



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Obtención de metanol a partir de la oxidación selectiva de metano empleando materiales catalíticos de hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio

William Giovanni Cortés Ortiz

Universidad Nacional de Colombia - Universidad Politècnica de Valencia
Facultad de Ingeniería, Doctorado en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales - Escuela de Doctorado, Doctorado en Química Sostenible
Bogotá, Colombia; Valencia, España
2020

Obtención de metanol a partir de la oxidación selectiva de metano empleando materiales catalíticos de hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio

William Giovanni Cortés Ortiz

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Doctor en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales
Doctor en Química Sostenible**

Directores:

Ph.D. Carlos Alberto Guerrero Fajardo y Ph.D. José Manuel López Nieto

Línea de Investigación:

Oxidación Catalítica de hidrocarburos

Grupo de Investigación:

Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales – APRENA

Universidad Nacional de Colombia - Universidad Politécnica de Valencia
Facultad de Ingeniería, Doctorado en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales - Escuela de Doctorado, Doctorado en Química Sostenible
Bogotá, Colombia; Valencia, España

2020

La vida es flor que el sol con sus rayos pronto extingue,
queda sin embargo la historia, testigo fiel
de lo que fueron, son y serán los pueblos
y los hombres.

Francisco León Cortés Cortés

Agradecimientos

Francisco y Rosalba, mis padres

Diana y Diego, mi esposa e hijo.

Carlos y José Manuel, los directores.

Colciencias, convocatoria 647.

Universidad Nacional de Colombia, Universidad Politécnica de Valencia y al Instituto de Tecnología Química (ITQ-CSIC)

Familiares y amigos; gracias por compartir y acompañarme durante este proceso de formación académica y personal.

Tabla de contenido

Resumen.....	15
Objetivos.....	23
Objetivo general.....	23
Objetivos específicos	23
Capítulo 1. Referentes conceptuales	24
Resumen.....	24
1.1 Avances de la catálisis	25
1.2 Oxidación catalítica selectiva	29
1.3 Métodos de preparación de catalizadores	32
1.3.1 Síntesis sol-gel.....	36
1.3.2 Síntesis por impregnación	39
1.1 Técnicas de caracterización de catalizadores.....	43
1.1.1 Difracción de rayos X (XRD)	43
1.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	44
1.1.3 Espectroscopía Raman (RE)	45
1.1.5 Reducción u oxidación a temperatura programada (TPR, TPO).....	47
1.1.6 Análisis de área superficial, distribución de tamaño y volumen de poro.	48
1.1.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	50
1.1.8 Espectroscopía de difracción de rayos X (XPS).....	51
1.2 Conclusiones	54
Capítulo 2. Estado actual del tema.....	59
Resumen.....	59
2.1 Obtención de metanol	60
2.2 Oxidación catalítica de metanol	62
2.3 Oxidación catalítica de metano	67
2.3.1 Oxidación catalítica selectiva de metano a metanol	69
2.4 Conclusiones	75
2.5 Referencias.....	76

Capítulo 3. Síntesis y caracterización de materiales catalíticos	82
Resumen	82
3.1 Síntesis de materiales catalíticos	83
3.2 Reactivos empleados	83
3.3 Metodología	83
3.3.1 Sol-gel	84
3.4 Caracterización	88
3.5 Resultados y discusión	88
3.5.1 Materiales catalíticos de hierro por el método sol-gel.....	88
3.5.2 Materiales catalíticos de molibdeno por el método sol-gel	105
3.5.3 Materiales catalíticos de hierro-molibdeno por el método sol-gel.....	112
3.5.4 Materiales catalíticos de vanadio-hierro-molibdeno por el método sol-gel	119
3.6 Conclusiones.....	125
3.7 Referencias	129
Capítulo 4. Oxidación Catalítica de metano y metanol	136
Resumen	136
4.1 Sistema de reacción	137
4.2 Oxidación parcial de metanol	144
4.2.1 Materiales catalíticos de hierro soportados en óxido de silicio en la oxidación parcial de metanol	144
4.2.2 Materiales catalíticos de molibdeno soportado en óxido de silicio en la oxidación parcial de metanol	159
4.2.3 Materiales catalíticos de hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio en la oxidación parcial de metanol	162
4.2.4 Materiales catalíticos de vanadio, hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio en la oxidación parcial de metanol	168
4.3 Oxidación catalítica de metano	178
4.4 Conclusiones	193
4.5 Referencias	195
Capítulo 5. Comparación entre la oxidación catalítica de metano y metanol.....	202
Resumen	202
5.1 Síntesis de catalizadores	203

5.1	Caracterización de catalizadores	204
5.2	Evaluación catalítica.	205
5.7	Conclusiones.....	224
5.8	Referencias	225
6.	Conclusiones generales	226
7.	Recomendaciones	232
8.	Productos académicos.....	233

Índice de figuras

Figura 1. 1 Primeros avances en catálisis	26
Figura 1. 2 Preguntas direccionadoras para la preparación de catalizadores	33
Figura 1. 3 Operaciones unitarias para la preparación de catalizadores	35
Figura 1. 4 Química asociada a la formación de un material por sol-gel	38
Figura 2. 1 Productos de oxidación o deshidratación catalítica de metanol. Adaptado de [16]	63
Figura 2. 2 Enfoques para el aprovechamiento de metano. Adaptado de [39].	70
Figura 3. 1 Diagrama de flujo síntesis de catalizadores por el método sol-gel	85
Figura 3. 2 Difractogramas de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel	90
Figura 3. 3 Estructura de óxidos de hierro [22]	91
Figura 3. 4 Espectros FT-IR de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel...	95
Figura 3. 5 Resultados TPR-H ₂ de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel	96
Figura 3.6 Espectros de reflectancia difusa (ultravioleta-visible) de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel	97
Figura 3.7. Espectros de reflectancia difusa (ultravioleta-visible) de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel	98
Figura 3. 8 Isotermas de adsorción y desorción de los materiales de hierro preparados por el método sol-gel.....	101
Figura 3. 9 Espectros XPS de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel. ..	103
Figura 3. 10 Imágenes SEM de las muestras de sílice preparadas por el método sol-gel..	104
Figura 3. 11 Imágenes SEM de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel con contenidos de hierro del 0,5 y 1,5%.	105
Figura 3. 12 Difractogramas de las muestras de molibdeno preparadas por el método sol- gel.....	106
Figura 3. 13 Obtención de materiales catalíticos de molibdeno por el método sol gel [17]	107
Figura 3. 14 Espectros infrarrojos de las muestras de molibdeno-sílice calcinadas preparadas mediante el método sol-gel.	108
Figura 3. 15 Espectro Raman de las muestras de molibdeno preparadas por el método sol- gel.....	110
Figura 3. 16 Perfiles TPR-H ₂ de los catalizadores de molibdeno-sílice preparados mediante el método sol-gel y calcinados a 450 ó 750°C.....	111
Figura 3. 17 Imágenes SEM de las muestras de molibdeno preparadas por el método sol- gel.....	112
Figura 3. 18 Difractogramas de las muestras de hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.....	114
Figura 3. 19 Espectro FT-IR de las muestras de hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.....	115
Figura 3. 20 Perfiles TPR-H ₂ de las muestras de hierro-molibdeno-sílice preparadas por el método sol-gel y calcinadas a 450 ó 750°C.....	116

Figura 3. 21 Espectros de Reflectancia Difusa (ultravioleta-visible) de las muestras de hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.	117
Figura 3. 22 Imágenes SEM de las muestras de hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.	118
Figura 3. 23 Difractogramas de rayos X de las muestras de vanadio-hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.	120
Figura 3. 24 Espectro FT-IR de las muestras de vanadio-hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.	121
Figura 3. 25 Perfiles TPR-H ₂ de las muestras de vanadio-hierro-molibdeno-sílice preparadas por el método sol-gel.	122
Figura 3. 26 Espectros de Reflectancia Difusa (ultravioleta-visible) de las muestras de vanadio-hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.	123
Figura 4. 1 Sistema de reacción para el estudio de la oxidación catalítica de hidrocarburos.	137
Figura 4. 2 Cromatograma de separación de oxígeno, nitrógeno y metanol.	139
Figura 4. 3 Cromatograma de separación productos de oxidación de metanol.	140
Figura 4. 4 Variación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: SiO ₂ -450; SiO ₂ -750; 1,5Fe/SiO ₂ -450; 1,5Fe/SiO ₂ -750; 5,0Fe/SiO ₂ -450; 5,0Fe/SiO ₂ -750; 0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido y 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido.	145
Figura 4. 5 Especies silanol presentes en la superficie de la sílice [10].	145
Figura 4. 6 Selectividad a dimetil éter en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: SiO ₂ -450; SiO ₂ -750; 1,5Fe/SiO ₂ -450; 1,5Fe/SiO ₂ -750; 5,0Fe/SiO ₂ -450; 5,0Fe/SiO ₂ -750; 0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido y 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido.	149
Figura 4. 7 Ecuaciones para la oxidación de metanol a formaldehído. Adaptado de [33].	151
Figura 4. 8 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: SiO ₂ -450; SiO ₂ -750; 1,5Fe/SiO ₂ -450; 1,5Fe/SiO ₂ -750; 5,0Fe/SiO ₂ -450; 5,0Fe/SiO ₂ -750; 0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido y 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido.	152
Figura 4. 9 Selectividad a formiato de metilo (a, b) en función de la temperatura de reacción (a) y la conversión de metanol (b). Selectividad a dimetoximetano (c, d) en función de la temperatura de reacción (c) y la conversión de metanol (d) para los catalizadores: SiO ₂ -450; SiO ₂ -750; 1,5Fe/SiO ₂ -450; 1,5Fe/SiO ₂ -750; 5,0Fe/SiO ₂ -450; 5,0Fe/SiO ₂ -750; 0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido y 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido.	154
Figura 4. 10 Selectividad a monóxido de carbono (a,b) en función de la temperatura de reacción (a) y en función de la conversión de metanol (b). Selectividad a dióxido de carbono (c, d) en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: SiO ₂ -450; SiO ₂ -750; 1,5Fe/SiO ₂ -450; 1,5Fe/SiO ₂ -750; 5,0Fe/SiO ₂ -450; 5,0Fe/SiO ₂ -750; 0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido y 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido.	156
Figura 4. 11 Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la conversión de metanol fue 20 % en mol (a) y 70 % en mol (b) para los catalizadores: SiO ₂ -450;	

1,5Fe/SiO ₂ -450; 1,5Fe/SiO ₂ -750; 5,0Fe/SiO ₂ -450; 5,0Fe/SiO ₂ -750; 0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido y 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido.	158
Figura 4. 12 Variación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores SiO ₂ -450; SiO ₂ -750; 1,5Mo/SiO ₂ -450 y 1,5Mo/SiO ₂ -750.	160
Figura 4. 13 Productos de reacción en función de la temperatura para los catalizadores: SiO ₂ -450 (a); SiO ₂ -750 (b); 1,5Mo/SiO ₂ -450 (c) y 1,5Mo/SiO ₂ -750 (d).	161
Figura 4. 14 Variación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO ₂ -450; 0,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeMo/SiO ₂ -450; 1,5FeMo/SiO ₂ -750 y 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido.....	164
Figura 4. 15 Selectividad a dimetil éter en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO ₂ -450; 0,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeMo/SiO ₂ -450; 1,5FeMo/SiO ₂ -750 y 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido.....	164
Figura 4. 16 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO ₂ -450; 0,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeMo/SiO ₂ -450; 1,5FeMo/SiO ₂ -750 y 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido.....	165
Figura 4. 17 Selectividad a monóxido de carbono en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) y selectividad a dióxido de carbono en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO ₂ -450; 0,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeMo/SiO ₂ -450; 1,5FeMo/SiO ₂ -750 y 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido.....	167
Figura 4. 18 Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la conversión de metanol fue 20 % en mol (a) y 70 % en mol (b) para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeMo/SiO ₂ -450; 1,5FeMo/SiO ₂ -750 y 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido.....	168
Figura 4. 19 Posible configuración molecular para óxidos de vanadio soportados (S, catión del soporte): a) óxido de vanadio aislado, b) óxido de vanadio dimérico, c) cadenas de óxido de vanadio en dos dimensiones y d) cristales V ₂ O ₅ . Adaptado de [58]......	170
Figura 4. 20 Posibles enlaces involucrados en la oxidación selectiva de metanol a formaldehído: Especies monoméricas VO ₄ (a) y especies poliméricas (b).	170
Figura 4. 21 Variación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores 1,5V/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750; 1,5VFeMo/SiO ₂ -750; 3,0VFeMo/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido... ..	172
Figura 4. 22 Selectividad a dimetil éter en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: 1,5V/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750; 1,5VFeMo/SiO ₂ -750; 3,0VFeMo/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	173
Figura 4. 23 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: 1,5V/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750; 1,5VFeMo/SiO ₂ -750; 3,0VFeMo/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	174
Figura 4. 24 Selectividad a monóxido de carbono en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: 1,5V/SiO ₂ -750;	

1,5VFe/SiO ₂ -750; 1,5VFeMo/SiO ₂ -750; 3,0VFeMo/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	175
Figura 4. 25 Variación de la selectividad a dióxido de carbono en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: 1,5V/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750; 1,5VFeMo/SiO ₂ -750; 3,0VFeMo/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	176
Figura 4. 26 Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la conversión de metanol fue 20 % en mol (a) y 70 % en mol (b) para los catalizadores: 1,5V/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750; 1,5VFeMo/SiO ₂ -750; 3,0VFeMo/SiO ₂ -750; 1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	177
Figura 4. 27 Rango de temperatura de formación y rendimientos de los principales productos de la oxidación parcial de metano [71].	181
Figura 4. 28 Variación de la conversión de metano en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: 1,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeV/SiO ₂ -750 y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750.	182
Figura 4. 29 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metano (b) para los catalizadores: 1,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeV/SiO ₂ -750 y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750.	183
Figura 4. 30 Selectividad a monóxido de carbono en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) y selectividad a dióxido de carbono en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: 1,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeV/SiO ₂ -750 y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750.	184
Figura 4. 31 Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la temperatura de reacción fue 550 °C (a) y 650 °C (b) para los catalizadores: 1,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeV/SiO ₂ -750 y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750.	185
Figura 4. 32 Variación de la conversión de metano en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeV/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	187
Figura 4. 33 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metano (b) para los catalizadores: 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeV/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	188
Figura 4. 34 Selectividad a monóxido de carbono (a, b) en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) y selectividad a dióxido de carbono (c, d) en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeV/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	189
Figura 4. 35 Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la temperatura de reacción fue 550 °C (a) y 650 °C (b) para los catalizadores: 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeV/SiO ₂ -750-ácido y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	190
Figura 4. 36 Comparación de los productos de reacción en función del tipo de catalizador: 0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeMo/SiO ₂ -750; 1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido; 1,5FeV/SiO ₂ -750; 1,5FeV/SiO ₂ -750-ácido; 1,5VFeMo/SiO ₂ -750 y 1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido.	192

Figura 5. 1 Patrones de difracción de catalizadores de hierro y molibdeno. Catalizadores: 1,5Fe/Si (a), 1,5FeMo/Si (b), 1,5Mo/Si (c), 0,5Fe/Si-pH (d), 1,5FeMo/Si-pH (e) y 1,5FeMo/Si-imp (f)	210
Figura 5. 2 Espectro DR-UV-VIS de catalizadores de hierro y molibdeno. Catalizadores: 1,5Fe/Si (a), 1,5FeMo/Si (b), 1,5Mo/Si (c), 0,5Fe/Si-pH (d), 1,5FeMo/Si-pH (e) y 1,5FeMo/Si-imp (f)	211
Figura 5. 3 Resultados TPR-H ₂ de catalizadores de hierro y molibdeno. Catalizadores: 1,5Fe/Si (a), 1,5FeMo/Si (b), 1,5Mo/Si (c), 0,5Fe/Si-pH (d), 1,5FeMo/Si-pH (e) y 1,5FeMo/Si-imp (f)	213
Figura 5. 4 Micrografías TEM de 0,5Fe/Si-pH (A) y 0,5Fe/Si (B) y mapeo por EDX de Fe y Si en una región de la muestra 0,5Fe/Si.	214
Figura 5. 5 Micrografías TEM y mapeo por EDX (para Si, Fe y Mo) para el catalizador 1,5FeMo/Si-pH	215
Figura 5. 6 Micrografía TEM (A) e imagen HRTEM (B), así como el correspondiente mapeo por EDX (para Si, Fe y Mo) para el catalizador 1,5FeMo/Si. La imagen insertada en (A) presenta, además, el patrón SAED.	216
Figura 5. 7 Espectro XPS Fe 2p (A) y Mo 3d (B) de los catalizadores FeOx y FeMoOx sintetizados por el método sol-gel. a) 0,5Fe/Si; b) 0,5Fe/Si-pH; c) 1,5FeMo/Si y d) 1,5FeMo/Si-pH. Los espectros rojos representan las muestras preparadas en medio ácido.....	217
Figura 5. 8 Variación de la selectividad a formaldehído en función de la conversión de metano a 650 °C. Relación molar: CH ₄ :O ₂ :He = 32/4.3/63.6. Catalizadores: (■) 0,5Fe/Si-pH, (▲) 1,5FeMo/Si, (●) 1,5FeMo/Si-pH	219
Figura 5. 9 Variación de la selectividad a formaldehído en función de la conversión de metanol a 450 °C. Relación molar: CH ₃ OH:O ₂ :He = 6/13/81. Símbolos: (■) 0,5Fe/Si-pH, (▲) 1,5FeMo/Si, (●) 1,5FeMo/Si-pH. Para comparación se insertaron los resultados de oxidación catalítica de metano (como en la figura 5.8).	220
Figura 5. 10 Variación de la actividad para la conversión de metano vs la actividad para la conversión de metanol. Condiciones de reacción como en las tablas 5.2 y 5.3. Símbolos: (■) Mo/Si, (■) Fe/Si, (■) FeMo/Si. Nota: la actividad catalítica para la transformación de metano está expresada en mol _{CH₄} kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ y la actividad para la transformación de metanol expresada en mol _{CH₃OH} kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	221
Figura 5. 11 Relación entre la selectividad a formaldehído (a partir de la oxidación metano) con la selectividad a formaldehído (a partir de la oxidación metanol). Condiciones de reacción como en las tablas 5.2 y 5.3. Símbolos: (■) Mo/Si, (■) Fe/Si, (■) FeMo/Si.	222

Índice de tablas

Tabla 1. 1. Resumen de las técnicas de caracterización empleadas.	53
Tabla 2. 1 Algunos ejemplos para la oxidación catalítica selectiva de metanol.....	66
Tabla 2. 2 Materiales catalíticos empleados en la oxidación selectiva de metano o gas natural (GN) a metanol	72
Tabla 2. 3 Posibles reacciones durante la oxidación catalítica de metano a metanol	73
Tabla 3. 1 Reactivos empleados (de Sigma-Aldrich) en la síntesis de catalizadores	84
Tabla 3. 2 Catalizadores sintetizados por el método sol-gel	87
Tabla 3. 3 Materiales catalíticos de hierro sintetizados mediante el método sol-gel	89
Tabla 3. 4 Asignación FT-IR de la banda alrededor de 3500 cm^{-1}	92
Tabla 3. 5 Propiedades texturales de los materiales de hierro preparados por el método sol-gel	99
Tabla 3. 6 Resultados XPS de los materiales de hierro preparados por el método sol-gel.	102
Tabla 3. 7 Bandas vibracionales en catalizadores de molibdato soportados en óxidos de silicio [56].....	109
Tabla 3. 8 Materiales catalíticos de hierro-molibdeno sintetizados mediante el método sol-gel.	113
Tabla 3. 9 Propiedades texturales de los materiales de hierro-molibdeno preparados por el método sol-gel.	118
Tabla 3. 10 Materiales catalíticos de vanadio-hierro-molibdeno-sílice sintetizados mediante el método sol-gel.	119
Tabla 3. 11 Características de los materiales catalíticos de hierro, molibdeno y vanadio preparados por el método sol-gel.....	124
Tabla 4. 1 Factores de respuesta relativos al metanol de los compuestos identificados	142
Tabla 4. 2 Conversión de metanol empleando catalizadores de hierro calcinados a 450 y 750 °C. (Temperatura de reacción: 375 °C)	147
Tabla 4. 3 Selectividad y rendimiento a formaldehído empleando catalizadores de hierro. Conversión de metanol 50 % en mol.	152
Tabla 4. 4 Selectividad y rendimiento a formaldehído empleando catalizadores de hierro-molibdeno. Conversión de metanol 50 % en mol.	166
Tabla 4. 5 Conversión de metanol empleando catalizadores de vanadio calcinados 750 °C. Temperatura de reacción de 475 °C.....	172
Tabla 4. 6 Selectividad y rendimiento a formaldehído empleando catalizadores de vanadio-hierro-molibdeno. Conversión de metanol de 50 % en mol.	175
Tabla 4. 7 Propiedades atómicas de los metales empleados como especies activas para la oxidación catalítica de metanol (Elaboración propia).....	178
Tabla 4. 8 Conversión de metano sobre catalizadores de hierro, molibdeno y vanadio.....	191

Tabla 5. 1 Características de los catalizadores sintetizados.....	204
Tabla 5. 2 Oxidación de metanol a 450 °C sobre catalizadores de Fe o Mo ^a	207
Tabla 5. 3 Oxidación de metano a 650 °C sobre catalizadores de Fe o Mo ^a	208

Resumen

Antes de iniciar, es el momento de compartir que como suele ocurrir en la investigación científica, usualmente se inicia con una idea puntual y definida y durante la marcha está cambia un poco de rumbo. Así, a pesar de que el título y los objetivos del presente documento se centran en la oxidación catalítica de metano para obtener metanol, durante la lectura se encontrará información relacionada con la oxidación catalítica de metanol a los diferentes productos que se pueden obtener, como dimetil éter, formaldehído, dimetoximetano y óxidos de carbono. La razón de los anterior surgió durante el desarrollo del trabajo con base en la pregunta, ¿Qué pasará con el metanol que se forme a partir de la oxidación de metano? De esta manera, se decidió evaluar la inicialmente la oxidación catalítica de metanol con el fin de reconocer los productos a los cuales podría llegar la oxidación de metano si no se lograba “parar” la reacción en el producto intermedio buscado, el metanol.

Dicho lo anterior, también es prudente hacer la salvedad de que a pesar de que inicialmente, con base en la experiencia de los trabajos adelantados al interior del grupo se definió usar materiales catalíticos con hierro y molibdeno sintetizados por el método sol-gel, durante el desarrollo del estudio se decidió buscar otras alternativas lo cual condujo a sintetizar materiales por el mismo método, pero incluyendo vanadio y un caso excepcional cambiando el método de síntesis, por impregnación. Así, además de lo propuesto en el título y objetivos el documento, este se extiende un poco más con el fin de querer comprender que ocurre en los procesos de oxidación catalítica empleando diferentes catalizadores.

La oxidación catalítica de hidrocarburos es un proceso que se evalúa desde los inicios de la catálisis debido a la importancia de obtener productos de interés comercial que contribuyan con el desarrollo industrial y económico del mundo. En el presente documento se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de materiales catalíticos de hierro, molibdeno y vanadio, así como, los resultados de actividad catalítica en la oxidación de metano y metanol.

Inicialmente se presenta una breve historia de la catálisis, así como de los procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos. Se aborda los conceptos básicos involucrados en la catálisis heterogénea haciendo hincapié en el papel de los materiales catalíticos en procesos químicos de oxidación. De la misma manera, se muestra los métodos de preparación denominados en la literatura como sol-gel e impregnación, identificando la influencia de cada etapa de preparación con las propiedades físicas y químicas de los materiales. Adicionalmente, se presenta los conceptos relevantes de algunas de las técnicas instrumentales empleadas para reconocer las propiedades físicas y químicas de los catalizadores, lo cual brinda información y permite el entendimiento de la composición y estructura de los materiales.

Por otra parte, se presentan aspectos relacionados con la obtención de metanol a partir de gas de síntesis y se abordan algunas de las características más importantes de la oxidación catalítica de metanol, tales como condiciones de reacción, propiedades requeridas en los catalizadores y los productos de interés. Así mismo, se estudian las necesidades específicas requeridas para la oxidación selectiva de metano a metanol, partiendo de la premisa de la dificultad del proceso debido a la estabilidad de la molécula de metano. Adicionalmente se ilustran los tipos de materiales catalíticos empleados y los resultados de conversión y selectividad; de la misma manera, se abordan las reacciones que pueden ocurrir y los productos que se pueden formar durante el proceso de oxidación catalítica de metano a metanol o formaldehído con el fin de comprender las implicaciones experimentales que trae tal proceso.

Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de materiales catalíticos de hierro, molibdeno, vanadio y la mezcla de los tres, soportados en sílice por el método sol-gel. Tales materiales son empleados en las reacciones de oxidación selectiva de metanol y metano. Dentro de los resultados, se evidencia que la sílice empleada como soporte presenta dos formas de cuarzo dependiendo de la temperatura de calcinación a la cual se someta, α -cuarzo y β -cuarzo. Por otra parte, se identifica que los materiales preparados con diferentes cargas de hierro (0,5, 1,5 y 5,0 % en masa) y calcinados a 450 y 750°C presentan, además de una banda característica de la sílice, una serie de picos asignados a especies de hierro tipo hematita α -Fe₂O₃ lo cual permite concluir que la transformación térmica del precursor de hierro (acetato de hierro heptahidratado) permitió la obtención de óxidos de hierro con estado de oxidación Fe³⁺.

Una vez discutidos los resultados de la caracterización, se presenta los resultados de actividad catalítica en los procesos de oxidación de metanol y metano. Inicialmente se describe el sistema catalítico empleado, luego, se discuten los resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores de hierro, molibdeno y vanadio soportados en óxido de silicio en función de la carga de metales, temperaturas de calcinación y condiciones de síntesis. Para la oxidación de metanol se observan valores de conversión alrededor del 90 % en mol con selectividades a diferentes productos de reacción como formaldehído, dimetil éter, formiato de metilo. En cuanto a la oxidación catalítica de metano, se observan valores de conversión alrededor de 3,0 % en mol con selectividades principalmente a formaldehído y óxidos de carbono.

Por otra parte, se presenta una comparación de los resultados de actividad catalítica en los procesos de oxidación de metano y metanol. La comparación se hace empleando catalizadores de hierro, molibdeno y hierro-molibdeno, sintetizados por el mismo método sol-gel (modificando el pH). De esta manera, se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores por diferentes métodos físicos y químicos, así como, los resultados de actividad catalítica en la oxidación de metano y metanol. Se observa que el control del pH durante la síntesis por el método sol-gel mejora la dispersión de los metales en la matriz de sílice.

Finalmente, se presentan las conclusiones generales de acuerdo con los resultados obtenidos, así como, recomendaciones que permitan orientar las siguientes actividades a realizar, direccionadas hacia la síntesis de materiales catalíticos y la evaluación en procesos de oxidación de metano y metanol.

Abstract

Before starting, it is time to share that, as is often the case in scientific research, it usually starts with a specific and defined idea and during the march, it changes a bit. Thus, despite the fact that the title and objectives of this document focus on the catalytic oxidation of methane to obtain methanol, during the reading you will find information related to the catalytic oxidation of methanol to the different products that can be obtained, such as dimethyl ether, formaldehyde, dimethoxymethane, and carbon oxides. The reason for the above emerged during the development of the work based on the question: What will happen to the methanol that is formed from the oxidation of methane? In this way, it was decided to initially evaluate the catalytic oxidation of methanol in order to recognize the products to which the oxidation of methane could reach if it were not possible to “stop” the reaction in the desired intermediate product, methanol.

Having said the above, it is also prudent to make the caveat that although initially, based on the experience of the work carried out within the group, it was defined to use catalytic materials with iron and molybdenum synthesized by the sol-gel method, but during the study, it was decided to look for other alternatives, which led to synthesizing materials by the same method but including vanadium and an exceptional case changing the synthesis method, by impregnation. Thus, in addition to what is proposed in the title and objectives of the document, it is extended a little more in order to understand what happens in catalytic oxidation processes using different catalysts.

Catalytic oxidation of hydrocarbons is a process that is evaluated from the beginning of catalysis. Is used due to the importance of obtaining products of commercial interest that contribute to the industrial and economic development of the world. This document shows results in the synthesis and characterization of the catalytic materials of iron, molybdenum and vanadium, as well as, results of the catalytic activity in the oxidation of methane and methanol.

Initially, a brief history of catalysis is presented, as well as, the processes of selective oxidation of hydrocarbons. The basic concepts involved in heterogeneous catalysis are discussed, emphasizing the role of catalytic materials in chemical oxidation processes. In the same way, it shows the preparation methods denominated in the literature as sol-gel and impregnation, identifying the influence of each stage of preparation with the physical and chemical properties of the materials. Additionally, the relevant concepts of some of the instrumental techniques used to recognize the physical and chemical properties of the catalysts are presented, which provides information and allows the understanding of the composition and structure of the materials.

On the other hand, aspects related to the production of methanol from synthesis gas are presented and some of the most important characteristics of the catalytic oxidation of methanol, such as reaction conditions, properties required in the catalysts and the products of interest. Likewise, the specific needs required for the selective oxidation of methane to methanol are studied, starting from the premise of the difficulty of the process

due to the stability of the methane molecule. Additionally, the types of catalytic materials used, and the conversion and selectivity results are illustrated. In the same way, the reactions that can occur and the products that can be formed during the process of catalytic oxidation of methane to methanol or formaldehyde are addressed in order to understand the experimental implications that such a process brings.

Subsequently, the results obtained in the synthesis of catalytic materials of iron, molybdenum, vanadium and the mixture of the three, supported in silica by the sol-gel method are presented. Such materials are used in the selective oxidation reactions of methanol and methane. Within the results, it is evident that the silica used as support has two forms of quartz depending on the calcination temperature to which it is subjected, α -quartz and β -quartz. On the other hand, it is identified that materials prepared with different iron loads (0.5, 1.5 and 5.0 wt%) and calcined at 450 and 750 °C present, in addition to a characteristic band of silica, a series of peaks assigned to hematite iron species α -Fe₂O₃ which allows to conclude that the thermal transformation of the iron precursor (iron acetate heptahydrate) allowed obtaining iron oxides with Fe³⁺ oxidation state.

Once the results of the characterization have been discussed, the results of catalytic activity in the methanol and methane oxidation processes are presented. Initially the catalytic system used is described, which is divided into three blocks: feeding, reaction and analysis. Once the generalities of the processes have been described, the catalytic results obtained using catalytic materials of iron, molybdenum and vanadium supported in silicon oxide as a function of the metal load, calcination temperatures and synthesis conditions are discussed. For the oxidation of methanol, conversion values are observed around 90 mol % with selectivities to different reaction products such as formaldehyde, dimethyl ether, methyl formate. As for the catalytic oxidation of methane, conversion values are observed around 3.0 mol % with selectivities mainly to formaldehyde and carbon oxides.

On the other hand, a comparison of the results of catalytic activity in the oxidation processes of methane and methanol is presented. The comparison is made using iron, molybdenum and iron-molybdenum catalysts, synthesized by the same sol-gel method (modifying the pH). In this way, the results of the characterization of the catalysts by different physical and chemical methods are presented, as well as the results of catalytic activity in the oxidation of methane and methanol. It is observed that the pH control during the synthesis by the sol-gel method improves the dispersion of the metals in the silica matrix.

Finally, the general conclusions are presented in accordance with the results obtained, as well as recommendations for orienting the following activities to be carried out, aimed at the synthesis of catalytic materials and the evaluation of methane and methanol oxidation processes.

Resum

Abans d'iniciar, és el moment de compartir que com sol passar en la investigació científica, usualment s'inicia amb una idea puntual i definida i durant la marxa està canviant una mica de rumb. Així, tot i que el títol i els objectius de el present document se centren en l'oxidació catalítica de metà per obtenir metanol, durant la lectura es trobarà informació relacionada amb l'oxidació catalítica de metanol als diferents productes que es poden obtenir, com dimetil èter, formaldehid, dimetoximetano i òxids de carboni. La raó dels anterior va sorgir durant el desenvolupament de la feina amb base a la pregunta, Què passarà amb el metanol que es formi a partir de l'oxidació de metà? D'aquesta manera, es va decidir avaluar la inicialment l'oxidació catalítica de metanol per tal de reconèixer els productes als quals podria arribar l'oxidació de metà si no s'aconseguia "aturar" la reacció en el producte intermedi buscat, el metanol.

