

CAPITULO V

Síntesis y Caracterización de los catalizadores

1. Síntesis de los Catalizadores

1.1. Introducción

La preparación de catalizadores sólidos ha sido considerada por muchos como un “arte”, y para un catalizador dado puede especificar procedimientos detallados que parecen ser necesarios para lograr las propiedades deseadas y su reproducibilidad.

Los catalizadores heterogéneos se producen principalmente por los procesos convencionales de: mezclado, impregnación y precipitación. Las operaciones unitarias involucradas en el proceso de preparación incluyen el mezclado de soluciones, la precipitación, el lavado, la filtración, el secado, la calcinación y en algunos casos el último paso es la molienda (para producir un en fino polvo) o el procesado (para producir pellets).

Las temperaturas de *secado* se encuentran entre los 50 y 120 °C. Inicialmente el material poroso está saturado con una cierta cantidad de líquido, de tal forma que una fina capa del mismo cubre la superficie externa, el secado primero evapora el líquido superficial (etapa 1) y luego el de los poros. El vapor que se genera en los poros incide en la evaporación del líquido hacia afuera (etapa 2). Luego el líquido libre en los poros vaporiza y, solamente el agua adsorbida permanecerá en los poros (etapa 3). Por último esta agua se removerá por secado hasta el nivel de humedad final deseado (etapa 4). Así, el secado de los poros procederá en etapas, siendo los poros más pequeños los últimos en secar.

En la etapa final de la preparación, el precursor catalítico se convierte a su forma activa por reacción o por *calcinación* a temperaturas por encima de los 200°C. En la calcinación se afectan las propiedades físicas y químicas del catalizador, cambiando el tamaño del poro y la distribución del tamaño del poro, tamaño del grano, etc. La calcinación se lleva a cabo en aire o en una mezcla gaseosa, con lo cual se busca descomponer las sales produciendo las correspondientes fases activas.

Operacionalmente el secado y la calcinación se diferencian por la temperatura, mientras que el primero ocurre generalmente alrededor de los 100°C, la segunda se da a temperaturas partiendo de 200°C hasta 1200°C (1).

Las muestras utilizadas en el presente estudio han sido preparadas por precipitación y coprecipitación obteniéndose óxidos de manganeso y manganeso-vanadio con distintas concentraciones de V/(V+Mn) ($\sim 0,12$; $\sim 0,20$; $\sim 0,30$) y diferentes contenidos en Na y K. Se prepararon cuatro series de estos sólidos con cationes (sodio, potasio y sodio + potasio) y sin cationes, cuyas nomenclaturas son $MnO_x(X)$ (cuando no contienen vanadio) y $MnVY(X)$ (con vanadio) siendo $Y=12$; 20 o 30 según la relación V/(V+Mn) y $X = Na$ y/o K o ac (sin alcalinos).

1.2. Catalizadores $MnO_x(ac)$ y $MnVY(ac)$

Se disolvió en metanol y a temperatura ambiente cantidades adecuadas de acetilacetato de vanadilo (IV) $(C_5H_7O_2)_2VO$ y acetilacetato de manganeso (III) $((C_5H_7O_2)_3Mn)$, para obtener muestras con las concentraciones esperadas de V/ (V+Mn) (0,00; 0,12; 0,20 y 0,30) cuyas denominaciones son: $MnO_x(ac)$; $MnV12(ac)$; $MnV20(ac)$ y $MnV30(ac)$ respectivamente.

El cálculo para la preparación se realizó teniendo en cuenta la solubilidad de acetilacetatos en metanol (0,064 gr/ml). Las cantidades usadas se detallan en el Apéndice I.

Una vez disueltos, se precipitaron por hidrólisis agregando agua destilada en agitación a temperatura ambiente. Se calentaron a 60 °C hasta evaporación completa del alcohol y para completar la hidrólisis, manteniendo el volumen constante por el agregado de agua. Se dejó agitando en frío durante aproximadamente 16 hs para favorecer el crecimiento de las partículas y se filtró.

El secado de todos los sólidos se realizó en estufa a 100°C durante 48 horas.

Finalmente se efectuó la calcinación de los mismos en un horno diseñado para permitir un flujo continuo de O_2 y conectado a un sistema de calentamiento que permitió variar la temperatura (figura 1), de manera de obtener muestras con distintas temperaturas de calcinado (hasta 500°C) durante 4 horas de exposición a cada una.

