

# CAPÍTULO I

## Introducción

---

## **1. Introducción**

La reacción de oxidación de un alcohol permite la obtención de compuestos de carbono con grupo funcional de mayor “estado de oxidación” dando lugar a diferentes productos finales, que dependiendo si la oxidación es de forma parcial o total pueden ser aldehídos, ácidos, CO, CO<sub>2</sub>.

En la actualidad, una parte importante de la industria química está dedicada a la producción de compuestos de alto valor agregado. Un número elevado de estos compuestos se obtienen a partir de reacciones de oxidación en fase gaseosa utilizando como catalizadores diferentes óxidos de metales de transición, como por ejemplo vanadio, hierro, cobalto, manganeso.

Entre las reacciones más importantes se encuentra la conversión de metanol en formaldehído con numerosísimas aplicaciones, tales como: astringente, cosméticos, desinfectantes, fertilizantes, pinturas, fabricación de papel, plásticos y resinas.

Los óxidos de vanadio soportados o mixtos son ampliamente utilizados para la oxidación parcial de hidrocarburos a productos oxigenados y la eliminación de contaminantes, siendo uno de los sistemas más investigados el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – TiO<sub>2</sub>, el cual constituye un importante catalizador para la oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico, amoxidación de hidrocarburos alquil aromáticos y oxidación selectiva de olefinas. Otros usos son la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con amoníaco, la oxidación de benceno a fenol con N<sub>2</sub>O, etc.

La actividad de catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportados está fuertemente afectada por la interacción con la textura y propiedades químicas del óxido soporte, por la presencia de promotores y también por el grado de cubrimiento, debido a que estos factores afectan la relación entre especies poliméricas y monoméricas que definen la cantidad y naturaleza de las especies oxígeno expuestas a los reactivos, sin embargo, en la actualidad no hay un acuerdo sobre el exacto rol de estas especies diferentes.

Metales alcalinos, tales como Na y K, fueron usados como promotores en catalizadores soportados de vanadio, modificando su estructura superficial y por ende sus propiedades catalíticas.

Algunos óxidos de manganeso son utilizados en diferentes reacciones de oxidación parcial de alcoholes como ciclohexanol, alcohol bencílico y fenoles a sus respectivas cetonas y quinonas, reacciones de deshidrogenación oxidativa como etilbenceno a estireno; propano a propileno y 1-buteno a 1-3-butadieno.

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se describe el desarrollo de una serie de catalizadores formados por óxidos de manganeso y mixtos de manganeso y vanadio, con cantidades variables de metales alcalinos (Na y/o K) y sin alcalinos. La síntesis de dichos materiales se consiguió por precipitación o coprecipitación en medio básico, seguido de tratamientos térmicos.

Estos catalizadores mixtos presentan buenas propiedades catalíticas, ya que por un lado, pueden catalizar reacciones a bajas temperaturas entre alcoholes y oxígeno dándose la oxidación parcial de los alcoholes a aldehídos, este aspecto es importante por ejemplo para la síntesis de formaldehído a partir de metanol. Por otro lado, a temperaturas más elevadas pueden catalizar la oxidación total de los mismos sustratos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  lo cual puede resultar de gran interés para la eliminación de estos posibles contaminantes.

## **2. Objetivos**

El estudio de este sistema de óxidos mixtos, intenta combinar las propiedades oxidantes de los óxidos de manganeso con la de los óxidos de vanadio para obtener nuevos catalizadores heterogéneos que podrían servir tanto para la oxidación parcial como total (los óxidos por separado han dado muestra de servir a estos propósitos). Por otro lado, propone dilucidar los mecanismos por los cuales se llevan a cabo estos procesos, relacionando los resultados de evaluación catalítica con las condiciones de preparación, propiedades de superficie y másica de los sólidos y los antecedentes bibliográficos, que permitirán diseñar nuevos catalizadores de un modo racional.

Estos materiales utilizados como catalizadores de oxidación y, en particular, como catalizadores en la oxidación parcial de metanol para producir aldehído, tienen como finalidad combinar la actividad catalítica de ambos metales.

### **3. Estructura general**

La presente tesis se estructura en ocho capítulos. En este primer capítulo, de Introducción, se justifica el estudio de este sistema y se realiza un breve resumen teórico, tanto de catálisis como reacciones y mecanismos de oxidación. Finalizando con la importancia y producción de formaldehído.

En el capítulo II se describen las estructuras, métodos de preparación y características más importantes de los diferentes compuestos de manganeso. Luego se realiza una reseña bibliográfica del uso de estos óxidos como catalizadores de oxidación y de sus minerales.