Dit això, també és prudent fer l'excepció que tot i que inicialment, amb base en l'experiència dels treballs avançats a l'interior de l'gru-po es va definir usar materials catalítics amb ferro i molibdè sintetitzats pel mètode sol-gel, durant el desenvolupament de l'estudi es va decidir buscar altres alternatives qual cosa va conduir a sintetitzar materials pel mateix mètode però incloent vanadi i un cas excepcional canviant el mètode de síntesi, per impregnació. Així, a més del que proposa el títol i objectius el document, aquest s'estén una mica més per tal de voler comprendre que ocorre en els processos d'oxidació catalítica emprant diferents catalitzadors.

L'oxidació catalítica d'hidrocarburs és un procés que s'ha d'avaluar des dels inicis de la catàleg a causa de la importància dels productes d'interès comercials que contribueixen al desenvolupament industrial i econòmic del món. En el present document es presenten els resultats obtinguts a la síntesi i la caracterització dels materials catalitzadors de feina, molèsties i canvis, així com els resultats d'activitat catalítica a l'oxidació de metà i metanol.

Inicialment se presenta una breu història de la catàleg, així com dels processos d'oxidació selectiva d'hidrocarburs. Trobareu els conceptes bàsics involucrats a la política d'heterogeneïtat que fa hincapié en el paper dels materials catalitzadors en els processos químics d'oxidació. De la mateixa manera, es mostren els mètodes de preparació denominats en la literatura com a solució i impregnació, identificant la influència de cada etapa de preparació amb les propietats físiques i químiques dels materials. Addicionalment, es presenten els conceptes rellevants d'algunes de les tècniques instrumentals que s'utilitzen per al reconeixement de les propietats físiques i químiques dels catalitzadors, cosa que permetrà obtenir informació sobre la composició i l'estructura dels materials.

Per altra banda, es presenten aspectes relacionats amb l'obtenció de metanol a partir de gasos de síntesi i que s'abordaran algunes de les característiques més importants de l'oxidació catalana de metanol, contes com a condicions de reacció, propietats necessàries als catalitzadors i productes de interès. Així mateix, s'estudiarà les necessitats

específiques necessàries per a l'oxidació selectiva de metà a un metanol, partint de la premissa de la dificultat del procés degut a l'estabilitat de la molècula de metà. Addicionalment, es mostraran els tipus de materials catalitzats i els resultats de la conversió i la selectivitat; de la mateixa manera, s'aborden les reaccions que es poden ocórrer i els productes que poden formar-se durant el procés d'oxidació catalana de metà o formalitzat amb el fin de comprendre les implicacions experimentals que es produeixen en el procés.

Posteriorment, es presenten els resultats obtinguts en la síntesi de materials catalitzadors de feina, molècules, canvis i la contrasenya dels tres, suportats a sílice per al mètode sol-gel. Tales materials son empleats en les reaccions d'oxidació selectiva de metanol i metano. L'objectiu dels resultats, s'evidencia que la figura s'utilitza com a suport, presenta unes formes d'avançar-se de la temperatura de calcinació a la qual cosa s'ha fet, α -cuarzo i β -cuarzo. La primera que s'ha classificat dins del sistema de vidre trigonal i que manté fins a les temperatures de 570 °C, per la qual cosa s'ha de transformar en un sistema que té una estructura hexagonal. Per altra banda, s'identifiquen els materials preparats amb diferents càrregues de ferro (0,5, 1,5 i 5,0 % en massa) i calcinats a 450 i 750 °C, a més d'una banda característica de la pàgina, una sèrie de pics assignats a especificacions de tipus hematita α -Fe₂O₃ el qual permet concluir que la transformació tèrmica del precursor de ferro sigui permesa d'obtenir òxid de ferro amb estat d'oxidació Fe³⁺.

Un cop discutits els resultats de la caracterització, es presenta els resultats d'activitat catalítica en els processos d'oxidació de metanol i metà. Inicialment es descriu el sistema catalític emprat, el qual es divideix en tres blocs: alimentació, reacció i anàlisi. Un cop descrites les generalitats dels processos, es discuteixen els resultats catalítics obtinguts emprant materials catalítics de ferro, molibdè i vanadi suportats en òxid de silici en funció de la càrrega de metalls, temperatures de calcinació i condicions de síntesi. Per a la oxidació de metanol s'observen valors de conversió al voltant del 90 % en mol amb selectivitats a diferents productes de reacció com formaldehid, dimetil èter, format de metil. Pel que fa a l'oxidació catalítica de metà, s'observen valors de conversió al voltant de 3,0 % en mol amb selectivitats principalment a formaldehid i òxids de carboni.

Per altra part, presenta una comparació dels resultats d'activitat catalana en els processos d'oxidació de metà i metanol. La comparació fa que s'utilitzin catalitzadors de ferro, molibdè i ferro-molibdeno, sintetitzats pel mateix mètode sol-gel (modificant el pH). D'aquesta manera, es presenten els resultats de la caracterització dels catalitzadors per diferents mètodes físics i químics, així, els resultats d'activitat catalana en l'oxidació de metà i metanol. S'observa que es controla el pH durant la síntesi pel mètode de sol-gel que millora la dispersió dels metalls a la matrícula de sílice.

Finalment, es presenten les conclusions generals d'acord amb els resultats obtinguts, així com, recomanacions que permetin orientar les següents activitats a realitzar,

adreçades cap a la síntesi de materials catalítics i l'avaluació en processos d'oxidació de metà i metanol.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la obtención de metanol a partir de la oxidación selectiva de metano empleando materiales catalíticos de hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio.

Objetivos específicos

- Sintetizar materiales catalíticos de hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio para ser empleados en la reacción de oxidación selectiva de metano a metanol.
- Determinar la relación entre la composición química y la estructura de los materiales catalíticos de hierro y molibdeno sintetizados.
- Evaluar la actividad catalítica de materiales de hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio en la reacción de oxidación selectiva de metano a metanol

Capítulo 1. Referentes conceptuales

Resumen

En el presente capítulo se presenta una breve historia de la catálisis, así como de los procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos. Por otra parte, se aborda los conceptos básicos involucrados en la catálisis heterogénea haciendo hincapié en el papel de los materiales catalíticos en procesos químicos de oxidación. De la misma manera, se muestra los métodos de preparación denominados en la literatura como sol-gel e impregnación, identificando la influencia de cada etapa de preparación con las propiedades físicas y químicas de los materiales. Finalmente, se presenta los conceptos relevantes de algunas de las técnicas instrumentales empleadas para reconocer las propiedades físicas y químicas de los catalizadores, lo cual brinda información y permite el entendimiento de la composición y estructura de los materiales, así como, reconocer la influencia del sólido en el proceso catalítico que se adelanta.

1.1 Avances de la catálisis

La catálisis es actualmente una disciplina (¿o ciencia?) empleada para la producción de muchos de los productos químicos con mayor demanda en el mundo. Es así, que empleando procesos catalíticos se obtienen derivados del petróleo y un gran número de sustancias para poder disfrutar de la vida como la conocemos. Sin embargo, para llegar a estar posicionada donde está, han pasado muchos años y quizá un número igual o mayor de investigadores que han direccionado la investigación. De acuerdo con lo anterior, es importante iniciar mencionando que hubo una serie de investigaciones y eventos alrededor de 1800 que dieron origen al término catálisis; de esta manera, antes de la introducción del concepto por Berzelius durante el periodo de 1835 y 1836 la catálisis fue un tema de mucho debate [1]. Hay autores que sugieren que la aplicación de la catálisis comienza en los inicios de 1800 con el descubrimiento de la reacción de hidrógeno y oxígeno catalizada por la superficie de platino en 1823 por Döbereiner [2]. Sin embargo, se puede decir que la primera aplicación de la catálisis fue la producción de etanol por fermentación en la antigüedad, o por otra parte un poco más adelante en el tiempo, en la edad media, hacia 1550 se reporta el uso de ácido sulfúrico como catalizador para la síntesis de dietil éter [1]. Con base en las anteriores inquietudes, la comunidad científica acepta de manera concertada que el concepto de catálisis es bien ilustrado y atribuye sus inicios a los estudios realizados por Mitscherlich y Berzelius [1].

En 1834 Mitscherlich reportó que usando alcohol y ácido sulfúrico diluido a 140 °C los productos resultantes se podían destilar obteniendo éter y agua. Mitscherlich afirmó que las combinaciones y descomposiciones que ocurrían durante este proceso eran frecuentes e introdujo el concepto de “contacto” para describir lo observado con el alcohol y el ácido sulfúrico. De la misma manera, Mitscherlich presentó algunas otras reacciones que sugería también eran causadas por contacto, dentro estas se encuentran: formación de éter, oxidación de etanol a ácido acético, fermentación de azúcar, producción de azúcar a partir de almidón por ebullición con ácido sulfúrico, hidrólisis de acetato de etilo en medio básico y la formación de eteno a partir de etanol por calentamiento, también en medio ácido [1].

Durante esta época, Berzelius revisó críticamente y resumió las investigaciones científicas del momento y, en su reporte de 1835, listó un número de reacciones que tienen lugar en presencia de una sustancia que permanecía sin modificarse y generó una serie de apreciaciones contundentes para el desarrollo de la catálisis, las cuales a continuación se presentan de manera separada:

“Este es un nuevo poder para producir actividad química que pertenece tanto a la naturaleza inorgánica como a la orgánica, que sin duda está más extendida de lo que hasta ahora hemos creído y cuya naturaleza todavía nos está ocultada”.

“Cuando lo llamo una nueva potencia, no quiero decir que sea una capacidad independiente de las propiedades electroquímicas de la sustancia. Por el contrario, no puedo suponer que esto sea otra cosa que una especie de manifestación especial de estos, pero mientras no podamos descubrir su relación mutua, simplificaré nuestras investigaciones para considerarla como un poder separado”

“También nos facilitará referirnos a él si posee un nombre propio. Por lo tanto, usaré una derivación conocida en química, llamémosla el poder catalítico de las sustancias y a la descomposición por medio de esta la denominaremos poder de catálisis; de la misma manera como usamos la palabra análisis para denotar la separación de las partes componentes de los cuerpos por medios de fuerzas químicas ordinarias.”

“El poder catalítico en realidad significa que las sustancias son capaces de despertar afinidades que están dormidas a esta temperatura por su mera presencia y no por su propia afinidad.” [1].

Lo escrito por Berzelius muestra que el nuevo hallazgo era contundente para la sociedad académica del momento y que traería un gran número de beneficios para los procesos químicos que hoy en día se desarrollan. En la Figura 1.1 se resumen los principales procesos evaluados durante la época de 1800 que motivaron a Berzelius en sus apreciaciones; en esta se observa el uso de ácido como catalizador para la hidrólisis de almidón y obtener azúcares, así como, procesos heterogéneos empleando metales como catalizadores.

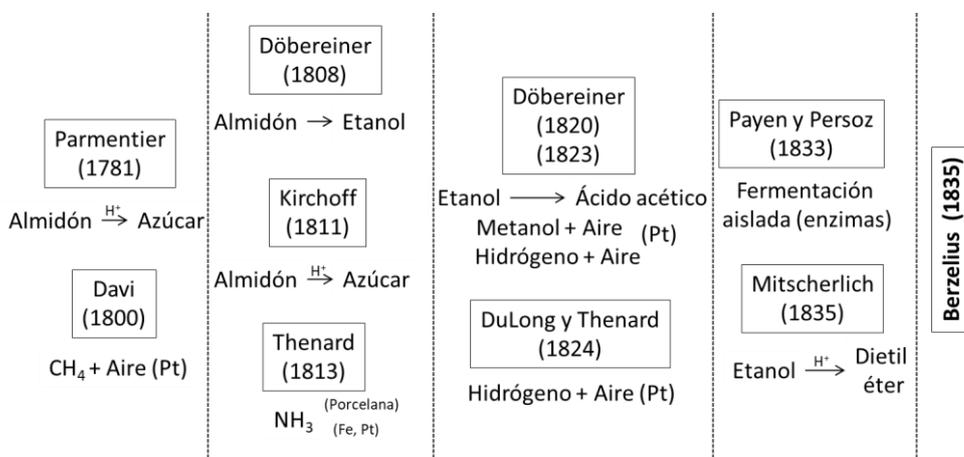


Figura 1.1 Primeros avances en catálisis.

De la misma manera, hacia 1835 el descubrimiento de la catálisis heterogénea fue completo gracias a los estudios de Kirchhoff, Davy, Henry, Philips, Faraday y Berzelius; también, alrededor de este época se presentó el proceso Daguerre, considerado como el primer procedimiento fotográfico que empleaba placas de plata y cobre para la fijación de imágenes [2]. Así mismo, se inició el estudio de la tribología y la fricción coincidiendo con la revolución industrial. Las primeras tecnologías químicas basadas en procesos catalizados por superficies aparecen en el periodo comprendido entre 1869 y 1912 las cuales generaron un gran impulso a la industria química que hoy en día se mantiene.

Uno de los primeros procesos, es el proceso Deacon empleado para la producción de cloro gaseoso a partir de ácido clorhídrico y oxígeno usando como primer catalizador cobre sobre una arcilla calcinada ($HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$) a este proceso se le atribuían ciertas desventajas como la corrosión del reactor, la baja pureza del cloro obtenido y la desactivación del catalizador [3]. De la misma manera, se estudió la oxidación de dióxido de azufre ($SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$), el trióxido de azufre obtenido se hace reaccionar con agua para la obtención de ácido sulfúrico [4]. Así mismo, durante dicho periodo de tiempo se estudió con gran interés la reacción de metano con vapor de agua para producir gas de síntesis el cual es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en diferentes proporciones ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + H_2$); también se forma dióxido de carbono y compuestos de azufre están presentes como impurezas [5]. Del mismo modo, se estudió la oxidación de amoníaco para producir ácido nítrico ($NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$) desarrollado por Ostwald en 1901, se considera como uno de los grandes procesos a gran escala de la industria química. El proceso involucra la oxidación catalítica de amoníaco con aire produciendo óxido de nitrógeno el cual es luego oxidado a dióxido de nitrógeno y absorbido sobre agua, formando así el ácido nítrico diluido que se recupera por destilación [6].

En el primer proceso industrial de producción de ácido nítrico se empleaba platino como catalizador, luego fue cambiado por aleaciones de platino y rodio variando el contenido de rodio entre 5 y 10 % en masa. A pesar de los esfuerzos por encontrar otro catalizador que reduzca los costos de producción de ácido nítrico, son las aleaciones de platino y rodio o platino, paladio y rodio los catalizadores empleados en este proceso [6]. Así mismo, en la década de 1900 se inició el estudio de la hidrogenación. Un ejemplo claro es la hidrogenación de etileno ($C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$) estudiada por Sabatier hacia 1902, considerado el padre de este proceso. La hidrogenación se realizaba empleando níquel como catalizador, Sabatier fue el primero en mencionar que en un proceso catalizado por un sólido, un intermediario temporal e inestable se formaba en la superficie del catalizador; así mismo, predijo la reversibilidad de la reacción de hidrogenación, sugiriendo que un catalizador empleado para la hidrogenación también catalizaría la deshidrogenación [7].

Por último, en este periodo de tiempo se iniciaron investigaciones para la síntesis de amoníaco ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) proceso importante desde entonces ya que permite

la obtención de la materia prima requerida para obtener fertilizantes los cuales han incrementado la disponibilidad y posibilidad de acceder a alimentos en el mundo. El catalizador empleado en el proceso contenía hierro con el mayor estado de oxidación y óxido de potasio trabajando a condiciones altas de temperatura y presión [8].

Posteriormente, mediciones de tensión de superficie y el reconocimiento de las constantes de equilibrio sobre procesos químicos llevados a cabo sobre superficies, llevó al desarrollo de la termodinámica de superficie por Gibbs en 1877 [2]. De la misma manera, la existencia de agregados poliatómicos o polimoleculares que carecen de cristalinidad y se difunden lentamente (por ejemplo, gelatina o albúmina) fueron descritos en 1861 por Graham, quien llamó a estos sistemas coloides. En el mismo campo, coloides metálicos estables fueron preparados por Faraday hacia esta época; sin embargo, el área de los coloides ganó prominencia al inició del siglo veinte con el incremento de la industria de pinturas y la preparación de cauchos artificiales [2].

Al inicio de 1900, el estudio de tiempos de vida media de filamentos de los bombillos, así como, de absorción de gases en máscaras y tecnologías de separación de gases; llevó a investigaciones de adsorción atómica y molecular, siendo uno de los más fuertes investigadores en esta época Langmuir, hacia 1915. Las propiedades de monocapas (fisisorbidas o quimisorbidas), isotermas de adsorción, adsorción disociativa, intercambio de energía y colisiones entre las fases gaseosas y la superficie, fueron también estudiadas con gran detenimiento [2]. Por otra parte, la difracción de los electrones sobre una superficie fue descubierta por Davisson y Germer en 1927; en ese momento los principales laboratorios académicos e industriales centraron los estudios en la superficie de los materiales catalíticos, es así, que se ubicó en el centro del desarrollo de la química, a la química de superficies, debido a dos aspectos importantes; el primero por el reto intelectual de entender la diversidad de los fenómenos superficiales y en segunda medida, por la gran importancia que tendría en las tecnologías de conversión de energía [2].

Más adelante, a inicio de los años cincuenta, el interés de la investigación en química centró sus esfuerzos en estudios de procesos moleculares en fase gaseosa, debido a las nuevas técnicas desarrolladas para este tipo de análisis; así mismo, el desarrollo de tecnologías basadas en la química de superficie creció a una velocidad muy alta, especialmente en áreas de refinamiento de petróleo y la producción de productos químicos de alto valor [2].

Posteriormente, a finales de los años cincuenta el aumento de la industria electrónica basada en dispositivos de estado sólido y la disponibilidad de sistemas económicos de ultra alto vacío (desarrollados para la investigación de ciencias del espacio) proporcionaron a la química de superficie nuevos retos y oportunidades lo cual resultó en un crecimiento explosivo de esta disciplina. En este aspecto, superficies limpias de cristales simples pudieron ser estudiadas por primera vez, de la misma manera, la preparación de superficies e interfaces con una estructura atómica conocida y una composición controlada fue direccionando el desarrollo de la tecnología de la microelectrónica y los computadores [2]. También se desarrollaron nuevos equipos y técnicas que permitieron

el estudio de las propiedades superficiales a escala atómica, así como, la identificación de múltiples fenómenos que ocurren durante los procesos catalizados por sólidos como: adsorción, formación de enlaces (quimisorción), fusión, difusión, nucleación, crecimiento, dispersión, desorción, entre otros, fueron evaluados a escala molecular lo cual generó un crecimiento remarcable de la química de las superficies que continúa ininterrumpido hasta el presente [2].

De acuerdo con lo anterior, se reconoce los grandes esfuerzos que se han realizado desde el campo de la catálisis, con el fin último de mejorar los procesos químicos buscando materiales activos, selectivos y estables que permitan altos rendimientos y de esta manera bajos costos de producción. Uno de tales procesos que ha avanzado de manera importante con el pasar de los años, es la oxidación catalítica selectiva la cual se abordará en el siguiente apartado.

1.2 Oxidación catalítica selectiva

Partiendo de la base que la catálisis es esencial para la industria química ya que participa en la producción de alrededor del 90 % de los productos químicos que se comercializan, es importante resaltar que las reacciones de oxidación selectiva son consideradas como el grupo de reacciones más importantes debido a su papel en la industria de productos químicos orgánicos y en especial en la industria petroquímica [9]. Dentro de los productos obtenidos se encuentran la acroleína, ácido acrílico, acrilonitrilo, ácido metacrílico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, óxido de etileno y óxido de propileno [10].

En las reacciones de oxidación catalítica selectiva, también denominada oxidación parcial, las materias primas son usualmente olefinas, hidrocarburos aromáticos, alcanos y, más recientemente, derivados de la biomasa. De acuerdo con esto, el uso de olefinas y aromáticos está en un estado de desarrollo avanzado y el principal interés actual está centrado en la funcionalización de alcanos y derivados de la biomasa. Las principales ventajas del uso de alcanos y de derivados de la biomasa se basan en su alta disponibilidad y bajo precio. Sin embargo, actualmente, los compuestos sintetizados mediante oxidación selectiva son principalmente obtenidos a partir de olefinas e hidrocarburos aromáticos. Por el contrario, en una muy baja proporción, se emplea alcanos como materias primas [9].

Los procesos catalíticos heterogéneos que buscan la oxidación selectiva deben tener en cuenta al menos siete principios fundamentales, denominados como siete pilares, que influirán en los resultados de la actividad catalítica a realizar. Estos incluyen: la importancia del oxígeno de la red del catalizador, la fuerza del enlace metal oxígeno, la estructura en la que se incorporaron los centros activos, las propiedades de oxidación-reducción del catalizador, la multifuncionalidad de los sitios activos, la importancia de

tener centros aislados y la cooperación de fases cristalinas [10]. A continuación, se detalla cada uno de ellos.

La importancia del oxígeno de la red en las reacciones heterogéneas de oxidación catalítica selectiva fue reconocida en la década de los cincuenta. Se postuló que el oxígeno de la red de un óxido de metal reducible, especies O^{2-} , podría servir como un agente oxidante versátil y más selectivo que el oxígeno molecular, O_2 [10]. En este aspecto, un oxígeno de la red del óxido metálico empleado como catalizador puede remover hidrógenos del reactivo a oxidar generando un producto con insaturaciones y como subproducto agua. En este proceso, el catalizador pierde un átomo de oxígeno superficial de la red generando una vacante aniónica, mientras que en el interior de la estructura cristalina del óxido metálico se produce una migración de oxígenos para llenar dichas vacantes. Sin embargo, el catalizador no se regenerará completamente hasta que no se rellenen los átomos de oxígeno empleados en la reacción, los cuales serán reemplazados por el oxígeno molecular de la alimentación. De esta manera, el catalizador nuevamente estará listo para otro ciclo catalítico. Este mecanismo es la base del mecanismo de reacción propuesto por Mars van Krevelen [11]–[13].

El siguiente pilar hace referencia a la fuerza del enlace metal-oxígeno. Así, es necesario tener presente que la fuerza del enlace debe ser intermedia bajo las condiciones de reacción. Si la fuerza del enlace es muy alta no ocurrirá la reacción, por el contrario, si la fuerza es muy débil ocurrirá una sobre oxidación llevando a la formación de productos no deseados [10]. La pregunta que surge acá es: ¿qué es fuerte, y qué es débil? Cuando uno se refiere a la fuerza de enlace Me-O. En este aspecto Sabatier manifiesta que la interacción entre un reactante y un catalizador para generar algún producto no puede ser demasiado fuerte ni demasiado débil; debe ser justo lo necesario para maximizar la actividad y selectividad hacia un producto dado [14]. De acuerdo con lo anterior, es necesario tener claridad de las propiedades físicas y químicas de los reactivos que se emplee (y las condiciones de reacción), ya que, dependiendo del tipo de sustancias de la alimentación, se direccionará la elección del material catalítico, es decir el tipo de metal u óxido metálico. Dentro de las propiedades a tener presente al momento de afrontar una situación problema que requiera de la catálisis heterogénea, es identificar la diferencia de electronegatividad entre los componentes del catalizador, si es un óxido simple la diferencia entre el metal y el oxígeno indicará el tipo de enlace; iónico, covalente polar o no polar y si es un óxido mixto será bien interesante reconocer los valores de diferencia de electronegatividad entre los metales que lo compongan, así como, la relación con el oxígeno, los cuales influyen en sus propiedades catalíticas.

El siguiente pilar, involucra la necesidad de tener una estructura cristalina apropiada para acoger los centros activos; esto involucra las características de los elementos a incorporar, la acomodación de los oxígenos de red, así como, los enlaces metal-oxígeno. La estructura debe: i) contener oxígenos de red accesibles, ii) acomodar vacantes aniónicas sin colapsar la estructura, iii) permitir la transferencia rápida de electrones y iv) permitir la difusión de oxígenos de la red [10]. Cumpliendo con lo anterior, se verá

afectado el siguiente pilar que hace referencia a las propiedades de reducción-oxidación. En un proceso de oxidación catalítico se remueve oxígeno de la red favoreciendo que el sólido se reduzca y el hidrocarburo se oxide; posteriormente, se debe reemplazar el oxígeno removido con oxígeno de la alimentación, regenerando de esta manera el catalizador para posteriores ciclos de reducción-oxidación. En los catalizadores más eficientes, el centro de disociación de oxígeno molecular y el centro donde ocurre la incorporación de oxígeno en el sólido, es diferente del centro catalíticamente activo. Es importante resaltar que la regeneración del óxido metálico reducido debe ser más rápida que la reducción del sistema catalítico, de lo contrario, el ciclo reducción-oxidación se vería afectado, el catalizador se iría reduciendo paulatinamente y por ende, se reduciría el rendimiento del proceso [10].

Dicho de otra manera, en un proceso catalítico de reducción-oxidación, inicialmente el hidrocarburo es oxidado por el óxido metálico, en este paso inicial el oxígeno de la red (especies O^{2-}) del óxido metálico actúa como agente oxidante y el óxido metálico empieza a reducirse. En un paso separado, las vacancias de oxígeno de la red, vacancias aniónicas del óxido metálico reducido, pueden ser reemplazadas por oxígeno de la red de sitios adyacentes completamente oxidados ya sean superficiales o subsuperficiales, lo cual depende de la naturaleza intrínseca del óxido metálico y de las condiciones de reacción [10]. Concomitantemente, las vacancias aniónicas migran hacia el sitio de reoxidación donde el oxígeno molecular (O_2) es disociado e incorporado en el sólido restableciendo el estado completamente oxidado del óxido metálico [10]. Por último, en una reacción de oxidación selectiva se involucra una o varias abstracciones de átomos de hidrógeno de la molécula de hidrocarburo, una o varias inserciones de átomos de oxígeno de la red y varias transferencias de electrones [12].

El siguiente de los pilares, está referido a la multifuncionalidad de los sitios activos. Es necesario tener presente que los centros activos de un óxido metálico selectivo son generalmente multifuncionales y, en la mayoría de los casos, multimetálicos, pero, al menos, deben ser bifuncionales y bimetálicos [10]. Dichos centros activos cumplen varias funciones en el ciclo catalítico, tales como: i) la quimisorción del sustrato, ii) la abstracción de hidrógeno, iii) la inserción de oxígeno o nitrógeno, iv) la activación del sustrato, y v) facilitar la desorción del producto [10]. Se considera que solo una pequeña fracción de la superficie de los catalizadores es activa, la cual puede ser causada por dislocaciones, pasos de cristal, esquinas, entre otros, los cuales influyen en el rendimiento catalítico. Por otra parte, diferentes variables del proceso como la temperatura, la presión y los tiempos de contacto entre los reactivos de alimentación y el catalizador, son factores claves en la optimización de un proceso catalítico [15].

Otro importante pilar para considerar en el diseño de catalizadores de oxidación selectiva es el denominado sitio o centro aislado. La hipótesis de sitio aislado en su versión original establece que los oxígenos de red de la superficie reactiva deben estar espacialmente aislados unos de otros, en grupos definidos, sobre la superficie del catalizador para lograr selectividad [10]. Un ejemplo claro de la importancia de los sitios aislados

se presenta en la oxidación parcial de propileno a acroleína. Para este proceso, se ha establecido que la presencia de grupos que contengan entre 2 y 5 átomos de oxígeno, adyacentes, son suficientes para obtener el producto de oxidación parcial deseado, la acroleína. Si los grupos de red contienen más de cinco oxígenos adyacentes sobre la superficie del catalizador, se favorece la reacción consecutiva y la formación de productos de oxidación total [10].

El último pilar, denominado cooperación de fases, se refiere a sistemas catalíticos en los que las funciones catalíticas requeridas no pueden ser incorporadas en una única estructura cristalina de acogida. En este caso, el mejor enfoque es encontrar dos o más fases cristalinas que contengan separadamente todas las funciones necesarias para una reacción catalítica, ubicándolas de una manera próxima, y formando de esta manera capas o interfaces coherentes que puedan comunicarse una con otra y por lo tanto generar una cooperación de fases. Para que la cooperación de fases sea efectiva es necesario que las dos fases tengan contacto una con otra con el fin de facilitar su cooperación a escala atómica [10].

Los siete principios presentados son una excelente guía para la toma de decisiones al momento de enfrentarse al reto de realizar procesos de oxidación catalítica selectiva. De la misma manera y en adición a lo presentado anteriormente es necesario tener claridad de algunos aspectos básicos como: i) las transformaciones físicas y químicas que están implicadas, ii) leyes científicas que gobiernan dichas transformaciones, basados en los fundamentos de la química inorgánica, iii) optimización de variables de operación como: temperatura, presión, pH, tiempo y concentración, iv) las características generales de los productos del proceso y, por último, pero no menos importante, v) tipo de equipo de reacción (reactor) requerido [16]. La aplicación de lo presentado anteriormente permitirá abordar los diversos y complejos procesos de oxidación selectiva de manera sistemática y con una visión general de los posibles resultados, dejando en un segundo plano el ensayo y error que, hasta el momento, si bien ha brindado resultados importantes, no debe ser la manera de trabajar en la ciencia.

1.3 Métodos de preparación de catalizadores

Los catalizadores sólidos son productos altamente sofisticados derivados de productos químicos obtenidos luego de diversos procesos. Las propiedades catalíticas de los catalizadores heterogéneos son fuertemente afectadas por cada paso de la preparación, así como, por la calidad de los productos químicos de partida. La elección de un método de laboratorio para la preparación de un catalizador dependerá de las características físicas y químicas deseadas en la composición final [16]. De la misma manera, se debe considerar que la preparación de un catalizador con adecuadas características físicas y químicas que conduzca a tener las propiedades requeridas para una aplicación práctica

será siempre un reto real. En efecto, muchas características relativas a las partículas metálicas activas, incluyendo alta dispersión, adecuada composición cuando se formen aleaciones, baja movilidad, así como, características del soporte dentro de las cuales se destaca alta y buena distribución de poros, adecuada acidez o basicidad y estabilidad térmica, son necesarias para obtener resultados deseados como alta actividad, alta selectividad, estabilidad química, térmica y mecánica, transferencia rápida de masa y calor. De esta manera, el catalizador ideal para un proceso específico debería cumplir todo en un mismo material; además, hay que evitar crear una estructura que sea sólo una curiosidad de laboratorio, que por razones técnicas o económicas no puede ser fabricada a escala industrial [17].

A pesar de la variedad de posibilidades de preparación de catalizadores, se debe considerar que antes de la preparación es necesario dar respuesta a seis preguntas clave; dar respuesta a estas preguntas permitirá tomar la mejor decisión en cuanto al método de preparación, tipo de especie activa requerida, definición del soporte adecuado, (si es necesario) temperatura de calcinación, medio de calcinación (oxidante, reductor o inerte) lo cual garantizará obtener materiales con propiedades conocidas para ser aplicados en un proceso definido. En la Figura 1.2 se presentan las que se consideran preguntas direccionadoras para la preparación de materiales catalíticos: activos, selectivos y estables.

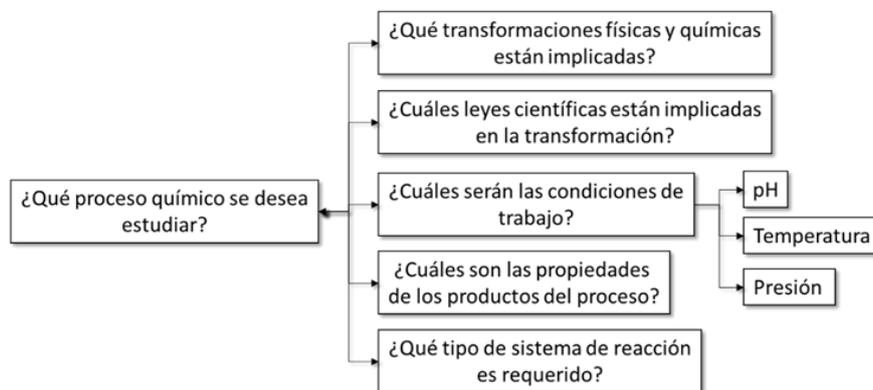


Figura 1. 2 Preguntas direccionadoras para la preparación de catalizadores

El esquema presentado en la Figura 1.2 es muy claro y orienta en la medida que permite seguir una secuencia de preguntas que todo investigador en el campo de catálisis se hace de manera implícita al momento de enfrentar un reto específico. Lo primero, es tener claridad del proceso químico que se va a estudiar, identificar que sea termodinámicamente viable, de lo contrario independientemente de que se prepare el catalizador más completo, los resultados no serán favorables. En segunda medida, es necesario tener claridad de las transformaciones físicas y químicas que van a ocurrir, en este aspecto es importante identificar los posibles mecanismos de reacción que permitirán proponer que ocurrirá durante el proceso y como se verá afectado por una u otra variable de operación.