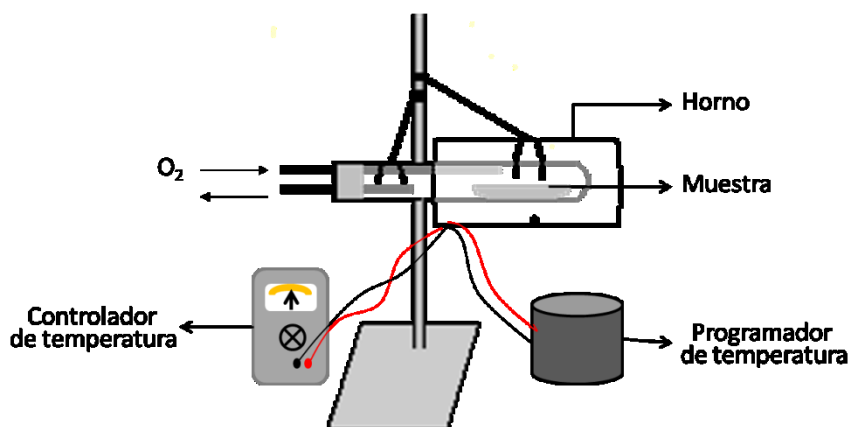


Figura 1: equipo diseñado para realizar el calcinado.

1.3. Catalizadores MnO_x(X) y MnVY(X)

En agua destilada se disolvieron cantidades adecuadas de: XOH, XVO₃ y XMnO₄ (X = Na y/o K según la muestra), para sintetizar catalizadores con concentraciones de V/ (V+Mn) iguales a: 0,00; 0,12; 0,20 y 0,30, cuyas denominaciones son: MnO_x(X); MnV12(X); MnV20(X) y MnV30(X) respectivamente. Las proporciones utilizadas para la preparación de cada sólido se detallan en el Apéndice I.

Una vez disueltos los reactivos, se precipitó por el agregado de etanol en agitación a temperatura ambiente. Se calentó a 60 °C y se dejó agitando en frío durante aproximadamente 16h para favorecer el crecimiento de las partículas. Los precipitados obtenidos se filtraron y lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de iones de Na⁺ y/o K⁺ presentes. El secado y posterior calcinado se efectuó de la misma manera que para las muestras sintetizadas anteriormente.

2. Caracterización

2.1. Microanálisis por Sonda de Electrones

2.1.1 Equipo empleado

El análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca SEM Philips 505 con capacidad analítica a través del Sistema de Microsonda EDAX DX PRIME 10 para análisis cualitativo/cuantitativo.

El sistema de microanálisis EDAX con un detector de ventana ultrafina (UTW), dispersivo en energías, permite la determinación de elementos livianos ($Z > 5$, a partir de boro) y para concentraciones superiores a 0.5 wt %.

Un metalizador Balzers, que por el método de sputtering permite realizar depósitos delgados de Au para darle conductividad térmica y eléctrica a las muestras no conductoras.

2.1.2 Condiciones experimentales

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido para el análisis cuantitativo de los catalizadores preparados. Las muestras se compactaron en forma de pastillas, estas se colocan sobre un porta muestras con una capa de doble adhesión de grafito sobre el que queda pegada. Después se metaliza con oro toda la superficie para evitar que se produzcan sobrecargas.

La cuantificación se llevó a cabo por el método estandarizado EDAX-ZAF, trabajando con un voltaje acelerador de 20 kV.

2.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

2.2.1 Equipo empleado

Los análisis de XPS se realizaron en un sistema multitécnica (SPECS) equipado con una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 operando en modo FAT (Fixed Analyzer Transmission).

2.2.2 Condiciones experimentales

Los espectros fueron obtenidos con un flujo de energía de 30 eV; una fuente de rayos X de Al-K α operando a 100W y 10 kV y una presión de la cámara de análisis menor que 5×10^{-9} mbar (1.013 mbar=760 torr). El tratamiento de los datos fue realizado con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd, UK). La referencia utilizada fue la señal del C 1s que aparece a 284,6 eV. Finalmente se hizo una cuidadosa deconvolución de los espectros, se utilizaron factores de sensibilidad provistos por el fabricante.

2.3. Área Superficial Específica (S_{BET})

2.3.1 Equipo empleado

El equipo utilizado para la determinación de áreas BET es un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2020 (Surface Area and Porosity Analyzer).

