fuerte caída en la concentración de oxígeno, puede suponerse que una muy interesante alternativa tecnológica a estudiar, con el objeto de incrementar el rendimiento a olefinas, sería la de administrar oxígeno a lo largo del reactor integral (vía membranas u otra solución técnica) que asegure una atmósfera reductora moderada, por ejemplo evitando la presencia de hidrógeno sin reaccionar. Esto significaría ponerse en condiciones operativas bastante similares a lo que ocurre a bajas conversiones, razón por la cual el logro de altas selectividades para conversiones entre 0 y 10 % es un objetivo importante en el desarrollo de este tipo de catalizadores.

6.5. Conclusiones Parciales

Los resultados presentados en este capítulo, sobre la reacción de oxideshidrogenación de propano empleando catalizadores de Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nos llevan a señalar las siguientes conclusiones:

- Los catalizadores $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son activos y selectivos a propileno para bajas conversiones. La selectividad a olefina disminuye marcadamente hasta un 10% de conversión para luego alcanzar un plateau que se ubica entre 25 y 30% para conversiones superiores al 20%.
- La conversión de propano aumenta con la carga de Mo, observándose rendimientos a propileno cercanos al 10 % en el catalizador conteniendo 13% de MoO_3 .
- Las curvas de distribución de productos indican que aunque la olefina es inicialmente formada, con selectividades cercanas al 80%, con el aumento de la conversión se transforma de manera importante en óxidos de carbono.
- La evidencia experimental nos lleva a proponer que la reacción transcurre según un esquema serie-paralelo, donde el propileno se oxida fundamentalmente a CO.
- La acidez superficial juega un papel importante en la etapa de activación de la molécula de alcano, y en particular, los sitios ácidos de Brønsted de fortaleza moderada a débil, asociados a especies Mo (Mo-OH), serían los principales responsables de la ruptura de la unión C-H del grupo metileno.
- La selectividad a propileno aumenta ligeramente con la carga de Mo, como consecuencia de una disminución en la formación de compuestos de carbono 2, de un incremento de sitios básicos y/o de una desaparición parcial de sitios ácidos durante la reacción, lo cual permitiría una más fácil desorción de la olefina adsorbida, evitando la reacción consecutiva de formación de CO.
- Los catalizadores son estables no observándose pérdida de la fase activa, con una baja formación de coque, el cual migraría hacia el soporte y es fácilmente removido en presencia de oxígeno a la temperatura de reacción. Una rápida formación de todo el coque formado para dar lugar luego a una fase estable no puede descartarse. Cualquiera sea el mecanismo, resulta importante retener que la fase catalítica es estable durante la reacción y fácilmente regenerable.
- La fase activa es el resultado de la naturaleza del catalizador (número de coordinación del Mo y distancia entre sitios activos) y de la dinámica de los fenómenos superficiales

que afectan la acidez, la reducibilidad y la regeneración del sitio que ha sido reducido en reacción.

El análisis de cómo las distintas propiedades fisicoquímicas del catalizador afectan el proceso catalítico resulta complejo, dado que no es posible estudiarlas en forma individual. Sin duda no todas son igualmente importante.

Teniendo en cuenta que para conversiones mayores al 20% se puso en evidencia un plateau con las menores selectividades a propileno y una fuerte caída en la concentración de oxígeno, puede suponerse que una muy interesante alternativa tecnológica a estudiar, con el objeto de incrementar el rendimiento a olefinas, sería la de administrar oxígeno a lo largo del reactor integral (vía membranas u otra solución técnica) que asegure una atmósfera reductora moderada, por ejemplo evitando la presencia de hidrógeno sin reaccionar. Esto significaría ponerse en condiciones operativas bastante similares a lo que ocurre a bajas conversiones, razón por la cual el logro de altas selectividades para conversiones entre 0 y 10% es un objetivo importante en el desarrollo de este tipo de catalizadores.

Siguiendo el mismo razonamiento del párrafo previo, parece muy importante la presencia de sitios básicos, los que además de participar en alguna de las etapas de la reacción de formación del propileno, pueden favorecer la desorción del mismo disminuyendo el tiempo de contacto de la olefina con el sitio activo y evitando, así, la reacción consecutiva a óxidos del carbono. El incremento en la basicidad del sistema puede lograrse dopando con metales alcalinos o alcalinotérreos.

Las propiedades redox también jugarían un papel importante en esta reacción. Con el objeto de modificar estas propiedades pueden agregarse aditivos que presenten facilidad para modificar sus estados de oxidación, adsorbiendo y donando oxígenos a la superficie catalítica.

Con objeto de dilucidar qué propiedades afectan más fuertemente la reacción de ODH de propano se presentan a continuación los resultados de mezclas mecánicas y de la adición de dopantes básicos (Ca y Li) y posibles modificadores redox (Sb y Cr)

Referencias

- 1.- Meunier F.C., Yasmeen A., Ross J.R.H., *Catalysis Today* **37** (1997) 33.
- 2.- Barbier J. en “*Catalyst Deactivation*”, Delmon B. and Froment G. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, **34** (1987) 1.
- 3.- Bandiera J., Dufaux M., Taârit Y.B., *Applied Catal. A: General*, **148** (1997) 283.
- 4.- Watson R.B., Oskan U.S., *J. Catal.*, **191** (2000) 12.
- 5.- Michalakos P.M., Kung M.C., Jahan I., Kung H.H., *J. Catal.*, **140** (1993) 226.
- 6.- Rajagopal S., Marzari J.A., Miranda R., *J. Catal.*, **151** (1995) 192.
- 7.- Suarez W., Dumesic J.A., Hill C.G. Jr , *J. Catal.*, **94** (1985) 408.

CAPÍTULO VII

7.1.- Introducción

La forma que el componente activo está presente en un catalizador heterogéneo es de primordial importancia en catálisis y define al sitio activo. En los catalizadores soportados el componente activo puede encontrarse: (1) disperso pero reteniendo su identidad química ya sea como pequeños cristales o formando una fase amorfa, (2) formando un nuevo compuesto estequiométrico con el soporte, (3) formando una solución sólida con el soporte o (4) presentarse formando una "monocapa". Dos tipos de catalizadores en monocapa han sido definidos en la bibliografía. Aquéllos donde el componente activo cubre geoméricamente la superficie del soporte y aquéllos donde la cantidad de especie soportada está *anclada* químicamente a la superficie. Catalizadores con propiedades catalíticas similares pueden obtenerse mezclando mecánicamente ambos óxidos. Con el objeto de estudiar la influencia del método de preparación y obtener información tendiente a dilucidar el rol de las especies Mo en la reacción bajo estudio se prepararon mezclas mecánicas entre MoO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El molibdeno es particularmente interesante para ser usado en simples mezclas mecánicas debido a su habilidad para dispersarse espontáneamente sobre la superficie de un soporte formando una monocapa o submonocapa. La activación térmica de procesos difusivos de un material sólido sobre otro, proceso llamado "mojado sólido-sólido" es una ruta para la preparación de catalizadores tales como $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1, 2].

7.2.- Caracterización de mezclas mecánicas $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

A continuación se presentan los resultados de caracterización de las mezclas mecánicas $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ las cuales se prepararon tal como se indicó en el capítulo IV (punto 4.6), conteniendo 3.6 (baja carga), 12.7 (carga intermedia menor a la monocapa) y 20% (carga superior a la monocapa teórica) de MoO_3 , y que han sido denominadas 3MM, 13MM y 20MM, respectivamente.

7.2.1. Superficie Específica

Las superficies específicas BET de las muestras frescas y usadas en la reacción de oxideshidrogenación, determinadas en las condiciones indicadas en el Anexo (punto 4.1), son mostradas en la tabla 7.1. Las superficies teóricas para las muestras frescas fueron calculados por la ecuación (7.1) [3]

$$(S_{\text{BET}})_{\text{Teor}} = (S_{\text{BET}})_{\text{MoO}_3} \cdot R_m + (S_{\text{BET}})_{\text{Al}_2\text{O}_3} (1 - R_m) \quad (7.1)$$

en la cual $(S_{\text{BET}})_{\text{MoO}_3}$ y $(S_{\text{BET}})_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ corresponde a los valores de S_{BET} del MoO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivamente y R_m es la relación de masas definida como

$$R_m = \text{Peso MoO}_3 / (\text{Peso MoO}_3 + \text{Peso } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) \quad (7.2)$$

Tabla 7.1. Composición y superficie específica BET de las mezclas mecánicas $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Muestra	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$			%MoO ₃ Nominal	$S_{\text{BET}}^{(a)}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
	Fresca	Usada	Teórica		
3MM	172.4	165.2	178	3.6	182.3
13MM	157.0	153.5	161	12.7	166.0
20MM	144.0	145.0	148	20.0	101.0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	184.6	----		0	----
MoO_3	1	----		100	----

(a) Valores de S_{BET} de los catalizadores impregnados con igual carga de MoO_3 . Tabla 5.1.

Teniendo en cuenta la precisión del método BET no se observan diferencias entre los valores de superficie específica de las mezclas mecánicas, frescas y usadas en la reacción de oxideshidrogenación, con los valores calculados por la fórmula 7.1. Debido a la baja superficie BET del MoO_3 la superficie de la mezcla mecánica prácticamente corresponde a la superficie de la alúmina. Si comparamos los valores de

S_{BET} de la mezcla 3MM y 13MM, con los correspondientes a los catalizadores impregnados con igual carga de MoO_3 tampoco se observan diferencias significativas (~5%). Sin embargo la superficie para la muestra 20MM es marcadamente superior a la obtenida por impregnación.

7.2.2.-Microscopia Electrónica de Barrido

Las muestras fueron examinadas por microscopia electrónica de barrido. Las características del equipo y condiciones experimentales son indicadas en el Anexo (punto 4.4). La textura de las mezclas mecánicas frescas fue heterogénea con pequeñas partículas de MoO_3 puro distribuidas entre partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tal como puede observarse en la figura 7.1 para el catalizador 13MM. Sin embargo, las micrografías de las muestras usadas se asemejan a las de los catalizadores impregnados. En las figuras 7.2 y 7.3 se presentan las micrografías para la muestra 13MM usada y la correspondiente al catalizador impregnado con igual carga de Mo, respectivamente.



Figura 7.1.- Micrografía SEM correspondiente a la mezcla mecánica 13MM fresca.

Escala 10 μm



Figura 7.2.- Micrografía SEM correspondiente a la mezcla mecánica 13MM usada.
Escala 10 μm .



Figura 7.3.- Micrografía SEM correspondiente al catalizador impregnado 13 Mo/ γ - Al_2O_3 fresco. Escala 10 μm

Por EDAX se pudo determinar que en las muestras usadas el Mo se encuentra altamente disperso sobre la matriz de la alúmina, con una composición homogénea en concordancia con los % de preparación. A partir de estos resultados SEM, es evidente que después de reacción y como consecuencia del tratamiento térmico se produce el fenómeno llamado "mojado sólido-sólido" por el cual el Mo migra superficialmente sobre la γ -Al₂O₃ que actúa como soporte. Esta dispersión espontánea del Mo sobre la superficie de la Al₂O₃, ha sido observada por otros autores [1, 2, 4] y constituye una ruta para la preparación directa de catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃.

7.2.3.- Difracción de rayos X

En las figuras 7.4 a 7.6. se muestran los difractogramas de rayos X para las mezclas mecánicas en su estado fresco (sin calcinar), calcinadas a 723 y 873 K y después de ser usadas en la reacción de oxideshidrogenación. Para las muestras frescas sin calcinar o "muestras secas", figuras 7.4 (a) a 7.6 (a), puede observarse que los difractogramas corresponden a la suma de los dos óxidos, es decir contiene las reflexiones características de MoO₃ ortorrómbico cristalino ($2\theta = 27.3^\circ, 23.3^\circ, 25.7^\circ$ y 12.8° , JPCDS 5-508) juntamente con las de la γ -Al₂O₃. ($2\theta = 45.8^\circ$ y 37.6° , JPCDS 10-425), y como es de esperar, la intensidad de los picos de MoO₃ aumenta a medida que el contenido de MoO₃ es mayor.

Las mezclas mecánicas son utilizadas en la oxideshidrogenación de propano sin previa calcinación. Una vez que son sometidas a reacción, los patrones de difracción presentan importantes cambios. Para la 3MM y 13MM, figuras 7.4 (d) y 7.5 (d), las líneas de difracción de MoO₃ han desaparecido, solo se observan aquéllas asignadas a la γ -Al₂O₃ y el espectro se asemeja al del catalizador impregnado con igual carga de Mo. Estos resultados están en total concordancia con las evidencias aportadas por SEM-EDAX. Para la muestra 20MM, figura 7.6 (d), el difractograma presenta una marcada disminución en la intensidad de los picos correspondientes al MoO₃. Tomando la intensidad del pico a $2\theta = 23.3^\circ$ se puede estimar que la cantidad residual de MoO₃ es de aproximadamente 4.8 %. Además, se observa un cambio importante en la intensidad relativa de los picos asignados a los planos cristalinos (040) y (060) de MoO₃. El patrón de difracción se ajusta a la ficha JPCDS 35-609 también perteneciente a trióxido de molibdeno ortorrómbico.

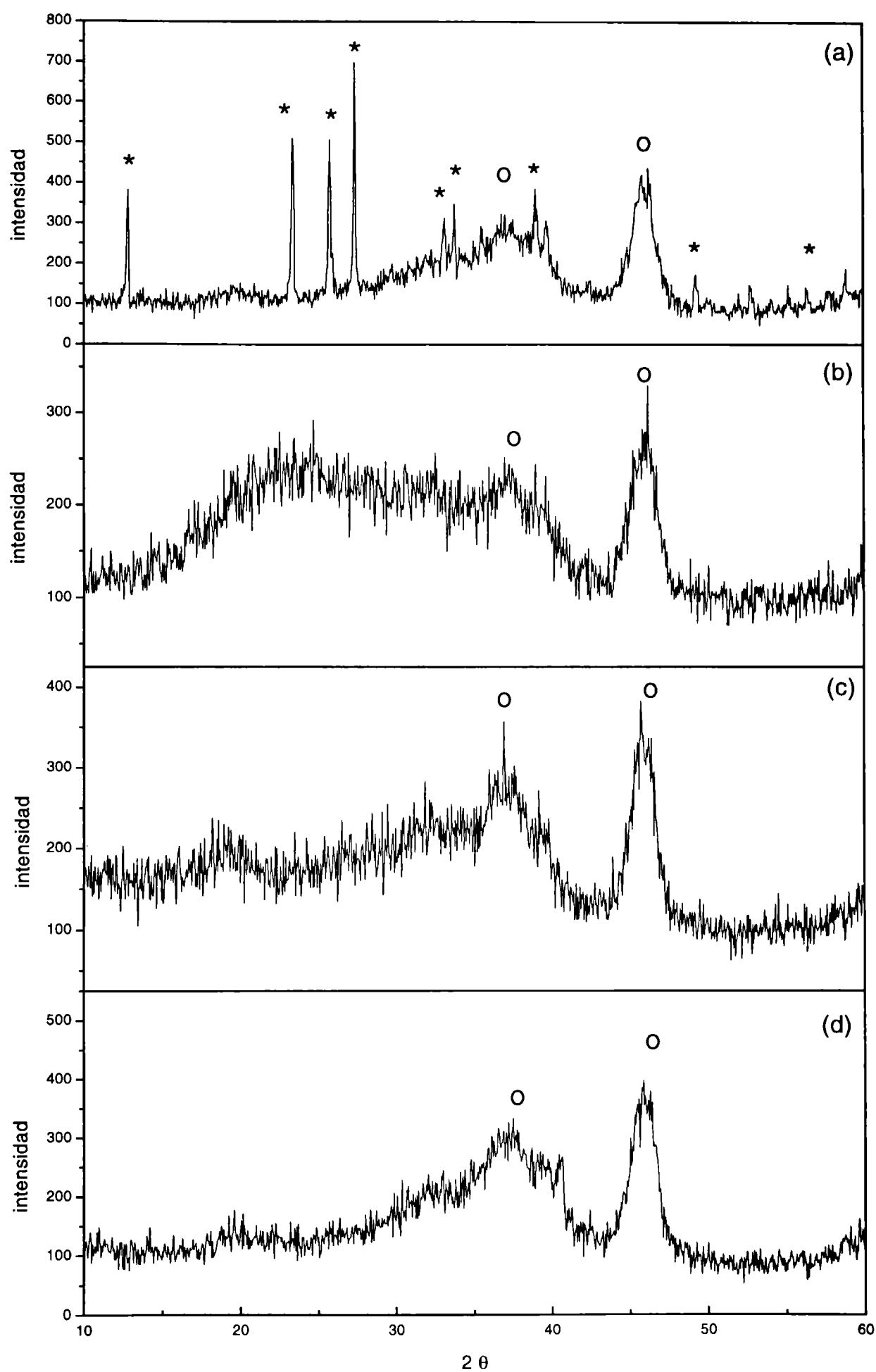


Figura 7.4. Patrones de difracción para la mezcla mecánica 3MM sometida a distintos tratamientos. (a) Muestra fresca “seca”, sin calcinar; (b) fresca, calcinada a 723 K; (c) fresca, calcinada a 873 K; (d) muestra usada en la reacción de ODH. (*) MoO_3 (JPCDS 5-508), (o) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (JPCDS 10-425).

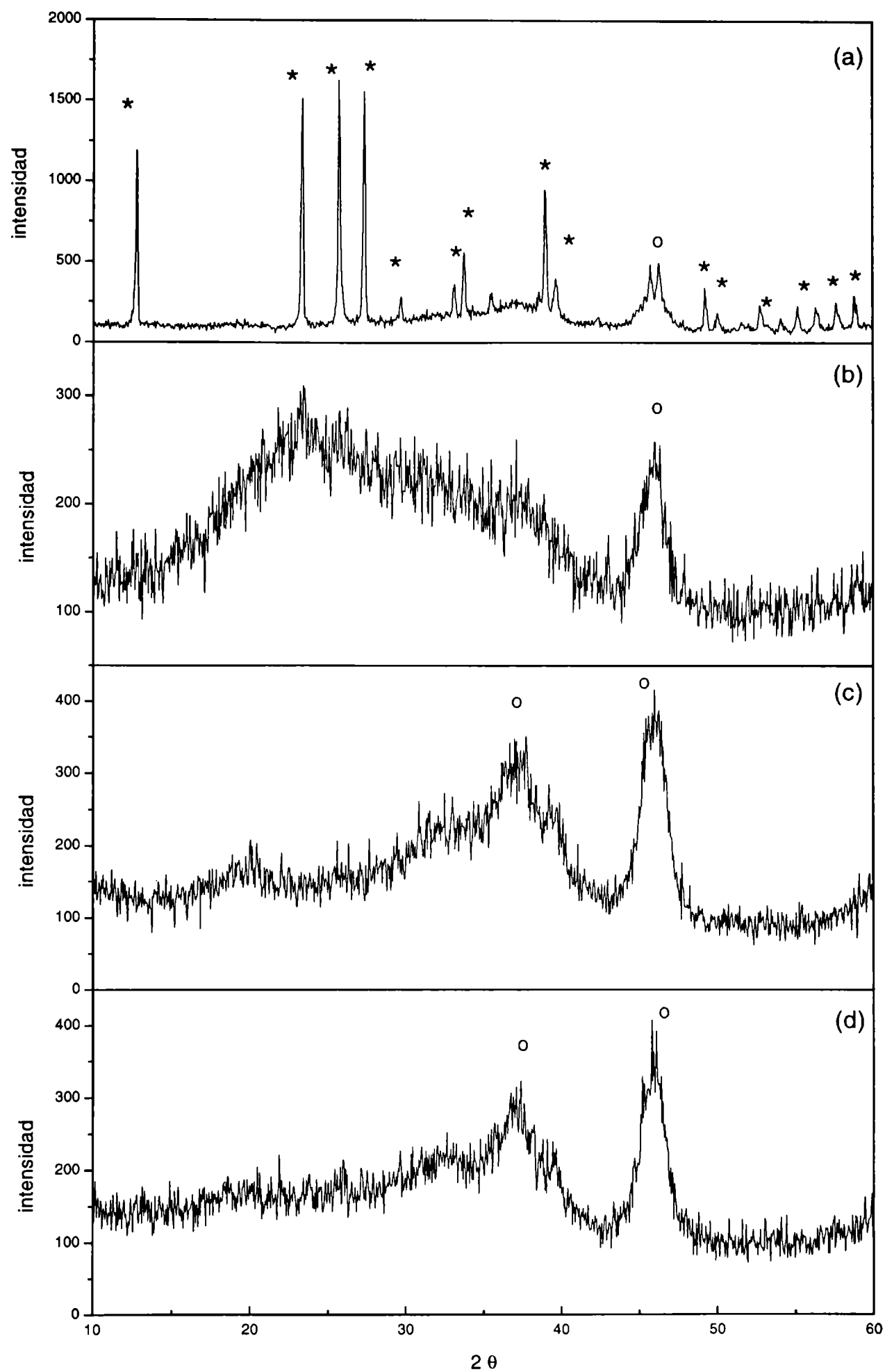


Figura 7.5. Patrones de difracción para la mezcla mecánica 13MM sometida a distintos tratamientos. (a) Muestra fresca “seca”, sin calcinar; (b) fresca, calcinada a 723 K; (c) fresca, calcinada a 873 K; (d) muestra usada en la reacción de ODH. (*) MoO_3 (JPCDS 5-508), (o) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (JPCDS 10-425).

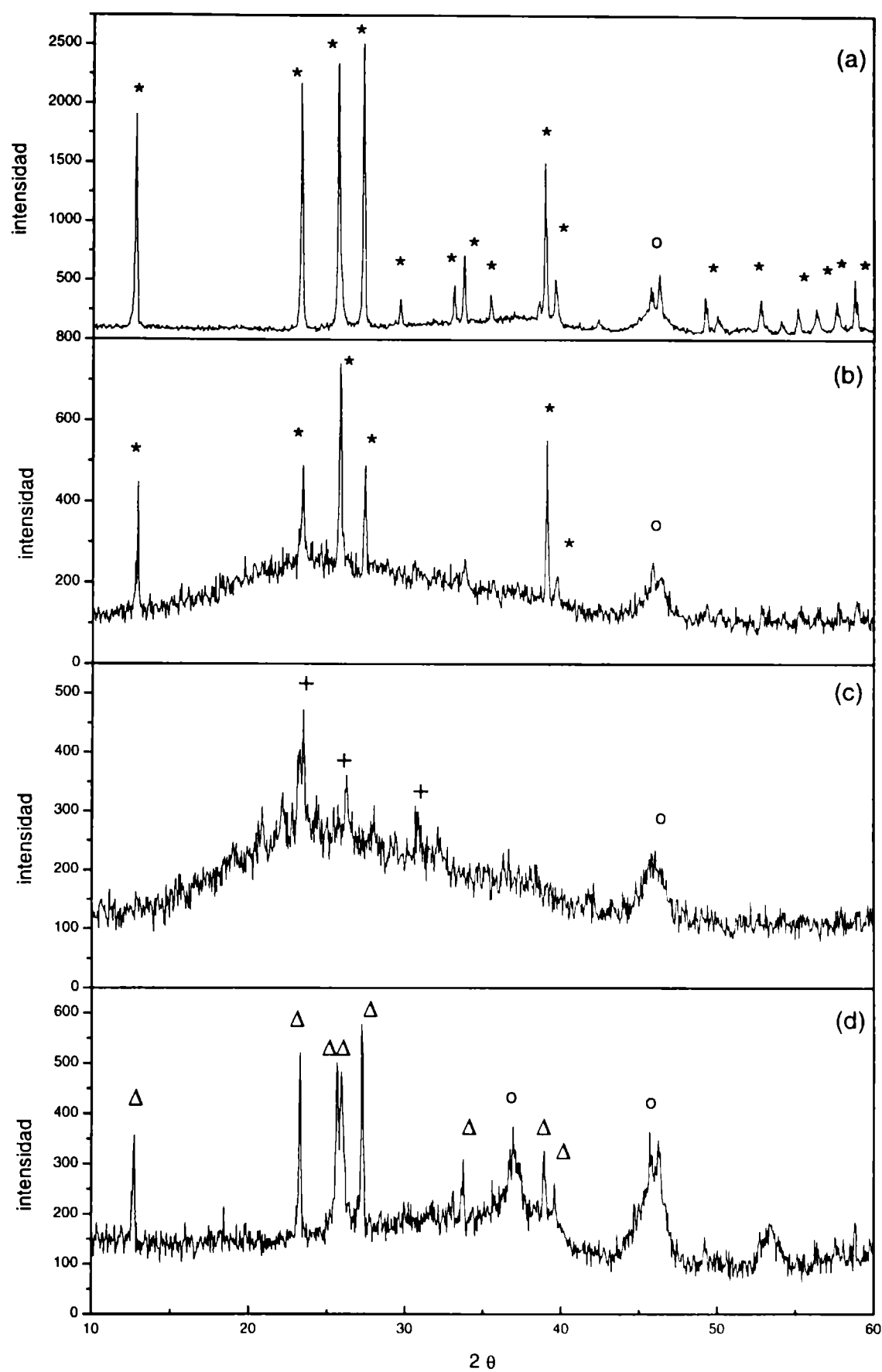


Figura 7.6. Patrones de difracción para la mezcla mecánica 20MM sometida a distintos tratamientos. (a) Muestra fresca “seca”, sin calcinar; (b) fresca, calcinada a 723 K; (c) fresca, calcinada a 873 K; (d) muestra usada en la reacción de ODH. (*) MoO_3 (JPCDS 5-508), (o) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (JPCDS 10-425), (+) $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (JPCDS 23-764), (Δ) MoO_3 (JPCDS 35-609)

Estos resultados ponen en evidencia que durante la reacción se produce la dispersión de MoO_3 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como consecuencia de la activación térmica. Con objeto de ver la influencia de la atmósfera de reacción en el mecanismo de migración, las mezclas mecánicas frescas se calcinaron en condiciones de aire estático a presión atmosférica y a dos niveles de temperatura: 723 K que corresponde a la menor temperatura de reacción, y 873 K que corresponde a la temperatura de calcinación de los catalizadores impregnados. En ambos casos el tiempo de calcinación fue de 3 horas. Las muestras también, se calcinaron en flujo de helio libre de humedad durante 1 hora a 723 K. Cabe destacar que el procedimiento experimental en los ensayos catalíticos incluye una etapa de calentamiento del lecho en flujo de helio, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción, momento en el cual se alimentan los reactivos. Durante esta etapa se iniciaría, por activación térmica, la migración de las especies Mo sobre la alúmina.

Después del tratamiento térmico en aire a 773 K los patrones de difracción de las muestras 3MM y 13MM no presentan ninguna reflexión correspondiente a MoO_3 (figuras 7.4 (b) y 7.5 (b)) y resultan ser similares a los obtenidos para los catalizadores impregnados con igual carga de Mo (figura 5.2). Los DRX, cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo a 873 K, son idénticos a los obtenidos después de reacción y esencialmente iguales a la alúmina original. Si observamos los patrones de difracción obtenidos cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo durante 1 hora en flujo de helio (similar al que sufriría en la etapa de calentamiento previa a los ensayos catalíticos, figura 7.7) la dispersión no se habría completado ya que aún en la 3MM, se detectan picos correspondientes a MoO_3 residual.

Se ha reportado en bibliografía la importancia de la presencia de agua para la activación de la migración, probablemente vía la formación de $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ sobre el soporte [5]. La migración se inicia durante el período de calentamiento previo a los ensayos catalíticos y se completa durante la reacción en un proceso relativamente rápido. De un análisis de estos resultados la atmósfera de reacción favorecería el mecanismo de migración.

El comportamiento para la mezcla con 20% de MoO_3 es diferente. Como se observa en la figura 7.6 (b), el MoO_3 es aún detectado después del tratamiento a 723 K aunque con una importante disminución en la intensidad de los picos y consistente con el hecho de haber superado la capacidad de monocapa. Siguiendo el procedimiento empleado para el caso de la muestra usada en reacción, pudo estimarse una cantidad

residual de MoO_3 de aproximadamente 4.5 %. Sin embargo, cuando el tratamiento térmico es realizado a 873 K, el DRX revela la presencia de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (JPCDS 23-764) igual que en el catalizador impregnado. Comparando con el espectro correspondiente a la muestra después de reacción, la formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ no puede descartarse, pero es evidente que el mecanismo de migración se ve alterado bajo la atmósfera reactiva.

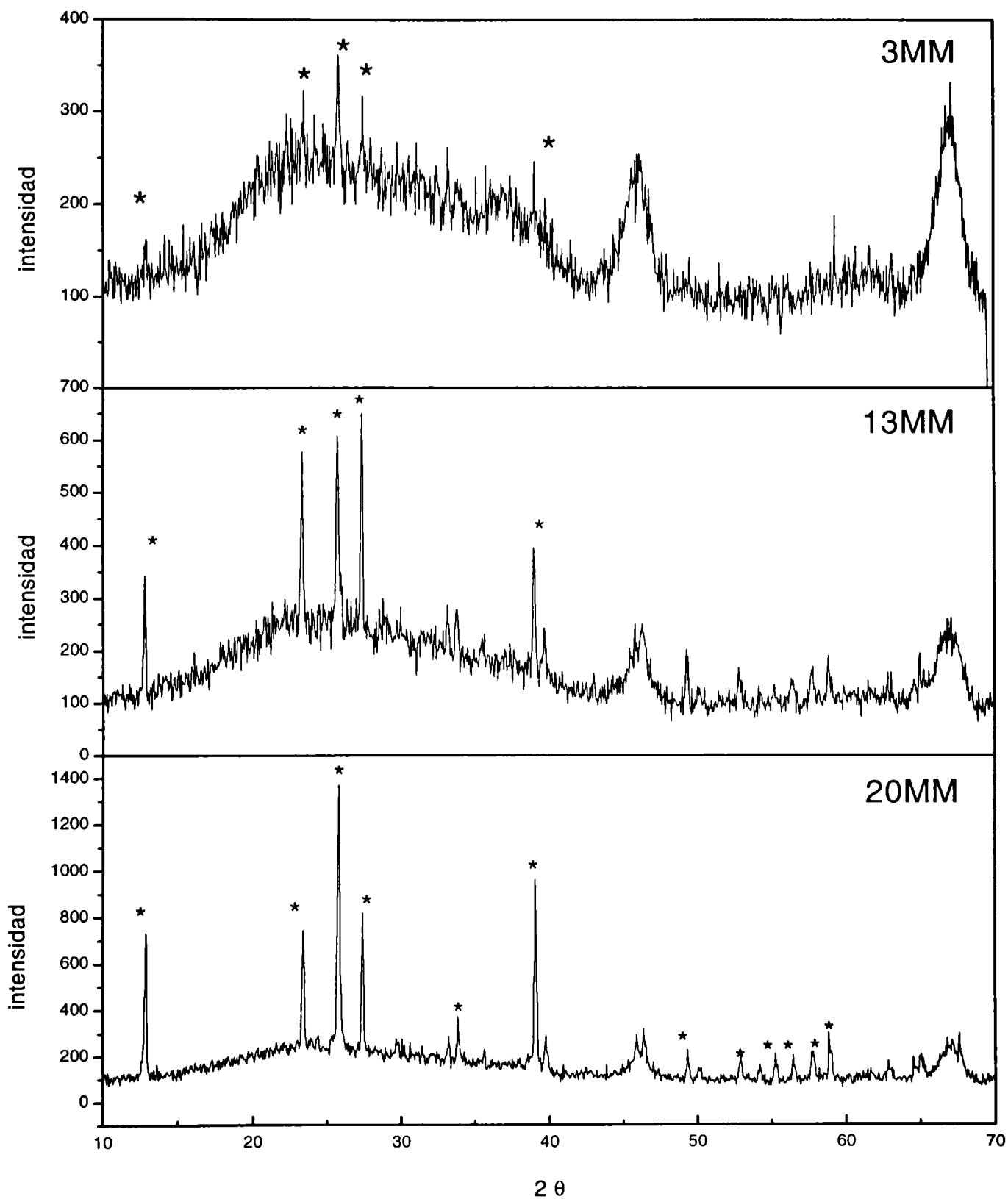


Figura 7.7.- Patrones de difracción de las muestras mecánicas sometidas a un calentamiento en flujo de He a 773 K. (*) MoO_3 (JPCDS 5-508)

7.2.4.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En las figuras 7.8 a 7.16, se presentan los espectros XPS experimentales y sus correspondientes espectros ajustados, tanto para las muestras frescas calcinadas a 723 y 873 K como para las muestras usadas en la reacción de oxideshidrogenación. En estas muestras solo se examinó la señal correspondiente a Mo_{3d} , Al_{2p} y C_{1s} . El análisis cuantitativo y los parámetros de ajuste fueron idénticos al aplicado para las muestras impregnadas (5.3.4.4). Los correspondientes valores de energía de enlace se encuentran resumidos en la tabla 7.2.

En las muestras frescas, calcinadas a 723 y 873 K, solo se observa Mo^{+6} ($E_b = 233.0$ y 236.1 ± 0.1 eV para el $\text{Mo}_{3d5/2}$ y $\text{Mo}_{3d3/2}$, respectivamente).

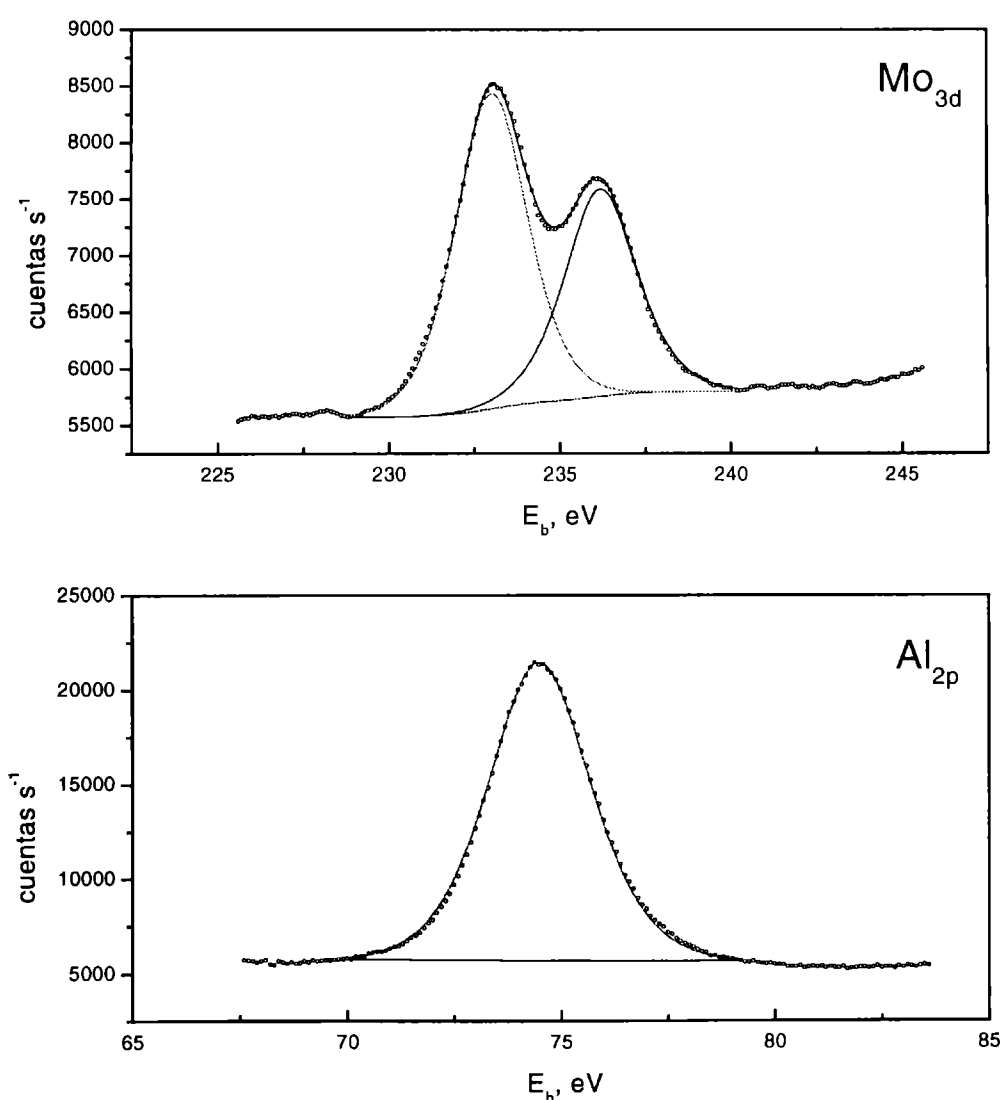


Figura 7.8.- Espectros XPS del Mo_{3d} y Al_{2p} para la mezcla mecánica 3MM calcinada a 723 K. (° datos experimentales, – ajuste).

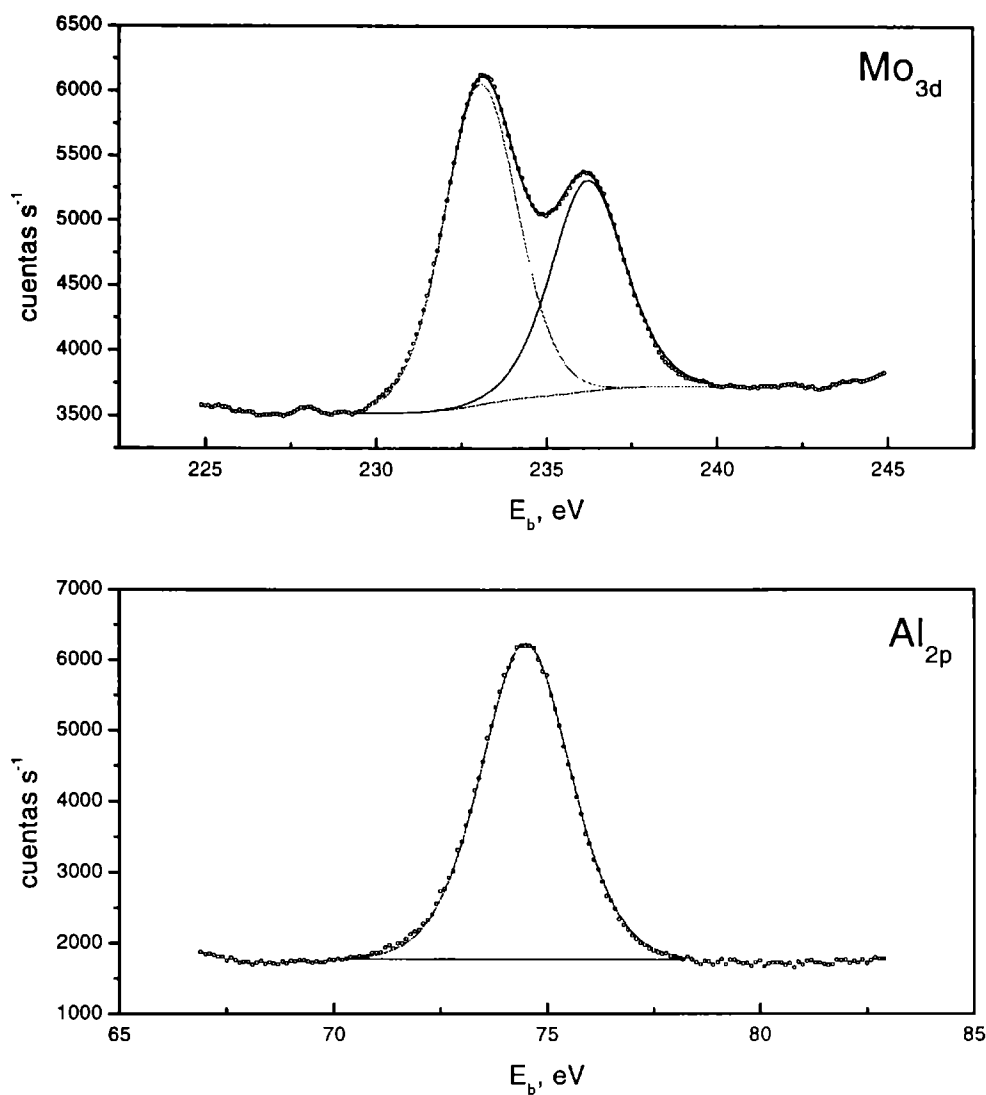


Figura 7.9.- Espectros XPS del Mo_{3d} y Al_{2p} para la mezcla mecánica 3MM calcinada a 873 K

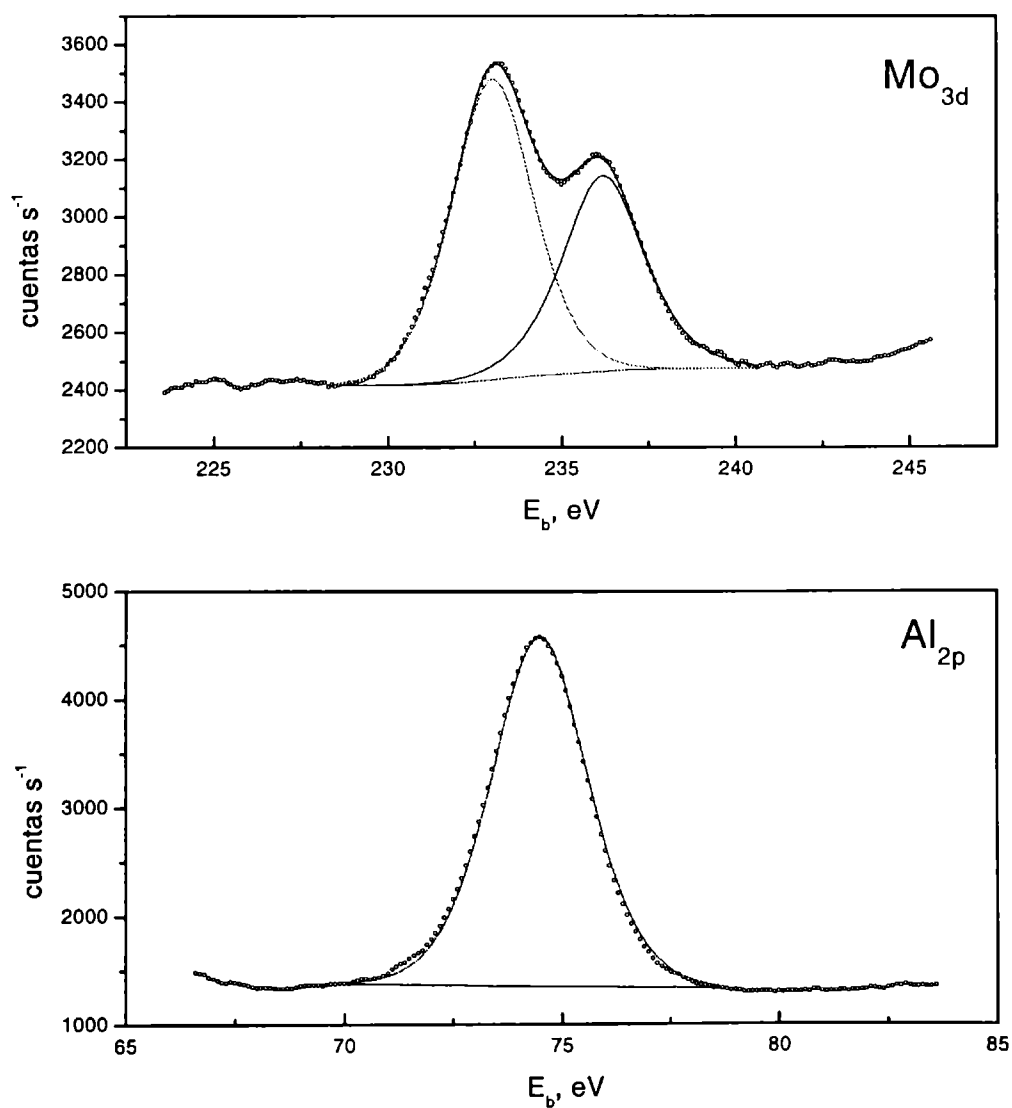


Figura 7.10.- Espectros XPS del Mo_{3d} y Al_{2p} para la mezcla mecánica 3MM después de ser usada en la reacción de ODH.

Para la muestra 3MM usada no se observan cambios en la energía de enlace siendo su relación atómica $\text{Mo}_{3d}/\text{Al}_{2p} = 0.038$, valor intermedio entre los correspondientes a las muestras calcinadas a 723 y 873 K y superior al de la muestra impregnada. Sin embargo, en las muestras usadas 13MM y 20MM, los espectros revelan la presencia de especies Mo en distintos estados de oxidación.

Para la muestra 13MM usada fueron necesarios dos dobletes de Mo_{3d} para el ajuste de los datos experimentales, uno correspondiente a Mo^{+6} y otro a Mo^{+5} . Teniendo en cuenta el área del doblete asignado a Mo^{+5} ($E_b \text{ Mo}_{3d5/2} = 231.2 \pm 0.1 \text{ eV}$, $E_b \text{ Mo}_{3d3/2} = 234.3 \pm 0.1 \text{ eV}$) y el área total, se estimó que el 32 % del Mo hexavalente se ha reducido en condiciones de reacción, valor ligeramente inferior al de la muestra impregnada con igual carga de MoO_3 (39.6%). En bibliografía se reportan que algunas especies iónicas aisladas de Mo^{+4} , como consecuencia de efectos de relajación, tienen energías de enlaces anormalmente altas y similares a las asignadas a Mo^{+5} [6]. De manera que no puede descartarse que una fracción de especies Mo se encuentren en estado de oxidación +4.

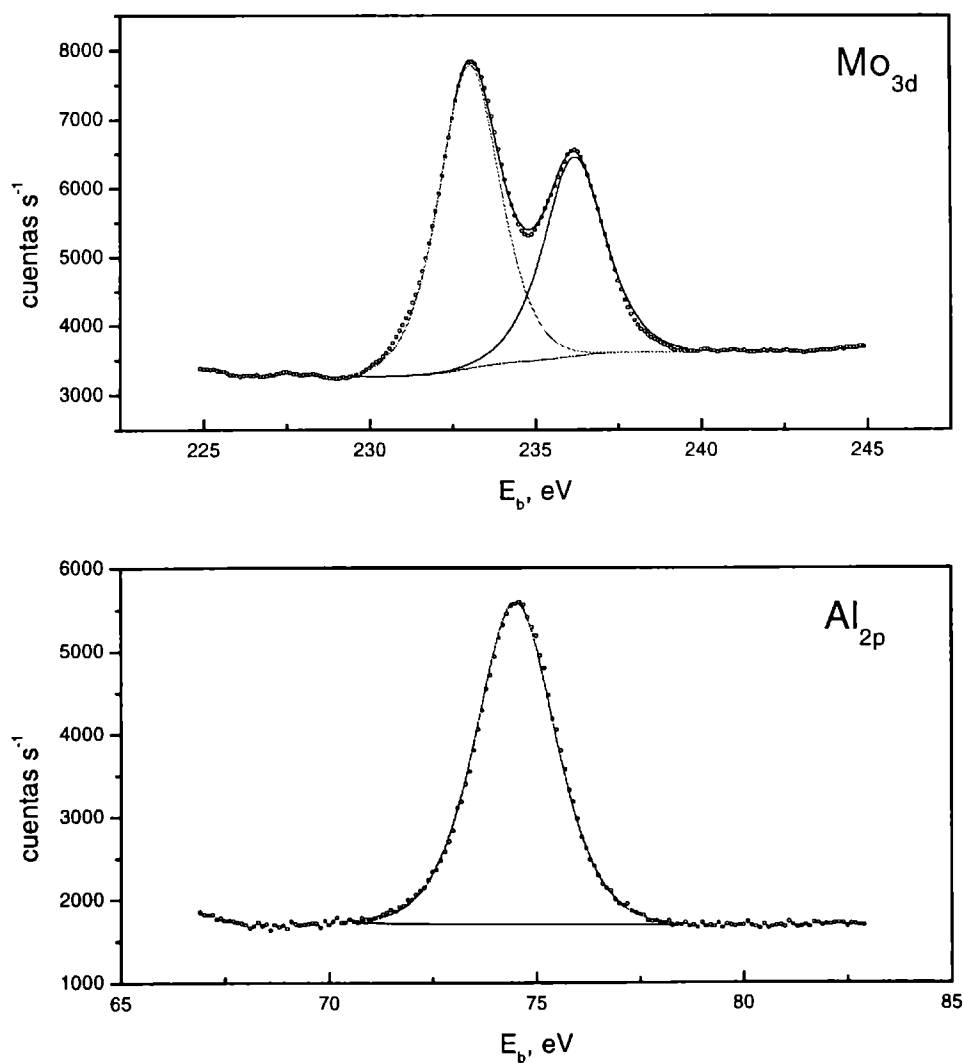


Figura 7.11.- Espectros XPS del Mo_{3d} y Al_{2p} para la mezcla mecánica 13MM calcinada a 723 K

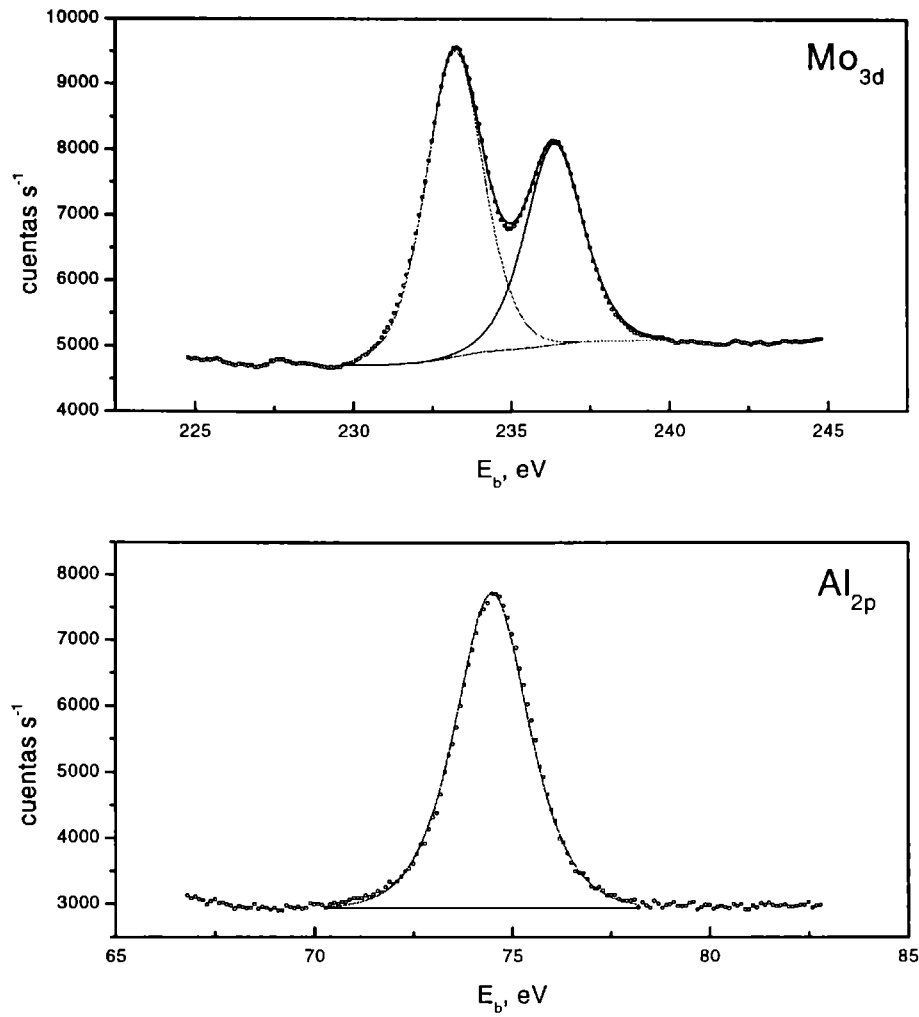


Figura 7.12.- Espectros XPS del Mo_{3d} y Al_{2p} para la mezcla mecánica 13MM calcinada a 873 K

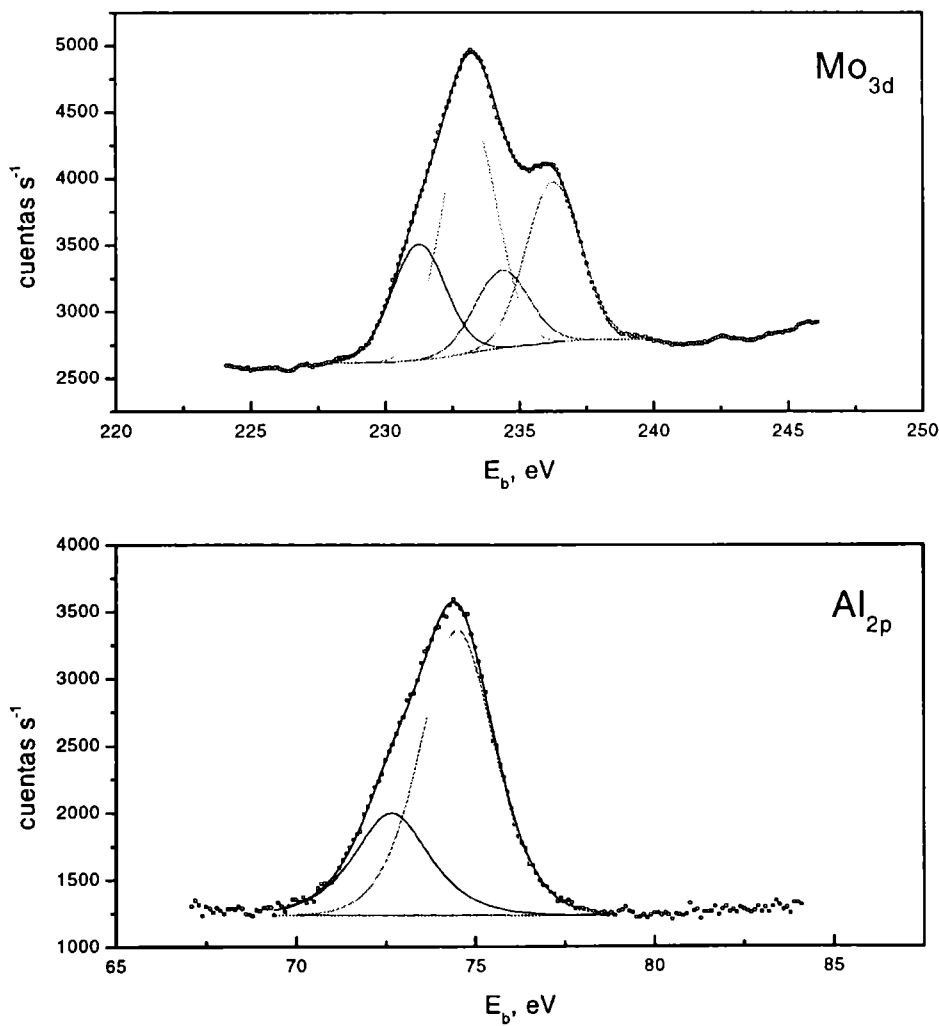


Figura 7.13.- Espectros XPS del Mo_{3d} y Al_{2p} para la mezcla mecánica 13MM después de ser usada en la reacción de ODH.

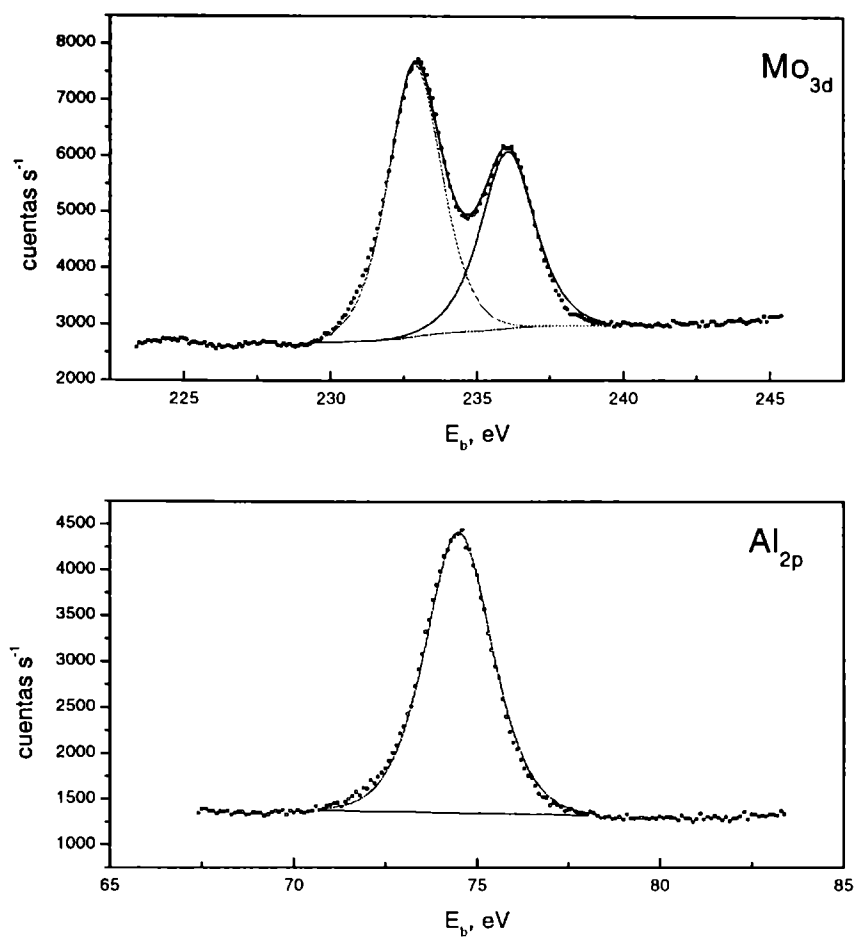


Figura 7.14.- Espectros XPS del Mo_{3d} y Al_{2p} para la mezcla mecánica 20MM calcinada a 723 K

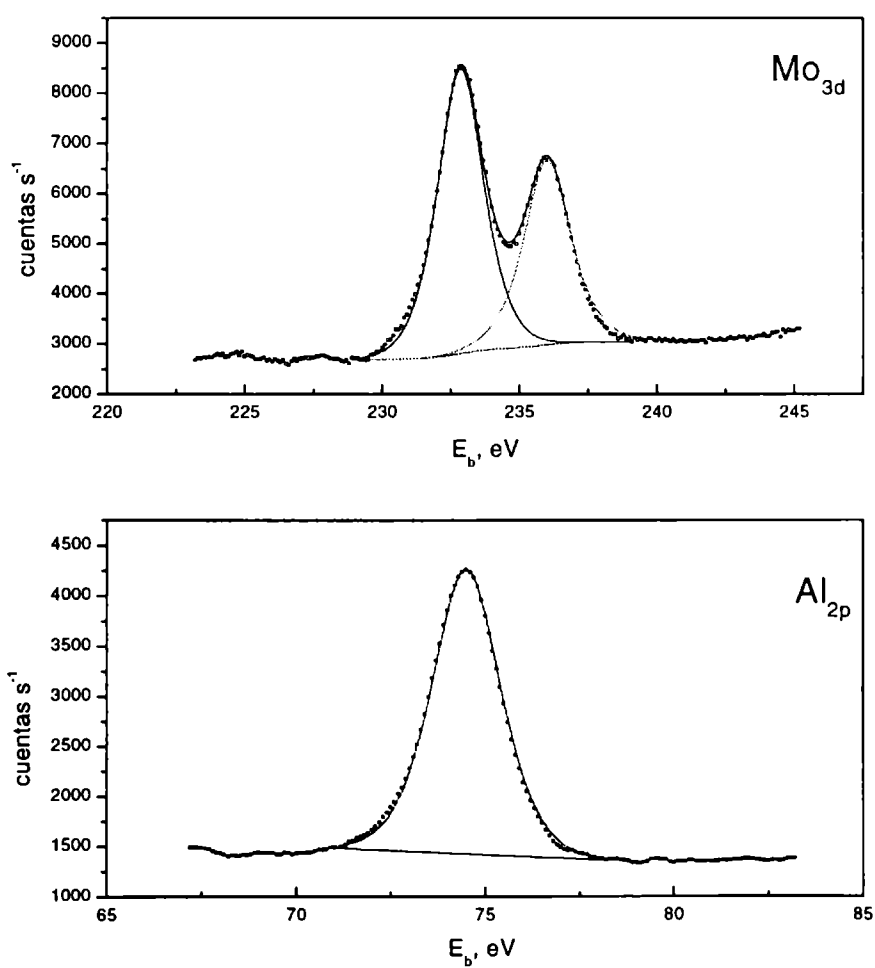


Figura 7.15.- Espectros XPS del Mo_{3d} y Al_{2p} para la mezcla mecánica 20MM calcinada a 873 K

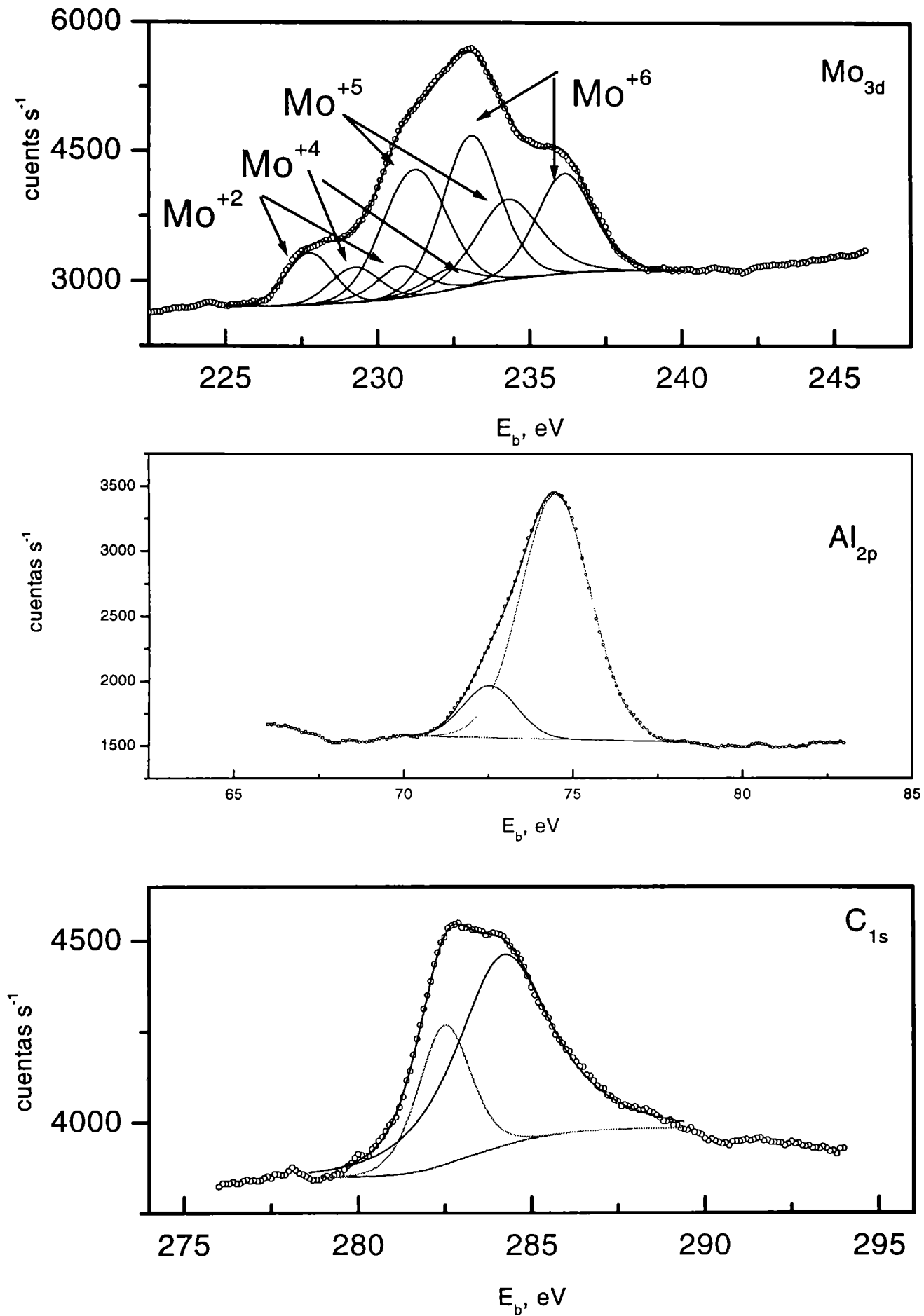


Figura 7.16.- Espectros XPS del Mo_{3d}, Al_{2p} y C_{1s} para la mezcla mecánica 20MM después de ser usada en la reacción de ODH.