Posteriormente y con base en la segunda pregunta, se debe reconocer las leyes y teorías de la química y la física que juegan un papel relevante durante la transformación, permitiendo de esta manera encasillar el proceso en uno de los dos grandes tipos de reacciones químicas que emplean catalizadores como son las reacciones de tipo ácido-base o reacciones de reducción-oxidación.

La siguiente pregunta está relacionada directamente con la reacción propiamente dicha, ¿a qué condiciones se llevará a cabo el proceso?; la respuesta a esta pregunta y en general a todas esta interrelacionada con las demás, es así como, para poder proponer una temperatura específica o un pH particular se debe conocer las propiedades físicas y químicas de los reactivos, al igual que de los productos de reacción, evitando a toda costa reacciones secundarias que influyan en el rendimiento del proceso catalítico. Como se mencionó unas líneas arriba, se debe conocer las propiedades físicas y químicas del producto de interés, lo cual da respuesta a la quinta pregunta, es quizá, una de las cuestiones que poca atención recibe a pesar de ser muy importante ya que conociendo tales propiedades se puede trabajar a condiciones que potencien la producción del producto de interés, disminuyendo sustancias secundarias que puedan entre otras cosas envenenar el material catalítico. Por último, a pesar que no es directamente relacionado con la síntesis de los materiales catalíticos, se debe evaluar los tipos de reactor que se pueden emplear, reconociendo los materiales de fabricación y el posible papel durante el proceso catalítico, pues se pueden encontrar reportes en los cuales se atribuye una actividad particularmente alta a las paredes de reactores de vidrio, teflón, cobre u otros metales [18]. Así, se estudió el efecto de la composición de la pared del reactor en la oxidación homogénea del gas natural evaluada a una presión de 30 atm y una temperatura entre 350-400°C [18]. La alimentación del reactor consistió de una mezcla binaria de gas natural o metano y oxígeno; aunque en algunos ensayos se incorporó una pequeña cantidad de nitrógeno para que actuara como un estándar interno, lo que permite una estimación más precisa de la conversión [18].

Sorprendentemente, los valores de selectividad a metanol fueron superiores al 89,5 % cuando el reactor empleado era construido en vidrio, con una conversión de metano del 10,0 % a 50 atm de presión y 350°C. Cuando se empleó teflón se obtuvo 8,0 % de conversión de metano y el 93,0 % de selectividad a metanol, a 30 atm y 361°C. Además, cuando se usó condiciones similares pero con otros materiales como acero inoxidable, se obtuvo el 94,5 % de selectividad a metanol y 2,0 % de conversión de metano; mientras que cuando se utilizó plata y el cobre, se obtuvo el 20,0 % y el 22,0 % de selectividad a metanol y 1,5 % y el 1,0 % de conversión de metano respectivamente [18]. De acuerdo con los resultados, se puede notar que el tipo de material del reactor afecta tanto a la selectividad a metanol como la conversión de metano. Esto es debido a los diferentes calores de adsorción de cada molécula sobre cada tipo de material, el cual será el paso crítico de la reacción.

Con base en lo anterior se evidencia que, como toda actividad científica, la preparación de catalizadores para ser empleados en un proceso específico deben seguir una

serie de pasos ordenados con base a preguntas concretas y que, dependiendo de la decisión que se tome se obtendrá resultados muy favorables en la reacción deseada.

Una vez resueltas las anteriores preguntas es necesario elegir uno de los tres grandes métodos de preparación de materiales catalíticos los cuales son: i) catalizadores másicos y soportados, ii) catalizadores impregnados y iii) catalizadores mixtos aglomerados. La diferencia entre los materiales soportados e impregnados se basa principalmente en que los catalizadores impregnados son obtenidos por la humectación (impregnación) de un soporte previamente formado con soluciones de la fase activa. Una vez realizada la impregnación se realizan las demás operaciones unitarias de secado y calcinación. Por otra parte, los catalizadores soportados incluyen la formación del soporte y la fase activa en un mismo proceso. Por otra parte, los catalizadores mixtos aglomerados hacen referencia a la mezcla de fases activas con un soporte previamente formado o con un precursor de soporte. En este tipo de materiales dependiendo de la agitación (tiempo y velocidad) y de los procesos térmicos (secado y calcinación) se generarán aglomerados de las fases activas [16]. Una vez elegido el tipo de método a emplear, se procede con las operaciones unitarias requeridas para su síntesis. En la Figura 1.3 se presentan las principales operaciones unitarias usualmente aplicadas en la preparación de catalizadores [16].



Figura 1. 3 Operaciones unitarias para la preparación de catalizadores

En la Figura 1.3 se observa las diferentes operaciones unitarias empleadas para la síntesis de materiales catalíticos; dependiendo del método de preparación seleccionado se debe aplicar un grupo de operaciones unitarias específico. De la misma manera, se observa una relación total con las preguntas direccionadoras mencionadas arriba, ya que la elección de una u otra operación unitaria es afectada por cada una de las respuestas que arroje las preguntas direccionadoras para la preparación de catalizadores. Para el caso particular, se centrará la atención en dos métodos de preparación de materiales catalíticos; los materiales soportados preparados por el método sol-gel y los materiales impregnados.

1.3.1 Síntesis sol-gel

En la década de los setenta, se desarrolló un método sol-gel, de un solo paso, para sintetizar metales en geles inorgánicos. Este método consistió en disolver un precursor de metal adecuado en una solución alcohólica que contenía el precursor del soporte [19], [20]. Con el fin de mantener la alta porosidad del gel húmedo, en el material final seco, se empleaba un secado super crítico imaginado como un camino para remover el solvente del gel sin causar el colapso de este y evitando los efectos destructivos de la presión capilar [21].

En las siguientes décadas de los ochenta y noventa, se propuso el uso de ligandos funcionalizados que permitieran anclar complejos metálicos al gel de sílice en un proceso de un solo paso [22]. Además de obtener partículas metálicas uniformes, de tamaño nanométrico y distribuidas homogéneamente en una matriz de sílice, varios estudios mostraron que el uso de tales ligandos funcionalizados traían mejoras significativas en la morfología del material final y una considerable simplificación en la fabricación, puesto que la morfología ventajosa tipo aerogel puede obtenerse después de un fácil proceso de secado por evaporación permitiendo evitar dificultades técnicas inherentes al secado súper crítico [23]. El uso de catalizadores mono o bimetálicos, preparados de esta manera (y llamados catalizadores cogelados), en algunas reacciones de interés industrial demostraron que los catalizadores mostraban altas actividades y selectividades, excelente transferencia de masa, razonable estabilidad y fácil regeneración, en comparación con muchos catalizadores convencionales [24].

Con base en lo anterior y teniendo presente que durante el proceso de síntesis por el método sol-gel se evidencian diferentes fases, a continuación, se presenta las definiciones puntuales que se relacionan con el proceso. En primera medida, un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido; por otra parte, un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersada es tan pequeña ($\approx 1 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones son dominadas por efectos de corto alcance, como atracciones de Van der Waals y fuerzas electrostáticas resultado de cargas superficiales [17]. Finalmente, un gel puede interpretarse como fases sólidas y líquidas continuas de dimensiones coloidales. Continuidad (fases continuas) significa que uno podría viajar a través de la fase sólida de un lado de la muestra a la otra sin tener

que entrar en el líquido; e inversamente, se podría hacer el mismo viaje completamente dentro de la fase líquida. Dado que ambas fases son de dimensión coloidal, un segmento de línea que se origina en un poro y que corre perpendicularmente a la superficie sólida más próxima, debe resurgir en otro poro a menos de 1 μm de distancia. De forma similar, un segmento que se origina dentro de la fase sólida y que pasa perpendicularmente a través de la pared de poro debe volver a entrar en la fase sólida a una distancia de 1 μm [17].

De esta manera, en principio se designó proceso sol-gel al proceso en el cual un gel es formado a partir de las partículas de un sol, cuando fuerzas atractivas causan que estén juntas como formando una red. En otras palabras, el proceso sol-gel debe implicar la formación de un gel por la agregación de partículas en un sol. Sin embargo, el proceso sol-gel es a menudo usado en la literatura para designar un proceso que lleva a un gel (o algunas veces a una suspensión) a partir de una solución homogénea de precursores de monómeros solubles, cualesquiera que sean los mecanismos físicos o químicos subyacentes. En efecto, otros mecanismos de agregación han sido sugeridos en varios casos [17]. Con base en lo anterior, casi todos los óxidos de metal pueden sintetizarse por el proceso sol-gel. Entre otros, una abundante literatura puede encontrarse sobre SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , así como, la correspondiente mezcla de óxidos [25]–[27]. De hecho, todos los materiales tipo óxido porosos usados en catálisis heterogénea como soporte o precursores de soportes catalíticos, se pueden preparar por el método sol-gel [17]. De esta forma, el mejor material de partida para la preparación sol-gel de óxidos metálicos son la clase de compuestos metalorgánicos conocidos como alcóxido de metal [27]. Todos los metales forman alcóxidos que tienen la siguiente fórmula general:



Ecuación 1. 1

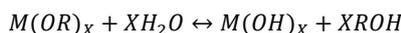
donde M es un metal (Si, Zr, Al, Ti...), R es un grupo alquilo (más frecuentes $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, ó $-\text{C}_4\text{H}_9$) y x es el estado de valencia del metal (por ejemplo: $x=4$ con Si, Zr y Ti y $x=3$ con Al).

Los alcóxidos metálicos, los cuales son solubles en etanol, son precursores populares porque son rápidamente hidrolizados al correspondiente hidróxido, excepto el más estudiado entre ellos, tetraetil ortosilicato (tetraetóxido de silicio, tetraetoxisilano) TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, el cual requiere un catalizador ácido o básico para la hidrólisis [17]. La reacción es llamada hidrólisis porque un ion hidroxilo se une al átomo del metal como se presenta en la siguiente reacción:



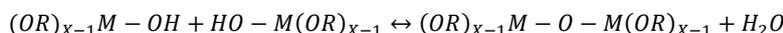
Ecuación 1. 2

donde, nuevamente, R es un grupo alquilo y por lo tanto ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y el catalizador presente, la hidrólisis se puede completar hasta que todos los grupos OR sean reemplazados por OH.



Ecuación 1.3

La otra opción durante la síntesis es parar mientras el metal es solo parcialmente hidrolizado $M(OR)_{X-n}(OH)_n$. Así, dos moléculas parcial o completamente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación como se presenta en las siguientes ecuaciones.



Ecuación 1.4



Ecuación 1.5

Por definición, la condensación libera una pequeña molécula como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar para construir grandes y largas cadenas de silicio, aluminio, titanio o zirconio por un proceso de polimerización en medio alcohólico [17]. En la Figura 1.4 se presenta la química básica asociada a la formación de un material típico por sol-gel.

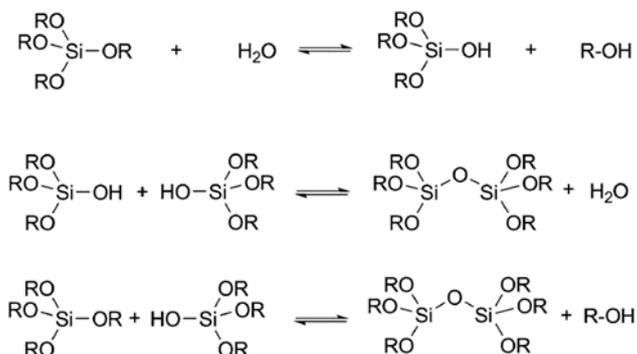


Figura 1.4 Química asociada a la formación de un material por sol-gel

En el caso de alcóxidos de silicio, la hidrólisis ocurre por un ataque nucleofílico del oxígeno contenido en el agua sobre el átomo de silicio y es más rápido y completo cuando un catalizador ácido (HCl, CH₃COOH, HF) o básico (NH₃, KOH, aminas) es usado. Bajo condiciones ácidas, es probable que un grupo alcóxido sea protonado en un primer paso rápido. La densidad de electrones se retira del silicio haciéndolo más electrofílico y así más susceptible a ser atacado por agua [17]. Bajo condiciones básicas, es más probable que el agua se disocie para producir aniones hidroxilos nucleofílicos en un

primer paso rápido. El anión hidroxilo luego ataca el átomo de silicio; la polimerización para formar enlaces siloxano ocurre ya sea por una reacción de condensación produciendo agua o produciendo alcohol [17].

Dependiendo de las condiciones, un completo espectro de estructuras que van desde redes moleculares a partículas coloidales puede resultar. A pesar de que la condensación de grupos silanoles puede proceder térmicamente sin involucrar catalizador, el uso de catalizadores ácidos o básicos similares a los usados para la hidrólisis es a menudo útil y varios mecanismos han sugerido explicar el rol del catalizador [25], [28].

Una importante ventaja de la química sol-gel sobre las técnicas convencionales de preparación de óxidos, es la posibilidad que esta ofrece de preparar óxidos mezclados, como $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, entre otros, con un excelente control de la mezcla debido a su capacidad para ajustar la reactividad relativa del precursor [27], [29], [30]. Por otra parte, una posible desventaja que puede presentar se atribuye a la dispersión de la fase activa del material catalítico, en este aspecto, puede ocurrir que está no quede disponible en la superficie del catalizador, por el contrario, quede inmersa en la red del óxido empleado como soporte influyendo así en la actividad catalítica del material [31].

De acuerdo con lo anterior, se evidencia un amplio trabajo realizado en la síntesis sol-gel, así como grandes aportes para comprender cada una de las etapas implicadas en el proceso. Como la gran mayoría de procesos que se adelanten desde las ciencias a pesar de encontrar grandes ventajas puede analizarse algunos aspectos por mejorar. En la siguiente sección se abordará otro de los métodos empleados para la preparación de catalizadores, que, si bien por sí solo no sería un método, sino más bien una operación unitaria en la síntesis de catalizadores soportados, es bien interesante y muy empleado en la industria catalítica.

1.3.2 Síntesis por impregnación

La síntesis por impregnación de materiales catalíticos se incluye en el grupo de materiales soportados. Los catalizadores soportados son usualmente empleados porque combinan la dispersión relativamente alta (cantidad de superficie activa) con un alto grado de termo estabilidad. Usualmente, la preparación de catalizadores soportados alinea todas las operaciones unitarias buscando dispersar el agente activo en un soporte, el cual puede ser inerte o catalíticamente activo; la humectación del soporte con una solución o un lodo de precursores de la fase activa es la operación que caracteriza este tipo de preparaciones [16].

La mayoría de los catalizadores sólidos contienen dos componentes; el componente activo y el soporte. El soporte suministra la forma y el tamaño del catalizador, además determina el área superficial externa, la fuerza mecánica y la estructura porosa

del mismo. Generalmente el componente catalíticamente activo es aplicado finamente dividido sobre la superficie externa del soporte, sin embargo, la distribución deseada depende de las condiciones bajo las cuales el catalizador va a ser empleado [32]. Para garantizar accesibilidad de los reactivos a los sitios activos, el tamaño de partícula del catalizador juega un papel importante, de la misma manera, es considerado que la longitud de los poros del catalizador afecta la velocidad de la reacción mucho más que el diámetro de estos. Así mismo, es necesario tener presente que el tamaño de partícula del catalizador influye en la presión del sistema, puntualmente en el lecho catalítico, lo cual convierte al pequeño tamaño de partícula del catalizador como una limitante, ya que usualmente se busca que los sistemas catalíticos trabajen a las menores presiones posibles [32].

Con base en lo anterior, una distribución uniforme del componente activo a través del soporte es más ventajoso y atractivo, sin tener que llegar a tamaños de partícula menores a 5 mm. Por otra parte, también se debe tener presente que la velocidad de reacción es determinada por la velocidad de transporte de los reactivos a los sitios activos, en este caso, la opción más favorable es depositar partículas catalíticamente activas en la parte externa de los materiales, buscando de esta manera mejorar la adsorción y difusión de los reactivos y productos sobre el catalizador.

De la misma manera, cuando reacciones catalíticas consecutivas pueden llevar a productos no deseados y de esta manera disminuir la selectividad, es útil colocar el componente activo sobre la superficie externa del catalizador; por otra parte, los catalizadores que contienen sitios catalíticamente activos sobre la superficie, pueden perder la actividad por desgaste, por lo tanto, es mucho más favorable depositar el componente activo en una capa subsuperficial llevando a una distribución tipo clara de huevo. De esta manera, cuando los reactivos o productos de reacción puedan generar algunos componentes que envenenen los sitios activos, una distribución tipo clara de huevo es muy favorable, toda vez que dichos venenos quedarán en la capa externa de material catalítico [32].

Los catalizadores empleados industrialmente pueden ser desarrollados fácilmente por la aplicación de componentes activos por impregnación y secado. Comercialmente un gran rango de soportes está disponible con diferentes formas y tamaños, de áreas superficiales específicas, diferentes estructuras de poros y quizá lo más importante con la fuerza mecánica requerida [32]. Con base en lo anterior, la pregunta que surge es ¿cómo es la adsorción sobre la superficie del soporte? Es decir, ¿qué tipo de interacciones se genera? Las respuestas a las anteriores preguntas permitirán comprender un poco más acerca de los materiales catalíticos soportados, preparados por impregnación; así como, reconocer las operaciones unitarias que se siguen durante la síntesis.

Respondiendo a las preguntas, la adsorción de un precursor de un componente activo de una solución impregnante sobre la superficie de un soporte puede determinar la distribución final del componente activo a través del soporte luego del secado. Los

primeros reportes acerca de difusión y adsorción en sistemas heterogéneos fueron a finales de la década de los sesenta, sugiriendo una relación entre la adsorción del precursor y la distribución del componente activo [33]–[35]. De la misma manera, el efecto de la impregnación de los componentes adsorbidos sobre la distribución en el soporte fue estudiada extensamente, presentando expresiones matemáticas útiles relacionadas con resultados experimentales [36].

Cuando el precursor del componente activo es aplicado para la adsorción sobre la superficie del soporte, la carga que puede ser lograda es pequeña, por lo tanto, la adsorción de precursores activos es empleada a menudo con metales preciosos. La aplicación más efectiva para la impregnación de soportes catalíticos es adicionando un volumen de solución impregnante igual al volumen de poro del soporte; a este procedimiento se le denomina impregnación húmeda incipiente o impregnación seca [37]. Durante este proceso la impregnación ocurre de manera pronta ya que la interacción solución-soporte procede rápidamente. El precursor activo disuelto es transportado por convección en los poros del soporte, un procedimiento análogo es la impregnación por inmersión [37]. Es importante resaltar que la difusión a través de los líquidos es un proceso lento, un cálculo basado en el número de Fourier indica que para asumir la misma concentración tanto en la fase líquida como en el sistema de poros pueden pasar fácilmente 10 horas [32].

De acuerdo con lo anterior, a pesar de que la interacción solución-soporte puede ocurrir rápidamente, una de las variables para garantizar una buena distribución de la fase activa será el tiempo que permanezca el sistema en impregnación. Extendiendo el periodo de tiempo de contacto entre el soporte y la solución que contiene el precursor activo, se conseguirá un aumento en el espesor de la capa del componente activo [32].

Revisando en la literatura, hasta ahora no se distingue si en el proceso de impregnación de un soporte ocurre una adsorción o una interacción química, se ha estudiado diferentes sistemas buscando identificar con claridad lo que ocurre, así como, verificar la influencia de la adición de ácidos inorgánicos como el nítrico u orgánicos como el ácido oxálico o el ácido tartárico [38]. Los resultados obtenidos sugieren la formación de una distribución de clara de huevo al ser empleados en la preparación de materiales catalíticos de platino soportados en alúmina, esto es debido a que, el ácido reacciona más fácilmente con la superficie de la alúmina que con el hexacloruro de platino, lo cual conlleva a la inmovilización del metal en la parte interior del soporte [32].

De acuerdo con lo anterior se observa que el método de preparación de catalizadores por impregnación permite obtener materiales catalíticos con diferentes distribuciones, dentro de estas se distingue las denominadas yema de huevo, si el componente activo está en el interior del soporte; clara de huevo si el componente activo se ubica en una zona subsuperficial y por último la denominada cáscara de huevo, en el cual los sitios activos están sobre la superficie del soporte. Por otra parte, la variable que influye en la distribución de los componentes activos, morfología y propiedades de este tipo de materiales catalíticos es principalmente el tiempo de impregnación, sin dejar a un lado las

propiedades físicas y químicas propias tanto del soporte como del componente activo a emplear.

Hasta ahora se ha mencionado la parte inicial del proceso de preparación de este tipo de materiales, a continuación, se abordará las etapas siguientes de secado y calcinación las cuales también influyen en las propiedades finales del catalizador a obtener.

Para iniciar, es necesario tener presente que luego de la impregnación la distribución de un precursor disuelto no adsorbido sobre la superficie del soporte es uniforme. El paso siguiente durante la preparación es el secado; para comprender si el secado puede afectar la distribución del precursor es necesario considerar algunos aspectos relacionados con esta operación empleando materiales porosos. El transporte de humedad en materiales porosos puede proceder por un movimiento de líquido a la superficie externa por un flujo de vapor de agua a través de los poros del material o por movimiento del agua adsorbida dentro de las capas de material. Con base en esto, el movimiento de líquido dentro del soporte o el movimiento del agua adsorbida dentro de las capas del material puede afectar la distribución del precursor activo [32].

La velocidad de secado es función del tiempo; inicialmente la velocidad es constante, el transporte de vapor de la superficie externa del catalizador junto al flujo de calor determina la velocidad de secado. Así mismo, dentro del material poroso fuerzas capilares son las responsables del transporte rápido de agua líquida a la superficie externa; cuando el transporte del líquido a la superficie externa del material catalítico ya no puede mantenerse, áreas de la superficie empiezan a secarse. En este momento, la velocidad de secado es determinada por la evaporación del agua de la superficie externa y también por el flujo de vapor a través de los poros vacíos en las áreas secas [32]. Con base en lo anterior, las fuerzas capilares juegan un rol muy importante durante el proceso de secado. Dependiendo de la fuerza de las interacciones dipolo-dipolo o ión-dipolo que se generen entre la solución que contiene el precursor del sitio activo y las paredes del material poroso el líquido fluirá a la superficie externa para luego pasar a estado gaseoso. En ese proceso de transporte del líquido, el componente activo va migrando desde el interior del soporte al exterior lo cual influirá en el tipo de ubicación que tome, siendo externa usualmente, pero modificando las condiciones de síntesis (pH principalmente) se puede lograr ubicar en lugares subsuperficiales o internos del soporte.

Posteriormente se calcinan los materiales, esto puede llevarse a cabo en una atmósfera inerte, reductora o en aire; típicamente se realiza a temperaturas mayores a las que se usará el material catalítico en la reacción y regeneración de este. Varios procesos ocurren durante la calcinación, entre ellos: i) pérdida de agua enlazada químicamente, (el agua que presentaba interacciones de tipo Van de Waals fue removida en el proceso de secado) ii) pérdida de dióxido de carbono, iii) modificación de la textura a través de la sinterización (pequeños cristales o partículas que aumentan su tamaño), iv) modificación de la estructura, v) generación de la fase activa y vi) estabilización de las propiedades mecánicas del material [16].

Cabe resaltar que dependiendo de la temperatura de calcinación se obtendrá una u otra fase del componente activo, de la misma manera, controlando la temperatura se puede influir en la morfología del catalizador; incrementando la temperatura se colapsan los microporos y por lo tanto incrementa el tamaño de poro promedio. Como conclusión, la calcinación al igual que todas las operaciones unitarias durante la síntesis de materiales influirá en la actividad catalítica del material, para el caso específico, la calcinación dependerá de dos variables específicas que son la temperatura y tiempo lo cual conllevará a especies químicas puntuales.

1.1 Técnicas de caracterización de catalizadores

Una vez abordados los conceptos acerca de la síntesis de materiales catalíticos por el método sol-gel y por impregnación, en la práctica, el paso siguiente es identificar las propiedades físicas y químicas de los materiales finales. Una vez obtenida la información se puede relacionar dichas propiedades con el método de síntesis, más aún, se debe relacionar las propiedades físicas y químicas con las operaciones unitarias seguidas durante la preparación. Con base en esto, a continuación, se presentará información referente a ciertas técnicas de caracterización usualmente empleadas para identificar las propiedades de materiales catalíticos, dentro de las técnicas que se abordará están: difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), espectroscopía Raman (RE), espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis), reducción a temperatura programada (TPR), análisis de área superficial y distribución de tamaño y volumen de poro, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de difracción de rayos X (XPS).

1.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una herramienta básica para la determinación de la estructura atómica de fases sólidas en catalizadores heterogéneos, la determinación de la estructura del catalizador debe ser tanto en su aspecto global, como en pequeños rangos locales con el fin de identificar los sitios catalíticos del material [39]. Los rayos X con energías entre 100 eV a 10 MeV son clasificados como ondas electromagnéticas las cuales se diferencian de las ondas de radio, la luz y los rayos gamma en la longitud de onda, así como, en la energía; el rango de la longitud de onda de los rayos X es entre 10 a 10^{-3} nm [40]. De acuerdo con lo anterior y dado que las longitudes de onda de algunos rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en los sólidos cristalinos, pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable que se producen cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino [41].

Para producir rayos X con fines de difracción, se debe aplicar un voltaje de alrededor 35 kV entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío. Cuando el filamento del cátodo de wolframio se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío debido a la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el

ánodo, aumentando su energía cinética. Cuando los electrones golpean al metal blanco (por ejemplo, molibdeno) se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (aproximadamente 98 %) se convierte en calor, por lo que el metal blanco debe refrigerarse externamente [40].

Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ incide en un conjunto de planos con un ángulo tal que las trayectorias de las ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase, no se producirá reforzamiento del haz y tiene lugar una interferencia destructiva. Por el contrario, si las trayectorias de las ondas reflejadas por los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz o bien se da una interferencia constructiva, de acuerdo con la ecuación de Bragg [41].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Ecuación 1. 6

Esta ecuación, representa la ley de Bragg y muestra la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados, en función de la longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidente y del espaciado interplanar d_{hkl} de los planos cristalinos [41]. En muchos casos se utiliza el primer orden de difracción, donde $n = 1$, y en este caso la ley de Bragg resulta:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Ecuación 1. 7

La técnica más comúnmente utilizada en difracción de rayos X es el método de polvo. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos X para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg. Para el análisis de cristales se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ [41].

1.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo (IR) es ampliamente utilizada en los laboratorios de catálisis debido a que se puede obtener información sobre la estructura de los materiales, propiedades de la superficie, interacciones Me-O-Me, así como, de intermedios de reacción, entre otras características útiles para comprender el proceso catalítico [42]. Una de las grandes ventajas de la espectroscopía IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se en-

cuente: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies. La región del infrarrojo y particularmente la región media corresponde a las energías de vibración y rotación de las moléculas; estos movimientos dependen de constantes como las de simetría molecular, fuerzas interatómicas y el momento de inercia alrededor de los ejes [42].

Cuando una molécula es irradiada con radiación electromagnética a una frecuencia definida, la molécula pasa de su estado basal a un estado excitado, de acuerdo con lo propuesto por Bohr en la ley de resonancia. De esta manera, la molécula absorbe la radiación para pasar del estado basal al estado excitado y emite la misma frecuencia cuando vuelve al estado inicial. Si ocurre una variación de frecuencia de la radiación electromagnética, la energía de absorción para cada frecuencia corresponde a una transición ya sea rotacional, vibracional o de estados electrónicos [42].

Una molécula con N núcleos posee $3N$ grados de libertad, es decir $3N$ tipos de movimiento. Tres de ellos son movimientos de traslación de toda la molécula y los otros tres (dos, si la molécula es lineal) corresponden a movimientos de rotación. De esta manera, hay $3N - 6$ ($3N - 5$ si la molécula es lineal) movimientos de vibración (llamados modos normales de vibración) los cuales corresponden a $3N - 6$ (ó $3N - 5$) frecuencias de vibración (frecuencias fundamentales). Con base en lo anterior, se puede considerar la molécula como un ensamble de $3N - 6$ (o $3N - 5$) oscilaciones [42]. Las reglas que especifican cuales transiciones son permitidas se llaman reglas de selección; se puede observar que en una absorción o emisión solo las transiciones correspondientes a vibraciones con variación del momento dipolar son activas en la espectroscopía de infrarrojo y son llamadas modos activos. En la práctica las bandas de absorción de las vibraciones fundamentales son las más intensas, aunque bandas de absorción débiles debido a combinaciones de vibraciones idénticas o diferentes son a menudo observadas [42].

Con base en lo anterior se puede establecer algunas apreciaciones particulares frente a la espectroscopía de infrarrojo, las cuales son: i) El requerimiento general para absorber radiación infrarroja es que la vibración debe producir un cambio neto en el momento dipolar de la molécula, ii) en moléculas altamente simétricas es frecuente que pares o triadas de modos sean idénticos; en este caso se llaman modos de vibración degenerados y dan lugar a una sola banda, iii) las vibraciones que tienen frecuencias muy cercanas suelen aparecer como una sola banda, iv) las vibraciones que tienen poca intensidad pueden no ser observadas, v) por último, la regla de exclusión que indica que si una molécula tiene centro de inversión, ninguno de sus modos normales puede ser activo a la vez en IR y Raman, pudiendo ser un modo inactivo en ambos [42].

1.1.3 Espectroscopía Raman (RE)

La espectroscopía Raman (RE) brinda información frente a los niveles de energía rotacional y vibracional de una molécula como la espectroscopía de infrarrojo; para

catálisis y adsorción esta técnica es complementaria a la clásica espectroscopía de infrarrojo ya que la selección de reglas es diferente permitiendo así detectar vibraciones que por infrarrojo no es posible [43]. Si una molécula se somete a un campo electromagnético de radiación con una frecuencia específica, generará una radiación de excitación y se puede elegir en el rango comprendido desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo cercano. Los fotones pueden ser absorbidos por las moléculas si su energía corresponde exactamente a la diferencia entre el nivel de energía del estado basal y el nivel de energía del estado excitado [43]. Posteriormente los fotones son reemitidos en todas las direcciones sin un cambio en la frecuencia, este proceso es una dispersión elástica o el denominado efecto Rayleigh; sin embargo, en algunos casos la dispersión ocurre con un cambio de frecuencia correspondiente a una colisión inelástica entre la molécula y el fotón. Este es el efecto Raman, el cual brinda mucha información acerca de los niveles de energía de la molécula [43].

De acuerdo con la teoría clásica del efecto Raman una vibración puede observarse sólo cuando hay una variación en el tensor de polarizabilidad; la intensidad de las líneas Raman depende de la frecuencia de la radiación. De la misma manera, debido a las leyes de dispersión el proceso de difusión es proporcional al poder de la frecuencia, al cuadrado de la variación de polarizabilidad y a las poblaciones relativas de los dos en los niveles de energía [43]. Por otra parte, la espectroscopía Raman presenta algunas desventajas que se relacionan con: i) la intensidad de las líneas difusas obtenidas por Raman de las especies adsorbidas es tan baja que en algunos casos no es posible la detección, ii) debido a la presencia de trazas de niveles ultravioleta, la fluorescencia puede ser significativa y la radiación dispersada Raman no puede ser observada y iii) la salida del rayo láser es muy alta y el calentamiento local de la muestra puede ser muy importante llevando a la modificación o destrucción de la misma [43].

1.1.4 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

Los instrumentos espectroscópicos permiten identificar como las ondas electromagnéticas interactúan con la materia, permitiendo identificar si se reflejan, refractan, adsorben, transmiten, presenta fluorescencia, dispersión o resonancia. Es importante tener presente que la radiación electromagnética se comporta como onda en la escala macroscópica mientras que a escala atómica o molecular su naturaleza es cercana a una partícula [44]. La radiación electromagnética se extiende en un rango de longitudes de onda que incluye: i) rayos X (0,01 a 10 nm); ii) ultravioleta (10 a 400 nm); iii) visible (400 a 780 nm); iv) infrarrojo cercano (700 a 2500 nm) ; y v) infrarrojo (2500 a 100000 nm) [44].

Con base en lo anterior, las bandas de absorción en las regiones del espectro visible y visible cercano son usadas para obtener información de la estructura electrónica

de catalizadores; dichas bandas son relacionadas a transiciones entre los niveles electrónicos de átomos, iones, complejos o moléculas. De esta manera, la espectroscopía electrónica brinda información del estado de valencia y la estereoquímica de los iones de metales de transición usados como catalizadores, así como, su modificación durante la adsorción o reacción [45].