De manera similar a lo realizado con los compuestos de manganeso, en el capítulo III se detallan los compuestos formados por vanadio (óxidos y minerales). Finalizándolo también con la utilización de los mismos como catalizadores.

En el capítulo IV se introducen generalidades de las distintas técnicas empleadas para la caracterización fisicoquímica y superficial de los catalizadores.

El capítulo V especifica los equipos empleados y las condiciones usadas para realizar la caracterización y la determinación de la conversión y selectividad de los óxidos mixtos sintetizados.

El capítulo VI está dedicado a los resultados y discusiones obtenidos mediante el empleo de las diferentes técnicas de caracterización y la determinación de la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores en la oxidación parcial de metanol.

En el capítulo VII se enumeran las conclusiones generales del trabajo realizado.

Finalmente en el capítulo VIII se reúnen los apéndices en los que se expone información adicional relacionada con la preparación de los catalizadores, gráficos de calibración y de XPS, cálculos adicionales y tarjetas patrones citadas de difracción de rayos X.

### **4. Fundamentos de la catálisis**

#### **4.1 Conceptos generales**

Actualmente se reúnen en el término catálisis todos los procedimientos que aceleren una reacción química sin alterar el equilibrio.

El catalizador actúa variando la velocidad para llegar al equilibrio, no modifica la posición del mismo que es una función de los parámetros termodinámicos y de temperatura. La acción del catalizador es por lo tanto puramente cinética.

A lo largo del siglo XX se produjo un crecimiento exponencial de procesos catalíticos, principalmente en el área de la química orgánica, que adquirió especial relevancia por su utilización en la fabricación de polímeros y en el sector de producción de combustibles.

Sin dudas, los procesos catalíticos más importantes industrialmente son aquellos donde reactantes en fase gaseosa se ponen en contacto con un catalizador sólido, con el objeto de transformarlos, de manera rápida y eficaz, en otros productos. En este tipo de sistemas (conocidos como catálisis heterogéneas) se continúa investigando intensamente en la búsqueda de nuevos catalizadores que optimicen la calidad o costo de los productos de la reacción o mejoren sustancialmente el proceso utilizado, incluyendo, en las mismas, las demandas de preservación del medio ambiente.

La catálisis involucra una serie de interacciones químicas intermediarias entre los reactivos y el catalizador; de esta manera se proporciona un camino nuevo a la reacción, compuesto por una serie de reacciones elementales, esta nueva trayectoria de reacción es a menudo más compleja, sin embargo la suma de energías de activación de los pasos elementales de la reacción catalítica es inferior a la energía de activación que se requiere para efectuar la reacción no catalizada.

El catalizador interviene al menos en dos etapas en donde se combina y se regenera sucesivamente. La etapa intermediaria, más lenta, impone su velocidad al proceso global.

La *actividad de un catalizador* puede definirse como la velocidad de reacción observada bajo condiciones determinadas (presión y temperatura) referida a algún parámetro característico del catalizador (masa, superficie específica, sitio activo, etc.). Se trata de una medida empírica que permite comparar dos catalizadores similares.

En el mismo sentido, se puede definir la *conversión* como cantidad de sustancia transformada por mol de reactivo determinado.

La *selectividad catalítica* indica la velocidad relativa de dos o más reacciones competitivas en un mismo catalizador. También, acción relativa de un catalizador con respecto a un compuesto de una mezcla reaccionante

La selectividad de un catalizador interviene cuando el sistema a transformar puede evolucionar, bajo las condiciones de operación, en muchas direcciones termodinámicamente posibles.

En general, la selectividad hacia un compuesto determinado (x) a partir de un reactivo A se puede expresar como:

$$S_{x/A} = \frac{\text{cantidad formada de x}}{\text{cantidad desaparecida de A}} = \frac{[x]}{[A]_0 - [A]}$$

Para que un catalizador sea económicamente viable, debe tener una estabilidad mecánica y térmica que le permita operar durante varios ciclos con una alta selectividad al compuesto que se quiere obtener (1). Sin embargo, el catalizador se puede desactivar por reacciones secundarias o por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en las sustancias de partida. Algunos catalizadores se pueden regenerar fácilmente.

#### **4.2 Clasificación de los catalizadores**

Los múltiples catalizadores conocidos en la actualidad pueden ser clasificados según varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La más habitual es la referente a los estados de agregación en que actúan los catalizadores. Hay dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y homogéneos.

En la *catálisis homogénea* los reactivos y el catalizador forman una sola fase, los intermediarios pueden ser conocidos más fácilmente, las velocidades de transformación son generalmente elevadas y los venenos son inofensivos, además existe un contacto íntimo entre el catalizador y las sustancias reaccionantes.