Otra característica de esta muestra es la asimetría observada en el pico correspondiente al Al_{2p}. Un buen ajuste del espectro supone la aparición de otro pico a energías de enlace similares a las encontradas para Al pero este comportamiento no puede ser explicado hasta el momento.

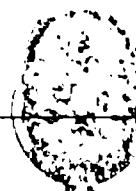


Tabla 7.2 .- Energías de enlaces obtenidas por ajuste de las señales de XPS de las mezclas mecánicas y sus relaciones atómicas

Muestra	Estado ^(a)	Energía de enlace, eV			Mo _{3d} /Al _{2p}	Mo/Al ^(b)
		Mo _{3d5/2}	Mo _{3d3/2}	fwhm		
3MM	F723	233.0	236.2	2.5	0.018	0.0132
	F873	233.1	236.2	2.5	0.043	(0.022)
	U	233.0	236.2	2.7	0.038	
13MM	F723	233.0	236.2	2.2	0.105	0.0515
	F873	233.2	236.2	2.1	0.124	(0.100)
	U	233.1	236.2	2.4	0.096	
20MM		231.2	234.3	2.3		
	F723	232.9	236.0	2.2	0.178	0.0885
	F873	232.9	236.0	2.0	0.213	(0.112)
	U	233.1	236.1	2.4	0.197	
		231.2	234.3	2.4		
		229.2	232.3	1.9		
		227.7	230.7	1.8		

(a) F723: muestra fresca calcinada a 723 K, F873: muestra fresca calcinada a 873 K, U: muestra usada en la reacción de ODH de propano. (b) Los valores entre paréntesis corresponden a la relación Mo_{3d}/Al_{2p} de los catalizadores impregnados frescos con igual carga de Mo (Tabla 5.6)

Como puede verse en la cuarta columna de la tabla la relación atómica Mo_{3d}/Al_{2p} es similar al valor del catalizador obtenido por impregnación con igual carga de MoO₃.

Para la muestra 20MM usada, el espectro XPS para el Mo_{3d} es marcadamente diferente. Cuatro dobletes fueron necesarios para un adecuado ajuste del espectro. Además de la presencia de Mo⁺⁵ se observa la presencia de especies Mo⁺⁴ (E_b Mo_{3d5/2}= 229.2 eV) y Mo⁺² (E_b Mo_{3d5/2}= 227.7 eV) similares a las existentes en Mo₂C. Grunert y colab. [7] han reportado que líneas con energía de enlace típicas del Mo⁺² pueden originarse a partir de especies Mo⁺² o a partir de iones Mo⁺⁴ apareados formando una doble unión. La aparición de una nueva señal a 282.6 eV en la región de energías de enlace del C_{1s} correspondiente a los carburos [8], aportaría alguna evidencia sobre la presencia de estas especies de Mo⁺². En esta muestra se observó 100% de consumo de O₂ a 823 K, de manera que el catalizador estuvo expuesto durante cierto tiempo a

condiciones reductoras más severas que pueden explicar la presencia de especies Mo en distintos estados de oxidación. Sin embargo, resulta llamativa la formación de carburos en las condiciones experimentales de este trabajo, por lo que sería necesario un estudio más profundo para asegurar su presencia. Igual que en la mezcla 13MM, se observa la asimetría en la banda correspondiente al Al_{2p} .

En todas las muestras, la relación atómica superficial Mo_{3d}/Al_{2p} , mostrada en la tabla 7.2, aumentó con la temperatura de calcinación mientras que su valor fue intermedio en las muestras sometidas a reacción. Los valores cuando la calcinación se realizó a 873 K son superiores a los obtenidos en las muestras impregnadas con igual carga de MoO_3 especialmente en la muestra 20MM. En la figura 7.17 la relación atómica Mo_{3d}/Al_{2p} es graficada versus la relación atómica nominal. Como puede verse la linealidad es muy buena aún hasta cargas del 20% de MoO_3 a diferencia de los catalizadores impregnados que mostraron una desviación de la linealidad cuando se supera la monocapa teórica.

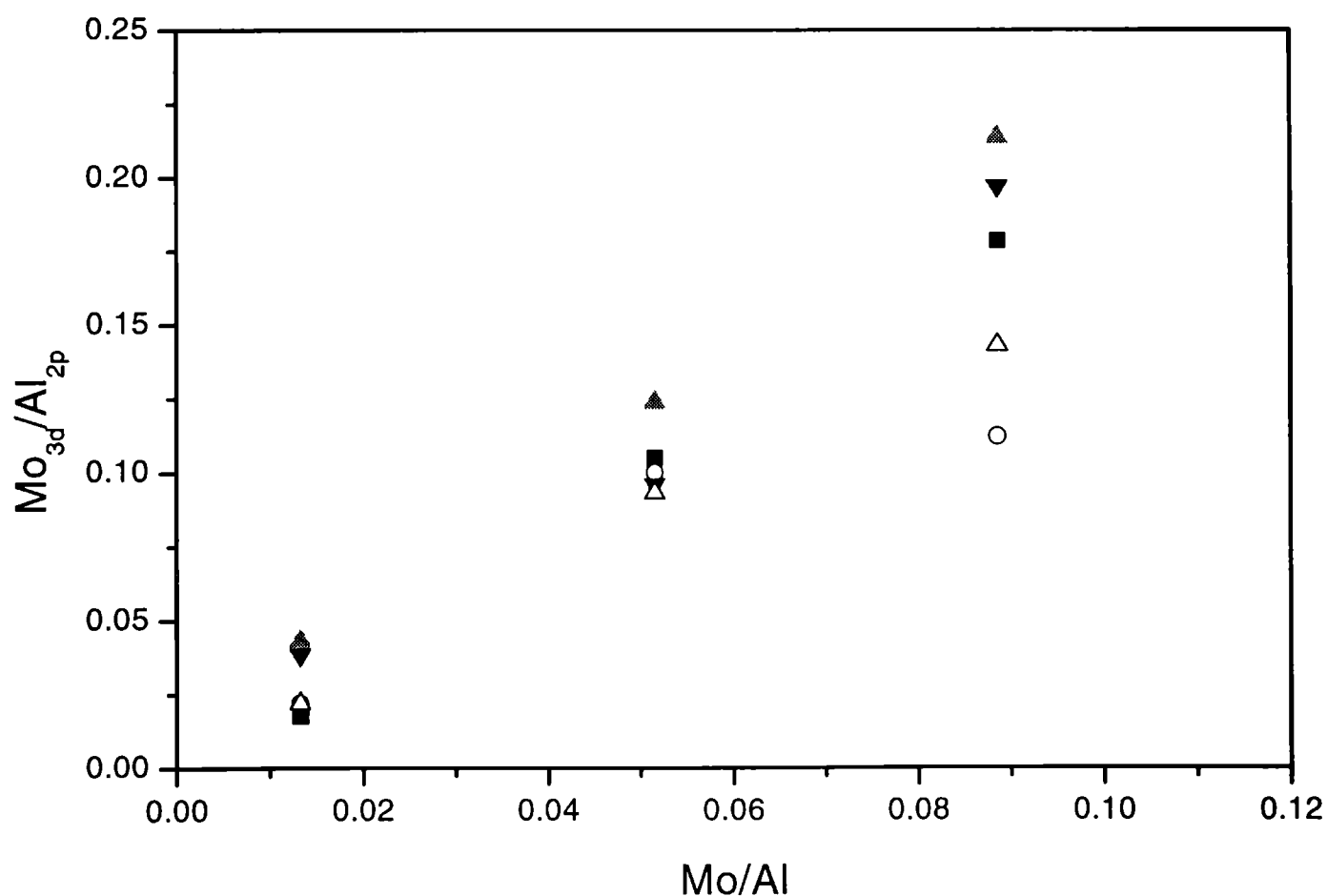


Figura 7.17.- Relación atómica superficial Mo_{3d}/Al_{2p} en función de la relación atómica nominal Mo/Al . Puntos llenos: Mezcla mecánica; puntos vacíos: $Mo/\gamma-Al_2O_3$ ▲ ○ calcinada a 873 K; ▼ △ usada en ODH; ■ calcinada a 723 K.

7.2.5.- Reducción térmica programada

La reducibilidad de las muestras mecánicas es examinada por reducción térmica programada. En la figura 7.18 se comparan los perfiles de RTP para las muestras 3MM y 13MM, los cuales presentan dos picos de reducción bien resueltos. La temperatura en el máximo del primer pico se desplaza a valores mayores cuando la carga de Mo aumenta (de 725 K para la 3MM a 804 K para 13MM), mientras que la temperatura del segundo pico es prácticamente la misma. Integrando las áreas para cada uno de ellos, la relación es cercana a 0.5 por lo cual podría postularse que la reducción ocurriría en dos etapas $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+4} \rightarrow \text{Mo}^0$. De hecho, los espectros DRX de las mezclas mecánicas reducidas indican la presencia de Mo^0 .

Sin embargo, el proceso de reducción es mucho más complejo e incluso diferente al de las muestras impregnadas tal como se pone de manifiesto en los diferentes perfiles de RTP para las mezclas mecánicas y las impregnadas con igual carga de MoO_3 . La mezcla mecánica 3MM, a diferencia de la muestra impregnada conteniendo 3.6% de MoO_3 (comparar con la figura 5.27) presenta dos picos de reducción bien resueltos y como se mencionó, su patrón de difracción, después de ser sometida al ensayo de reducción, exhibe las líneas de difracción de Mo metálico ($2\theta = 40.6^\circ$ y 58.8° , JPCDS 42-1120). La mezcla mecánica 13MM si bien presenta dos picos de reducción igual que la correspondiente impregnada, el máximo en el primer pico se ha desplazado a mayor temperatura respecto del pico en la muestra con menor carga de MoO_3 y a diferencia del impregnado que se desplaza a menor temperatura. En la figura 7.19 se ilustra el patrón de difracción de la muestra 13MM después de ser sometida a reducción y nuevamente se detectan los picos correspondiente a Mo^0 .

Estas diferencias pueden ser explicadas si tenemos en cuenta el estado inicial en que se encuentran las muestras antes de cada experimento de reducción. Así, en las mezclas mecánicas partimos de dos óxidos: MoO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Durante el pretratamiento a 723 K en flujo de $\text{O}_2\text{-He}$ libre de humedad, al que son sometidas las muestras antes de realizar el experimento de RTP, se inicia la dispersión de las especies Mo sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tal como se reveló por DRX pero queda MoO_3 cristalino remanente. De manera que diferentes especies Mo existen en estas muestras y que son a su vez diferentes a las encontradas en las muestras impregnadas. En las muestras $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las especies Mo superficiales son formadas durante la etapa de calcinación (5 horas a 873 K en condicio-

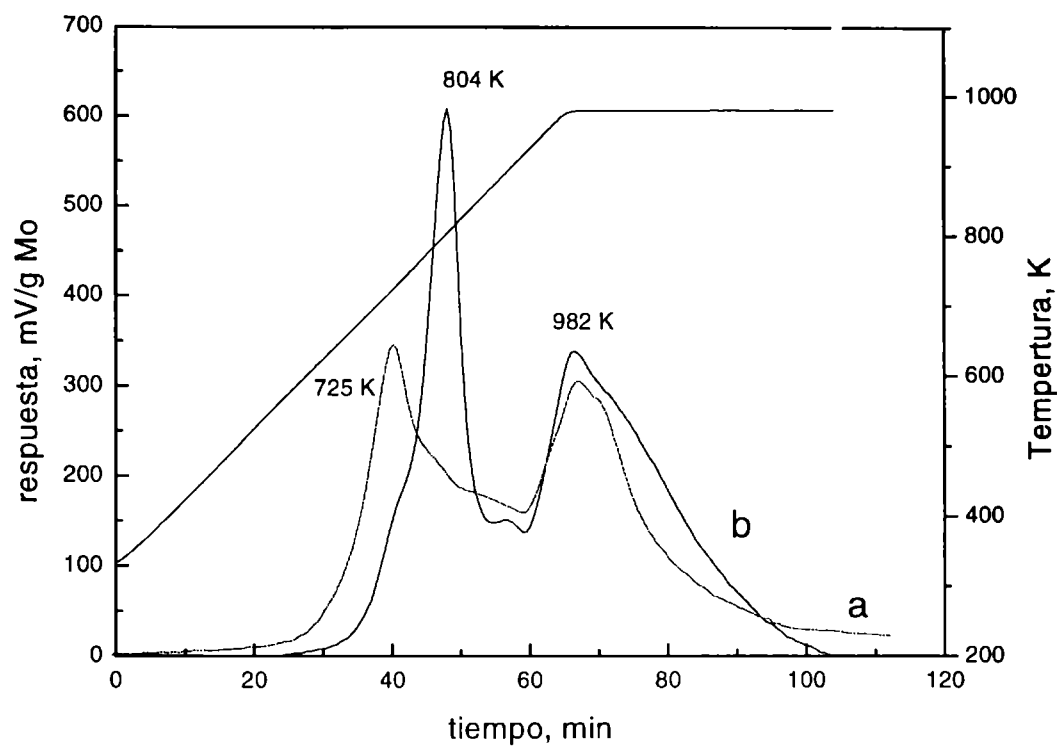


Figura 7.18. Perfiles de Reducción Térmica programada de las mezclas mecánicas (a) 3MM, (b) 13MM

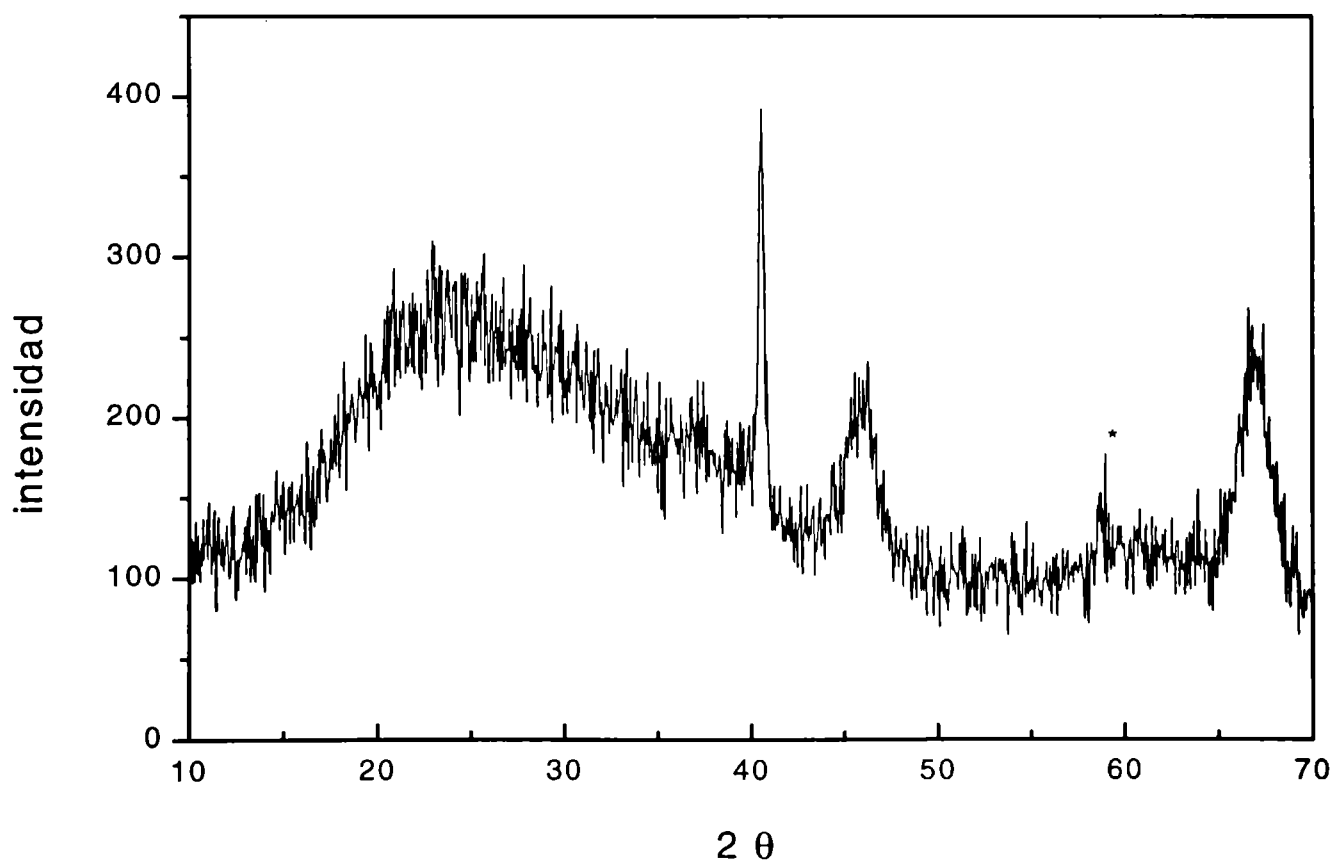


Figura 7.19. Patrón de difracción de la muestra 13MM después de RTP. * MoO_2 (JPCDS 42-1120)

nes de aire atmosférico) y en ninguna se observó la presencia de MoO_3 cristalino. Como se mencionó anteriormente, en las mezclas mecánicas el proceso de dispersión se inicia en flujo de He libre de humedad pero no se completa después de una hora a 723 K. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Del Arco y colab. [4], quienes también han reportado la existencia de distintas especies Mo en mezclas mecánicas calcinadas en diferentes atmósferas.

Durante los ensayos de RTP, estas especies sufren distintas etapas de reducción: así, el MoO_3 cristalino lo hace de Mo^{+6} a Mo^0 mientras que las especies dispersas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lo hacen mayoritariamente a Mo^{+4} . Para la nuestra 3MM el pico a 725 K puede ser signado a las especies dispersas mientras que el hombro alrededor de 800 K podría ser asignado a la reducción del MoO_3 . Para la muestra 13MM, también se observa un hombro alrededor de 725 K además del pico intenso a 804 K.

Con fines comparativos, en la figura 7.20 se muestra el perfil de RTP del MoO_3 puro, el cual fue sometido a idénticas condiciones de reducción. La reducción comienza a 840 K, con una T_{max} alrededor de 900 K. En este ensayo fue necesario duplicar la masa (230 μmoles de Mo) para lograr que la termocupla estuviera en contacto con el lecho catalítico.

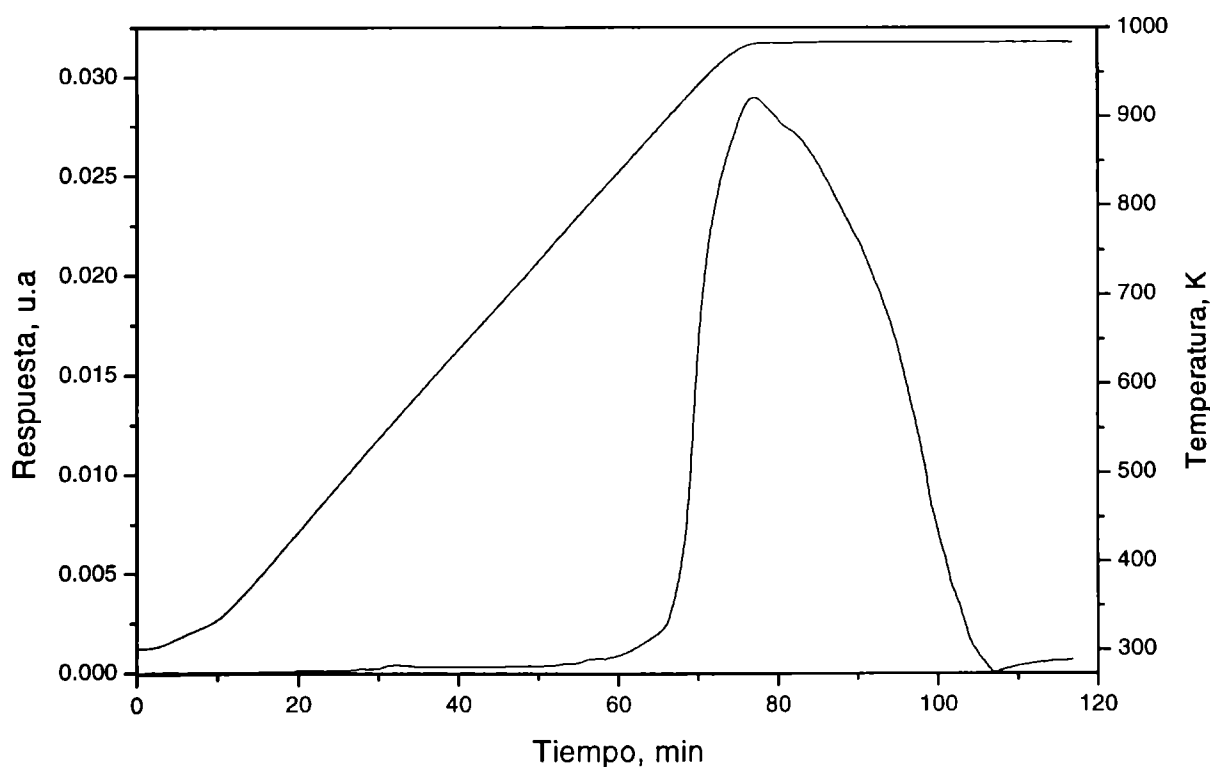


Figura 7.20.- Perfil de reducción del MoO_3 puro

Rajagopal y colab. [9] estudiaron la reducción de MoO_3 puro en condiciones muy similares a las empleadas en nuestro caso, y reportan una reducción incompleta con

un pico de reducción a 799 K. Para una mezcla mecánica 12% MoO₃ en sílice, estos autores observan dos picos a 844 y 958 K. Del Arco y colab.[4] en mezclas mecánicas calcinadas en aire a 770 K y con 11.7% de MoO₃, asignan el pico a 850 K a la reducción de MoO₃.

7.3.- Resultados catalíticos

En la tabla 7.3 se muestran los resultados de actividad (X%), consumo de oxígeno (R_{o₂}%), selectividad a productos y rendimiento a propileno (Y_{c₃}%) en la reacción de oxideshidrogenación de propano empleando las mezclas mecánicas. Como ya se mencionó la γ -Al₂O₃ resultó ser activa pero no particularmente selectiva a propileno mientras que el MoO₃ fue inactivo en el rango de temperaturas estudiado. Cabe destacar que las mezclas mecánicas fueron empleadas en reacción sin previa calcinación y como puede verse los niveles de actividad son ligeramente superiores a los obtenidos con los catalizadores preparados por el método de impregnación, aún a 723 K y en concordancia con una mayor dispersión de las especies Mo determinada por XPS.

Los resultados de la caracterización indican que el proceso de dispersión de las especies Mo comienza en la etapa de calentamiento, previa al inicio de la reacción de ODH, y se completaría bajo la atmósfera reaccionante, seguramente favorecido por la presencia de agua. Se ha reportado en bibliografía que las especies Mo obtenidas en mezclas mecánicas en presencia de vapor de agua son similares a las obtenidas por impregnación [10]. En nuestro caso, la influencia del vapor de agua en la dispersión de Mo se refleja en actividades catalíticas comparables entre las mezclas mecánicas y las impregnadas.

Los productos principales fueron C₃H₆, CO y CO₂ observándose también, la formación de etileno a altas temperaturas y altos niveles de conversión. Otros productos oxigenados distintos de óxidos de carbono no fueron detectados.

Igual que en los catalizadores impregnados, sobre las mezclas mecánicas la conversión de propano aumenta con la carga de Mo mientras que la selectividad a la olefina es elevada para la zona de bajas conversiones, pero decae para conversiones mayores a 20 %, dando lugar a un plateau a aproximadamente 25-30 % de selectividad a propileno. En todas las mezclas mecánicas el rendimiento a propileno es ligeramente superior, aún sobre 20MM donde se observa una cantidad de MoO₃ residual.

Tabla 7.3. Resultados catalíticos en la oxideshidrogenación de propano sobre mezclas mecánicas MoO₃-Al₂O₃

Muestra	T (K)	R _{O₂} (%)	X (%)	CO	Selectividad (%)			Y _{C₃} (%)
					CO ₂	C ₂	C ₃ H ₆	
3MM	723	6.5	3.4	24.8	18.8	---	56.3	1.9
	773	32.0	13.3	40.5	21.2	1.5	36.8	4.9
	823	71.7	27.1	40.6	26.9	2.5	29.9	8.1
13MM	723	38.3	15.8	42.3	20.5	0.8	36.4	5.8
	773	85.1	30.1	41.8	30.3	1.3	26.6	8.0
	823	(*)						
20MM	723	42.6	16.6	42.7	23.5	---	33.7	5.6
	773	98.1	33.6	46.9	29.5	1.5	22.1	7.4
	823	(*)						
3Mo/γ-Al ₂ O ₃	723	6.3	3.5	23.1	17.4	---	59.4	2.1
	773	35.4	12.9	43.4	27.6	1.9	27.1	3.5
	823	72.2	25.5	39.6	32.0	3.1	25.3	6.5
13Mo/γ-Al ₂ O ₃	723	36.2	13.6	40.6	27.0	---	32.4	4.4
	773	79.7	28.5	44.2	28.2	1.0	26.6	7.6
	823	99.9	36.2	47.2	25.7	2.0	25.1	9.1
20Mo/γ-Al ₂ O ₃	723	32.1	13.0	40.4	22.6	0.7	36.3	4.7
	773	85.1	30.3	52.5	23.6	1.4	22.5	6.8
	793	96.9	34.6	53.3	23.0	1.8	21.8	7.6

(*) 100% conversión de oxígeno.

Llamativamente sobre esta muestra no se observa la formación de Al₂(MoO₄)₃ después de reacción.

7.4. Conclusiones parciales

De un análisis de los resultados cinéticos puede concluirse que las características del catalizador final obtenido por la simple mezcla mecánica de los óxidos es muy similar al obtenido por impregnación. La dispersión espontánea de especies MoO_x sobre

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un proceso relativamente rápido en el rango de temperaturas empleado, el cual es bastante más alto que la temperatura de Tamman del material que se está dispersando ($T_T = 0.3$ a $0.5 T_{\text{fusión}}$ sobre la superficie de un sólido; T_T para MoO_3 entre 320 y 540 K). Las especies formadas sobre la superficie del soporte serían de características similares a las obtenidas por el método de impregnación convencional y las propiedades fisicoquímicas superficiales de las mezclas mecánicas no son significativamente alteradas.

Estos resultados demuestran que el denominado “proceso mojado sólido-sólido” es una ruta para la preparación de catalizadores $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La principal diferencia se observa en la muestra conteniendo 20% de MoO_3 , en la cual la formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ es evitada, la dispersión superficial es mayor que la de la muestra impregnada conteniendo igual carga de MoO_3 como se determinó por XPS y el grado de reducción en condiciones de reacción, es mayor observándose especies Mo^{+4} y Mo^{+2} .

Teniendo en cuenta los resultados de los capítulos anteriores, los próximos pasos será estudiar la influencia de dopantes capaces de modificar las propiedades ácido-base y redox del catalizador.

Referencias

- 1.- Xie Y. Ch., Tang Y. Q. *Advances in Catalysis*, **37** (1990) 1.
- 2.- Mosqueira L., Carreón C., Haro-Poniatowski E., Hernández E., Fuentes G., *Actas do XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise*, Porto (2000) pag.843.
- 3.- Carrazán S. R., Peres C., Bernard J. P., Ruwet M., Ruiz P., Delmon B., *J. Catal.* **158** (1996) 452.
4. Del Arco M., Carrazán S. R., Rives V Gil- Llambías F. J., Malet P., *J. Catal.*, 141 (1993) 48.
- 5.- Leyrer J., Mey D., Knözinger H., *J. Catal.*, **124** (1990) 349.
- 6.- Oliveros I., Perez Zurita M. J., Scott C., Goldwasser M. R., Goldwasser J., Rondon S., Houalla M., Hercules D.M., *J. Catal.*, **171** (1997) 485.
- 7.- Grunert W., Atkheev A., Morke W., Feldhaus R., Anders K., Shpiro E., Minachev K., *J. Catal.* **135** (1992) 269.
- 8.- Solymosi F., Bugyi L., Oszkó A., *Catalysis Letters* **57** (1999) 103.
- 9.- Rajagopal S., Marini H. J., Marzari J. A., Miranda R., *J. Catal.*, **147** (1994) 417.
- 10.-Mrgraf M., Leyrer J., Taglauer H., Knözinger H., *Surf. Sci.* **201** (1988) 603.

CAPITULO VIII

8.1.- Introducción

Los catalizadores de Mo soportado en alúmina han demostrado ser activos en la reacción de oxideshidrogenación de propano, con selectividades a propileno similares a las obtenidas con otros sistemas catalíticos a base de Mo. Como ya se mencionó, la olefina es más activa que la parafina y el mecanismo de reacción implica una reacción consecutiva donde el propileno es oxidado a óxidos de carbono. Estos factores atentan contra la selectividad y convierten al catalizador en la clave del problema. Hemos visto cómo las propiedades ácido-base y redox afectan el comportamiento catalítico y que una combinación adecuada de estas propiedades parece jugar un rol fundamental en la efectividad del catalizador. La forma habitual de modificar estas propiedades es mediante el empleo de promotores [1, 2]. En los últimos años distintos trabajos han sido publicados sobre el efecto del potasio ya sea porque se encuentra como impureza en los soportes o agregado intencionalmente.

El criterio de selección de los promotores está basado en la importancia de la fuerza de adsorción del hidrocarburo con la superficie y en el rol de las propiedades ácido-base y redox del catalizador en la oxideshidrogenación de alcanos.

Los promotores seleccionados fueron:

- (i) Ca y Li, promotores de propiedades básicas;
- (ii) Sb, de reconocida acción sinérgica en reacciones de oxidación;
- (iii) Cr, promotor de propiedades redox.

En el presente capítulo se describen y discuten los resultados de caracterización y de los ensayos cinéticos de los catalizadores modificados con promotores de propiedades básicas cuya preparación ha sido descrita en el capítulo IV

8.2.- Influencia del agregado de Ca

A continuación se presentan los resultados de la caracterización y de los ensayos cinéticos para los catalizadores de Mo soportado en γ -Al₂O₃ modificada con distintas

cargas de Ca. El método de preparación fue descrito en el capítulo IV (punto 4.5). Como ya se mencionó la cantidad de Ca adicionada al soporte fue 0.6 y 1.2 % P/P. La carga de Mo en el catalizador base fue de 3 y 13 % en MoO₃.

8.2.1.- Caracterización de los catalizadores dopados con calcio

8.2.1.1. Superficie específica BET y composición química

La determinación de la superficie específica BET fue realizada en las condiciones indicadas en el Anexo (punto 4.1) y los valores para los catalizadores dopados con Ca son mostrados en la Tabla 8.1 juntamente con los datos de composición química. La adición de Ca no modifica sustancialmente la S_{BET} de las muestras ni la del soporte.

Tabla 8.1. Composición química y superficie específica BET de las muestras dopadas con calcio

Catalizador	% Peso Ca AAS	% Peso MoO ₃	Relación nominal atómica Ca/Mo	S _{BET} m ² g ⁻¹
3Mo/γ-Al ₂ O ₃	0.00	3.6	0.0	182.3
3Mo/γ-Al ₂ O ₃ +0.6 Ca	0.67	3.4	0.6	171.8
3Mo/γ-Al ₂ O ₃ +1.2 Ca	n.d	n.d	1.2	180.1
13Mo/γ-Al ₂ O ₃	0.00	12.7	0.0	166.0
13Mo/γ-Al ₂ O ₃ +0.6 Ca	0.5	12.8	0.17	150.0
13Mo/γ-Al ₂ O ₃ + 1.2 Ca	n.d	n.d	0.34	159.1
γ-Al ₂ O ₃ +0.6Ca	0.6	0.00	---	186.2

n.d. no determinado

8.2.1.2. Difracción de Rayos X

En las figuras 8.1 y 8.2 se muestran los difractogramas de las muestras dopadas con Ca. En todos los catalizadores dopados se observan las reflexiones características de la γ - Al_2O_3 (JCPDS 10-425) y de la powellita (CaMoO_4 ; JCPDS 29-351). La intensidad de los picos en $2\theta = 28.8^\circ$, 47.0° y 18.6° , correspondientes a CaMoO_4 considerablemente cristalino, como es de esperar, aumenta con la carga de Mo y de Ca. Si tenemos en cuenta la relación molar nominal Ca/Mo empleada en la preparación, tabla 8.1, se puede inferir que prácticamente todo el Ca ha reaccionado para formar CaMoO_4 quedando especies superficiales del tipo MoO_x altamente dispersas especialmente en el caso del catalizador conteniendo 13% de MoO_3 .

Después de ser usados en reacción no se observaron cambios significativos en los patrones de DRX.

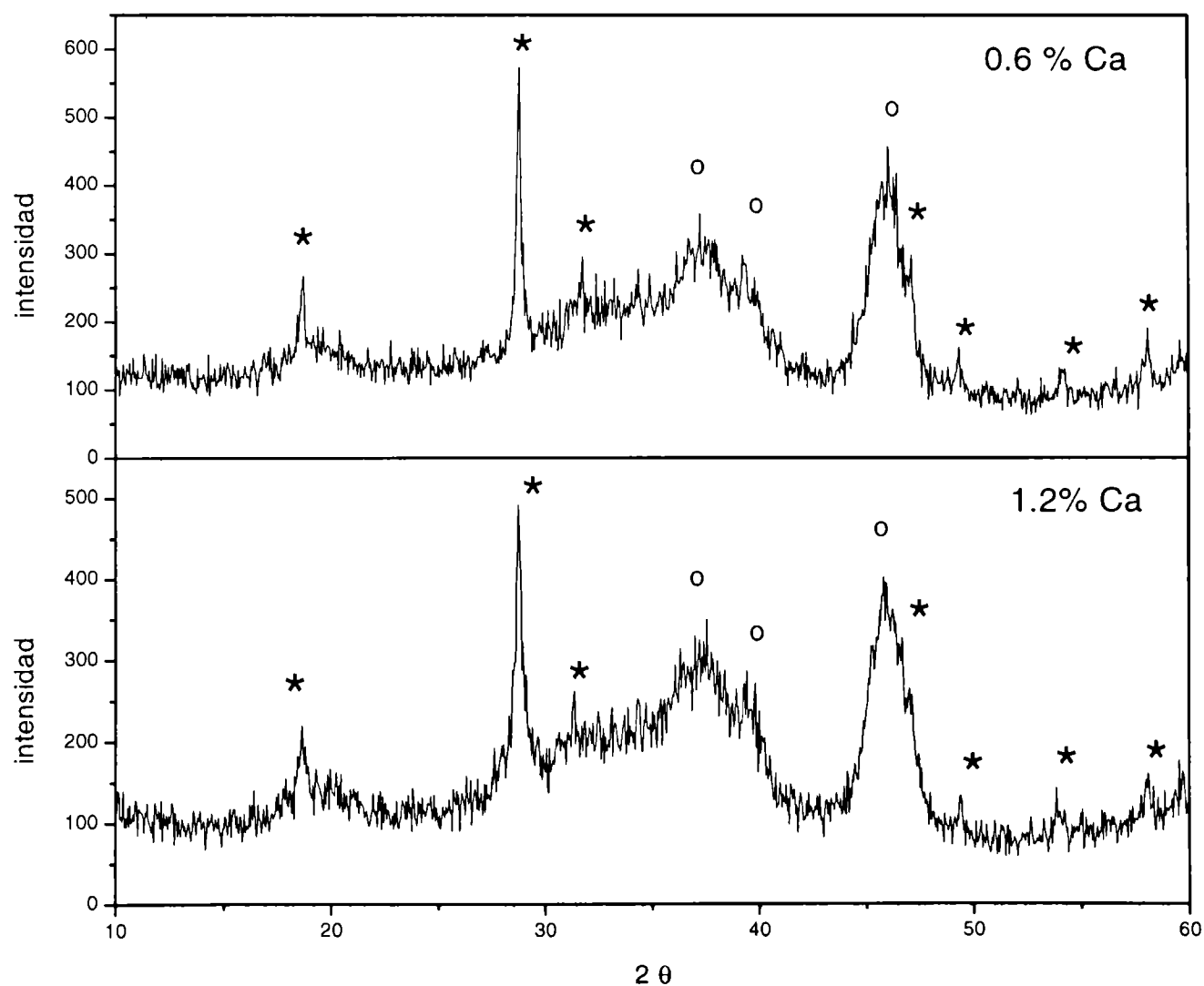


Figura 8.1. Patrón de difracción del catalizador $3\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado con 0.6 y 1.2% de Ca. (*) CaMoO_4 (JCPDS 29-351); (o) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-425).

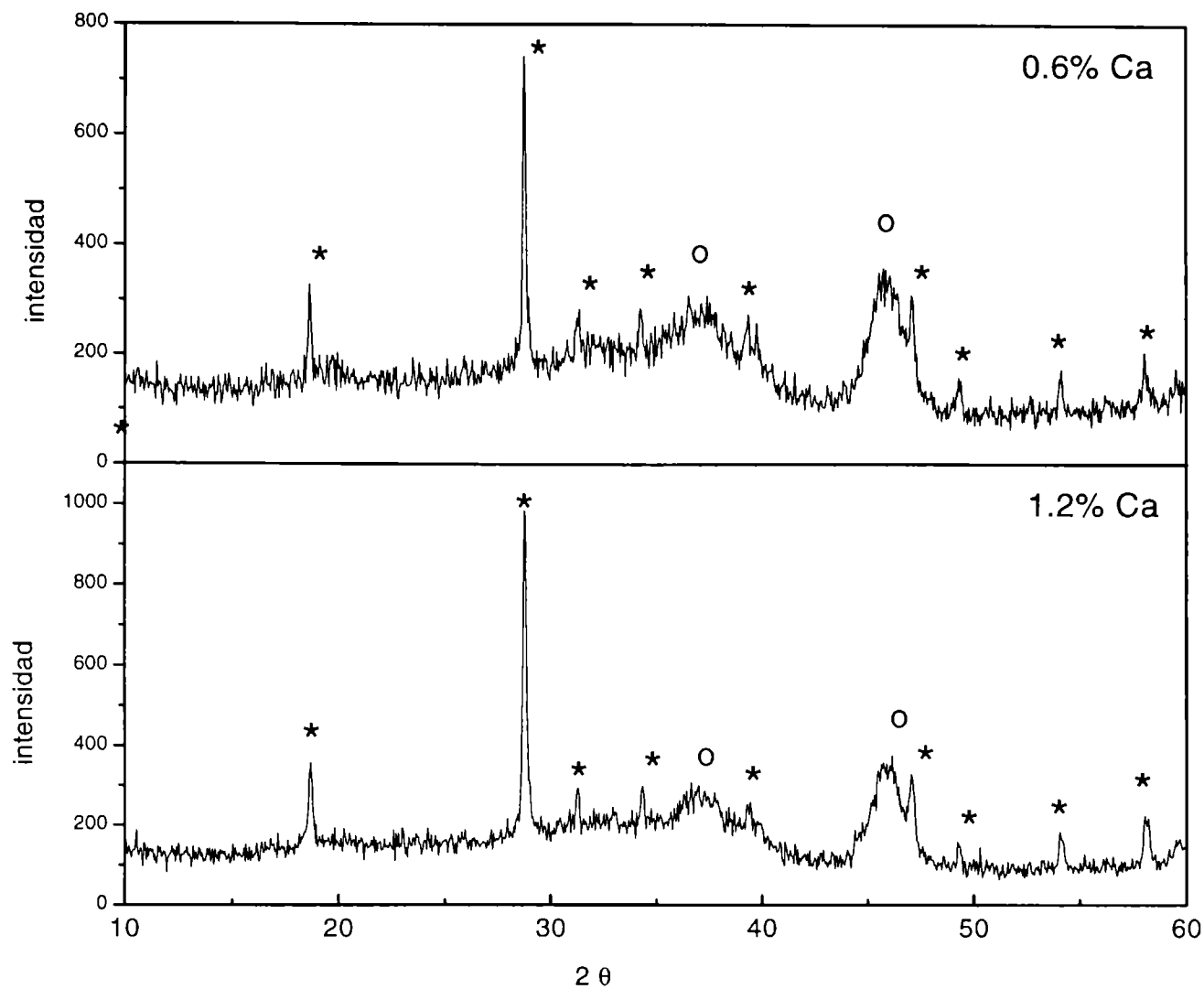


Figura 8.2. Patrón de difracción del catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃ modificado con 0.6 y 1.2% de Ca. (*) CaMoO₄ (JCPDS 29-351); (o) γ -Al₂O₃ (JCPDS 10-425).

8.2.1.3. Microscopia electrónica de Barrido

Los catalizadores dopados con Ca son examinados por microscopia electrónica de barrido. Todas las muestras presentan la misma apariencia, con partículas de distintos tamaños y de forma irregular, con lo cual puede concluirse que el dopado con Ca no genera modificaciones en la textura del catalizador. En ningún caso se observan partículas que puedan ser identificadas con MoO₃ o CaMoO₄. El análisis EDAX determinó una composición muy homogénea en las distintas regiones observadas y cercana a la nominal. Es evidente que CaMoO₄, detectado por DRX, se encuentra altamente disperso con partículas de diámetros inferiores a 50 nm (límite de detección del equipo SEM).

En la figura 8.3 se muestran como ejemplo, las micrografías correspondientes a la muestra 13Mo/ γ -Al₂O₃ dopada con 0.6% de Ca y sin dopar.

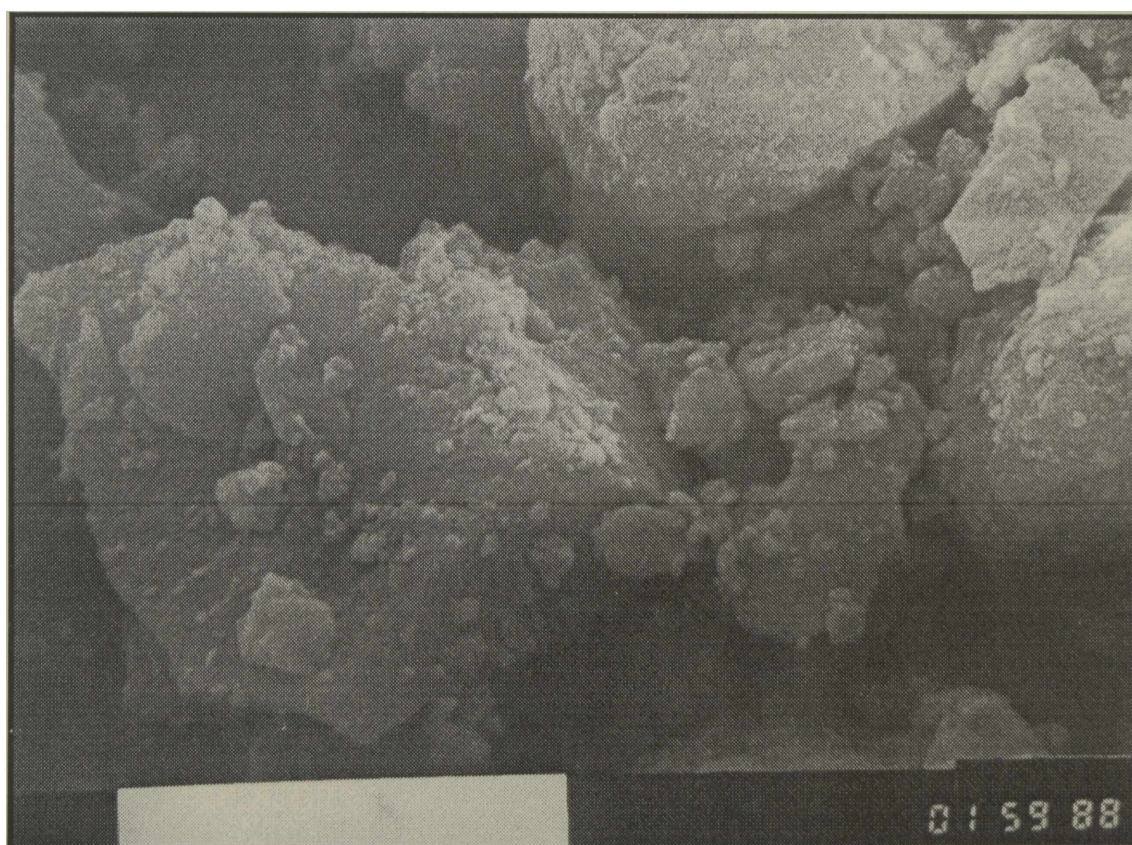
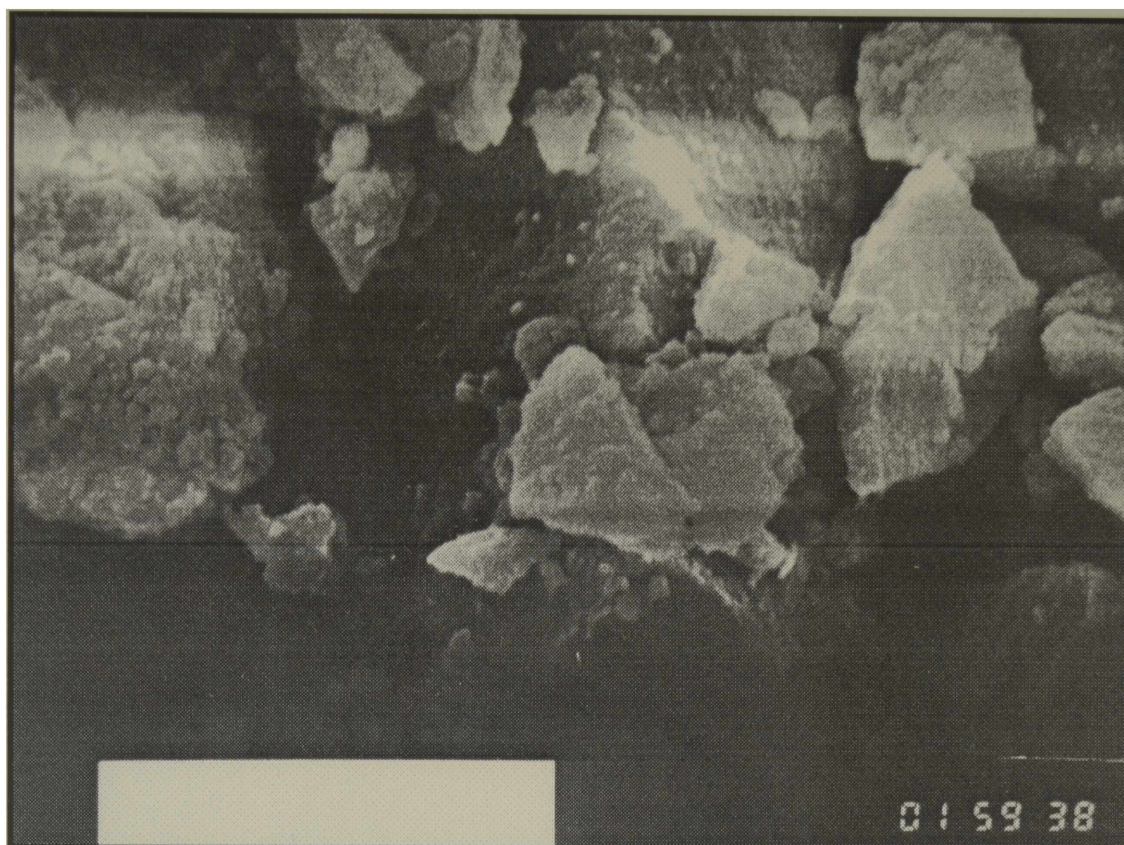


Figura 8.3. Micrografías SEM correspondientes a las muestras frescas $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Foto superior: sin dopar; foto inferior: dopada con 0.6% de Ca. Escala $1\mu\text{m}$

8 2.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Mediante el empleo de Reflectancia Difusa se estudió la influencia de calcio en la distribución de especies superficiales de molibdeno: Mo_O y Mo_T . Como se mencionó

en el Capítulo V (punto 5.3.4.1), el molibdeno en coordinación tetraédrica y octaédrica posee bandas de absorción en 220, 260 y 320 nm. En la figura 8.4 se representan los espectros RD para las muestras con 3 y 13 % de MoO_3 e igual carga de Ca (0.6%). Como se observa, los espectros presentan cambios respecto de los catalizadores sin dopar (los cuales son representados conjuntamente con fines comparativos), indicando que la adición de Ca induce modificaciones en la estructura de las especies Mo superficiales. Se observa la banda a 220 nm y aquella comprendida entre 260 y 320 nm. La contribución de especies en coordinación octaédrica disminuye claramente para 3 % de MoO_3 , mientras que para el catalizador conteniendo 13 % de MoO_3 esta disminución resulta menor.

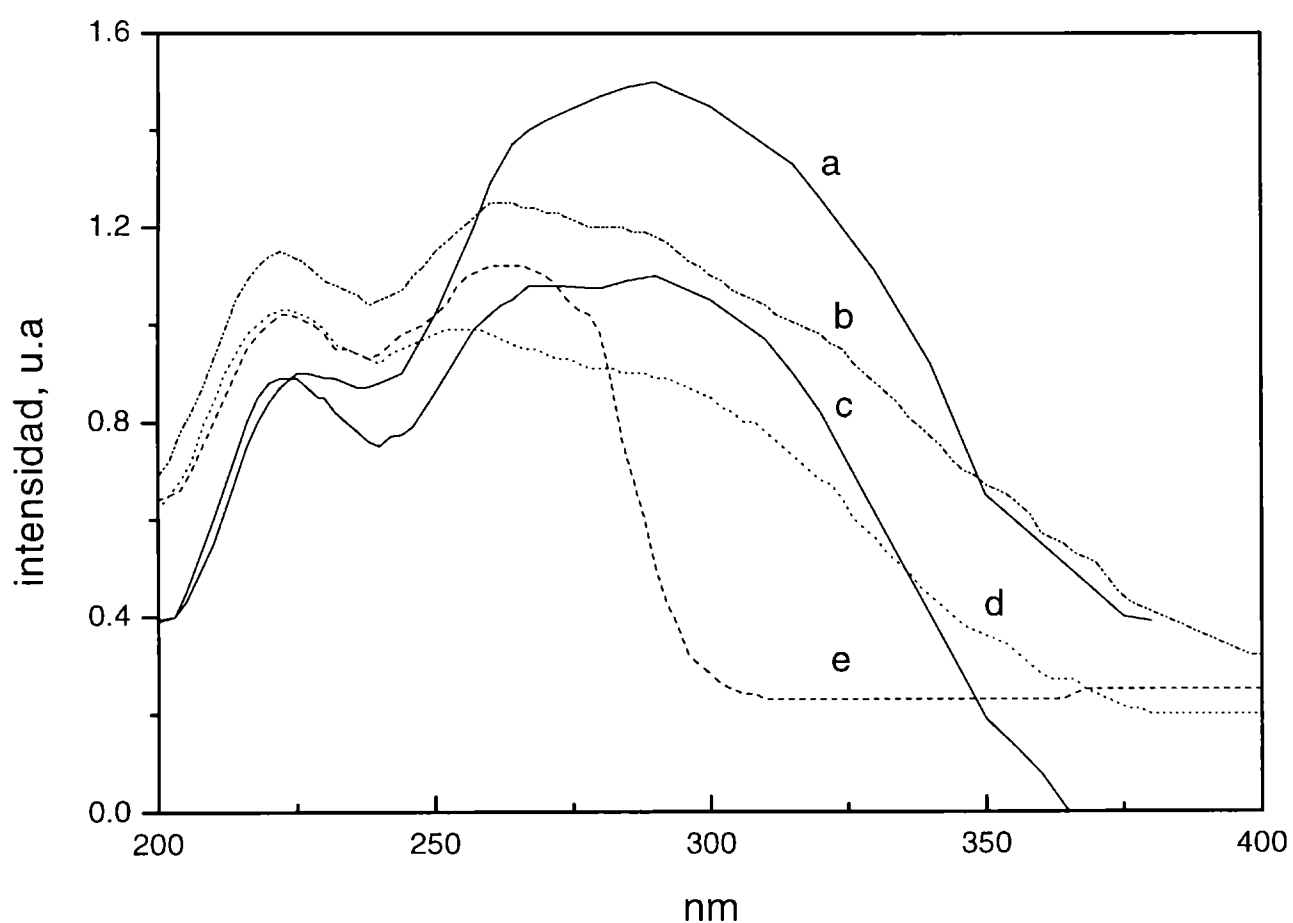


Figura 8.4. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores dopados con Ca. (a) $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+0.6\text{Ca}$; (b) $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) $3\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+0.6\text{Ca}$; (d) $3\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (e) Na_2MoO_4

8.2.2.- Resultados de los ensayos catalíticos

Los catalizadores dopados con Ca conteniendo 3 y 13% de MoO_3 son ensayados en la reacción de oxideshidrogenación de propano. Las condiciones de operación son indicadas en el Anexo (punto 2). En la Tabla 8.2. se resumen los resultados obtenidos en

el rango de temperaturas comprendido entre 723 y 823 K. Mientras que la adición de Ca tuvo un efecto positivo en la ODH de propano sobre el sistema NiMoO [3], tanto en conversión como en selectividad a propileno, no se observa igual comportamiento en el catalizador $x\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sobre estos catalizadores, la adición de Ca produce una disminución en la conversión total de propano, la cual puede estar relacionada con una disminución de la acidez. Sobre el catalizador $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ los valores de conversión a 823 K son similares en presencia o ausencia de dopante, aunque hay que tener presente que a esta temperatura el consumo de O_2 es muy alto.

Con respecto a la selectividad a propileno se observa, igual que en los otros sistemas catalíticos estudiados, que la misma disminuye a medida que aumenta la conversión aunque su disminución es menos rápida que en los catalizadores sin dopar. El efecto de la adición de Ca sobre la selectividad es mostrado en la figura 8.5 (a) para el catalizador conteniendo 3% de MoO_3 . A bajas conversiones, la selectividad a propileno en los catalizadores con Ca es marcadamente inferior a la obtenida sobre el catalizador libre de dopante. Sin embargo, para conversiones mayores del 10% se alcanzan valores similares. Este comportamiento no responde al hecho que una superficie más básica, como sería la de los catalizadores dopados con Ca, favorece la desorción del propileno (el cual es más básico que el propano, debido a la mayor densidad electrónica de la unión π) incrementando así la selectividad. Una posible explicación puede encontrarse si consideramos que el Ca promueve la formación de especies tetraédricas monoméricas, de hecho el CaMoO_4 posee una estructura con unidades MoO_4 , las cuales serían menos selectivas a propileno.

En la figura 8.5 (b) se ilustran los resultados para cuando la carga de Mo es cercana al 13% en MoO_3 . En este caso no se observan diferencias tan significativas probablemente por la existencia de una importante fracción de especies polimolibatos superficiales que no han reaccionado con el Ca. Los rendimientos a propileno varían entre 3 y 10%, similares a los obtenidos en otros sistemas catalíticos a base de Mo [4].

Resulta llamativo en el catalizador con la menor carga de Mo, la formación de C_2 con valores ligeramente superiores a los observados en los catalizadores sin dopar, especialmente si se tiene en cuenta que las reacciones de craqueo son favorecidas por superficies ácidas.

A partir del conjunto de resultados obtenidos sobre catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ dopados con calcio, puede concluirse que los cambios estructurales observados por DRX y RD, así como seguramente en las propiedades ácidas y redox, conducen a

Tabla 8.2. Resultados catalíticos para la oxidación de propano sobre catalizadores de xMo/ γ -Al₂O₃+ xCa. W/F_{C3} = 4720 g_{cat} min (mol C₃H₈)⁻¹

Muestra	T, K	X%	S _{C3} %	S _{CO2} %	S _{CO} %	S _{C2} %	Y _{C3} , %
3Mo/ γ -Al ₂ O ₃	723	3.5	59.4	17.4	23.1	----	2.1
	773	12.9	27.1	27.6	43.4	1.9	3.5
	823	25.5	25.3	32.0	39.6	3.1	6.5
3Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +0.6Ca	723	2.7	40.9	28.3	30.8	----	1.1
	773	9.9	34.9	21.5	41.6	1.9	3.5
	823	19.8	32.2	24.8	38.8	4.1	6.4
3Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +1.2 Ca	723	3.0	35.4	30.3	34.3	----	1.1
	773	7.8	30.9	30.2	36.2	2.6	2.4
	823	17.4	29.0	29.4	37.3	4.3	5.0
13Mo/ Al ₂ O ₃	723	13.6	32.4	27.0	40.6	----	4.4
	773	28.5	26.6	28.2	44.2	1.0	7.6
	823	36.2	25.1	25.7	47.2	2.0	9.1
13Mo/ Al ₂ O ₃ +0.6Ca	723	10.5	34.1	22.1	43.8	----	3.6
	773	24.3	29.4	26.8	43.2	0.6	7.1
	823	35.5	27.3	26.8	43.9	2.0	9.7
13Mo/ Al ₂ O ₃ +1.2 Ca	723	7.6	42.2	24.1	30.6	----	3.2
	773	21.0	31.0	24.2	43.4	1.4	6.5
	823	36.8	27.6	26.1	44.2	2.2	10.1

modificaciones superficiales que llevan a una fase activa de naturaleza diferente a la no dopada. Esta fase activa modificada lleva a catalizadores con menor capacidad de activación de la molécula de propano, sin que, por otra parte, la selectividad a propileno resulte promovida, tal como podía esperarse por disminución de la acidez y el aumento de la densidad electrónica que debe generar el calcio.