El espectro electromagnético de la radiación se compone de líneas oscuras que corresponden a las longitudes de onda absorbidas, de la misma manera, el espectro de emisión y absorción es complementario; es decir, las longitudes de onda en el espectro de emisión corresponde con las longitudes de onda absorbidas en el espectro de absorción; de esta manera, se considera que el espectro de emisión es la firma de cada átomo e instrumentos analíticos aprovechan esta propiedad para realizar análisis cualitativos y cuantitativos [44]. La energía en el rango del espectro UV-vis es mayor que la del rango del espectro infrarrojo y genera transiciones electrónicas en adición a las transiciones vibracionales y transicionales características de este último; la distancia entre niveles rotacionales es más pequeña (requiere menos energía) que la de los niveles vibracionales, mientras que mayores energías son encontradas en las transiciones electrónicas. Con base en lo anterior, las transiciones electrónicas son acompañadas de varias transiciones de vibración, estas a su vez, son asociadas con pequeñas transiciones rotacionales [44].

Cuando una molécula absorbe un umbral mínimo de radiación de luz ultravioleta o visible, electrones pasan a un estado de mayor energía; se considera que hay una relación cercana entre el color de la sustancia y el cambio de energía resultado de la transición. En este proceso, tres tipos de orbitales son involucrados: σ y π , los cuales son orbitales de enlace (enlazantes) y n que no es un orbital de enlace. De la misma manera hay dos orbitales antienlazantes denominados σ^* y π^* los cuales están en mayor estado de energía [44]. En la práctica, la espectroscopía electrónica ha sido ampliamente usada para estudiar catalizadores, por ejemplo, identificando la valencia y el estado de coordinación, así mismo, para obtener información sobre la naturaleza de las interacciones entre las moléculas adsorbidas y la superficie del catalizador o la naturaleza de los componentes de una mezcla líquida.

1.1.5 Reducción u oxidación a temperatura programada (TPR, TPO)

La reducción u oxidación a temperatura programada tiene tres objetivos esenciales: i) encontrar las condiciones de reducción u oxidación más eficiente; ii) identificar las fases del precursor soportado y las interacciones con el soporte; y iii) caracterizar sistemas complejos, como catalizadores bimetálicos o dopados para determinar el rol del segundo componente en la aleación y los efectos promotores que tenga en el proceso [46].

En la técnica reducción a temperatura programada (TPR) un material catalítico en su forma oxidada es sometido a un proceso de calentamiento a la vez que un gas reductor fluye en el sistema, usualmente se emplea hidrógeno diluido en nitrógeno. En

el caso de la oxidación a temperatura programada (TPO), el catalizador en su forma reducida es sometido a calentamiento con incremento de la temperatura, en este caso se emplea un gas oxidante; usualmente oxígeno diluido con helio. La tasa de reducción u oxidación del material, es medida continuamente por el cambio en la composición de la mezcla reactiva a la salida de reactor [46]. De esta manera, la disminución de la concentración de hidrógeno u oxígeno en el gas efluente con respecto al porcentaje inicial es monitoreado y permite observar el progreso de la reacción.

Una aplicación interesante de estas técnicas es que los análisis TPR o TPO (siendo la última menos utilizada) pueden emplearse para obtener evidencias de la influencia de la interacción entre los átomos metálicos y entre estos con el soporte sobre las características redox de los catalizadores. En general, estos estudios permiten observar rangos de temperaturas para la formación de estados de oxidación intermedios de las especies metálicas dependiendo de las condiciones analíticas tales como, velocidad de calentamiento, velocidad del flujo de gases y el tipo de gas empleado; así mismo brinda resultados cuantitativos de la cantidad de gas consumido que permiten realizar un análisis detallado [46].

1.1.6 Análisis de área superficial, distribución de tamaño y volumen de poro.

Mediciones de adsorción de gases son ampliamente usadas para la determinación del área superficial y distribución de tamaño de poro de una gran variedad de materiales sólidos, por ejemplo: adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, cerámicas y materiales de construcción [47]. En este aspecto, es necesario tener presentes algunas definiciones generales las cuales se presentarán durante el apartado. *Adsorción*, enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial de un sólido, también se puede considerar como un proceso en el cual moléculas de un adsorbtivo son transferidas y acumuladas en la capa interfacial; *fisisorción*, es un fenómeno general que ocurre cuando un gas adsorbible (el adsorbtivo) es puesto en contacto con la superficie de un sólido (el adsorbente); las fuerzas intermoleculares involucradas son del mismo tipo que las responsables de la condensación de vapores. Dependiendo del sistema de adsorción, es decir, dependiendo de las propiedades del adsorbente y del adsorbtivo se pueden presentar diferentes interacciones moleculares las cuales son influenciadas por la polarización, dipolos presentes, así como, por la geometría particular y propiedades electrónicas de las especies [47].

Es importante resaltar que la capa interfacial está comprendida por dos regiones, la capa superficial del adsorbente (a menudo llamada superficie del adsorbente) y por otra parte la zona denominada espacio de adsorción, en esta última puede ocurrir el enriquecimiento del adsorbtivo. De la misma manera, el material en estado adsorbido es conocido como *adsorbato*, el cual se define como la sustancia que se encuentra en la fase

fluida capaz de ser adsorbida [47]. Por otra parte, se debe reconocer el concepto de *adsorción*, el cual usualmente se emplea cuando las moléculas de un adsorbtivo penetran la capa superficial y la estructura másica del sólido. Algunas veces, es difícil o imposible distinguir entre adsorción y absorción, para tales casos es conveniente usar el término *sorción* (mucho más amplio), involucra los dos fenómenos (adsorción y absorción) usando los términos sorbente, sorbato y sorbtivo comparables con los mencionados anteriormente [47].

Opuesto a la adsorción se encuentra la *desorción*, la cual indica una disminución en la cantidad de sustancia adsorbida. La relación a temperatura constante entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas es conocida como *isotermas de adsorción* [47]. Los valores de adsorción y desorción son usualmente graficados obteniendo así una curva de adsorción y otra de desorción, de estas dos curvas surge otro concepto denominado *histéresis* el cual se evidencia cuando las curvas de adsorción y desorción difieren una de otra, indicando que el proceso de adsorción y desorción se llevan a cabo de manera diferente debido al tipo de poro presente en el material. Con base en lo anterior, las curvas de distribución de volumen de poro obtenidas de la sorción de nitrógeno proveen isotermas que son consideradas una de las mejores maneras de caracterizar la estructura de poro en catalizadores porosos, siempre que se tenga en cuenta las limitaciones del método. Usado en conjunto con el tratamiento propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar el área superficial, estos métodos proporcionan un medio indispensable para estudiar la estructura asociada con poros usualmente importante en catálisis [48].

Muchos adsorbentes de alta área superficial son porosos y permiten distinguir entre la superficie externa y la superficie interna. Usualmente la superficie externa es considerada como una envoltura geométrica de partículas discretas o aglomerados, sin embargo, surge una dificultad para definirla ya que las superficies de los sólidos raramente son suaves o lisas a escala atómica. Por el contrario, se sugiere que la superficie externa debe incluir todas las prominencias y también la superficie de las grietas presentes; igualmente, se propone que la superficie interna debe comprender las paredes de tales grietas, poros, cavidades profundas y anchas, las cuales en conjunto son accesibles al adsorbtivo. En la práctica, la definición del área superficial interna y externa puede que dependa del método de evaluación y la naturaleza de la distribución del tamaño de poro [47].

Debido a que la accesibilidad de los poros depende del tamaño y forma de las moléculas de gas, el área y el volumen de la superficie interna es determinado por adsorción de gases y puede ser controlado por las dimensiones de las moléculas adsorbtivas (efecto de tamiz molecular). De esta manera, se clasifican los poros de acuerdo con su tamaño en: i) microporos, el ancho no excede 2 nm; ii) mesoporos, ancho entre 2 y 50 nm y iii) macroporos, ancho mayor a 50 nm [47]. Los anteriores límites pueden considerarse un poco arbitrarios ya que el mecanismo de llenado de los poros depende además de la forma del poro y es influenciado por las propiedades tanto del adsorbtivo como del

adsorbente, así como, de las interacciones entre los dos. El volumen accesible en microporos puede ser considerado como espacio de adsorción y el proceso de llenado ocurre de diferente manera al de llenado de la superficie externa y al de las paredes abiertas de macro y mesoporos. De esta manera, el proceso de llenado de microporos se puede considerar como un proceso primario de fisisorción a diferencia del llenado por fisisorción de mesoporos, el cual tiene lugar en dos o más etapas diferentes; adsorción en monocapa, multicapa y condensación capilar [47].

En una adsorción de monocapa todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la capa superficial del adsorbente. En la adsorción de multicapa el espacio de adsorción acomoda más de una capa de moléculas y no todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la capa superficial del adsorbente. Por otra parte, en la condensación capilar el espacio de poro residual que queda después de la adsorción de multicapa es llenado con un material como “líquido” separado de la fase gaseosa por un menisco. La condensación capilar es algunas veces acompañada por histéresis. Es importante resaltar que el termino de condensación capilar no debe ser usado para describir el llenado de microporos [47].

1.1.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La textura física de un catalizador o sus precursores es a menudo examinada empleando microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta microscopía brinda información útil de la forma de los microporos y por ejemplo de los cambios ocurridos durante el proceso de peletización. Así mismo, acoplada a un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) se puede analizar la composición de áreas específicas. Sin embargo, debido a que la resolución es alrededor de 5 nm, el método no brinda información a escala atómica [49].

La microscopía electrónica de barrido es comúnmente aplicada para la caracterización de todos los tipos de materiales de carbón, catalizadores y sólidos con aplicaciones específicas con el fin de entender su microestructura. Este tipo de microscopía, es aplicada en espacio real y da información directa de la textura del material analizado. Las imágenes SEM son debidas a electrones secundarios y a electrones retrodispersados que permiten observar la topografía de la superficie de los materiales [50], [51].

Cuando electrones acelerados chocan con el sólido a caracterizar, se difunden desde la superficie al interior y ocupan un volumen con forma de bulbo o gota de agua conocido como interacción de volumen. La difusión profunda desde la superficie del material y la extensión lateral del volumen de interacción son casi del mismo orden de magnitud siendo de 10 nm a 10 μm , dependiendo de la energía del electrón, número atómico de la especie que se analiza, así como, de la densidad. Los electrones difundidos

son luego dispersados de forma elástica e inelástica debido a las interacciones con los átomos que constituyen el material [50].

Las principales interacciones son la emisión de electrones secundarios por dispersión inelástica y la generación de electrones retrodispersados por dispersión elástica. Los electrones secundarios son producidos de la emisión de electrones de valencia de los átomos que constituyen el material; debido a que la energía asociada con este tipo de electrones es muy pequeña, los electrones secundarios que se forman al interior son rápidamente adsorbidos, solo los generados cerca de la superficie logran salir del material. Por otra parte, los electrones retrodispersados son electrones de alta energía y las direcciones que toman son muy variadas. Este tipo de electrones contienen información asociada con regiones profundas del material. Debido a que poseen mayor energía que los electrones secundarios son más sensibles a la composición del material [50].

Para obtener una imagen SEM se somete el material a una irradiación de barrido en dos dimensiones con un haz de electrones finamente focalizado, el detector adquiere una imagen de los electrones secundarios detectados brindando la información de la topografía superficial del material. El detector también suministra una imagen de los electrones retrodispersados la cual suministra información de la topología interna del material. Con base en lo anterior, es importante resaltar que la eficiencia de los electrones retrodispersados depende de la orientación relativa del haz de electrones incidente y de los planos de red de los átomos que componen el material. Igualmente, los electrones retrodispersados son sensibles a pequeñas inclinaciones de granos de cristal. En este aspecto, las pequeñas inclinaciones causan diferencias en la eficiencia de los electrones retrodispersados por los granos de cristal generando diferentes contrastes de la imagen debido a la diferencia en el contraste de canalización de los electrones [50].

1.1.8 Espectroscopía de difracción de rayos X (XPS)

Muchos de los problemas asociados con los materiales modernos pueden ser solucionados solo con entender las interacciones físicas y químicas que ocurren sobre la superficie o en las interfaces de las capas del material. Las propiedades químicas de la superficie pueden influenciar factores como velocidad de corrosión, actividad catalítica, propiedades de adsorción, humectabilidad, potencial de contacto y mecanismos de falla [52]. Se considera que la superficie del material llega hasta tres capas atómicas (~ 1 nm) dependiendo del material, capas hasta aproximadamente 10 nm de espesor son consideradas películas ultra finas y capas hasta aproximadamente 1 μm de espesor son denominadas películas delgadas [52].

La superficie representa una discontinuidad entre una fase y otra, por lo tanto, las propiedades físicas y químicas de la superficie son diferentes con respecto al interior del material; tales diferencias afectan el comportamiento de la parte más expuesta del

mismo. Por otra parte, en el interior del material un átomo es rodeado de manera ordenada por todos los lados por otros átomos; debido a que los átomos en la superficie no están rodeados por átomos por todos los lados, se genera un potencial de enlace el cual hace a la superficie atómica más reactiva que los átomos del interior del material. De esta manera, modificaciones en la superficie pueden ser usadas en una amplia variedad de aplicaciones para alterar o mejorar el comportamiento y rendimiento de un material [52].

La espectroscopía electrónica de rayos X (XPS) puede ser empleada para analizar la superficie química de un material y es aplicada a un amplio rango de materiales suministrando información cuantitativa de los componentes presentes en la superficie. El promedio de profundidad para una medición XPS es de aproximadamente 5 nm y el fenómeno es basado en el efecto fotoeléctrico propuesto por Einstein en 1905, donde el concepto de fotón fue usado para describir la salida de los electrones de una superficie cuando fotones la golpean [52]. La técnica XPS es altamente específica a la superficie debido al corto rango de los fotoelectrones que son excitados desde el sólido. Las energías de los fotoelectrones que dejan la muestra son determinadas usando un analizador hemisférico concéntrico que brinda un espectro con una serie de picos de los fotoelectrones. La energía de enlace de los picos es característica de cada elemento, de la misma manera, las áreas de los picos pueden ser empleadas para determinar la composición de la superficie del material. Igualmente, la forma de cada pico y la energía de enlace puede ser alterada ligeramente por el estado químico del átomo que lo emite, de esta manera la técnica XPS puede suministrar información de los enlaces químicos presentes en la superficie de la muestra [52]. Como se mencionó anteriormente, la técnica XPS es sensible únicamente a la superficie ya que solamente los electrones generados cerca de la superficie escapan y son detectados; en este aspecto, los fotoelectrones de interés tienen una energía cinética relativamente baja y debido a las colisiones inelásticas dentro de la estructura atómica de la muestra, fotoelectrones originados a más de 20 – 50 Å debajo de la superficie no pueden escapar con suficiente energía para ser detectados [52].

El proceso de fotoemisión de una muestra sólida tiene lugar cuando fotones altamente energéticos interactúan con la materia causando que un electrón sea removido de un orbital atómico o de una banda, hasta alcanzar el nivel de vacío. La energía de excitación debe ser suficientemente grande para que los electrones superen la función de trabajo del sólido. El proceso es tradicionalmente descrito de acuerdo con un modelo de tres pasos: i) excitación óptica; ii) transporte a la superficie; y iii) escape al vacío. Cuando un átomo o molécula absorbe un fotón de rayos X un electrón debe salir, la energía cinética del electrón depende de la energía del fotón y de la energía de enlace del electrón a la superficie. Al respecto, es importante resaltar que la energía de enlace depende de ciertos factores, dentro de los cuales están: el tipo de elemento del cual es emitido el electrón, el orbital del cual el electrón es sacado y el ambiente químico del átomo del cual el electrón es emitido [52].

Con base en lo anterior, se observa la gran variedad de técnicas instrumentales que permiten reconocer la estructura y composición de materiales catalíticos. En este aspecto, es interesante resaltar que la aplicación de una u otra técnica requiere un gasto energético y económico significativamente alto (en especial económico) razón por la cual es clave definir con claridad el tipo de materiales a sintetizar basados en las preguntas direccionadoras propuestas en este apartado, con el ánimo de adelantarse a los posibles resultados y no preparar una gran cantidad de materiales que no brinden los resultados esperados y sea necesario archivarlos.

En el caso particular en la tabla 1.1 se presentan las técnicas instrumentales utilizadas para el desarrollo de la investigación junto con la descripción de la finalidad de cada una.

Tabla 1. 1. Resumen de las técnicas de caracterización empleadas.

Técnica de caracterización	Finalidad
Difracción de rayos X	Determinación de la estructura atómica de las fases sólidas de los óxidos de silicio, hierro, molibdeno y vanadio.
Espectroscopía Infrarrojo	Identificación de las interacciones entre los óxidos de silicio, hierro, molibdeno y vanadio.
Espectroscopía Raman	Complementaria a la espectroscopía infrarrojo. Obtener información frente a los niveles de energía rotacional y vibracional de óxidos de silicio, hierro, molibdeno y vanadio.
Espectroscopía ultravioleta visible	Obtener información de la estructura electrónica de los catalizadores.
Reducción a temperatura programada	Encontrar las condiciones de reducción e identificar las fases de los óxidos metálicos y las interacciones con el soporte
Microscopía electrónica de barrido	Reconocer la textura física de los catalizadores.
Adsorción de Nitrógeno	Determinación del área superficial y distribución de tamaño de poro.
Espectrofotometría de rayos X	Reconocer interacciones físicas y químicas que ocurren sobre la superficie.

1.2 Conclusiones

Con el paso de los años se han adelantado grandes esfuerzos en el campo de la catálisis, con el fin último de mejorar los procesos químicos buscando materiales activos, selectivos y estables que permitan altos rendimientos y de esta manera bajos costos de producción.

Los procesos catalíticos heterogéneos que buscan la oxidación selectiva deben tener en cuenta al menos siete principios fundamentales que influirán en los resultados de la actividad catalítica a realizar. Llamados de otra manera se han propuesto siete pilares para las reacciones heterogéneas de oxidación catalítica selectiva, los cuales incluyen contemplar: oxígeno de la red, fuerza del enlace metal oxígeno, estructura de acogida, propiedades de oxidación-reducción, multifuncionalidad de los sitios activos, sitios aislados y la cooperación de fases.

La aplicación de las preguntas direccionadoras para la síntesis de materiales catalíticos permitirá abordar los diversos y complejos procesos de oxidación selectiva de manera sistemática y con una visión general de los posibles resultados, dejando en un segundo plano el ensayo y error que, hasta el momento, si bien ha brindado resultados importantes, no debe ser la manera de trabajar en la ciencia.

Con base en las preguntas direccionadoras se identifica que los procesos que se abordan en la presente investigación son reacciones de oxidación catalítica selectiva, buscando obtener productos de reacción intermedios como el metanol y el formaldehído a partir de metano y formaldehído y dimetil éter a partir de metanol. De esta manera se debe sintetizar materiales con centros activos capaces de activar las moléculas de metano o metanol sin que potencien reacciones secuenciales que lleven a la obtención de productos no deseados como óxidos de carbono.

Existe una gran variedad de técnicas instrumentales que permiten reconocer la estructura y composición de materiales catalíticos. En este aspecto, es interesante resaltar que la aplicación de una u otra técnica requiere un gasto energético y económico significativamente alto (en especial económico) razón por la cual es clave definir con claridad el tipo de materiales a sintetizar basados en las preguntas direccionadoras propuestas en este apartado, con el ánimo de adelantarse a los posibles resultados y no preparar una gran cantidad de materiales que no brinden los resultados esperados y sea necesario archivarlos.

1.3 Referencias

- [1] D. Burtron, "Development of the Science of Catalysis," in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley, 2008, pp. 17–38.
- [2] G. Somorjai, "Surfaces - An introduction," in *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 1st ed., Wiley, 1994, pp. 1–36.
- [3] U. Nieken and O. Watzenberger, "Periodic operation of the Deacon process," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 13–14, pp. 2619–2626, Jul. 1999.
- [4] M.-Á. Gómez-García, I. Dobrosz-Gómez, E. GilPavas, and J. Rynkowski, "Simulation of an industrial adiabatic multi-bed catalytic reactor for sulfur dioxide oxidation using the Maxwell–Stefan model," *Chem. Eng. J.*, vol. 282, pp. 101–107, Dec. 2015.
- [5] Y. H. Hu and E. Ruckenstein, "Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming," *Adv. Catal.*, vol. 48, pp. 297–345, Jan. 2004.
- [6] V. Sadykov *et al.*, "Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 204, no. 1, pp. 59–87, Nov. 2000.
- [7] A. Lattes, "De l'hydrogénation catalytique à la théorie chimique de la catalyse : Paul Sabatier, chimiste de génie, apôtre de la décentralisation," *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.*, vol. 3, no. 9, pp. 705–709, Sep. 2000.
- [8] R. Zimdahl, "Nitrogen," *Six Chem. That Chang. Agric.*, pp. 55–72, Jan. 2015.
- [9] J. M. López Nieto and B. Solsona, *Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions*. In *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis* (Vedrine J., Ed), Elsevier, Cap. 5. 2018.
- [10] R. K. Grasselli, "Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis," *Top. Catal.*, vol. 21, no. 1–3, pp. 79–88, 2002.
- [11] P. Mars and D. W. Van Krevelen, "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 3, pp. 41–59, 1954.
- [12] B. M. Reddy, "Redox Properties of Metal Oxides," in *Chemistry and Applications*, J. L. G. Fierro, Ed. CRC Press Taylor & Francis, 2005.
- [13] B. K. Hodnett, *Heterogeneous Catalytic Oxidation*. London, United Kingdom: John Wiley & Sons Inc., 2000.
- [14] A. J. Medford *et al.*, "From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis q," vol. 328, pp. 36–42, 2015.
- [15] S. P. S. Andrew, "Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 1431–1445, 1981.

-
- [16] C. Perego and P. Villa, "Catalyst preparation methods," *Catal. Today*, vol. 34, pp. 281–305, 1997.
- [17] B. Heinrichs, S. Lambert, N. Job, and J. P. Pirard, "Sol-Gel Synthesis of Supported Metals," in *Catalyst Preparation Science and Engineering*, Taylor & Francis Group, 2007, pp. 163–208.
- [18] N. R. Hunter, H. D. Gesser, L. A. Morton, and P. S. Yarlagadda, "Methanol Formation at High Pressure by the Catalyzed Oxidation of Natural Gas and by the Sensitized Oxidation of Methane," *Appl. Catal.*, vol. 57, pp. 45–54, 1990.
- [19] S. Teichner and G. Gardes, "Methods for the Manufacture of Composite Catalysts Containing a Composition of a Transition Metal on a Support," 3963646, 1976.
- [20] M. Astier *et al.*, "Preparation and Catalytic Properties of Supported Metal or Metal-Oxide on Inorganic Oxide Aerogels," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 1, no. 3, pp. 315–330, 1976.
- [21] S. Kistler, "Coherent Expanded-Aerogels," *J. Phys. Chem.*, vol. 36, no. 1, pp. 52–64, 1931.
- [22] A. Kaiser, C. Gorsmann, and C. Schubert, "Influence of the Metal Complexation on Size and Composition of Cu/Ni Nano-Particles Prepared by Sol-Gel Processing," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 795–799, 1997.
- [23] B. Heinrichs, F. Noville, and J. P. Pirard, "Pd/SiO₂-cogelled aerogel catalysts and impregnated aerogel and xerogel catalysts: Synthesis and characterization," *J. Catal.*, vol. 170, no. 2, pp. 366–376, 1997.
- [24] S. Lambert, C. Cellier, P. Grange, J. P. Pirard, and B. Heinrichs, "Synthesis of Pd/SiO₂, Ag/SiO₂, and Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts: Study of metal dispersion and catalytic activity," *J. Catal.*, vol. 221, no. 2, pp. 335–346, 2004.
- [25] C. J. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier, 1990.
- [26] D. Ward and E. Ko, "Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 2, pp. 421–433, 1995.
- [27] M. Schneider and A. Baiker, "Titania-based aerogels," *Catal. Today*, vol. 35, pp. 339–365, 1997.
- [28] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 31–50, 1988.
- [29] A. J. Lecloux and J. P. Pirard, "High-temperature catalysts through sol – gel synthesis," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 146–152, 1998.
- [30] D. Dutoit, M. Schneider, and A. Baiker, "Titania-Silica Mixed Oxides: I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties," *J. Catal.*, vol. 153, no. 1, pp. 165–176, 1995.

-
- [31] W. G. Cortés Ortiz, A. Baena Novoa, and C. A. Guerrero Fajardo, "Structuring-agent role in physical and chemical properties of Mo/SiO₂ catalysts by sol-gel method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 89, no. 2, pp. 416–425, 2019.
- [32] J. Geus, "Production of Supported Catalysts by Impregnation and (Viscous) Drying," in *Catalyst Preparation Science and Engineering*, 2007, pp. 341–370.
- [33] P. B. Weisz, "Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems Part 1," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 63, pp. 1801–1806, 1967.
- [34] P. B. Weisz, "Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems Part 2," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 63, pp. 1807–1814, 1967.
- [35] P. B. Weisz, "Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems Part 3," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 63, pp. 1815–1823, 1967.
- [36] S. Lee and R. Aris, "The Distribution of Active ingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 27, no. 2, pp. 207–340, 1985.
- [37] E. Gaigneaux, D. De Vos, P. Jacobs, and J. Martens, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*. Elsevier science, 2002.
- [38] J. Richardson and J. Harker, "Crystallisation," in *Coulson and Richardson's Chemical Engineering*, 5th ed., Elsevier science, 2002, pp. 827–897.
- [39] G. Bergeret and P. Gallezot, "Determination of the atomic structure of solid catalysts by X-ray diffraction," in *Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials*, 1st ed., B. Imelik and J. Védrine, Eds. New York: Springer, 1994, pp. 417–442.
- [40] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*. New York: Springer, 2011.
- [41] W. F. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 4th ed. McGraw Hill, 2006.
- [42] G. Coudurier and F. Lefebvre, "Infrared Spectroscopy," in *Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials*, B. Imelik and J. C. Védrine, Eds. New York: Springer, 1994, pp. 11–43.
- [43] E. Garbowsky and G. Coudurier, "Raman Spectroscopy," in *Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials*, B. Imelik and J. C. Védrine, Eds. New York: Springer, 1994, pp. 45–60.
- [44] D. C. Boffito *et al.*, "Spectroscopy," in *Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers*, Second Edi., G. . Patience, Ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2018, pp. 339–383.
- [45] E. Garbowsky and H. Praliaud, "Electronic spectroscopy," in *Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials*, B. Imelik and J. C. Védrine, Eds. Amsterdam: Springer, 1994, pp. 61–90.

-
- [46] M. Fadoni and L. Lucarelli, "Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 120, A. Dabrowski, Ed. Elsevier, 1999, pp. 177–225.
- [47] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982.
- [48] ASTM, *Standard Practice for Calculation of Pore Size Distributions of Catalysts and Catalyst Carriers from Nitrogen Desorption Isotherms*. United States, 2012, pp. 1–6.
- [49] J. R. H. Ross, *Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [50] A. Yoshida, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama, "Scanning Electron Microscopy," in *Materials Science and Engineering of Carbon*, Tsinghua University Press Limited, 2016, pp. 71–93.
- [51] T. Kogure, "Electron Microscopy," in *Handbook of Clay Science*, 2nd ed., vol. 5, Elsevier Ltd., 2013, pp. 275–317.
- [52] M. Aziz and A. F. Ismail, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy," in *Membrane Characterization*, Elsevier B.V., 2017, pp. 81–93.

Capítulo 2. Estado actual del tema

Resumen

En el presente capítulo se presenta aspectos relacionados con la obtención de metanol a partir de gas de síntesis, de la misma manera, se abordan aspectos relacionados con la oxidación catalítica de metanol tales como condiciones de reacción y propiedades requeridas en los catalizadores, así como, los productos de interés. Por otra parte, se estudian las características específicas requeridas para la oxidación selectiva de metano a metanol, partiendo de la premisa de la dificultad del proceso debido a la estabilidad de la molécula de metano, se ilustran los tipos de materiales catalíticos empleados y resultados de conversión y selectividad. Finalmente, se abordan las reacciones que pueden ocurrir y los productos que se pueden formar durante el proceso de oxidación catalítica de metano a metanol con el fin de comprender las implicaciones experimentales que trae tal proceso.

2.1 Obtención de metanol

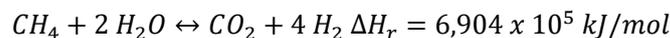
El metanol es un producto químico empleado como disolvente industrial, anti-congelante y combustible. De la misma manera, es utilizado para la obtención de múltiples productos químicos como formaldehído, ácido acético, dimetil éter, entre otros. El metanol es ampliamente estudiado debido a que presenta un gran número de ventajas, dentro de las cuales se encuentran: i) posee una alta relación carbono/hidrógeno lo cual genera una baja propensión a la formación de hollín, ii) existe como líquido a temperatura ambiente lo cual facilita su almacenamiento, iii) puede ser extraído de recursos renovables y iv) es biodegradable [1].

El metanol puede obtenerse a partir de múltiples fuentes incluyendo biomasa y carbón. Sin embargo, se considera el gas natural como la mejor opción para la obtención de este alcohol [2]. La razón del gas natural como la mejor materia prima para la obtención de metanol se debe principalmente a la alta disponibilidad en comparación con la biomasa o carbón; así mismo, es considerado un proceso amigable con el ambiente. El metanol puede ser empleado para la obtención de gasolina y productos químicos de valor comercial a través de procesos catalíticos. Por ejemplo, a partir de metanol se puede obtener formaldehído, ácido acético, metil tert-butil éter, pero, también, de gasolina u olefinas [3].

El metanol se produce industrialmente en un proceso de tres pasos: i) obtención del gas de síntesis, ii) síntesis de metanol a partir de gas de síntesis y iii) purificación y separación. El gas de síntesis puede obtenerse por reformado de gas natural e hidrocarburos líquidos, pero también se puede obtener por gasificación de carbón y biomasa. En este aspecto, la ruta ampliamente usada es el reformado de vapor de gas natural con respecto al uso de hidrocarburos líquidos o carbón [4]. Durante la obtención de gas de síntesis, el cual es una mezcla de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂) el gas natural reacciona con vapor de agua (H₂O_(g)) sobre un catalizador de Ni/Al₂O₃. En este proceso ocurren dos reacciones endotérmicas de reformado de metano con vapor de agua (ecuación 2.1 y 2.2); así mismo, una reacción exotérmica ocurre al mismo tiempo para producir CO₂ + H₂ a partir de H₂O_(g) y CO (ecuación 2.3) [5].



Ecuación 2. 1



Ecuación 2. 2



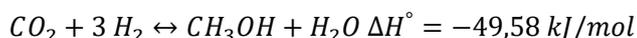
Ecuación 2. 3

Es claro que las reacciones 2.1 y 2.2 son altamente endotérmicas y se llevan a cabo en un reactor tubular alrededor de 900°C a presiones entre 15-30 atm en fase gaseosa [2]. Evaluando diferentes catalizadores para este proceso se ha identificado que el níquel es la mejor opción debido a su estabilidad, costo y una rápida frecuencia de conversión [6]. De la misma manera, catalizadores con poros grandes son preferidos debido a la alta velocidad de flujo requerido en el proceso [7]. En este proceso se emplea un exceso de vapor de agua con respecto al requerimiento estequiométrico con el fin de evitar la formación de hollín sobre el catalizador. Por último, se ha establecido que alrededor del 90-92% de CH₄ es convertido en CO, CO₂ y H₂ [8].

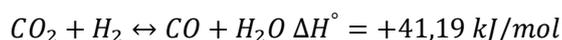
Tras la obtención del gas de síntesis, sigue el proceso de obtención de metanol, el cual inicialmente fue desarrollado en la década de 1920 [9]. El proceso original a alta presión operaba entre 250 y 300 atm y alrededor de 320 y 450 °C empleando un catalizador relativamente resistente a envenenarse con cloro o azufre, el cual se basa en óxido de zinc soportado en óxido de cromo (ZnO/Cr₂O₃) [2]. Posteriormente, a inicios de la década de 1960 se realizaron nuevas formulaciones de catalizadores más activos a base de cobre y con la ventaja de obtener gas de síntesis libre azufre. De la misma manera, las condiciones de operación se hicieron menos severas trabajando ahora en un rango de temperatura de 200-300 °C y entre 50 y 100 atm [10]. En cuanto al proceso, las reacciones de síntesis de metanol limitadas en el equilibrio se favorecen a baja temperatura, pero tal baja temperatura tiene un efecto adverso sobre la actividad del catalizador. Por otra parte, altas temperaturas incrementan la actividad del catalizador, sin embargo, la selectividad a metanol disminuye ya que se forman otros productos como dimetil éter, alcoholes de más átomos de carbono, formiato de metilo y acetona. De esta manera, para asegurar la actividad del catalizador y un uso efectivo del calor de reacción, los convertidores de metanol son operados a una temperatura en el rango de 200-300 °C [11]. Dependiendo del proceso tecnológico empleado, el gas de síntesis puede ser lavado, comprimido y calentado antes de entrar al reactor de síntesis de metanol, está mezcla fresca se combina con gas de síntesis reciclado sin reaccionar y son enviados al convertidor donde tiene lugar la obtención de metanol (ecuaciones 2.4, 2.5 y 2.6) [12].