La *catálisis heterogénea* describe el incremento en la velocidad de una reacción química originada por la presencia de una interfase entre dos fases. El proceso catalítico ocurre en una superficie sólida que está en contacto con la disolución gaseosa o líquida (2).

Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra al interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción. Por lo tanto, la adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea.

Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos tipos, los catalizadores *másicos* en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador y los *soportados*, en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, se deposita en la superficie de otro material, normalmente un sólido poroso que puede ser inerte o no, llamado soporte.

Los 5 pasos básicos que ocurren en la catálisis heterogénea cuando una mezcla gaseosa es pasada a través de un reactor catalítico se pueden describir de la siguiente manera:

- 1) difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador y al sitio activo.
- 2) adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador.
- 3) reacción superficial para producir los productos.
- 4) desorción de los productos
- 5) difusión de los productos fuera del sitio activo

Los pasos 1 y 5 son, en general, rápidos, las velocidades para estos pasos están determinadas por la porosidad y los coeficientes de difusión, mientras que los pasos 2, 3 y 4 son determinados por un fenómeno químico que ocurre a escala molecular. Cualquiera de estos pasos puede representar el más lento del proceso global.

La mayor desventaja de los catalizadores homogéneos radica en la dificultad de separar los catalizadores de los productos. En los procesos de catálisis heterogénea los catalizadores se sacan del sistema automáticamente o son separados por métodos simples tales como el filtrado o el centrifugado.

### **4.3 Catálisis y Adsorción**

Desde el punto de vista macroscópico, la adsorción puede definirse como el aumento de la concentración de uno o varios de los componentes de un fluido (gas o líquido) en la

interfase entre dicho fluido y un sólido (es decir, en la superficie de un sólido). A este sólido se lo denomina *adsorbente* (3). Por convenio, la sustancia adsorbida se denomina *adsorbato*, mientras que cuando permanece en la fase fluida es el *adsortivo*.

Dependiendo del grado de intensidad de las fuerzas atractivas que originan la adsorción, ésta se puede clasificar en:

(a) Adsorción Física o fisorción, el adsorbato está sujeto a la superficie de la molécula por fuerzas de van der Waals relativamente débiles y relacionadas con la condensación. Toma lugar una atracción intermolecular entre sitios de energías favorables y es por consiguiente independiente de las propiedades electrónicas de las moléculas involucradas. El calor de adsorción para la fisorción es de unas pocas Kcal/mol y por consiguiente este tipo de adsorción es estable solo a temperaturas bajas. La fisorción es un fenómeno no específico, y se produce siempre que las condiciones de presión y temperatura sean las adecuadas, entre cualquier adsorbente y cualquier adsorbato.

(b) Adsorción Química o quimisorción, ocurre una verdadera interacción química (fuerzas muy intensas) entre determinados átomos superficiales y la molécula, originando enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie, que modifican el estado electrónico de ambos. La quimisorción se caracteriza por energías de interacción entre la superficie y el adsorbato comparable a la fuerza de los enlaces químicos, y siendo consecuentemente muy fuerte y más estable a elevadas temperaturas que la fisorción. Generalmente, se puede adsorber solo una capa molecular. La quimisorción es la etapa inicial a cualquier proceso catalítico.

#### **4.4 Oxidación Catalítica**

Las oxidaciones catalíticas de sustancias orgánicas pueden tener lugar por tres mecanismos de reacción diferentes (4, 5):

I. Autooxidaciones por radicales libres. La descomposición de la molécula de  $RO_2H$  en radicales se cataliza por iones metálicos (mecanismo Haber-Weiss) (6).

II. Oxidación de sustratos coordinados a un ion metálico. La reacción transcurre por coordinación al ion metálico obteniéndose como producto el correspondiente sustrato oxidado y la forma reducida del ion metálico, el cual se regenera posteriormente con un



oxidante que puede ser oxígeno molecular o un dador de oxígeno (proceso de transferencia de oxígeno).

III. Transferencia de oxígeno. En este caso la reacción se produce entre un dador de oxígeno y un sustrato orgánico, catalizada por un metal o un catalizador orgánico. La transferencia de oxígeno puede ocurrir a través de intermedios oxometálicos o peroxometálicos

La catálisis con Cr, Mn, y Fe implica la formación de intermedios oxometálicos (7), como ha sido propuesto en las reacciones de epoxidación de olefinas catalizadas por distintos tipos de complejos de Mn (III) (8). Otros elementos como el vanadio pueden actuar a través de uno u otro mecanismo dependiendo del tipo de sustrato (9).

La oxidación de alcoholes implica la pérdida de uno o más hidrógenos (hidrógenos  $\alpha$ ) del carbono que tiene el grupo  $-OH$ . En todos los estudios de oxidación se pone de manifiesto que la estructura del grupo funcional resultante depende del tipo de alcohol (primario, secundario, terciario) y en ocasiones de las condiciones en las que se verifica la reacción.