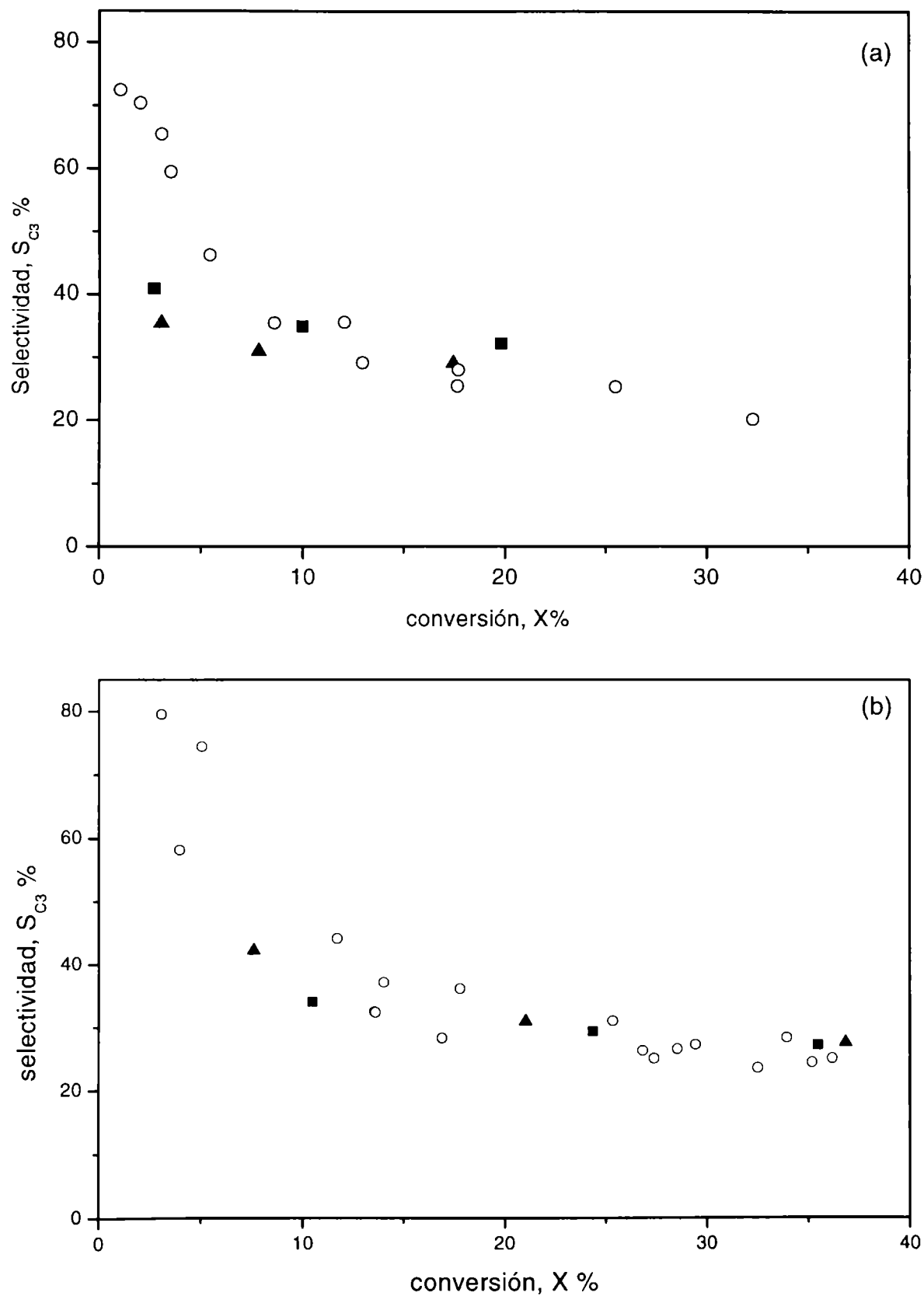


Figura 8.5. Selectividad a propileno versus conversión sobre catalizadores (a) $3\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. % Ca: ○ 0.0; ■ 0.6; ▲ 1.2.

8.3.- Influencia del agregado de Li

A continuación se presentan los resultados de la caracterización y de los ensayos cinéticos para los catalizadores de Mo soportado en γ -Al₂O₃ modificada con distintas cargas de Li. El método de preparación fue descrito en el capítulo IV (punto 4.5). Como ya se mencionó la cantidad de Li adicionada al soporte fue variada entre 0.3 a 1.2 % P/P de Li. La carga de Mo en el catalizador base fue de 13 % en MoO₃ aunque algunas muestras conteniendo 3% también fueron ensayadas. Para ver la influencia de la secuencia de incorporación del dopante se preparó una serie donde el mismo fue incorporado sobre el catalizador de Mo/ γ -Al₂O₃. Trabajando con una carga de 0.6% de Li se prepararon dos series de catalizadores con 3 y 13 % de MoO₃. En trabajos de la literatura, donde el Li modifica sistemas soportados sobre γ -Al₂O₃, se observó una marcada influencia de la secuencia de impregnación sobre los resultados obtenidos; por tal razón se analizó este efecto de la siguiente manera: (i) deposición de Mo sobre γ -Al₂O₃+Li, (ii) deposición de Li sobre Mo/ γ -Al₂O₃.

8.3.1.- Caracterización de los catalizadores dopados con litio.

8.3.1.1. Superficie específica BET y composición química

La determinación del área superficial fue realizada en las condiciones indicadas en el punto 4.1. del Anexo. En la tabla 8.3 se resumen los datos de superficie específica BET del soporte puro y dopado. La adición de Li hasta niveles 1.2% P/P no causa un gran efecto sobre la superficie específica. La pérdida para este caso es menor del 10 %. Kordulis y colab. [5] han reportado una disminución en los valores de superficie especí-

Tabla 8.3. Composición y superficie específica de la alúmina modificada con 0.6 y 1.2 % en peso de Li

Muestra	% Li	S _{BET} , m ² /g _{cat}
γ -Al ₂ O ₃	0	184.6
γ -Al ₂ O ₃ + 0.6 Li	0.59	177.2
γ -Al ₂ O ₃ + 1.2 Li	1.10	170.4

fica cuando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es dopada con metales alcalinos tales como Li, Na, K y Cs y que el grado de esta disminución incrementa con el contenido del modificador. Perrichon y Durupty [6] también han encontrado que la adición de álcalis a diferentes soportes favorece la disminución de superficie específica de los mismos, pero este efecto es poco pronunciado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a su gran resistencia al sinterizado térmico.

En la tabla 8.4 se comparan los resultados de superficie específica BET para los catalizadores conteniendo 0.6% de Li con cargas de 3 y 13 % de MoO_3 incorporado antes o después del dopante. Puede observarse que a bajas cargas de Mo, las variaciones de superficie específica entre el catalizador modificado y el sin modificar no son significativas. Por el contrario cuando la carga de MoO_3 es mayor se observa una marcada disminución en el área BET y la secuencia de impregnación parece tener alguna influencia.

Tabla 8.4.- Composición y superficies específicas de los catalizadores $x\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados con 0.6% de Li

Catalizador	Composición, % P/P			Relación Atómica Li/Mo	S_{BET} m^2/g
	Li	Mo	MoO_3		
$3\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.00	2.41	3.61	--	182.3
$3\text{Mo}/(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Li})$	0.56	1.96	2.94	3.93	183.4
$(3\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) + \text{Li}$	0.61	2.18	3.27	3.84	180.5
$13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.00	8.46	12.7	---	166.0
$13\text{Mo}/(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Li})$	0.55	8.37	12.6	0.91	110.1
$(13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) + \text{Li}$	0.52	8.29	12.4	0.87	90.2

En la tabla 8.5 se compilan los valores para los catalizadores conteniendo 13% de MoO_3 y distintas cargas de Li. La impregnación con Mo de la alúmina modificada con Li lleva a una importante reducción en el área superficial, siendo de aproximadamente el 50% para el soporte con mayor carga de Li.

Tabla 8.5. Influencia de la carga de Li sobre la superficie específica BET en el catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃

Muestra	S _{BET} , m ² g _{cat} ⁻¹	S _{BET} , m ² g _{Al2O3} ⁻¹	%MoO ₃	%Li
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	166.0	190.0	12.7	0
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +0.3Li	122.0	140.5	12.9	0.32
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +0.6Li	110.1	127.2	12.6	0.553
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +0.9 Li	100.0	115.9	12.8	n.d
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +1.2 Li	78.0	90.6	12.7	1.1

n.d. no determinado

8.3.1.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X para los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃+xLi frescos, mostrados en la figura 8.6, solamente presentan las reflexiones características de la γ -Al₂O₃ (JCPDS 10-425) con la única excepción de la muestra conteniendo 1.2% de Li. En el catalizador conteniendo la mayor carga de Li se detectan, a bajos ángulos, tres picos (uno de ellos ya aparece en el soporte modificado libre de Mo) los cuales no pudieron ser asignados a ningún compuesto de Li tales como aluminatos (LiAlO₂, LiAl₅O₈), molibdatos, óxidos o carbonatos. Tampoco corresponde a Al₂(MoO₄)₃. En la literatura se reporta [7] que el litio puede sufrir una progresiva disolución en la alúmina formando una estructura tipo espinela, LiAl₅O₈. Sin embargo, ningún pico pudo ser asignado inequívocamente a este compuesto.

En la figura 8.7 se presentan el patrón de difracción para el soporte modificado con 1.2% de Li. Además de los picos característicos de la γ -Al₂O₃ se detectan claramente picos a $2\theta = 11.5^\circ$, 23.5° , 31.2° y 48° los cuales concuerdan con la ficha cristalográfica JCPDS 20-618 correspondiente a Li₂Al₂O₄-H₂O.

Los resultados de difracción, sumados a la temperatura a la cual los catalizadores fueron calcinados (873 K) y a las condiciones experimentales durante la preparación (una solución de impregnación muy diluida y una alta superficie específica del soporte), permiten inferir que todo el molibdeno está depositado en forma de especies adsorbidas altamente dispersas sobre la γ -Al₂O₃.

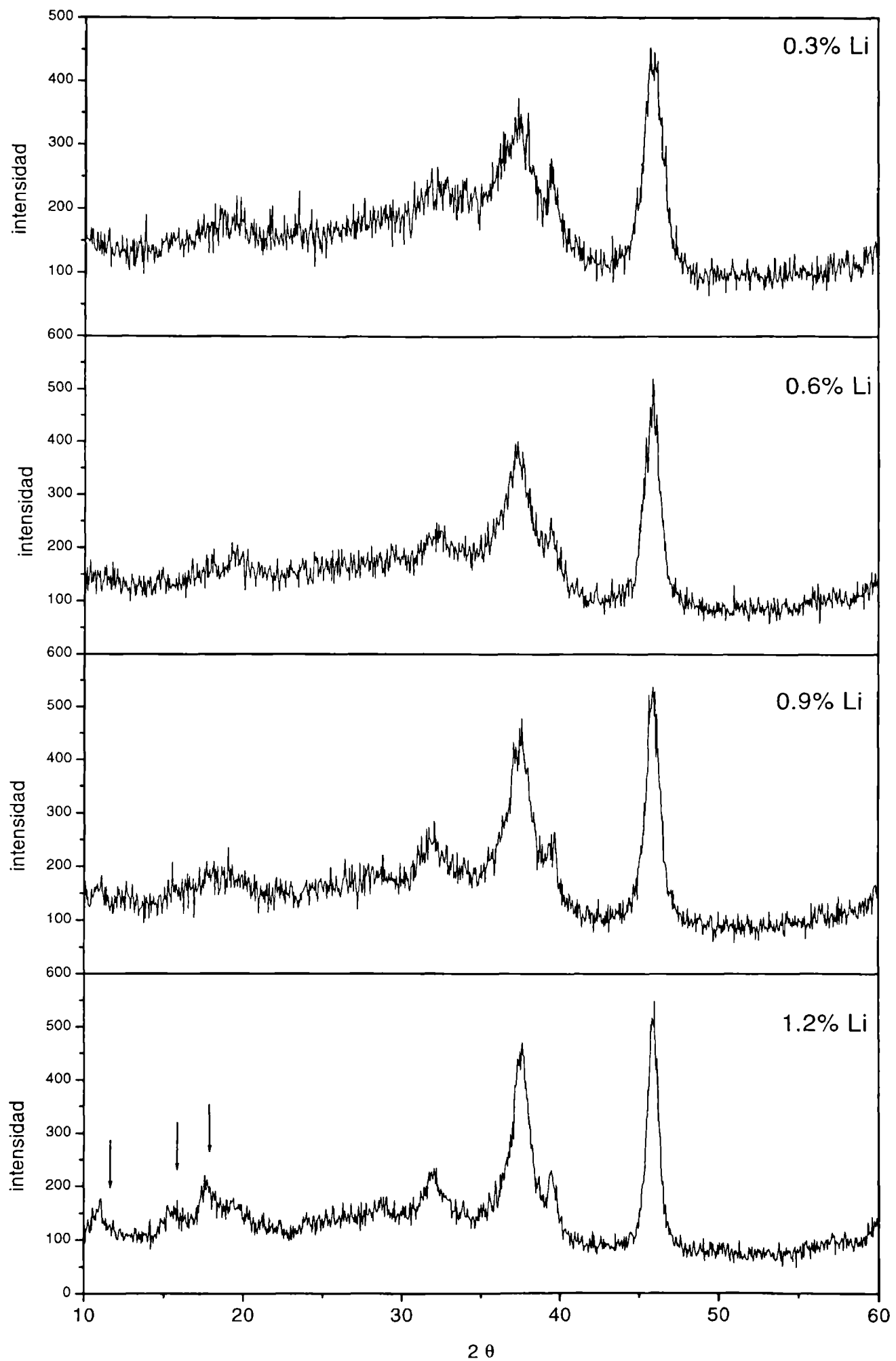


Figura 8.6. Patrones de difracción de las muestras $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Li}$ frescas

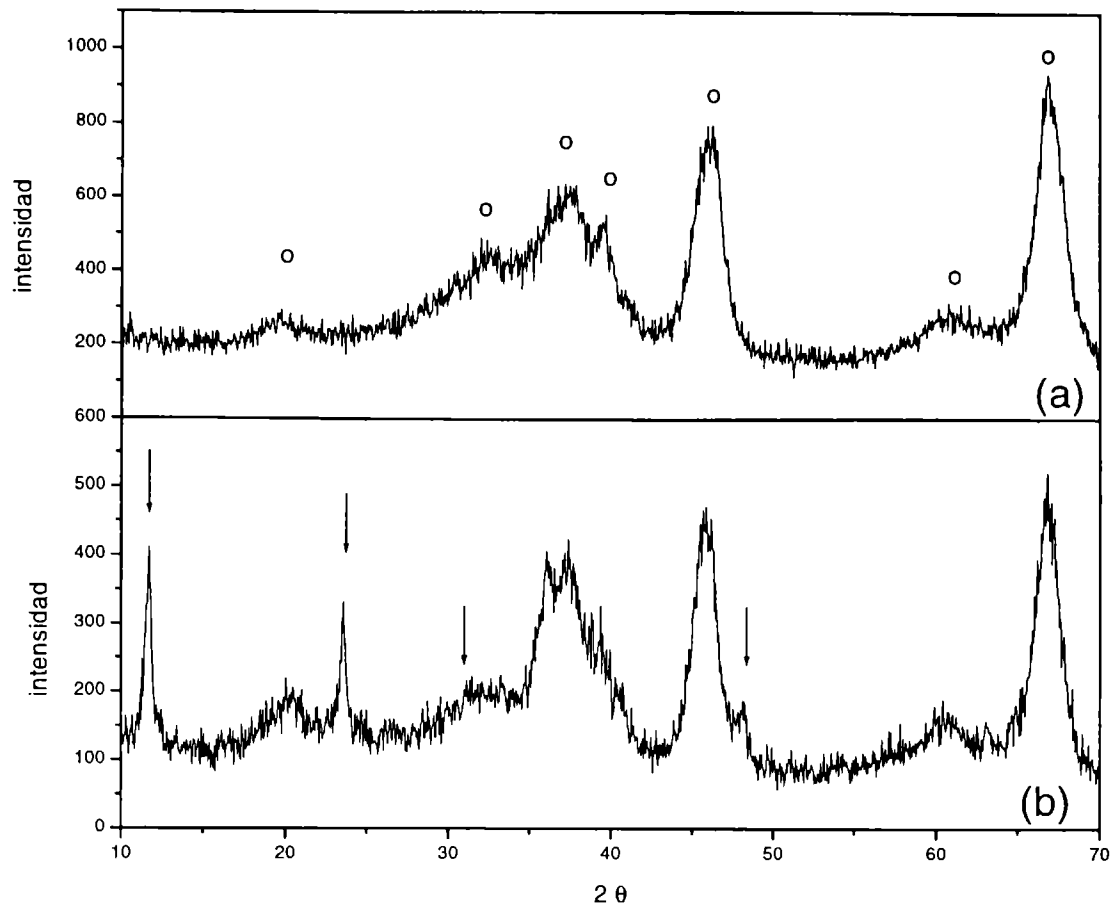


Figura 8.7. Patrones de difracción de (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-425); (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 1.2\% \text{Li}$; $\downarrow \text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ (JCPDS 20-618).

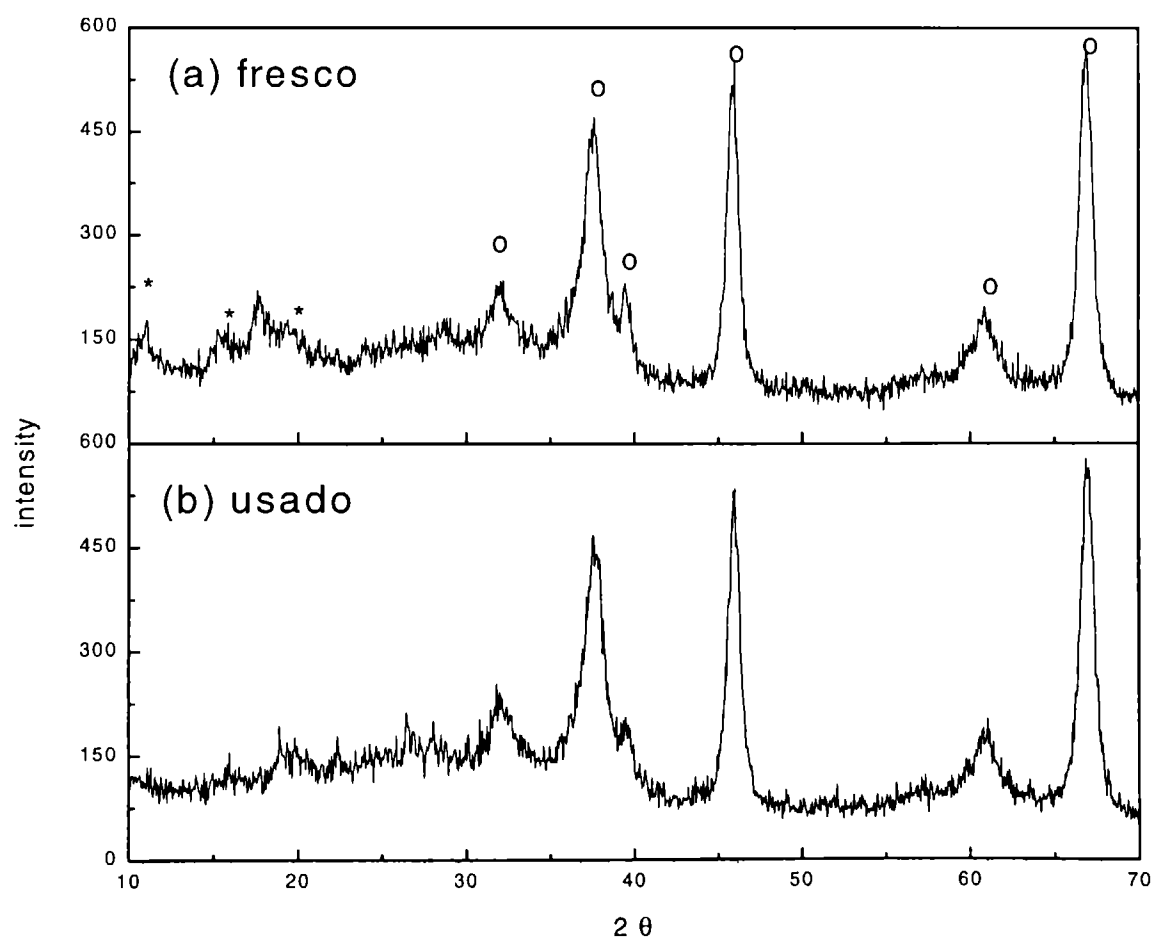


Figura 8.8. Patrones de difracción para el catalizador $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 1.2\text{Li}$. (a) muestra fresca, (b) muestra usada en la reacción de ODH

Los patrones de difracción de las muestras usadas en reacción no presentan cambios significativos respecto de las muestras frescas, con excepción del catalizador conteniendo 1.2 % de Li. Como puede observarse en la figura 8.8 las intensidades de los picos sin definir han decrecido.

Tampoco se detecta la formación de nuevos compuestos cuando el Li es impregnado posteriormente al molibdeno. Los patrones de difracción solo presentan los picos de reflexión característicos de la γ -Al₂O₃.

8.3.1.3. Reflectancia Difusa

Igual que para los catalizadores dopados con Ca, se estudió la influencia de Li en la distribución de especies superficiales de molibdeno: Mo_O y Mo_T por reflectancia difusa. En la figura 8.9 (a) se muestran los resultados para 3 % de MoO₃ y a dos niveles de Li (0.6 y 1.2%). Puede observarse que los espectros presentan algunos cambios respecto del correspondiente a la muestra sin dopar, lo cual puede interpretarse como cambios en la distribución de especies Mo. Igual que en la muestra libre de Li se observan dos bandas, a 220 y 280 nm, que son atribuidas a especies tetraédricas, pero con una menor contribución de especies octaédricas. La intensidad de la señal, a diferencia de la muestra libre de Li, cae a cero por encima de los 350 nm.

En la figura 8.9 (b) se muestran los espectros de reflectancia de las muestras con 13 % de MoO₃ para los mismos niveles de Li. Para el catalizador con 0.6 % Li, las bandas a 220 y 260 nm y el hombro a 320 nm están mejor definidas y por encima de 360 nm la señal tiende a cero, con lo cual se puede sugerir una mayor contribución de especies octaédricas. Para el catalizador con 1.2% de Li (el hombro a 320 nm casi ha desaparecido) la fracción de estas especies habrían decrecido.

El litio puede reaccionar con el molibdeno formando molibdatos en diferente coordinación dependiendo de la relación Li/Mo, como se ilustra en la tabla 8.6. Así, el Mo está en coordinación tetraédrica en el Li₂MoO₄, en coordinación tetraédrica y octaédrica en Li₂Mo₂O₇ y formando unidades octaédricas en Li₂Mo₃O₁₀ y Li₂Mo₄O₁₃. En particular, no hay evidencia de la formación de estos compuestos en los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃+xLi. La disminución de la superficie específica (Tabla 8.5), sumada a las variaciones observadas por reflectancia difusa, estarían indicando reacción sólido-sólido donde ciertos molibdatos altamente dispersos se habrían formado en la superficie de la alúmina.

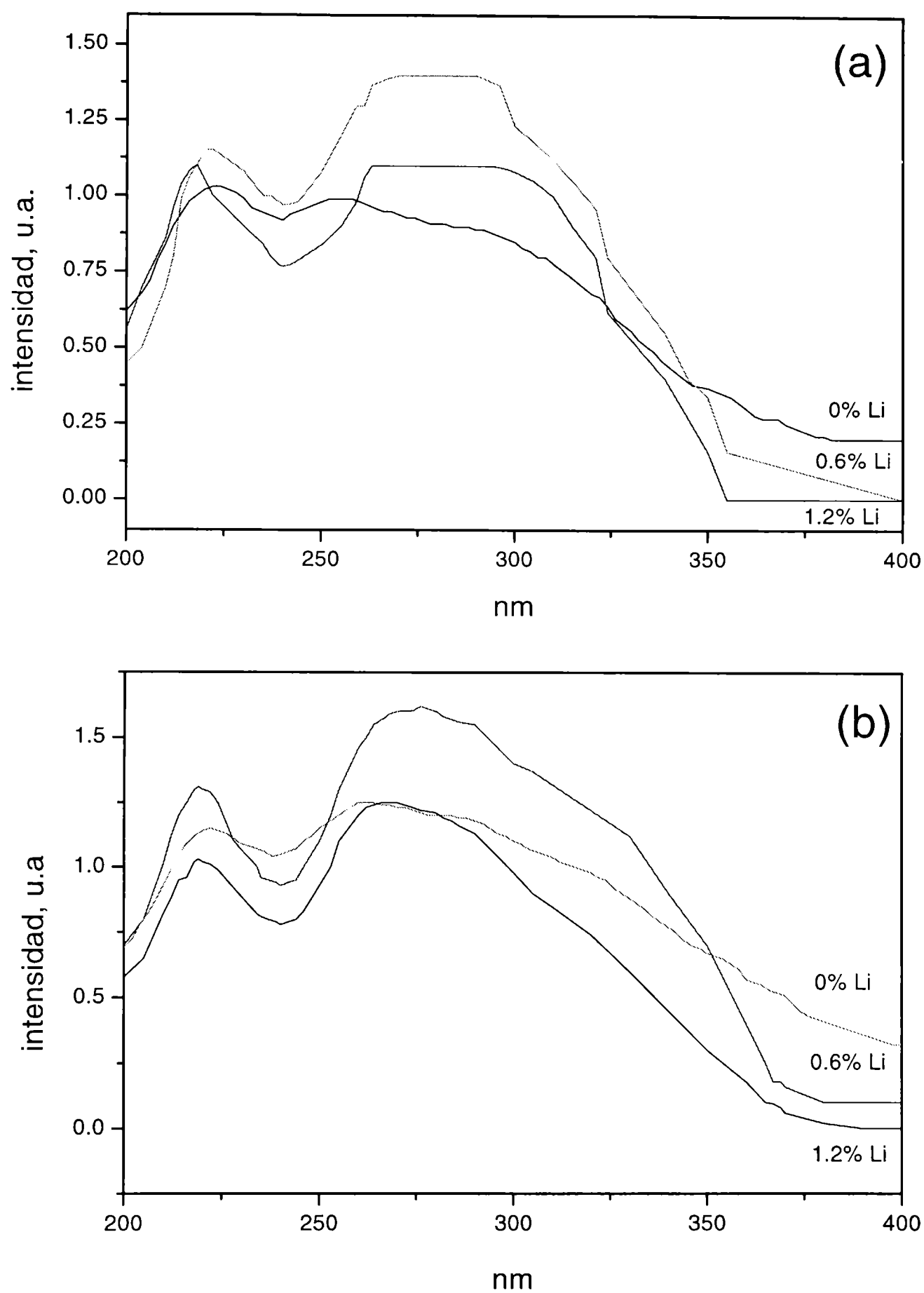


Figura 8.9. Influencia de la adición de litio en los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores (a) 3Mo/Al₂O₃; (b) 13Mo/Al₂O₃

Kordulis et. al han sugerido la formación de molibdatos alcalinos (Li, Na, K, Rb y Cs), sobre la superficie de la alúmina a expensas de la desaparición de especies poliméricas de Mo⁺⁶ [5]. La formación de Li₂MoO₄ ha sido observada en catalizadores de MoO₃ soportados en TiO₂ dopada con 1% de Li [8]. Takenaka y colab. [9] han

investigado el efecto de la adición de Na, K y Rb en Mo soportado en sílice y concluyeron que la estructura de las especies Mo varía con la naturaleza y con la cantidad del ión alcalino adicionado. De manera que es altamente probable que en las muestras dopadas con Li se formen algunos tipos de molibdatos.

Tabla 8.6. Relación atómica Li/Mo en algunos molibdatos de litio y en los catalizadores de Mo soportado en alúmina modificada con Li.

Compuesto	Relación atómica Li/Mo	Catalizador	Relación atómica Li/Mo nominal
$\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$.	0.5	13Mo/ γ - Al_2O_3 +0.3Li	0.48
$\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	1	13Mo/ γ - Al_2O_3 +0.6Li	0.98
$\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	0.66	13Mo/ γ - Al_2O_3 +0.9Li	1.47
Li_2MoO_4 ,	2	13Mo/ γ - Al_2O_3 +1.2Li	1.96

8.3.1.4. Microscopía electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido permitió detectar importantes cambios en la morfología de los catalizadores dopados con Li. En todas las muestras examinadas la textura de la γ - Al_2O_3 se ha alterado y se observa la aparición de laminillas o plaquetas que se vuelven mejor definidas a medida que aumenta la carga de Li. En las figuras 8.10 y 8.11 se presentan las fotografías para los catalizadores frescos 3Mo/ γ - Al_2O_3 y 13Mo/ γ - Al_2O_3 conteniendo 1.2% de Li. Por EDAX pudo determinarse que la relación de la señal Mo/Al en distintas regiones de análisis fue constante, indicando que la muestra es muy homogénea con valores en concordancia con la composición nominal.

El cambio de textura observado puede ser atribuido a la etapa de calcinación durante la preparación del soporte modificado, la cual se lleva a cabo a 723 K durante 3 horas. Cabe destacar que esta temperatura corresponde a la temperatura de fusión del LiOH usado como precursor. Perrichon y Durupty [6] asumen que los álcalis presentes



Figura 8.10. Micrografía SEM de la muestra 3Mo/ γ -Al₂O₃+1.2Li. Escala 1 μ m

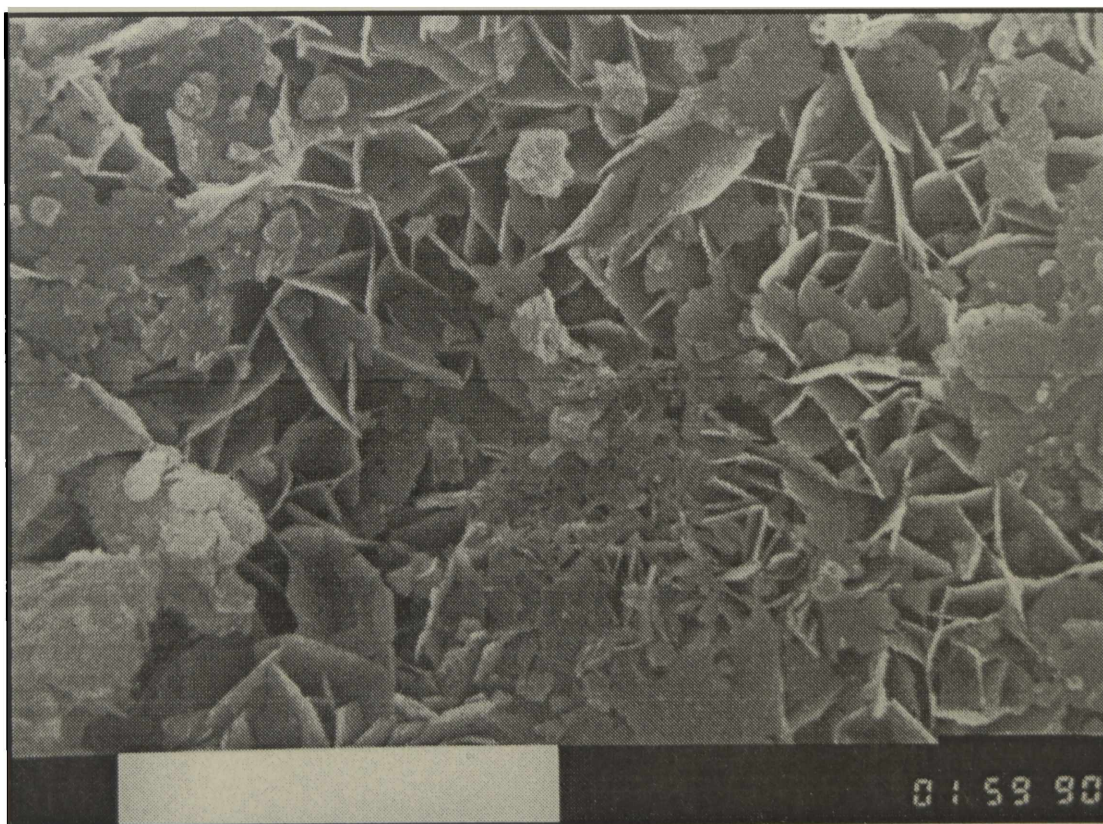


Figura 8.11 Micrografía SEM de la muestra 13Mo/ γ -Al₂O₃+1.2Li. Escala 1 μ m.

entre las partículas de ciertos soportes, tales como alúmina, pueden sufrir transformaciones, en particular fusión, las cuales pueden inducir a una disolución

parcial del soporte, tal como fue observado para el caso de $\text{Li}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por otros autores [10]. Estas probables transformaciones, pueden estar relacionadas con las particulares propiedades texturales y estructurales discutidas en los párrafos precedentes.

8.3.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

En las figuras 8.12 a 8.15 se muestran los espectros de XPS de los catalizadores $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Li}$ frescos, y sus correspondientes espectros deconvolucionados. Los criterios adoptados para el ajuste son los mismos que para los catalizadores $x\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y han sido mencionados en el Capítulo V (párrafo 5.3.4.4). En la tabla 8.7, se compilan los resultados de XPS. En todos los catalizadores dopados con Li, el Mo se encuentra en estado hexavalente con una energía de enlace para el $\text{Mo}_{3d5/2}$ y $\text{Mo}_{3d3/2}$ de 233.0 y 236.1 ± 0.1 eV respectivamente, observándose una ligera disminución respecto del catalizador sin dopar. El agregado de Li no causa gran efecto sobre el valor de la energía de enlace para el O_{1s} , el cual es de 531.7 ± 0.1 eV correspondiente al oxígeno del soporte. La energía de enlace para el Al_{2p} , tomado como referencia, fue fijada en 74.5 eV y en todos los casos el fwhm estuvo en el rango de $2.15\text{-}2.4$ eV

Tabla 8.7. Energías de enlace obtenidas por ajuste de las señales de XPS y relaciones atómicas de los catalizadores de $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Li}$

%Li	Energía de enlace, eV							
	$\text{Mo}_{3d3/2}$	$\text{Mo}_{3d5/2}$	fwhm	O_{1s}	fwhm	Li_{1s}	fwhm	$\text{Mo}_{3d}/\text{Al}_{2p}$
0	236.4	233.2	2.3	-----	-----	-----	-----	0.100
0.3	236.0	232.9	2.4	531.6	2.8	55.3	4.4	0.070
0.6	236.1	233.0	2.3	531.7	2.8	55.2	4.2	0.076
0.9	236.1	232.9	2.2	531.7	2.6	55.2	3.8	0.078
1.2	236.0	232.9	2.2	531.6	2.6	54.9	2.6	0.077

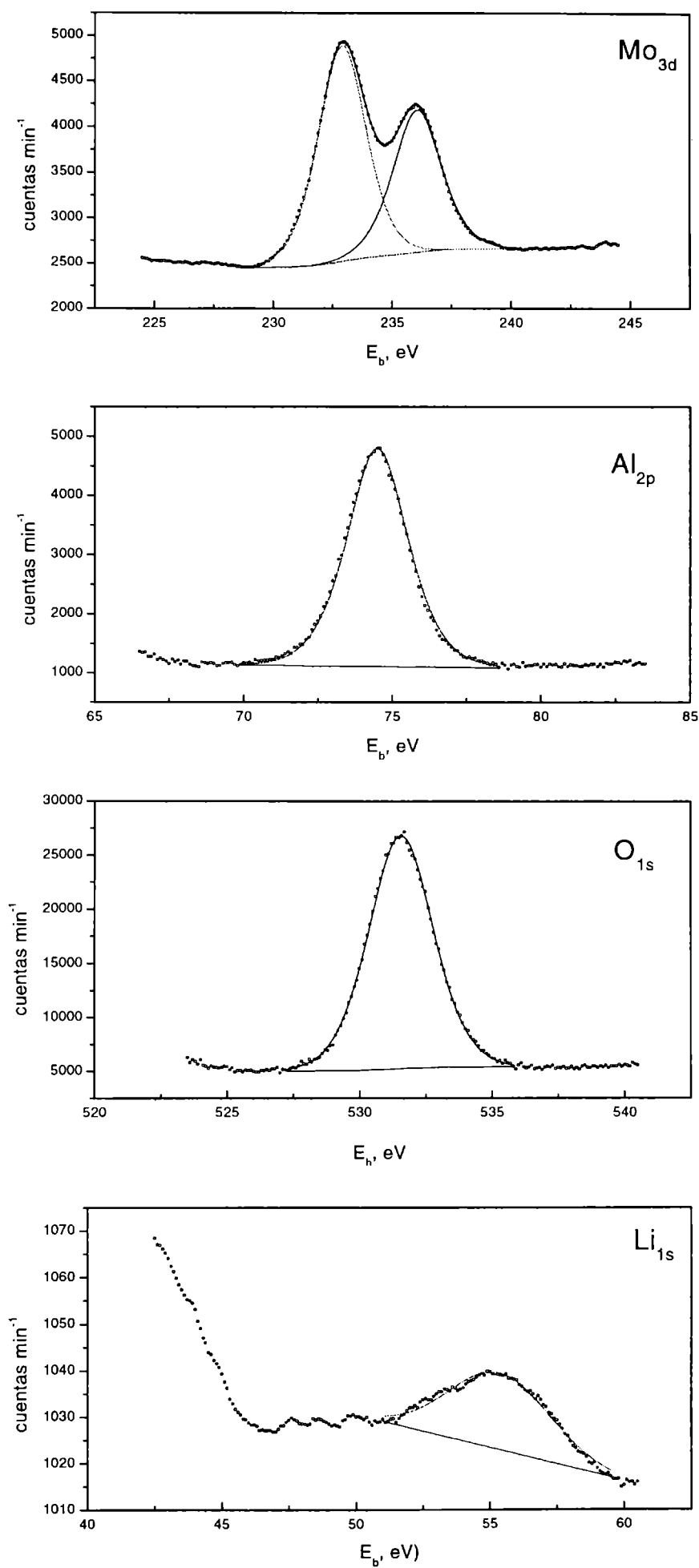


Figura 8.12. Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p}, O_{1s} y Li_{1s} para el catalizador 13Mo/γ-Al₂O₃+0.3Li fresco. (° datos experimentales, – ajuste).

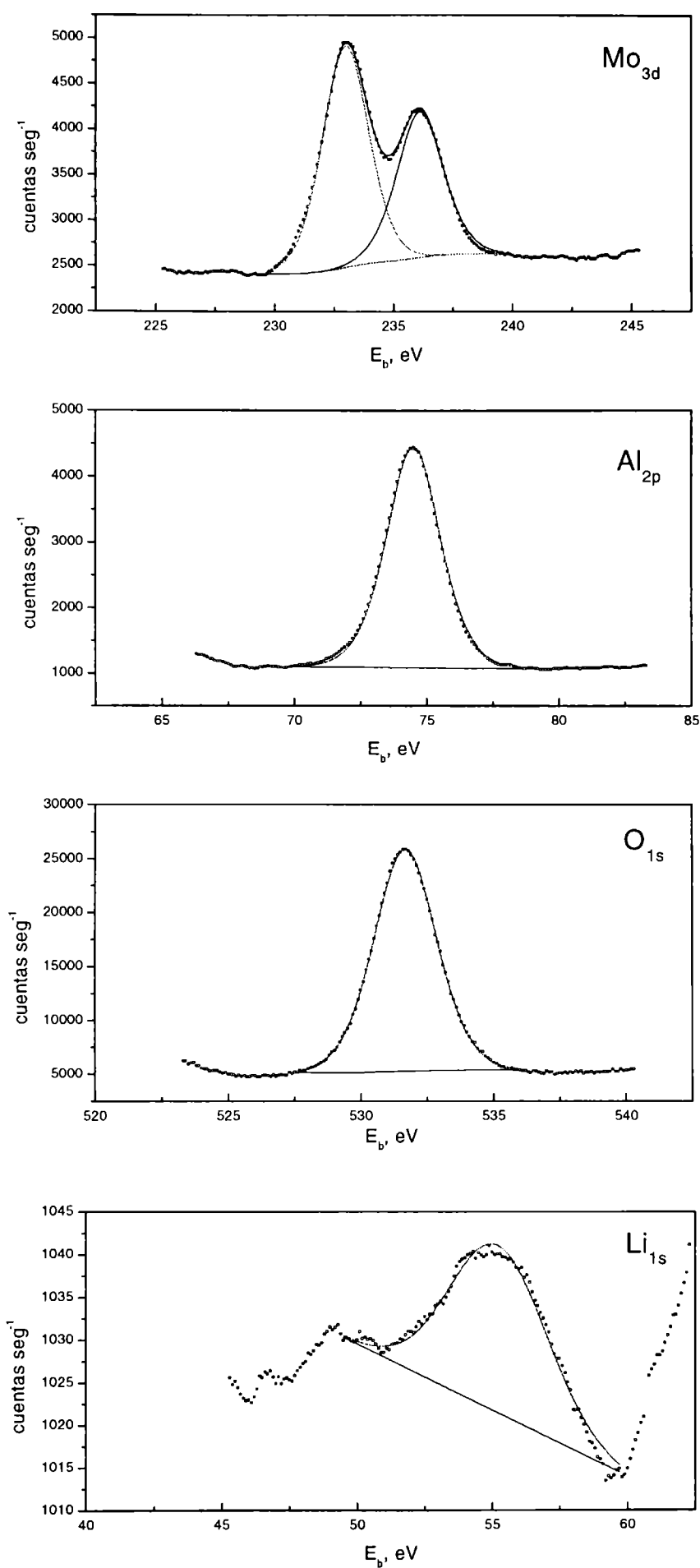


Figura 8.13. Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p}, O_{1s} y Li_{1s} para el catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃+0.6Li fresco. (° datos experimentales, – ajuste).

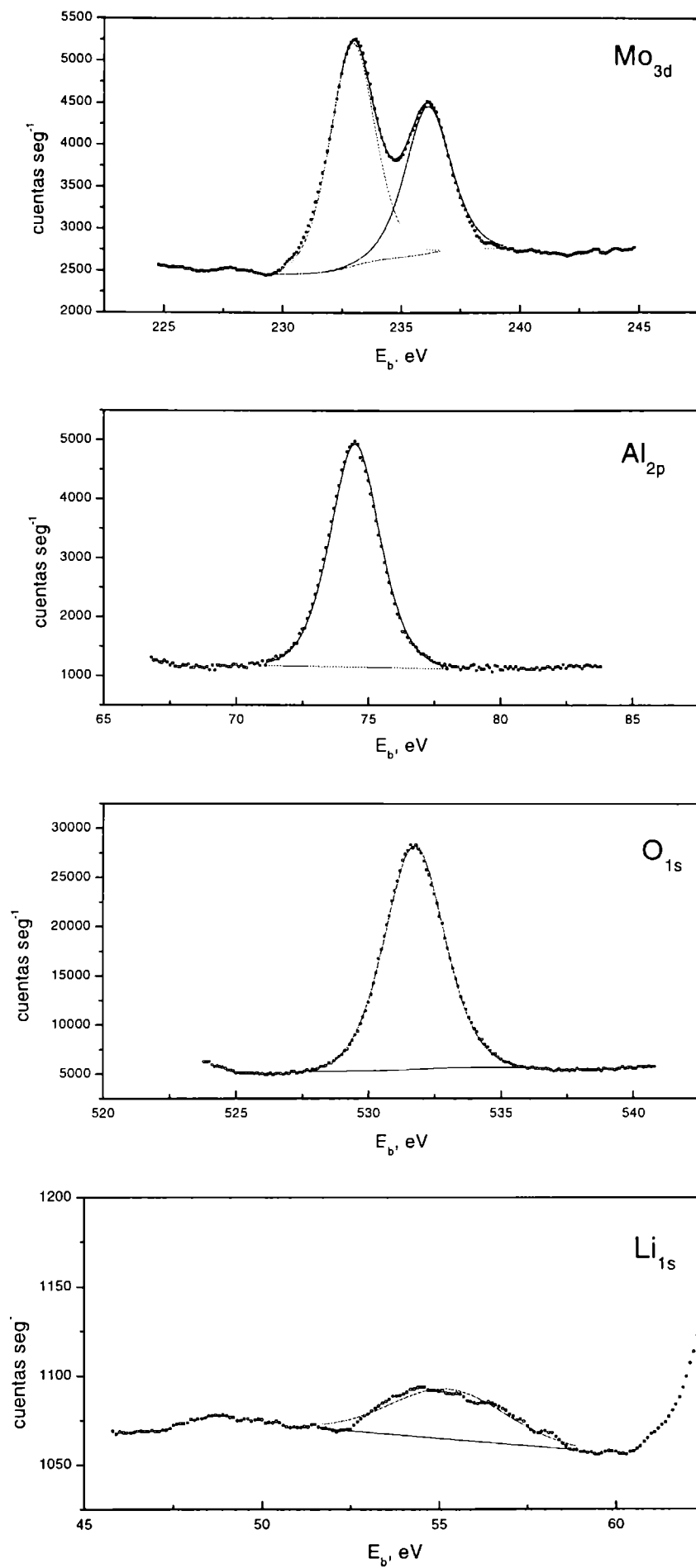


Figura 8.14. Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p}, O_{1s} y Li_{1s} para el catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃+0.9Li fresco. (° datos experimentales, – ajuste).

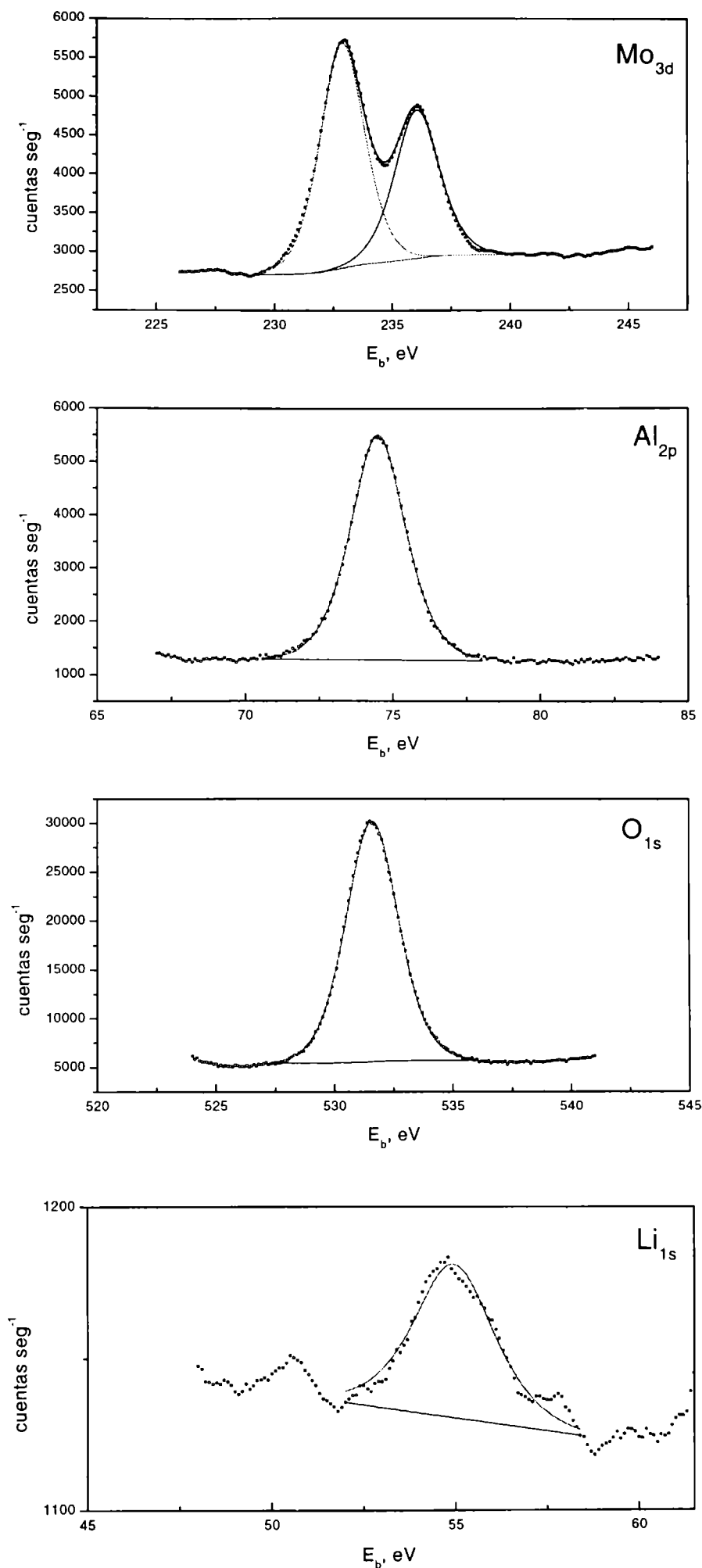


Figura 8.15. Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p}, O_{1s} y Li_{1s} para el catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃+1.2Li fresco. (° datos experimentales, – ajuste).

Si se consideran los cambios en la relación Mo_{3d}/Al_{2p} dada por XPS, y mostrada en la Tabla 8.7, como un indicador de los cambios de dispersión del molibdeno, puede

verse que la adición de 0.3 % de Li al catalizador base produce una disminución de la dispersión de aproximadamente 30 %. A mayores cargas de Li la relación $\text{Mo}_{3d}/\text{Al}_{2p}$ permanece prácticamente constante de manera que la dispersión de las especies Mo superficiales, en la región comprendida entre 0.3 - 1.2 % de Li, no es modificada. Un comportamiento similar ha sido reportado por Kordulis y colab. [4].

La banda correspondiente a la región del Li_{1s} está comprendida entre 55.3 y 54.9 eV Si bien la dispersión de los cationes de Li no fue calculada, el crecimiento de las áreas con la carga de Li sugiere que la dispersión es elevada. Los grandes valores de fwhm (3.8 a 4.4 eV) podría estar indicando la coexistencia de distintas especies de Li.

8.3.1.6. Espectroscopia RAMAN

En la figura 8.16 se muestran los espectros Raman para las muestras $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conteniendo 0.6 y 1.2 % de Li. Con fines comparativos se representa el espectro para la muestra libre de Li con igual contenido de MoO_3 .

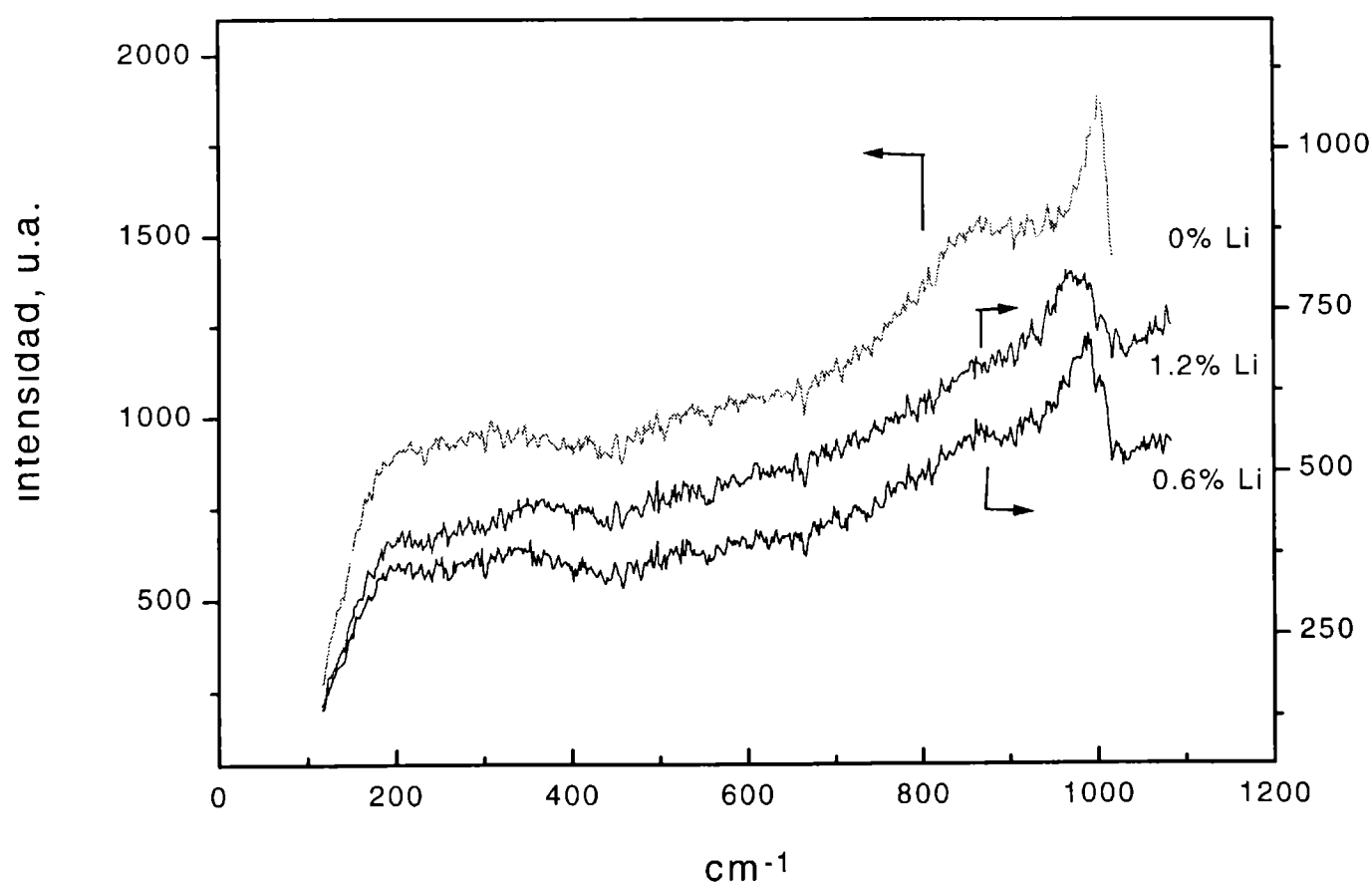


Figura 8.16. Espectros Raman de los catalizadores $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-xLi}$

Como ya se mencionó en el Capítulo V (punto 5.3.4.2), la muestra libre de Li presenta una banda bien definida a 1001 cm^{-1} correspondiente a $\text{Mo}=\text{O}$ y otra a 867 cm^{-1} correspondiente al enlace Mo-O-Mo siendo las especies Mo esencialmente poliméricas.

Los espectros de las muestras dopadas presentan algunos cambios en las bandas Raman de manera que podría considerarse la existencia de alguna interacción del promotor. La adición de Li reduce la intensidad de la banda de especies poliméricas dispersas de óxido de molibdeno y genera nuevas bandas a 964 y 987 cm^{-1} , que podrían ser atribuidas a molibdatos de litio.

8.3.1.7. Descomposición de alcohol isopropílico

Dado que la acidez superficial puede controlar la forma en la cual procede la reacción de oxidación y que el litio es un elemento de características fuertemente básicas, se estudiaron las propiedades ácido-base de los catalizadores dopados con Li mediante la reacción de descomposición de alcohol isopropílico. Las condiciones de operación y otros detalles se describen en el Anexo (punto 4.9). En la tabla 8.8 se muestran los resultados de conversión total de IPA, X %, rendimiento, Y_i %, y selectividad, S_i %, a los productos para la reacción mencionada entre 433 y 473 K. En este rango de temperaturas, los productos de reacción fueron únicamente propileno y acetona. En ningún caso se observó la formación de di-isopropil éter. La conversión total de IPA decrece en 50% cuando se adiciona 0.3 % de Li al catalizador base. Luego la disminución es menor, tendiendo a un valor aproximadamente constante. La adición de Li inhibe la actividad deshidratante y promueve un ligero aumento de la actividad deshidrogenante. Este efecto se manifiesta precisamente en las velocidades de formación de propileno, r_P y de acetona, r_A , medidas indirectas de la acidez y basicidad del catalizador, respectivamente. En la figura 8.17 se muestra la influencia del Li sobre r_P , y r_A , expresadas en $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ a 433 K. La reacción de deshidratación predomina en todas las muestras indicando su naturaleza ácida pero como era de esperar, la acidez decrece a medida que la carga de Li aumenta. Por el contrario, el aumento en la velocidad de deshidrogenación sobre los catalizadores dopados con Li respecto del catalizador sin dopar, sugiere cambios en la basicidad, pero en el rango de Li comprendido entre 0.3 y 1.2 % no se observan cambios significativos en las propiedades básicas.

Martín y colab. [11] han estudiado la acidez superficial de catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ dopados con distintos cationes alcalinos (Li, Na, K y Rb), por medio de adsorción de piridina y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier. Ellos

Tabla 8.8. Datos cinéticos de la reacción de descomposición de isopropanol sobre catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃+xLi.

Catalizador	T, K	X%	Y _P %	Y _A %	Y _E %	S _P %	S _A %	S _E %
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	433	12.3	9.3	1.3	1.7	75.8	10.6	13.6
	453	27.8	21.2	2.2	4.3	76.3	8.1	15.6
	473	67.9	56.3	3.9	7.7	82.9	5.7	11.4
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +0.3Li	433	6.9	5.5	1.4	----	79.0	21.0	----
	453	14.2	12.0	2.2	----	84.8	15.2	----
	473	34.3	29.9	4.4	----	87.2	12.8	----
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +0.6Li	433	5.6	4.2	1.4	----	74.2	25.8	----
	453	10.7	8.6	2.0	----	80.9	19.1	----
	473	23.4	19.3	4.1	----	82.5	17.5	----
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +0.9Li	433	5.0	3.5	1.5	----	70.0	30.0	----
	453	8.3	6.6	1.7	----	79.5	20.5	----
	473	21.4	17.0	4.4	----	79.5	20.5	----
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +1.2Li	433	4.2	2.7	1.5	----	64.8	35.2	----
	453	8.3	6.6	1.7	----	74.2	25.7	----
	473	22.1	17.1	5.0	----	77.4	22.6	----
γ -Al ₂ O ₃	433	n.d						
	453	9.2	7.2	----	2.1	78.6	----	21.4
	473	43.0	33.9	----	9.2	78.7	----	21.3

n.d. no determinado. W/F_{IPA}= 134 g h mol⁻¹

han encontrado que la incorporación de cationes alcalinos lleva a una disminución en la acidez superficial y en la relación entre la concentración de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. Esta disminución es debido a (i) la formación de sitios ácidos de Lewis débiles asociados con el catión alcalino y (ii) a una cancelación de sitios de Brønsted (Mo-OH) debido a la formación de los correspondientes molibdatos. En el caso particular del Li, ellos observaron la ausencia de bandas debido al ión piridinium sugiriendo la falta de sitios Brønsted. Teniendo en cuenta estos resultados y la disminución observada en la velocidad de formación de propileno, se puede inferir que

la adición de Li a los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ disminuye la concentración de sitios ácidos de Brønsted.