Ecuación 2. 4



Ecuación 2. 5



Ecuación 2. 6

De acuerdo con la ecuación 2.4, la reducción de CO es un proceso exotérmico limitado por el equilibrio y favorecido a bajas temperaturas en fase gaseosa. Para lograr

una razonable tasa de conversión industrial es necesario usar catalizadores específicos y altas presiones para equilibrar la disminución de moles durante la síntesis [13]. Con base en lo anterior, la reacción se lleva a cabo sobre catalizadores de óxido de cobre y óxido de zinc sobre alúmina ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$). En este proceso, la selectividad del catalizador hacia metanol es alta; sin embargo, para fines comerciales la conversión por paso es baja, por lo cual se necesita de un proceso costoso de reciclado [2].

El último paso para la obtención de metanol a través de gas de síntesis es la separación y purificación. En este aspecto, el metanol producido contiene agua, gases disueltos y una pequeña cantidad de hidrógeno. Bajo condiciones normales de operación solo una pequeña cantidad de co-productos existe. Estas impurezas son removidas en la sección de purificación que consiste en dos columnas de destilación donde se separan los compuestos con bajo punto de ebullición y los gases son evaporados [14]. El metanol estabilizado es destilado en un sistema de dos pasos, primero a presión y luego a presión ambiente para obtener así el alcohol purificado [2].

De acuerdo con lo anterior, se observa la alta inversión energética y por ende económica que se realiza para la obtención de metanol. Dicha inversión se ve suplida debido a la gran demanda que tiene el alcohol como molécula plataforma para la obtención de otros productos químicos de interés comercial. En la siguiente sección se presenta algunos de los productos químicos que se pueden obtener a partir de metanol empleando procesos catalíticos, se abordará las condiciones de operación, así como, los valores de conversión de metanol y selectividad a cada uno de los productos.

2.2 Oxidación catalítica de metanol

Durante las tres últimas décadas, se han estudiado diferentes materiales catalíticos con diferentes propiedades físicas y químicas, en procesos de transformación selectiva de metanol, para la obtención de productos químicos de interés comercial como: formaldehído, ácido acético, dimetil éter, entre otros. En este aspecto, es importante conocer las características del catalizador, así como, las condiciones del proceso pues influirán en el producto a obtener. De esta manera, cuando una molécula de metanol reacciona con centros ácidos Brønsted se produce principalmente dimetil éter. Por otra parte, cuando la reacción de metanol tiene lugar en sitios redox (por ejemplo $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ o $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) el principal producto de reacción es el formaldehído y en menor proporción otros productos oxigenados como formiato de metilo y dimetoximetano, obtenidos por la oxidación parcial del metanol u óxidos de carbono, obtenidos por combustión [15].

Con base en lo anterior, los productos asociados a procesos catalíticos de metanol se presentan en la figura 2.1. Estos se pueden obtener mediante reacciones redox, o por catálisis ácida, o por ambas.

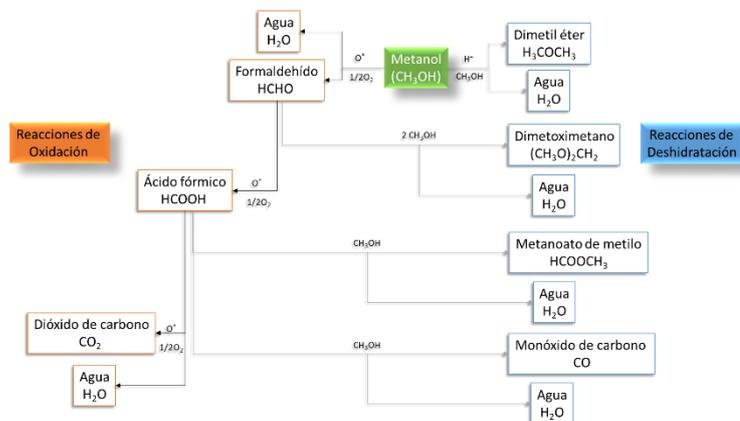


Figura 2. 1 Productos de oxidación o deshidratación catalítica de metanol. Adaptado de [16]

En efecto, las reacciones implicadas en la transformación de metanol se dividen principalmente en dos grupos: i) mediante reacciones de oxidación (formaldehído, ácido fórmico u óxidos de carbono), las cuales necesitan, además, oxígeno en la alimentación (aunque el oxígeno selectivo sean especies O^{2-} del catalizador); y ii) reacciones de deshidratación, las cuales se llevan a cabo en ausencia de oxígeno, sobre centros ácidos (dimetil éter).

De la misma manera, se puede observar que, con excepción de la formación de dimetil éter, el resto de productos necesitan al menos un paso de oxidación [16]. En cuanto al dimetil éter, la selectividad puede ser descrita por la habilidad del catalizador de llevar a cabo procesos de deshidratación, lo cual es generalmente relacionado con el carácter ácido del mismo [17].

El mecanismo de oxidación catalítica de metanol ha sido investigado ampliamente y sugiere, en un primer paso, la formación de grupos metóxi [18], [19]. La formación de estos grupos intermedios se debe a la adsorción disociativa de metanol sobre un sitio dual ácido-base, formado por un catión accesible y un ion oxígeno de la superficie [20], [21]. La posterior transformación de los grupos metóxi adsorbidos se debe principalmente a dos aspectos: i) fuerza ácida del centro activo sobre el cual están adsorbidos (influencia hacia reacciones de deshidratación) y ii) la naturaleza de los centros activos cercanos (influirán hacia reacciones redox). Dicho de otra manera, la desorción de los productos de reacción puede ser más favorecida sobre sitios ácidos débiles con respecto a sitios ácidos fuertes [19]. De acuerdo con lo anterior, la formación selectiva de formaldehído requiere de sitios relativamente ácidos [16].

Si los sitios ácidos son muy fuertes y la temperatura de reacción es lo suficientemente baja, el tiempo de residencia de especies formaldehído se vuelve lo suficientemente largo para formar especies dioximetileno [22], [23]. Estas especies dioximetileno pueden reaccionar con grupos metóxi (CH_3-O-) o metanol adsorbido en sitios cercanos

y formar dimetoximetano [18]. En efecto, esta reacción no ocurre a alta temperatura ya que la velocidad de desorción de formaldehído se mejora con el aumento de esta con respecto a la velocidad de reacción para formar especies dioximetileno [16]. Por otra parte, si los sitios ácidos y básicos son más fuertes que los necesarios para formar dimetoximetano, las especies dioximetileno son oxidadas y se forman especies de tipo metanoato, las cuales reaccionan rápidamente con metanol para formar metanoato de metilo o son oxidadas a dióxido de carbono [23]–[25]. Por último, si están presentes sitios ácidos fuertes y centros básicos débiles se formará preferentemente dimetil éter. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se puede distinguir tres grandes situaciones en el proceso de oxidación catalítico de metanol las cuales influirán en los productos a obtener: i) sitios catalíticos fuertemente ácidos potenciarán la producción de dimetil éter, ii) sitios catalíticos fuertemente básicos conducirán a la formación de óxidos de carbono y iii) materiales catalíticos bifuncionales (carácter ácido y básico, con centros activos capaces de ceder especies O^{2-}) conducirán a productos de oxidación parcial, preferentemente formaldehído [16].

Uno de los métodos industriales para la producción de formaldehído a partir de metanol emplea materiales catalíticos de molibdato de hierro [26]. El primer reporte de catalizadores de molibdato de hierro como buena opción para la oxidación de metanol a formaldehído fue en 1931 [27]. De esta manera, catalizadores de molibdato de hierro se comenzaron a emplear industrialmente para la oxidación de metanol a formaldehído en la década de 1950. Más recientemente, se ha confirmado que la presencia de MoO_3 cristalino en exceso en catalizadores de molibdato de hierro incrementa dramáticamente el rendimiento catalítico durante la reacción de oxidación selectiva de metanol [28]. De la misma manera, estudios de la superficie de catalizadores de molibdato de hierro han permitido concluir: i) es sumamente importante que la superficie este dominada por especies de molibdeno y ii) el molibdeno tiende a segregarse sobre la superficie, aunque los niveles de carga sean muy bajos [28].

Por otra parte, otro de los métodos industriales en la oxidación de metanol a formaldehído emplea catalizadores de plata, en el que se ha considerado que las características de las especies de oxígeno en estos catalizadores son críticas para la obtención del producto de interés. Usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) *in situ* para examinar la interacción del oxígeno con la plata en diferentes estructuras (laminas, polvos, cristales simples) se detectaron cinco especies diferentes de oxígeno llamadas $O_{\alpha 1}$, $O_{\alpha 2}$, $O_{\alpha 3}$, O_{β} y O_{γ} [29]. La especie $O_{\alpha 1}$ se asigna a la formación de oxígeno inducido en la reconstrucción de las caras de cristal de la plata, mientras que la especie $O_{\alpha 2}$, que tiene un menor carácter oxidante que $O_{\alpha 1}$, está localizado en los escalones y bordes sobre la superficie de la plata. $O_{\alpha 3}$ es un oxígeno electrofílico, el cual comprende especies con deficiencia de electrones como superóxido (O_2^-), peróxido (O_2^{2-}) y especies de ion radical (O^-) [30]. O_{β} es asignado a átomos de oxígeno localizados en la estructura másica (interior) de la plata; por último, O_{γ} es estable a altas temperaturas (similares a las utilizadas industrialmente en el proceso de oxidación de metanol) y se le atribuye de ser el sitio activo para la síntesis de formaldehído. De esta manera, se puede considerar al O_{γ}

como un oxígeno nucleofílico el cual incluye especies saturadas como grupos oxígeno terminal M=O, grupos con puentes oxígeno M-O-M, los dos con oxígeno en un estado nominal (O^{2-}); en los cuales los iones oxígeno están empaquetados con los iones metálicos más pequeños que se sitúan en los agujeros octaédricos y tetraédricos entre los iones de oxígeno [30].

Además, de los catalizadores empleados en la industria, se ha llevado a cabo numerosos estudios sobre el posible empleo de otros elementos. Entre ellos se destacan los catalizadores basados en óxido de vanadio (másico o soportado). De esta manera, mediciones catalíticas muestran que la selectividad a formaldehído es entre el 90 y 99 % en mol cuando se emplea VO_x/TiO_2 , VO_x/ZrO_2 , VO_x/Nb_2O_5 y VO_x/CeO_2 y selectividades a formaldehído del 50 % en mol fueron observadas para VO_x/Al_2O_3 [31]. Teniendo en cuenta lo anterior, en la tabla 2.1 se resumen algunos de los trabajos realizados referente a la oxidación catalítica de metanol. En esta se presenta, además, las condiciones de reacción, así como, el porcentaje de conversión de metanol y la selectividad a los diferentes productos obtenidos.

Se puede observar que, cuando se emplean materiales catalíticos con propiedades redox reconocidas como es el caso de los óxidos de vanadio, se pueden alcanzar valores altos de conversión de metanol y selectividad a formaldehído (98 % y 75 % en mol, respectivamente).

Por otra parte, selectividades altas hacia dimetil éter (80 % en mol) son observadas con catalizadores con reconocidas propiedades ácidas como es el caso de especies cristalinas de óxidos de tungsteno. De acuerdo con lo anterior, procesos que busquen la oxidación catalítica de metanol siguen abiertos y se estudian diferentes catalizadores con propiedades físicas y químicas definidas acorde con los productos de reacción que se desea. En el siguiente apartado se abordará la oxidación catalítica de metano, que, si bien es más compleja debido a la estabilidad de la molécula con respecto al metanol, ha sido y seguirá siendo tema de interés de la comunidad científica.

Tabla 2.1 Algunos ejemplos para la oxidación catalítica selectiva de metanol.^a

Alimentación	Catalizador	Temp. (°C)	Presión (Atm)	Conversión (% mol)	Selectividad (% mol)	Ref.
CH ₃ OH Aire	V ₂ O ₅	640	1	98	75 (CH ₂ O)	[32]
	10% K ₂ SO ₄ /V ₂ O ₅			90	90 (CH ₂ O)	
	40% K ₂ SO ₄ /V ₂ O ₅			50	95 (CH ₂ O)	
CH ₃ OH Aire	V ₂ O ₅	200	1	90	90 (CH ₂ O) 10 (DME) 5 (CO)	[33]
CH ₃ OH Aire	V ₂ O ₅	300	1	100	60 (CH ₂ O) 20 (CO) 5 (CO ₂)	[34]
CH ₃ OH Oxígeno Nitrógeno	SnO ₂	325	1	16	8 (DME) 2 (FM) 90 (CO _x)	[35]
	V ₂ O ₅ /SnO ₂ (0,05)	225		40	5 (CH ₂ O) 10 (FM) 85 (CO _x)	
	V ₂ O ₅ /SnO ₂ (0,2)			90	2 (CH ₂ O) 98 (CO _x)	
CH ₃ OH Oxígeno Nitrógeno	SiO ₂ -WO ₃	--	1	13	68 (DME) 2 (CH ₂ O) 30 (CO _x)	[36]
				54	80 (DME) 3 (CH ₂ O) 17 (CO _x)	
	SiO ₂ -Au	--	1	7	98 (DME) 2 (DMM)	
				47	67 (DME) 18 (CH ₂ O) 5 (DMM) 10 (CO _x)	
CH ₃ OH Oxígeno Helio	5% Al-V-PO	200	1	12	100 (CH ₂ O)	[37]
		250		30	100 (CH ₂ O)	
		400		100	15 (CH ₂ O) 85 (CO _x)	

^a) **CH₂O**: Formaldehído; **DME**: Dimetil éter; **FM**: Formiato de metilo; **DMM**: Dimetóxi metano; **CO_x**: Óxidos de carbono (CO₂+CO).

2.3 Oxidación catalítica de metano

La transformación de metano, el mayor componente de gas natural en productos de mayor valor ha sido una tarea difícil ya que es extremadamente difícil de activar. En la molécula de metano, que consiste de un átomo de C rodeado por cuatro átomos de H (CH_4), la hibridación sp^3 de los orbitales atómicos del carbono hacen el enlace carbono-hidrógeno muy fuerte [38]. De la misma manera, otra barrera para convertir metano en productos químicos, es que los productos de reacción son menos estables termodinámicamente que el CH_4 y por lo tanto son convertidos en productos no deseados, como óxidos de carbono [38].

En las últimas décadas se ha dedicado mucho esfuerzo en desarrollar procesos efectivos y tecnología para la utilización óptima del abundante gas natural, cuyo principal constituyente es metano. Se considera que en el futuro próximo el metano será una de las principales fuentes de hidrocarburos para la obtención de productos de interés mundial, así como, de combustibles [39]. En este aspecto, desde el inicio de la catálisis se ha evaluado la producción de productos químicos y energía a partir de metano. Los métodos para convertir metano en productos de mayor valor incluyen: i) La conversión eficiente de metano en gas de síntesis basada en la oxidación parcial a bajos tiempo de contacto [40]. ii) Acoplamiento de la oxidación parcial con vapor endotérmico y reacciones de reformado de CO_2 [41]. iii) Acoplamiento oxidativo de metano a etano y eteno [42]. iv) Reformado de metano para la producción de hidrógeno libre de CO para celdas de combustible [43], [44]. Por último, v) utilización de metano para obtener hidrocarburos con mayor número de átomos de carbono [45]. Se destaca que la mayoría de estos procesos son conducidos en presencia de catalizadores de óxidos de metales bajo condiciones específicas de reacción.

Con base en lo anterior, el primer paso para tener en cuenta en la conversión de metano es la activación del enlace C-H, independientemente del proceso que se busque. Por ejemplo, en la combustión catalítica de metano para la obtención de energía y generación de calor, una vez se rompe el primer enlace, reacciones secuenciales de oxidación a CO_2 y H_2O son relativamente fáciles [38]. Así mismo, un entendimiento básico de la activación de los enlaces C-H en el metano es de vital importancia ya que esto permite evaluar la influencia de los parámetros catalíticos y de proceso, sobre la velocidad y eficiencia del mismo [46]. Varios tipos de catalizadores (incluyendo óxidos no reducibles, óxidos reducibles y metales) son capaces de oxidar el metano con una variación de eficiencias. Es importante resaltar, que es más difícil activar el enlace C-H en el metano, que en otros hidrocarburos; ya que la adsorción que presenta sobre óxidos o superficies metálicas oxidadas es muy débil [47]. Con base en lo anterior, una fuerte adsorción del hidrocarburo es un prerequisite para iniciar el proceso catalítico; sin embargo, otros factores como la temperatura también afectan la velocidad. Así mismo, la activación de metano sobre óxidos requiere temperaturas relativamente altas observándose contribuciones importantes de la fase gaseosa [48].

A pesar de la influencia de la temperatura, se considera que la activación inicial del enlace C-H del metano es un proceso catalizado en la superficie la cual involucra una rotura homolítica o heterolítica. Hasta el momento, no hay un acuerdo general acerca del verdadero mecanismo involucrado ya que el enlace C-H en el metano es solo muy débilmente ácido ($pK_a = 46$). Se deduce que los sitios de la superficie capaces de desprotonar el metano deben ser fuertemente básicos, así mismo, se puede esperar que dichos sitios adsorban fuertemente CO_2 y por lo tanto se auto envenenen rápidamente. De hecho, evidencias de reacciones de intercambio isotópico H-D las cuales ocurren por división homolítica de C-H y C-D, muestran que incluso pequeñas trazas de CO_2 causan un envenenamiento casi completo de esta reacción [38].

Por otra parte, varios autores han propuesto que la activación del enlace C-H ocurre a través de la desprotonación, la evidencia que soporta tal propuesta no es enteramente clara. Por ejemplo, Choudhary and Rane han comparado la actividad de varios óxidos para la conversión de metano con las propiedades ácido-base de los catalizadores, pero han fallado en encontrar una correlación simple [48]. Ellos proponen que tanto sitios ácidos como básicos serían importantes y racionalizan los resultados sugiriendo la ocurrencia de un par ácido-base como el sitio activo, el cual incluye un catión metálico (el sitio ácido) y un anión óxido (el sitio básico). La desprotonación conduciría a la formación de un $OH(ads)$ y un ion CH_3^- enlazado a un catión metálico [48].

Así, uno de los procesos para el aprovechamiento de metano es la combustión catalítica, para este caso, el diseño de un catalizador adecuado sigue siendo una preocupación y mucho esfuerzo ha sido direccionado hacia el diseño de un catalizador robusto y activo, así como, en el desarrollo de tecnologías innovadoras para la combustión catalítica en unidades de generación de energía [38]. El sistema de catalizador usado en combustión generalmente consiste de un componente activo y un soporte. El gran número de sistemas de catalizadores para este proceso hacen difícil categorizarlos sistemáticamente. Así mismo, gran complejidad es introducida ya que ciertos componentes que son activos por sí mismos como catalizadores para la combustión, pueden ser usados como soportes en otro sistema catalítico (por ejemplo, perovskitas y hexaaluminatos) [49].

Otras rutas químicas para la conversión directa de metano en productos de valor como CH_3OH y CH_2O , involucra la oxidación parcial bajo condiciones específicas de reacción [50], [51]. Como regla general, este proceso de conversión usa mezclas ricas en combustible con el oxidante para minimizar el grado de reacciones de combustión. Igualmente, las reacciones de oxidación en fase gaseosa requieren altas temperaturas las cuales influyen en el control de la selectividad de los productos deseados. Múltiples catalizadores se han empleado buscando la oxidación selectiva de metano, entre los más prominentes se encuentran óxidos de metales, la mayoría de ellos óxidos de metales de transición [38].

Con base en el anterior panorama, se observa que la activación del metano es el paso inicial y fundamental para ser empleado como materia prima en un proceso catalítico. Una vez activado el metano y dependiendo de las condiciones de reacción, así como,

el tipo de catalizador se puede optar por la obtención de gran variedad de productos, dentro de los cuales se encuentra: olefinas (etileno, acetileno), aromáticos (benceno, tolueno), oxigenados (metanol, formaldehído, ácido acético, acetato de metilo), halogenuros de alquilo (clorometano, diclorometano, cloroformo), así como, largas cadenas de hidrocarburos tales como combustibles destilados y gasolina [39].

De los productos citados, la mayor demanda de mercado es hacia líquidos de cadenas largas de hidrocarburos para la producción de combustibles limpios [39]. A partir de olefinas y oxigenados por varias combinaciones se pueden transformar catalíticamente en dichas cadenas largas de hidrocarburos para ser usados como gasolina o combustible de avión. En cuanto al benceno, es usado como materia prima para la producción de etilbenceno, el cual sirve como precursor para estireno. En este aspecto, un uso extendido de benceno sobre el tolueno en los recientes años ha estimulado el uso de tolueno para formar benceno a través de procesos de hidrodesalquilación [39].

Con base en lo presentado anteriormente y teniendo claridad que uno de los productos químicos de gran interés comercial es el metanol, a continuación, se abordará los aspectos relacionados con la oxidación selectiva de metano a metanol, incluyendo los tipos de catalizadores empleados, así como las condiciones de operación.

2.3.1 Oxidación catalítica selectiva de metano a metanol

Procesos catalíticos comunes para activar el metano típicamente siguen alguno de los enfoques que se presentan en la figura 2.2 [52]. Uno de ellos es la deshidrogenación endotérmica directa de CH_4 a $-\text{CH}_2-$ y H_2 empleando altas temperaturas (500 – 1000°C). Algunos ejemplos de esta línea de trabajo son la aromatización de metano para la producción de benceno e hidrógeno, empleando catalizadores Mo-ZSM-5 y la pirólisis de metano para la producción de hidrocarburos de dos átomos de carbono [49], [53]. Por otra parte, el otro enfoque está direccionado a la deshidrogenación oxidativa (exotérmica) u oxidación parcial, empleando oxígeno o agua como oxidantes económicos. También pueden emplearse otros oxidantes (menos usados) tales como halógenos o azufre. En esta línea, se observan como ejemplo la oxidación parcial de metano a CH_3X ($\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OSO}_3\text{H}$), el acoplamiento oxidativo a etano o eteno y la oxidación parcial a gas de síntesis [50].

Como se mencionó previamente, en refinerías el metano es convertido por oxidación en gas de síntesis con el objetivo de obtener hidrógeno por vía de reformado de vapor sobre catalizadores de níquel, seguido por una segunda reacción para producir más hidrógeno y dióxido de carbono. En este proceso, se genera alrededor de 8 toneladas de CO_2 por tonelada de hidrógeno producido [39]. Por otra parte, un proceso típico a gran escala para la obtención de líquidos a partir de gas por la vía Fischer Tropsch procede por un proceso de oxidación parcial ligeramente exotérmico, seguido por reacciones de acoplamiento carbono – carbono, empleando materiales catalíticos de cobalto, hierro o

rutenio [54]. Este proceso catalítico generalmente aplica condiciones bastante severas para activar la molécula estable de metano, favoreciendo termodinámicamente la formación de monóxido de carbono como producto intermedio el cual es muy reactivo [39].

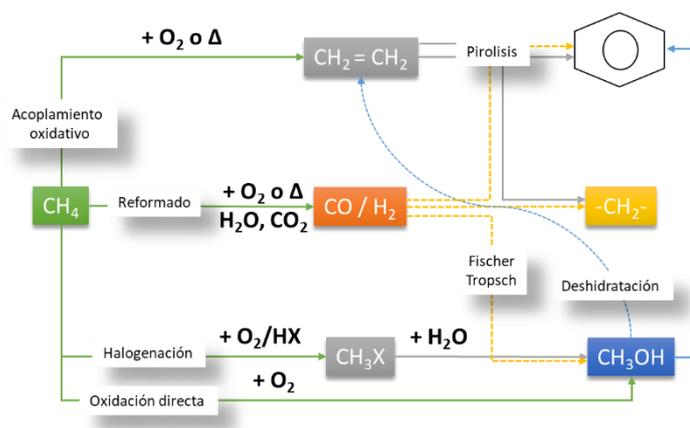
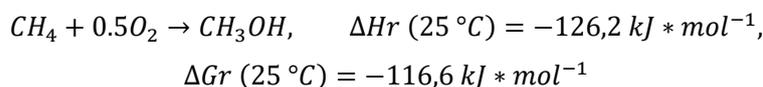


Figura 2. 2 Enfoques para el aprovechamiento de metano. Adaptado de ref. [39].

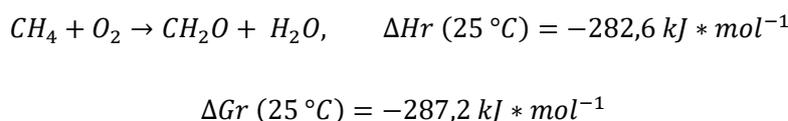
Una de las opciones de emplear el metano es la oxidación catalítica selectiva para la producción de metanol o formaldehído la cual ha captado la atención de los investigadores desde el inicio de la catálisis. El metano es el principal constituyente del gas natural, mientras que el metanol es empleado como combustible y como materia prima en la industria química. En las décadas recientes, el mecanismo para la oxidación parcial de metano a metanol o formaldehído sobre catalizadores de óxido de metal ha sido tema de interés de muchos investigadores. Sin embargo, a pesar de los extensos estudios teóricos y experimentales, los procesos químicos implicados no han sido totalmente comprendidos y todavía dan lugar a controversia [55].

Algunos estudios sugieren que el metano se oxida directamente a formaldehído y metanol y luego a CO y el CO₂ mediante reacciones consecutivas [56]. Otros autores, proponen la existencia de un proceso paralelo consecutivo [57]. Por otra parte, algunos sugieren que la oxidación de metano sobre catalizadores de PdO sigue un mecanismo de oxidación reducción de tipo Mars-van Krevelen [58].

Observando un poco el proceso, se reconoce que la oxidación parcial de metano presenta importantes retos termodinámicos. Típicamente las reacciones tienen lugar alrededor de los 500°C buscando como productos deseados metanol o formaldehído (ecuación 2.7 y 2.8) empleando diferentes catalizadores. Se destaca que las reactividades inherentes de los productos de reacción (metanol y formaldehído) con respecto al metano resultan en rendimientos de aproximadamente el 2% [59].



Ecuación 2. 7



Ecuación 2. 8

A pesar de que el proceso de producción de metanol por la ruta de gas de síntesis en dos etapas está establecido, se ha prestado mucho énfasis en proponer un camino catalítico de un solo paso. De esta manera, se ha evaluado entre otras opciones: i) óxidos metálicos soportados (Cu/SiO₂, Cu/MoO₃) [60]. ii) Sitios metálicos soportados en zeolitas tipo ZSM-5 (Cu-ZSM-5, CuFe/ZSM-5) [61]. iii) Heteropoliácidos como (NH₄)₆HSiMo₁₁FeO₄₀, (NH₄)₄PMo₁₁FeO₃₉ y H₄PMo₁₁VO₄₀ [62].

De esta manera, una revisión a los catalizadores empleados en la oxidación selectiva de metano sugiere la presencia de metales específicos que suministren actividad y selectividad a los productos de interés. Es así que, especies de óxidos metálicos complejos (MO(H₂O)_p²⁺) han sido investigados. Dentro de los metales empleados se encuentran V, Cr, Mn, Fe, Co (p=5) y Ni y Cu (p=4) [63]. Para la oxidación parcial de metano a metanol, se encontró que el paso determinante de la velocidad de la reacción es la abstracción de hidrógeno (como se ha mencionado previamente) la cual se correlaciona con la menor energía de vacantes en el orbital molecular de las especies (MO(H₂O)_p²⁺). Así mismo, especies FeO²⁺ son las más eficientes en la abstracción de hidrógeno y en menor medida, pero también viables se encontraron especies tipo CoO²⁺ y MnO²⁺ [63].

Uno de los grandes retos durante la oxidación directa de metano a metanol es que el metanol formado permanece adsorbido fuertemente sobre la superficie como especies metóxi (-OCH₃) y para separarlo se requiere un paso adicional de ruptura de la interacción metóxi sitio activo del catalizador. Bajo las condiciones de reacción, la alta temperatura facilita la oxidación de las especies metóxi a monóxido y dióxido de carbono, lo cual incurre en un gran reto de diseño de catalizadores para favorecer la oxidación parcial de metano, pero a su vez la desorción rápida de metanol.

Con base en lo anterior un gran número de investigaciones se han realizado buscando resultados alentadores en la oxidación directa de metano a metanol. En la tabla 2.2 se relacionan algunos de los materiales empleados indicando valores de conversión de metano y selectividad a metanol. Se observa que a valores bajos de conversión de metano (menor a 20 % en mol) se reportan los valores más altos de selectividad a metanol (60 % en mol). Lo anterior es atribuido principalmente a que las reacciones secuenciales

o paralelas no se favorecen a baja temperatura de reacción. Sin embargo, si la temperatura de reacción incrementa, la activación de metano es favorecida formando especies metilo o metóxi, las cuales fácilmente producen los productos más estables (termodinámicamente) que son los óxidos de carbono.

Tabla 2. 2 Materiales catalíticos empleados en la oxidación selectiva de metano o gas natural (GN) a metanol

Alimentación	Catalizador	Temp. (°C)	Presión (Atm)	Conversión (% mol)	Selectividad (% mol)	Ref.
GN+Aire	Cu	350	185	18	12	[64]
GN+Aire	Cu	350	185	5	32	
CH ₄ +O ₂	MoO ₃ -Fe ₂ O ₃	439	52	2	65	
CH ₄ +O ₂	MoO ₃ -VO ₂	493	51	3	49	
CH ₄ +O ₂	Cu-SiO ₂	250-400	Nr	6	95	[65]
CH ₄ +O ₂	Co-Al ₂ O ₃	250-400	Nr	6	96	
CH ₄ +O ₂	Mineral sodalita	416	54	6	7	
CH ₄ +Aire	MoO ₃ -UO ₂	380-550	Nr	5	38	[66]
CH ₄ +Aire	Fe, Cu, Co-Zeolitas X y Y	273	Nr	5	53	[67]
CH ₄ +O ₂	Cu-MoO ₃	450	15	0,6	19	[68]
CH ₄ +O ₂	Fe-MoO ₃			0,5	14	
CH ₄ +O ₂	V-MCM-41	Nr	Nr	6	88	[69]
CH ₄ +O ₂	CsPW11Fe	923	Nr	4	7	[70]
CH ₄ +O ₂	CsPW11Co			6	7	
CH ₄ +N ₂ O	Fe-ZSM-5	300	Nr	2	9	[71]

Nr: no se reporta información.

Se observa en la tabla 2.2 que el proceso de oxidación directa de metano a metanol ha sido evaluado empleando diferentes condiciones de reacción, así como, gran variedad de materiales catalíticos. De este proceso, además de lo mencionado anteriormente de la activación de metano se puede definir como puntos clave: i) las propiedades catalíticas de los óxidos soportados son fuertemente afectadas por las interacciones metal soporte, influenciando la reproducibilidad y la dispersión de la fase activa, ii) la alta actividad y selectividad de los catalizadores soportados con respecto a los materiales máxicos, permite la formación de especies mixtas de óxido metálico y soporte, mejorando la ocurrencia de ciclos de reducción-oxidación y iii) la alta temperatura a la cual

se lleva la reacción de oxidación selectiva de metano a metanol (550 – 700°C) a diferencia de la temperatura a la cual se llevan oxidaciones de hidrocarburos de mayor tamaño (~450°C) no permiten predecir con total certeza el comportamiento catalítico de los materiales [72].