2.3.2 Condiciones experimentales

Las superficies específicas de los catalizadores fueron medidas por medio de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre las muestras previamente desgasificadas. La temperatura de calentamiento durante las desgasificaciones fue de 100°C durante 720 minutos.

2.4. Difracción de Rayos X (DRX)

2.4.1 Equipo empleado

Para las muestras sintetizadas con Na y K y las preparadas con K, se utilizó un equipo Philips PW 1390, mientras que por problemas técnicos con este equipo, para las restantes muestras se empleó un equipo Philips APD 1700. En ambos equipos, la radiación usada fue la correspondiente a $CuK\alpha$ donde $\lambda=1,540589 \text{ \AA}$

2.4.2 Condiciones experimentales

Se midieron los espectros de difracción de las muestras entre los ángulos $2\theta = 5^\circ$ hasta 60° , bajo las siguientes condiciones operativas: Voltaje, 40 Kv; corriente, 20 mA; velocidad del goniómetro $2^\circ/\text{min}$ y ánodo de Cu. Para identificar las fases propuestas, se usó como referencia la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

2.5. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

2.5.1 Equipo empleado

Espectrofotómetro Bruker IFS 66 capaz de trabajar con una resolución de hasta 4 cm^{-1} . Dispone de una fuente **Globar** de IR medio con un rango de trabajo entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Utiliza un beamsplitter de KBr y un detector DTGS (Sulfato de Triglicina Deuterada) con ventana de KBr.

2.5.2 Condiciones experimentales

Las muestras se prepararon moliendo aproximadamente 1 mg de muestra con 100 mg de KBr en un mortero de ágata y comprimiéndolas en una pastilla. Los espectros resultaron de un promedio de 32 adquisiciones obtenidas a temperatura ambiente, en un rango de longitud de onda desde 4000 a 400 cm^{-1} .

2.6. Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

2.6.1 Equipo empleado

Los ensayos de quimisorción y TPSR se realizaron usando el equipo descrito en el capítulo IV sección 7.

2.6.2 Condiciones experimentales

Los sólidos previamente calcinados en oxígeno a 500°C ex situ se colocaron en el reactor. Se les hizo un pre tratamiento recalentándolos a 500°C durante una hora en flujo de oxígeno. Se dejó enfriar hasta 100°C y se llevó a cabo la adsorción por admisión de 5 pulsos de metanol (0,5 μl), dejando, después de cada pulso y antes del siguiente, que el sistema alcance el equilibrio.

Luego de la adsorción se realizó el TPSR, elevando la temperatura, linealmente con el tiempo (10 °C/ min.), hasta la temperatura del trabajo final (~ 500°C). Las especies resultantes de la reacción superficial fueron detectadas en el espectrómetro de masas y los datos guardados en una computadora.

Posteriormente un programa comercial adecuado graficó la variación de la intensidad de las diferentes masas en función de la temperatura.

Se asignaron las siguientes relaciones m/e a las diferentes sustancias, M18 (H_2O), M28 (CO), M30 (formaldehído), M31 (metanol), M32 (oxígeno y/o metanol), M44 (CO_2), M46 (dimetil-éter) y M75 (metilal).

2.7. Actividad Catalítica

2.7.1 Equipo empleado

El equipo empleado para estudiar la conversión de metanol se describió en el capítulo IV sección 8.

2.7.2 Condiciones experimentales

Se hizo pasar una corriente de aire analítico de 30 ml/min por el saturador que contenía el reactivo (metanol CarloErba 99,9 %). La temperatura del saturador se mantuvo a 11°C durante todos los ensayos, dando una concentración de metanol del 8 % aproximadamente.

En el reactor se colocaron ~ 300 miligramos de la muestra contenidos entre dos capas de lana de vidrio.

La toma de productos de reacción se efectuó extrayendo desde el septum, con una microjeringa, una cantidad de 1 ml de fase gaseosa e inyectándolo en el espectrómetro de masas.

Mediante un programa comercial se graficó la variación de la intensidad de las diferentes masas en función de la temperatura, se calculó el área y por medio de la calibración se pudo cuantificar en moles, para cada uno de los productos desorbidos. Dichas calibraciones se presentan en el Apéndice II.

3. Trabajos citados

1. **Caballero Suárez, L.M.** *Introducción a la catálisis heterogénea*. Colombia : Universidad Nacional de Colombia .