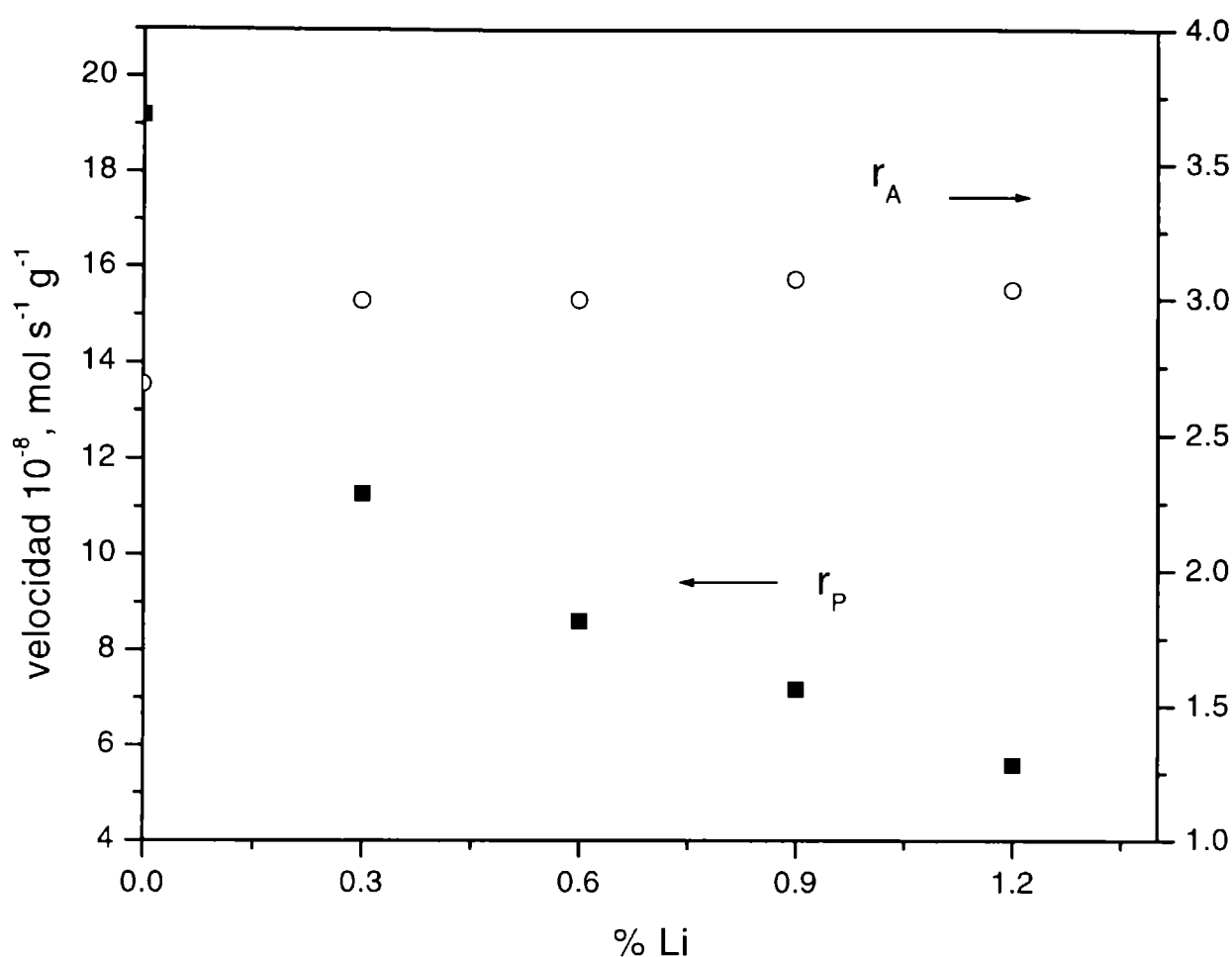


Figura 8.17. Influencia de la carga de Li en la reacción de descomposición de alcohol isopropílico sobre 13Mo/ γ -Al₂O₃+xLi Temperatura de reacción = 433 K

8.3.1.8. Reducción Térmica programada

Las propiedades redox de los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃+xLi son examinadas por reducción térmica programada. Las condiciones de operación y detalles sobre la técnica son descriptos en el Anexo (punto 4.7.2). Los perfiles de RTP para las muestras frescas son mostrados en la figura 8.18. En todos los casos se observan dos picos de reducción bien resueltos. La temperatura máxima en el primer pico aparece en el mismo rango en que la reacción de oxideshidrogenación es llevada a cabo y se observa un desplazamiento del pico a mayores temperaturas a medida que aumenta la carga de Li. Cabe destacar que los mayores cambios son detectados para la adición inicial de Li. Así, la T_{max} correspondiente al primer pico para el catalizador libre de Li es 725 K mientras que para la muestra conteniendo 0.3 % es de 776 K. El desplazamiento es menor a medida que aumenta la carga de Li. Las temperaturas máximas en el primer pico de reducción son mostradas en la tabla 8.9. La reducibilidad de un compuesto es

determinada por la energía de activación del proceso de reducción y en consecuencia está inversamente relacionada con la temperatura a la cual la reducción ocurre. En este sentido, el incremento en T_{\max} sugiere que la reducibilidad de las especies Mo^{+6} decrece con la presencia de Li. En la bibliografía, se han reportado efectos similares en catalizadores de Mo dopados con metales alcalinos, tales como K y Cs [12,13]. Sin embargo, el grado de reducción parece incrementar. Una importante característica de los perfiles de RTP es que la presencia de Li altera las áreas relativas de los picos. Se observa que la adición de una pequeña cantidad de Li incrementa la intensidad del primer pico. Este comportamiento, verificado por duplicado, no puede ser explicado completamente, aunque estaría vinculado con los cambios en la estructura de las especies Mo superficiales inducidos por la adición del catión alcalino y a la estabilización del molibdeno hexavalente. El primer pico fue atribuido (ver Capítulo V, ítem 5.3.6.) a la reducción de especies Mo poliméricas de estado de oxidación +6 a +5.

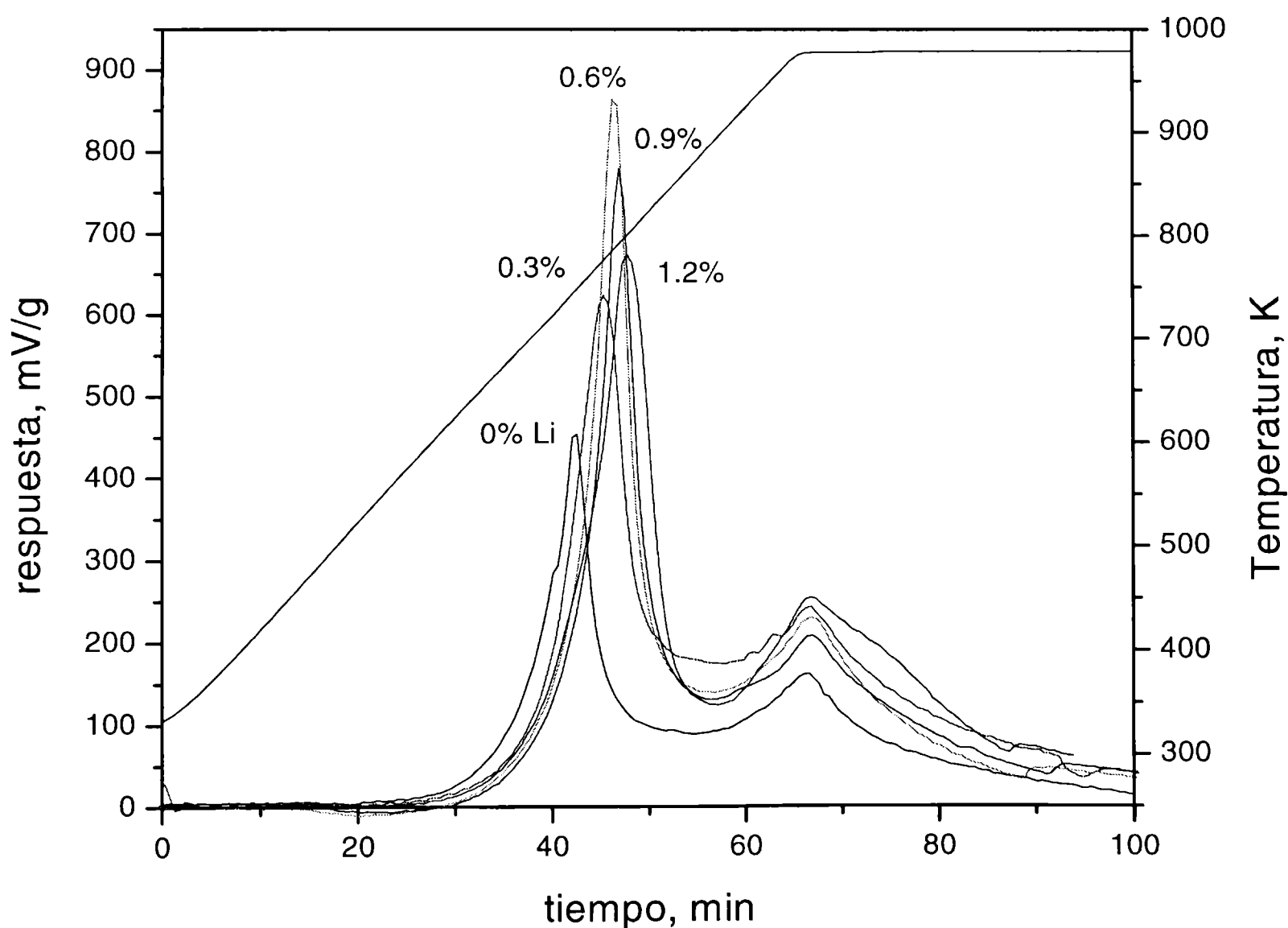


Figura 8.18. Perfiles de RTP de los catalizadores $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Li}$.

De manera que un incremento en el área y/o intensidad podría estar sugiriendo que la adición de Li promueve la formación de especies superficiales del tipo Mo-O-Mo que son reducibles a temperaturas mayores que las correspondientes especies del catalizador base. En la tabla 8.6 y en el punto 8.3.1.3 se discutió la posibilidad de formación de molibdatos de Li que poseen especies Mo en distintas coordinación. Un efecto similar fue observado por Feng y colab. [14] en catalizadores de Mo soportados en carbón activado y dopados con potasio. Ellos determinaron que la adición de K favorece la formación de especies octaédricas, pero a diferencia de los catalizadores de Mo-Li, observaron una mejora en la reducción del Mo a bajas temperaturas. Otra posible explicación a la diferencia en las áreas del primer pico podría encontrarse si se tiene en cuenta que, antes de las experiencias de RTP y como consecuencia del calentamiento en flujo de He desde temperatura ambiente hasta 723 K, una fracción de Mo hexavalente puede ser reducida a Mo^{+5} y por consiguiente el consumo de H_2 sería menor. Oganowski y colab. [15] determinó la presencia de MoO_5^{-5} en muestras con Mo como consecuencia de una pérdida de oxígeno durante el calentamiento a altas temperaturas. En las muestras con Li, esta reducción no ocurriría dado que el metal alcalino estabiliza el Mo^{+6} probablemente por la formación de molibdatos.

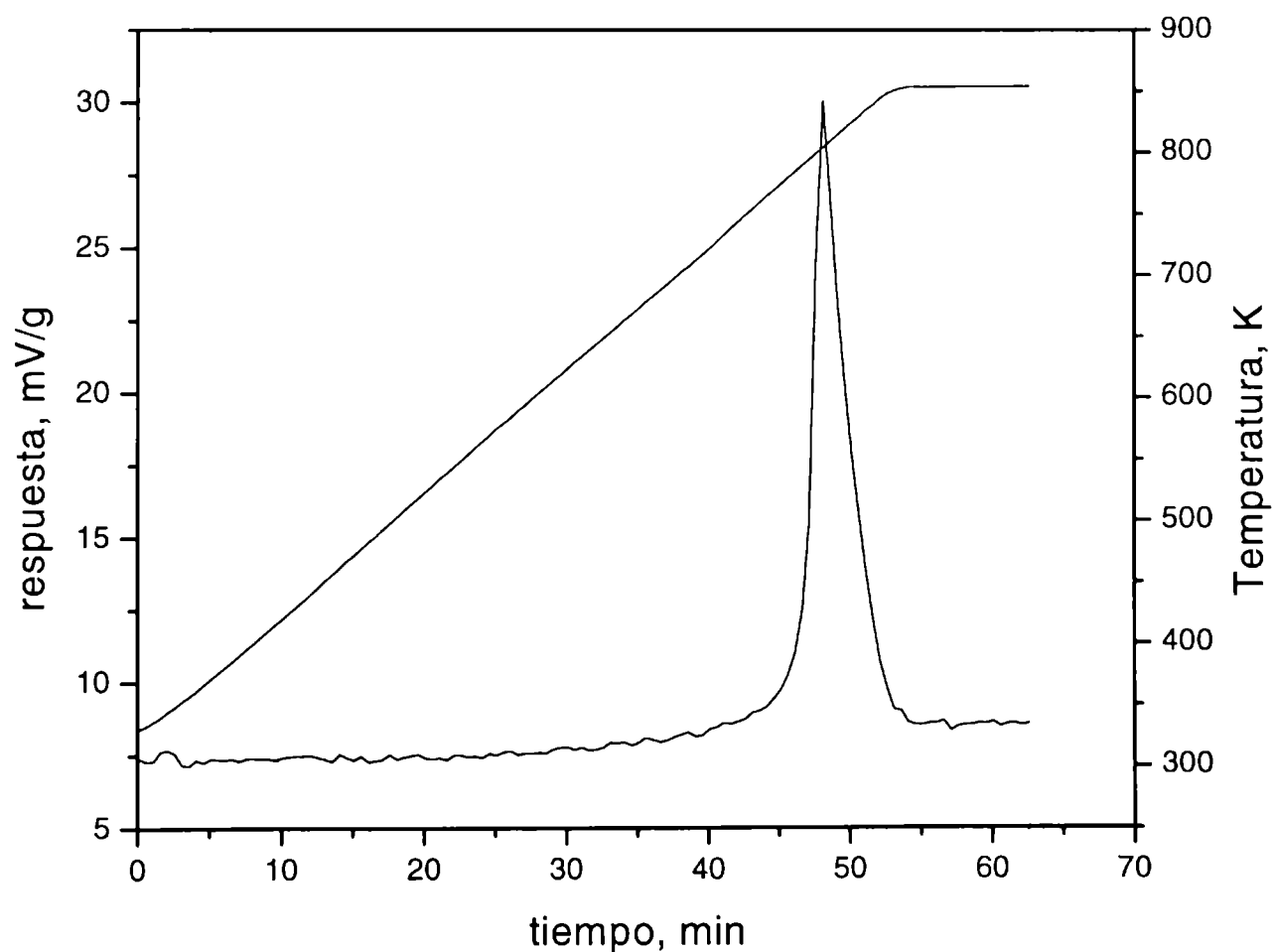
Con respecto al segundo pico de RTP evoluciona cuando la rampa de temperatura ya ha concluido y no es afectado por la presencia de Li. La temperatura en este segundo pico es alrededor de 985 K para todas las muestras y no se observan cambios de área significativos.

En la Tabla 8.9 se presentan los datos de consumo de H_2 y la variación en el número de oxidación promedio, ΔON . Estos valores están indicando que la reducción ha progresado mayoritariamente a Mo^{+4} y que el grado de reducción global es sólo ligeramente afectado con la adición de Li.

Con fines comparativos se examinó por reducción térmica programada Li_2MoO_4 puro (Aldrich). El espectro, que se representa en la figura 8.19, exhibe un pico de reducción con un máximo en 804 K y cuya intensidad es marcadamente inferior a pesar que la muestra contiene aproximadamente 700 μmoles de Mo. Aunque la muestra cambia de color, de blanco a gris, la reducción es incompleta, como lo evidencia el espectro de difracción de rayos X de la muestra reducida, el cual presenta las reflexiones características del Li_2MoO_4 (JCPDS 12-763). Este comportamiento revela la baja reducibilidad del Li_2MoO_4 en las condiciones de reducción empleadas y también sugiere que la adición de Li estabiliza el Mo en un estado de oxidación +6.

Tabla 8.9. Resultados de reducción térmica programada de los catalizadores de $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Li}$. Consumo de H_2 y estado de oxidación promedio.

Muestra %Li	T_{max} K	Moles de Mo presentes en la muestra. 10^5	Moles de H_2 consumidos 10^5	Consumo de H_2 ($\mu\text{moles H}_2$ por cada 100 $\mu\text{moles Mo}$)	ΔON
0	725	7.05	7.80	110.7	2.21
0.3	776	6.76	7.32	108.3	2.17
0.6	785	6.47	7.81	120.7	2.41
0.9	792	6.58	8.16	124.0	2.48
1.2	800	6.90	8.01	116.1	2.32

**Figura 8.19.** Perfil de RTP para el Li_2MoO_4 puro.

8.3.2.- Resultados de los ensayos catalíticos

8.3.2.1. Efecto de la carga de Li en catalizadores con 13% MoO₃

Los catalizadores conteniendo 13% de MoO₃ y dopados con distintas cargas de Li son ensayados en la reacción de oxideshidrogenación de propano. Las condiciones de operación son indicadas en el Anexo (punto 2). En la Tabla 8.10 se resumen los resultados obtenidos en el rango de temperaturas comprendido entre 723 y 823 K.

Tabla 8.10. Resultados catalíticos en la ODH de propano sobre 13Mo/γ-Al₂O₃+xLi

Muestra	T, K	R _{O2} %	X%	S _{C3} %	S _{CO2} %	S _{CO} %	S _{C2} %	Y _{C3} %
13Mo/γ-Al ₂ O ₃	723	36.2	13.6	32.4	27.0	40.6	---	4.4
	773	79.7	28.5	26.6	28.2	44.2	1.0	7.6
	823	99.9	36.2	25.1	25.7	47.2	2.0	9.1
13Mo/γ-Al ₂ O ₃ + 0.3%Li	723	9.6	5.9	66.1	9.0	24.9	---	3.9
	773	34.4	16.2	46.1	16.1	37.7	---	7.5
	823	83.6	32.2	27.9	20.2	49.6	1.4	9.0
13Mo/γ-Al ₂ O ₃ + 0.6%Li	723	5.2	3.8	72.3	9.5	18.2	---	2.7
	773	23.7	12.1	51.5	14.1	34.4	---	6.2
	823	65.5	26.4	33.9	20.2	45.1	0.7	8.9
13Mo/γ-Al ₂ O ₃ + 0.9%Li	723	3.3	2.8	79.5	8.7	11.8	---	2.2
	773	11.4	7.8	69.0	10.9	20.0	---	5.4
	823	47.2	20.8	42.5	19.0	38.5	---	8.8
13Mo/γ-Al ₂ O ₃ + 1.2%Li	723	2.0	1.9	84.3	9.7	6.0	---	1.6
	773	8.3	5.9	74.6	15.2	10.2	---	4.4
	823	32.3	14.9	47.6	20.6	31.8	---	7.1

La adición de Li afecta la performance del catalizador y la distribución de productos. Resulta muy interesante el incremento en la selectividad a propileno observado para el rango de conversiones que va entre 0 y 20 %. Este comportamiento, que se ilustra claramente en la figura 8.20, puede ser atribuido a: (i) una menor velocidad de formación de productos de craqueo como consecuencia de la disminución de acidez y probablemente a la estabilización de Mo^{+6} ; (ii) a una disminución en la selectividad a los productos de combustión, favorecida por la mayor concentración de sitios básicos.

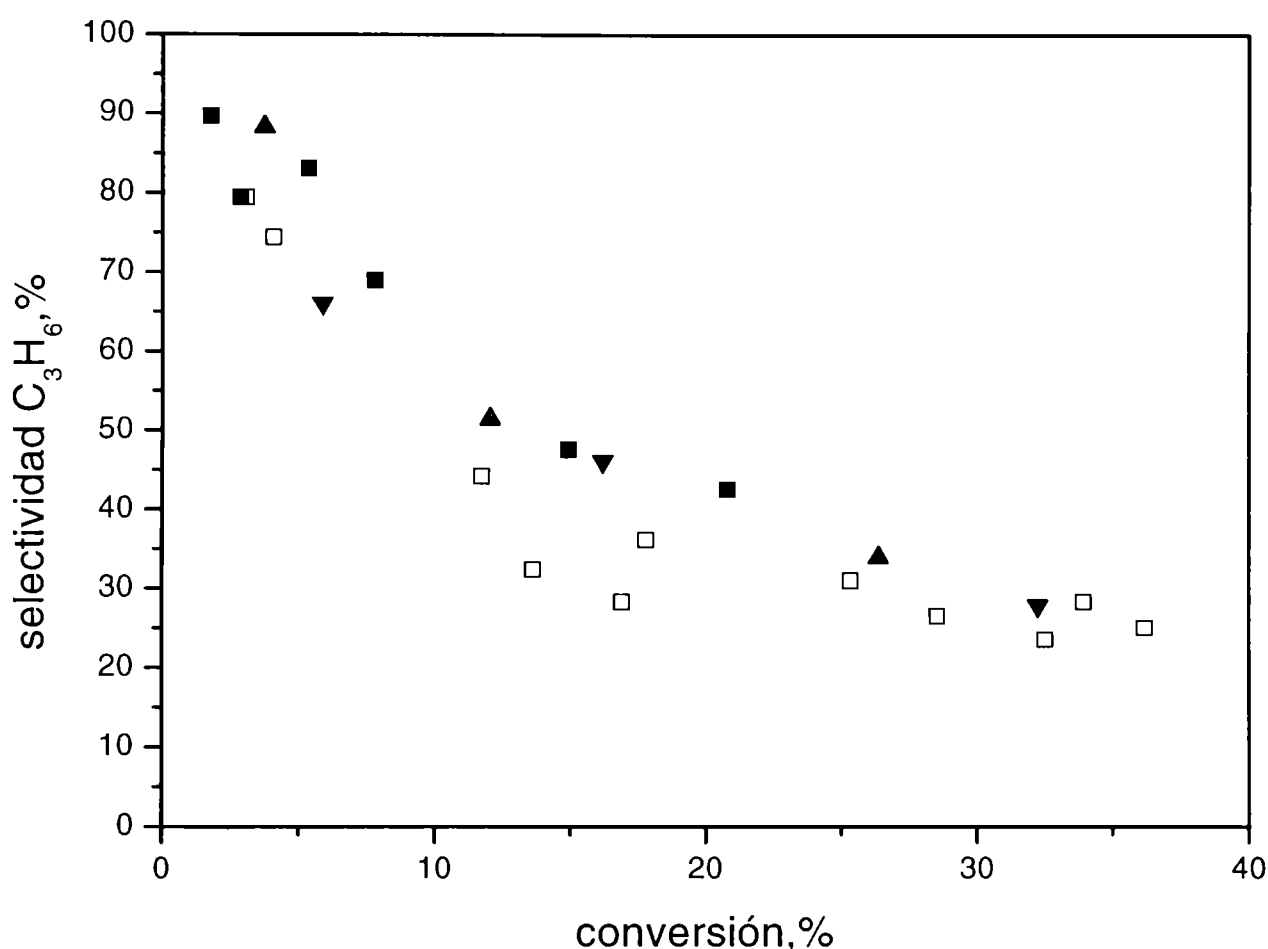


Figura 8.20. Selectividad a C_3H_6 versus la conversión de propano sobre el catalizador $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Li}$. \square $x = 0.0$; \blacktriangledown 0.3 ; \blacktriangle 0.6 ; \bullet 0.9 ; \blacksquare 1.2 % Li.

Con respecto a la selectividad a CO_x , puede señalarse una diferencia importante. En el catalizador sin dopar, la selectividad a CO_2 es prácticamente constante e independiente de la temperatura (varía entre 25.7 a 28.2%) mientras que en los catalizadores dopados es siempre menor, variando entre 9 y 20 % con la conversión. Esto permite suponer que en presencia de litio, la combustión directa de propano a CO_2 (k_2), resulta penalizada siendo probablemente la reacción consecutiva $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ la fuente principal de dióxido de carbono.

Excepto para la mayor carga de Li, la selectividad a CO es siempre más grande que la selectividad a CO₂, pero aquélla decrece muy rápidamente con el incremento de la relación Li/Mo. Este comportamiento está de acuerdo con el menor consumo de O₂, R_{O2} %.

Con respecto a la selectividad a C₂ se observa que, en los catalizadores dopados con Li, la misma decrece a tal punto que cuando la carga de Li es mayor a 0.6 % no se detecta su formación en el rango de temperatura ensayado.

En relación a la actividad catalítica, la adición de Li produce una penalización de la misma como se ilustra en la figura 8.21. Este es un resultado esperado debido a las propiedades básicas del litio; en todos los casos la disminución de la actividad es mayor que la que genera el calcio. Esto también resulta lógico debido a que a igual % en peso de dopante, la concentración atómica de Li es marcadamente superior como consecuencia de los pesos atómicos ($PM_{Ca} = 40 \text{ g mol}^{-1}$, $PM_{Li} = 7 \text{ g mol}^{-1}$). La conversión de propano decrece a medida que aumenta la concentración del dopante, es observado en todo el rango de temperaturas y no puede ser atribuida a la disminución en la superficie BET.

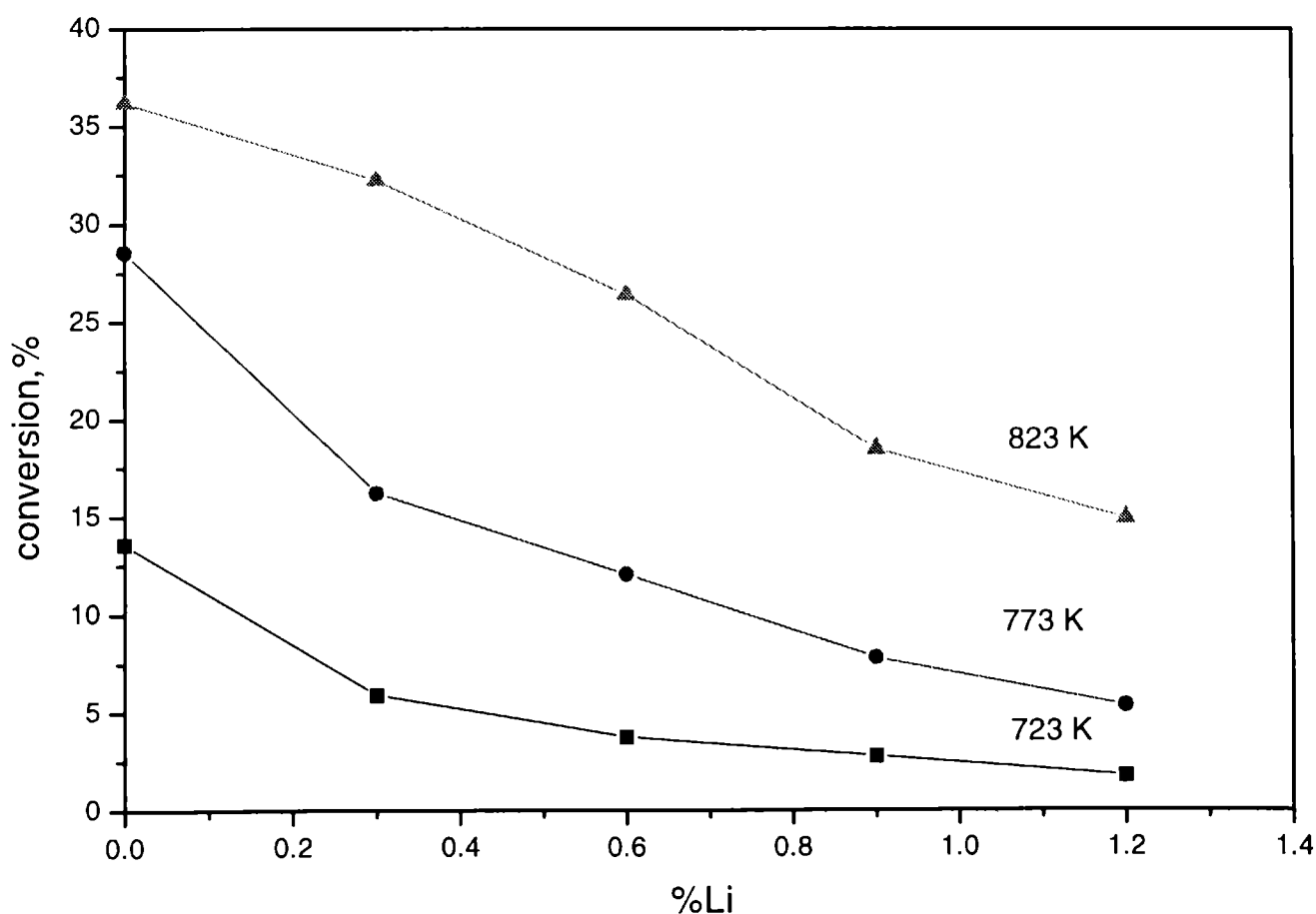


Figura 8.21. Influencia de la carga de Li en la conversión total de propano sobre catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃+xLi.

En el punto 6.4. se discutió sobre la importancia de los sitios ácidos de Brønsted en la activación del alcano. El comportamiento observado en la reacción de ODH sobre los catalizadores dopados con Li aporta nuevas evidencias al respecto. Los resultados de caracterización indican que la adición de Li disminuye la concentración de estos sitios, seguramente debido a la reacción del catión alcalino con las especies Mo para formar molibdatos de litio, llevando a una disminución en la conversión de propano. Un comportamiento similar fue reportado por Courcot y colab. [16] trabajando sobre catalizadores de V_2O_5/TiO_2 dopados con potasio. La presencia de K reemplaza sitios ácidos de Brønsted eliminando la ruta no-selectiva de oxidación sobre centros ácidos y decreciendo la actividad total.

Los cambios inducidos en el catalizador por la adición de Li serían los responsables del diferente comportamiento catalítico. En particular el Li modifica la concentración de sitios activos para la oxideshidrogenación de propano. Esto se pone claramente de manifiesto por la dependencia de la conversión total de propano con la temperatura a partir de la cual puede ser estimada una energía de activación aparente para la reacción. Estrictamente hablando la energía de activación solo puede ser derivada de los constantes específicas de velocidad. Sin embargo, en muchos trabajos de reacciones heterogéneas catalizadas [17], los valores derivados de gráficos de la dependencia de la conversión con la temperatura son considerados como una medida de la energía de activación aparente, reconociendo el limitado significado de estos valores. En la figura 8.22 se muestran estos gráficos, tipo Arrhenius. Como puede verse las rectas son prácticamente paralelas. La energía de activación aparente en el rango de temperaturas comprendido entre 723 y 823 K es constante e independiente del contenido de Li. En el caso del catalizador sin dopar, si se tiene en cuenta que el valor de conversión a 823 K está subevaluado (en esta condición el consumo de O_2 es cercano al 100%) también se obtiene una recta de pendiente similar. El valor de la energía de activación aparente es de 20-23 Kcal mol⁻¹. Su constancia indicaría que la adición de Li no modifica el mecanismo de reacción sino que afecta principalmente el parámetro A de Arrhenius ($k = A \exp(-E/RT)$) el cual está vinculado principalmente con la concentración de los sitios.

A pesar de la menor velocidad de activación de propano de los sistemas dopados con litio, resulta muy importante señalar la mayor selectividad a propileno en la zona de conversiones entre 0 y 20 %. Esto conduce a rendimientos a olefinas bastante

superiores, para un mismo nivel de conversión, en los sistemas dopados con respecto a los no modificados, tal como surge del análisis de los datos presentados en la tabla 8.10.

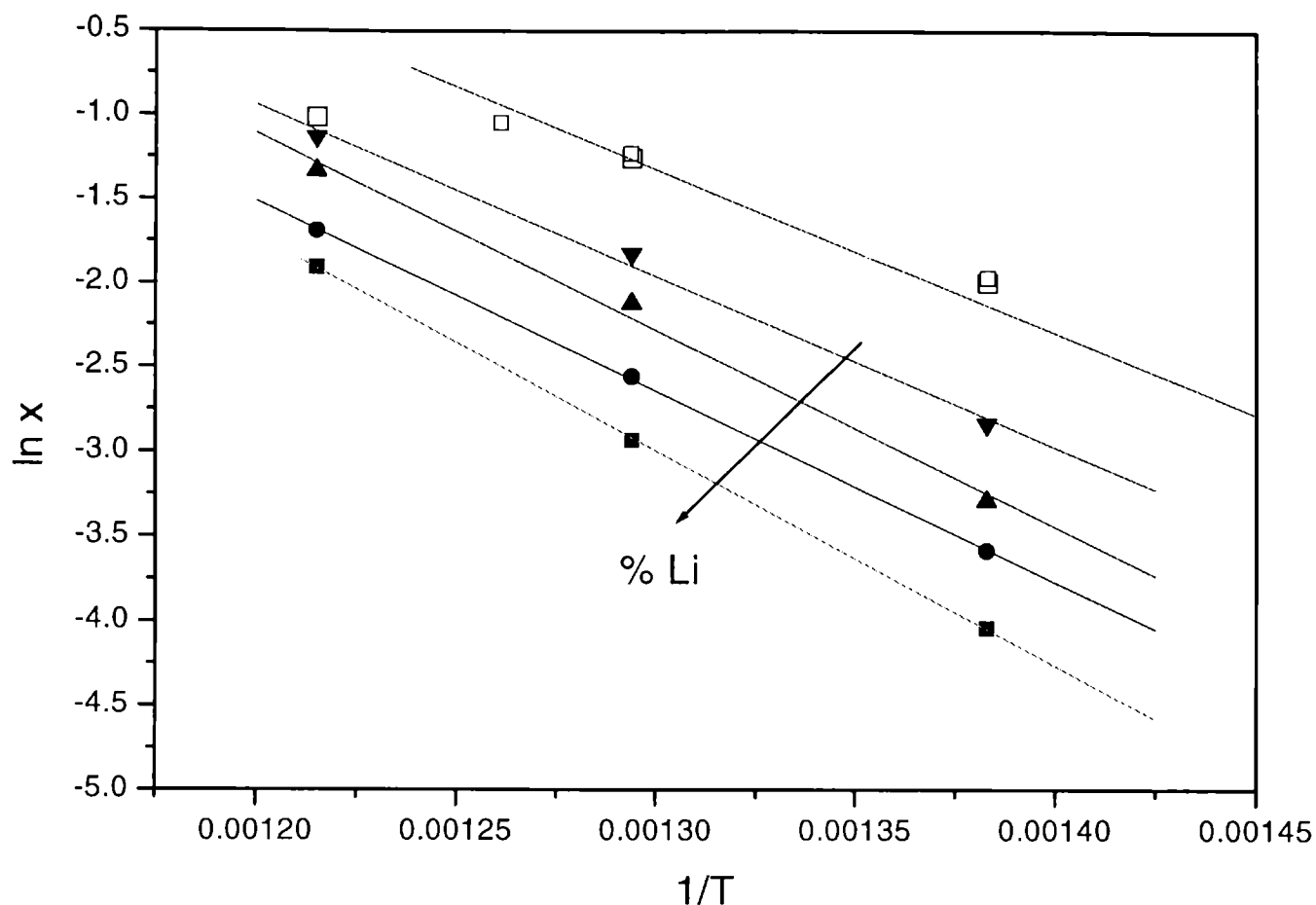


Figura 8.22. Gráficos de Arrhenius. □ 0.0; ▼ 0.3; ▲ 0.6; ● 0.9; ■ 1.2 % Li.

8.3.2.2- Efecto de la secuencia de impregnación del Li en la performance catalítica

Como se mencionó anteriormente se prepararon catalizadores con 3 y 13 % de MoO_3 e igual carga nominal de Li (0.6 %), por deposición de Mo sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con Li o por adición del Li después de la impregnación del Mo sobre la alúmina, con el objeto de estudiar la influencia de la secuencia de impregnación del dopante.

Los resultados catalíticos son mostrados en la Tabla 8.11. Independientemente de la secuencia de impregnación, la adición de Li lleva a una disminución de la actividad catalítica siendo este efecto más marcado en los catalizadores con alta carga de Mo. Si bien para realizar una correcta evaluación de la influencia del Li en la selectividad a propileno sería necesario que ésta fuera comparada a isoconversión, puede observarse una mejora en selectividad en los catalizadores dopados con baja carga de Mo. La secuencia de incorporación de Li también parece afectar ligeramente la

selectividad a la olefina. Puede observarse que a 773 y 823 K, la selectividad a propileno es mayor para $(3\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)+\text{Li}$ que para $3\text{Mo}/(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Li})$ con un nivel de conversión mayor. Esto podría indicar que el agregado de Li, con posterioridad a la impregnación con molibdeno, afecta la distribución de especies Mo sobre el soporte, debido probablemente a que parte de estas especies se disuelven durante la preparación, como consecuencia del pH alcalino de la solución de Li. Cuando la carga de óxido de Mo es de aproximadamente 13% en peso, el comportamiento catalítico de los catalizadores dopados es comparable independientemente de la secuencia de impregnación.

Tabla 8.11. Influencia de la secuencia de incorporación de Li (0.6% en peso) sobre la reacción de oxideshidrogenación de propano.

Muestra	T K	X %	S _{C3} %	S _{CO2} %	S _{CO} %	S _{C2} %	Y _{C3} %
3Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	723	3.5	59.4	17.4	23.1	----	2.1
	773	12.9	27.1	27.6	43.4	1.9	3.5
	823	25.5	25.3	32.0	39.6	3.1	6.4
3Mo/ $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+0.6\text{Li})$	723	2.3	56.9	43.1	----	----	1.3
	773	10.5	31.5	30.8	35.8	1.9	3.3
	823	22.3	29.9	32.4	34.6	3.1	6.7
$(3\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)+0.6\text{Li}$	723	2.2	58.8	41.2	----	----	1.3
	773	11.4	33.9	24.3	39.8	2.0	3.9
	823	24.9	31.4	28.4	36.0	4.3	7.8
13Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	723	13.6	32.4	27.0	40.6	----	4.4
	773	28.5	26.6	28.2	44.2	1.0	7.6
	823	36.2	25.1	25.7	47.2	2.0	9.1
13Mo/ $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+0.6\text{Li})$	723	3.8	72.3	9.5	18.2	----	2.7
	773	12.1	51.5	14.1	34.4	----	6.2
	823	26.4	34.0	20.2	45.1	0.7	9.0
$(13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)+0.6\text{Li}$	723	3.1	72.5	7.8	19.7	----	2.2
	773	12.4	51.5	10.9	37.5	----	6.4
	823	26.6	35.2	19.4	45.0	0.5	9.4

8.4.- Conclusiones parciales

Los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ fueron dopados con Ca y Li, cationes capaces de promover propiedades básicas. En lo que respecta a los catalizadores modificados por calcio, las principales conclusiones que surgen son:

-El agregado de Ca modifica las propiedades estructurales superficiales de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃, dando lugar a la formación de CaMoO₄ determinado por DRX; quedando especies superficiales del tipo MoO_x altamente dispersas sobre este molibdato. Los cambios estructurales generados por el agregado de calcio también fueron determinados por RD, verificándose un aumento en la concentración de especies tetraédricas.

-Con respecto a las propiedades catalíticas de los sistemas a base de molibdeno dopados con calcio, se observó que las modificaciones de la fase activa que sugieren los cambios mencionados previamente, conducen a una menor capacidad de activación de la molécula de propano, sin que, por otra parte, la selectividad a propileno resulte promovida.

Los mayores cambios fueron observados en los catalizadores dopados con litio, por lo cual una caracterización más profunda fue realizada. Los principales efectos de su adición fueron:

-El dopaje con Li de catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ lleva a una importante pérdida en la superficie específica de los materiales estudiados, lo que probablemente genera una ligera disminución de la dispersión y una caída en la concentración por unidad de masa de las especies Mo superficiales. Los cambios texturales y morfológicos producidos por el dopado con Li son claramente visibles por microscopía electrónica de barrido, estando seguramente relacionados con la fusión del LiOH.

-Los resultados de las caracterizaciones por DRX, RD, Raman y TPR dan cuenta de la formación de especies del tipo molibdatos, las que no pudieron ser precisamente identificadas, pero cuya existencia es indudable. La banda correspondiente al Li_{1s}

determinada por XPS, parece estar de acuerdo con la coexistencia de distintas especies de Li con molibdeno en diferente coordinación.

-La caracterización por TPR indica una mayor dificultad en la reducibilidad de las especies de molibdeno oxidadas, lo que da cuenta de una estabilización del Mo^{+6} superficial. Estos resultados junto a la disminución de la concentración de sitios ácidos superficiales (probablemente Brønsted), permiten explicar la menor capacidad mostrada en la activación del propano.

-Los similares valores de energías de activación aparente obtenidos para los diferentes sistemas catalíticos, dopados y no dopados, sugieren que el efecto del Li es modificar la concentración de sitios activos sin cambiar el mecanismo fundamental de las transformaciones realizadas.

-La presencia de Li conduce a un aumento en la selectividad a propileno para conversiones menores al 20 %, debido a: (i) una disminución en los productos de combustión, favorecida por la mayor concentración de sitios básicos, (ii) una inhibición en la formación de productos de craqueo, promovida por la menor concentración de sitios ácidos. Este aumento en la selectividad a propileno conduce, a pesar de la menor actividad catalítica encontrada, a rendimientos a olefinas bastante superiores en los sistemas dopados con Li con respecto a los no dopados, para un mismo nivel de conversión ($0 < X < 20 \%$), lo que da lugar a un catalizador a tener especialmente en cuenta en futuras aplicaciones.

Referencias

- 1.- Grabowski R., Grzybowska B., Samson K., Slocznski J., Stoch J., Wcislo K., Appl. Catal. A: General, **125** (1995) 129.
- 2.- Abello M.C., Gomez M.F, Cadus L., Catal. Letters, **53** (1998) 185.
- 3.- Watson R., Ozkan U.S., J. Catal., **191** (2000) 12.
- 4.- Kaddouri A., Mazzocchia C., Tempesti E., Appl. Catal. A: General, **169** (1998) L3-L7.
- 5.- Kordulis Ch., Voliotis S., Lycourghiotis A., Batís D., Appl. Catal., **11** (1984) 179.
- 6.- Perrichon V., Durupty M.C., Applied Catal., **42** (1998) 217
- 7.- Rynkowski J., Kazmierczak A., Prazmowka-Wilanowska A., Paryjczak T., React. Kinet. Catal. Lett., **58** (1996) 169.
- 8.- Martín C., Martín I., Rives V., Malet P., J. Catal., **161** (1996) 87.
- 9.- Takenaka S., Tanaka T., Funabiki T., Yoshida S., J. Phys. Chem B., **102** (1998) 2960.
- 10.- Casella M. L., Siri G., Santori G., Ferretti O. A., Ramires M., Langmuir, **13** (2000) 5639.
- 11.- Martín C., Martín I., del Moral C., Rives V., J. Catal., **146** (1994) 415.
- 12.- O'Young C.L., J. Physics Chem., **93** (1989) 2016.
- 13.- De Canio S., Cataldo M., De Canio E., Storm D., J. Catal., **119** (1989) 256.
- 14.- Feng, Li, Dadyburjor, Kugler., J.Catal., **190** (2000) 1.
- 15.- Oganowski, W.; Hanuza, J.; Jezowska-Trzebiatowska, B.; Wrzyszczyk J., J. Catal., **39** (1975) 161.
- 16.- Courcot D., Poncel A., Grzybowka B., Barboux Y., Rigole M., Guelton M., Bonnelle J, Catalysis Today, **33** (1997) 109.
- 17.- Bond G., Koning P., J. Catal., **77** (1982) 309.

CAPITULO IX

9.1.- Introducción

Los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ estudiados en los capítulos V y VI resultaron activos en la reacción de oxideshidrogenación de propano con selectividades a propileno cercanas a 25 % a niveles de conversión de real interés. En el capítulo anterior se discutió el efecto de la adición de Ca y Li a un catalizador base conteniendo 13 % de MoO₃ mientras que en el presente capítulo, se estudia la influencia del agregado de antimonio y cromo, siempre con el objeto de alcanzar un profundo conocimiento de las propiedades fisicoquímicas del sistema catalítico y de sus relaciones con la actividad-selectividad en la reacción bajo estudio.

En primer lugar, se presentan y discuten los resultados de caracterización y actividad catalítica de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ dopados con Sb. Se ha establecido que el Sb es un importante elemento en los catalizadores para reacciones de oxidación parcial y amoxidación, tales como V-Sb-O, Sn-Sb-O, Mo-Sb-O, Fe-Sb-O, Re-Sb-O [1, 2]. La gran mayoría de las publicaciones referidas al empleo de Sb en reacciones de oxidación parcial tratan sobre sus propiedades sinérgicas [3].

En segundo lugar, se describen los resultados empleando los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ modificados con Cr. El óxido de cromo ha sido utilizado como promotor de catalizadores de VMgO en reacciones de oxidación de parafinas livianas [4- 6]. Bhattacharya y colab. [4] han reportado un importante efecto promotor en el caso de la oxideshidrogenación de n-butano, mientras que no fue significativo para el caso de propano. Sin embargo, Blasco y colab. [5] observaron un efecto negativo tanto en la conversión de n-butano como en la selectividad a olefinas.

9.2.- Influencia del agregado de antimonio

En el capítulo IV (punto 4.5) se describe el método de preparación de los catalizadores de Mo soportado en γ -Al₂O₃ modificada con distintas cargas de Sb. Como ya se mencionó, la cantidad de Sb adicionada al soporte fue 3, 5 y 7 % P/P mientras que la carga de Mo fue de 13 % en MoO₃, aproximadamente.

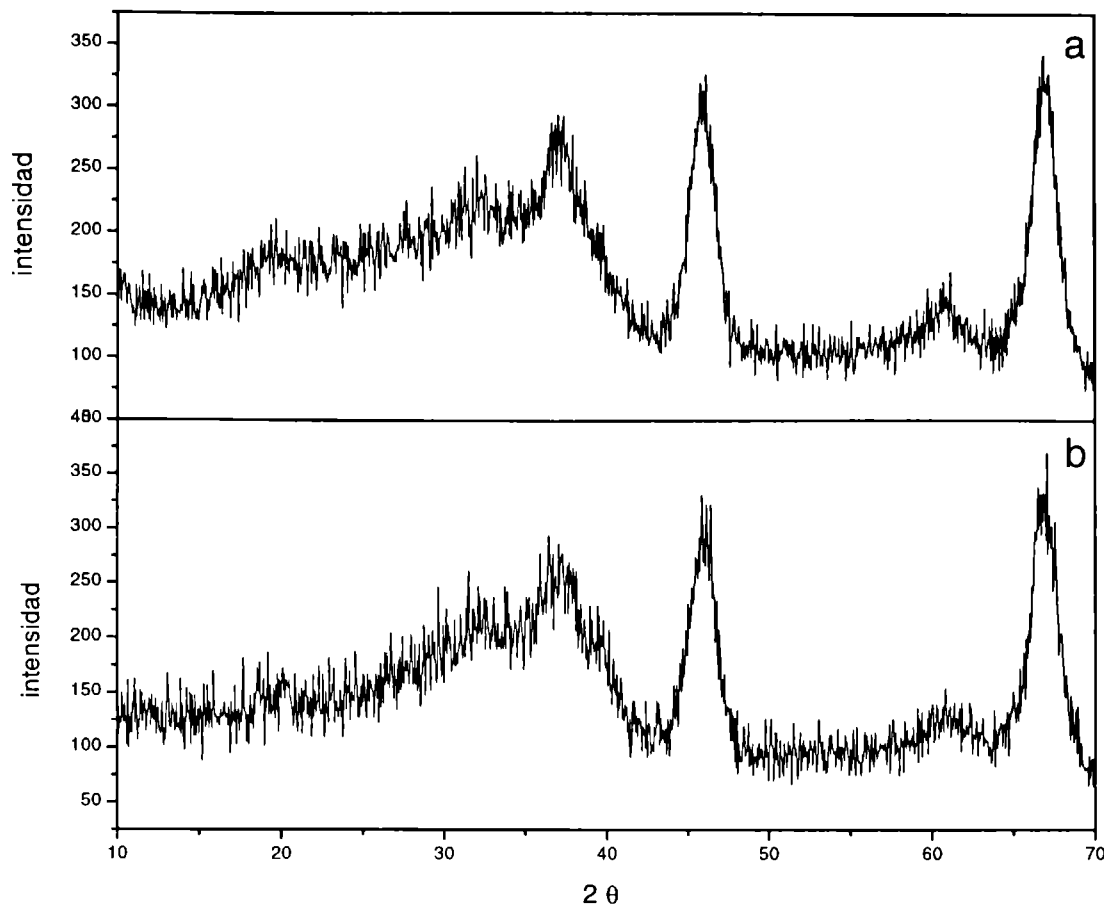


Figura 9.1. Patrones de difracción del soporte modificado (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+3\text{Sb}$; (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\text{Sb}$.

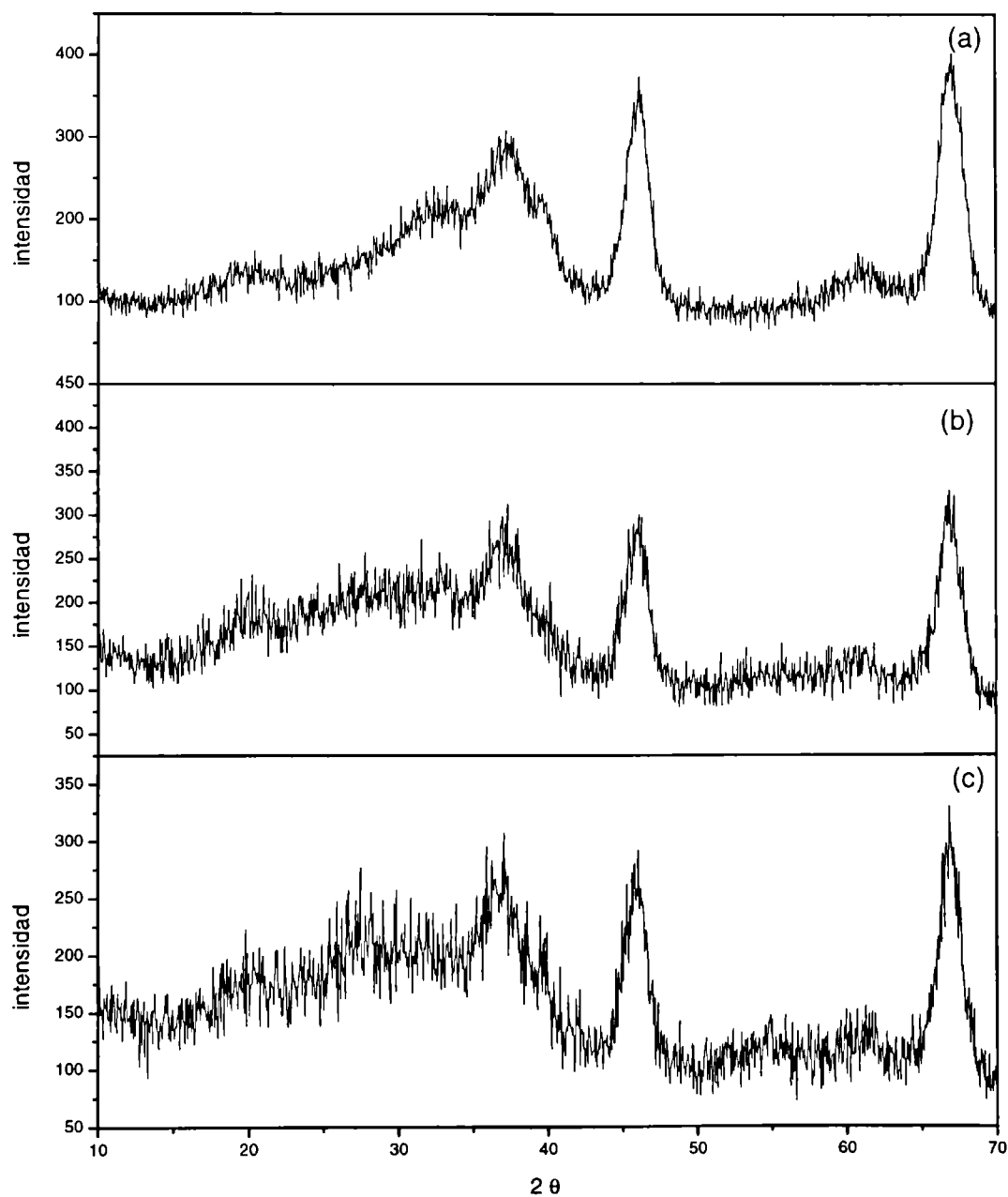


Figura 9.2. Patrones de difracción de los catalizadores (a) $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+3\text{Sb}$; (b) $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\text{Sb}$; (c) $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+7\text{Sb}$.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de estos catalizadores y de su performance catalítica en la oxideshidrogenación de propano.

9.2.1.- Caracterización de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃+Sb

9.2.1.1. Superficie específica BET

En la Tabla 9.1 se muestran los valores de superficie específica BET para los soportes modificados y los catalizadores. Después de la incorporación de Sb, y a medida que aumenta la carga, tanto los soportes como los catalizadores experimentan una progresiva disminución en la superficie específica cuando ésta es expresada por gramo de muestra. Igual que en el caso de los catalizadores libres de dopante, al expresar la superficie por gramo de soporte los valores de S_{BET} son prácticamente constantes sugiriendo que el MoO₃ contribuye a la masa del catalizador, cubriendo parcialmente la superficie del soporte.

Table 9.1. Influencia de la carga de Sb en la superficie específica BET de los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃.

Muestra	S_{BET} , $M^2 \text{ g}_{cat}^{-1}$	S_{BET} , $m^2 \text{ g}_{soporte}^{-1}$
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	166.0	190.0
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +3Sb	141.8	162.4
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +5Sb	137.7	157.7
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +7Sb	125.6	----
γ -Al ₂ O ₃	184.6	----
γ -Al ₂ O ₃ +3Sb	160.2	----
γ -Al ₂ O ₃ +5Sb	166.3	----

9.2.1.2. Difracción de Rayos X

En las figuras 9.1 y 9.2 se ilustran los patrones de difracción de los soportes modificados, γ -Al₂O₃+3Sb y γ -Al₂O₃+5Sb, y de los catalizadores conteniendo 3, 5 y 7

% de Sb, respectivamente. En todos los casos sólo se observan las líneas de reflexión de γ -Al₂O₃ con picos intensos a $2\theta = 45.8^\circ$, 67° y 37.6° (JCPDS 10-425) y no se detectan picos que puedan ser asignados a compuestos del tipo Sb-Al, Mo-Sb y Mo-Al. En literatura se reporta la formación de AlSbO₄ en muestras de γ -Al₂O₃ dopadas con 30% P/P de óxido de antimonio cuando son calcinadas a 1173 K [7]. En nuestro caso la temperatura de calcinación es marcadamente inferior (873 K) de manera que es probable que la formación de AlSbO₄ sea evitada.

9.2.1.3. Reflectancia Difusa

En la figura 9.3 se muestran los espectros de reflectancia difusa de las muestras dopadas con Sb y del catalizador base. Hasta 5 % de Sb, se observa la banda de absorción a 220 nm y una banda ancha por encima de 260 nm hasta 350 nm. Todos estos espectros son indicativos de la presencia de especies tetraédricas y octaédricas, tal como se discutió cuando se analizaron los catalizadores de molibdeno soportados libres de dopantes. Para la muestra con 7 % de Sb, el espectro presenta una banda a 220 nm, una banda débil a 250 nm y luego, el espectro se suaviza, lo cual lleva a pensar en cambios más significativos en la distribución de especies Mo, en particular una importante disminución en la fracción de especies octaédricas.

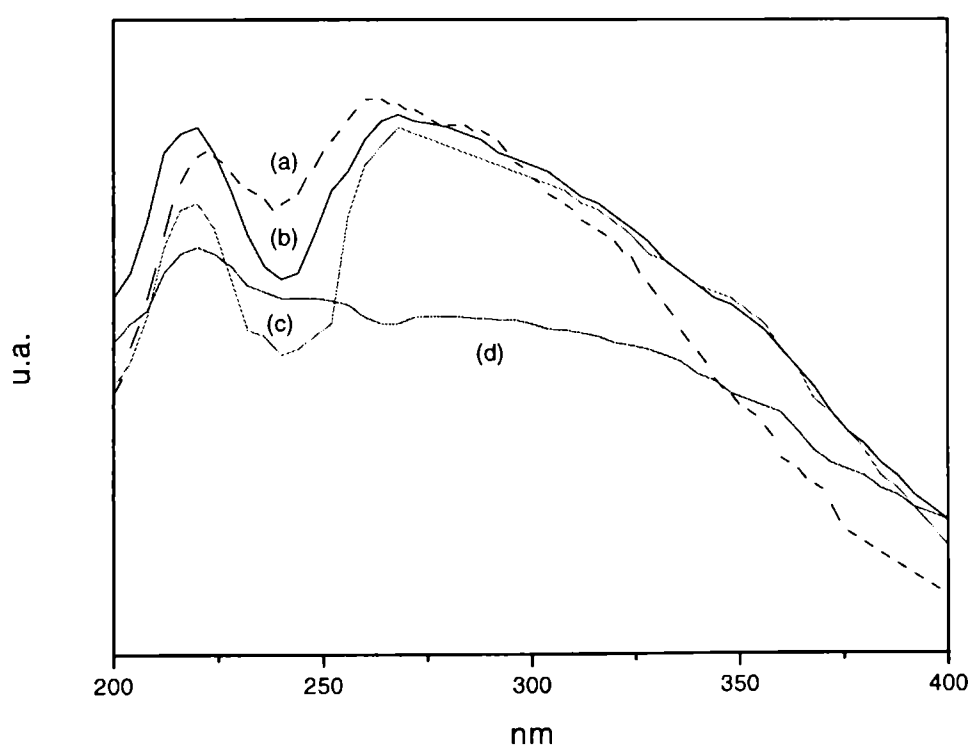


Figura 9.3. Espectros de Reflectancia Difusa de los catalizadores dopados con Sb.(a) 13Mo/ γ -Al₂O₃; (b) 13Mo/ γ -Al₂O₃+3Sb (c) 13Mo/ γ -Al₂O₃+5Sb; (d) 13Mo/ γ -Al₂O₃+7Sb.

9.2.1.4. Microscopia electrónica de Barrido

La morfología de los catalizadores frescos dopados con Sb es examinada por Microscopía Electrónica de Barrido con magnificaciones entre 2000 y 10000. Todas las muestras, presentan la misma apariencia, con partículas de distintos tamaños y de formas irregulares. No se detectan cambios en la estructura del soporte la cual corresponde a γ -Al₂O₃ y en las distintas regiones observadas no son visibles partículas de MoO₃ ni de óxidos de antimonio (Sb₂O₅, Sb₂O₄, Sb₂O₃). La composición no fue tan homogénea como la observada en los catalizadores impregnados libre de Sb y se observó alguna relación con el tamaño de partículas. Así, el análisis EDAX determinó que la relación porcentual de Al₂O₃/MoO₃/Sb₂O₅ es diferente entre las partículas grandes y las pequeñas. Estos resultados son comparados en la Tabla 9.2 observándose que en las partículas grandes el % de Sb₂O₅ es siempre menor al determinado en las partículas pequeñas. También se observó esta heterogeneidad en la composición sobre el soporte dopado con 7 % de Sb.

Tabla 9.2. Composición dada por EDAX de los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃ modificados con antimonio.

Muestra	Composición Al ₂ O ₃ /MoO ₃ /Sb ₂ O ₅		Composición nominal expresada en % Sb ₂ O ₅
	Partículas pequeñas	Partículas grandes	
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	86.0/14.0/0.0		0.0
	85.0/15.0/0.0		
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +3Sb	82.7/14.2/3.1	82.2/14.8/3.0	4.0
	82.2/14.2/3.6	81.3/16.4/2.3	
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +5Sb	79.3/13.3/7.4	81.5/13.7/4.8	6.6
	77.2/12.2/10.6	81.5/13.7/4.8	
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +7Sb	74.2/12.3/13.5	75.2/14.5/10.4	9.3
	69.7/11.8/18.5	80.4/11.9/7.7	
γ -Al ₂ O ₃ +7Sb	93.4/0.00/6.6		9.3

Estos resultados indican que a medida que se agrega antimonio, se manifiesta un proceso de segregación que no resulta tan importante como para modificar las propiedades texturales, tal como surge del párrafo anterior, pero que resulta evidente por microscopia de barrido/EDAX.

9.2.1.5. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

En las figuras 9.4 a 9.9 se muestran los espectros de XPS de los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃ modificados con Sb, frescos y después de ser usados en la reacción de ODH, juntamente con sus correspondientes espectros deconvolucionados. Para todas las muestras los espectros se encuentran bien resueltos en las regiones analizadas: Mo_{3d}, Sb_{3d}, O_{1s} y Al_{2p}. Para el caso del Sb existe una superposición de la banda correspondiente al O_{1s} y al Sb_{3d5/2} por lo cual sólo se reporta la señal correspondiente al Sb_{3d3/2}. Para el resto de los elementos, los criterios adoptados para el ajuste son los mismos que para los catalizadores xMo/ γ -Al₂O₃ mencionados en el capítulo V (punto 5.3.4.4).