#### **4.5 Propiedades REDOX de los óxidos metálicos**

Los catalizadores REDOX son aquellos que en las condiciones de reacción, se someten a reducción y reoxidación simultáneamente (10).

Los óxidos metálicos representan una de las clases de catalizadores sólidos más importantes, ya sea como fase activa o soportados. Los óxidos metálicos son ampliamente usados por sus propiedades ácido-base y REDOX y constituir una gran familia de catalizadores en catálisis heterogénea. Las tres características claves de estos óxidos, que son esenciales para su aplicación en catálisis son: (i) coordinación de átomos superficiales, (ii) propiedades REDOX del óxido y (iii) estado de oxidación de la superficie (10).

El ejemplo más típico del uso de materiales basados en óxidos como catalizadores heterogéneos lo constituye la oxidación parcial (11). La característica fundamental de las reacciones de oxidación parcial es la ruptura de los enlaces C-H y la formación de nuevos enlaces C-O, siendo necesario el oxígeno como agente oxidante, por un lado para su incorporación en la molécula de hidrocarburo, y por otro lado, para la formación de agua durante las distintas etapas de deshidrogenación. La selectividad de este tipo de procesos

viene determinada, en gran medida, por la habilidad del catalizador para formar enlaces C-O sin la ruptura de enlaces C-C, ya que este último hecho conduciría a la formación de cantidades importantes (y no deseables) de óxidos de carbono.

La oxidación parcial selectiva se considera una de las áreas más destacada en la aplicación de tecnologías catalíticas, combinando desafíos científicos con beneficios económicos (12).

Se denomina oxidación catalítica total a la combustión completa de compuestos orgánicos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta forma de catálisis está adquiriendo creciente importancia, debido a los problemas ambientales originados por las trazas de elementos contaminantes en corrientes gaseosas industriales.

#### **4.6 Mecanismos de las reacciones de oxidación**

Las ideas más ampliamente aceptadas respecto del mecanismo de las reacciones de oxidación son las siguientes (13):

1. las reacciones de oxidación selectiva proceden a través de un mecanismo de dos pasos:
  - i) reacción entre el reactante y el óxido, en el que el sitio activo oxida al reactante para dar productos oxigenados dejando el catalizador parcialmente reducido,
  - ii) reoxidación del catalizador reducido por  $\text{O}_2$  de la fase gas.

El resultado neto es la transferencia de oxígeno desde una especie a la otra.

2. La reacción ocurre totalmente en un único sitio (cluster). Usualmente, la reacción es esquematizada como una secuencia de pasos elementales y consecutivos.
3. El paso determinante de la velocidad de la reacción controla la velocidad global del proceso. Los otros pasos, incluyendo la desorción de los productos, son significativamente más rápidos y no influyen en el paso controlante.

Resumiendo, la reducción y la reoxidación son un fenómeno relativo y la oxidación del sustrato se realiza a expensas de la reducción de la superficie por pérdida de iones oxidados superficiales y viceversa. Las reacciones REDOX pueden ocurrir sobre la superficie de metales puros, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, etc.

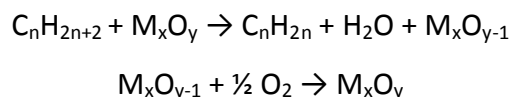
Los procesos REDOX necesariamente deben tener reversibilidad microscópica. Por lo tanto, es ampliamente reconocido que un catalizador oxídico, en el curso de la reacción y

durante la activación, es un sistema dinámico en el que se forman o desaparecen varios centros, involucrando un fenómeno de difusión dentro del catalizador y sobre su superficie. En la mayoría de las reacciones REDOX que ocurren en la superficie de catalizadores oxídicos, la fuente de oxígeno es el de la red del metal oxídico, aunque el oxígeno también puede ser suministrado por la fase gaseosa. El rol principal del oxígeno superficial en estas reacciones es el de un nucleofílico, atacando centros deficientes de electrones en el adsorbato (10).