Tabla 2. 3 Posibles reacciones durante la oxidación catalítica de metano a metanol

Tipo reacción	Ecuación química
Deseada (Sitios redox)	$CH_4 + 0,5 O_2 \rightarrow H_3COH$
Competitiva (Sitios redox)	$CH_4 + O_2 \rightarrow H_2CO + H_2O$
	$CH_4 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2CO + H_2$
	$CH_4 + O_2 \rightarrow H_2CO + H_2O$
	$CH_4 + 1,5 O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O$
	$CH_4 + O_2 \rightarrow HCOOH + H_2$
	$CH_4 + 1,5 O_2 \rightarrow CO + 2 H_2O$
	$CH_4 + 0,5 O_2 \rightarrow CO + 2 H_2$
	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$
Competitiva (Sitios ácidos)	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2$
	$2 CH_4 + O_2 \rightarrow H_3COCH_3 + H_2O$
	$CH_4 + CH_4 \rightarrow H_3CCH_3 + H_2$
	$CH_4 + CH_4 \rightarrow H_2CCH_2 + 2 H_2$
Metanol obtenido (Sitios redox)	$CH_4 + CH_4 \rightarrow HCCH + 3 H_2$
	$H_3COH + 0,5 O_2 \rightarrow H_2CO + H_2O$
	$H_3COH + O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O$
	$H_3COH + O_2 \rightarrow CO + 2 H_2O$
	$H_3COH + O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$
Metanol obtenido (Sitios ácidos)	$H_3COH + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2$
	$H_3COH + HCOOH \rightarrow HCOOCH_3 + H_2O$
Formaldehído obtenido (Sitios redox)	$2H_2CO + O_2 \rightarrow 2HCOOH$
	$H_2CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO + H_2O$
	$H_2CO + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
Ácido fórmico (Sitios redox)	$HCOOH + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

De acuerdo con lo anterior y con el fin de comprender un poco más el proceso selectivo de metano a metanol, en la tabla 2.3 se presenta de forma comparativa las posibles reacciones que pueden ocurrir durante la oxidación catalítica de metano, bien como reacciones competitivas y/o pueden ocurrir entre los productos. Así, y de acuerdo con la tabla 2.3, se observa que los productos que se puede obtener durante la oxidación

catalítica de metano son: metanol, formaldehído, dimetil éter, metanoato de metilo u óxidos de carbono, siendo estos últimos los más estables termodinámicamente. En este aspecto, es importante notar que pueden ocurrir reacciones sobre los sitios ácidos del catalizador lo cual conlleva a la formación de dimetil éter. De la misma manera, se presentan las reacciones que pueden seguir una vez formado el metanol las cuales conllevan a la obtención de otros productos para el caso no deseados.

De esta manera se puede comprender lo complejo del proceso de oxidación catalítica de metano, ya que se debe luchar contra dos situaciones específicas. La primera de ellas relacionado con la activación de la molécula de metano para formar intermediarios tipo metil o metóxi que permitan la posterior formación de metanol. Una vez formado el metanol, la segunda situación problema se enfoca en la necesidad de una rápida desorción de la superficie del catalizador con el fin de evitar reacciones secuenciales que conlleven a otros productos de reacción.

Con base en lo expuesto anteriormente se evidencia una oportunidad innovadora para la síntesis de materiales catalíticos que favorezcan la oxidación selectiva de metano y metanol, de esta manera se plantea como situación problema ¿La oxidación selectiva de metano y metanol se puede alcanzar mediante el uso de materiales catalíticos de hierro, molibdeno, vanadio o la mezcla entre ellos, soportados en óxido de silicio? Para dar respuesta a la pregunta de investigación es necesario: i) identificar la relación más favorable de los componentes del material catalítico para lograr la oxidación selectiva de metano y metanol, ii) validar las condiciones de síntesis de los materiales catalíticos, iii) definir las condiciones del proceso para obtener metanol y formaldehído a partir de la oxidación selectiva de metano y metanol y iv) relacionar la estructura y composición química de los materiales catalíticos con el posible mecanismo de reacción que permita la oxidación selectiva de metano y metanol.

2.4 Conclusiones

El metanol puede ser obtenido de múltiples fuentes incluyendo biomasa y carbón; sin embargo, se considera el gas natural como la mejor opción para la obtención de este alcohol debido principalmente a la mayor disponibilidad en comparación con la biomasa o carbón; así mismo, es considerado un proceso amigable con el ambiente.

El metanol es típicamente producido en un proceso de tres pasos: i) preparación de gas de síntesis, ii) síntesis de metanol y iii) purificación y separación. El gas de síntesis puede ser obtenido por reformado de gas natural e hidrocarburos líquidos, también se puede obtener por gasificación de carbón y biomasa. La ruta ampliamente usada es el reformado de vapor de gas natural con respecto al uso de hidrocarburos líquidos o carbón.

La obtención de metanol requiere de una alta inversión energética y por ende económica la cual es suplida debido a la gran demanda que tiene el alcohol como molécula plataforma para la obtención de otros productos químicos de interés comercial.

El primer paso en la oxidación catalítica de metanol es la formación de grupos metóxi intermedios debido a la adsorción disociativa de metanol sobre un sitio dual ácido-base, formado por un catión accesible y un ion oxígeno de la superficie.

La molécula de metano consiste en un átomo de C rodeado por cuatro átomos de H (CH_4) donde la hibridación sp^3 de los orbitales atómicos del carbono hacen el enlace carbono-hidrógeno muy fuerte y estable, dificultando su activación y posterior obtención de productos químicos.

El proceso de producción de metanol por la ruta de gas de síntesis en dos etapas está fuertemente establecido, sin embargo, se ha prestado mucho énfasis en proponer un camino catalítico de un solo paso evaluando óxidos metálicos soportados, sitios metálicos encapsulados en zeolitas y heteropoliácidos.

Durante la oxidación directa de metano a metanol uno de los grandes retos se relaciona con el metanol formado ya que permanece adsorbido fuertemente sobre la superficie como especies metóxi ($-\text{OCH}_3$) y para separarlo se requiere un paso adicional de ruptura de la interacción metóxi sitio activo del catalizador.

La oxidación catalítica de metano involucra luchar contra dos situaciones específicas. La primera de ellas se relaciona con la activación de la molécula de metano para formar intermediarios tipo metil o metóxi que permitan la posterior formación de metanol. Una vez formado el metanol, la segunda situación problema se enfoca en la necesidad de una rápida desorción de la superficie del catalizador con el fin de evitar reacciones secuenciales que conlleven a otros productos de reacción.

2.5 Referencias

- [1] S. T. Yong, C. W. Ooi, S. P. Chai, and X. S. Wu, "Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9541–9552, 2013.
- [2] A. Riaz, G. Zahedi, and J. Klemes, "A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol," *J. Clean. Prod.*, vol. 57, pp. 19–37, 2013.
- [3] M. J. da Silva, "Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM)," *Fuel Process. Technol.*, vol. 145, pp. 42–61, 2016.
- [4] P. G. Cifre and O. Badr, "Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol," vol. 48, pp. 519–527, 2007.
- [5] A. Alizadeh, N. Mostoufi, and F. Jalali-Farahani, "Multiobjective Dynamic Optimization of an Industrial Steam Reformer with Genetic Algorithms," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 5, no. 1, 2007.
- [6] A. P. E. York, T. C. Xiao, M. L. H. Green, and J. B. Claridge, "Methane oxyforming for synthesis gas production," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 49, no. 4, pp. 511–560, 2007.
- [7] H. al-Qahtani, "Effect of ageing on a steam reforming catalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 66, no. 1, pp. 51–56, Jan. 1997.
- [8] J.-P. Lange, "Methanol synthesis: a short review of technology improvements," *Catal. Today*, vol. 64, no. 1–2, pp. 3–8, Jan. 2001.
- [9] P. J. . Tijm, F. . Waller, and D. . Brown, "Methanol technology developments for the new millennium," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 275–282, Nov. 2001.
- [10] S. S. Öztürk, Y. T. Shah, and W.-D. Deckwer, "Comparison of gas and liquid phase methanol synthesis processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 37, no. 3, pp. 177–192, Mar. 1988.
- [11] R. Malhotra, *Fossil Energy: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Oxford UK: Springer, 2012.
- [12] R. Raudaskoski, E. Turpeinen, R. Lenkkeri, E. Pongrácz, and R. L. Keiski, "Catalytic activation of CO₂: Use of secondary CO₂ for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts," *Catal. Today*, vol. 144, no. 3–4, pp. 318–323, Jun. 2009.
- [13] F. Manenti, S. Cieri, and M. Restelli, "Considerations on the steady-state modeling of methanol synthesis fixed-bed reactor," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 2, pp. 152–162, Jan. 2011.
- [14] G. Zahedi, A. Jahanmiri, and M. R. Rahimpour, "A Neural Network Approach for

-
- Prediction of the CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalyst Deactivation,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 3, no. 1, 2005.
- [15] D. Delgado *et al.*, “Influence of Phase Composition of Bulk Tungsten Vanadium Oxides on the Aerobic Transformation of Methanol and Glycerol,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 10, pp. 1204–1211, 2018.
- [16] J. M. Tatibouët, “Methanol oxidation as a catalytic surface probe,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 148, no. 2, pp. 213–252, 1997.
- [17] H. Hu and I. E. Wachs, “Catalytic properties of supported molybdenum oxide catalysts: In situ Raman and methanol oxidation studies,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 27, pp. 10911–10922, 1995.
- [18] Y. C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan, and I. E. Wachs, “Photo-oxidation of methanol using MoO₃TiO₂: Catalyst structure and reaction selectivity,” *J. Catal.*, vol. 94, no. 1, pp. 108–119, Jul. 1985.
- [19] J. S. Chung, R. Miranda, and C. O. Bennett, “Mechanism of partial oxidation of methanol over MoO₃,” *J. Catal.*, vol. 114, no. 2, pp. 398–410, Dec. 1988.
- [20] M. Ai, “Catalytic activity for the oxidation of methanol and the acid-base properties of metal oxides,” *J. Catal.*, vol. 54, no. 3, pp. 426–435, Oct. 1978.
- [21] N. Pernicone, F. Lazzarin, G. Liberti, and G. Lanzavecchia, “On the mechanism of CH₃OH oxidation to CH₂O over MoO₃-Fe₂(MoO₄)₃ catalyst,” *J. Catal.*, vol. 14, no. 4, pp. 293–302, Aug. 1969.
- [22] G. Busca, A. S. Elmi, and P. Forzatti, “Mechanism of selective methanol oxidation over vanadium oxide-titanium oxide catalysts: A FT-IR and flow reactor study,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 20, pp. 5263–5269, 1987.
- [23] G. Busca, “On the mechanism of methanol oxidation over vanadia-based catalysts: a FT-IR study of the adsorption of methanol, formaldehyde and formic acid on vanad,” *J. Mol. Catal.*, vol. 50, no. 2, pp. 241–249, Mar. 1989.
- [24] A. S. Elmi, E. Tronconi, C. Cristiani, J. P. Gomez Martin, P. Forzatti, and G. Busca, “Mechanism and Active Sites for Methanol Oxidation to Methyl Formate over Coprecipitated Vanadium-Titanium Oxide Catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, no. 4, pp. 387–393, 1989.
- [25] G. Busca, “Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanisms of their heterogeneously-catalyzed oxidation,” *Catal. Today*, vol. 27, no. 3–4, pp. 457–496, Feb. 1996.
- [26] L. Kong *et al.*, “Green and rapid synthesis of iron molybdate catalyst by mechanochemistry and their catalytic performance for the oxidation of methanol to formaldehyde,” *Chem. Eng. J.*, vol. 364, pp. 390–400, May 2019.
- [27] H. Adkins and W. R. Peterson, “The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum, and iron-molybdenum oxides,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, no. 4, pp.

1512–1520, 1931.

- [28] B. R. Yeo *et al.*, “The surface of iron molybdate catalysts used for the selective oxidation of methanol,” *Surf. Sci.*, vol. 648, pp. 163–169, 2016.
- [29] T. C. R. Rocha *et al.*, “The silver-oxygen system in catalysis: New insights by near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 13, pp. 4554–4564, 2012.
- [30] B. M. Reddy, “Redox Properties of Metal Oxides,” in *Metal Oxides Chemistry and Applications*, J. L. G. Fierro, Ed. New York, EE.UU: Taylor & Francis Group, 2006, pp. 215–236.
- [31] G. Deo and I. E. Wachs, “Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol,” *J. Catal.*, vol. 146, no. 2, pp. 323–334, Apr. 1994.
- [32] D. Monti, A. Reller, and A. Baiker, “Methanol oxidation on K₂SO₄-promoted vanadium pentoxide: Activity, reducibility, and structure of catalysts,” *J. Catal.*, vol. 93, no. 2, pp. 360–367, 1985.
- [33] D. Gasser, “Methanol oxidation on vanadium oxide catalyst prepared by in situ activation of amorphous vanadium pentoxide precursor,” *J. Catal.*, vol. 113, no. 2, pp. 325–333, 1988.
- [34] L. Briand, L. Gambaro, and H. Thomas, “Promotion effects of titanium on partial oxidation of methanol over vanadium pentoxide catalysts,” *J. Catal.*, vol. 161, no. 2, pp. 839–860, 1996.
- [35] C. T. Wang, M. T. Chen, and D. L. Lai, “Surface characterization and reactivity of vanadium-tin oxide nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 11, pp. 5109–5114, 2011.
- [36] D. P. Depuccio, L. Ruíz, E. Rodríguez, P. Botella, J. M. López Nieto, and C. C. Landry, “Investigating the Influence of Au Nanoparticles on Porous SiO₂-WO₃ and WO₃ Methanol Transformation Catalysts,” *J. Phys. Chem.*, vol. 120, pp. 27954–27963, 2016.
- [37] G. C. Behera and K. Parida, “Selective gas phase oxidation of methanol to formaldehyde over aluminum promoted vanadium phosphate,” *Chem. Eng. J.*, vol. 180, pp. 270–276, 2012.
- [38] R. M. Navarro, M. A. Peña, and J. L. G. Fierro, “Methane Oxidation on Metal Oxides,” in *Metal Oxides Chemistry and Applications*, J. L. G. Fierro, Ed. New York, EE.UU: Taylor & Francis Group, 2006, pp. 463–482.
- [39] W. Taifan and J. Baltrusaitis, “CH₄ conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, 2016.
- [40] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, and S. D. Sansare, “Selective Oxidation of Methane to CO and H₂ over Ni/MgO at Low Temperatures,” *Angew. Chemie*, no. 9,

pp. 1189–1190, 1992.

- [41] A. Ashcroft, A. Cheetham, and M. Green, “Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide,” *Nature*, vol. 352, pp. 225–226, 1991.
- [42] J. S. Lee and S. T. Oyama, “Catalysis Reviews : Science and Engineering Oxidative Coupling of Methane to Higher Hydrocarbons,” *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 30, no. 2, pp. 249–280, 1988.
- [43] R. Aiello, J. E. Fiscus, H.-C. zur Loye, and M. D. Amiridis, “Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 192, no. 2, pp. 227–234, Feb. 2000.
- [44] T. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. Chusuei, A. Klinghoffer, and D. Goodman, “Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane,” *J. Catal.*, vol. 199, no. 1, pp. 9–18, Apr. 2001.
- [45] M. M. Koranne, D. W. Goodman, and G. W. Zajac, “Direct conversion of methane to higher hydrocarbons via an oxygen free, low-temperature route,” *Catal. Letters*, vol. 30, no. 1–4, pp. 219–234, 1995.
- [46] R. Burch, D. J. Crittle, and M. J. Hayes, “C–H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts,” *Catal. Today*, vol. 47, no. 1–4, pp. 229–234, Jan. 1999.
- [47] R. Burch and M. J. Hayes, “C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 13–33, Nov. 1995.
- [48] K. Campbell, E. Morales, and J. Lunsford, “Gas-Phase Coupling of Methyl Radicals during the,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 25, pp. 7900–7901, 1987.
- [49] P. Forzatti and G. Groppi, “Catalytic combustion for the production of energy,” *Catal. Today*, vol. 54, no. 1, pp. 165–180, Nov. 1999.
- [50] H. D. Gesser and N. R. Hunter, “A review of C-1 conversion chemistry,” *Catal. Today*, vol. 42, no. 3, pp. 183–189, 1998.
- [51] Y. Wang and K. Otsuka, “Catalytic Oxidation of Methane to Methanol with H₂-O₂ Gas Mixture at Atmospheric Pressure,” *J. Catal.*, vol. 155, no. 2, pp. 256–267, Sep. 1995.
- [52] D. Klvana, J. Chaouki, C. Guy, and J. Kirchnerová, “Catalytic combustion: New catalysts for new technologies,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 121, no. 1–6, pp. 51–65, 1996.
- [53] R. J. Farrauto and R. M. Heck, “Environmental catalysis into the 21st century,” *Catal. Today*, vol. 55, no. 1–2, pp. 179–187, Jan. 2000.
- [54] S. Abelló and D. Montané, “Exploring iron-based multifunctional catalysts for fischer-tropsch synthesis: A review,” *ChemSusChem*, vol. 4, no. 11, pp. 1538–1556, 2011.

-
- [55] J. Hargreaves, G. Hutchings, and R. Joyner, "Control of product selectivity in the partial oxidation of methane.," *Nature*, vol. 348, pp. 428–429, 1990.
- [56] R. Herman, Q. Sun, C. Shi, and K. Klier, "Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde," *Catal. Today*, vol. 37, pp. 1–14, 1997.
- [57] Y. I. Pyatnitskii, "Contemporary methods for the direct catalytic conversion of methane.," *Theor. Exp. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 201–218, 2003.
- [58] K. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, and E. Iglesia, "Structure and Reactivity of PdOx / ZrO2 Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures," *J. Catal.*, vol. 179, pp. 431–442, 1998.
- [59] J. Lange, "Economics of alkane conversion," in *Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas: Fundamentals, Challenges, and Opportunities*, E. Derouane, V. Parmon, F. Lemos, and F. Ramoa, Eds. Dordrecht: Springer, 2005, pp. 51–83.
- [60] S. H. Taylor, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, and C. W. Lembacher, "The partial oxidation of methane to methanol: An approach to catalyst design," *Catal. Today*, vol. 42, no. 3, pp. 217–224, Jul. 1998.
- [61] C. Hammond *et al.*, "Direct Catalytic Conversion of Methane to Methanol in an Aqueous Medium by using Copper-Promoted Fe-ZSM-5," *Angew. Chemie*, vol. 51, no. 21, pp. 5129–5133, 2012.
- [62] O. Benlounes, S. Mansouri, C. Rabia, and S. Hocine, "Direct oxidation of methane to oxygenates over heteropolyanions," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 309–312, Sep. 2008.
- [63] C. Michel and E. J. Baerends, "What Singles out the FeO₂⁺ Moiety? A Density-Functional Theory Study of the Methane-to-Methanol Reaction Catalyzed by the First Row Transition-Metal Oxide Dications MO (H₂O)_p²⁺, M=V - Cu," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 8, pp. 3628–3638, 2009.
- [64] N. R. Foster, "Direct catalytic oxidation of methane to methanol — A review," *Appl. Catal.*, vol. 19, no. 1, pp. 1–11, Jan. 1985.
- [65] N. R. Hunter, H. D. Gesser, L. A. Morton, and P. S. Yarlagadda, "Methanol Formation at High Pressure by the Catalyzed Oxidation of Natural Gas and by the Sensitized Oxidation of Methane," *Appl. Catal.*, vol. 57, pp. 45–54, 1990.
- [66] G. S. Walker, J. A. Lapszewicz, and G. A. Foulds, "Partial oxidation of methane to methanol - comparison of heterogeneous catalyst and homogeneous gas phase reactions," *Catal. Today*, vol. 21, no. 94, pp. 519–526, 1994.
- [67] R. Raja and P. Ratnasamy, "Direct conversion of methane to methanol," *Appl. Catal. a-General*, vol. 158, pp. L7–L15, 1997.
- [68] S. H. Taylor, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, and C. W.

-
- Lembacher, "The partial oxidation of methane to methanol: An approach to catalyst design," *Catal. Today*, vol. 42, pp. 217–224, 1998.
- [69] Y. Hu, M. Anpo, and C. Wei, "Effect of the local structures of V-oxides in MCM-41 on the photocatalytic properties for the partial oxidation of methane to methanol," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 264, pp. 48–55, 2013.
- [70] S. Mansouri, O. Benlounes, C. Rabia, R. Thouvenot, M. M. Bettahar, and S. Hocine, "Partial oxidation of methane over modified Keggin-type polyoxotungstates," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 379, pp. 255–262, 2013.
- [71] M. V. Parfenov, E. V. Starokon, L. V. Pirutko, and G. I. Panov, "Quasicatalytic and catalytic oxidation of methane to methanol by nitrous oxide over FeZSM-5 zeolite," *J. Catal.*, vol. 318, pp. 14–21, 2014.
- [72] A. Parmaliana and F. Arena, "Working Mechanism of Oxide Catalysts in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. I. Catalytic Behaviour of SiO₂, MoO₃/SiO₂, V₂O₅/SiO₂, TiO₂, and V₂O₅/TiO₂ Systems," *J. Catal.*, vol. 167, no. 1, pp. 57–65, Apr. 1997.

Capítulo 3. Síntesis y caracterización de materiales catalíticos

Resumen

En el presente apartado se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de materiales catalíticos, por el método sol-gel, de hierro, molibdeno, vanadio y la mezcla de los tres, soportados en sílice, para ser utilizados en reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos. Dentro de los resultados se evidencia que la sílice empleada como soporte presenta dos formas de cuarzo dependiendo de la temperatura de calcinación a la cual se someta: α -cuarzo y β -cuarzo. El primero se clasifica dentro del sistema cristalino trigonal y se mantiene hasta temperaturas de 570 °C. Por encima de esta temperatura se transforma en β -cuarzo que presenta una estructura hexagonal. Por otra parte, los materiales preparados con diferentes cargas de hierro (0,5; 1,5 y 5,0 % en masa) y calcinados a 450 y 750 °C presentan, además de una banda característica de la sílice, una serie de picos asignados a especies de hierro tipo hematita (α -Fe₂O₃) lo cual permite concluir que la transformación térmica del precursor de hierro (acetato de hierro heptahidratado) permitió la obtención de óxidos de hierro con estado de oxidación Fe³⁺.

3.1 Síntesis de materiales catalíticos

Con base en lo presentado en el capítulo 2 y de acuerdo con los resultados obtenidos en procesos de oxidación catalítica al interior del grupo de investigación [1], [2], [11], [3]–[10]; se identifica que los catalizadores requeridos para la oxidación selectiva de metano y metanol, requieren, entre otros aspectos, centros redox y centros ácidos de fácil acceso que permitan activar las moléculas de interés, metano y metanol. Con base en lo anterior, se evaluará el método sol-gel e impregnación para la obtención de materiales catalíticos con alta área superficial y alta dispersión de los centros catalíticos. Así mismo, con base en las dos propiedades principales que deben tener los catalizadores para activar la molécula de metano y metanol (centros redox y centros ácidos) se evaluará como sitios catalíticamente activos, especies de hierro, molibdeno y vanadio; así como, mezclas entre ellos; debido a la sinergia que se puede generar por tener diferentes sitios metálicos [12].

En este aspecto, al tener los tres iones presentes se influye en la multifuncionalidad de material. Así, los sitios activos de los catalizadores son generalmente multifuncionales y multimetálicos, usualmente son al menos bifuncionales y bimetálicos [13]. Dichos sitios activos cumplen varias funciones en el ciclo catalítico tales como: i) la quimisorción del sustrato (metano ó metanol), ii) abstracción de hidrógeno, iii) inserción de oxígeno y iv) desorción de los productos [13]. De la misma manera, se considera que solo una pequeña fracción de la superficie de los catalizadores es activa y puede ser causada por dislocaciones, pasos de cristal, esquinas, entre otros. Lo anterior influye en el rendimiento catalítico, así como, también las diferentes variables del proceso como la temperatura, la presión y los tiempos de contacto entre los reactivos de alimentación y el catalizador [14].

3.2 Reactivos empleados

Uno de los aspectos clave en la síntesis de materiales catalíticos son las materias primas que se emplean ya que, desde esa primera elección, las propiedades del catalizador se ven influenciadas. En este caso, los reactivos empleados para la síntesis se resumen en la tabla 3.1 donde se detalla las características de cada uno de ellos.

3.3 Metodología

Para la síntesis de los materiales catalíticos se implementó el método sol-gel el cual puede favorecer la obtención de materiales catalíticos activos, selectivos y estables. A continuación, se describe las generalidades de esta metodología.

3.3.1 Sol-gel

Se designa sol-gel al proceso en el cual un gel es formado a partir de las partículas de un sol cuando fuerzas atractivas causan que estén juntas formando una red. En otras palabras, el proceso sol-gel debe implicar la formación de un gel por la agregación de partículas en un sol [15]. De la misma manera, se puede encontrar que el proceso sol-gel es a menudo usado en la literatura para designar un proceso que lleva a un gel (o algunas veces a una suspensión) de una solución homogénea de precursores de monómeros solubles cualesquiera que sean los mecanismos físicos o químicos subyacentes; en efecto, otros mecanismos de agregación han sido sugeridos en varios casos [15].

Tabla 3. 1 Reactivos empleados (de Sigma-Aldrich) en la síntesis de catalizadores

Nombre	Formula	Pureza (%)	Número CAS
Tetraetil ortosilicato (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	99,99	78-10-4
Acetato de hierro (II)	$Fe(CO_2CH_3)_2$	95,00	3094-87-9
Acetato dímero de molibdeno (II)	$Mo_2(CO_2CH_3)_4$	98,00	14221-06-8
Acetil acetanoato de vanadio	$C_{10}H_{14}O_5V$	95,00	3153-26-2
Ácido oxálico	HO_2CCO_2H	99,00	144-62-7

Para realizar la síntesis de los materiales por el proceso sol-gel se definió como variables experimentales: i) la carga de los componentes activos (es decir, Fe, Mo o V); y ii) la temperatura de calcinación (450 ó 750 °C) con el fin de reconocer la influencia de esta variable en las propiedades físicas y químicas de los catalizadores. De la misma manera, si bien para la reacción de oxidación de metanol, calcinar los materiales a 450°C podría ser suficiente ya que la reacción se llevará a cabo a temperaturas inferiores a los 450 °C. Para el caso del estudio de la oxidación catalítica de metano, es necesario llevar a cabo la calcinación a temperaturas superiores a los 650 °C, temperatura a la que se llevará a cabo gran número de experimentos catalíticos. Lo anterior con el fin de evitar la modificación de la estructura y propiedades de los catalizadores, es decir, evaluarlos a una temperatura superior a la cual son calcinados modificará las propiedades iniciales del material.

Para realizar la síntesis de los materiales mediante el proceso sol-gel, inicialmente se toma la cantidad de TEOS requerida para la preparación de 3 gramos de sílice

(empleando como diluyente en el material catalítico). Por otra parte, se prepara una disolución homogénea, en etanol, con la masa requerida del precursor del componente activo (sal orgánica de hierro, molibdeno o vanadio, tabla 3.1) dependiendo del porcentaje en masa que se requiera. Para nuestro caso particular se prepararon materiales con cargas de 0,5, 1,5 y 5,0 % en masa. Además, se prepara una disolución homogénea en etanol de ácido oxálico (agente estructurante) con la masa requerida, de acuerdo con la relación TEOS/agente estructurante 1/1. Posteriormente se adiciona al recipiente que contiene TEOS la disolución etanólica del componente activo (hierro, molibdeno o vanadio), la disolución etanólica de ácido oxálico y por último el volumen de agua requerido de acuerdo con la relación molar TEOS /agua de 1/4.

Luego de tener la disolución anterior se inicia el proceso de formación del gel cubriendo el recipiente con papel ParafilmM® y agitando a 300 rpm durante 7 horas a 60 °C, una vez cumplido este tiempo se retira el papel ParafilmM® y se espera a la formación del gel. Posteriormente, inicia el proceso térmico que se divide en dos pasos, el secado y la calcinación en aire. El secado se realiza a 105°C durante 12 horas, en estufa, y posteriormente se calcina a la temperatura definida para cada grupo de muestras.

En la figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo seguido para la síntesis de los materiales por el método sol-gel.

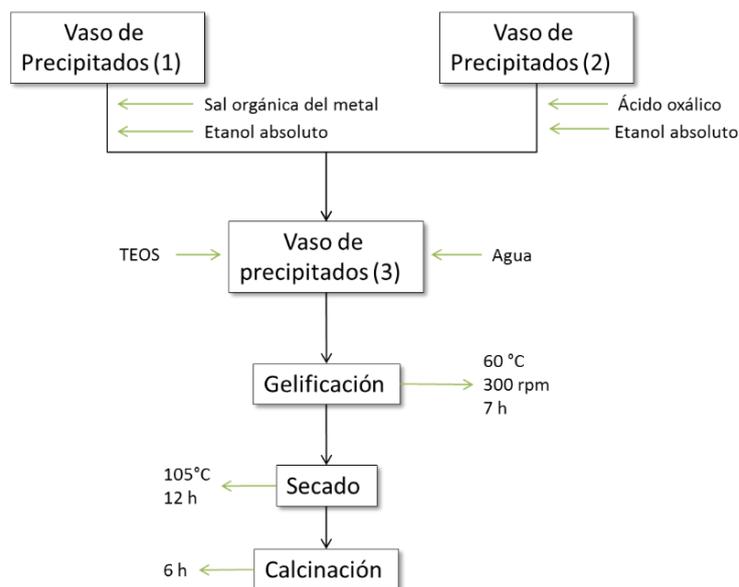


Figura 3. 1 Diagrama de flujo síntesis de catalizadores por el método sol-gel

El mismo procedimiento fue seguido para la síntesis de catalizadores bimetálicos y trimetálicos. De esta manera, se emplea la cantidad de precursores de acuerdo con la carga de los metales que se requiera.

Con el ánimo de estudiar la influencia de las variables experimentales en las propiedades físicas y químicas de los materiales, se prepararon una serie catalizadores por el método sol-gel variando la temperatura de calcinación y la carga de metal. En la tabla 3.2 se presentan los materiales preparados por el método sol-gel, donde se muestra el metal empleado, la carga del metal y la temperatura a la cual fueron calcinadas las muestras.

En los catalizadores $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ se han empleado cargas de 0.5, 1.0 y 5.0 %, mientras que para los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ y VO_x/SiO_2 se han preparado catalizadores con un 5.0 % en masa de metal.

En el caso de catalizadores binarios, se han preparado catalizadores FeMo/SiO_2 , VFe/SiO_2 , con una carga total de 1,5 % de metal. También en el caso de catalizadores ternarios, se han preparado catalizadores $\text{VFeMo}/\text{SiO}_2$ con una carga total de 1,5 % de metal.

Por otro lado, se prepararon algunos catalizadores controlando el pH de la solución (para un $\text{pH} = 1$) con la adición de ácido nítrico buscando reconocer la influencia del medio ácido en la dispersión de los centros activos. Estos catalizadores se han denominado como $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ -ácido, $\text{FeMoO}_x/\text{SiO}_2$ -ácido VFe/SiO_2 -ácido y $\text{VFeMo}/\text{SiO}_2$ -ácido.

La selección de las cargas (0,5, 1,5 y 5,0 % en masa) se basan inicialmente en resultados obtenidos al interior del grupo de investigación [4], [5]. Así, en los trabajos realizados previamente se observa que cargas bajas de los metales (centros activos) generan valores bajos de actividad. Es así, que en el presente estudio se opta por valores bajos (0,5 % en masa) para confirmar la tendencia obtenida previamente; valores medios (1,5 % en masa) y valores altos (5,0 % en masa) para reconocer la influencia de los óxidos metálicos en la actividad catalítica en las reacciones de oxidación de metano y metanol.

Tabla 3. 2 Catalizadores sintetizados por el método sol-gel

Material	Carga de metal Fe, Mo o V (% masa)	Temperatura de calcinación (°C)
SiO ₂ -450	0,0	450
SiO ₂ -750		750
1,5Fe/SiO ₂ -450	1,5Fe	450
1,5Fe/SiO ₂ -750		750
5Fe/SiO ₂ -450	5,0Fe	450
5Fe/SiO ₂ -750		750
0,5Fe/SiO ₂ -450	0,5Fe	450
0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido		750
0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido		750
1,5Mo/SiO ₂ -450	1,5Mo	450
1,5Mo/SiO ₂ -750		750
0,5FeMo/SiO ₂ -450	0,5FeMo	450
0,5FeMo/SiO ₂ -750		750
1,5FeMo/SiO ₂ -450	1,5FeMo	450
1,5FeMo/SiO ₂ -750		750
1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido		750
1,5V/SiO ₂ -750	1,5V	750
1,5VFe/SiO ₂ -750	1,5VFe	750
1,5VFeMo/SiO ₂ -750	1,5VFeMo	750
3,0VFeMo/SiO ₂ -750	3,0VFeMo	750
1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido	1,5VFe	750
1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido	1,5VFeMo	750

3.4 Caracterización

Los materiales catalíticos fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarrojo (FT-IR), espectroscopía Raman, espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis), reducción a temperatura programada (TPR-H₂), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y análisis de las propiedades texturales por sortometría y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) fueron tomados usando un difractómetro PANalytical X'pert PRO con una radiación K α de Cu y un detector X'Celerator en geometría Bragg-Brentano operado a 40 keV y 30 mA. El espectro infrarrojo en la región entre 400 y 4000 cm⁻¹ fue tomado a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Nicolet 205xB a una resolución de 1 cm⁻¹ y 128 acumulaciones por escaneo. Las muestras fueron previamente maceradas y mezcladas con KBr grado espectroscópico y prensadas en pellets. El espectro Raman fue tomado a temperatura ambiente usando un equipo Renishaw 1000 acoplado a un microscopio. Un láser de ion argón (514 nm) fue usado como fuente de excitación y operado a 20 mW. Los espectros de ultravioleta-visible fueron tomados en un equipo Cary 5 entre 200 y 800 nm. La reducibilidad de los catalizadores se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Autochem 2910 equipado con detector TCD usando 0,05 g de catalizador calcinado e incrementando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una rampa de 10 °C/min con una mezcla de 10 % en volumen de H₂/Ar y un flujo constante de 50 mL/min.