Los resultados de los ajustes de los espectros de XPS son compilados en la Tabla 9.3. La energía de enlace para el Al_{2p} tomado como referencia fue fijada en 74.5 eV y en todos los casos el fwhm estuvo en el rango de 2.1-2.3 eV. En todos los catalizadores frescos modificados con Sb, el Mo se encuentra como Mo⁺⁶ con una energía de enlace para el Mo_{3d5/2} y Mo_{3d3/2} de 233.0 y 236.1 ± 0.1 eV, respectivamente. XPS no es el método ideal para determinar el estado químico del Sb [8] dado que la diferencia en la energía de enlace para el Sb_{3d3/2} entre Sb⁺³ y Sb⁺⁵ es solo de 0.7 eV. No obstante, en literatura se han reportado valores de energía de enlace para el Sb₂O₃ de 539.9–540.0 eV y para el Sb₂O₅ de 540.8-541.2 eV [9, 10]. En los catalizadores frescos, la energía de enlace para el Sb_{3d3/2} es de 541.0 ± 0.1 eV, lo cual indicaría que el Sb⁺⁵ es predominante en la superficie catalítica.

En los catalizadores usados conteniendo 3 y 5% de Sb, para ajustar más correctamente los datos experimentales correspondientes a la banda 3d del Mo, fue necesario considerar dos dobletes. Uno asignado a Mo⁺⁶ (E_b Mo_{3d5/2} = 233.0 ± 0.1 eV) y otro a Mo⁺⁵ (E_b Mo_{3d5/2} = 232.0 ± 0.1 eV). Esto es indicativo de una parcial reducción del molibdeno hexavalente en condiciones de reacción.

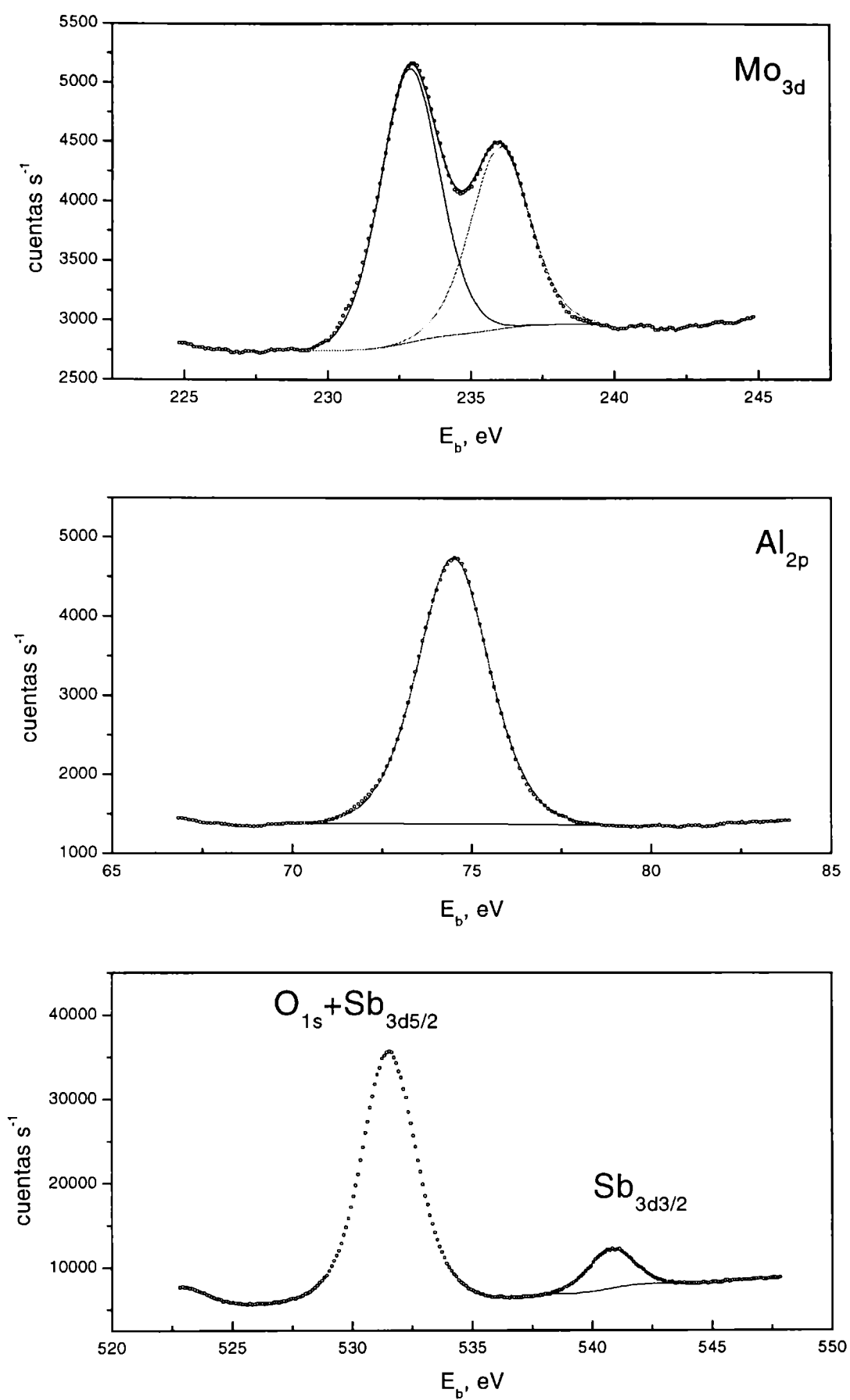


Figura 9.4.- Espectros XPS para el Mo_{3d} , Al_{2p} y Sb_{3d} correspondiente al catalizador $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+3\text{Sb}$ fresco. (° datos experimentales, - ajuste).

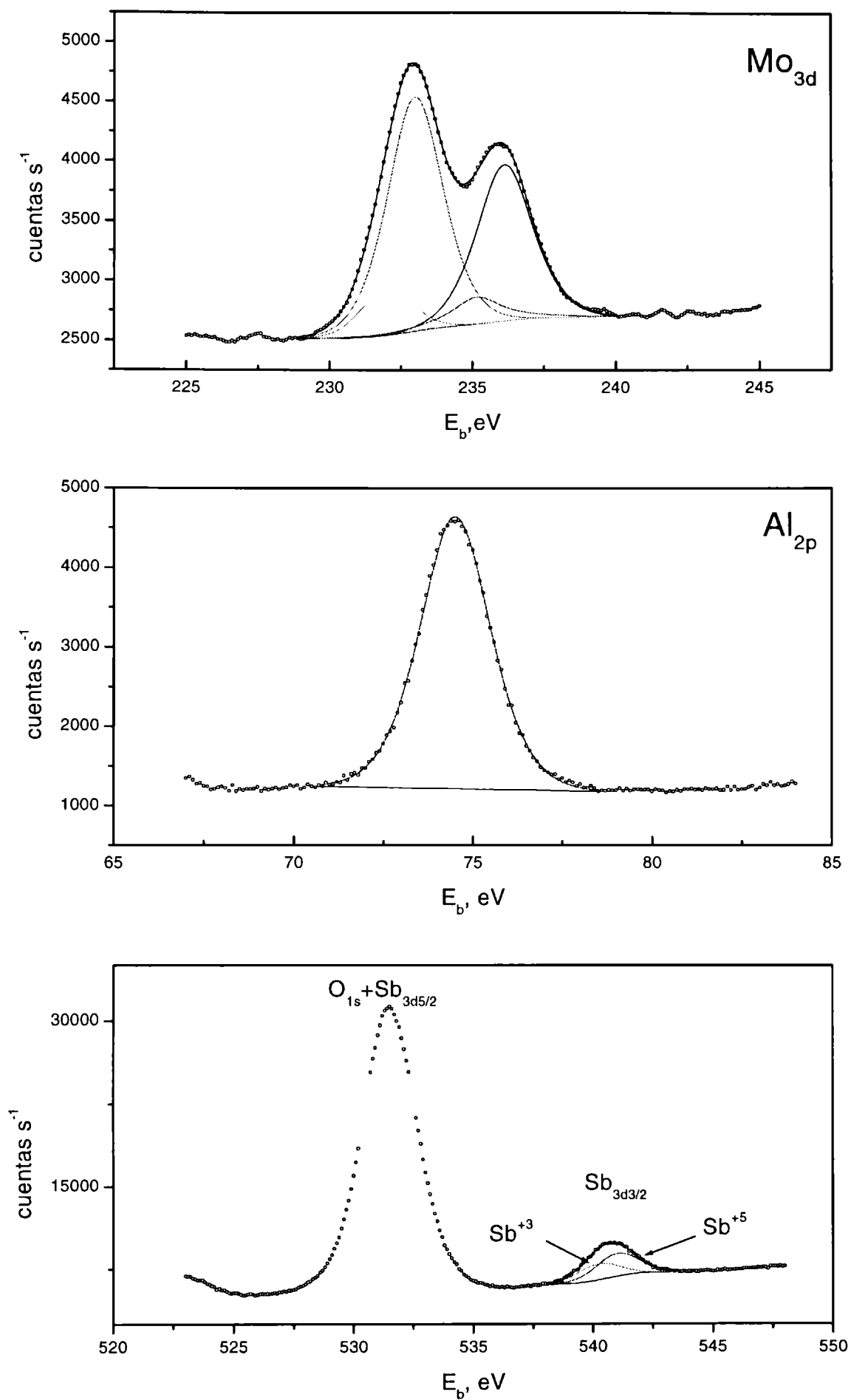


Figura 9.5.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y Sb_{3d} correspondiente al catalizador 13Mo/γ-Al₂O₃+3Sb después de ser usado en la reacción de ODH. (° datos experimentales, - ajuste).

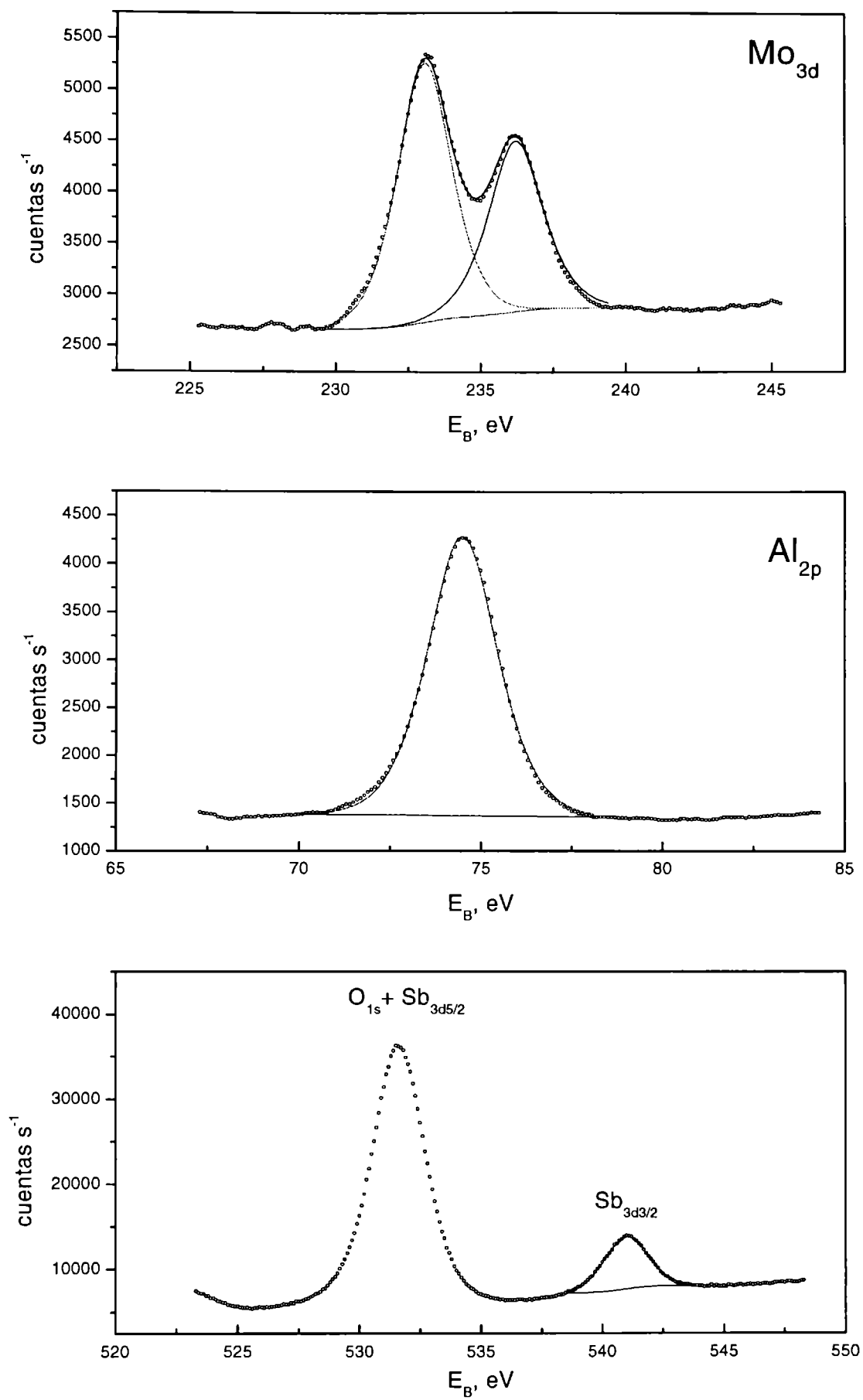


Figura 9.6.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y Sb_{3d} correspondiente al catalizador 13Mo/γ-Al₂O₃+5Sb fresco. (° datos experimentales, - ajuste).

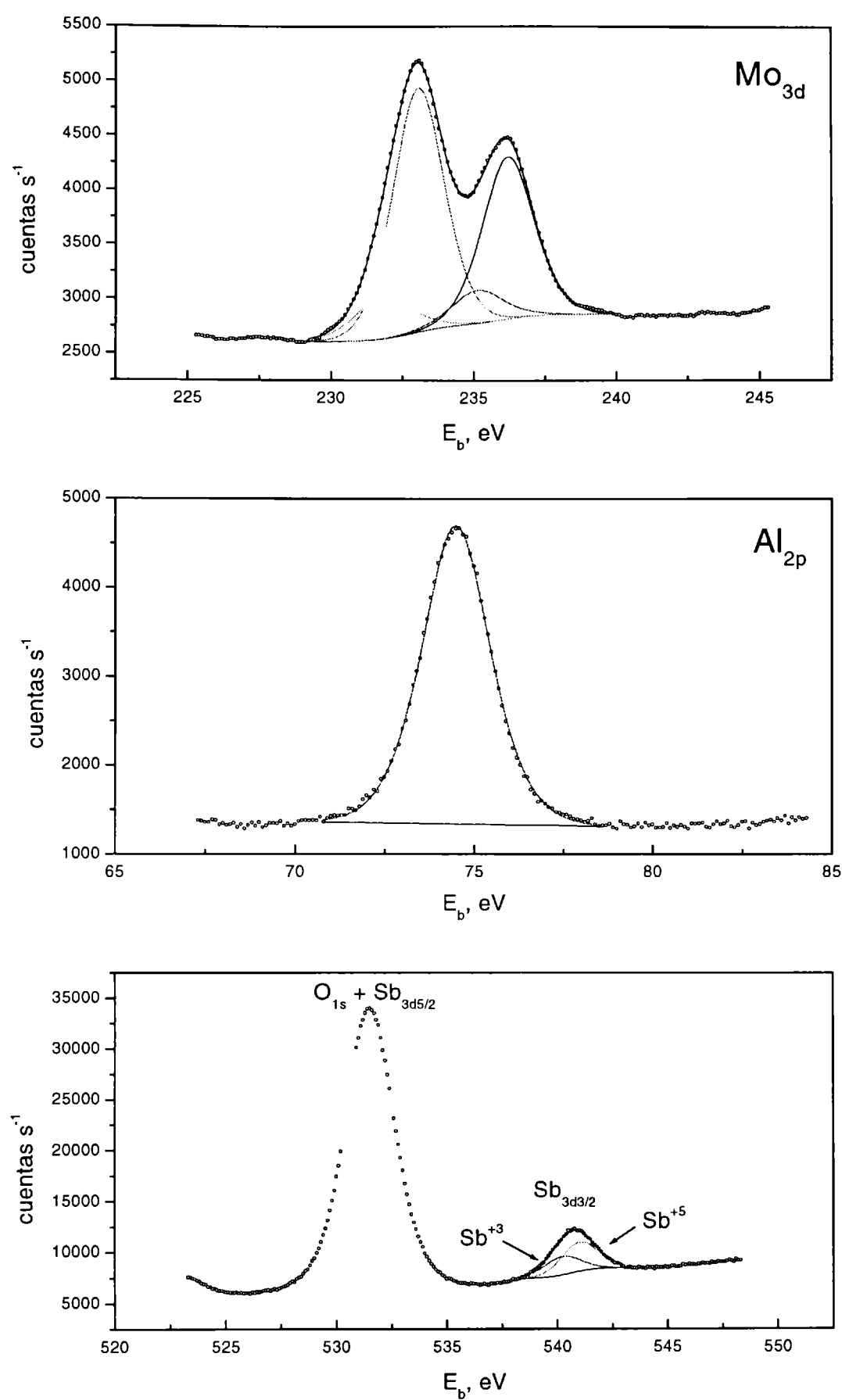


Figura 9.7.- Espectros XPS para el Mo_{3d} , Al_{2p} y Sb_{3d} correspondiente al catalizador $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\text{Sb}$ después de ser usado en la reacción de ODH. (° datos experimentales, - ajuste).

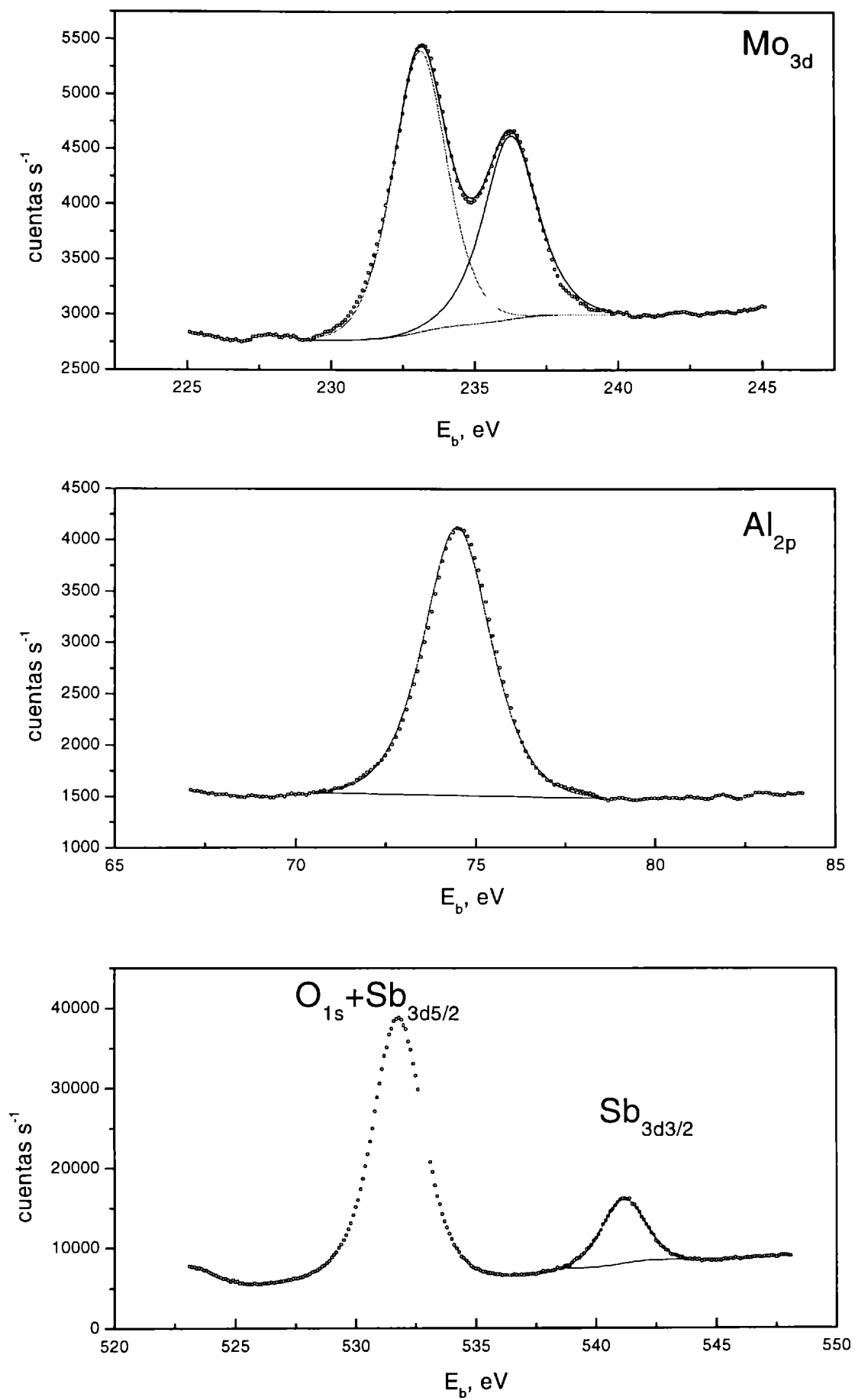


Figura 9.8.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y Sb_{3d} correspondiente al catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃+7Sb fresco. (° datos experimentales, - ajuste).

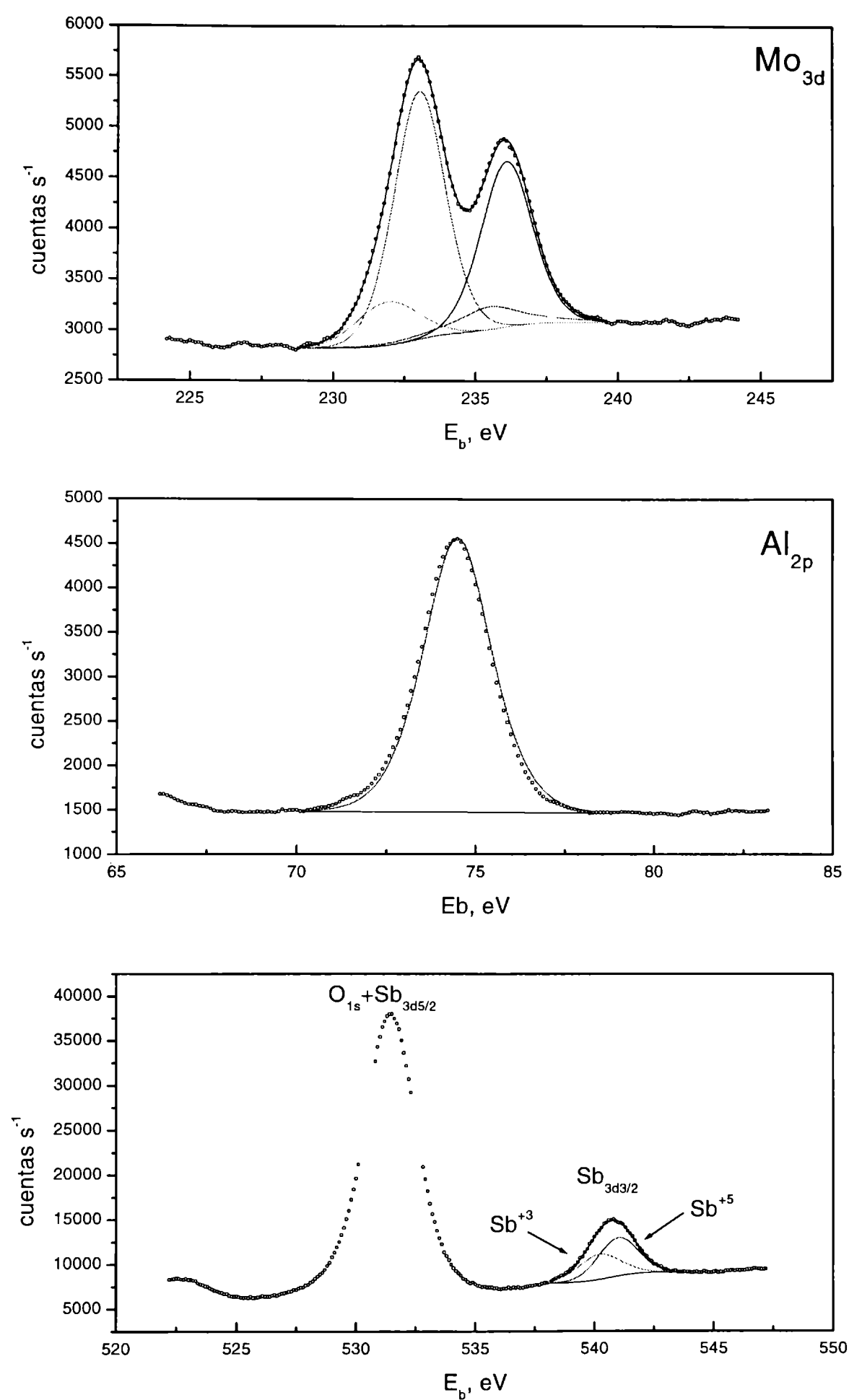


Figura 9.9.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p} y Sb_{3d} correspondiente al catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃+7Sb después de ser usado en la reacción de ODH. (° datos experimentales, - ajuste).

Tabla 9.3. Energías de enlaces obtenidas por ajuste de las señales de XPS y relaciones atómicas de los catalizadores xMo/ γ -Al₂O₃+Sb

%Sb	Estado	Energía de enlace, eV					Mo _{3d} /Al _{2p}	Sb _{3d} /Mo _{3d}	Sb _{3d} /Al _{2p}
		Mo _{3d3/2}	Mo _{3d5/2}	fwhm	Sb _{3d3/2}	fwhm			
0	F	236.4	233.2	2.3	-----	----	0.099	-----	-----
	U	236.5	233.4	2.6	-----	----	0.093	-----	-----
3		235.6	232.4	2.6					
	F	236.0	232.9	2.4	540.9	2.2	0.077	0.852	0.066
	U	236.1	233.0	2.3	541.0	2.0	0.076	0.594	0.045
5		235.1	232.0	2.0	540.2	2.1			
	F	236.2	233.1	2.2	541.0	2.1	0.095	1.04	0.099
	U	236.2	233.1	2.1	541.0	1.9	0.084	0.74	0.062
7		235.1	231.9		540.2	1.9			
	F	236.2	233.1	2.2	541.1	2.1	0.109	1.375	0.151
	U	236.1	232.9	2.2	541.0	2.1	0.101	1.102	0.111
				540.2	1.9				

F: muestras frescas; U: muestras usadas en la reacción de ODH.

Para el Sb_{3d3/2} también se consideró la presencia de distintas especies, Sb⁺³ y Sb⁺⁵, siendo sus energías de enlace 540.2 y 541.0 eV, respectivamente.

Si comparamos la banda XPS para Mo_{3d} del catalizador usado libre de dopante con aquéllos correspondientes a los catalizadores conteniendo Sb, se observa que en el catalizador libre de Sb, la fracción de especies Mo⁺⁵ es notablemente mayor que en los catalizadores conteniendo dopante. En la Tabla 9.4 se presentan estos porcentajes, los que dan cuenta que en los catalizadores usados sin dopar, aproximadamente el 40 % de molibdeno se encuentra como Mo⁺⁵, mientras que en los catalizadores con antimonio este porcentaje cae a menos del 20 % y prácticamente cero, para 3-5 % y 7 % en Sb, respectivamente. Gaineaux y colab. [11] sobre un estudio del estado de oxidación del Mo en presencia de α -Sb₂O₄ en la reacción de deshidratación de 2-butanol asistido por O₂ y en la oxidación selectiva de isobuteno encuentran un efecto similar, y lo interpretan mediante especies “spillover” producidas por α -Sb₂O₄ que participan en la

etapa de reoxidación de las especies Mo, llevando a una estabilización de un estado más oxidado.

Con respecto al grado de reducción de las especies Sb, se puede ver en la Tabla 9.4 que es cercano al 40% e independiente de la carga de Sb.

Si se consideran los cambios en la relación Mo_{3d}/Al_{2p} dada por XPS y mostrada en la Tabla 9.3, como un indicador de los cambios de dispersión del molibdeno, puede verse que la adición de 3% de Sb al catalizador base produce una disminución de la dispersión de aproximadamente 20 % (de 0.099 a 0.077 para el catalizador fresco sin y con Sb, respectivamente), pero no hay una clara tendencia con la carga de Sb. Además, estos valores permanecen prácticamente sin cambios después de reacción, a diferencia de las relaciones Sb_{3d}/Mo_{3d} y Sb_{3d}/Al_{2p} .

Tabla 9.4. Porcentajes de Mo y Sb en distintos estados de oxidación después de someter a las muestras a la reacción de oxideshidrogenación de propano.

Contenido de Sb %P/P	Abundancia relativa %		Estado de oxidación promedio Mo	Abundancia relativa %	
	Mo^{+5}	Mo^{+6}		Sb^{+3}	Sb^{+5}
0	39.6	60.4	5.60	-----	-----
3	18.3	81.7	5.84	40.2	59.8
5	19.0	81.0	5.81	39.4	60.5
7	----	100.0	6.00	41.4	58.6

Para determinar las razones por las cuales estas relaciones decrecen después de ser sometidos a reacción, se consideraron las intensidades de las bandas de XPS para molibdeno, aluminio y antimonio, fresco (Mo_f , Al_f , Sb_f) y usado (Mo_u , Al_u , Sb_u), respectivamente, y se estimaron las siguientes relaciones Sb_u/Sb_f , Mo_u/Mo_f , Al_u/Al_f las cuales son mostradas en la Tabla 9.5. Como puede verse, las relaciones Mo_u/Mo_f y Al_u/Al_f prácticamente permanecen sin cambios, con excepción del catalizador con 7% de Sb. Sin embargo, la relación Sb_u/Sb_f es inferior a la unidad y su valor depende de la carga de Sb. El conjunto de estos resultados revelan claramente una importante interacción Mo-Sb, con dos efectos indudables aportados por el Sb: (i) en condiciones

Tabla 9.5. Relación de intensidades de las líneas $Sb_{3d3/2}$, Al_{2p} y Mo_{3d} para las muestras frescas y usadas en la reacción de ODH

Contenido de Sb (%P/P)	Sb_u/Sb_f	Al_u/Al_f	Mo_u/Mo_f
0	----	1.0	0.91
3	0.684	0.99	0.98
5	0.715	1.0	1.0
7	0.868	1.17	1.1

de reacción la fase activa sufre un proceso dinámico de reestructuración que se traduce por una falta de estabilidad; (ii) la atmósfera reductora de la mezcla reactiva lleva a una reducción de ambos óxidos, de molibdeno (hexavalente a pentavalente) y de antimonio (pentavalente a trivalente), detectándose una mayor dificultad en la reducibilidad del molibdeno con respecto al catalizador libre de antimonio (el Sb lleva a una mayor estabilidad del Mo^{+6}).

9.2.1.6.- Espectroscopia Raman

La incorporación de dopantes a los catalizadores puede provocar modificaciones en los espectros Raman, manifestándose a través de corrimientos y/o ensanchamientos de las bandas principales e incluso la aparición de nuevas señales correspondientes a vibraciones de los enlaces metal-O. En la figura 9.10 se grafican los espectros para las muestras con 0, 3 y 7% de Sb. En el espectro Raman de la muestra sin Sb aparecen, como ya se mencionó, dos bandas a 1001 y 867 cm^{-1} correspondientes a los enlaces $Mo=O$ y $Mo-O-Mo$, respectivamente. Con la adición de Sb habría un corrimiento de la banda a 1004 cm^{-1} y un crecimiento de la banda a 993 cm^{-1} a expensas de la banda a 1004 cm^{-1} . Si bien puede concluirse que esta técnica no permite precisar la interacción $Mo-Sb$, los resultados obtenidos son compatibles con la existencia de una interacción específica entre ambos elementos.

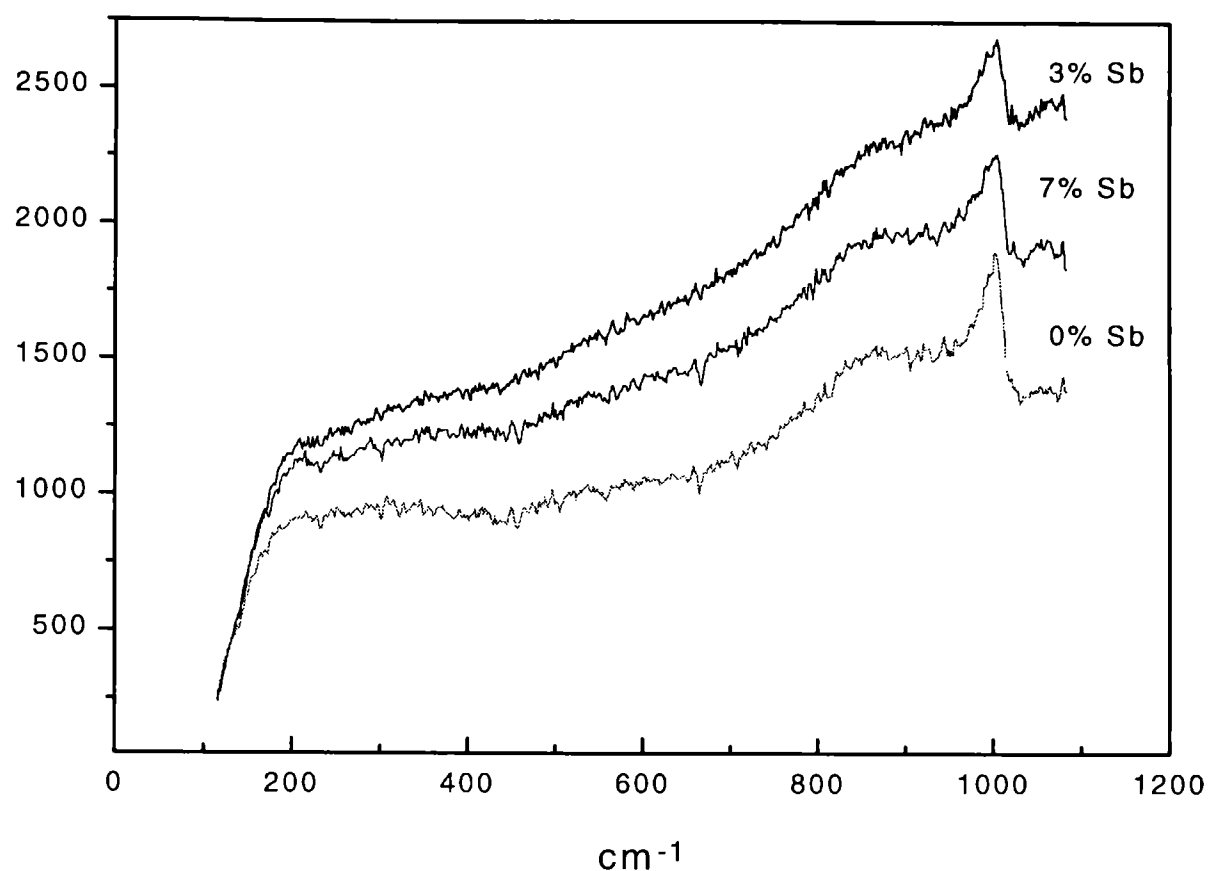


Figura 9.10.- Espectros Raman de los catalizadores $13\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ frescos dopados con Sb, en condiciones deshidratadas.

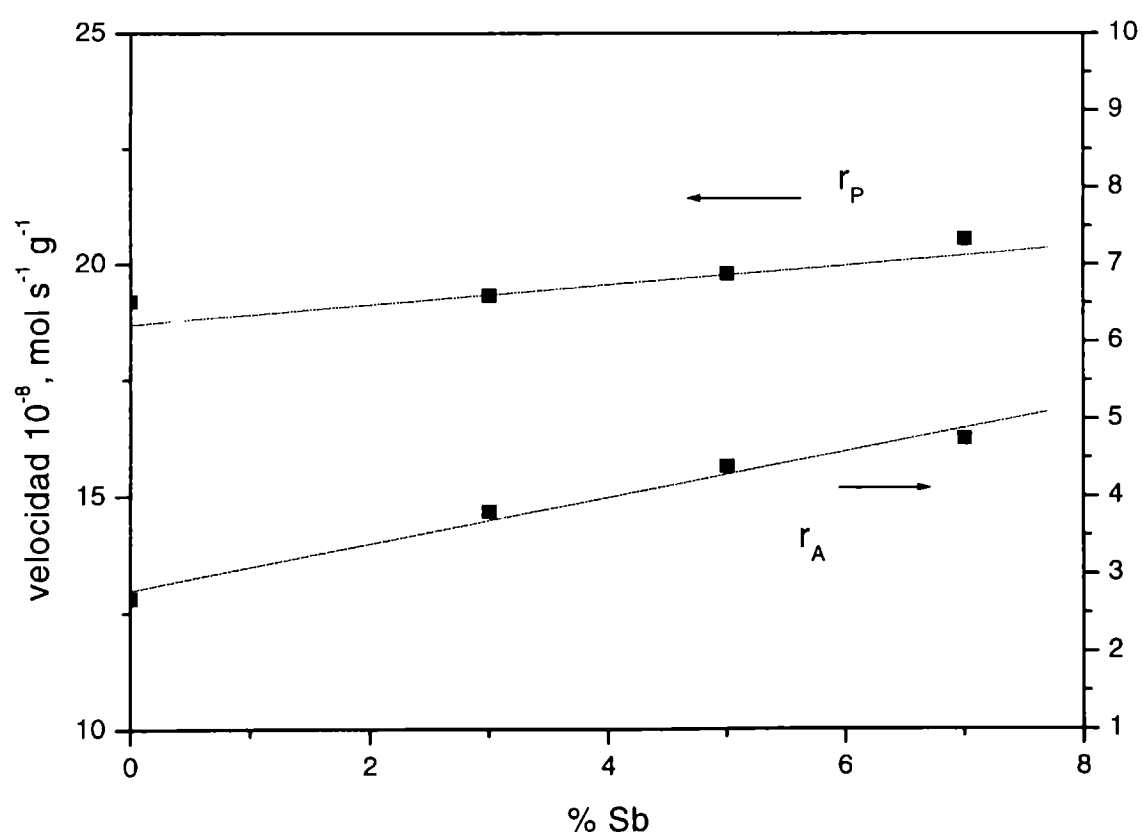
9.2.1.7.- *Descomposición de alcohol isopropílico*

También en este caso las propiedades ácido base de las muestras dopadas con Sb son estudiadas mediante la descomposición de IPA. Las condiciones experimentales y más detalles de la técnica se mencionan en el Anexo (punto 4.9). En la Tabla 9.6 se muestran los resultados cinéticos entre 433 y 473 K. En todas las muestras, los productos de reacción fueron: propileno, di-isopropil éter y acetona. Los datos de actividad indican que la reacción de descomposición de IPA sobre los catalizadores modificados con Sb a bajas temperaturas no son sustancialmente afectados por la presencia del dopante. La disminución de actividad catalítica podría parcialmente ser explicada por el descenso de superficie específica. Igual que en la muestra sin dopar la reacción de deshidratación a propileno es la más importante aunque de un análisis de los rendimientos no se observan diferencias significativas con el aumento de la carga de Sb. No hay una correlación clara en los rendimientos a acetona y a di-isopropiléter con la carga de Sb. En este caso es muy importante recordar las heterogeneidades observadas en los análisis microscopia/EDAX, lo que puede llevar a la modificación de las propiedades ácido-base superficiales, las que ligadas a efectos de compensación pueden ser la causa de la falta de correlación manifestada.

Tabla 9.6 - Datos cinéticos de la reacción de descomposición de isopropanol sobre los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃+xSb.

Catalizador	T, K	X%	Y _P %	Y _A %	Y _E %	S _P %	S _A %	S _E %
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	433	12.3	9.3	1.3	1.7	75.8	10.6	13.6
	453	27.8	21.2	2.2	4.3	76.3	8.1	15.6
	473	67.9	56.3	3.9	7.7	82.9	5.7	11.4
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +3Sb	433	13.0	9.4	1.8	1.8	72.2	14.2	13.6
	453	24.0	19.4	2.0	2.5	80.9	8.5	10.6
	473	47.4	39.0	4.1	4.2	82.4	8.8	8.8
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +5Sb	433	14.5	9.6	2.1	2.7	66.5	14.7	18.8
	453	24.8	18.2	3.0	3.6	73.2	12.0	14.7
	473	52.4	42.0	5.0	5.4	80.1	9.5	10.3
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +7Sb	433	14.8	9.9	2.3	2.5	67.3	15.4	17.2
	453	24.9	17.6	3.5	3.7	70.8	14.2	15.0
	473	49.6	39.9	4.8	4.9	80.4	9.7	9.9

W/F_{IPA} = 134 g h mol⁻¹ X: conversión, Y: rendimiento, S: selectividad. Subíndices: P, propileno; A, acetona; E, di-isopropiléter

**Figura 9.11.**- Influencia de la carga de Sb en la reacción de descomposición de alcohol isopropílico sobre catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃. Temperatura de reacción: 433 K.

En la figura 9.11 se muestra el efecto de la carga de Sb sobre la velocidades de formación de propileno, r_P , y de acetona, r_A a 433 K. En todas las muestras la velocidad de deshidratación a propileno predomina indicando la naturaleza ácida de las muestras. Ambas velocidades aumentan con la carga de Sb sugiriendo cambios en la acidez y en la basicidad superficial. Del análisis de estos datos, surge que los cambios en la basicidad global serían más importantes que los cambios en la acidez global. La r_P aumenta un 7 % mientras que r_A lo hace un 77 % cuando el contenido de Sb varía de 0 a 7 % en peso. El incremento en la actividad deshidratante sugiere que la adición de Sb genera una acidez adicional o modifica ligeramente la existente. La presencia de sitios ácidos del tipo $[Al-O-Sb]^+$ son reportados en literatura [12]. Sin embargo, tal como se mencionó, estos datos son globales y debido a la heterogeneidad de la superficie catalítica, las conclusiones extraídas de los ensayos IPA, deben ser tomadas en el marco de las limitaciones indicadas.

9.2.1.8.- Reducción térmica programada

En la figura 9.12 se muestran los perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores de Mo modificados con Sb, los cuales dependen de la carga de Sb. El perfil de RTP para el catalizador conteniendo 3% de Sb presenta dos picos de reducción bien resueltos y es similar al del catalizador base sin dopar. El primer pico aparece en el rango de temperaturas en que la reacción de oxideshidrogenación es llevada a cabo (673-823 K). La temperatura en el máximo, T_{max} , se encuentra desplazada a mayor temperatura (de 725 K en el catalizador sin Sb a 743 K cuando se le adiciona 3 % Sb). Este comportamiento indica una disminución en la reducibilidad de las especies superficiales en concordancia con la mayor estabilidad del Mo^{+6} en presencia de Sb como se observó por XPS. A medida que aumenta la carga de Sb se observa la aparición de nuevos picos. Por XPS se determinó que en los catalizadores frescos, el antimonio se encontraría mayoritariamente en estado de oxidación +5 y que después de ser sometidos a la reacción de ODH, las especies Sb sufren una reducción $Sb^{+5} \rightarrow Sb^{+3}$. La intensidad del pico a 825 K aumenta con el contenido de Sb, de manera que este pico puede ser asignado a la reducción de estas especies.

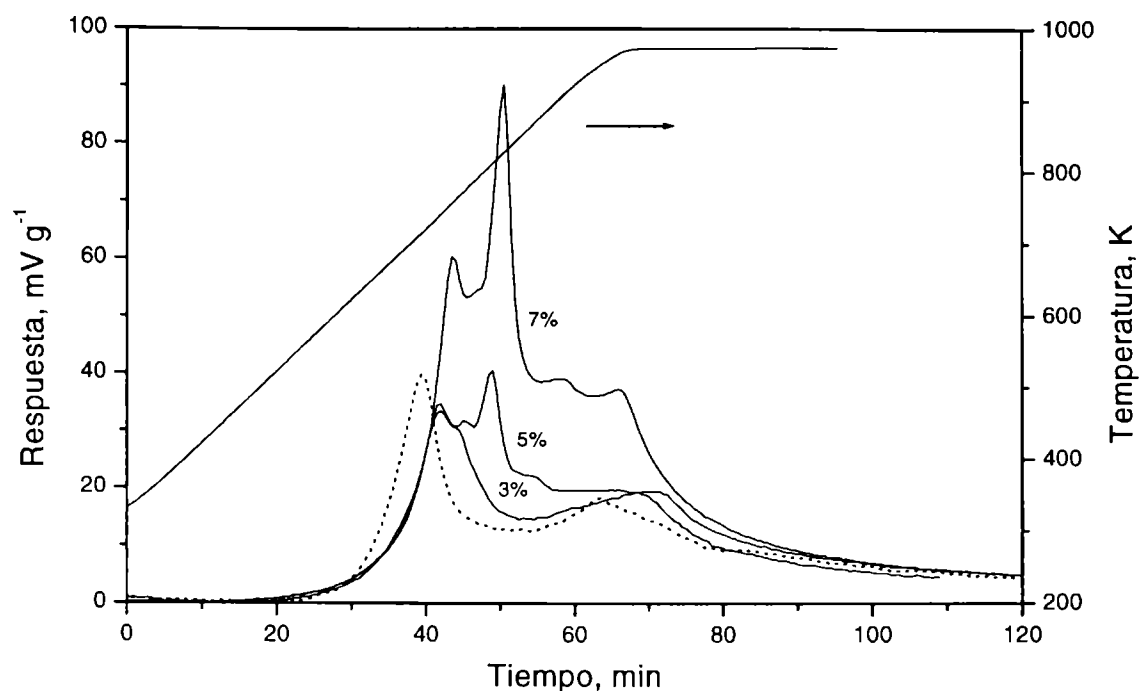


Figura 9.12. Perfiles de reducción por H_2 de los catalizadores $13Mo/\gamma-Al_2O_3$ dopados con Sb.

Evidencias de esta reducción se logra al someter el soporte modificado con 5 y 7 % de Sb, libre de Mo, a las mismas condiciones de reducción en H_2 . Como se ilustra en la figura 9.13 los perfiles de RTP presentan un pico bien resuelto con un máximo en 825 K y cuya intensidad aumenta con la carga de Sb.

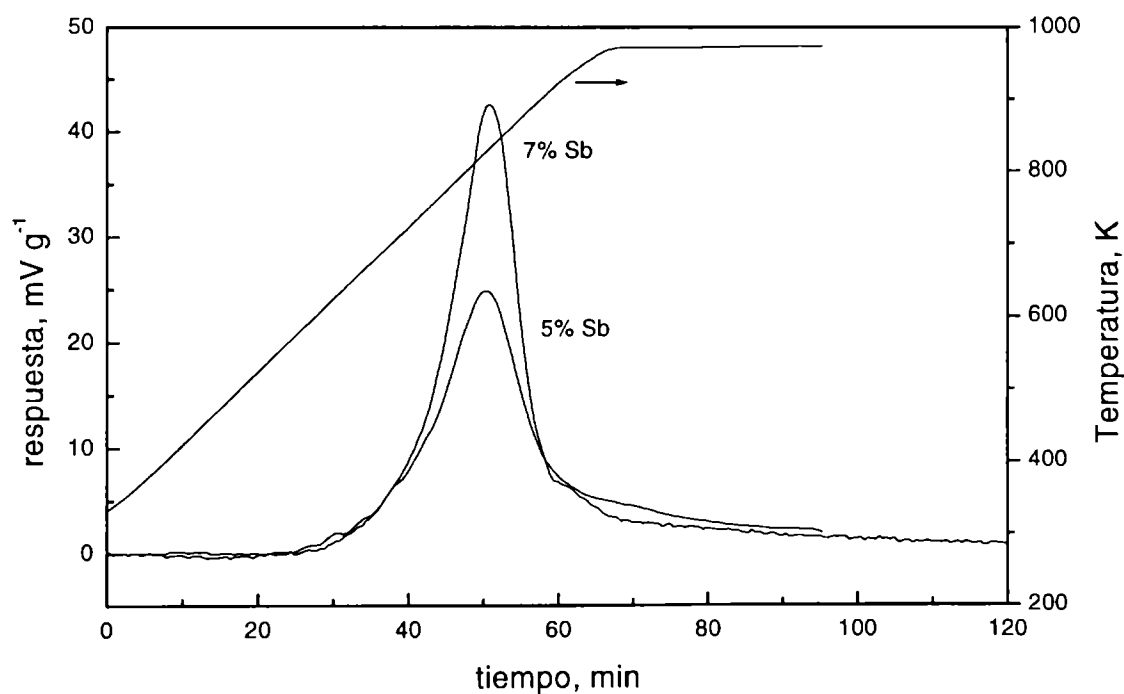
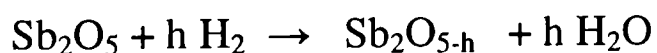


Figura 9.13. Perfiles de reducción por H_2 de $\gamma-Al_2O_3$ modificada con Sb.

Asumiendo que el H_2 es consumido para la reacción estequiométrica



donde h representa el consumo de H_2 , expresado en mol H_2 /mol Sb_2O_5 , la valencia de antimonio viene dada por

$$V_{Sb} = 5 - h$$

En la tabla 9.7 se muestran los consumos de H_2 y el estado de oxidación alcanzado después de RTP (calculado con la expresión anterior), para los soportes modificados, con lo cual es lógico asumir que la reducción transcurre mayoritariamente de $Sb^{+5} \rightarrow Sb^{+3}$

La interpretación de los perfiles de RTP de los catalizadores conteniendo Mo y Sb no es directa y una asignación inequívoca de los picos de reducción a una secuencia de etapas de reducción es compleja.

Tabla 9.7. Consumo de hidrógeno y estado de oxidación promedio final de $\gamma-Al_2O_3$ modificada con Sb correspondientes a los espectros de RTP.

Muestra %Sb	Moles de Sb_2O_5 presentes en la muestra 10^5	Moles de H_2 consumidos 10^5	V_{Sb}
5	1.38	2.57	3.1
7	2.02	3.57	3.2

Como resultado de las diferentes técnicas de caracterización de los catalizadores modificados con antimonio, resulta evidente la complejidad para determinar la naturaleza precisa de la fase catalítica. Con la información disponible, se puede señalar lo siguiente:

- Los catalizadores Mo/ $\gamma-Al_2O_3$ +Sb presentan una superficie de naturaleza heterogénea, con composiciones variables.
- La reducibilidad de las distintas especies Mo se ve afectada por la presencia de Sb, aumentando el grado de dificultad de este proceso de reducción.
- La presencia de Sb promueve la formación de sitios básicos y, en menor medida, ácidos. Sin embargo, las conclusiones extraídas de los ensayos IPA, deben ser tomadas

en el marco de las limitaciones indicadas con respecto a la naturaleza heterogénea de las partículas superficiales.

- La atmósfera reactiva, de naturaleza reductora, promueve la reducción de antimonio pentavalente a trivalente, y de molibdeno hexavalente a pentavalente. Los resultados XPS muestran que la presencia de antimonio tiende a estabilizar a la fase molibdeno hexavalente con respecto a lo que ocurre con los sistemas a base de molibdeno libres de antimonio.

- Los resultados RTP muestran que estas especies son reducibles en el rango de temperaturas en que la reacción de oxideshidrogenación es llevada a cabo. El primer pico de reducción puede ser atribuido a la reducción de especies Mo poliméricas, predominantemente de $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+5}$. El pico a 825 K corresponde a la reducción de las especies $\text{Sb}^{+5} \rightarrow \text{Sb}^{+3}$

- De acuerdo con los resultados XPS, la RTP indica claramente la mayor dificultad en la reducibilidad del molibdeno asociada con la presencia de antimonio, tal como surge del desplazamiento de la temperatura máxima del primer pico.

- Los resultados XPS, RTP, Raman e IPA son compatibles con la existencia de una interacción específica Mo-Sb y con un proceso dinámico de reestructuración que se traduce en una falta de estabilidad en condiciones de reacción (XPS).

9.2.2.- Ensayos de actividad catalítica en la oxideshidrogenación de propano

9.2.2.1.- Resultados cinéticos

Los catalizadores conteniendo Sb fueron ensayados en la reacción de oxideshidrogenación de propano. Igual que para los catalizadores libres de Sb, los productos principales son: propileno, CO_2 y CO y también cantidades variables de C_2 . En ningún caso se observó la formación de otros productos oxigenados. Los valores de conversión (X %), consumo de O_2 (R_{O_2} %) y selectividad (S_i %) a los distintos productos se muestran en la Tabla 9.8 en el rango de temperaturas comprendido entre 673 y 823 K.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\%\text{Sb}$ también es ensayada en las mismas condiciones experimentales, y como puede verse el soporte modificado es capaz de activar la molécula de alcano, pero la selectividad a propileno es aún más baja que para la alúmina desnuda. En este caso aparece una elevada selectividad craqueante.

Tabla 9.8 Resultados catalíticos para la oxidación de propano sobre catalizadores de $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Sb}$.

Muestra	T, K	X%	R _{O2} %	S _{C3} %	S _{CO2} %	S _{CO} %	S _{C2} %	Y _{C3} %
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ ^(*)	673	4.1	9.1	48.1	24.3	27.6	---	2.0
	723	13.9	35.9	34.2	26.1	39.1	0.6	4.8
	773	29.3	80.7	27.4	27.3	44.0	1.3	8.1
	813	36.9	99.9	25.2	24.6	48.2	2.1	9.3
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +3Sb	673	2.8	5.0	60.0	17.3	22.6	---	1.7
	723	8.5	17.0	52.0	17.5	30.5	---	4.4
	773	20.1	46.4	41.6	22.0	35.2	1.2	8.4
	823	37.3	97.7	29.0	23.9	44.6	2.5	10.8
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +5Sb	673	2.2	4.3	56.5	20.0	23.5	---	1.2
	723	8.1	16.6	51.9	19.8	28.3	---	4.2
	773	17.4	36.5	47.7	19.3	31.4	1.6	8.3
	823	33.9	85.8	31.8	23.8	41.4	2.9	10.8
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +7Sb	673	2.5	4.9	55.9	19.8	24.3	---	1.4
	723	7.8	15.7	51.4	19.2	28.2	1.2	4.0
	773	16.7	36.1	45.6	20.4	32.2	1.7	7.6
	823	32.6	82.0	31.6	22.3	43.3	2.8	10.3
γ -Al ₂ O ₃ +5Sb	673	0.7	3.0	----	49.8	50.2	---	----
	723	1.3	5.5	----	47.2	52.8	----	----
	773	5.6	18.5	10.4	42.0	41.9	5.6	0.6
	823	12.4	36.0	15.4	33.3	41.4	9.9	1.9
γ -Al ₂ O ₃	673	n.d.						
	723	1.6	7.2	----	82.4	17.1	0.5	---
	773	10.4	31.2	18.6	32.1	46.3	3.0	1.9
	823	19.1	55.8	20.0	32.1	43.2	4.7	3.8

W/F_{C3} = 4720 g_{cat} min (mol C₃H₈)⁻¹; X.: conversión de propano; Y_{C3}: rendimiento de propileno, S: selectividad (*) corresponde a una nueva preparación

La conversión total de propano disminuye casi linealmente con la carga de Sb y como es de esperar aumenta con la temperatura, tal como se ilustra en la figura 9.14. Esta disminución se puede deber, por una parte a la pérdida de superficie específica

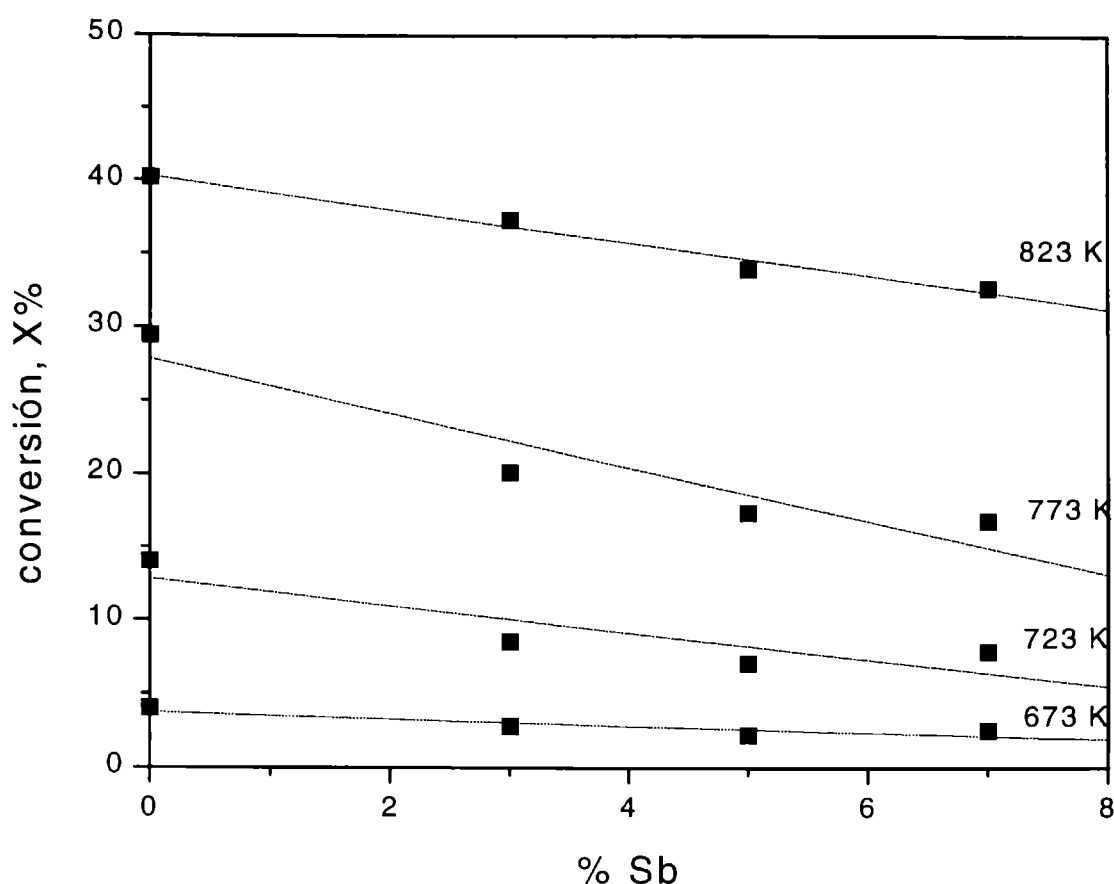


Figura 9.14. Influencia de la carga de Sb sobre la conversión de propano

BET y, por otra parte, a la mayor dificultad en la reducción del Mo^{+6} en presencia de Sb.

La selectividad a propileno sigue el patrón encontrado en el catalizador base, es decir decrece a medida que aumenta la conversión de propano. Los valores de rendimiento a propileno son similares a los del catalizador base pero a menores niveles de conversión. En algunos casos se alcanzan rendimientos elevados, próximos al 11 %, que lo hacen comparables a los resultados publicados en la literatura sobre los sistemas con mejores performances. Sin embargo, tal como surge de la tabla 9.8, no aparecen zonas de mejoras netas en la selectividad, como se observó para el caso de promoción con litio entre 0 y 20 % de conversión.

Con objeto de hacer la comparación a isoconversión, se realizaron ensayos catalíticos a distintos W/F_{C_3} , empleando el catalizador $13\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3+7\%\text{Sb}$, para lo cual la masa de catalizador fue variada entre 0.2 y 0.7 g. En la figura 9.15 (a) se muestra la variación de la conversión total en función del W/F_{C_3} . Como es de esperar la conversión de propano aumenta con W/F_{C_3} . A bajas temperaturas la conversión sigue una relación lineal con respecto a la velocidad espacial. Sin embargo, a temperaturas y W/F_{C_3} mayores se observan desviaciones de la linealidad debido a algún tipo de inhibición ya sea por algún producto o porque se alcanzan altos niveles de conversión de oxígeno. En la figura 9.15 (b) se compara los resultados de conversión para el catalizador

13Mo/Al₂O₃+7%Sb con aquéllos obtenidos para el catalizador base, a tres niveles térmicos. En todo momento, la conversión en el catalizador libre de Sb es mayor, observándose diferencias muy significativas a 823 K.