Principalmente existen tres tipos de mecanismos de reacción comúnmente usados para describir oxidaciones heterogéneas:

### 1) **Mecanismo Mars van Krevelen**

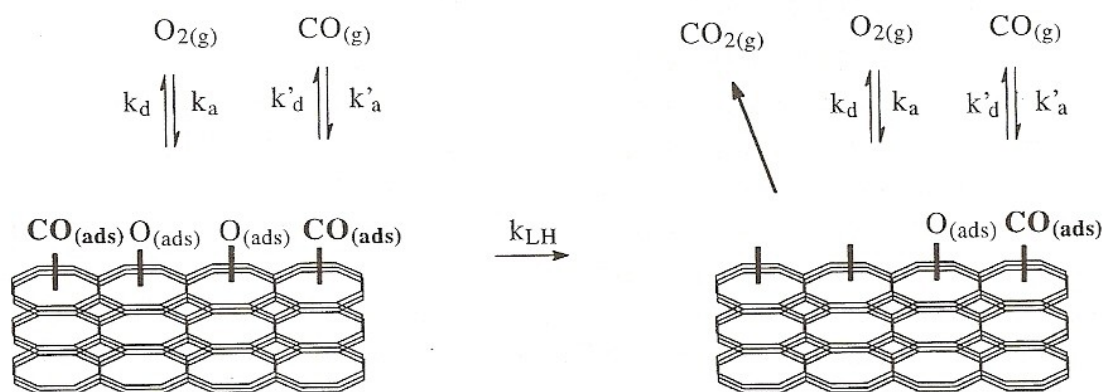
En 1954 Mars y van Krevelen publicaron los resultados obtenidos del estudio de oxidación de benceno, tolueno, naftaleno y antraceno sobre catalizadores de Vanadio (14). Este estudio consistió en el análisis de la influencia de hidrocarburo y presiones parciales de oxígeno sobre las velocidades de reacción medidas en un reactor de lecho fluidizado. El mecanismo propone que el sustrato es oxidado por el catalizador y no directamente por el oxígeno molecular de la fase gaseosa. El rol de este último ( $O_2$ ) es regenerar o mantener el estado de oxidación del catalizador. El mecanismo involucra la presencia de dos sitios activos: un sitio catiónico, que oxida al sustrato y otro sitio activo para la reducción del  $O_2$ . (10). De esta manera el hidrocarburo extrae oxígeno de la red de la capa superficial del catalizador, generando un catalizador reducido (el grado de reducción generado durante la acción del catalizador varía), un aspecto importante del mecanismo de Mars y van Krevelen es que el sitio que dejó el oxígeno extraído de la red se vuelve a ocupar por un oxígeno de la fase gaseosa en un proceso de reoxidación (15), este mecanismo se puede traducir en las siguientes reacciones:



El mecanismo de Mars y van Krevelen tiende a ser el más ampliamente aplicado en catálisis heterogéneas de oxidación.

## 2) Mecanismo Langmuir-Hinshelwood

Este mecanismo contempla que el menor o más lento de los 5 pasos involucrados en una reacción catalizada, es la reacción entre dos especies adsorbidas sobre una superficie catalítica uniforme. La adsorción puede ser sobre un solo tipo de sitio superficial, como se muestra en la figura 1, o cada especie adsorbida puede adsorberse sobre su propio tipo de sitio superficial, pero cada especie adsorbida está en equilibrio termodinámico con la correspondiente fase gaseosa (15).



**Figura 1:** diagrama esquemático del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para la reacción de oxígeno e hidrocarburo adsorbidos sobre un solo tipo de sitio superficial uniforme.

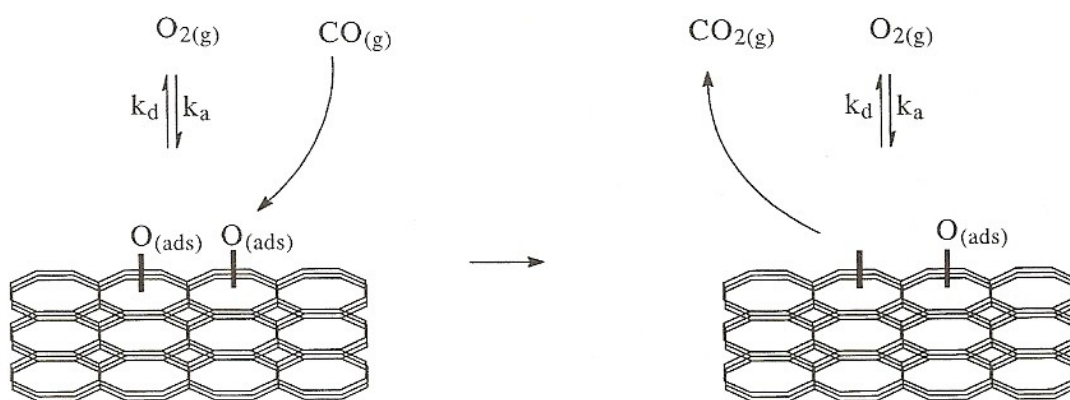
La diferencia entre los modelos de Mars van Krevelen y el de Langmuir-Hinshelwood depende de la naturaleza de los sitios activos formados sobre la superficie del catalizador. El modelo de Mars-Van Krevelen propone un mecanismo de oxidación-reducción en los centros activos mientras que la hipótesis de Langmuir-Hinshelwood postula sitios activos de adsorción sobre los cuales los reactantes interactúan y se transforman en productos.