3.5 Resultados y discusión

3.5.1 Materiales catalíticos de hierro por el método sol-gel

Los materiales catalíticos de hierro sintetizados por el método sol-gel fueron preparados tomando como variables experimentales la carga de hierro y la temperatura de calcinación. De la misma manera, se prepararon algunos materiales en los cuales se incluyó ácido nítrico con el fin de reconocer su papel en las propiedades físicas y químicas de los catalizadores. De acuerdo con lo anterior en la tabla 3.3 se presentan los materiales catalíticos de hierro sintetizados.

En la figura 3.2 (parte a) se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras preparadas por el método sol-gel. En los materiales preparados sin carga de metal se identifica un pico ancho a $2\theta = 22,18^\circ$ el cual es asignado a la sílice amorfa [2], [16], [17]. El pico de la sílice se ve un poco más intenso y delgado en la muestra calcinada a 750 °C con respecto a la calcinada a 450 °C debido a que a mayor temperatura de calcinación, se alcanza a lograr materiales de sílice con cierto orden debido a la pérdida de

grupos hidroxilo y la formación mayoritaria de enlaces silicio oxígeno. La secuencia de formación de estructuras cristalinas de sílice es:



Ecuación 3. 1

Tabla 3. 3 Materiales catalíticos de hierro sintetizados mediante el método sol-gel

Material	Carga de metal Fe, Mo o V	Temperatura de calcinación
	(% masa)	(°C)
SiO ₂ -450	0,0	450
SiO ₂ -750		750
1,5Fe/SiO ₂ -450	1,5Fe	450
1,5Fe/SiO ₂ -750		750
5Fe/SiO ₂ -450	5,0Fe	450
5Fe/SiO ₂ -750		750
0,5Fe/SiO ₂ -450	0,5Fe	450
0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido		
0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido		750

Así mismo, existen dos formas de cuarzo según la estructura: i) α -cuarzo y ii) β -cuarzo. El primero se clasifica dentro del sistema cristalino como trigonal y existe hasta temperaturas de alrededor de 570 °C, por encima de esta temperatura se transforma en β -cuarzo que presenta una estructura hexagonal. A temperaturas superiores de 860 °C el β -cuarzo se transforma en tridimita, otro mineral de sílice [18]. De esta manera, los materiales calcinados a 450 °C presentan una estructura de sílice tipo α -cuarzo y los materiales calcinados a 750 °C presentan la estructura de β -cuarzo.

Los materiales preparados con diferentes cargas de hierro y calcinados a 450 y 750 °C (figura 3.2, parte b) presentan, además del pico ancho alrededor de $2\theta = 22$ asignada a la sílice, una serie de picos alrededor de 33,01, 35,52, 49,45, 54,16, 62,62 y

64,19° asignadas a cristales de óxido de hierro, tipo hematita (JCPDS: 33-0664) [19]–[21].

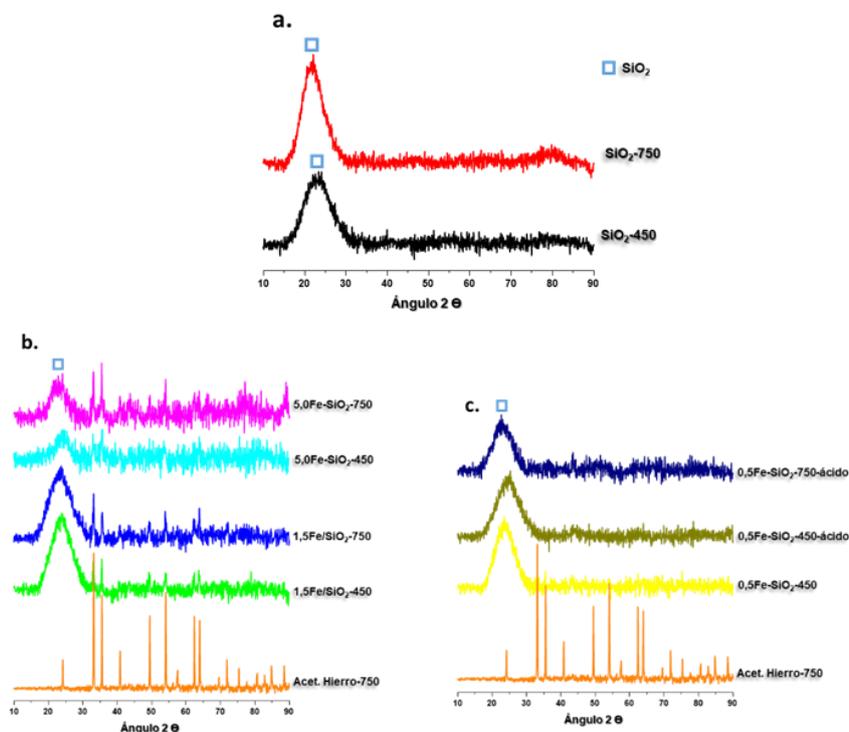


Figura 3. 2 Difractogramas de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel

El precursor de hierro empleado es acetato de hierro heptahidratado (tabla 3.1) el cual fue calcinado a 750 °C para reconocer la estructura final del óxido de hierro formado. De esta manera, los óxidos de hierro son basados en una red de aniones O^{2-} empaquetados en la cual los pequeños cationes Fe se ubican entre intersticios coordinados octaédricos y tetraédricos (Figura 3.3) [22].

Bajo condiciones reductoras, se forma wustita ($Fe_{1-x}O$). La wustita está en el grupo de los minerales que cristaliza de forma cúbica, contiene Fe^{2+} en sitios octaédricos y a menudo es no estequiométrico con deficiencia de cationes. Bajo condiciones oxidantes se forma la hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) la cual cristaliza de acuerdo con la estructura de corindón (sistema trigonal, clase hexagonal escalenoédrica). La hematita contiene Fe^{3+} en

los sitios octaédricos. Entre la wustita (condiciones reductoras) y la hematita (condiciones oxidantes) se encuentra la magnetita (Fe_3O_4) una espinela con Fe^{3+} en sitios tetraédricos y una mezcla 50:50 de Fe^{2+} y Fe^{3+} en sitios octaédricos [22].

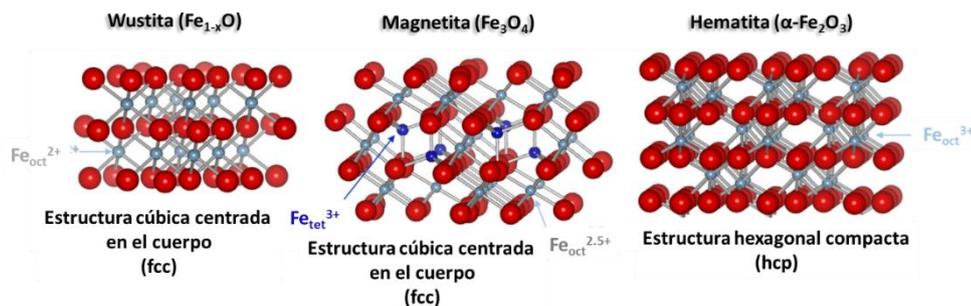


Figura 3. 3 Estructura de óxidos de hierro [22]

Por otra parte, los difractogramas (figura 3.3c) de las muestras sintetizadas empleando ácido nítrico durante la síntesis presentan un pico ancho a $2\theta = 22$ asignada a la sílice; sin embargo, no se evidencian con claridad picos atribuidos a especies de hierro. Lo anterior se debe principalmente a tres aspectos o la suma de ellos: i) baja carga de hierro la cual no permite la identificación de especies asociadas a este metal, ii) buena dispersión del hierro y si se suma la primera causa, efectivamente no se pueden observar picos y iii) el método de síntesis (sol-gel) puede generar la oclusión parcial del hierro en la masa del óxido de silicio llevando a la pérdida de superficie metálica disponible [15]. Así mismo, durante el proceso sol-gel el pH del medio juega un papel interesante direccionando el tipo de gel que se obtendrá. Las reacciones de hidrólisis que se llevan a cabo durante la preparación de materiales catalíticos por este método son sustituciones nucleofílicas y las velocidades de hidrólisis y condensación son diferentes dependiendo del pH del medio. Cuando el medio es ácido, un gel tipo polímero es obtenido mientras que si el medio es básico se obtiene un gel coloidal [23].

Los espectros FT-IR (Figura 3.4, parte a) de las muestras de óxido de silicio calcinadas a 450 y 750 °C presentan a 3479 cm^{-1} una banda ancha característica para los modos de extensión de grupos OH [16], [24]. Tales grupos OH pueden estar unidos a un átomo de hidrógeno HO-H o a un átomo de silicio formando Si-OH; esta última estructura puede jugar un papel importante en un proceso catalítico, pues a pesar de que muchos autores sugieren como inertes a los soportes en los catalizadores, este grupo OH unido al soporte puede actuar como ácido Bronsted favoreciendo reacciones catalíticas de tipo ácido-base como la oxidación parcial de metanol a dimetil éter. En cuanto a la intensidad de las bandas y la temperatura de calcinación, se observa que a mayor temperatura de calcinación (750 °C) la intensidad es menor con respecto a la menor tempera-

tura (450 °C). Con base en lo anterior, se observa una relación directa entre la temperatura de calcinación y la presencia de grupos OH lo cual se confirma con la banda a 1643 cm^{-1} (igual comportamiento) asignada a la flexión de moléculas de agua atrapadas [16], [25], [26]. Por otra parte, entrando en detalles en la banda ancha alrededor de 3500 cm^{-1} se puede considerar que está compuesta de una superposición de vibraciones de extensión SiO-H [27]. En la tabla 3.4 se detalla la longitud de onda y la asignación de cada una de ellas.

Tabla 3.4. Asignación FT-IR de la banda alrededor de 3500 cm^{-1} .

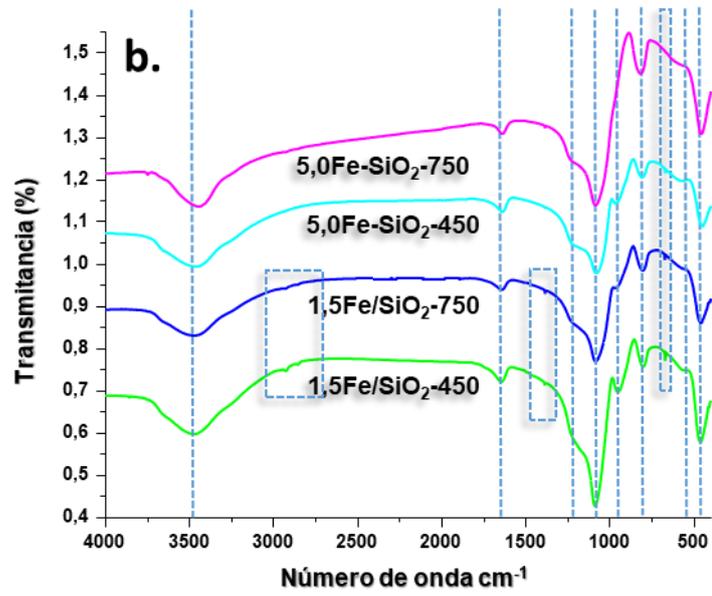
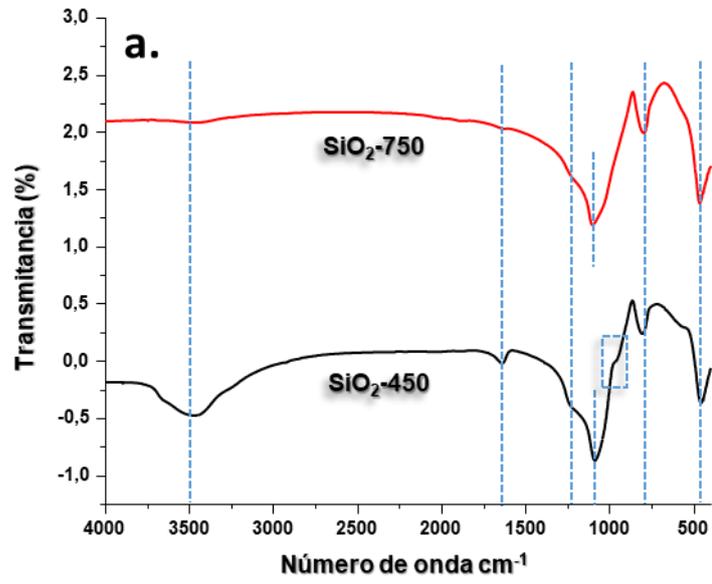
Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación
3750	Extensión SiO-H vecinal aislado
3660	Extensión del enlace hidrógeno SiO-H o extensión SiO-H interno
3540	Extensión SiO-H de grupos silanol superficiales enlazados por hidrógeno a agua molecular.
3500-3400	Extensión O-H de hidrógeno enlazado a agua molecular.

Por otra parte, se observa una banda a 1082 cm^{-1} la cual está relacionada con las vibraciones de extensión Si-O-Si [26], [28]. De la misma manera se observa un hombro alrededor de 1200 cm^{-1} debido a la vibración de extensión del enlace Si-O y otra pequeña banda a 981 cm^{-1} (SiO_2 -450) debido al enlace Si-O en los grupos silanol, Si-OH [29]. Así mismo, las bandas a 461 y 798 cm^{-1} son asignadas a la estructura de anillo de enlaces Si-O-Si [30].

Los espectros FT-IR (figura 3.4, parte b) de las muestras con hierro (1,5 y 5,0 % en masa) presentan las bandas atribuidas a la sílice (mencionadas previamente) así como bandas asignadas a enlaces Si-O-Fe. Se observan pequeñas bandas a 2923 y 2850 cm^{-1} atribuidas a enlaces C-H [31]. De la misma manera, se identifican una banda pequeña a 1386 cm^{-1} asignada también a enlaces C-H atribuidos a residuos del agente estructurante empleado, para el caso particular ácido oxálico. Nuevamente, se observa una menor intensidad de la banda ubicada alrededor de 3500 cm^{-1} para las muestras calcinadas a 750 °C con respecto a las muestras calcinadas a 450 °C. Por otra parte, se identifica mayor intensidad en las bandas ubicadas en 1089, 954 y 461 cm^{-1} para la muestra 1,5Fe-SiO₂-450 con respecto a la muestra 1,5Fe-SiO₂-750. Las bandas citadas son atribuidas a

vibraciones de extensión del enlace Si-O en los grupos silanol (Si-OH), como se mencionó previamente a menor temperatura de calcinación mayor presencia de estos grupos, lo cual es congruente con el análisis de FT-IR. En cuanto a la banda a 798 cm^{-1} , asignada a la estructura de anillo de silicio no presenta cambios de intensidad para estas muestras. El comportamiento de las mismas bandas (1089 , 954 y 461 cm^{-1}), para las muestras con carga de $5,0\%$ en masa de hierro ($5,0\text{Fe-SiO}_2\text{-450}$ y $5,0\text{Fe-SiO}_2\text{-750}$) es un poco diferente. La banda a 1089 cm^{-1} no presenta cambios en la intensidad, sin embargo, la banda a 954 cm^{-1} no se identifica en la muestra calcinada a $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($5,0\text{Fe-SiO}_2\text{-750}$). De la misma manera, en la muestra $5,0\text{Fe-SiO}_2\text{-750}$ la banda a 461 cm^{-1} es un poco más intensa. Para este caso, una mayor carga de hierro y mayor temperatura de calcinación contribuyó con la formación de especies de sílice en forma de anillo, lo cual se confirma con la mayor intensidad de la banda a 798 cm^{-1} en la muestra $5,0\text{Fe-SiO}_2\text{-750}$. Para las muestras con cargas de $1,5$ y $5,0\%$ en masa de hierro (figura 3.3b) una pequeña banda a 670 cm^{-1} es asignada a enlaces Si-O-Fe [32]. La banda presenta menor intensidad en la muestra con mayor carga y temperatura de calcinación, lo cual se explica en términos de que se favoreció una estructura de anillo de sílice quedando el hierro oclusionado en el material e influyendo en su identificación. Esto último se confirma con el difractograma (figura 3.2b) en el cual la intensidad de especies de hierro tipo hematita en la muestra $5,0\text{Fe-SiO}_2\text{-750}$ es similar a las muestras cargadas con menor cantidad de hierro. De acuerdo con lo anterior, una mayor intensidad FT-IR en la banda a 798 cm^{-1} indica la formación de especies de sílice en forma de anillo generando la oclusión del hierro.

Los espectros de las muestras en las cuales se empleó ácido nítrico durante la síntesis se presentan en la figura 3.4 (parte c). Al comparar los materiales calcinados a $450\text{ }^\circ\text{C}$ con y sin uso de ácido ($0,5\text{Fe-SiO}_2\text{-450}$ y $0,5\text{Fe-SiO}_2\text{-450-ácido}$) se observa una mayor intensidad en la pequeña banda a 670 cm^{-1} en la muestra preparada con ácido, esta banda es asignada a enlaces Si-O-Fe lo cual indica que el medio ácido influyó en la hidrólisis del precursor de silicio y de esta manera en la dispersión y ubicación del hierro en la estructura final del catalizador. En cuanto a las demás bandas, no se observan diferencias en la ubicación e intensidad. Por otra parte, al comparar las muestras en las cuales se empleó ácido pero calcinadas a diferentes temperaturas ($0,5\text{Fe-SiO}_2\text{-450-ácido}$ y $0,5\text{Fe-SiO}_2\text{-750-ácido}$) se observan diferencias en: i) banda a 3492 cm^{-1} , mayor temperatura de calcinación, menor intensidad; ii) banda a 1650 cm^{-1} , igual tendencia que la anterior banda, atribuida a la pérdida casi completa de agua atrapada en el material; iii) banda a 1081 cm^{-1} menor intensidad en la muestra calcinada a $750\text{ }^\circ\text{C}$; iv) banda a 961 cm^{-1} ausente en la muestra calcinada a $750\text{ }^\circ\text{C}$; v) pequeña banda a 669 cm^{-1} un poco más intensa en la muestra calcinada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y vi) la banda a $454\text{ }^\circ\text{C}$ es más intensa cuando la temperatura de calcinación fue $450\text{ }^\circ\text{C}$. Las diferencias identificadas se deben principalmente a la influencia en la temperatura de calcinación, a la mayor temperatura de calcinación los grupos silanol (Si-OH) disminuyen lo cual se ve reflejado en la intensidad de las bandas.



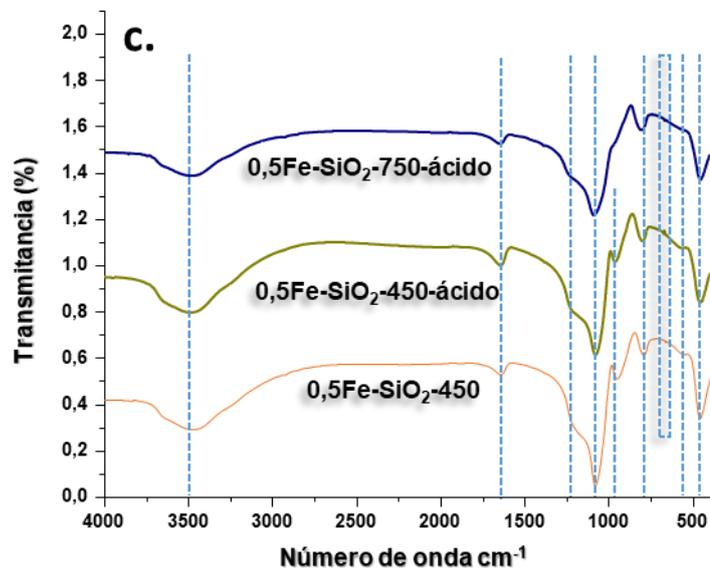


Figura 3. 4 Espectros FT-IR de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel

Los perfiles TPR- H_2 de las muestras de hierro se presentan en la figura 3.5. Los catalizadores preparados sin ácido nítrico (Figura 3.5a) presentan picos un poco más definidos con respecto a las muestras en las cuales se incluyó el ácido (Figura 3.5b). En general los primeros picos de consumo de H_2 centrados a temperaturas menores de $500\text{ }^\circ\text{C}$ son atribuidos a la reducción de especies de hematita másica a magnetita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4) [7], [33]. La magnetita es una espinela donde el hierro está en los dos estados de oxidación, Fe^{2+} y Fe^{3+} mientras que en la hematita está solo como Fe^{3+} . Por otra parte, la segunda banda de reducción centrada alrededor de $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ representa la posterior reducción de la magnetita (Fe_3O_4 a FeO). Por último, en el tercer segmento a alta temperatura (mayor de $600\text{ }^\circ\text{C}$) ocurre la reducción del óxido de hierro (II) a hierro metálico (FeO a $\alpha\text{-Fe}$) [7], [34]. Al comparar las muestras con la menor carga de metal y diferente temperatura de calcinación ($1,5\text{Fe/SiO}_2\text{-}450$ y $1,5\text{Fe/SiO}_2\text{-}750$) se observa: i) corrimiento de los picos hacia mayor temperatura en la muestra calcinada a $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($1,5\text{Fe/SiO}_2\text{-}750$), debido a una menor disponibilidad del hierro para ser reducido lo cual se relaciona con la mayor pérdida de grupos silanol (Si-OH) y un incremento de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Fe generando la oclusión del hierro; ii) mayor intensidad en los picos asignados a la reducción de la hematita a la magnetita en la muestra calcinada a $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($1,5\text{Fe/SiO}_2\text{-}750$) debido precisamente a la mayor temperatura de calcinación que garantiza la formación de especies tipo hematita; iii) mayor intensidad en la banda asociada a la reducción de magnetita a wustita en la muestra calcinada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ ($1,5\text{Fe/SiO}_2\text{-}450$) debido a que la baja temperatura de calcinación permite tener especies de hierro hidroxiladas.

En cuanto al último pico alrededor de 600 °C no se aprecian diferencias marcadas. Por otra parte, en los materiales con la mayor carga (5,0Fe/SiO₂-450 y 5,0Fe/SiO₂-750) se identifican los tres procesos de reducción con diferencias en la temperatura e intensidad (Figura 3.5a). Para la primera banda, un pico definido se observa en la muestra calcinada a 450 °C (5,0Fe/SiO₂-450) mientras que un pico ancho y poco definido se identifica para la muestra calcinada a 750 °C (5,0Fe/SiO₂-750). La mayor temperatura de calcinación induce una mayor oclusión de las especies de hierro dentro del material influyendo en su reducción. Siguiendo el proceso de reducción (Fe₃O₄ a FeO) se identifica un pico pequeño para la muestra calcinada a 450 °C (5,0Fe/SiO₂-450) con respecto a la muestra calcinada a 750 °C (5,0Fe/SiO₂-750).

Por otra parte, se observa mayor intensidad en el pico de reducción de FeO a Fe en la muestra calcinada a 450 °C, nuevamente relacionado con la disponibilidad de las especies de hierro en el material catalítico. Por último, es importante relacionar que cada paso de reducción puede verse afectado en intensidad y temperatura definida debido a las diferentes interacciones metal soporte, condiciones de medición y la existencia de promotores [34]. En cuanto a las muestras preparadas con el uso de ácido nítrico durante la síntesis (Figura 3.5b) se observan someramente los picos de reducción del hierro sin encontrarse diferencias marcadas a las dos temperaturas de calcinación debido a: i) baja carga de metal (0,5 % en masa), ii) uso del ácido genera la hidrólisis rápida del precursor de silicio ocasionando la formación de geles poliméricos con especies de hierro más dispersas en la estructura del sólido.

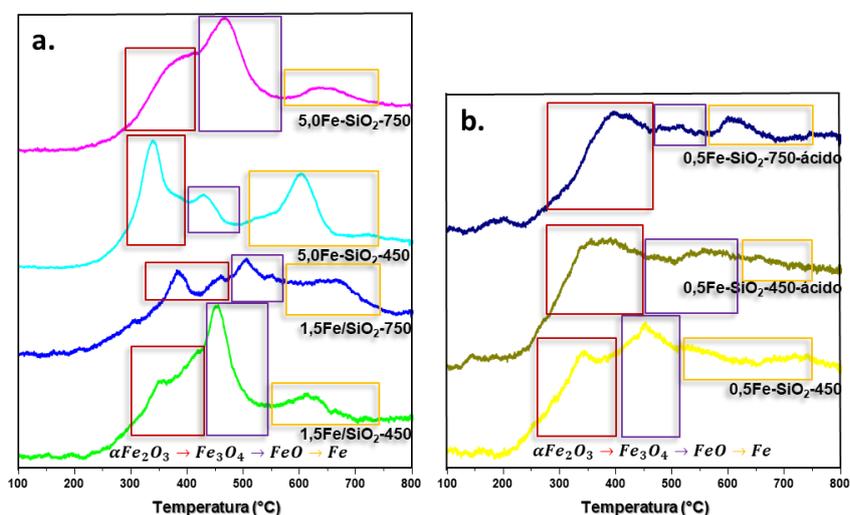


Figura 3. 5 Resultados TPR-H₂ de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel

El espectro de Reflectancia Difusa (ultravioleta-visible) de las muestras sin carga de metal (Figura 3.6) presentan cuatro bandas. La banda intensa en la región ultravioleta visible alrededor de 230 nm es atribuido a defectos de la estructura superficial debido a la formación de estructuras de red incompletas lo cual genera la actividad óptica, en este caso, la actividad óptica se debe a defectos paramagnéticos por la presencia de electrones desapareados [35]. Hacia la región visible se identifican pequeños picos un poco más intensos en las muestras calcinadas a 750 °C (SiO_2 -750) atribuidos a la adsorción de la radiación por electrones de valencia del oxígeno no compartidos en estructuras Si-O-Si o Si-OH aislado o vecinal [36].

De la misma manera, la diferencia en intensidad de los picos entre las dos muestras se debe a la temperatura de calcinación. La muestra calcinada a 450 °C presenta una estructura de α -cuarzo la cual permanece hasta temperaturas de 570 °C y tiene una estructura trigonal. Por otra parte, la muestra calcinada a 750 °C presenta una estructura hexagonal debido a la formación de la estructura de β -cuarzo. En el espectro ultravioleta de los materiales con cargas de 1,5 y 5,0 % en masa (figura 3.7) se observa una banda a una longitud de onda menor de 300 nm característica de iones Fe^{3+} en una simetría octaédrica sobre la superficie de partículas de la sílice [37], [38].

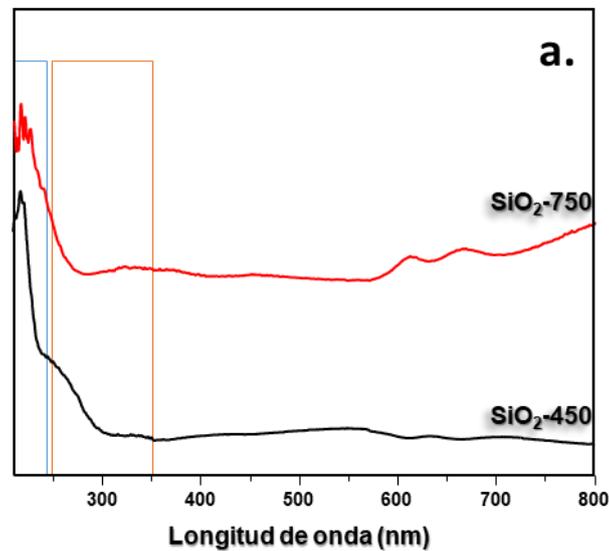


Figura 3.6 Espectros de reflectancia difusa (ultravioleta-visible) de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel

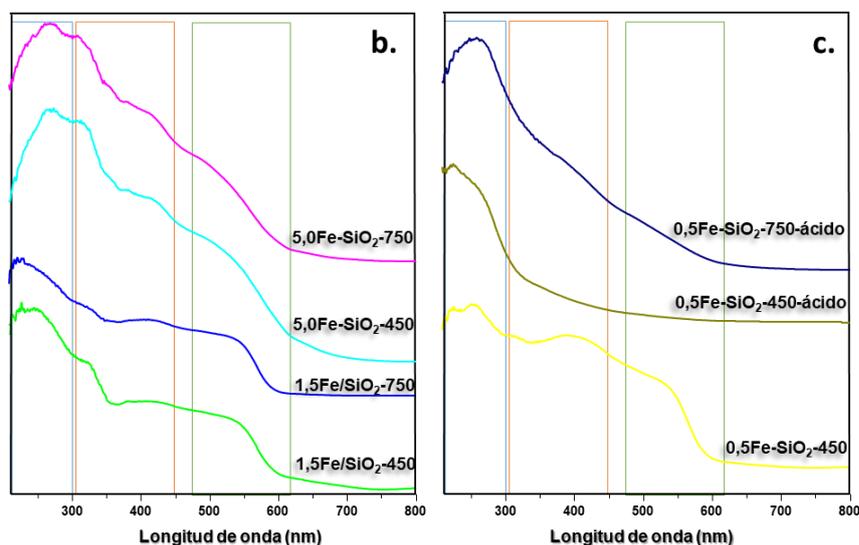


Figura 3.7. Espectros de reflectancia difusa (ultravioleta-visible) de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel

De la misma manera dicha banda de adsorción es asignada a la banda de transferencia de carga del orbital O^{2-} no enlazado al orbital d (t_{2g} y e_g) del Fe^{3+} [39]. Al comparar las bandas en esta región (menor 300 nm) de los catalizadores calcinados a 450 °C y 750 °C con las dos cargas (es decir, las muestras 1,5Fe/SiO₂-450, 1,5Fe/SiO₂-750, 5,0Fe/SiO₂-450 y 5,0Fe/SiO₂-750) se observa mayor intensidad en las muestras con mayor carga, igualmente, la banda intensa se divide en dos pequeñas bandas a 265 y 309 nm indicando la presencia de especies de hierro coordinadas tetraédrica y octaédricamente [39], [40].

Por otra parte, la banda observada entre 300 y 450 nm se atribuye a iones Fe^{3+} en pequeños complejos oligonucleares tipo $Fe_x^{3+}O_y$ y bandas arriba de 450 nm son características de iones Fe^{3+} en agregados grandes de óxidos de hierro [41]. En general, la adsorción de luz en el espectro (figura 3.7) arriba de 300 nm ocurre en un rango muy amplio sugiriendo la superposición de las bandas de los pequeños agregados oligonucleares (clúster) Fe_xO_y y especies grandes de Fe_2O_3 [42]. El espectro (figura 3.6c) para las muestras con una carga de hierro de 0,5 % en mol (0,5Fe/SiO₂-450) y las muestras con ácido nítrico (0,5Fe/SiO₂-450-ácido y 0,5Fe/SiO₂-750-ácido) presentan una banda a una longitud de onda menor de 300 nm asignado a especies de Fe^{3+} en una simetría octaédrica. Nótese una mayor intensidad en la muestra 0,5Fe/SiO₂-450-ácido con respecto a la muestra con la misma carga y temperatura de calcinación, pero sin el uso de ácido 0,5Fe/SiO₂-450, confirmando así el papel del ácido en la formación de la estructura del material catalítico, influyendo en la hidrólisis del precursor de silicio y formando estructuras poliméricas con mayor cantidad de especies Fe^{3+} octaédrico. En cuanto a la

muestra calcinada a 750 °C y con el uso de ácido (0,5Fe/SiO₂-750-ácido) la banda alrededor de 300 nm es aún más intensa debido a la mayor temperatura de calcinación. Por otra parte, se observa para la muestra sin ácido (0,5Fe/SiO₂-450) una banda ancha alrededor de 400 y 500 nm asignada a agregados de hierro pequeños, sin embargo, en las muestras con ácido no se identifican claramente, esto sugiere que el hierro está de manera aislada lo cual confirma porque no se pudo observar por DRX.