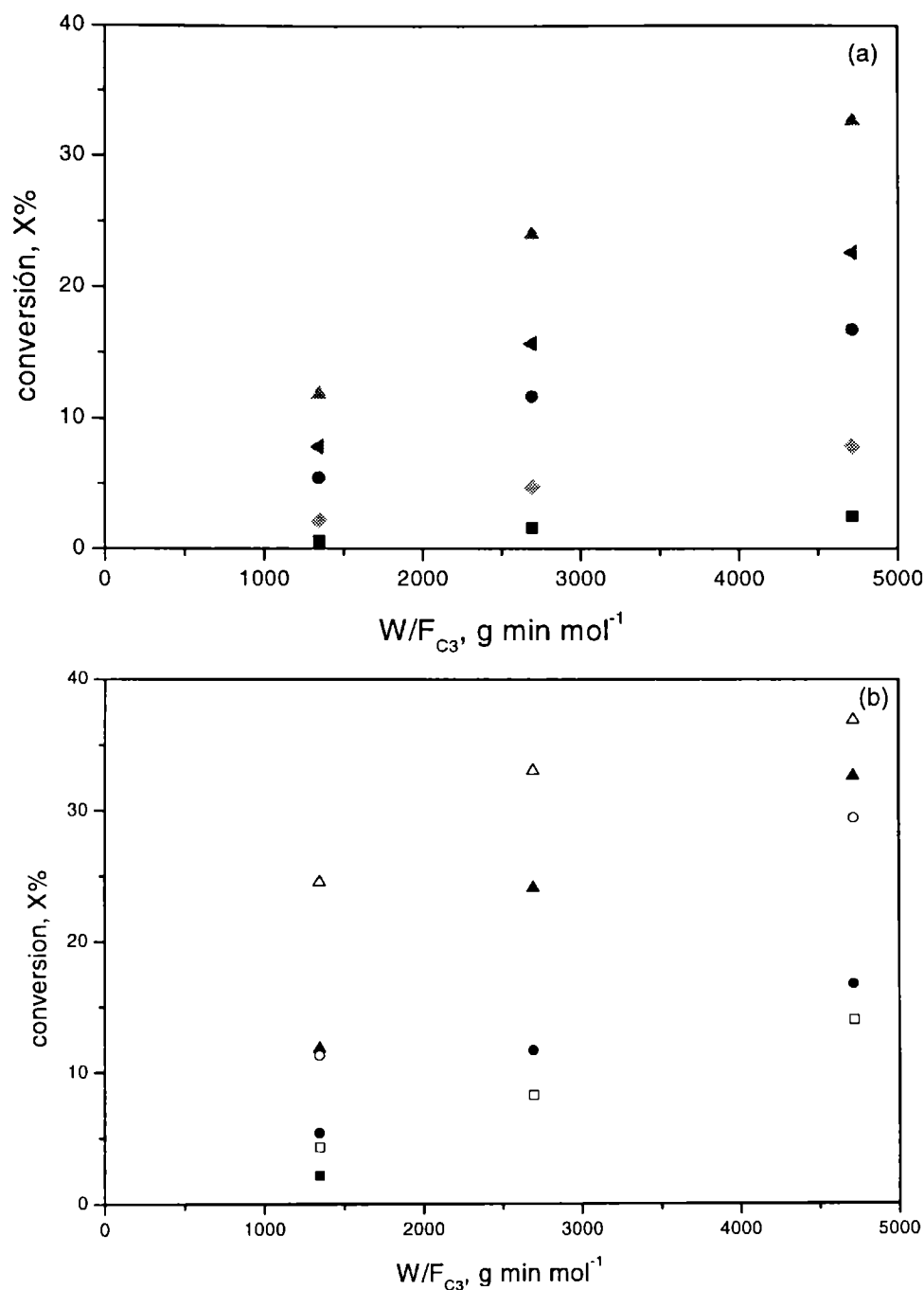


Figura 9.15. Conversión de propano versus W/F_{C_3} (a) 13Mo/γ-Al₂O₃+7Sb; ▲ 823 K; ◀ 793 K; ● 773 K; ◊ 723 K; ■ 673 K; (b) símbolos llenos: 13Mo/γ-Al₂O₃+7Sb; símbolos vacíos 13Mo/γ-Al₂O₃.

En la figura 9.16 se muestra la variación de la selectividad a propileno con la conversión. Los cambios en conversión corresponden a distintas temperaturas y distintas masas de catalizador. Se observa que la selectividad decrece desde un valor inicial cercano a 70% hasta 30% para conversiones mayores del 30%. La influencia de la temperatura, igual que en el caso del catalizador libre de Sb, no es tan significativa.

Para todo el dominio de conversiones, la curva selectividad-conversión cae en la misma zona que la de los sistemas libres de antimonio.

La selectividad a CO es menor a mayor carga de Sb y esta disminución estaría vinculada a la mayor basicidad de los catalizadores dopados. La adición de antimonio ejerce un efecto inhibitor sobre la combustión consecutiva.

Con respecto a la selectividad a C₂, si bien sus valores son bajos en todo el rango de temperaturas, se observan selectividades mayores en las muestras con Sb siendo muy significativo para el soporte modificado libre de Mo. Sobre esta muestra se observa la formación de metano, de manera que es de esperar también la formación de etileno, el cual aparecería conjuntamente con etano.

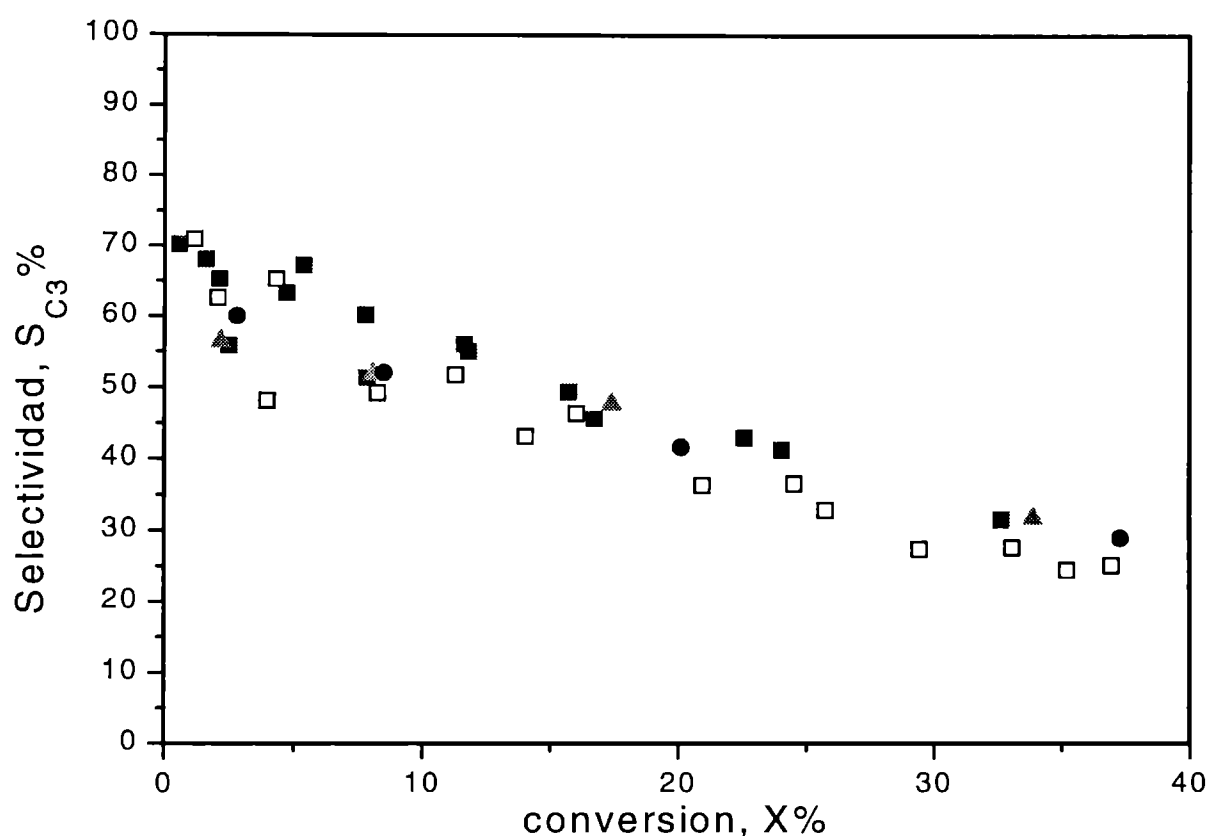


Figura 9.16. Variación de la selectividad a propileno con la conversión de propano. Puntos vacíos: 13Mo/γ-Al₂O₃, puntos llenos: 13Mo/γ-Al₂O₃+xSb, ■ 7 %; ▲ 5 %; • 3 % Sb.

A partir de los datos de conversión de propano es posible estimar una energía de activación aparente o incremento térmico de la reacción a través de gráficos tipo Arrhenius, los cuales se muestran en la figura 9.17. Como puede verse las rectas son prácticamente paralelas. Una energía de activación aparente de 20 Kcal mol⁻¹, constante e independiente del contenido de Sb, es determinada en el rango de temperaturas comprendido entre 673 y 823 K. Su constancia indicaría que la adición de Sb no modifica sustancialmente el mecanismo de reacción.

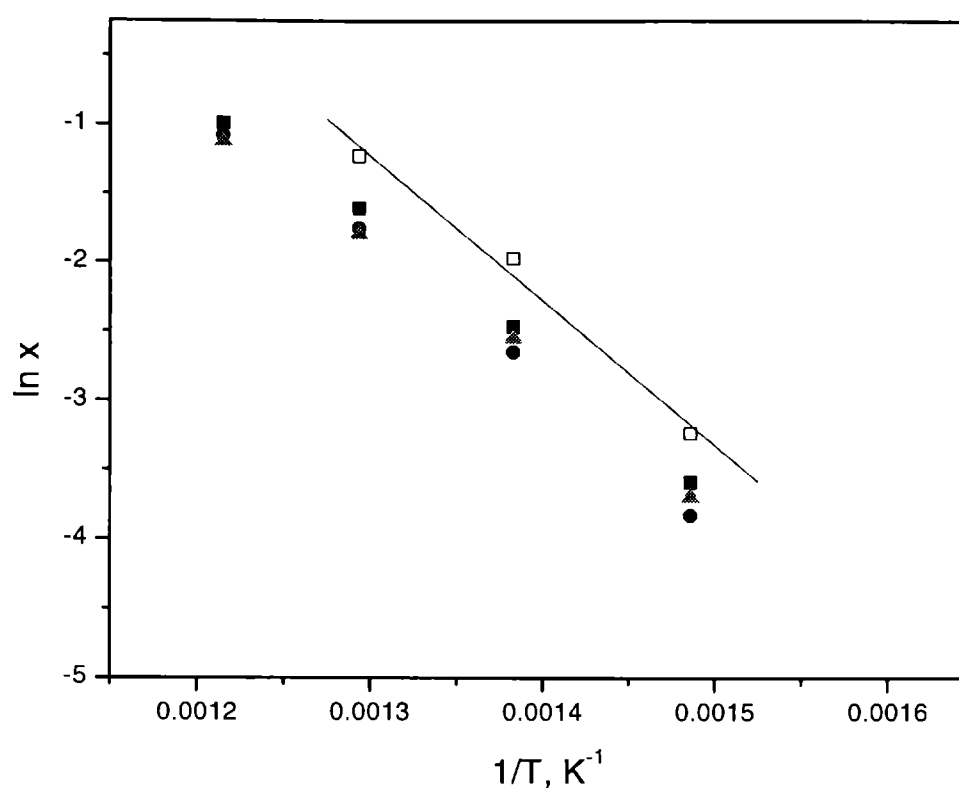


Figura 9.17. Gráficos de Arrhenius. □ 0; ■ 3; ● 5; ▲ 7 % Sb.

9.2.2.2.- Estabilidad catalítica

La estabilidad de los catalizadores dopados con Sb también es investigada, para lo cual se procede igual que para el catalizador base (Capítulo VI, punto 6.3). Es decir se realizan dos corridas experimentales consecutivas, sin retirar el catalizador del reactor y sin ningún acondicionamiento del mismo al iniciar la segunda experiencia. Los resultados son compilados en las Tablas 9.9. y 9.10 para los catalizadores 13Mo/Al₂O₃+3%Sb y 13Mo/Al₂O₃+5%Sb, respectivamente. En ambos catalizadores se observa una pérdida de actividad en el segundo ciclo, la cual se recupera a la temperatura más alta. Sin embargo, los rendimientos a propileno son comparables a aquéllos obtenidos con el catalizador fresco. Para determinar las posibles causas de la ligera desactivación observada se realizaron, sobre las muestras usadas en reacción, ensayos termogravimétricos de oxidación a temperatura programada. Detalles de la técnicas y las condiciones experimentales se describen en el Anexo (punto 4.7.3).

En la figura 9.18 (a) se presenta el diagrama termogravimétrico correspondiente a la muestra con 3 % Sb. Se observan dos pérdidas de peso importantes, atribuidas a la eliminación de humedad y a la combustión de coque. En la figura 9.18 (b) se representa la derivada de los cambios de peso en función de la temperatura, en la cual claramente se observan dos picos. El primer pico, a 340 K, que corresponde a la desorción de agua

Tabla 9.9. Ensayo de estabilidad para el catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃+3Sb

Estado de la Muestra	T (K)	X (%)	Selectividad (%)				Y _{C3} (%)
			CO	CO ₂	C2	C ₃ H ₆	
Fresca	673	2.8	22.6	17.3	---	60.0	1.7
	723	8.5	30.5	17.5	---	52.0	4.4
	773	20.1	35.2	22.0	1.2	41.6	8.4
	823	37.3	44.6	23.9	2.5	29.0	10.8
Usada	673	1.7	16.1	12.3	---	71.6	1.2
	723	6.6	22.8	13.4	---	63.8	4.2
	773	18.1	34.2	19.5	1.4	44.8	8.1
	823	36.8	45.0	23.5	2.4	29.2	10.7

Tabla 9.10. Ensayo de estabilidad para el catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃+5Sb

Estado de la muestra	T (K)	X (%)	Selectividad (%)				Y _{C3} (%)
			CO	CO ₂	C2	C ₃ H ₆	
Fresca	673	2.2	23.5	20.0	---	56.5	1.2
	723	8.1	28.3	19.8	---	51.9	4.2
	773	17.4	31.4	19.3	1.6	47.7	8.3
	823	33.9	41.4	23.8	2.9	31.8	10.8
Usada	673	1.4	10.4	13.0	---	76.5	1.1
	723	5.2	16.6	10.4	---	73.0	3.8
	773	14.6	27.6	16.8	1.7	53.8	7.9
	823	33.1	40.0	22.2	2.	32.1	10.6

mientras que el segundo, a 775 K, corresponde al quemado de carbón. El porcentaje total de coque quemado a CO₂ gaseoso es aproximadamente 0.5 %. Mediante calorimetría diferencial DSC se pudo determinar que el primer pico es endotérmico y el segundo exotérmico.

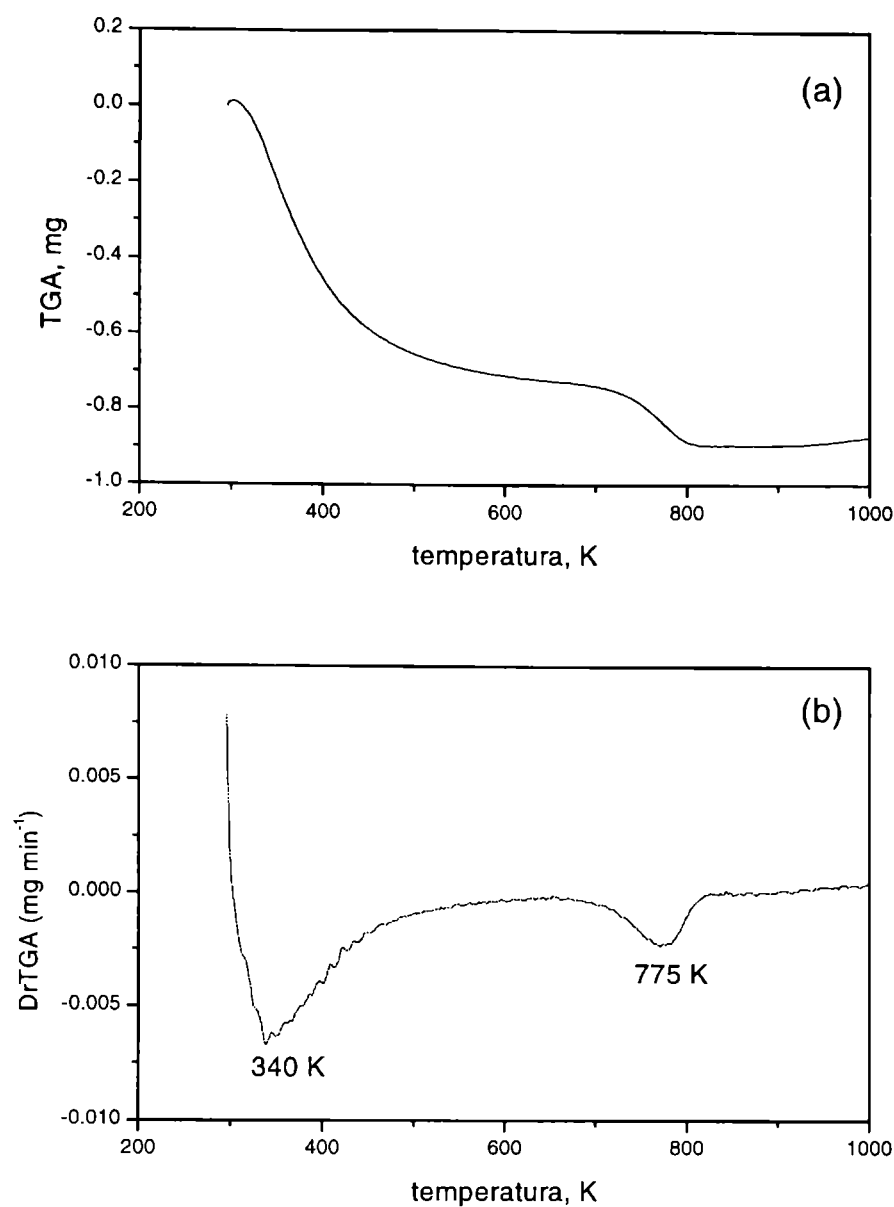


Figura 9.18. (a) Variación de peso (mg) y (b) derivada de los cambios de peso en función de la temperatura para la muestra 13Mo/γ-Al₂O₃+3Sb. Condiciones del ensayo: Masa de catalizador. 35.08 mg; flujo de aire: 40.0 mL min⁻¹; velocidad de calentamiento: 10 K min⁻¹; rango de temperaturas: 293-1173 K

Los resultados para la muestra conteniendo 5 % de Sb son mostrados en las figuras 9.19 (a) y (b). No se observa ningún pico, en el rango comprendido entre 600 y 1000 K que pueda ser atribuido al quemado de carbón. En la tabla 9.11 se comparan los valores de % de carbón para las muestras dopadas y sin dopar, con lo cual se concluye que el Sb es un fuerte inhibidor de coque. La desactivación por “fouling” no es la responsable de la pérdida de actividad observada en el segundo ciclo de reacción (Tablas 9.9 y 9.10) sino posiblemente esté asociada, con la inestabilidad de las especies Sb observada por XPS.

A partir de estos resultados surge que los catalizadores a base de molibdeno promovidos por antimonio permiten alcanzar rendimientos a propileno que pueden considerarse aceptables, en relación a lo que se conoce de la literatura. Sin embargo, a

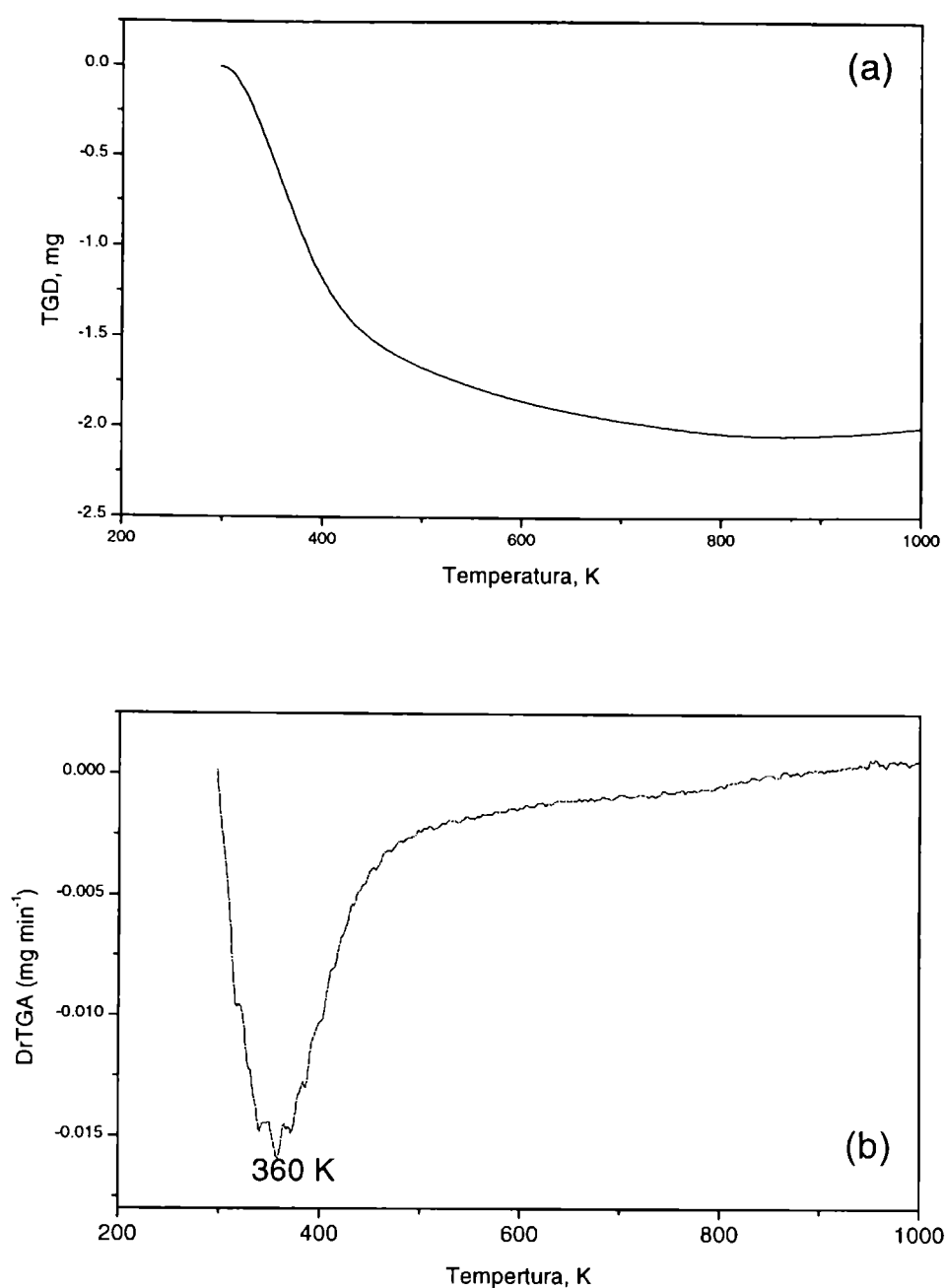


Figura 9.19. (a) Variación de peso (mg) y (b) derivada de los cambios de peso en función de la temperatura para la muestra $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\text{Sb}$. Condiciones del ensayo: idem figura 9.11. Masa de catalizador. 36.0 mg

Tabla 9.11 Temperatura de combustión y % de coque determinados por Termogravimetría de Oxidación Programada sobre $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Sb}$.

Muestra	%C	T, K
$13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.0	757
$13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+ 3\% \text{ Sb}$	0.5	775
$13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+ 5\% \text{ Sb}$	0	----

pesar de la interacción Mo-Sb manifestada, no se observa un efecto sinérgico que permita resaltar un aspecto trascendente con referencia al sistema a base de molibdeno libre de dopantes: (i) no aparecen regiones donde se manifieste un neto incremento de la selectividad en la curva selectividad-conversión; (ii) no resulta promovida la activación de la molécula de hidrocarburo, a temperaturas menores que lo que ocurre para 13Mo/ γ -Al₂O₃; al contrario, la velocidad de reacción tiende a disminuir, probablemente debido a una menor reducibilidad de la fase MoO₃; (iii) la presencia de antimonio inhibe la formación de coque, pero la fase catalítica muestra una pérdida de actividad entre dos ciclos sucesivos, debido a la inestabilidad de la misma en presencia de la atmósfera reactiva.

9.3.- Influencia del agregado de cromo

A continuación se presentan los resultados de la caracterización y de los ensayos cinéticos para los catalizadores de Mo soportado en γ -Al₂O₃ modificada con distintas cargas de Cr. El método de preparación fue descrito en el capítulo IV. Como ya se mencionó la cantidad de Cr adicionada al soporte fue 3 y 5 % P/P de Cr. La carga de Mo en el catalizador base fue de 13 % en MoO₃, aproximadamente.

9.3.1.- Caracterización de los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃+Cr

9.3.1.1. Superficie específica BET

En la tabla 9.12 se muestran los valores de superficie específica BET para los catalizadores dopados Cr. A diferencia de lo que ocurre con el Sb, después de la incorporación de Cr, los catalizadores experimentan una disminución en la superficie específica cuando ésta es expresada por gramo de muestra, pero no se observa variación al aumentar la carga de Cr de 3 a 5 %.

Tabla 9.12.- Superficie específica BET de los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃+xCr.

% Cr	0	3	5
S _{BET} , m ² g ⁻¹	166	147.1	148.8

9.3.1.2. Difracción de Rayos X

En la figura 9.20 se ilustran los patrones de difracción de los catalizadores modificados con 3 y 5 % de Cr. Además, se muestra el difractograma para el soporte γ - $\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{Cr}$. En todos los casos se observan las líneas de difracción más intensas de γ - Al_2O_3 (JCPDS 10-425) a $2\theta = 45.8^\circ$, 67.0° y 37.6° . En literatura, se ha reportado la presencia de cristalitas de Cr_2O_3 en catalizadores $\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuando la carga de Cr es superior al 8 % [13]. En los patrones de difracción de los catalizadores con Cr, figuras 9.20 (b) y 9.20 (c), si bien no se observan picos que correspondan a compuestos de molibdeno se detecta una disminución en la intensidad de la reflexión a $2\theta = 39.6^\circ$ correspondiente a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Igual que en los otros sistemas catalíticos estudiados se puede inferir una alta dispersión tanto de las especies Mo como de las especies Cr.

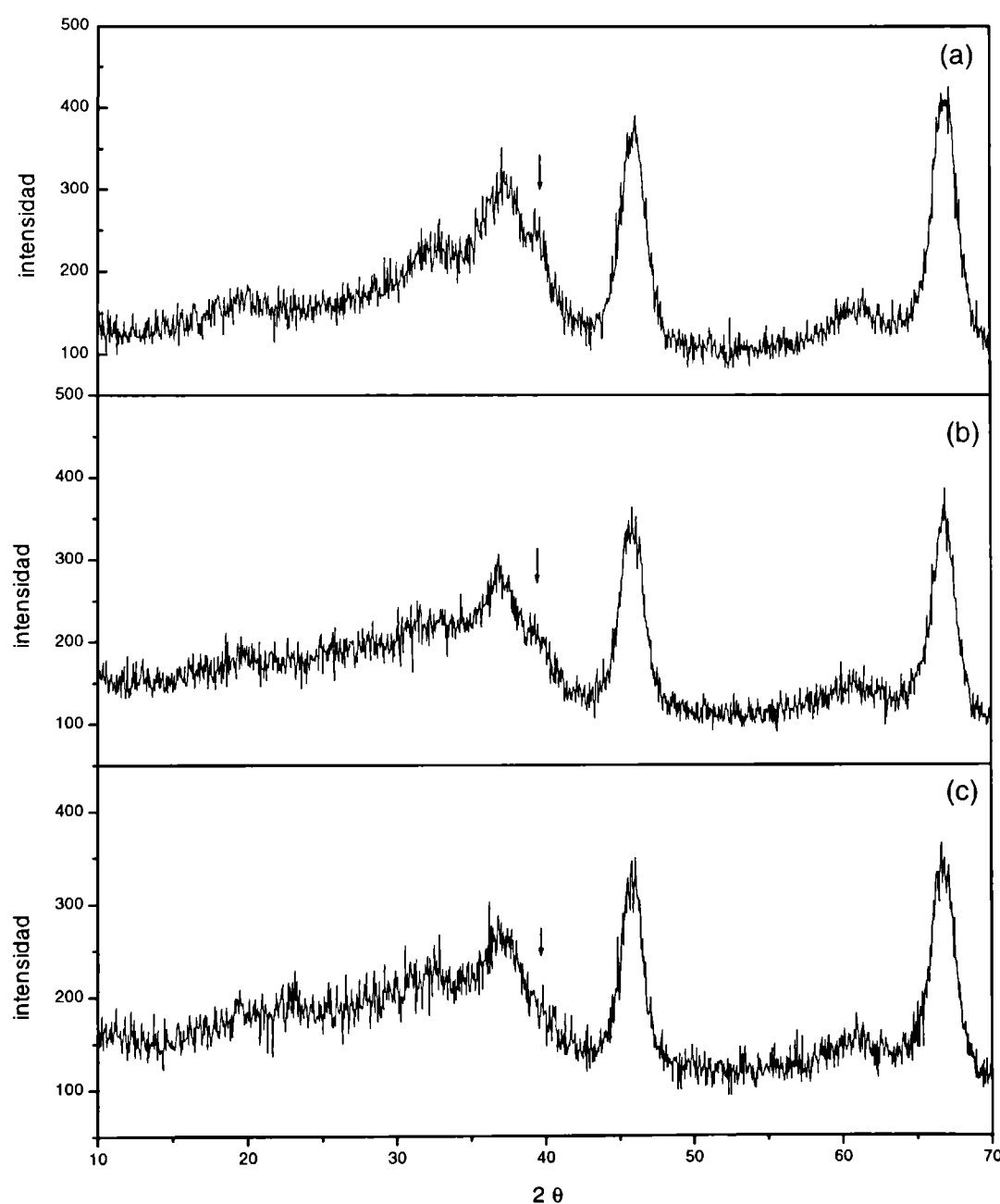


Figura 9.20. Patrones de difracción de (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+3\text{Cr}$; (b) $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+3\text{Cr}$; (c) $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\text{Cr}$.

9.3.1.3. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

En las figuras 9.21 y 9.22 se muestran los espectros de XPS de los catalizadores $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ frescos modificados con Cr, juntamente con sus correspondientes espectros deconvolucionados. Para todas las muestras los espectros se encuentran bien resueltos en las regiones analizadas: Mo_{3d} , Cr_{2p} , O_{1s} y Al_{2p} . Los criterios adoptados para el ajuste son los mismos que para los catalizadores $x\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mencionados en el capítulo V (parágrafo 5.3.4.4).

Los resultados de los ajustes de los espectros de XPS son compilados en la Tabla 9.13. La energía de enlace para el Al_{2p} tomado como referencia fue fijada en 74.5 eV. En todos los catalizadores, el Mo se encuentra como Mo^{+6} con una energía de enlace para el $\text{Mo}_{3d5/2}$ y $\text{Mo}_{3d3/2}$ de 233.0 y 236.1 ± 0.1 eV, respectivamente.

En catalizadores de $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se ha reportado la presencia de Cr^{+3} y Cr^{+6} , dependiendo de la carga de Cr y como consecuencia de la reducción que sufre la muestra en el proceso de calcinación en condiciones atmosféricas [14]. Venezia y colab. también han determinado que la exposición a rayos X induce una reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} [15]. Con respecto al espectro del Cr_{2p} , se observa claramente el doblete correspondiente al $\text{Cr}_{2p3/2}$ y $\text{Cr}_{2p1/2}$ con una distancia entre los máximos de los picos de aproximadamente 9.1 ± 0.1 eV. El empleo de un solo doblete no ajusta adecuadamente el espectro y es necesario considerar la presencia de otras especies Cr. El cromo aparece como Cr^{+6} y Cr^{+3} lo que está indicando que la reducción de la muestra se inicia en el proceso de calcinación a presión atmosférica. La presencia del par $\text{Cr}^{+6} / \text{Cr}^{+3}$ es una interesante indicación en relación a lo que se espera del cromo, dado que permite pensar que puede cumplir el papel para el cual se adicionó al catalizador base, reaccionando superficialmente con el oxígeno reactivo e interactuando dinámicamente con la fase activa durante la reacción catalítica modificando las propiedades redox.

Nuevamente, si se consideran los cambios en la relación $\text{Mo}_{3d}/\text{Al}_{2p}$ dada por XPS y mostrada en la Tabla 9.13, como un indicador de los cambios de dispersión del molibdeno, puede verse que la adición de Cr al catalizador base no produce cambios significativos en la dispersión. Tampoco se observan modificaciones en la energía de enlace del O_{1s} .



FACULTAD DE INGENIERIA
 Dto. Ingeniería Química
 BIBLIOTECA
 LA PLATA

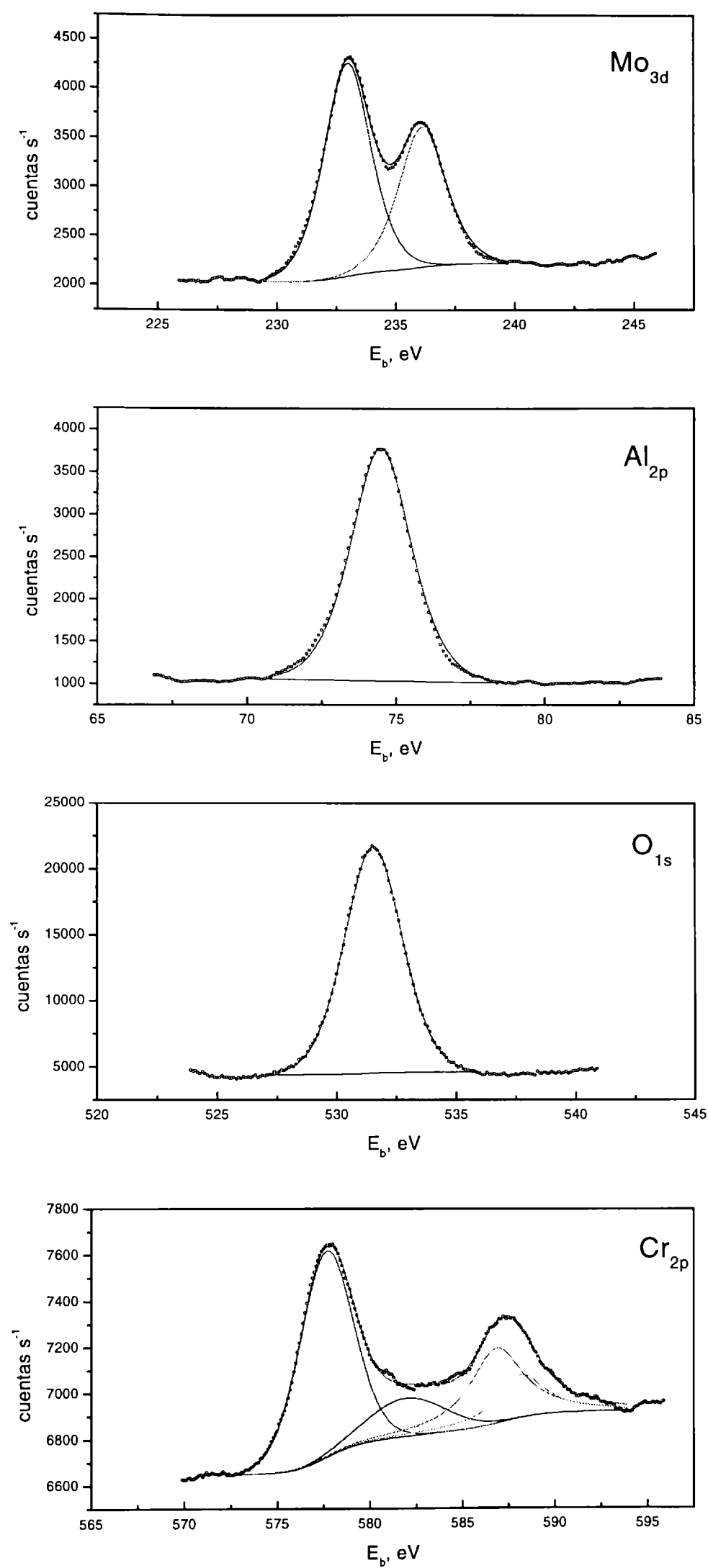


Figura 9.21.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p}, O_{1s} y Cr_{2p} correspondiente al catalizador 13Mo/γ-Al₂O₃+3Cr fresco. (° datos experimentales, - ajuste).

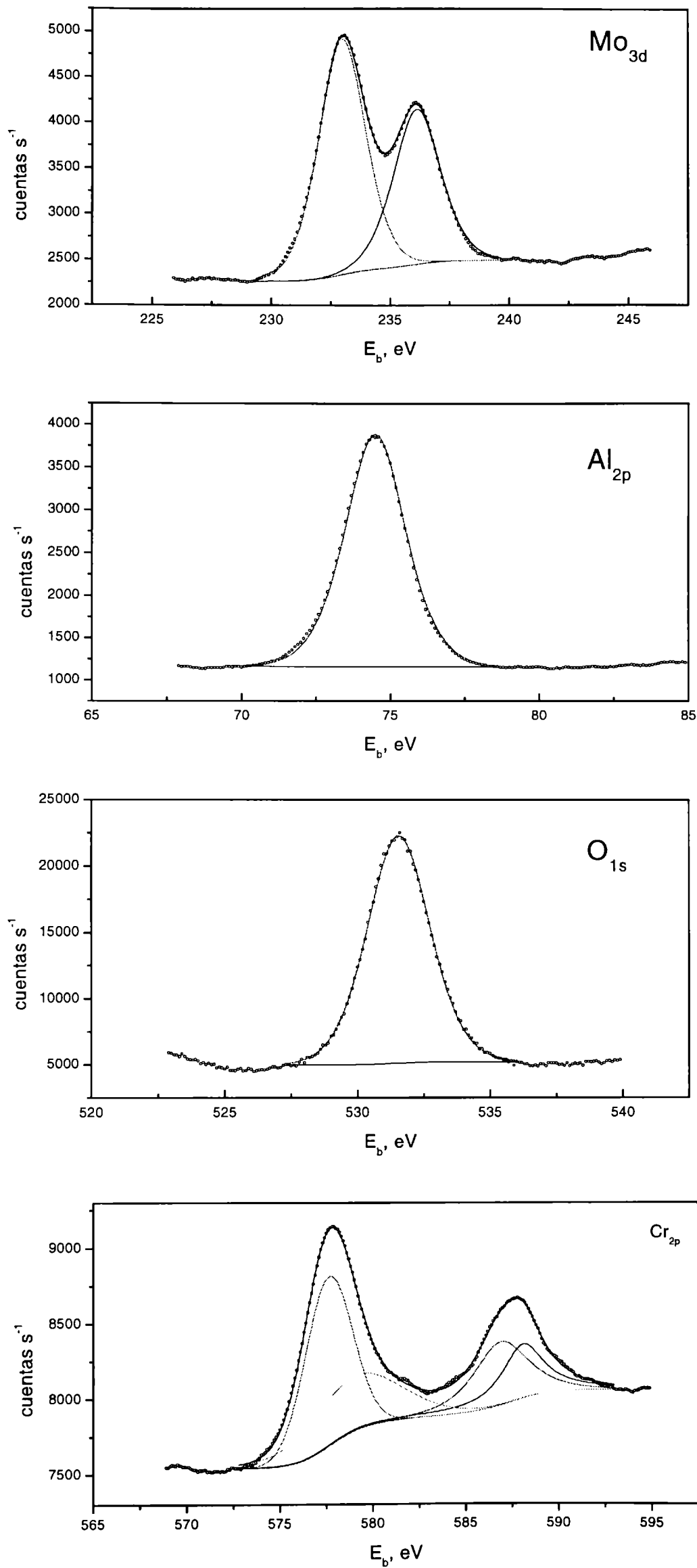


Figura 9.22.- Espectros XPS para el Mo_{3d}, Al_{2p}, O_{1s} y Cr_{2p} correspondiente al catalizador 13Mo/γ-Al₂O₃+5Cr fresco. (• datos experimentales, - ajuste).

Tabla 9.13. Energías de enlaces obtenidas por ajuste de las señales de XPS y relaciones atómicas de los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃ frescos, dopados con Cr.

%Cr	Energía de enlace, eV					Mo _{3d} /Al _{2p}	Cr _{2p} /Mo _{3d}	Cr _{2p} /Al _{2p}
	Mo _{3d3/2}	Mo _{3d5/2}	O _{1s}	Cr _{2p1/2}	Cr _{2p3/2}			
0	233.2 (2.28)	236.4	----	-----	----	0.10	-----	-----
3	233.0 (2.32)	236.1	531.5 (2.8)	586.8 587.9	577.6 578.8	0.09	0.83	0.07
5	233.0 (2.32)	236.1	531.5 (2.8)	586.7 588.1	577.6 579.1	0.10	0.98	0.10

Valores entre paréntesis corresponden a fwhm

9.3.1.4.- Descomposición de alcohol isopropílico

La influencia de la adición de Cr en las propiedades ácido-base de los catalizadores es examinada, igual que en los casos anteriores, por la reacción de descomposición de IPA. En la Tabla 9.14 se muestran los resultados catalíticos entre 433 y 473 K. La conversión de alcohol isopropílico decrece en los catalizadores dopados con Cr en concordancia con la disminución observada en superficie específica. Igual que en la muestra sin dopar, en los catalizadores con Cr se obtienen propileno, diisopropil éter y acetona. Los productos de deshidratación predominan en el rango de temperaturas ensayado indicando la naturaleza ácida de los catalizadores; observándose un importante aumento con la carga de Cr en la velocidad de formación de diisopropil éter, lo que significa una diferencia con lo que ocurre con los sistemas catalíticos previamente reportados. También se pone de manifiesto un aumento en la velocidad de formación de acetona con la concentración de Cr. Este efecto se ve claramente en la figura 9.23. donde se grafican las velocidades de formación de propileno, r_P , éter, r_E , y acetona, r_A , a 433 K en función de la carga de Cr.

El incremento en la velocidad de formación de acetona es indicativo de una mayor contribución de sitios básicos con respecto al catalizador sin modificar, mientras que los mayores rendimientos a éter son interpretados por un aumento en la

concentración de sitios ácidos fuertes, formando pares ácido-base y dando lugar a un mecanismo tipo E2 [16].

Tabla 9.14. Resultados catalíticos de la reacción de descomposición de alcohol isopropílico sobre $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Cr}$

Catalizador	T, K	X%	$Y_P\%$	$Y_A\%$	$Y_E\%$	$S_P\%$	$S_A\%$	$S_E\%$
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	433	12.3	9.3	1.3	1.7	75.8	10.6	13.6
	453	27.8	21.2	2.2	4.3	76.3	8.1	15.6
	473	67.9	56.3	3.9	7.7	82.9	5.7	11.4
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +3Cr	433	11.8	7.6	2.0	2.3	63.9	16.5	19.6
	453	24.3	17.2	2.8	4.3	70.6	11.7	17.6
	473	57.7	45.5	5.1	7.1	78.8	8.9	12.3
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +5Cr	433	11.4	6.8	2.0	2.6	59.3	18.0	22.7
	453	23.3	15.6	3.1	4.6	66.9	13.1	19.9
	473	56.5	43.2	6.0	7.3	76.4	10.7	12.9

$W/F_{\text{IPA}} = 134 \text{ g h mol}^{-1}$ X: conversión, Y: rendimiento, S: selectividad. Subíndices: P, propileno; A, acetona; E, di-isopropiléter

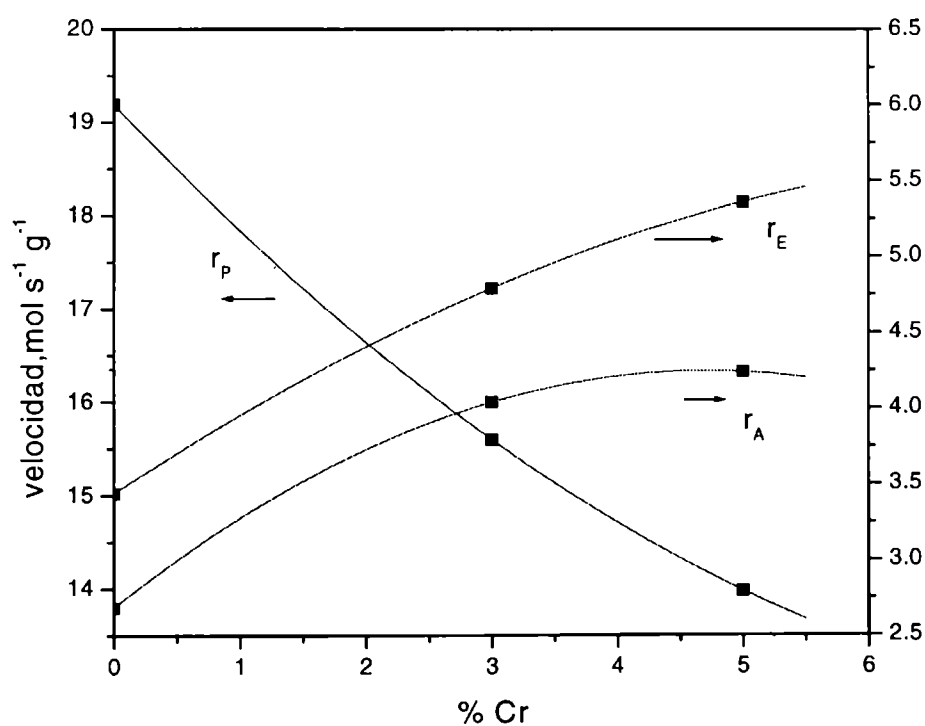


Figura 9.23. Influencia de la carga de Cr en la reacción de descomposición de alcohol isopropílico sobre $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Temperatura de reacción = 433 K

9.3.1.5.- Reducción térmica programada

En la figura 9.24 se muestran los perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores de Mo modificados con Cr. La forma de los perfiles de RTP no depende de la carga de Cr y son similares al del catalizador con 13% de MoO₃ libre de Cr. Presentan dos picos de reducción bien resueltos. Para las muestras con Cr, el primer pico aparece en el rango de temperaturas en que la reacción de oxideshidrogenación es llevada a cabo y prácticamente a igual temperatura (≈ 725 K) que para el catalizador base. Para el catalizador con 5% de Cr se observa que el proceso de reducción comienza antes, alrededor de 520 K y se detecta un hombro a 648 K que podría ser asignado a la reducción de las especies Cr.

Como puede verse en la figura 9.25 el perfil de RTP para el soporte dopado con 3% de Cr presenta dos picos de reducción: uno muy intenso y simétrico a 645 K y otro muy pequeño a 765 K. Este perfil está en total concordancia con otros de literatura [13] para cargas similares de Cr sobre γ -Al₂O₃.

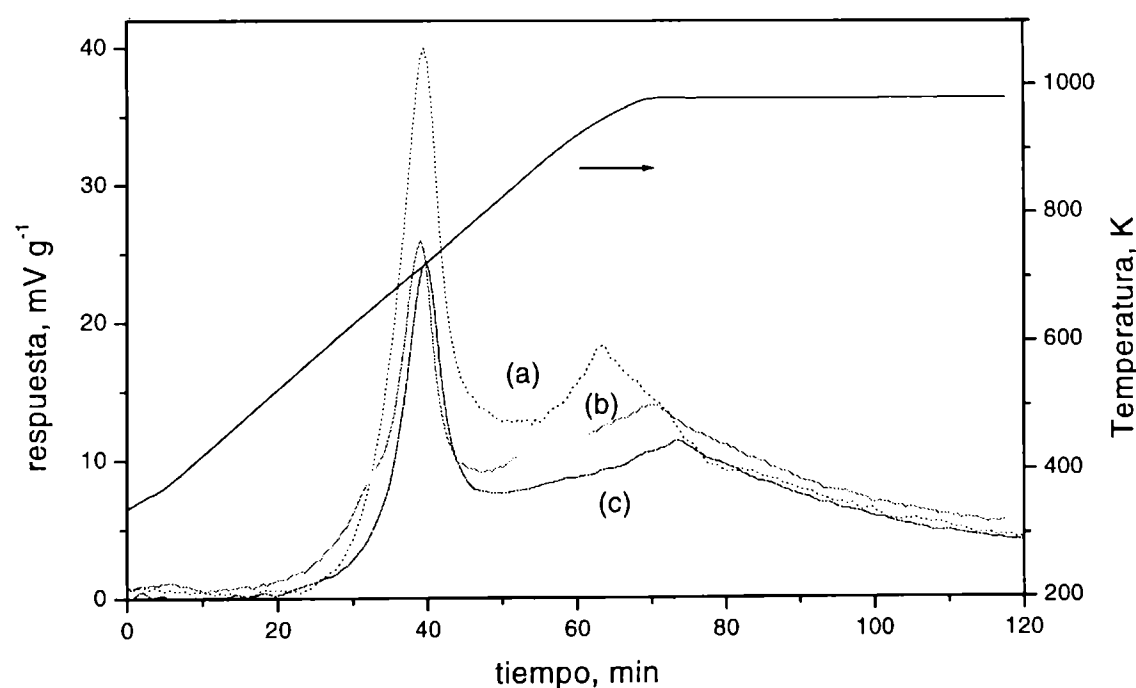


Figura 9.24. Perfiles de reducción por H₂ de los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃ dopados con Cr. (a) catalizador libre de Cr; (b) dopado con 5 % Cr; (c) con 3 % Cr.

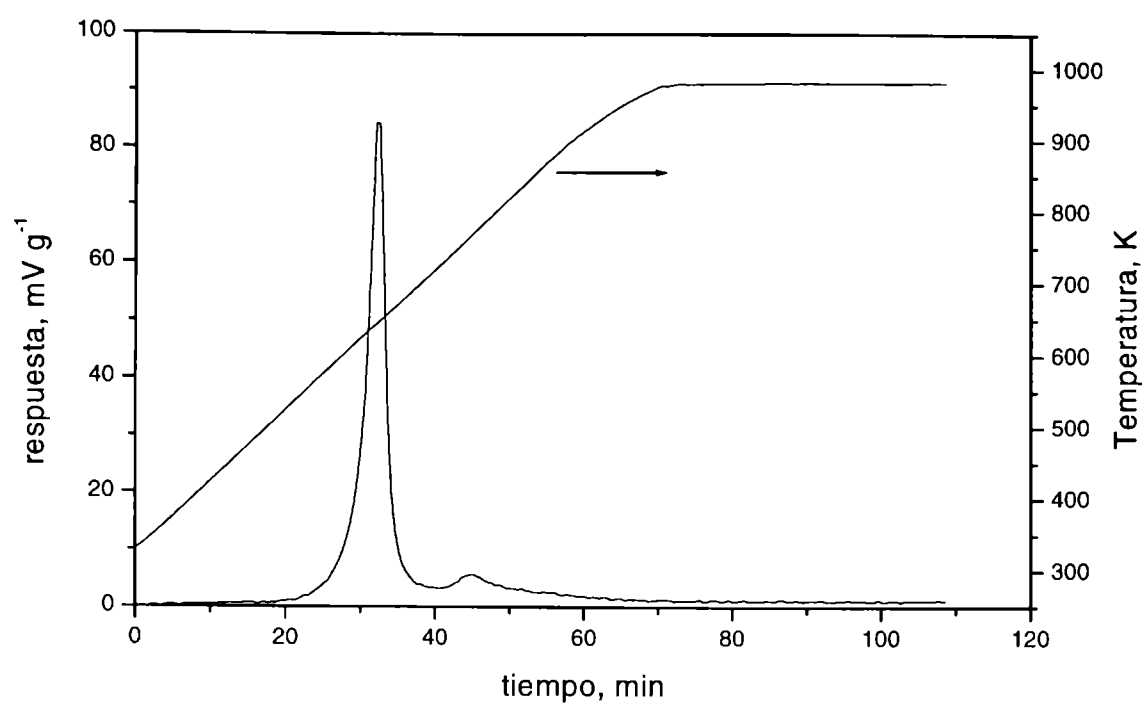


Figura 9.25. Perfil de reducción por H₂ del soporte γ -Al₂O₃ modificado con 3% de Cr.

9.3.2.- Ensayos de actividad en la reacción de oxideshidrogenación de propano

9.3.2.1.- Resultados cinéticos

Los catalizadores dopados con Cr fueron ensayados en la reacción de oxideshidrogenación de propano, en el equipo experimental y bajo las condiciones señaladas en el Anexo (punto 2).

Igual que para los catalizadores libre de Cr, los productos principales fueron propileno, CO₂ y CO y también pequeñas cantidades de C₂. En ningún caso se observó la formación de otros productos oxigenados. Los valores de conversión (X%), consumo de O₂ (R_{O₂}%) y selectividad (Si%) a los distintos productos se muestran en la Tabla 9.15 para el rango de temperaturas comprendido entre 623 y 773 K.

Tal como surge del análisis de los resultados de la Tabla 9.15, puede verse que los catalizadores promovidos por Cr son marcadamente más eficientes que el catalizador base para activar la molécula de alcano. Es así que los catalizadores 13Mo/ γ -Al₂O₃+3Cr y 13Mo/ γ -Al₂O₃+5Cr son capaces de activar el propano a 623 K, alcanzándose conversiones de 1.1 y 2.3 %, respectivamente, con selectividades a propileno cercanas a 60 %, mientras que el correspondiente 13Mo/ γ -Al₂O₃ conduce a conversiones nulas para ese nivel térmico. Este es un dato que resulta de gran importancia para el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos capaces de la activación de hidrocarburos livianos a bajas temperaturas (rendimientos a propileno superiores al 1 %

Tabla 9.15. Resultados catalíticos para la oxidación de propano sobre catalizadores de $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+x\text{Cr}$.

Muestra	T, K	X%	R _{O2} %	S _{C3} %	S _{CO2} %	S _{CO} %	S _{C2} %	Y _{C3} %
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃	623	n.d						
	673	4.1	9.1	48.1	24.3	27.6	---	2.0
	723	13.9	35.9	34.2	26.1	39.1	0.6	4.8
	773	29.3	80.7	27.4	27.3	44.0	1.3	8.1
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +3Cr	623	1.1	2.2	56.5	21.5	22.0	----	0.6
	673	5.2	12.8	41.9	29.0	29.0	----	2.2
	723	15.1	40.0	35.4	33.3	29.8	1.4	5.4
	773	31.9	96.3	23.4	37.0	38.2	1.4	7.5
13Mo/ γ -Al ₂ O ₃ +5Cr	623	2.3	4.4	58.4	22.4	19.2	----	1.4
	673	8.7	22.2	38.4	29.3	32.2	----	3.3
	723	20.7	60.9	27.8	39.0	31.7	1.4	5.8
	773	33.5	99.8	22.4	38.1	37.7	1.7	7.5

$W/F_{C3} = 4720 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min} (\text{mol C}_3\text{H}_8)^{-1}$; X.: conversión de propano; Y_{C3}: rendimiento de propileno, S: selectividad

a 623 K). A igual temperatura, la conversión es mayor en los catalizadores dopados y aumenta con la carga de Cr. A 773 K la conversión es 1.5 veces más grande (de 14 % a 20.7 %) cuando la carga de Cr aumenta de 0 a 5 %.

Del análisis de los resultados se observa que, a una dada temperatura de reacción, el rendimiento a propileno en los catalizadores dopados con Cr es mayor que para el catalizador base, pero lo que es realmente trascendente que ésto se logra a mayores niveles de conversión. Con objeto de hacer la comparación a isoconversión, se realizaron ensayos catalíticos a distintos W/F_{C3} , empleando el catalizador $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\%\text{Cr}$, para lo cual la masa de catalizador fue variada entre 0.2 y 0.7 g. En la figura 9.26 se muestra la variación de la conversión de propano en función del W/F_{C3} expresado en $\text{g}_{\text{cat}} \text{ min} (\text{mol C}_3\text{H}_8)^{-1}$. Como es de esperar la conversión de propano aumenta con W/F_{C3} . A bajas temperaturas la conversión sigue una relación lineal con respecto a la velocidad espacial. Sin embargo, a temperaturas y W/F_{C3} mayores se

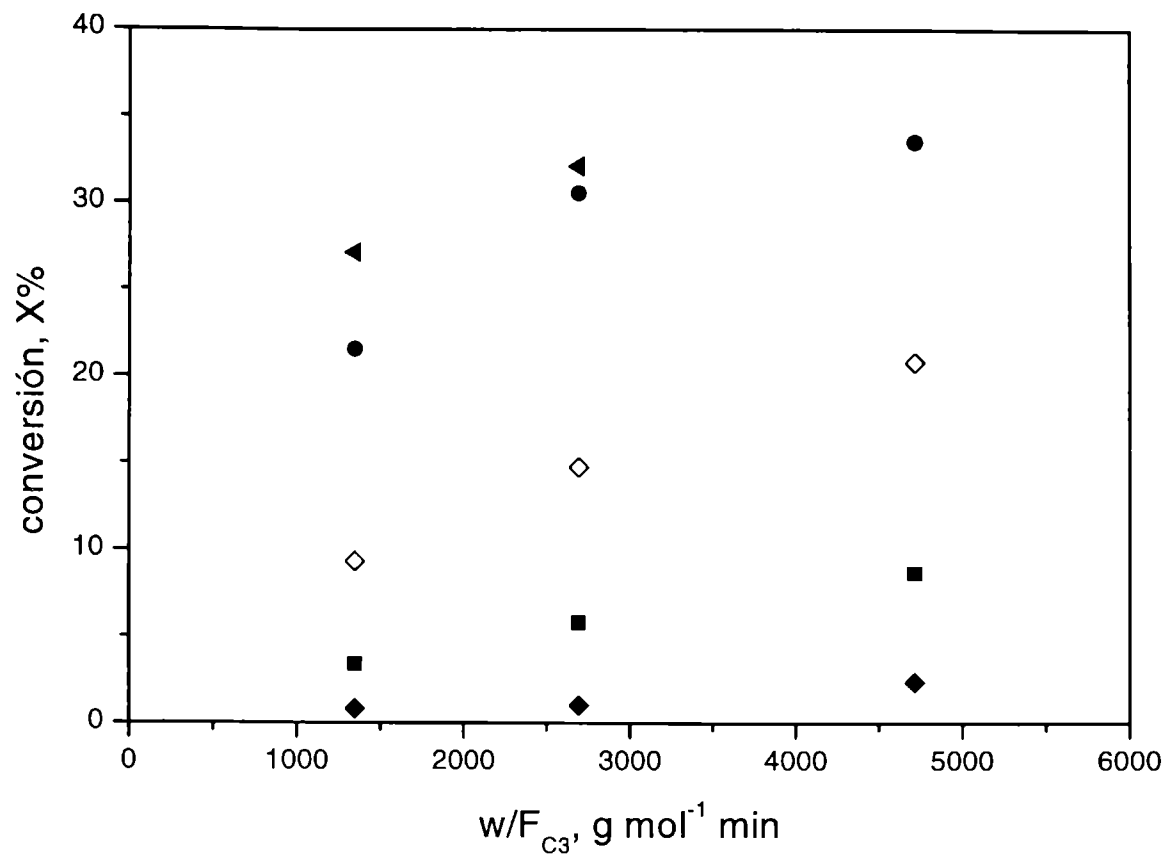


Figura 9.26. Conversión de propano versus W/F_{C_3} (a) $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\text{Cr}$; ▲ 793 K; ● 773 K; ◇ 723 K; ■ 673 K; ◆ 623 K.

observan desviaciones de la linealidad debido a algún tipo de inhibición ya sea por algún producto o porque se alcanzan altos niveles de conversión de oxígeno. De hecho a 823 K el consumo de O_2 es total.

En la figura 9.27 se comparan los valores de selectividad a propileno para el catalizador base y la muestra conteniendo 5% de Cr. La selectividad a C_3H_6 sigue el comportamiento típico de esta reacción, es decir disminuye con la conversión y es independiente de la temperatura. La adición de Cr al catalizador no modifica apreciablemente la selectividad a propileno en todo el rango de conversiones, con lo cual el Cr resulta muy interesante dado que retiene los valores de selectividad a propileno con conversiones mejoradas. Desde un punto de vista tecnológico, la adición de Cr permitiría disminuir la temperatura global del proceso, lo que puede ser muy auspicioso para el desarrollo de nuevas tecnologías (por ejemplo, reactores de membranas) o para activar el alcano en la búsqueda de procesos en una sola etapa para la obtención de oxigenados, amoxidación, etc.