## 3) Mecanismo de Eley-Rideal

Se denominan mecanismos de Eley-Rideal, aquellos que consideran que no se adsorben todos los reactantes en la superficie del catalizador. En consecuencia, en la reacción en superficie intervienen sustancias adsorbidas y sustancias no adsorbidas. Los mecanismos

de Eley-Rideal son pues, un subconjunto de mecanismos de Langmuir en el que uno de los reactantes no se adsorbe en el catalizador (16).

En este mecanismo, como se ejemplifica en la figura 2, la fase gaseosa reaccionante (reactivo), CO, no reside sobre la superficie del catalizador durante largos tiempos, alrededor de  $10^{-13}$  segundos, es decir inferior al tiempo requerido para definir un estado fisisorbido. En este tiempo puede ocurrir una reacción simple con especies adsorbidas,  $O_2$  u O apropiadamente cargado en el caso de oxidaciones. Una característica es que la especie adsorbida puede estar en equilibrio con la especie que deriva de la fase gaseosa (15).

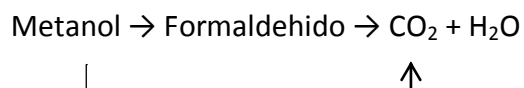


**Figura 2:** diagrama esquemático del mecanismo de Eley-Rideal para la reacción de una especie (oxígeno), adsorbido sobre una superficie uniforme, con CO reaccionando desde la fase gaseosa.

De forma general, se puede decir que el proceso de oxidación selectiva de una molécula de hidrocarburo comienza con la abstracción de un protón, acompañado por la transferencia de dos electrones, los cuales reducen los cationes de los metales de transición de los catalizadores (10). Este paso es seguido por la adición nucleofílica de un ion oxídico desde la superficie del catalizador a la molécula de hidrocarburo oxidada con la formación de una vacancia de oxígeno en la red cristalina del catalizador, luego la vacancia se llena por un oxígeno de la fase gaseosa con reoxidación simultánea del catión. De esta manera, y como se vio recientemente, el proceso está compuesto por dos pasos separados: oxidación del hidrocarburo por el catión metálico del catalizador y la reoxidación del catalizador por el oxígeno de la fase gaseosa.



El mecanismo propuesto para la oxidación de metanol a formaldehído sobre catalizadores estaría descrito como:



De esta manera, la formación de productos dependería de las diferentes entalpías de disociación de enlaces C-C y C-H. En este caso el metanol provee una entalpía C-H de 393 kJ/mol. En el formaldehído la entalpía de ruptura C-H es 364 kJ/mol. De acuerdo con los autores mencionados (17, 18), la diferencia de entalpía menor a 30 KJ/mol significa que el CH<sub>3</sub>OH puede adsorberse y oxidarse a H<sub>2</sub>CO y este a CO<sub>2</sub>.

En estudios realizados por Palazzolo y Tichenor (19) y más tarde por Hermia y Vigneron (20) (cada uno trabajó con una amplia gama de sustratos con diferentes grupos funcionales) se estableció el siguiente orden de reactividad: alcoholes > aldehídos > aromáticos > cetonas > alquenos > alcanos.

Lamaita y col. (21) estudiando diferentes óxidos de manganeso como catalizadores de oxidación total de etanol han demostrado que el mismo se adsorbe formando acetaldehído y que este se oxida a CO<sub>2</sub>. Más recientemente Peluso y col. (22) determinaron mediante el estudio de las isoterms de adsorción de etanol sobre MnO<sub>x</sub> la existencia de dos sitios activos, en los cuales, en uno se adsorbe el etanol y posteriormente se oxida a acetaldehído y este a CO<sub>2</sub>, y en el segundo el etanol se adsorbe fuertemente y a alta temperatura se oxida a CO<sub>2</sub>.

## **5. Metanol. Adsorción – Reacción**

La oxidación del metanol tiene algunos productos de interés industrial, siendo el formaldehído uno de los más importantes, entre otros tales como el ácido fórmico (HCOOH) y el formiato de metilo (HCOOCH<sub>3</sub>).

El metanol se adsorbe en forma de moléculas no disociadas y/o especies metoxi sólo sobre una superficie completamente oxidada. Como ya dijimos anteriormente, los metoxi superficiales, CH<sub>3</sub>O<sub>ads</sub>, son las especies intermedias para la producción de formaldehído y

la ruptura del enlace carbono-hidrógeno es el paso limitante en la reacción de los grupos metoxi superficiales de algunos catalizadores.

Otros estudios de oxidación selectiva de metanol a formaldehído sobre molibdatos férricos y ferrosos; bismuto, cromo, aluminio y molibdatos de heteropoliácidos, demostraron que una amplia gama de molibdatos metálicos son activos y selectivos para esta reacción produciéndose el mismo mecanismo de adsorción y reacción de metanol sobre los diferentes catalizadores (23).

Investigaciones espectroscópicas llevadas a cabo por Sleight y col. (24, 25) demostraron que la quimisorción de metanol sobre  $\text{MoO}_3$  resulta de una combinación de mecanismos de adsorción molecular y disociativo. El primero de ellos puede ser considerado como una adsorción física de moléculas de metanol intactas adsorbidas sobre la superficie. La adsorción disociativa es un proceso de quimisorción que involucra la formación de grupos metal-metoxi ( $\text{M-OCH}_3$ ). Estudios posteriores de IR realizados por Croff (26) indicaron que a  $100^\circ\text{C}$  las especies de metanol adsorbidas molecularmente son volátiles, mientras que los grupos metoxi superficiales permanecen intactos sobre la superficie del catalizador ( $\text{MoO}_3$ ). Wachs y col. (27-29) demostraron que la adsorción de metanol está fuertemente influenciada por la temperatura y la concentración de metanol en la fase gaseosa. Este mismo autor junto a Burcham (27) concluyeron que el metanol se quimisorbe siguiendo dos caminos diferentes. En el primero de ellos el metanol se adsorbe asociativamente de forma molecular produciendo un enlace Lewis intacto, que permanece estable a temperaturas relativamente elevadas ( $100$  a  $200^\circ\text{C}$  como mínimo) y vacío. En el segundo mecanismo el metanol se adsorbe disociativamente formando especies metoxi ( $-\text{CH}_3\text{O}$ ) e hidroxilos superficiales. En ambos casos, el oxígeno del grupo metoxi está coordinado a un catión superficial ácido de Lewis, mientras que en el caso de adsorción disociativa el H del grupo alcohol del metanol también puede coordinarse a un oxígeno superficial básico (anión) o a un hidroxilo superficial (produciendo otros hidroxilos superficiales o agua, respectivamente).



## **6. Formaldehído. Importancia y Obtención**

El formaldehído es uno de los productos químicos más versátiles y es empleado por las industrias químicas, entre otras, para producir un gran número de productos indispensables usados en la vida diaria (30). Las mayores cantidades de formaldehído se utilizan principalmente para dar una amplia gama de condensados (urea-fenólica y resinas de melanina), y, en menor medida, sus derivados. Las propiedades de estos compuestos han sido adaptadas por la industria a un gran número de aplicaciones, tales como la fabricación de maderas laminadas y aglomerados. Otras aplicaciones, como ya se han mencionado son la producción de papeles, pinturas, adhesivos, cosméticos, explosivos, fertilizantes y textiles.

La oxidación catalítica selectiva de metanol representa la ruta más relevante en la que se basa la producción industrial de formaldehído (30). En particular, los procesos industriales utilizados en la actualidad se pueden dividir en: (a) Proceso de catalizador de plata, basado en la oxidación parcial y deshidrogenación con aire en presencia de cristales de plata, vapor, exceso de metanol a presión atmosférica y 680-720°C, (b) Proceso Formox, en el que para la conversión de metanol a formaldehído se utiliza un óxido de metal (Fe-Mo), la oxidación sucede en condiciones de exceso de aire, fundamentalmente a presión atmosférica y 250-400°C. En ambos procesos, se obtiene una conversión del 99% aproximadamente y 92% de selectividad a formaldehído. La baja temperatura de reacción utilizada en el proceso Formox, que permite lograr una alta selectividad a formaldehído, y el método muy simple de la regeneración de vapor, reducen los costos de explotación, y hacen que éste proceso sea fácil de controlar y más atractivo desde el punto de vista industrial (31). Por esta razón, las plantas más comunes (más del 70 %) emplean la oxidación de metanol mediante FORMOX para producir formaldehído. Sin embargo, los catalizadores de hierro - molibdato se vuelven menos activas en presencia de un exceso de metanol y por lo tanto requieren una presión parcial de oxígeno relativamente alta para permanecer activos (32). También fueron propuestos catalizadores que contienen Cu, Zn, Ni, etc., (33). Sin embargo, la estabilidad y la performance catalítica de estos catalizadores los hacen menos favorables para una aplicación industrial. Esto motivó la

búsqueda de nuevos catalizadores con mejores propiedades fisicoquímicas. En términos de actividad y selectividad, se encontraron buenos resultados usando catalizadores metálicos soportados. Entre los catalizadores estudiados estos últimos años, los óxidos de vanadio soportados han recibido mucha atención. Su aplicación se ve fuertemente afectada por la interacción específica entre el óxido de vanadio y el soporte. Algunos autores han comparado las propiedades de dichos óxidos sobre diferentes soportes (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ), concluyendo que la actividad catalítica y la selectividad de estos catalizadores dependen del soporte utilizado.