En catalizadores de V-Mg-O un efecto similar fue encontrado por Stern y Grasselli [17] en la ODH de propano sobre molibdatos metálicos del tipo AMoO_4 (siendo $\text{A} = \text{Ni}, \text{Co}$) soportados en SiO_2 . Estos autores atribuyen este comportamiento a que el Cr es un elemento capaz de servir de puente a los electrones redox y así mantener

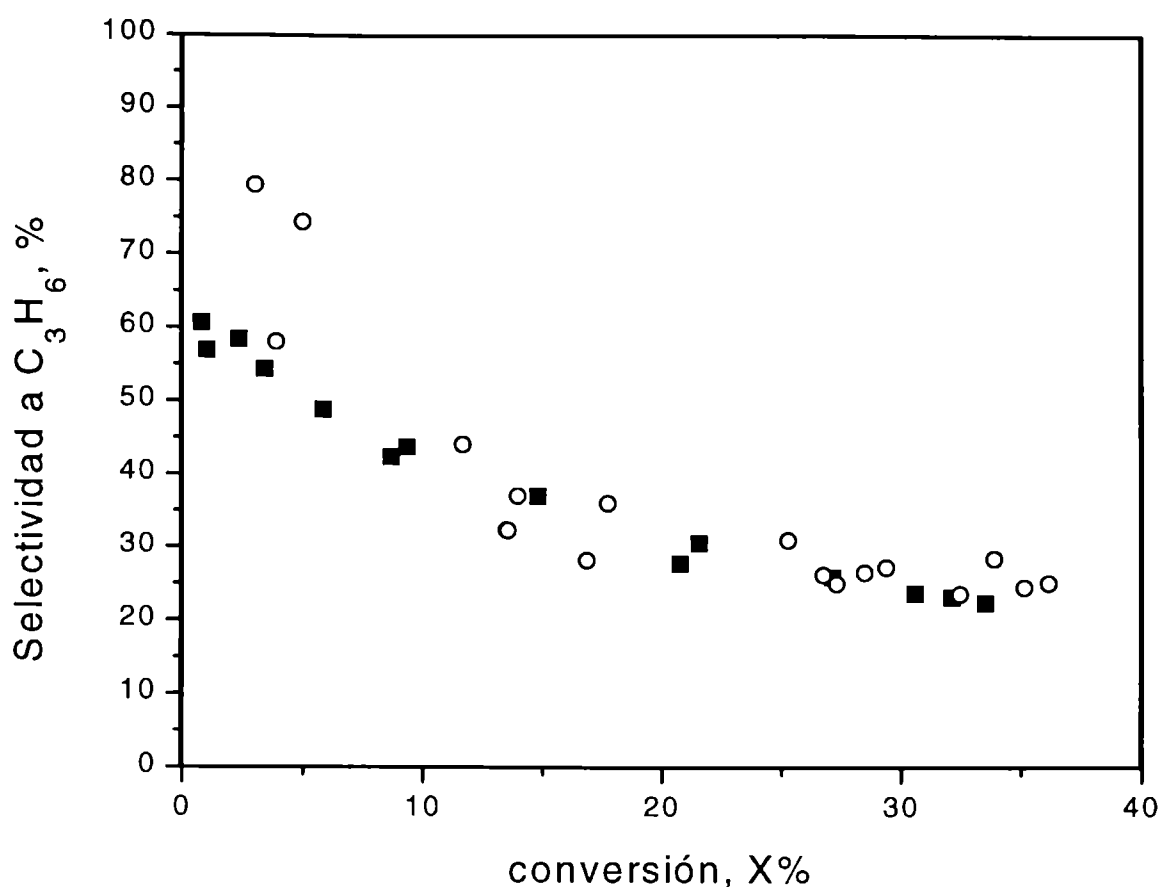


Figura 9.27. Variación de la selectividad a propileno con la conversión de propano. Puntos vacíos: 13Mo/γ-Al₂O₃, puntos llenos: ■ 13Mo/γ-Al₂O₃+5Cr.

el Mo en un estado de oxidación alto. A diferencia de lo que se observa en el caso del molibdeno, Valenzuela y colab. [6] encontraron que en catalizadores de V-Mg-O, el Cr decrece tanto la actividad como la selectividad a propileno. En este caso no observaron correlación entre actividad y reducibilidad y atribuyeron la pérdida de selectividad a la disminución en la reducibilidad de las especies V en el catalizador dopado.

También, la incorporación de Cr afecta las selectividades a CO_x. En la figura 9.28 se muestran los resultados para el catalizador con 5 % de Cr. Debe notarse que en los catalizadores con Cr la relación de selectividades CO/CO₂ es menor o igual a la unidad a diferencia de los otros sistemas catalíticos estudiados donde, en general, y sobre todo a altas conversiones y temperaturas, la selectividad a CO es marcadamente superior a la de CO₂. Los catalizadores dopados con Cr oxidan el CO a CO₂ de una manera más eficiente que los otros sistemas a base de Mo analizados.

El Cr es un metal capaz de modificar sus estados de oxidación con relativa facilidad, tal como se mostró por XPS y RTP; esto lo convierte en un agente muy eficaz de transferencia de electrones, aspecto fundamental en la dinámica del ciclo catalítico. Este fenómeno seguramente juega un papel muy importante en la activación del propano a baja temperatura.

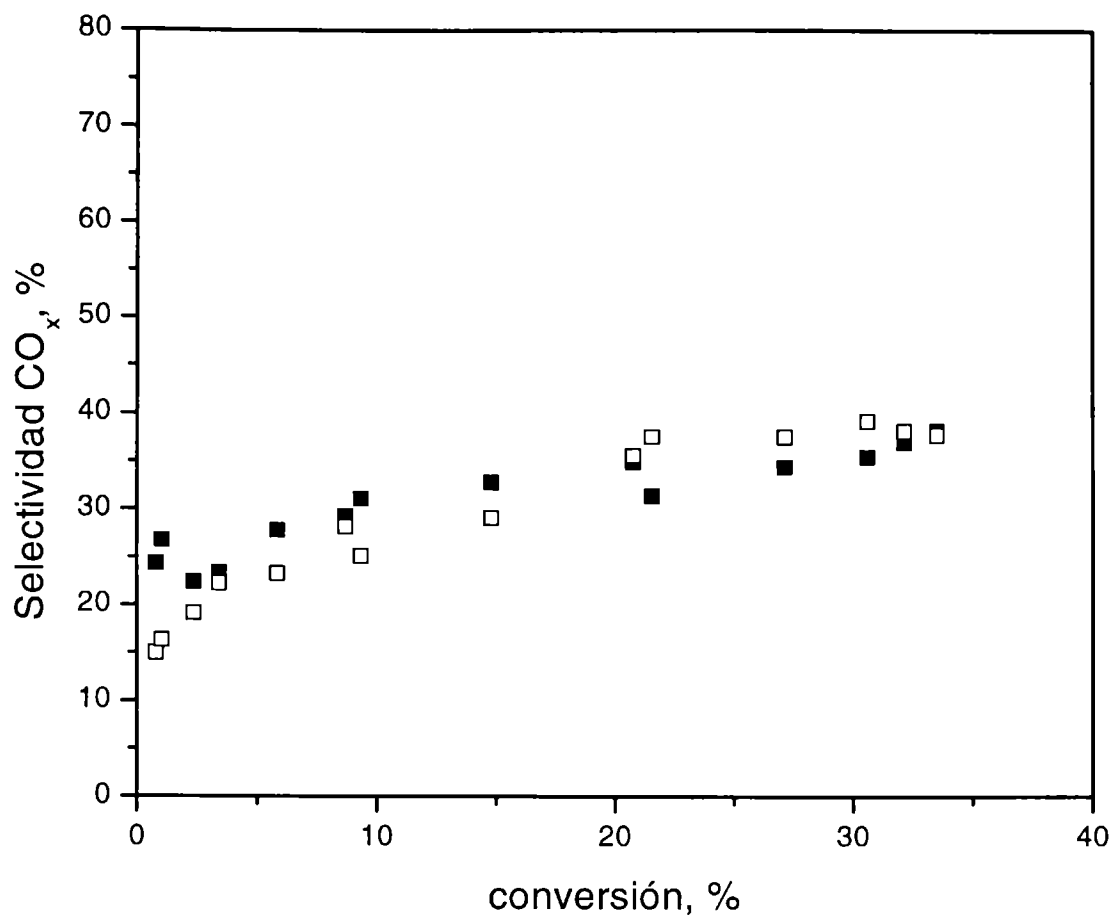


Figura 9.28. Variación de la selectividad a CO_x con la conversión de propano sobre $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\text{Cr}$. Puntos vacíos: CO , puntos llenos: CO_2 .

Con respecto a la selectividad a C_2 , si bien estos valores siguen siendo bajos, se observa un incremento en los catalizadores con Cr , en concordancia con los resultados de IPA. La promoción en la velocidad de formación de éter isopropílico es una indicación de la aparición de sitios de fuerza ácida mayor en los catalizadores modificados por Cr con respecto a los no dopados. Estos sitios ácidos fuertes son promotores de reacciones de craqueo conducentes a la formación de hidrocarburos más livianos que el propano.

9.3.2.2.- Estabilidad Catalítica

La estabilidad de los catalizadores dopados con Cr también es investigada, para lo cual se procede igual que para el catalizador base y para el catalizador dopado con Sb (punto 6.3). Los resultados de dos corridas consecutivas, para la muestra $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+3\text{Cr}$, sin retirar el catalizador, son compilados en la Tabla 9.16.

Tabla 9.16. Ensayo de estabilidad para el catalizador 13Mo/ γ -Al₂O₃+3Cr

Estado de la muestra	T (K)	X (%)	Selectividad (%)				Y _{C3} (%)
			C ₃ H ₆	CO ₂	CO	C ₂	
Fresca	623	1.1	56.5	21.5	22.0	----	0.6
	673	5.2	41.9	29.0	29.0	----	2.2
	723	15.1	35.4	33.3	29.8	1.4	5.4
	773	31.9	23.4	33.0	42.2	1.4	7.5
	793	34.7	23.5	32.7	41.8	2.00	8.1
Usada	623	1.0	54.8	26.7	18.4	----	0.5
	673	3.5	30.0	34.7	35.3	----	1.0
	723	14.5	34.9	30.0	34.2	0.8	5.1
	773	31.0	22.3	33.5	42.8	1.4	6.9
	793	34.3	23.0	32.5	42.5	1.9	7.9

Como puede verse el comportamiento es similar al del catalizador base. En el segundo ciclo, no se observa una pérdida de actividad significativa. El mayor cambio, tanto en actividad como en distribución de productos, se observa a 673 K. A esta temperatura, la conversión total de propano disminuye de 5.2 % a 3.5 %, el rendimiento a propileno cae en 50 % y se detecta una mayor formación de óxidos de carbono, seguramente como consecuencia del quemado de coque en presencia de una atmósfera de reacción altamente oxidante (zona de bajo consumo de oxígeno). Los niveles de conversión y la distribución de productos se recuperan a partir de 723 K.

Igual que en los casos anteriores, se realizaron, sobre las muestras usadas en reacción, ensayos termogravimétricos de oxidación a temperatura programada. En las figuras 9.29 (a) y (b) se presentan el diagrama termogravimétrico y la derivada de los cambios de peso en función de la temperatura, respectivamente, para la muestra con 3 % de Cr. Se observan dos pérdidas de peso importantes, atribuidas a la eliminación de agua y a la combustión de coque. El pico a 766 K, corresponde al quemado de carbón. El porcentaje total de coque quemado a CO₂ gaseoso es aproximadamente 1.5% en peso.

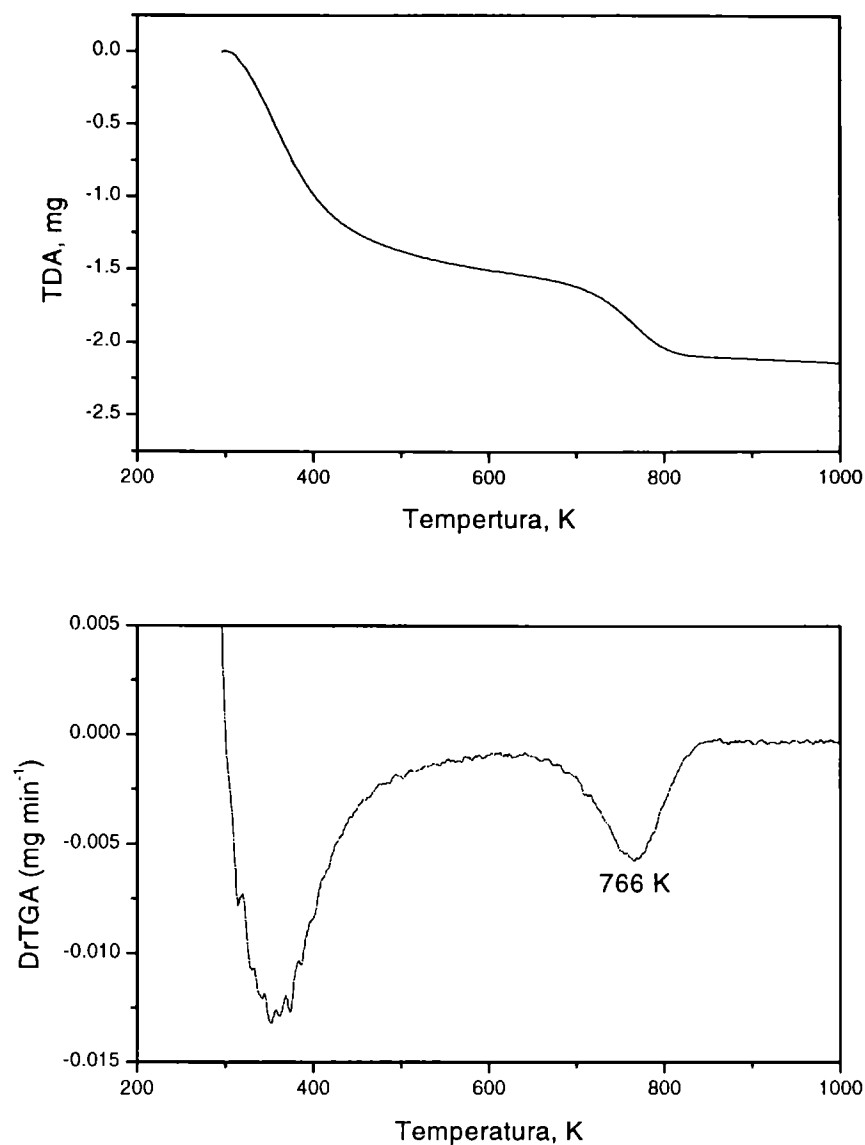


Figura 9.29. (a) Variación de peso (mg) y (b) Derivada de los cambios de peso en función de la temperatura para la muestra $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+3\text{Cr}$. Condiciones del ensayo: idem figura 9.11. Masa de catalizador. 34.89 mg

Los resultados para la muestra conteniendo 5 % de Cr son mostrados en las figuras 9.30 (a) y (b). Igual que en el caso anterior, el pico a 756 K corresponde al quemado de carbón, el cual representó 1.1 % en peso. En la Tabla 9.17 se comparan los valores de % de carbón para las muestras dopadas y sin dopar.

La presencia de Cr aumenta la actividad del catalizador de manera que permite bajar la temperatura de reacción. Desde este punto de vista su adición resulta positiva. Si bien los resultados de TPO indican una mayor formación de coque, no se observan niveles de desactivación importantes en los sistemas promovidos con Cr, en comparación con los no modificados.

Los muy buenos resultados con respecto a los rendimientos a bajas temperaturas, junto a la marcada estabilidad catalítica de estos sistemas, permiten proponer que estos

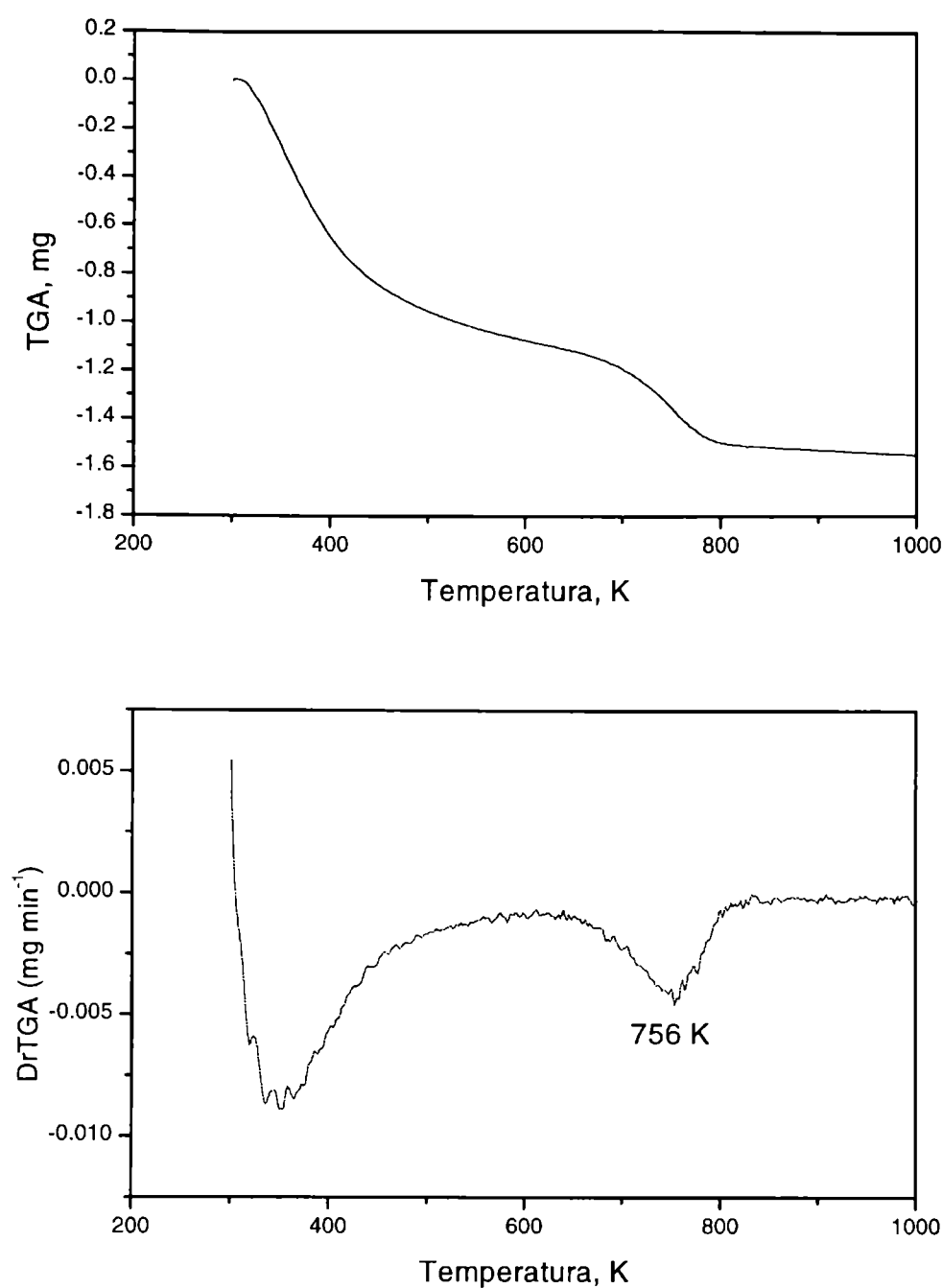


Figura 9.30. (a) Variación de peso (mg) y (b) derivada de los cambios de peso en función de la temperatura para la muestra $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+3\text{Cr}$. Condiciones del ensayo: idem figura 9.11. Masa de catalizador. 36.77 mg

Tabla 9.17. Temperatura de combustión y % de coque determinados por Termogravimetría de Oxidación Programada sobre $13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados con Cr.

Muestra	%C	T, K
$13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.0	757
$13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+3\text{Cr}$	1.5	766
$13\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+5\text{Cr}$	1.1	756

catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃+Cr deberían ser la base de nuevos estudios, destinados a determinar la carga óptima de Cr y a una más profunda caracterización de las fases activas superficiales.

Una propuesta interesante podría ser la modificación de catalizadores a base de Mo con cargas próximas a la monocapa (por ejemplo, 13 Mo/ γ -Al₂O₃), modificados por Li y Cr. De esta manera se trataría de complementar las virtudes del Cr que conduce a altos niveles de actividad sin penalizar la selectividad, con las del Li que si bien tiende a disminuir la actividad lleva a muy buenos niveles de selectividad para el rango de 0-10 % de conversiones.

9.4.- Conclusiones Parciales

Los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ fueron dopados con Sb y Cr, cationes capaces de promover propiedades sinérgicas y redox, respectivamente. Las principales conclusiones que surgen son:

- La presencia de Sb decrece la actividad catalítica aunque los rendimientos a propileno son aceptables. Sin embargo, a pesar de la interacción Mo-Sb manifestada, no se observa un efecto sinérgico que permita resaltar un aspecto trascendente respecto al sistema a base de molibdeno libre de dopantes: (i) no aparecen regiones donde se manifieste un neto incremento de la selectividad en la curva selectividad-conversión; (ii) no resulta promovida la activación de la molécula de hidrocarburo, a temperaturas menores que lo que ocurre para 13Mo/ γ -Al₂O₃; al contrario, la velocidad de reacción tiende a disminuir, probablemente debido a una menor reducibilidad de la fase MoO₃; (iii) la presencia de antimonio inhibe la formación de coque, pero la fase catalítica muestra una pérdida de actividad entre dos ciclos sucesivos, debido a la inestabilidad de la misma en presencia de la atmósfera reactiva (la reducción parcial puede inducir fenómenos de segregación del Sb, de hecho se ha observado un empobrecimiento de Sb por XPS después de reacción).

- La presencia de Cr aumenta la actividad del catalizador. Este comportamiento revela la importancia de poseer un electrón redox fácilmente disponible capaz de mantener al Mo en un estado de oxidación activo. Además, resulta sumamente interesante dado que si bien se observa una disminución en la selectividad a propileno a bajas conversiones, solo la afecta ligeramente a conversiones mayores.

-. La adición de Cr permite disminuir la temperatura global del proceso con las ventajas tecnológicas que eso implica y si bien promueve una mayor formación de coque, lo cual podría llevar a una desactivación con el tiempo de reacción, este depósito carbonoso es removido a temperaturas del orden de 760 K, sin afectar significativamente el rendimiento a C_3H_6 .

Referencias

- 1.- Nilsson R., Lindblad T., Andersson A., J. Catal., **148** (1994) 501.
- 2.- Liu H., Gaigneaux E., Imoto H., Shido T., Iwasawa Y., Applied Catal. A: General, **202** (2000) 251.
- 3.- Carrazán S., Ruwet M., Ruiz P., Delmon B., Actas del Simposio Iberoamericano, Córdoba, Argentina, (1996) Vol II, pag. 891.
- 4.- Bhattacharya D., Shyamal K. Bej, Musti Rao., Applied Catal. A: General, **87** (1992) 29.
- 5.- Blasco T., Dejoz A., Lopez Nieto J.M., Marquez F., Vazquez M., Actas del Simposio Iberoamericano, Córdoba, Argentina, (1996) Vol II, pag. 897.
- 6.- Valenzuela R.X., Mamedov E.A., Cortes Corberán V., Rect. Kinet. Catal. Letters, **55** (1995) 213.
- 7.- Andersson A., Andersson S., Genti G., Grasselli R., Sanati M., Trifiro F., Stud. Surf. Sci. Catal., **75** (1993) 691.
- 8.- Birchall T., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2003 (1975)
- 9.- Barbaro A., Larrondo S., Duhalde S., Amadeo N., Applied Catal. A: General, **193** (2000) 277.
- 10.- Nilsson R., Lindblad T., Andersson A., Song C., Hansen S. “*New development in Selective Oxidation*”, Ed. V Cortes Corberán and S. Vic Bellón, (1993) C.7-1.
- 11.- Gaigneaux E.M., Abdel Dayem H.M., Godard E., Ruiz P., Applied Catal. A: General, **202** (2000) 265.
- 12.- Genti G., Perathoner S., Trifiro F., Applied Catal. A: General, **157** (1997) 143.
- 13.- Mentasty L., Gorriz O., Cadus L., Ind. Eng. Chem. Res., **38** (1999) 396.
- 14.- Gorriz O., Cortes Corberán V., García Fierro J. L., Ind. Eng. Chem. Res., **31** (1992) 2670.
- 15.- Venezia A. M., Palmisano L., Schiavello M., Martín C., Martín I., Rives V., J. Catal., **147** (1994) 115.
- 16.- Aramendía M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Porras A., Urbano F.J. J. Catal. **161** (1996) 829.
- 17.- Stern D. L., Grasselli R.K., J. Catal., **167** (1997) 550.

CAPITULO X

Conclusiones Generales

En la última década se ha observado un creciente interés por el uso de materias primas baratas y abundantes para la producción de olefinas, en particular el uso de alcanos en reacciones de oxideshidrogenación. La exotermicidad e irreversibilidad de estas reacciones las han convertido en las candidatas preferidas para responder a la demanda creciente de olefinas. La clave de una aplicación exitosa radica en el desarrollo de catalizadores capaces de activar la unión C-H de la molécula de alcano evitando al mismo tiempo las reacciones secundarias de los productos, los cuales habitualmente son más reactivos que las parafinas.

En el presente trabajo se ha estudiado la reacción de oxideshidrogenación de propano a propileno sobre catalizadores de Mo soportado en γ -Al₂O₃, con y sin la presencia de dopantes, poniendo especial énfasis en la determinación del estado del catalizador en condiciones de reacción. El principal objetivo era alcanzar una adecuada interpretación de los fenómenos involucrados en la activación de la molécula de propano en presencia de oxígeno y proveer de algunos parámetros importantes que permitan avanzar en formulaciones catalíticas de mejor performance.

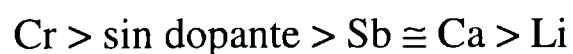
Las conclusiones más importantes empleando los catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ en ausencia de dopantes, son:

- Los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ son activos y moderadamente selectivos a propileno.
- La conversión de propano, aumenta con la carga de Mo, observándose rendimientos a propileno cercanos al 10 % en el catalizador conteniendo 13 % de MoO₃.
- La acidez superficial juega un papel importante en la etapa de activación de la molécula de alcano, y en particular, los sitios ácidos de Brønsted de fortaleza moderada a débil, asociados a especies Mo (Mo-OH), estarían involucrados en la ruptura de la unión C-H del grupo metileno.
- La selectividad a propileno a conversiones mayores de 30 % tiende a un valor aproximadamente constante, cercano a 25 %.
- La evidencia experimental nos lleva a proponer que la reacción transcurre según un esquema serie-paralelo, donde el propileno se quema fundamentalmente a CO.

- La selectividad a propileno aumenta ligeramente con la carga de Mo, como consecuencia de una disminución en la formación de compuestos de carbono 2, de un incremento de sitios básicos y/o de una desaparición parcial de sitios ácidos durante la reacción, lo cual permitiría una más fácil desorción de la olefina adsorbida, evitando la reacción consecutiva de formación de CO. Este aumento en selectividad también está en concordancia con un aumento en la reducibilidad de las especies Mo superficiales.
- Los catalizadores son estables no observándose pérdida de la fase activa, con una baja formación de coque, el cual migraría hacia el soporte y es fácilmente removido en presencia de oxígeno a la temperatura de reacción.
- La fase activa es el resultado de la naturaleza del catalizador (número de coordinación del Mo, presencia de especies poliméricas, distancia entre sitios activos, etc.) y de la dinámica de los fenómenos superficiales que afectan la acidez, la reducibilidad y la regeneración del sitio que ha sido reducido en reacción.
- Una concentración importante de Mo^{+5} es detectada en los catalizadores usados, en particular en aquéllos conteniendo altas cargas de Mo, por lo que debe esperarse que en las condiciones de reacción, esta fase parcialmente reducida tenga una activa participación. Esta evidencia nos lleva a un mecanismo tipo Mars y Van Krevelen.

En lo que respecta a los catalizadores de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados, las principales conclusiones que surgen son:

- La actividad catalítica de los catalizadores modificados varía grandemente. Para un contenido de MoO_3 de aproximadamente 13 % y a una dada temperatura, sigue el siguiente orden



- La menor concentración de sitios ácidos, de tipo Brønsted, en los catalizadores dopados con Li pueden explicar la fuerte disminución de la conversión. En particular la disminución en la formación de CO_2 puede sugerir que estos centros no solamente están involucrados en el proceso global de oxidación sino que participan en la reacción en paralelo de formación de óxidos de carbono.
- Las curvas de distribución de productos indican que aunque la olefina es inicialmente formada, con selectividades entre 60 y 80% dependiendo de la naturaleza del dopante, es transformada rápidamente en óxidos de carbono.

- La presencia de especies poliméricas conteniendo puentes Mo-O-Mo es crucial es la determinación de las propiedades catalíticas del sólido. Este argumento está basado en que los dopantes que promueven la formación de especies tetraédricas aisladas son menos activos. Así, sucede con la adición de Ca y para altas relaciones Li/Mo.

-El agregado de Ca modifica las propiedades estructurales superficiales de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃, dando lugar a la formación de CaMoO₄ determinado por DRX; quedando especies superficiales del tipo MoO_x altamente dispersas. Estos cambios también fueron evidenciados por RD, verificándose en concordancia un aumento en la concentración de especies tetraédricas. Como consecuencia de estas modificaciones se observó una menor capacidad de activación de la molécula de propano, sin que la selectividad a propileno resulte promovida.

-En el caso de los catalizadores dopados con Li, los resultados de las caracterizaciones por DRX, RD, Raman y TPR dan cuenta de la formación de especies del tipo molibdatos, las que no pudieron ser precisamente identificadas, pero cuya existencia es indudable. La banda correspondiente al Li_{1s} determinada por XPS, parece estar de acuerdo con la coexistencia de distintas especies de Li con molibdeno en diferente coordinación.

-La caracterización por TPR indica una mayor dificultad en la reducibilidad de las especies de molibdeno oxidadas, lo que da cuenta de una estabilización del Mo⁺⁶ superficial. Estos resultados junto a la disminución de la concentración de sitios ácidos superficiales (probablemente Brønsted), permiten explicar la menor capacidad mostrada en la activación del propano.

-Los similares valores de energías de activación aparente obtenidos para los diferentes sistemas catalíticos, dopados y no dopados, sugieren que el efecto del Li es modificar la concentración de sitios activos sin cambiar el mecanismo fundamental de las transformaciones realizadas.

-La presencia de Li conduce a un aumento en la selectividad a propileno para conversiones menores al 20 %, debido a: (i) una disminución en los productos de combustión, favorecida por la mayor concentración de sitios básicos, (ii) una inhibición en la formación de productos de craqueo, promovida por la menor concentración de sitios ácidos. Este aumento en la selectividad a propileno conduce, a pesar de la menor actividad catalítica encontrada, a rendimientos a olefinas bastante superiores en los sistemas dopados con Li con respecto a los no dopados, para un mismo nivel de

conversión ($0 < X < 20 \%$), lo que da lugar a un catalizador a tener especialmente en cuenta en futuras aplicaciones.

-. La actividad catalítica decrece con la adición de Sb pero los rendimientos a propileno son aceptables, en relación a lo que se conoce de la literatura. Sin embargo, a pesar de la interacción Mo-Sb manifestada, no se observa un efecto sinérgico que permita resaltar un aspecto trascendente con referencia al sistema a base de molibdeno libre de dopantes: (i) no aparecen regiones donde se manifieste un neto incremento de la selectividad en la curva selectividad-conversión; (ii) no resulta promovida la activación de la molécula de hidrocarburo, a temperaturas menores que lo que ocurre para 13Mo/ γ -Al₂O₃; al contrario, la velocidad de reacción tiende a disminuir, probablemente debido a una menor reducibilidad de la fase MoO₃; (iii) la presencia de antimonio inhibe la formación de coque, pero la fase catalítica muestra una pérdida de actividad entre dos ciclos sucesivos, debido a la inestabilidad de la misma en presencia de la atmósfera reactiva (la reducción parcial puede inducir fenómenos de segregación del Sb, de hecho se ha observado un empobrecimiento de Sb por XPS después de reacción).

-.La presencia de Cr aumenta la actividad del catalizador. Este comportamiento revela la importancia de poseer un electrón redox fácilmente disponible capaz de mantener al Mo en un estado de oxidación activo.

-.La adición de Cr resulta sumamente interesante dado que si bien se observa una disminución en la selectividad a propileno a bajas conversiones, solo la afecta ligeramente a conversiones mayores.

-. La adición de Cr permite disminuir la temperatura global del proceso con las ventajas tecnológicas que eso implica.

-. En los catalizadores dopados con Cr se observa una mayor formación de coque, lo cual podría llevar a una desactivación con el tiempo de reacción, pero puede ser removido a temperaturas del orden de 760 K, sin afectar significativamente el rendimiento a C₃H₆.

Finalmente, los cambios observados *ex situ* en los catalizadores usados es una consecuencia de la interacción dinámica de la superficie catalítica (la cual es modificada en mayor o menor medida por la naturaleza y concentración del dopante) con la atmósfera reactiva (presión parcial de O₂ y de productos de reacción especialmente la presencia de agua que puede inducir cambios en la acidez superficial).

ANEXO

ANEXO

1.- Equipo experimental de ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos fueron realizados en un equipo experimental convencional, cuyo esquema se muestra en la figura A1. Básicamente, consiste de tres zonas:

- i) Zona de alimentación
- ii) Zona de reacción
- iii) Zona de análisis

La zona de alimentación está formada por los cilindros de alimentación de gases: oxígeno, propano y helio, con sus respectivos manómetros de presión de dos etapas y tres controladores de flujo másico Matheson, que permiten el control y la variación de los flujos. Los controladores fueron previamente calibrados para los gases empleados, tal como se detalla mas adelante en el punto 3.1.

La zona de reacción está formada por un reactor de cuarzo, con una vaina central donde se desliza la termocupla de control de temperatura del lecho catalítico. Un esquema del reactor se muestra en la figura A2. La temperatura en el lecho catalítico es medida, en forma continua, mediante un termómetro digital DHACEL DHI 22 con sensor tipo K. El reactor está dentro de un horno que también posee una termocupla de control, la cual es controlada por un controlador DHACEL, modelo SD 14A. Las líneas, tanto de la mezcla de alimentación que ingresa al reactor desde la parte superior como del efluente están calefaccionadas.

La zona de análisis está formada por un cromatógrafo de gases conectado "on line" Shimadzu GC- 9A y un sistema de válvulas de 6 vías que permite el análisis alternativo de la alimentación y del efluente. Para evitar la condensación de agua todas las líneas están calefaccionadas. El cromatógrafo está equipado con un detector de conductividad térmica y dos columnas conectadas en paralelo: una Porapak Q (80-100 mesh) para analizar hidrocarburos y CO₂ y otra de Carbón Activado (30-50 mesh) o Carbosphere (80-100 mesh, 1.8 m) para separar CO, CH₄ y O₂. Las condiciones de operación figuran en la tabla I. La masa de catalizador fue en general de 700 mg, aunque en algunos casos se varió entre 200 y 1000 mg. Las muestras fueron

empastilladas sometiendo el polvo a una presión de 400 Kg cm^{-2} y se seleccionó la fracción de partículas comprendidas entre tamices de malla 20 y 35 mesh, dando un tamaño de partícula promedio de 0.625 mm .

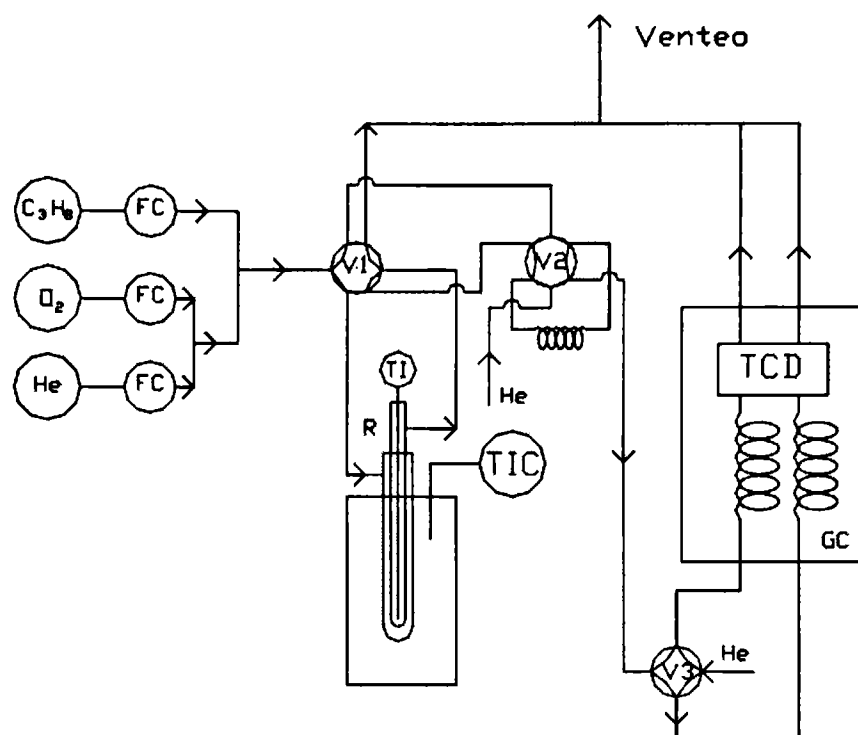


Figura A1.- Esquema del equipo experimental empleado en los ensayos cinéticos.

FC: controlador de flujo másico; R: reactor; TI: termocupla del reactor; TIC: termocupla del horno; GC: cromatógrafo de gases; TCD: detector de conductividad térmica; V_1 , V_2 y V_3 válvulas direccionadoras.

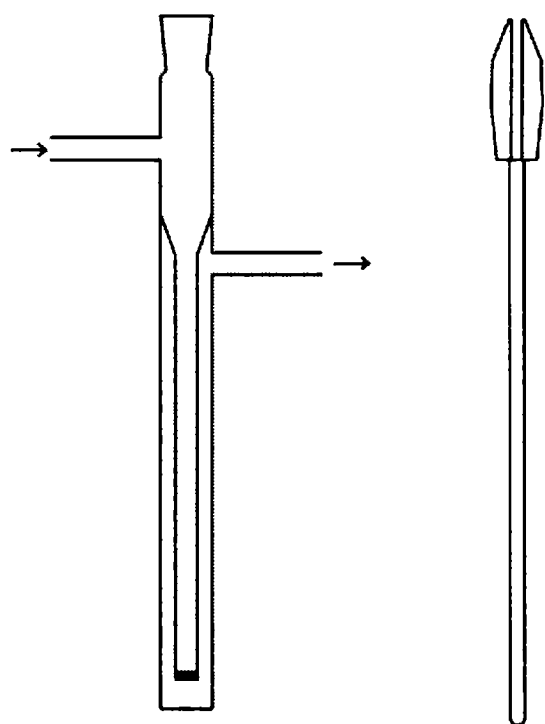


Figura A2.- Esquema del reactor de cuarzo utilizado en la determinación de actividad catalítica. Escala 1:2.2

2.- Condiciones de operación y procedimiento experimental

Una vez cargado el reactor con la masa de catalizador deseada, se inicia el calentamiento, en flujo de helio, desde temperatura ambiente hasta la temperatura a la cual se llevará a cabo la reacción. Una vez alcanzada ésta, se alimentan los reactivos, O₂ y propano, en la relación molar 1:1. El flujo total, en condiciones del laboratorio, es de 100 mL min⁻¹. El reactor es operado a presión atmosférica entre 573- 823 K.

Tabla I. Condiciones de operación del cromatógrafo Shimadzu GC-9A

Variable	
Carrier: Helio	30 mL min ⁻¹
Temperatura del detector	373 K
Temperatura de inyección	373 K
Corriente de filamento	150 mA
Tipo de detector	TCD
Temperatura del horno	
Porapak Q	308 K
Carbosphere	358 K

Al cabo de una hora comienzan a obtenerse los análisis cromatográficos correspondiente a la alimentación, de manera de verificar el estado estacionario. Posteriormente se analiza el efluente del reactor, empleando la columna Porapak Q. Se obtienen 4 ó 5 cromatogramas verificándose la reproducibilidad de los resultados y en forma alternada se analiza la alimentación. Posteriormente, se analiza el efluente empleando la Carbosphere la cual permite cuantificar los óxidos de carbono y el O₂ residual. En la figura A3 se muestran dos cromatogramas típicos de una corrida experimental.

Un corrida isotérmica dura aproximadamente 4 horas, período en el cual no se observa desactivación. El aumento de temperatura se realiza en forma creciente.

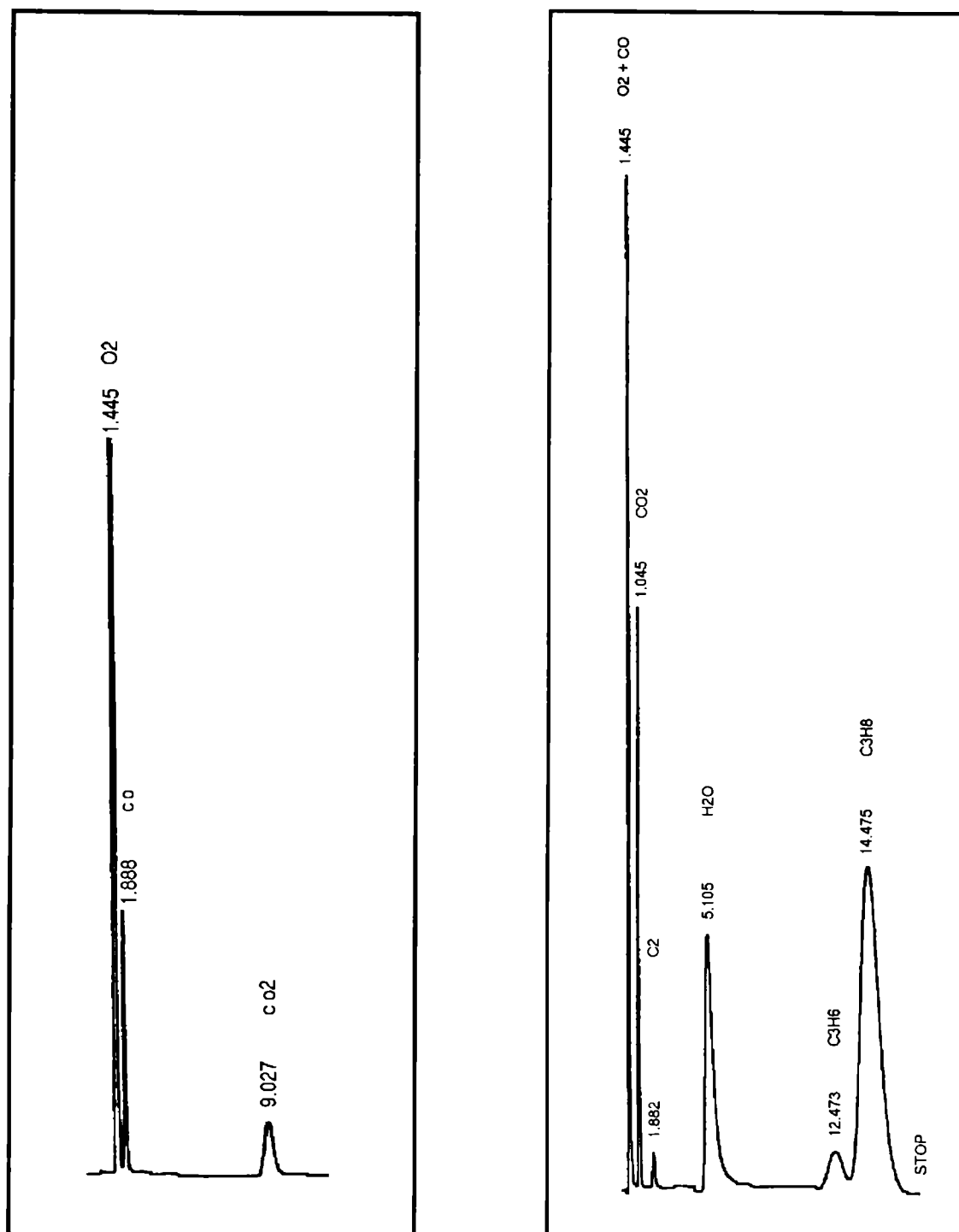


Figura A3.- Cromatograma del efluente del reactor analizado en un cromatógrafo Shimadzu GC-9A con TCD y columnas (a) Carbosphere y (b) Porapak Q.

3.- Análisis cuantitativo

3.1.- Calibración de Controladores de Flujo másico

El flujo de los gases empleados como reactivos es controlado, tal como se indica en la descripción del equipo experimental, por controladores de flujo másico.

El controlador de flujo no es mas que un lazo de control cerrado el cual mide el flujo gaseoso a través del instrumento, lo compara con un valor de flujo fijado externamente y lo ajusta mediante la válvula de control. El controlador está formado por

cinco elementos básicos: el sensor, un by-pass (que determina el máximo flujo), la válvula de control, los componentes electrónicos y la unidad de control. Habitualmente vienen calibrados de fábrica en un rango de flujo y para un gas especificado. La recalibración para los gases empleados: O_2 , helio y C_3H_8 fue realizado en el laboratorio. La misma consistió en la medición del flujo para cada gas, en la entrada al reactor. La medición fue realizada 10 veces, variando el porcentaje de apertura de la válvula de control y calculando el flujo molar.

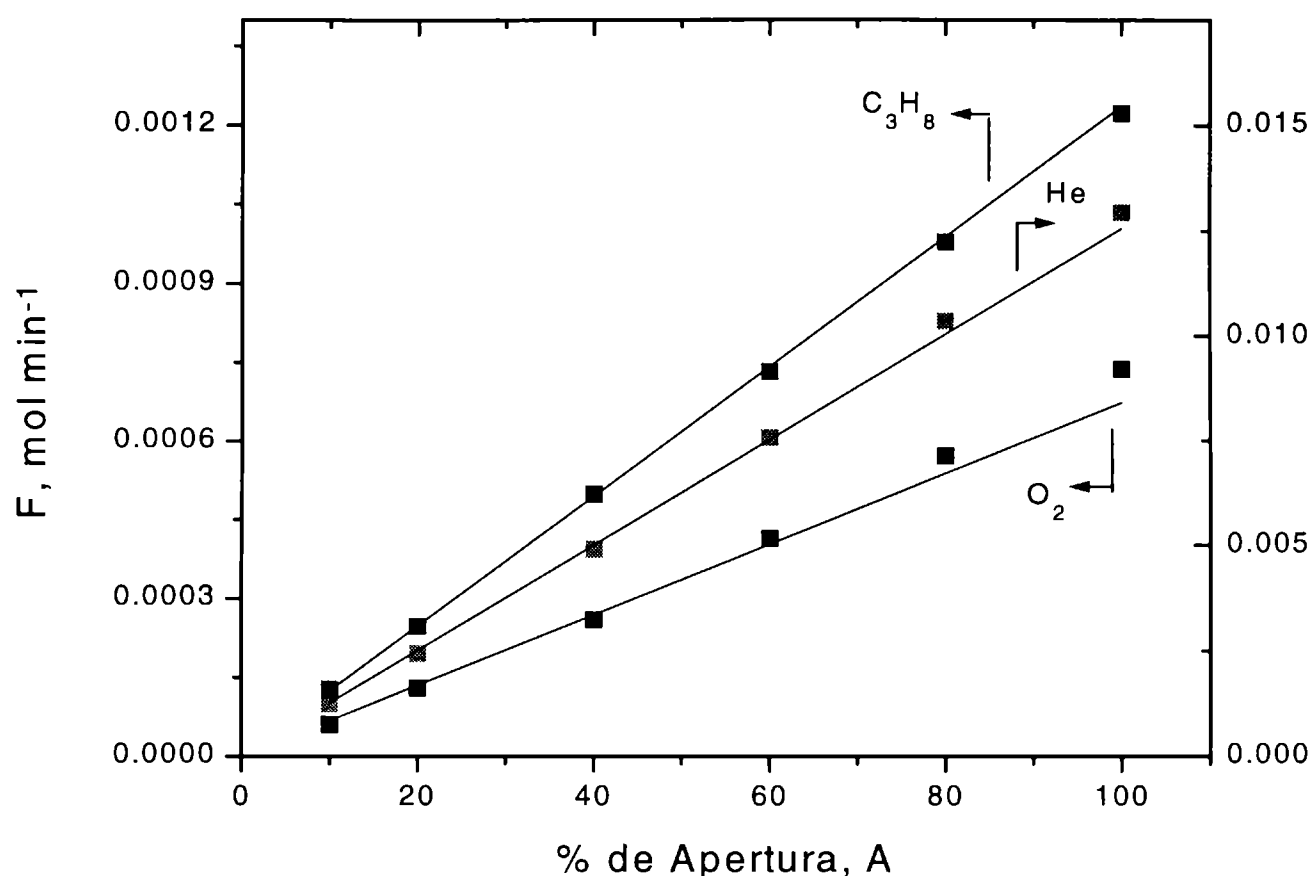


Figura A4. Calibración de los controladores de flujo másico

La respuesta de los controladores, como se muestra en la figura A4, es lineal en todo el rango de flujo, lo que permite correlacionar fácilmente el % de apertura con el flujo molar. De esta manera, los flujos molares (F , moles min^{-1}) en función del porcentaje de apertura, A , resultan:

$$F_{He} = 1.255 \cdot 10^{-4} A \quad (1)$$

$$F_{O_2} = 1.236 \cdot 10^{-5} A \quad (2)$$

$$F_{C_3H_8} = 6.72 \cdot 10^{-6} A \quad (3)$$

3.2 - Determinación de factores de respuesta

Es bien conocido que las áreas obtenidas en los cromatogramas son directamente proporcionales a la masa de cada compuesto siendo la constante de proporcionalidad el factor de respuesta el cual depende del compuesto y del tipo de detector. Para obtener resultados cuantitativos es necesario conocer estos factores para cada compuesto. Uno de los métodos para determinarlos es a partir de mezclas estándares.

Previa calibración de los controladores de flujo másico se alimentaron al reactor sin catalizador, mezclas de gases de composición conocida, se realizaron los análisis cromatograficos "on line" y se determinaron las áreas para cada compuesto. El cromatógrafo de gases fue operado bajo las mismas condiciones empleadas en los ensayos catalíticos. Los análisis cromatográficos fueron realizados por sextuplicado y se trabajó con las áreas promedio. Se prepararon dos tipos de mezclas: (i) C₃H₆, C₃H₈, CO₂ y He, y (ii) C₂H₄, C₃H₈, O₂ y He de diferentes composiciones. Los resultados de las áreas se ilustran en las tablas II y III.

Los factores de respuesta, F, fueron determinados a partir de la gráfica de relación de masas versus relación de áreas, figuras A5. Como puede verse las curvas de calibración son lineales y pasan por el origen. El factor de respuesta para cada componente referido al propano es determinado de la pendiente de la recta.

Tabla II.- Datos experimentales de relación de áreas y de masas para las distintas mezclas de calibración (propano-propileno-CO₂).

Mezcla	$A_{CO_2}/A_{C_3H_8}$	$Masa_{CO_2} / Masa_{C_3H_8}$	$A_{C_3H_6}/A_{C_3H_8}$	$Masa_{C_3H_6} / Masa_{C_3H_8}$
1	0.3431	0.4832	0.3063	0.2871
2	0.2155	0.3135	0.1976	0.1866
3	0.7382	1.0398	0.6302	0.6178
4	0.4760	0.6844	0.3877	0.3731
5	0.1618	0.2407	0.1493	0.1430

Tabla III.- Datos experimentales de relación de áreas y de masas para las distintas mezclas de calibración (propano-etano-O₂).

Mezcla	$A_{O_2}/A_{C_3H_8}$	$Masa_{O_2} / Masa_{C_3H_8}$	$A_{C_2H_6}/A_{C_3H_8}$	$Masa_{C_2H_6} / Masa_{C_3H_8}$
1	0.6076	0.752	0.178	0.1406
2	0.4731	0.590	0.5591	0.4732
3	2.833	3.471	1.7603	1.5996
4	0.4719	0.590	0.8569	0.7433
5	2.583	3.133	1.529	1.2875
6	0.6462	0.784	----	----
7	0.4796	0.590	----	----

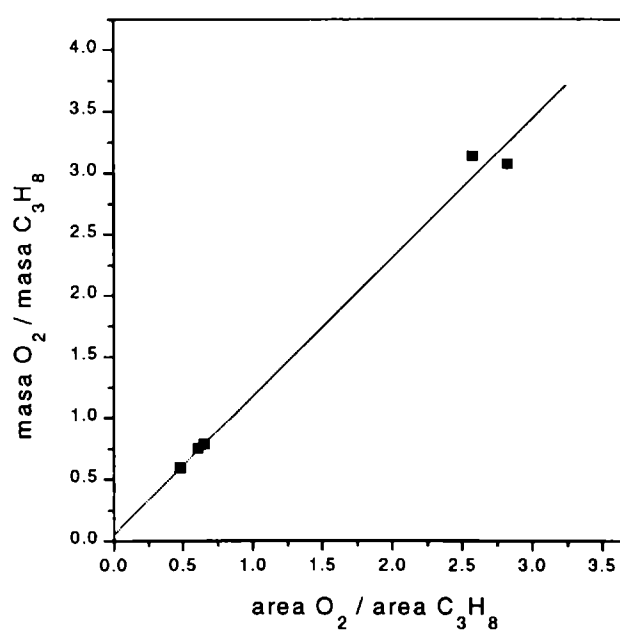
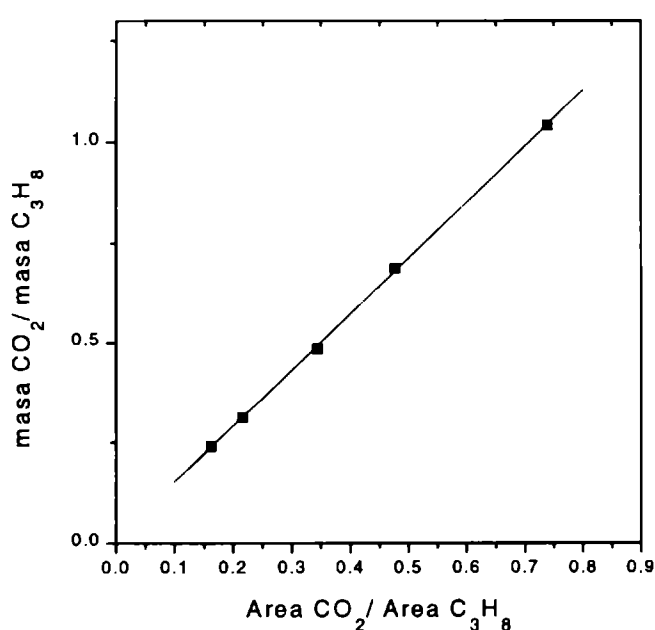
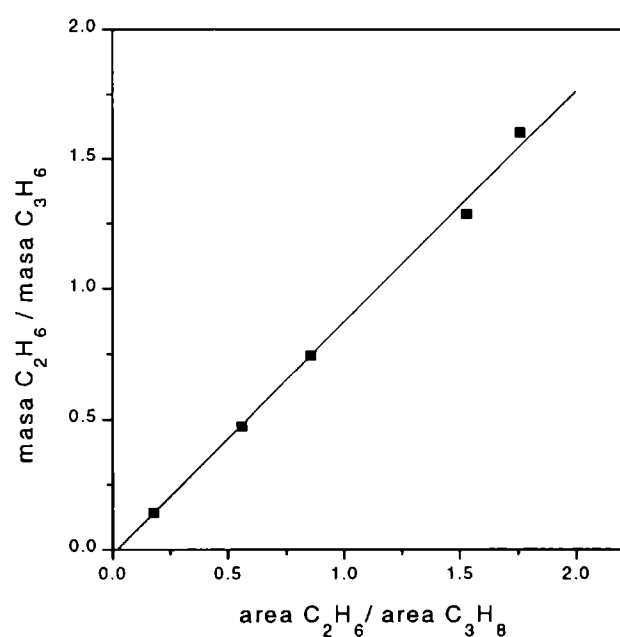
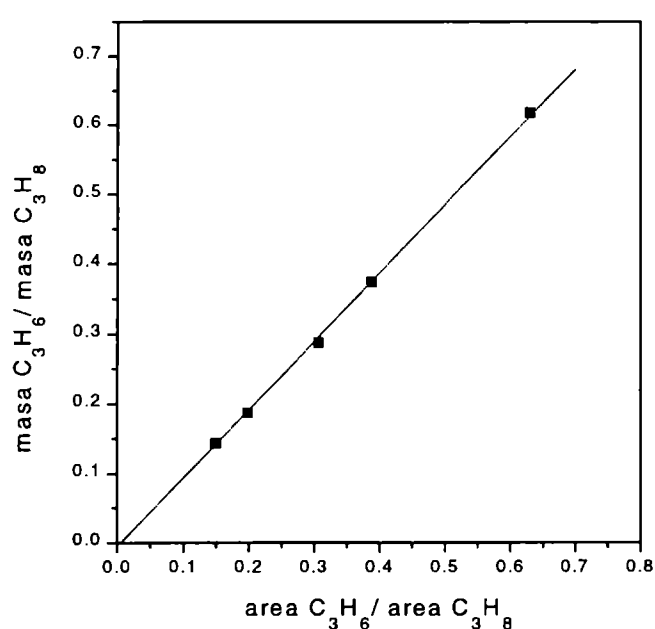


Figura A5.-Determinación de factores de respuesta

Estos valores se ilustran en la tabla IV y son comparados con datos de bibliografía para detectores de conductividad térmica. Dado que los valores experimentales presentan una concordancia muy satisfactoria con los reportados en literatura, para los cálculos cuantitativos se adoptaron como factores de respuesta del CO, CH₄ y H₂O los valores de bibliografía.

La fracción molar es calculada de la siguiente manera:

$$Y_P = \text{Area}_P (F_P / \text{PM}_P) / \sum (\text{Area}_i \cdot F_i / \text{PM}_i) \quad (4)$$

donde, Y_P composición molar del compuesto P

Area: área del compuesto a partir del cromatograma

F: Factor de respuesta o de corrección del compuesto relativo al propano.

PM: peso molecular del compuesto; i compuesto

Tabla IV.- Factor de respuesta de los distintos compuestos empleando un detector de conductividad térmica.

Compuesto	F, factor de respuesta referido al propano	
	Experimental	De bibliografía [1]
Propileno	0.956	0.959
Oxígeno	1.211	1.176
Etano	0.851	0.868
CO ₂	1.439	1.345
CO	-----	0.985
CH ₄	----	0.66
H ₂ O	-----	0.809

3.3.- Cálculo de conversión y selectividad

La conversión total de propano, definida teniendo en cuenta todos los compuestos de C en los productos de reacción, y la selectividad a los distintos productos son evaluados considerando la composición del efluente. Dado que el sistema experimental permite el análisis de la alimentación también se determinó la conversión con los datos de entrada y salida, observándose una buena concordancia.

La conversión X y la selectividad del producto P_i , S_i , son definidas como

$$X = \sum y_i n_i / (y_{C3} n_{C3} + \sum y_i n_i) \quad (5)$$

$$S_i = y_i n_i / \sum y_i n_i \quad (6)$$

donde y_i y y_{C3} son las fracciones molares del producto P_i y del propano $C3$, respectivamente. n_i y n_{C3} son el número de átomos de carbono en cada molécula de producto P_i y del alcano $C3$, respectivamente. Se confeccionó un programa en lenguaje FORTRAN que permite el cálculo de la conversión y selectividades según las ecuaciones (5) y (6), ingresando los valores de las áreas de los cromatogramas.

Los moles de oxígeno consumidos por mol de propano alimentado son calculados por la siguiente expresión [2]

$$R_{O_2} = \sum X S_i \nu_{O_2} \quad (7)$$

donde ν_{O_2} es el coeficiente estequiométrico correspondiente al oxígeno cuando se combina con el propano o con el propileno. Se asumió que el CO es formado totalmente a partir de propileno mientras que la formación de CO_2 resulta de una contribución de la oxidación primaria de propano y del quemado del propileno. Estos valores se indican en la tabla V. Se asumió que en todas las reacciones, el hidrógeno que no está unido a las moléculas orgánicas se encuentra formando agua y que no hay hidrógeno molecular en los productos. Experimentalmente no se detectó hidrógeno en ninguna condición de trabajo de manera que esta suposición puede considerarse válida.