## **7. Trabajos citados**

1. **Aguilar Ríos, G. G., Blásquez, J. S.** *Fundamentos de Catalisis*. Alfaomega, (2003).
2. **Thomas J. M., Thomas, W. J.** *Principles and Practice of Heterogeneous Catálisis*. New York (1996).
3. **Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G.** *Adsorption, Ion Exchange and Catálisis*. Elsevier.
4. **Sheldon, R. A.** Chemtech, pág. 566 (1991).
5. **Sheldon, R.A.** Top. Curr. Chem., Vol. 164, pág. 21 (1993).
6. **Sheldon, R. A., Kochi, J. K.** *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. New York : Acad. Press (1981).
7. **Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., Wallau, M., Schucardt, U.** Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol. 36, pág. 1144 (1997).
8. **Palucki, M., Pospisil, P. J., Zhang, W., Jacobsen, E. N.** J. Am. Chem. Soc., Vol. 116, pág. 9333 (1994).
9. **Sheldon, R. A., van Santen, R. A.** *Catalytic Oxidation, Principles and Applications*. London : World Scientific (NIOK) (1995).
10. **Reddy, B.M.** Redox Properties of Metal Oxides. J.L.G. Fierro. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Florida, USA : CRC Press Taylor & Francis, (2005).
11. **Centi, G., Cavani, F., Trifirò, F.** *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. New York : Kluwer Academic Publishers/ Plenum Press, (2001).
12. Vision 2020, Catalysis Report. [En línea] <http://www.ccrhq.org>.
13. **Busca, B.** Catal. Today, Vol. 27, pág. 457 (1996).
14. **Mars, P., Van Krevelen, D. W.** Chem. Eng. Sci., Vol. 3, pág. 41 (1954).
15. **Hodnett, B. K.** *HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION*. John Wiley & Sons Inc (2000).
16. **Izquierdo Torres, J. F.** *Cinética de las reacciones químicas*. Barcelona : Universitat Barcelona (2004).
17. **Batiot, C., Hodnett, B. K.** Applied Catalysis A: General, Vol. 137, pág. 179 (1996).
18. **O'Malley, A., Hodnett, B. K.** Catalysis Today , Vol. 54, pág. 31 (1999).
19. **Palazzolo, M.A., Tichenor, B.** Environm. Progr. , Vol. 6, pág. 172 (1987).
20. **Hermia, J., Vigneron, S.** Catal. Today , Vol. 17, pág. 349 (1993).
21. **Lamaita, L., Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H.** Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 61, pág. 114 (2005).

22. **Peluso, A., Pronsato, E., Sambeth, J., Thomas, H., Busca, G.** Appl. Catal.B: Environmental, Vol. 78, pág. 73 (2008).
23. **Machiels, C.J., Sleight, A.W.** *Proceedings of the 4th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*. Ann Arbor, M.I., Barry, H.F., Mitchell, P.C.H. Climax Molybdenum Co. pág. 411 (1982).
24. **Machiels, C.J., Cheng, W.H., Chowdhry, U., Farneth, W.E., Hong, F.**, Appl. Catal., Vol. 25, pág. 249 (1986).
25. **Farneth, W.E., Staley, R.H., Sleight, A.W.** J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, pág. 2327 (1986).
26. **Croff, R.P.** J. Catal. , Vol. 86, pág. 215 (1984).
27. **Burcham, L.J. and Wachs, I.E.** Catal. Today , Vol. 49, pág. 467 (1999).
28. **Briand, L.E., Farneth, W.E., and Wachs, I.E.** Catal. Today, Vol. 62, pág. 219 (2000).
29. **Burcham, L.J., Briand, L.E., and Wachs, I.E.** Langmuir , Vol. 17, pág. 6164 (2001).
30. **Reuss, G., Disteldorf, W., Grundler, O., Hilt, A.** Formaldehyde. *Ullmann's of Encyclopedia Industrial Chemistry*. Weinheim : s.n., Vol. A11, pág. 619 (1988).
31. **Cozzolino, M., Tesser, R., Di Serio, M., D'Onofrio, P., Santacesaria, E.** Catalysis Today , Vol. 128, pág. 191 (2007).
32. **Chauvel, A., Country, Ph., Maux, R., Petilpas, C.** Hydrocarbons Process, pág. 179 (1973).
33. **Zaza, P.** Tesis Doctoral, Departamento de Química, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Switzerland, (1993).