Tabla V.- Coeficiente estequiométrico del O₂

Reacción	V _{O2}
$C_3H_8 + 0.5 O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$	0.5
$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$	5.0
$C_3H_6 + 3 O_2 \rightarrow 3 CO + 3 H_2O$	3.0
$C_3H_6 + 4.5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O$	4.5

La actividad específica en mol_{C3} h⁻¹ m⁻² fue calculada para valores de conversión menores del 15% considerando la siguiente ecuación:

$$Actividad\ Específica = \frac{X}{S_{BET} \frac{W}{F_{C3}}} \quad (8)$$

siendo W: Masa de catalizador, g; S_{BET} superficie específica BET en m² g⁻¹, F_{C3} flujo molar de propano en la alimentación.

4.-Técnicas de Caracterización

En catálisis heterogénea la reacción química tiene lugar en la superficie del catalizador donde las especies adsorbidas y las propiedades superficiales definen la velocidad de reacción y la distribución de productos. La caracterización de catalizadores tiende, precisamente, a describir la superficie catalítica, determinar si hubo o no cambios inducidos por la reacción o la atmósfera reaccionante y correlacionar sus características con el comportamiento catalítico. Dos tipos de técnicas de caracterización son discutidas:

- a) Caracterización física
- b) Caracterización fisicoquímica

A continuación se describen las técnicas y metodologías empleadas en la caracterización de los sólidos. Estas fueron seleccionadas con el propósito de estudiar la textura, estructura, composición global y superficial, especies superficiales y propiedades ácido-base y redox.

4.1.- Determinación de área superficial. Método BET

Entre las técnicas de caracterización física se encuentran aquellas de determinación de área superficial total. La superficie específica de un sólido, que define el contacto entre el componente catalítico y el reactivo, puede ser determinada a partir del fenómeno de adsorción de un gas a una dada temperatura. La adsorción de gases (adsorbato) sobre la superficie del sólido (adsorbente) es una función de la presión para un determinado gas, por unidad de masa del sólido y a temperatura constante. El método BET es uno de los más comúnmente empleado para estas determinaciones a pesar de la excesiva simplificación del modelo [3]. Fue propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (1938) sobre la base que sobre un sólido puede ocurrir una adsorción en multicapa. El modelo BET supone homogeneidad superficial y ausencia de interacciones intermoleculares de las especies adsorbidas. La isoterma de adsorción BET considera, además, que un número infinito de capas pueden ser adsorbidas. La isoterma BET linealizada tiene la forma

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (9)$$

siendo P y P₀ la presión de equilibrio y de saturación a una dada temperatura, V_{ads} y V_m el volumen adsorbido a la presión P y el de la monocapa, respectivamente. C es una constante que de acuerdo a la teoría BET, se relaciona exponencialmente con la entalpía de adsorción de la primera capa (actualmente se acepta que C es una indicación de la energía de interacción adsorbente-adsorbato).

En nuestro caso, las superficies específicas fueron determinadas por el método BET a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido, empleando un equipo Micromeritics Accusorbs 2100E. La relación P/P₀ fue variada entre 0.05 y 0.35. El área de la molécula de N₂ fue considerada igual a 16.2 Å² [4] y se supuso que la monocapa tiene un empaquetamiento compacto. El factor de corrección por no-idealidad fue 6.6 10⁻⁵ (mm Hg)⁻¹ tal como lo sugiere el manual de operación del equipo. Todas las muestras fueron desgasificadas de la siguiente manera: durante 16 horas a 523 K evacuación por bomba mecánica y luego 2 horas bajo régimen de "alto vacío" a igual temperatura. Se obtuvieron entre 4 o 5 puntos en el intervalo de presiones

considerado. En todos los casos se observó una excelente linealidad en el gráfico BET. Un ejemplo de estas determinaciones se muestra en la figura A6.

Un alto valor de C cercano a 100, como en el ejemplo graficado, se asocia con un codo bien definido en la isoterma de adsorción que hace posible obtener, por una simple inspección visual, la cantidad adsorbida en el punto B, que generalmente concuerda con la capacidad de monocapa del sólido [5].

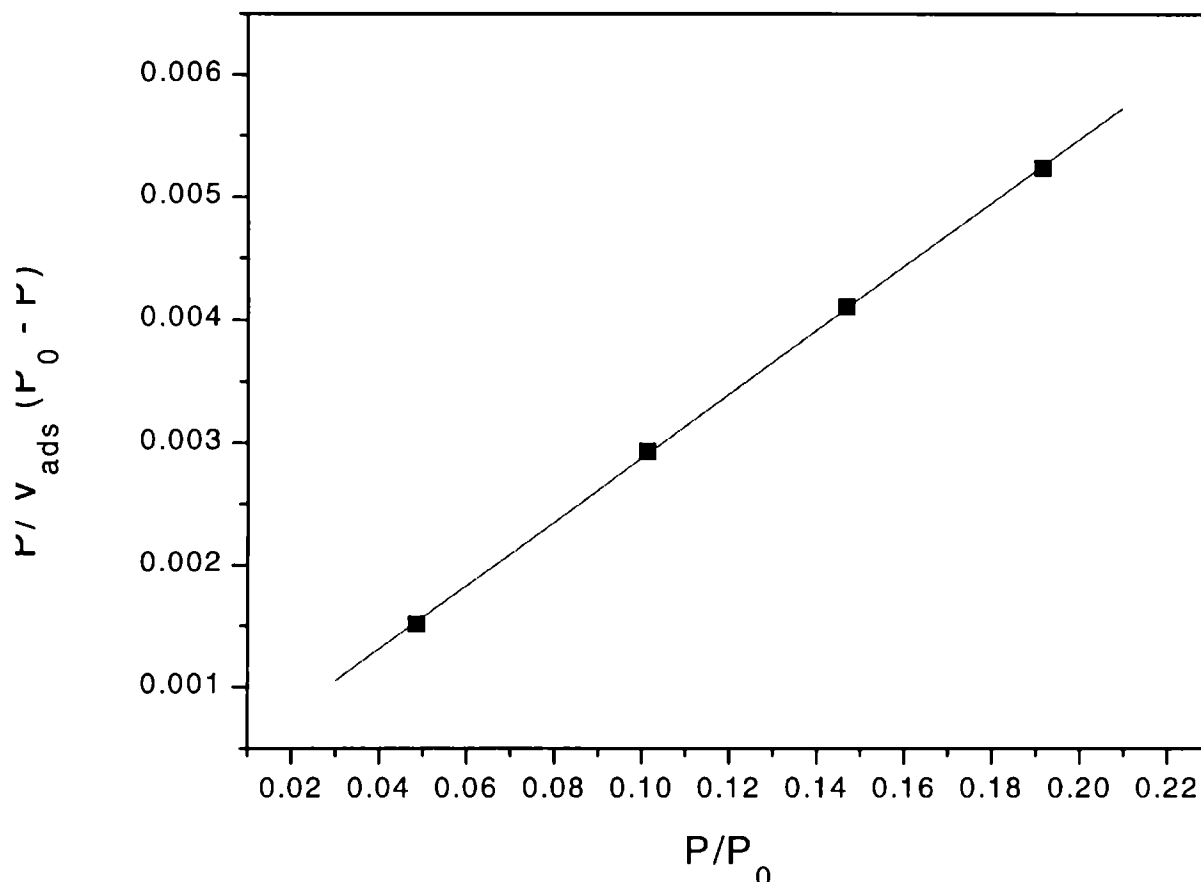


Figura A6. Gráfico linealizado BET a partir de los datos de adsorción de N_2 sobre el catalizador $13Mo/Al_2O_3$. $S_{BET} = 166 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_m = 38.12 \text{ mL g}^{-1}$, $C = 94.42$, $R = 0.9999$

4.2.- Espectrofotometría de Absorción Atómica

La Espectrofotometría de Absorción Atómica, (AAS), permite determinar la composición química de los materiales preparados. Los análisis químicos fueron realizados en un espectrofotómetro Varian, modelo AA 275. Las condiciones de medida (longitud de onda, composición de la llama, etc) fueron las indicadas en el manual del equipo para cada elemento. Los patrones para el calibrado del equipo se prepararon con las disoluciones adecuadas para evitar interferencias en el análisis. Se empleó la técnica del agregado patrón.

La disgregación de las muestras se llevó a cabo mediante una fusión alcalina y posterior ataque en un medio ácido. El procedimiento fue el siguiente: una masa

determinada de muestra es cubierta con KSO_4H , se coloca a fuego directo hasta su fusión, luego se retoma con una solución ácida (HCl) y se enrasa al volumen adecuado para la medida.

4.3.- Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, (DRX), es una técnica básica de caracterización de catalizadores ya que permite obtener información de la estructura cristalográfica global de la muestra como así también estimar el tamaño cristalino. El límite de detección está en el orden de 5% para compuestos y 1% para elementos [6]. Con procedimientos de calibración es posible, también, obtener información cuantitativa.

Naturaleza de los rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de ondas en el rango del ángstrom. Consecuentemente pueden penetrar la materia y resultan adecuados para determinar la estructura de los sólidos. La emisión de rayos X se produce a través de tubos de rayos catódicos de alto vacío, donde el cátodo es un filamento de tungsteno que emite electrones de alta energía al ser calentado por el paso de una corriente. Aplicando una gran diferencia de potencial los electrones son acelerados y su impacto sobre un ánodo positivo genera rayos X. Su naturaleza dependerá del metal del ánodo y del voltaje aplicado. Dos tipos de rayos X pueden ser generados: (a) un espectro continuo (b) un espectro de línea característico. El espectro continuo proviene de la desaceleración que sufren los electrones al impactar en el sólido. El espectro de línea ocurre cuando un electrón de un orbital de alta energía ocupa una vacancia de baja energía en un orbital interno.

Difracción de rayos X

La difracción ocurre cuando la onda interfiere con un arreglo de centros dispersos ocasionando ondas que se refuerzan (interferencia constructiva) u ondas desfasadas que se cancelan mutuamente (interferencia destructiva).

Para explicar la difracción de rayos X, Bragg se basó en la analogía con la reflexión y estableció la conocida ley

$$2 d \sin \theta = N \lambda \quad (10)$$

que relaciona la distancia interplanar "d" del cristal con el ángulo de incidencia θ y la longitud de onda λ del rayo X, siendo N el orden de la reflexión. La ecuación 10 indica que midiendo la intensidad del rayo difractado como función del ángulo incidente se obtiene el patrón de difracción característico de la estructura cristalográfica de la muestra.

Los patrones de difracción de las muestras fueron obtenidos en un difractor de rayos X RIGAKU operado a 30 kV y 20 mA empleando una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm) y registrados para valores de 2θ entre 10° y 60° - 70° a una velocidad de 5° min^{-1} . Las muestras en polvo fueron colocadas sin ningún tratamiento previo en un portamuestra plano de vidrio. La identificación de las fases cristalinas fue realizada usando patrones tabulados de referencia (JCPDS files, [7]).

4.4.- Microscopia Electrónica de Barrido

La principal aplicación de las técnicas de microscopia electrónica en el campo de la catálisis está centrada en la determinación de la forma de las partículas y su distribución de tamaños. Aunque con la instrumentación más moderna también puede obtenerse información química y estructural. Existe una amplia bibliografía en donde se plantea una descripción detallada de esta técnica [8-10]. Brevemente, la microscopia electrónica difiere de la microscopia óptica en que un haz de electrones reemplaza al haz de luz y que lentes electromagnéticas reemplazan a las lentes ópticas. El uso de un haz electrónico mejora la resolución del microscopio, la cual es proporcional a la longitud de onda del haz incidente, de acuerdo a la siguiente ecuación

$$X = 0.6 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (11)$$

donde X es la resolución (por ejemplo: el tamaño mínimo que puede ser distinguido en el microscopio) y C_s es la aberración esférica del haz incidente. Esta relación ilustra la ventaja de usar un haz electrónico ($\lambda = 0.5$ a 10 \AA) en lugar de un haz de luz ($\lambda = 40000$ a 7000 \AA).

Dos modelos fundamentales de operación son usados: Microscopia electrónica de barrido, SEM, y microscopia electrónica de transmisión, TEM.

Microscopia electrónica de barrido

La técnica de microscopia electrónica de barrido, SEM, ha sido especialmente diseñada para el estudio de la muestra global. Se basa en distintos tipos de procesos mediante los cuales un electrón, perteneciente a un haz incidente, puede interactuar con un sólido. Cada uno de estos procesos da origen a una señal, que detectada apropiadamente, permite determinar diferentes características de la muestra (estímulo-respuesta).

La interacción de un haz de electrones con una determinada muestra sólida ocurre de dos maneras fundamentales: dispersión elástica y dispersión inelástica.

La dispersión elástica se produce cuando los electrones que ingresan a la muestra cambian de trayectoria. Esto hace que una fracción de esos electrones, electrones retrodispersados, que pierden poca energía puedan ser reflejados.

La dispersión inelástica se produce cuando un electrón transfiere parte de su energía a un átomo del material bombardeado. Esto provoca la liberación de electrones internos del átomo, electrones secundarios de baja energía, dejando al mismo ionizado con carga positiva. El reordenamiento electrónico de dicho átomo puede dar origen a varios procesos: a) emisión de rayos X característicos de cada elemento por el pasaje de electrones de un nivel orbital alto a uno más bajo (ocurre generalmente con átomos pesados); b) emisión de un electrón Auger (proceso se produce en átomos livianos) que consiste en la emisión de un electrón de una capa inferior provocada por la caída de un electrón de una capa superior, cuando dicho átomo fue ionizado.

Otros fenómenos que también están presentes cuando se bombardea una muestra con electrones son: emisión continua de rayos X, efecto fotoelectrónico, efecto Compton, etc.

La obtención de una imagen en un microscopio electrónico de barrido se debe a que el mismo cuenta con una unidad óptica-electrónica de generación de un haz de electrones (haz primario), un portamuestra con distintos grados de movimiento, unidades de detección de las diferentes señales y un sistema de visualización de imágenes. El dispositivo óptico-electrónico permite que el haz de electrones secundarios realice un barrido sobre una determinada área rectangular de la muestra. Para cada

punto de la superficie, se mide la intensidad de la señal particular detectada y se envía, luego de una conversión óptica apropiada, a un tubo de rayos catódicos como un punto de determinada intensidad en una escala de grises. El barrido del haz sobre la muestra se sincroniza con el barrido de la pantalla del tubo de rayos catódicos de forma que exista una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra y la imagen registrada.

Cada tipo de señal detectada es sensible, en mayor o menor medida, a diferentes características de la muestra. Por ejemplo, la emisión de los electrones secundarios, se ve influenciada, fundamentalmente, por la topografía de la muestra, de aquí que la imagen lograda con electrones secundarios tenga una analogía con la imagen óptica corriente.

Para el caso de electrones retrodispersados, la señal no es solo sensible a los cambios topográficos sino también a la composición de la muestra, aumentando su señal con el número atómico de los elementos presentes, permitiendo apreciar diferencias en la composición en función de la intensidad de la señal.

La resolución lograda por un microscopio electrónico de barrido está relacionada con el volumen de la muestra excitada por los electrones del haz primario. Este volumen depende del diámetro y energía del haz de electrones primarios y de la composición de la muestra. Además, dependiendo del proceso, el volumen de interacción es distinto, por lo que se logran resoluciones diferentes. Por ejemplo, el volumen de interacción en la generación de electrones secundarios es menor que el volumen de interacción en la generación de electrones retrodispersados, por lo que las magnificaciones son: 140000x para el primero y 14000x para el segundo y, resoluciones de 1000 y 10000 Å, respectivamente.

La utilización de SEM en la observación de imágenes tiene innumerables aplicaciones tanto en la ciencia de materiales como en la biología y medicina. La preparación de las muestras requiere cuidados particulares para cada caso. Las muestras no conductoras deben ser metalizadas con una delgada capa de oro, para evitar que las mismas se carguen y provoquen una repulsión de los electrones primarios, lo cual se manifiesta por un aumento excesivo del brillo en las imágenes de electrones.

Otra de las importantes aplicaciones del microscopio electrónico de barrido es la detección de los rayos X emitidos por una muestra ionizada, la cual permite la determinación de la composición para aquellos elementos de número atómico superior a 10. El análisis de los rayos X fluorescentes puede ser cualitativo o cuantitativo. Los

detectores para estos fines pueden ser dispersivos en energía (se analiza el espectro total), o dispersivos en longitudes de onda (se analiza un elemento por vez). Este último es de mayor exactitud en los análisis cuantitativos, pero requiere el uso de patrones para su calibración y de muestras de superficies lisas.

La muestra analizada por esta vía corresponderá a aquel sector de la misma hasta donde los electrones han penetrado mediante choques inelásticos. Esto dependerá de la energía del haz primario y del número atómico promedio del specimen. La penetración de los electrones primarios en la muestra, hasta que los mismos pierden su energía, tiene forma de gota como se indica en la figura A7.

La forma indicada como A en la figura A7 se produce para valores altos de energía del haz incidente o para muestras con números atómicos promedios bajos. Los electrones primarios penetran en el sólido permitiendo analizar un sector más profundo de éste. En tanto que si el haz incidente es de baja energía o las muestras poseen números atómicos promedios altos, la forma de la gota, indicada como B, hace que el análisis sea más superficial. Estas variables pueden controlarse, pero en general el sector analizado no supera $1 \mu\text{m}^3$

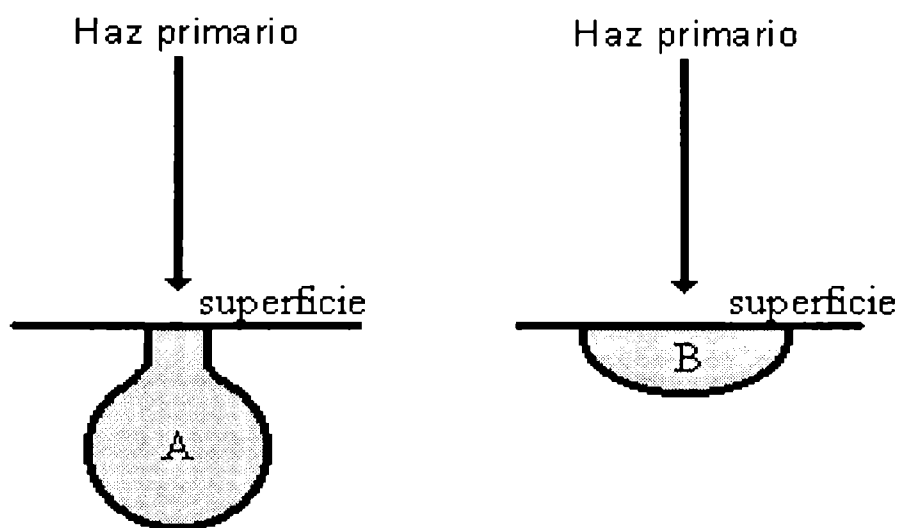


Figura A7. Zona de análisis por EDXS

Los catalizadores estudiados en este trabajo fueron observados en un microscopio Philips SEM 505 operado con una tensión de aceleración de 25 kV, utilizando el sistema de detección de electrones secundarios y diferentes magnificaciones entre 2000 y 10000. Porciones representativas de los sólidos fueron recubiertas con un film de oro y se adhirieron al portamuestra. El microscopio está equipado con un detector de rayos X, dispersivo en energía (EDXS), acoplado a un analizador y computador EDAX 9100 que permite realizar la identificación de los

elementos químicos presentes en el material. La técnica de microanálisis por sonda de electrones permite detectar aquellos elementos de número atómico comprendidos entre 11 (sodio) y 92 (uranio). Este análisis permitió obtener composiciones restringidas al volumen que afecta la radiación incidente.

4.5.- Reflectancia Difusa

La técnica de espectroscopía de Reflectancia Difusa, RD, permite la identificación de las especies presentes en los catalizadores. Se basa en la absorción / reflexión de radiación de sólidos finamente divididos en la región ultravioleta - visible. Las frecuencias de absorción son características de ciertos arreglos de moléculas y sus entornos. A partir de la posición de las bandas y su intensidad, se puede determinar tanto la coordinación como los fenómenos de transferencia de carga de ligandos complejos de iones metálicos de transición en catalizadores heterogéneos. Los espectros de reflectancia difusa se representan comúnmente en la forma de la función Kubelka-Munk- Schuster, $F(R_\infty)$, la cual describe los cambios de intensidad de los espectros con la concentración de la muestra, suponiendo a la muestra de espesor infinito,

$$F(R_\infty) = 0.5 (1 - R_\infty)^2 / R_\infty \quad (12)$$

donde R_∞ es el porcentaje de reflectancia de la muestra con respecto a una referencia (normalmente BaSO_4).

Los espectros de absorción de los materiales se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Super Scan 3 equipado con un accesorio de reflectancia difusa. Los espectros fueron registrados entre 200-600 nm.

4.6.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, es una técnica analítica utilizada para investigar la composición química superficial de materiales sólidos. Permite estudiar la naturaleza química y el enlace entre los átomos a partir del análisis de las energías de enlaces de los electrones en los niveles internos de los átomos. Debido a que el recorrido libre medio inelástico de los fotoelectrones está dentro del

rango 0.5-5 nm, la técnica es especialmente sensible a las primeras 10-15 capas de la superficie del sólido y particularmente útil en la caracterización de catalizadores [11,12].

Los procesos fotoelectrónicos implican la emisión de electrones desde los niveles atómicos más profundos como consecuencia de la absorción de fotones de la región de rayos X. La técnica consiste en irradiar una muestra con rayos X monoenergéticos y analizar la energía de los electrones emitidos. Este fenómeno constituye la base del efecto fotoelectrónico que se pone de manifiesto por la aparición de picos superpuestos sobre un fondo continuo en el espectro de XPS. Estos picos se asocian a determinados elementos químicos y, usualmente, se refieren al átomo y al nivel energético del que proceden. Los fotones tienen un poder limitado de penetración en la materia sólida, del orden de 1-10 μm . Las interacciones de ellos con átomos en esa región superficial causan la emisión de electrones cuya energía cinética, E_k , se relaciona con la energía de enlace, E_b , del electrón de ese átomo en ese nivel, por la ecuación:

$$E_k = h \nu - E_b - \phi_s \quad (13)$$

siendo $h \nu$ la energía del fotón incidente, E_b la energía de enlace del orbital atómico del que se desprende el electrón, E_k la energía cinética del fotoelectrón emitido y ϕ_s la función trabajo del espectrómetro.

Esta ecuación indica que al incidir la radiación electromagnética $h \nu$ sobre una determinada especie química, ésta puede perder un electrón de un nivel de energía de enlace E_b , el cual es emitido con una cierta energía cinética E_k . Teniendo en cuenta el carácter discreto de los niveles de energía electrónicos de los átomos, esta ecuación permite establecer una relación directa entre la energía cinética de los electrones y el nivel cuántico del que proceden. La espectroscopia de XPS no solo permite detectar los elementos presentes en un sólido sino también el estado cuántico del que proceden, su estado de oxidación y el tipo de coordinación. Los desplazamientos químicos de las posiciones de los picos de un compuesto a otro, pueden llegar a ser de varios eV. Generalmente 1-1.5 eV por cambio de una unidad en el estado de oxidación.

Tratamiento de las muestras

Las muestras se emplean en forma de polvo, para lo cual se prensan sobre un portamuestra de acero inoxidable que posee un hueco cilíndrico en su zona central. La

presión se ejerce mediante un pequeño disco de polietileno, ligeramente deformable que tiene por objeto producir una superficie plana y homogénea de la muestra sólida al mismo tiempo que evita el arrastre de la misma durante la etapa de desgasificación. La muestra preparada de esta manera presenta una superficie de 0.5 cm^2 aproximadamente. La misma es introducida en la cámara de pretratamiento, donde se desgasifica hasta que alcanza un vacío residual del orden de 10^{-6} Torr. Finalmente, la muestra es transferida a la cámara de análisis.

Una muestra fue reducidas "in situ" en una cámara adicional de tratamientos controlados. Después de la reducción, el material es transferido a la cámara de análisis sin exponerla al aire.

Realización de espectros

El espectrómetro XPS empleado es un Fisons Escalab Mk 200R, provisto de un analizador electrónico hemisférico y una fuente de emisión de radiación $K\alpha$ del ánodo de magnesio ($\text{Mg } K\alpha = 1253.6 \text{ eV}$) alimentada a 12 kV y 10 mA. La presión residual en la cámara de análisis durante la adquisición de los espectros se mantiene por debajo de $5 \cdot 10^{-9}$ Torr. Cada una de las regiones de energía de los fotoelectrones de interés se barrió un número adecuado de veces para obtener una buena relación señal/ruido. Normalmente entre 50 y 100 scans. Un esquema del equipo empleado se muestra en la figura A8.

Debido a la acumulación de cargas eléctricas positivas, se genera un efecto de carga que desplaza los picos de sus posiciones exactas y es necesario la utilización de una referencia. En nuestro caso se adoptó el Al_{2p} .

Tratamiento de los datos de XPS

A partir de los espectros de los catalizadores analizados se calcularon las energías de enlace de los electrones de los distintos orbitales atómicos, midiendo las energías cinéticas de los correspondientes picos del espectro. Se llevó a cabo la determinación cuantitativa de los elementos presentes en la superficie de las muestras, calculando las relaciones atómicas en superficie, para lo cual se usó la fórmula

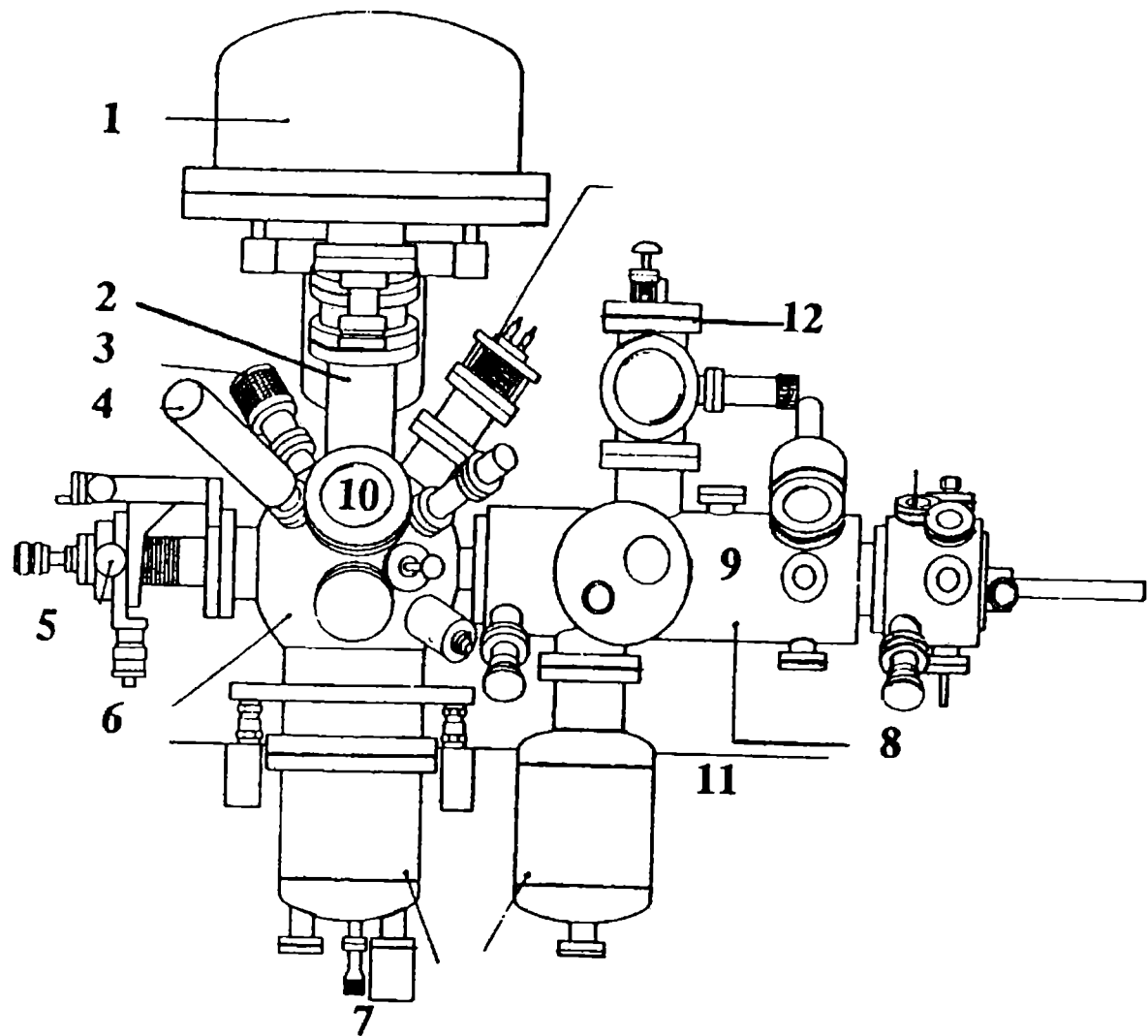


Figura A8. Esquema del espectrómetro XPS

1. Analizador hemisférico; 2. Lentes de electrones; 3. Cámara de TV; 4. Cañón de rayos X; 5. Manipulador; 6. Cámara de análisis; 7. Bomba turbo molecular; 8. Cámara de pretratamiento; 9 y 10. Ventanas de las cámaras de pretratamiento y de análisis; 11. Calefacción; 12. Evaporador de metales.

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\frac{I_1}{f_1 N_1}}{\frac{I_2}{f_2 N_2}} F(E_1, E_2) \quad (14)$$

donde I es el área de referencia de un pico; N es el número de acumulaciones del espectro; f es el factor de sensibilidad que comprende una serie de factores del elemento, como el radio iónico y el orbital de que se trata; así como factores del instrumento tales como la geometría y el flujo de rayos X, etc.; los subíndices hacen referencia a los elementos M_1 y M_2 , respectivamente. La función $F(E_1, E_2)$ corrige la eficiencia del detector del instrumento cuando las diferencias de energías cinéticas de

los fotoelectrones del elemento 1 y 2 son importantes. En este estudio $F(E_1, E_2)$ se consideró igual a $(E_1 \cdot E_2)^{1/2}$

Para el ajuste de los picos de XPS se empleó un programa de ajuste XPSPEAK95 Version 3.1 para WIN95. En algunos casos fue necesario realizar un suavizado del espectro para lo cual se empleó la opción "Smoothing using adjacent averaging" que provee el software Microcal Origen, versión 4.0. La cuantificación de los picos de XPS se basa fundamentalmente en la determinación de área y la sustracción de la línea de base. El programa usa cuatro parámetros para el ajuste de cada pico: la posición, el área, el ancho a la altura media del pico (FWHM) y el % de Gaussiana-Lorenziana. Todos los espectros fueron ajustados asumiendo una línea de base sigmoideal desarrollada por Shirley. El programa XPSPEAK95 proporciona distintos métodos de sustracción: Lineal, Shirley y Tougaard. En algunos casos se consideraron restricciones para asegurar el sentido físico de los parámetros de ajuste. Con respecto a la forma del espectro se ajustó con un % de Gaussiana-Lorenziana.

4.7.- Espectroscopia Laser Raman

La espectroscopia Raman, LRS, al igual que la espectroscopia infrarroja, aporta información acerca de las energías de vibración de las moléculas y por lo tanto, de su estructura. La espectroscopia Raman difiere de la Infrarrojo en el método de obtención de la información. La espectroscopia Infrarrojo registra la absorción de una radiación infrarroja por las moléculas, mientras que la Raman se basa en la dispersión de radiación electromagnética, principalmente en la región visible.

La espectroscopia Raman se basa en el proceso conocido como *Dispersión de Rayleigh*. En este proceso, una radiación electromagnética y monocromática (normalmente un láser) incide sobre una molécula con vibración. Esta radiación incidente se dispersa elásticamente con una frecuencia igual a la del haz. Sin embargo, una pequeña fracción incidente es dispersada inelásticamente pudiendo ser la frecuencia de esta radiación mayor o menor que la incidente. La energía se relaciona directamente con las energías vibracionales de transición de las moléculas.

Generalmente, los espectros Raman se registran en la dirección de disminución de energía, es decir decreciendo el número de onda, ya que las líneas por debajo de la banda Rayleigh son más intensas (líneas de Stokes). La intensidad de estas bandas no sólo depende de la polaridad de la molécula en cuestión, sino también de la polaridad

del haz incidente, por lo que se pueden alcanzar bandas más intensas utilizando un láser de alta frecuencia.

Los espectros Raman de las muestras en polvo, se recogieron en un sistema con monocromador simple Renishaw System 1000, equipado con un detector CCD refrigerado a 200 K y un filtro holográfico super Notch. Las muestras fueron excitadas por un haz de Ar de 514 nm en condiciones deshidratadas. La resolución de los espectros es mayor que 2 cm^{-1} y la adquisición de los mismos consistió de 5 acumulaciones en 60 segundos. Los datos se restaron de la línea de base y se representaron en función del número de onda.

4.8.-Métodos térmicos o de temperatura programada

Numerosas técnicas de caracterización en catálisis demandan condiciones isotérmicas, no obstante, trabajando en estado no estacionario, utilizando un programa de temperaturas adecuado es posible obtener una gran cantidad de información acerca de un determinado sistema catalítico.

Los métodos térmicos estudian una propiedad característica de la muestra con la temperatura al someterla a un calentamiento programado. Existen distintas técnicas de análisis térmico y entre las más utilizadas en la caracterización de catalizadores se encuentran la desorción, DTP, y reducción térmica programada, RTP, las termogravimétricas, TGA, y el análisis térmico diferencial, ATD. La idea básica de estas técnicas es reflejar reacciones superficiales o globales de catalizadores sólidos en una atmósfera gaseosa realizando un análisis continuo de la fase gas.

4.8.1.- Desorción térmica programada

La desorción térmica programada, DTP, fue desarrollada en 1963 por Cvetanovic y Amenomiya [13] y fundamentalmente consiste en la adsorción de una molécula en la superficie de un sólido, en condiciones bien definidas, que luego es sometido a un calentamiento programado. La cantidad desorbida es continuamente registrada. En particular cuando la molécula adsorbida es amoniaco la información provista por esta técnica permite obtener datos de acidez superficial del sólido. Existen distintos arreglos experimentales que pueden emplearse con este propósito dependiendo del tipo de atmósfera (sistema en vacío, un gas estático, un gas recirculando, sistema de

flujo dinámico, etc.), del tipo de reactor (de lecho fijo, agitado o fluidizado) y del sistema de detección empleado (calorimétrico, gravimétrico, catarométrico, etc.). En particular, las medidas de acidez de los catalizadores impregnados libre de dopantes fueron determinadas en un equipo de flujo convencional, equipado con un detector de conductividad térmica, por desorción de NH_3 . En cada experimento se utilizó aproximadamente 0.2 g. Todas las muestras fueron pretratadas de la misma manera: ellas fueron calentadas en flujo de helio desde temperatura ambiente hasta 873 K a 10 K min^{-1} . Este calentamiento tiene como objeto desorber moléculas de agua y otras impurezas que pudieran contaminar la superficie durante el manipuleo de las muestras. Después son enfriadas hasta temperatura ambiente. La etapa de adsorción es llevada a cabo a esta temperatura en flujo de amoníaco puro durante 30 minutos. Luego se procede a una purga en flujo de helio durante 30 min y finalmente se lleva a cabo la desorción desde temperatura ambiente hasta 873 K a una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} y un flujo de helio total de 30 mL min^{-1} . Las señales analógicas de voltaje del detector y de la termocupla ubicada axialmente en el lecho catalítico fueron digitalizadas, amplificadas en un adquisidor de datos y almacenadas en una PC.

4.8.2.- Reducción térmica programada

La técnica de reducción térmica programada, RTP, fue primero propuesta por Robertson y col. [14] y básicamente consiste en reducir una muestra de características oxidantes bajo un calentamiento programado. El gas reductor usualmente es hidrógeno diluido en un gas inerte, tal como nitrógeno o argón. En particular, en muestras conteniendo molibdeno no es aconsejado el uso de nitrógeno debido a que se ha observado que a altas temperatura, comunes en las experiencias de RTP, se pueden formar nitruros [15] los cuales dificultan la interpretación. La reducción es determinada registrando la composición del gas reductor a la salida del reactor.

La interpretación de los perfiles de reducción se reduce habitualmente a la discusión acerca de la temperatura máxima de los picos, el número de picos más o menos resueltos o a la determinación del consumo total de hidrógeno, a partir del cual se puede estimar el grado de reducción.

Los estudios de reducción térmica programada fueron realizados en un equipo convencional de flujo construido en el laboratorio. Este aparato consiste de un sistema de alimentación de gases con controladores de flujo másico Matheson, un reactor

tubular de cuarzo, un programador lineal de temperatura Omega, modelo CN 2010, una PC para almacenar los datos, un horno y varias trampas, una de las cuales se encuentra a la salida del reactor y tiene como finalidad la retención del agua removida durante la reducción. En cada experimento se empleó aproximadamente 100 μmol de Mo para asegurar una buena resolución en las condiciones experimentales usadas. Antes de cada corrida experimental las muestras fueron oxidadas bajo un flujo de 30 mL min^{-1} consistente de 20 vol.% de O_2 en helio a 723 K durante 30 min y luego fueron enfriadas a 323 K. Después fueron purgadas en flujo de helio para remover el oxígeno remanente. Finalmente la mezcla gaseosa reductora (10 vol.% H_2 en Ar) fue alimentada a un flujo de 30 mL min^{-1} y bajo una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} , desde 323 K hasta una temperatura final de 963 K y mantenida a 963 K durante 2 h. El consumo de hidrógeno fue registrado mediante un detector de conductividad térmica y las señales analógicas de voltaje del detector y de la termocupla del reactor fueron digitalizadas, amplificadas con un sistema adquisidor de datos y almacenadas en una PC. Las áreas bajo los picos fueron integradas para determinar el consumo de hidrogeno previa calibración con pulsos de Ar.

4.8.3. Técnicas termogravimétricas y análisis térmico diferencial

En el análisis térmico diferencial, DTA, la muestra y los materiales de referencia están sujetos a un cambio de temperatura programado. Cuando ocurre una transición térmica en la muestra, da como resultado una liberación o absorción de energía con la correspondiente desviación de su temperatura en relación a la de la referencia. Una gráfica de la diferencia de temperatura en función de la temperatura programada indica las temperaturas de transición y si la transición es exotérmica o endotérmica.

La termogravimetría o análisis termogravimétrico, TGA, proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. En TGA el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura. Las muestras se colocan en un crisol de alúmina poco profundo que se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático.

El DTA y el TGA se realizan a menudo simultáneamente sobre una misma muestra, como por ejemplo el seguimiento de la etapa de descomposición de los

precursores durante la calcinación. Los cambios de peso resultan de la formación y de la rotura de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos dan lugar a compuestos volátiles o productos de reacción que conllevan a un cambio de peso de la muestra. El análisis del flujo de salida de los equipos de análisis térmicos son muy útiles para establecer los mecanismos y relaciones estequiométricas en las descomposiciones térmicas.

En este trabajo, estas técnicas han sido utilizadas en la oxidación a temperatura programada, TPO, para la caracterización de los depósitos de carbono formados en los catalizadores usados en reacción.

El equipo utilizado fue

- Shimadzu TGA-50: rango de temperatura hasta 1273 K; termocupla de cromel-alumel; cápsula de alúmina con 10-20 mg de muestra; atmósfera He o aire; con una precisión de 0.001 mg, velocidad de calentamiento: 10 K min⁻¹
- Shimadzu DTA-50: rango de temperatura hasta 1773 K; termocupla (detector) de Pt/Pt-10 % Rh; señal ± 100 mV; atmósfera de He o aire, con flujo de 25 a 50 mL/min.

4.9.- Reacción de descomposición de isopropanol

La reacción de descomposición de isopropanol, IPA, es una de las reacciones típicas para investigar las propiedades ácido-base de los sólidos catalíticos y proporciona una medida "indirecta" de la acidez o basicidad. El isopropanol en contacto con sólidos conteniendo sitios ácidos y básicos sufre tres reacciones competitivas: a) deshidratación intramolecular la cual produce propileno y agua, b) deshidratación intermolecular la cual lleva a diisopropiléter y c) deshidrogenación a acetona e hidrógeno. Las velocidades de deshidratación y deshidrogenación han sido correlacionadas con la acidez y basicidad del sólido, respectivamente [16].

Tres mecanismos han sido propuestos para la descomposición de IPA: E1, E2 y E1cB. Esta designación corresponde a IUPAC y la diferencia entre los tres radica en el orden de eliminación del grupo OH⁻ y del protón. Así, el E1 es un mecanismo en dos etapas donde la etapa determinante de velocidad es la ionización del substrato por pérdida del grupo OH⁻ para luego eliminar el protón. Este mecanismo opera sin la presencia de una base. En el mecanismo E2, la eliminación del OH⁻ y del protón es simultánea y requiere de la presencia de un sitio básico. En el E1cB el protón es

eliminado primero en un sitio básico y luego lo hace el OH^- , [17]. Este último mecanismo lleva a la formación de acetona.

La descomposición de isopropanol fue estudiada en un reactor tubular de lecho fijo cuya temperatura fue controlada por una termocupla en contacto con el lecho catalítico y operado a presión atmosférica. El mismo está ubicado dentro de un horno cuya temperatura estuvo también bajo control. La reacción fue estudiada entre 433 y 473 K. Un esquema del equipo empleado se muestra en la figura A9. El isopropanol fue introducido por medio de un vaporizador mantenido a temperatura constante (293 K) mediante un baño termostático Lauda RC20. La alimentación consistió de 4.5% de isopropanol y el resto helio. El flujo total fue de 40 mL min^{-1} en condiciones de laboratorio. La masa de catalizador fue en todos los casos 500 mg. Los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo de gases Koning conectado *on-line* y equipado con un detector de conductividad térmica y una columna Carbowax 20M sobre Chromosorb W. Los datos de actividad catalítica empleados para los cálculos de velocidades de reacción fueron tomados después que se alcanzó el estado estacionario.

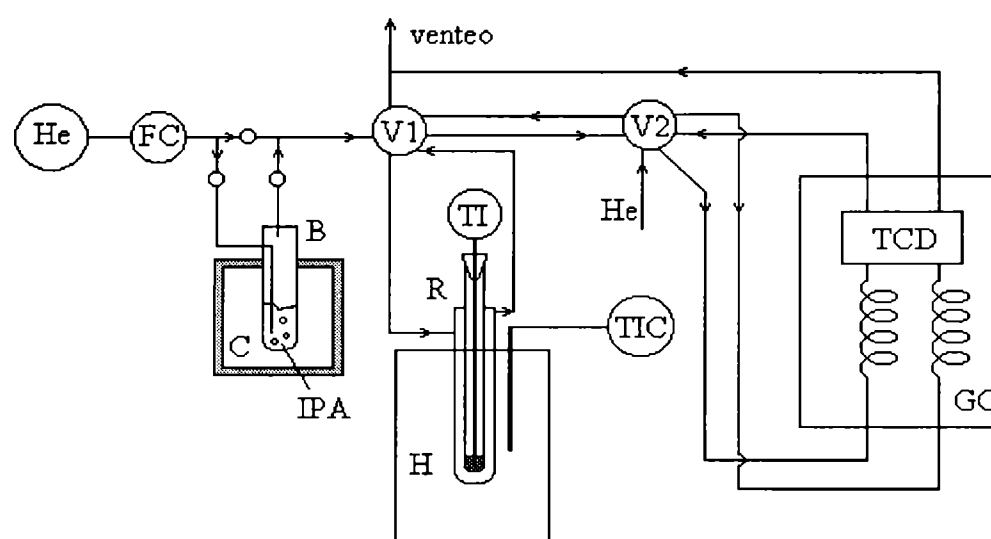


Figura A9. Esquema del equipo experimental empleado en la reacción de descomposición de alcohol isopropílico.

FC: Controlador de flujo másico; B: saturador; C: Baño termostático; R: Reactor; H: Horno; TI: termocupla del reactor; TIC: termocupla del horno; GC: Cromatógrafo de gases; TCD: Detector de conductividad térmica; V_1 y V_2 : válvulas.

Las velocidades de formación de propileno y de acetona fueron calculadas a 433 K, temperatura a la cual la conversión fue siempre menor del 15% y donde la suposición

de reactor diferencial puede considerarse válida. Las expresiones de velocidad empleadas son

$$r_P = Y_P / (S_{BET} \cdot W/F_{IPA}) \quad (15)$$

$$r_A = Y_A / (S_{BET} \cdot W/F_{IPA}) \quad (16)$$

siendo Y_P e Y_A los rendimientos a propileno y acetona respectivamente, S_{BET} la superficie específica de la muestra, W la masa de catalizador y F_{IPA} el flujo molar de isopropanol.

4.10.- XANES

La técnica conocida como “X-ray absorption near-edge spectroscopy”, XANES, o a veces también por “near-edge X-ray absorption fine-structure spectroscopy”, NEXAFS, permite obtener información física y química (coordinación, simetría y geometría del entorno, estado de oxidación, nivel de ocupación de orbitales, etc) del entorno local de un dado elemento. Esto es posible a partir del análisis de las características distintivas de un espectro de absorción de rayos X en la región cercana al borde de absorción de los niveles electrónicos profundos del átomo.

La incorporación de XANES como técnica de caracterización ha tenido un significativo impacto en la Ciencia de Superficies y en el campo de la Catálisis específicamente. A través de dicha técnica ha sido posible describir la estructura de numerosos sistemas catalíticos, cuya comprensión estaba prácticamente vedada, especialmente en aquellos casos donde las fases activas están constituidas por metales u óxidos en fases altamente dispersas, cristalinas u amorfas [18,19]. El potencial de XANES para la caracterización de especies activas en Catálisis fue ya anunciado en la década de los años 50, convirtiéndose más recientemente, gracias a la aparición de la radiación de sincrotrón, en una herramienta indispensable para acceder a información absolutamente relevante para comprender la naturaleza de los sistemas y los procesos catalíticos.

Dicha técnica esta asociada con procesos de excitación, por la absorción de fotones (figura A10-a), de un electrón del “carozo” electrónico del átomo (nivel profundo) a un estado ligado o cuasi-ligado (figura A10-b). Dado que este proceso de

excitación involucra procesos multi-electrónicos y dispersiones múltiples, la interpretación de los resultados experimentales en general es compleja. No obstante esta dificultad, es posible llevar adelante estudios teóricos sobre los procesos involucrados y en particular en los últimos años se destacan varios estudios en este sentido [20,21]. Algunas teorías ya desarrolladas para dichos análisis son las teorías del Orbital Molecular (empleando aproximaciones importantes) y otras que consideran incluso la dispersión múltiple de los electrones, como por ejemplo las desarrolladas por Rehr y colaboradores durante los últimos años [20,22].

Si la energía de excitación es cercana a la de los electrones ligados al átomo (energía de un determinado “borde de absorción”), dicho electrón puede efectuar una transición a un estado desocupado del nivel de valencia, cuyo valor de energía es cercano al valor de la energía de ionización (figura A10-b). Cuando la vida media del hueco dejado en el nivel original es lo suficientemente grande, entonces el ancho intrínseco del nivel resulta estrecho, y el espectro de absorción (posición del pico, forma e intensidad) está directamente relacionado con la energía de los niveles electrónicos desocupados.

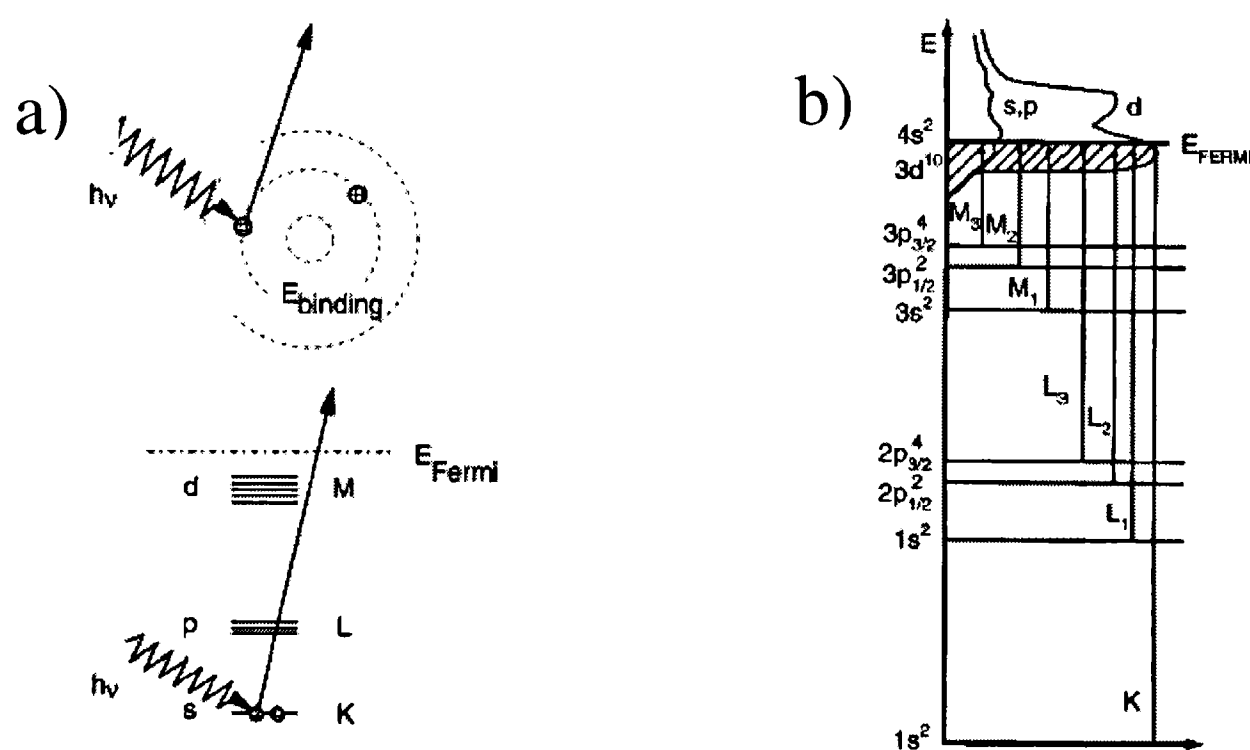


Figura A10. Ilustración esquemática del efecto fotoeléctrico (a) en términos de los diferentes orbitales (imagen superior) y de los diferentes niveles de energía (imagen inferior) según [19]. (b) Esquema de niveles y representación de las transiciones desde los niveles profundos a orbitales desocupados según [20].

La densidad de estados resulta ser un dato distintivo del enlace químico y del entorno cristalino (en el corto rango) del átomo absorbente. En el caso de los metales de transición, la simetría local (tetraédrica u octaédrica) y la intensidad del campo cristalino influyen notablemente en las características del espectro de absorción. Así, la absorción cercana al borde resulta una herramienta apropiada para el estudio de aspectos estructurales y químicos tanto en átomos en la estructura de una superficie como en las moléculas adsorbidas sobre ella.

Tanto la teoría como los métodos de análisis en XAFS (EXAFS y XANES) han experimentado revolucionarios avances durante los últimos años. XANES está ligada a la estructura fina en el espectro de absorción que va desde algunas decenas de eV antes del borde de absorción hasta unos 50 eV luego de él. En otras palabras, la región XANES se extiende desde el umbral de absorción hasta donde comienza la región EXAFS.

Para compuestos de Mo^{6+} , la separación de la línea blanca de los bordes Mo-L_{III} en dos picos, refleja el desdoblamiento de los orbitales d producido por la influencia del campo de los ligandos. Estas transiciones son ilustradas esquemáticamente en las figuras A11 y A12. En un campo tetraédrico, la separación entre los niveles d (t_2 y e) es menor que en un campo octaédrico (t_{2g} y e_g).

A pesar de las dificultades experimentales para el cálculo de la línea blanca en los bordes L , L -XANES es claramente una técnica muy adecuada para caracterizar la naturaleza electrónica de los centros metálicos. En efecto, los niveles $L_{II,III}$, los cuales son orbitales de carácter d primarios involucrados en el enlace y, el hecho de que el número de orbitales disponibles de los niveles vacíos d es proporcional al área (intensidad) de la línea blanca, proporciona un método empírico para analizar la densidad de estados desocupados del Mo.

En resumen, la forma y el área del borde L en Mo nos permite analizar la simetría local del Mo y el grado de ocupación de los niveles electrónicos $4d$.

Sistema experimental

Los espectros XANES fueron obtenidos en la línea SXS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, S.P. Brasil. Se empleó un monocromador con un doble cristal de Si (111), con una rendija colimadora de 1.25 mm de abertura. Los detalles del equipamiento experimental de la línea, han sido publicados

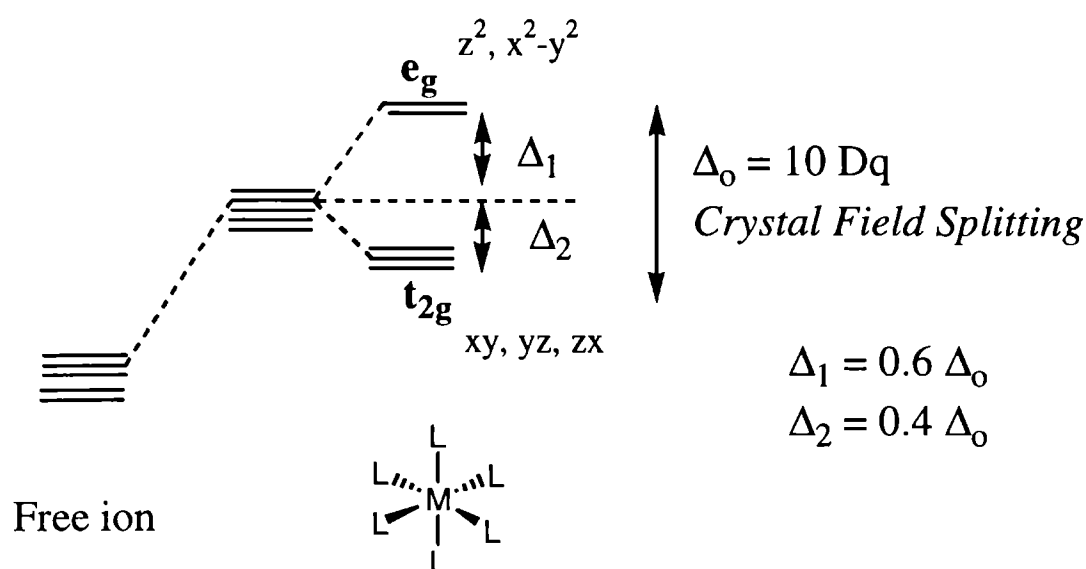


Figura A11. Desdoblamiento de orbitales d para complejos octaédricos

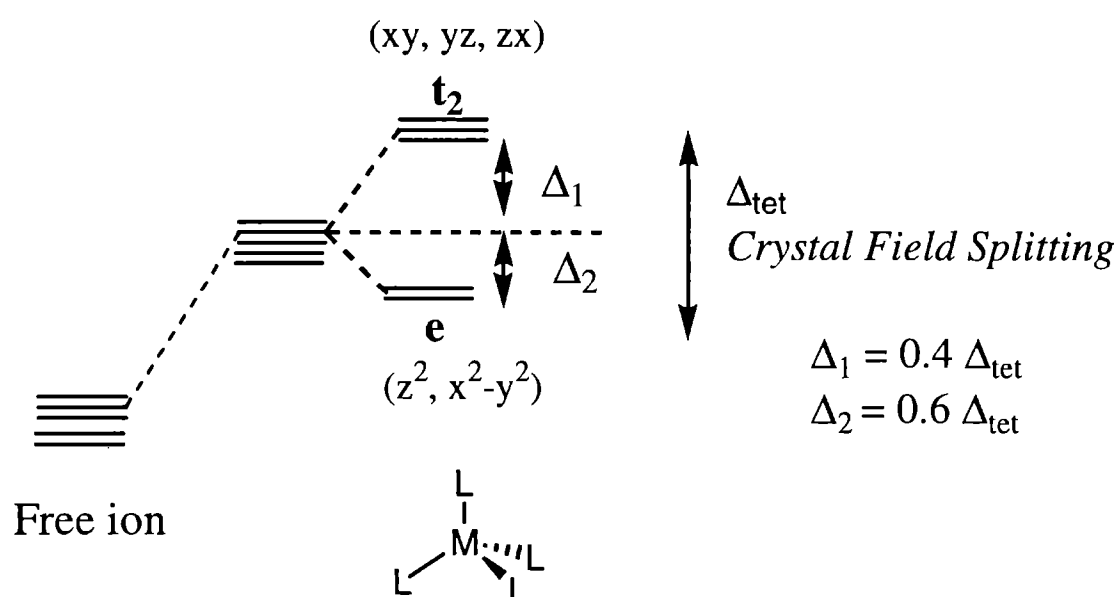


Figura A12. Desdoblamiento de orbitales d para complejos tetraédricos.

por Abbate y colab. [23]. Los espectros de absorción son tomados en el modo “total electron yield” colectando la corriente con un chaneltron abierto en los rangos de energías comprendido entre 2.47-2.8 y 4.125-4.378 keV. Los experimentos fueron realizados colocando las muestras en polvo en una cámara de alto vacío (10^{-7} mbar) a temperatura ambiente.

La escala de energía fue calibrada tomando un espectro de absorción de rayos X de un film de Mo metálico y asignando una energía de 2520 eV al punto de inflexión del borde de absorción Mo-L_{III}. Se tomaron espectros XANES en los bordes Mo-L_{III} de los catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ y de compuestos de referencia (CoMoO₄ [NN = 6], Al₂(MoO₄)₃ [NN = 4], y MgMo₂O₇ [NN = 4]).

Referencias

- 1.- Dietz W.A., J. of Gas Chromatographic, 2 (1967) 68-71.
- 2.- Michalakos P.M., Kung M.C., Jahan I., Kung H.H., J. Catal., **140** (1993) 226-242.
- 3.- Gregg S.J., Sing K.S.W., "*Adsorption, Surface Area and Porosity*" Academic Press. 2nd. Edition (1982) pag.41.
- 4.- Manual de Instrucciones del Accusorb 2100E.
- 5.- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemieniowska T., Pure Applied Chem., **57** (1985) 603-619]
- 6.- Satterfield Ch.N., "*Heterogeneous Catalysis in practice*" MacGraw-Hill Chemical Engineering Series., MacGraw-Hill (1980) pag 126.
- 7.- "Powder Diffraction File" International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, (1993).
- 8.- Heidenreich R. "*Fundamental of Transmisión Electron Microscopy*" Wiley Interscience, New York (1964).
- 9.- Hawkes P. "*Electron Optics and Electron Microscopy*" Taylor & Fraancis, London (1972).
- 10.- Schmidt L., Wang T., Vasquez A., "*Electron Microscopy of Catalysts Particles*", Ultramicroscopy, 8 (1982) 175.
- 11.- Delannay F., "*Characterization of heterogeneous catalysts*", Marcel Dekker, Inc. (1984).
- 12.- Imelik B., Vedrine J.C., "*Catalyst Characterization. Physical Techniques for solid materials*". Plenum Press, New York, (1994).
- 13.- Cvetanovic R.J., Amenomiya Y., Advances in Catálisis, 17 (1967) 103.
- 14.- Robertson S. D., Nicol B., de Boos J. H., Keoet S. C., Jenkins J. W., J. Catal. **37** (1975) 424.
- 15.- Rajagopal S., Marini H.J., Marzari J.A., Miranda R., J. Catal. **147** (1994)417.
- 16.- Gervasini A., Auroux A. J. Catal. **131** (1991) 190.
- 17.- Aramendía M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Porras A., Urbano F.J. J. Catal. **161** (1996) 829
- 18.- Lytle F.W., Via G.H., Sinfelt J.H. "*Synchrotron Radiation Research*", Editores: Winick H. y Doniach S., Plenum, New York, 1980, Cap.12.
- 19.- Prins R., Koninsberguer D.C. "*X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*", Wiley, New York, 1988, pag.321.

-
- 20.- Rehr J.J., Albers R.C., *Reviews of modern physics*, **72** (2000) 631.
- 21.- Koningsberger D.C., Mojet B.L., van Dorssen G.E., Ramaker D.E., *Topics in catalysis*, **10** (2000) 143.
- 22.- Newville M., Ravel B., Hakel D., Rehr J.J., Stern E.A., Yacoby Y., *Physica B*, **209** (1995) 154.
- 23.- Abbate, M.; Vicentin, F.C.; Compagnon-Cailhol, V.; Rocha, M.C.; Tolentino, H.; *J. Synchr. Rad.*, **6** (1999) 964.