Las isotermas de adsorción y desorción de las muestras sin carga de metal y con cargas de 1,5 y 5,0 % en masa de hierro se presentan en la figura 3.8. De la misma manera, se presenta la distribución del diámetro de poro con respecto al volumen de poro de los materiales. Teniendo en cuenta que durante la adsorción de nitrógeno a presiones menores a 0,1 ($p/p_0 < 0,1$) ocurre el llenado de la superficie por una mono capa de N₂ [43], [44]; se trazó una línea a esta presión relativa con el fin de identificar el volumen adsorbido de N₂ y relacionarlo con las condiciones de síntesis para cada material. Al comparar las muestras calcinadas a 450 °C sin carga de metal y con una carga de 0,5 % en mol de hierro (figura 3.8a y 3.8b) se observa isotermas tipo II. De acuerdo con el diámetro de poro (Tabla 3.5) y según la clasificación de la IUPAC son materiales mesoporosos al estar en el rango entre 20 y 50 Å [44]. Sin embargo, la ausencia de un ciclo de histéresis (NP – No presentan) y la cercanía de los valores de diámetro de poro al valor mínimo para que sean considerados mesoporos lleva a la determinación de considerar los materiales SiO₂-450 °C 0,5Fe/SiO₂-450 °C como microporosos. El valor de llenado de la monocapa es muy similar para los dos materiales sugiriendo que la carga de metal no influyó en la estructura final del catalizador debido a la baja cantidad empleada.

Tabla 3. 5 Propiedades texturales de los materiales de hierro preparados por el método sol-gel

Catalizador	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (Å)	Tipo de isoterma	Tipo de histéresis
SiO ₂ -450	576	0,077	26,858	II	N.P
0,5Fe/SiO ₂ -450	562	0,071	30,151		
1,5Fe/SiO ₂ -450	502	0,055	30,189		
1,5Fe/SiO ₂ -750	491	0,082	28,973		
5,0Fe/SiO ₂ -450	858	0,256	31,619	IV	H4
5,0Fe/SiO ₂ -750	531	0,206	31,763		

De la misma manera, las isothermas (figura 3.8c y 3.8d) de los materiales con una carga de hierro de 1,5 % en mol y calcinados a 450 y 750 °C también presentan isothermas tipo II. Se observa una diferencia de 10 cm³/g de nitrógeno adsorbido entre las dos muestras a una presión relativo de 0,1 (140 y 130 cm³/g respectivamente). Esta diferencia se atribuye a la temperatura de calcinación ya que influye tanto en la disminución del área superficial como en el diámetro de poro (tabla 3.5) ocasionando: i) pérdida de agua enlazada químicamente, ii) disminución de grupos silanol (Si-OH) lo cual genera una contracción de la estructura del material, iii) modificación de la textura a través de la sinterización [45]. En este aspecto, pequeños cristales o partículas se convierten en estructuras más grandes debido a la disminución de la energía superficial que a su vez es ocasionada por la disminución del área de las superficies y de la eliminación de las interfaces sólido vapor. Así, la estructura final resultante en el proceso de sinterización es el resultado del crecimiento de grano y la disminución del tamaño de poros.

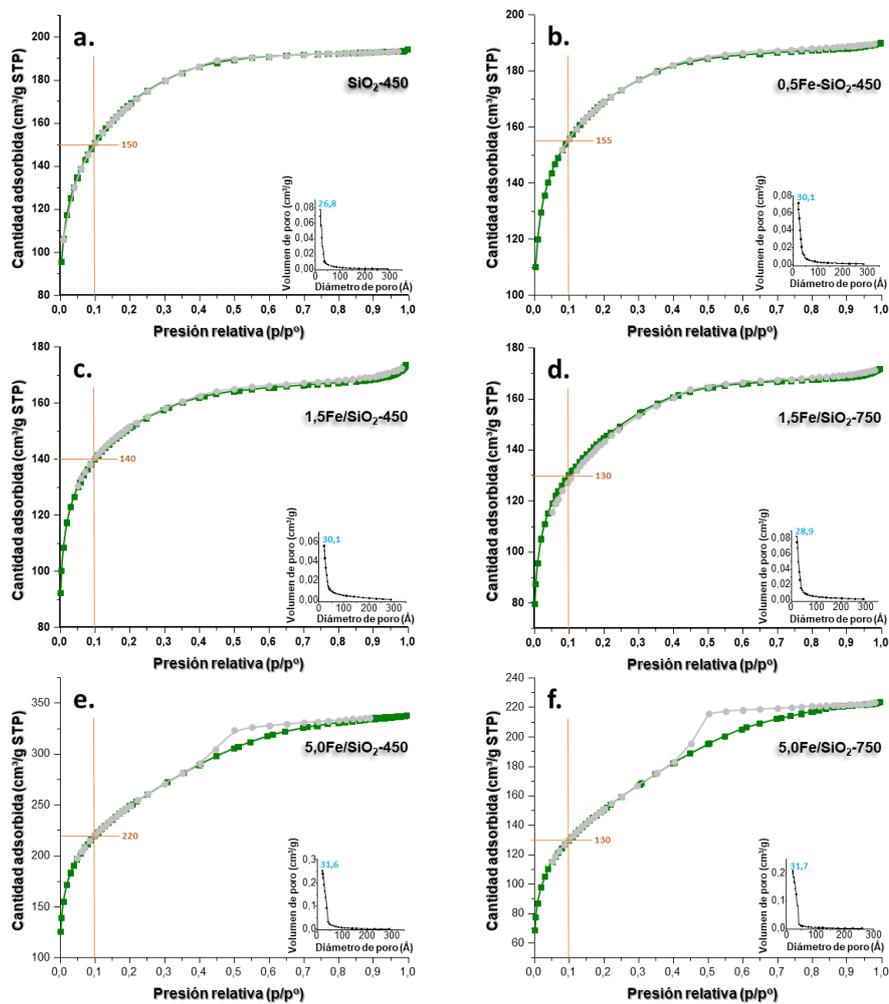


Figura 3. 8 Isothermas de adsorción y desorción de los materiales de hierro preparados por el método sol-gel

Por último, los catalizadores con cargas de metal del 5,0 % en masa de hierro y calcinadas a 450 °C y 750 °C (figuras 3.8e y 3.8f) presentan isothermas tipo IV características para materiales mesoporosos [46]. La diferencia en los valores de área (tabla 3.5) es concordante con la influencia de la temperatura de calcinación, a mayor temperatura menor área superficial. Importante resaltar, que los valores de volumen de poro y diámetro de poro no sufren cambios marcados entre las muestras calcinadas a 450 y 750 °C lo cual se atribuye a la forma de estos. El ciclo de histéresis H3 en estas muestras indica la presencia de agregados de partículas formando poros con forma no uniforme lo cual influye en la condensación capilar [47], [48].

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es usada para el estudio de la composición química en la interface superficial de materiales sólidos [49]. En los análisis XPS se emplea la nomenclatura “nlj” donde “n” hace referencia al número cuántico principal relacionado con el nivel de energía, “l” número cuántico secundario o azimutal relacionado con la geometría espacial del orbital y “j” a la suma de “l” más el spin que determina el sentido de giro del electrón. Para el caso de hierro, se obtiene Fe2p_{3/2} cuando el valor del número secundario es 1 y Fe2p_{1/2} cuando el valor es 0, de esta manera la principal diferencia para las especies de Fe³⁺ será la coordinación del catión. La diferencia entre compuestos de hierro tipo α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH y γ -FeOOH es atribuida a la estructura cristalina. Los compuestos α tienen la estructura cristalina orientada de tal manera que todos los cationes están coordinados octaédricamente. Por otra parte, en los compuestos γ tres cuartos de los cationes Fe³⁺ están coordinados octaédricamente mientras que el otro cuarto está coordinado tetraédricamente [50]. En la tabla 3.6 se presentan los resultados de los análisis XPS para las muestras preparadas con hierro.

Tabla 3. 6 Resultados XPS de los materiales de hierro preparados por el método sol-gel.

Muestra	Concentración atómica (%)			
	Si 2p	O 1s	Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}
1,5Fe/SiO ₂ -450	40,43	43,08	0,12	0,11
1,5Fe/SiO ₂ -750	41,15	43,47	0,99	0,37
5,0Fe/SiO ₂ -450	36,85	40,06	0,16	1,15
5,0Fe/SiO ₂ -750	34,44	34,35	1,33	0,80

Todas las muestras presentan bandas atribuidas a especies de óxido de hierro a energías de enlace de 711.5 y 724.6 eV asignadas a Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}, respectivamente (figura 3.9). Estas bandas se atribuyen a especies de hierro con estado de oxidación Fe³⁺ en sitios octaédricos lo cual se relaciona con la temperatura y la presencia de aire durante el proceso de calcinación permitiendo la formación de especies tipo hematita [51]–[53]. Al comparar las muestras con carga de 1,5 % en masa de hierro y calcinadas a 450 y 750 °C (tabla 3.6) se observa mayor porcentaje de Fe2p_{3/2} (Fe³⁺) a mayor temperatura de calcinación lo cual confirma la influencia de la temperatura de calcinación, la misma tendencia se identifica con las muestras con cargas de 5,0 % en masa. En cuanto a la banda Fe2p_{1/2} se observa un incremento en el porcentaje de concentración atómica de hierro a mayor temperatura de calcinación en las muestras con una carga de 1,5 % en masa de hierro, mientras que con la mayor carga de hierro (5,0 % en masa) hay disminución del porcentaje de concentración atómica de hierro a mayor temperatura lo cual se

relaciona con la coordinación de las especies de Fe^{3+} . En este aspecto, un aumento marcado en $\text{Fe}2p_{3/2}$ relacionado con especies tipo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y una disminución de $\text{Fe}2p_{1/2}$ relacionado con especies $\alpha\text{-FeOOH}$.

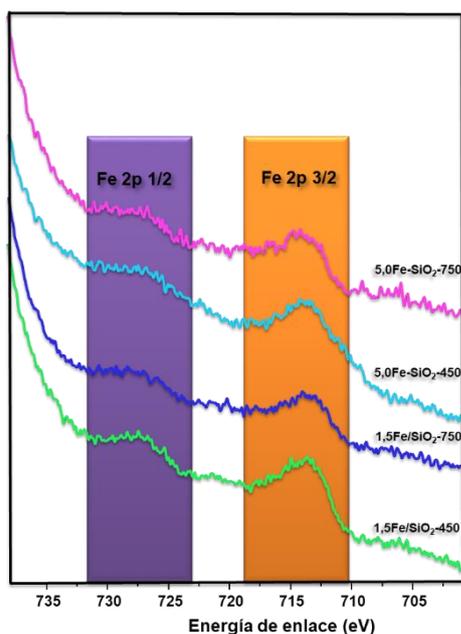


Figura 3. 9 Espectros XPS de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel.

En las figuras 3.10 y 3.11 se muestran imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel: sólo sílice (Fig. 3.10) y Fe-Si-O (Fig. 3.11). En general, se observan materiales que presentan formas angulares características de la sílice [28]. De la misma manera, en todos los casos se observa, además, una estructura amorfa con aglomerados, los cuales son también característicos de materiales de sílice preparados por el método sol-gel y calcinados posteriormente [2]. Así mismo, se observan formas irregulares, de diferentes tamaños y en los que no se identifica una microestructura definida.

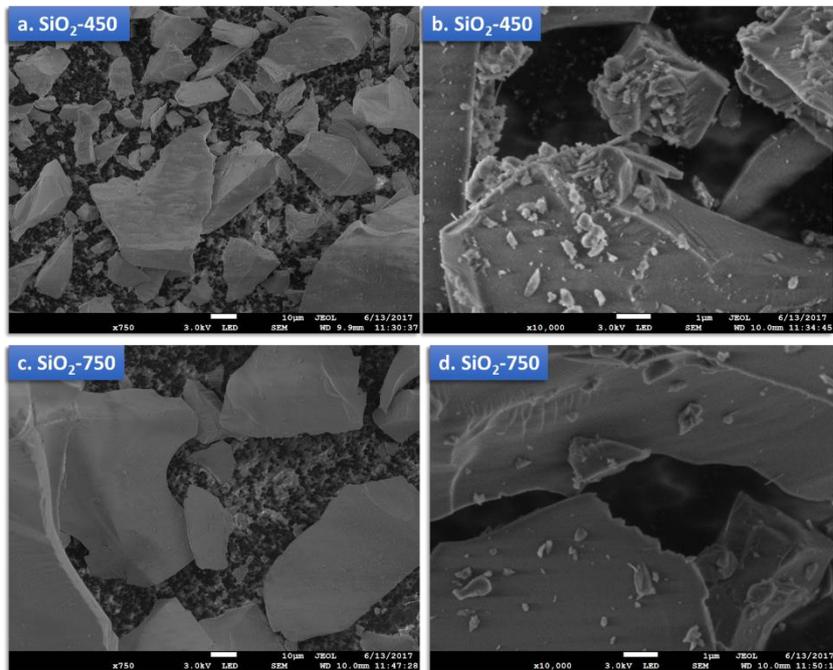


Figura 3. 10 Imágenes SEM de las muestras de sílice preparadas por el método sol-gel.

De acuerdo con los resultados de los anteriores análisis de los catalizadores de hierro, preparados mediante el método sol-gel, se puede confirmar la presencia de especies de hierro dispersas en la sílice, sin la presencia de cristales de óxido de hierro tipo hematita. Además, los materiales calcinados a 450 °C presentan una estructura de sílice tipo α -cuarzo y los materiales calcinados a 750 °C presentan la estructura de β -cuarzo.

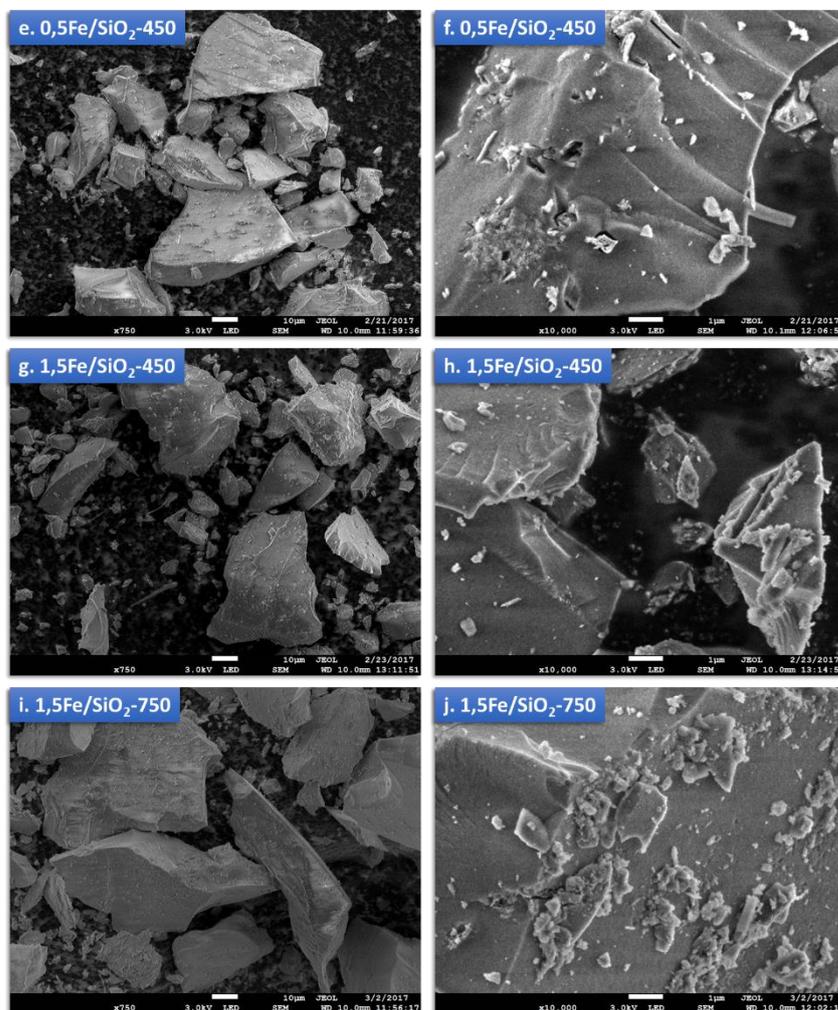


Figura 3. 11 Imágenes SEM de las muestras de hierro preparadas por el método sol-gel con contenidos de hierro del 0,5 y 1,5%.

3.5.2 Materiales catalíticos de molibdeno por el método sol-gel

Los catalizadores de molibdeno sintetizados por el método sol-gel, con cargas de 1,5 % en masa, fueron calcinados a 450 °C y 750 °C con el fin de evaluar la influencia de la temperatura de calcinación en las propiedades físicas y químicas del material. En la Figura 3.12 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras con molibdeno

calcinadas a 450 °C y 750 °C (catalizadores 1,5Mo-SiO₂-450 y 1,5Mo-SiO₂-750, respectivamente) junto con los difractogramas de los materiales silícicos, sin molibdeno (SiO₂-450 y SiO₂-750). Todos ellos muestran una banda ancha a $2\theta = 22,18^\circ$ asignada a la sílice amorfa [2], [16], [17]. Como se mencionó previamente la banda de la sílice se ve un poco más intensa y delgada en la muestra calcinada a 750 °C con respecto a la calcinada a 450 °C debido a que la mayor temperatura de calcinación permite lograr materiales de sílice con cierto orden debido a la pérdida de grupos hidroxilo y la formación mayoritaria de enlaces silicio oxígeno.

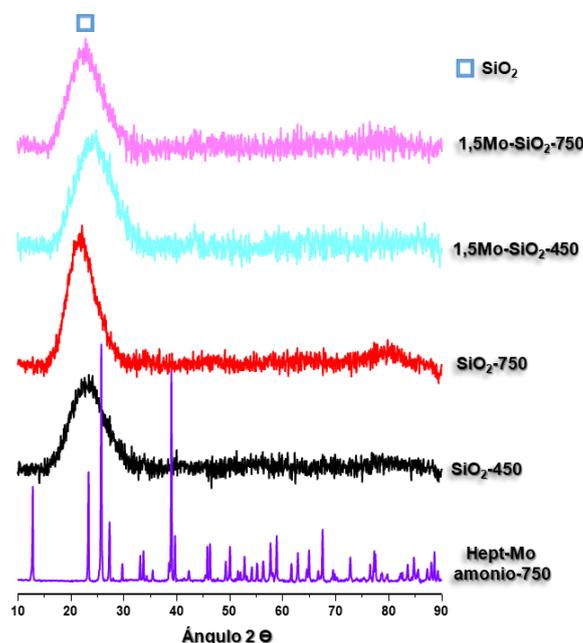


Figura 3. 12 Difractogramas de las muestras de molibdeno preparadas por el método sol-gel.

Para realizar el análisis y comparación de las muestras con molibdeno se llevó a cabo, así mismo, la calcinación a 750 °C del precursor de molibdeno, heptamolibdato de amonio tetra hidratado, muestra que se denomina como Hept-Mo amonio-750 (figura 3.13). El precursor calcinado presenta una serie de picos que corresponden con la estructura de la molibdita, MoO₃, código de referencia JCPDS: 00-035-0609, la cual cristaliza en el sistema ortorrómbico de clase piramidal. Por el contrario, las muestras preparadas con cargas de 1,5 % en masa de molibdeno no presentan picos atribuidos a este metal, por lo que se puede descartar la presencia de cristales de óxido de molibdeno. Por otro lado, se observa un corrimiento de la banda de silicio a $2\theta = 24,12^\circ$ para la muestra calcinada a 450 °C y a $2\theta = 22,93^\circ$ cuando se calcinó a 750 °C. El corrimiento de la banda de la sílice en la muestra calcinada a menor temperatura de calcinación no puede ser atribuida directamente a la formación de enlaces Si-O-Mo cerca de los enlaces Si-OH.

Al incrementar la temperatura de calcinación la mayoría de los grupos OH sale reacomodándose la estructura Si-O-Si incluyendo al molibdeno dentro de la misma (Si-O-Mo) ya sea de manera superficial o generando la oclusión del metal.

En la Figura 3.13 se presenta la posible estructura de los materiales empleando ácido oxálico o ácido cítrico como agentes directores de estructura.

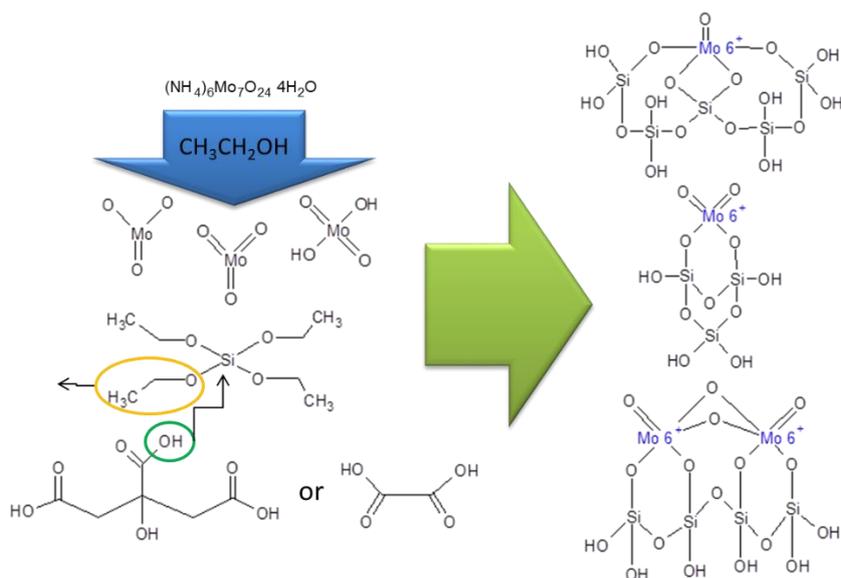


Figura 3. 13 Obtención de materiales catalíticos de molibdeno por el método sol gel [17]

La ausencia de picos de especies de molibdeno se atribuye principalmente a la baja carga del metal, igualmente se puede considerar la buena dispersión de este y por último se puede asignar a la oclusión del metal debido a que el proceso de síntesis sol-gel involucra en un solo paso la mezcla de los precursores de silicio y molibdeno, así como del agente estructurante. De esta manera, en el método sol-gel se puede modificar variables como el tiempo de envejecimiento, temperatura de envejecimiento, temperatura de calcinación, relación de los precursores, uso de agentes estructurantes o también llamados sustancias directoras de estructura, entre otras. Modificando la relación del agente director de estructura en la síntesis de compuestos híbridos inorgánico-orgánicos en los cuales los componentes presentan enlaces específicos, se puede obtener materiales con características físicas y químicas definidas. Con base en lo anterior, los agentes directores de estructura pueden ser usados para transferir información estructural desde el agente hacia los iones o moléculas inorgánicas permitiendo predecir la forma del nuevo material formado [48].

Los espectros de infrarrojo de las muestras de molibdeno-sílice (figura 3.14) con cargas de 1,5 % en masa de molibdeno, presentan tres grupos principales de bandas.

Alrededor de 3500 cm^{-1} se observa la banda característica para los modos de extensión de grupos OH [16], [54]. Nuevamente se observa que la banda presenta menor intensidad cuando la temperatura de calcinación es mayor. La siguiente banda es a 1642 cm^{-1} debida a la vibración de flexión de moléculas de agua atrapadas [25]. Dicha banda mantiene la misma tendencia que la presentada por las bandas alrededor de 3500 cm^{-1} . En el tercer bloque de bandas identificadas por FT-IR se resalta la banda alrededor de 1081 cm^{-1} la cual es atribuida a vibraciones de extensión Si-O-Si [28]. De la misma manera se observa un hombro a 1230 cm^{-1} debido a la vibración de extensión del enlace Si-O y otra pequeña banda a 967 cm^{-1} debido al enlace Si-O en los grupos silanol Si-OH [29]. Se observa que dicha banda a 967 cm^{-1} es un poco más marcada para las muestras calcinadas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ con respecto a las muestras calcinadas a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a la pérdida de estos grupos con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico. De la misma manera, bandas a 453 y 797 cm^{-1} son asignadas a la estructura de anillo de enlaces Si-O-Si [30]. Por otra parte, la banda alrededor de 960 cm^{-1} también es con frecuencia atribuida a enlaces Si-O-M (M = metal) en este caso molibdeno, así como una banda alrededor de 550 cm^{-1} [28]. Con base en lo anterior, comparando las muestras preparadas con molibdeno ($1,5\text{Mo/SiO}_2\text{-450}$ y $1,5\text{Mo/SiO}_2\text{-750}$) modificando la temperatura de calcinación, se observan diferencias en la intensidad de las bandas atribuidas a la pérdida de grupos OH y la incorporación del molibdeno (MoO_3) en la estructura del material con estado de oxidación Mo^{6+} y diferentes coordinaciones [55].

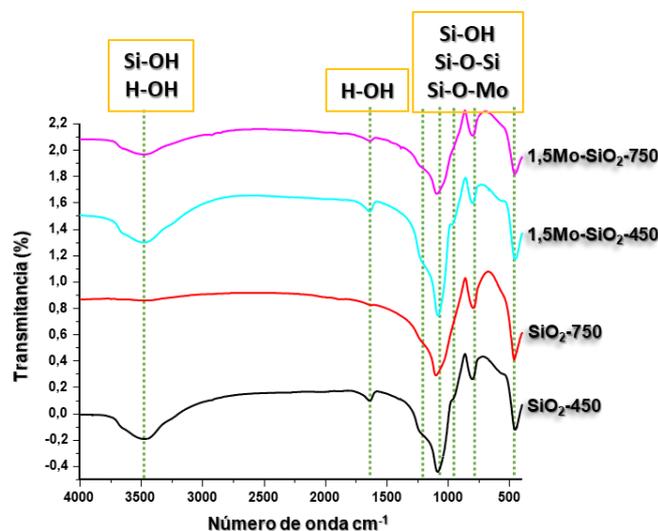


Figura 3. 14 Espectros infrarrojos de las muestras de molibdeno-sílice calcinadas preparadas mediante el método sol-gel.

En la Figura 3.15 se presentan los espectros Raman de las muestras con molibdeno (cargas de metal del 1,5 % en masa de molibdeno) calcinadas a 450 y 750 °C. En general se observan diferentes bandas que están asociadas a la presencia de enlaces Mo=O, Mo-O y Mo-O-Mo. Para una mejor comparación, en la tabla 3.7 se presentan las diferentes bandas reportadas para catalizadores basados en óxido de molibdeno soportado sobre sílice (MoO₃/SiO₂).

La banda a 976 cm⁻¹ corresponde a vibraciones de extensión del doble enlace Mo=O; al estar en el rango bajo de frecuencias puede ser atribuida a una estructura con dos oxígenos enlazados por doble enlace al molibdeno, más no a una estructura con un solo doble enlace molibdeno-oxígeno [56]. De la misma manera bandas alrededor de 965 – 943, 880, 390 – 380 y 240 – 210 cm⁻¹ son atribuidas a especies de molibdato superficiales, coordinadas octaédricamente, e interaccionando debilmente con la superficie [57]. Lo anterior es similar a lo que ocurre con el anión Mo₇O₂₄⁶⁻ en fase acuosa [57]. Así mismo, la formación de aniones polimolibdatos en la superficie de la sílice es también esperada ya que durante la síntesis el pH se encuentra alrededor de 2 debido al uso de ácido oxálico como agente director de estructura.

Tabla 3. 7 Bandas vibracionales en catalizadores de molibdato soportados en óxidos de silicio [56].

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación
996	Vibraciones de extensión Mo=O
821	Extensión asimétrica del enlace Mo-O-Mo
473y 667	Extensión simétrica del enlace Mo-O-Mo
338 – 367; 397	Vibraciones de flexión Mo=O
218 – 246; 284 – 290	Deformación Mo-O-Mo

Cuando la síntesis se lleva a cabo a valores de pH relativamente bajos, se favorece la formación de agregados de molibdeno conteniendo un número discreto de cationes, usualmente 7 o más, como se observa para soluciones ácidas de aniones de molibdato [56]. Igualmente, se han asignado las bandas alrededor de 956 – 970 cm⁻¹ a un análogo polianión de molibdeno químicamente enlazado a la superficie de la sílice. Por último, se ha reportado bandas alrededor de 950 – 980 y 855 – 870 cm⁻¹ a agregados de especies de molibdeno y a varios tipos de molibdatos coordinados octaédricamente [57], [58].

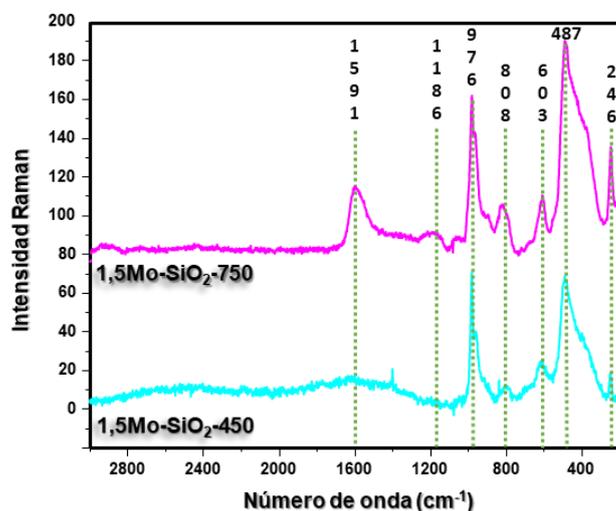


Figura 3. 15 Espectro Raman de las muestras de molibdeno preparadas por el método sol-gel

Por otra parte las dos bandas arriba de 1000 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones simétricas de extensión del enlace Si-O en unidades de silicatos [59]. Se reconoce nuevamente el papel de la temperatura de calcinación debido a que la intensidad de las bandas atribuidas a especies Si-O es mayor en las muestras calcinadas a 750 °C temperatura a la cual se presenta una estructura β -cuarzo.

La reducción a temperatura programada es una técnica conveniente para estimar el número de especies reducibles sobre la superficie del catalizador y su efecto sobre el rendimiento catalítico [60]. Los resultados TPR (figura 3.16) de las muestras con cargas de molibdeno de 1,5 % en masa y calcinadas a 450 °C y 750 °C ($1,5\text{Mo/SiO}_2\text{-450}$ y $1,5\text{Mo/SiO}_2\text{-750}$) presentan tres picos característicos que difieren ligeramente en temperatura e intensidad. Las tres bandas ubicadas alrededor de $400\text{-}450\text{ °C}$, $560\text{-}600\text{ °C}$ y $740\text{-}780\text{ °C}$ indican que el proceso de reducción de molibdeno ocurre en dos etapas; en la primera el óxido de molibdeno (VI) es reducido a óxido de molibdeno (IV) ($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$) y en la segunda etapa el óxido de molibdeno (IV) es reducido a molibdeno metálico ($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$) lo cual es consistente con los datos reportados previamente [61], [62].

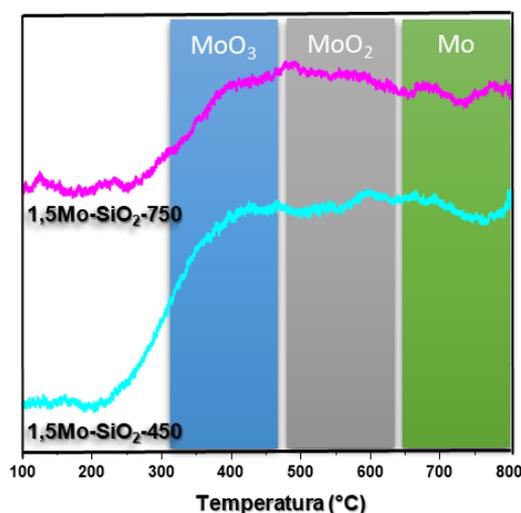


Figura 3. 16 Perfiles TPR-H₂ de los catalizadores de molibdeno-silíce preparados mediante el método sol-gel y calcinados a 450 ó 750°C.

La diferencia en la intensidad de las bandas, puntualmente en el primer momento del proceso de reducción (temperatura alrededor de 400°C) se debe a la disponibilidad del molibdeno a ser reducido. En este aspecto la muestra calcinada a 450°C presenta un mayor consumo de hidrógeno (0,36 mmol H₂/g) con respecto a la muestra calcinada a 750°C (0,25 mmol H₂/g) debido a que a 450°C la estructura de la sílice es tipo α -cuarzo que cristaliza de manera trigonal mientras que a 750°C la estructura de la sílice es tipo β -cuarzo lo cual influye en la distribución y acceso de las especies de molibdeno para ser reducidas. De la misma manera, está reportado que los perfiles TPR-H₂ también son afectados por la composición del soporte, la carga de molibdeno y la diferencia en la posición de los picos puede ser causada por diferentes cantidades o diferentes tamaños de partícula de especies de molibdeno disponibles para la reducción [61], [63].

La morfología de las muestras fue examinada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes SEM (Figura 3.17) muestran la presencia de aglomerados de forma irregular pero similares en todas las muestras.

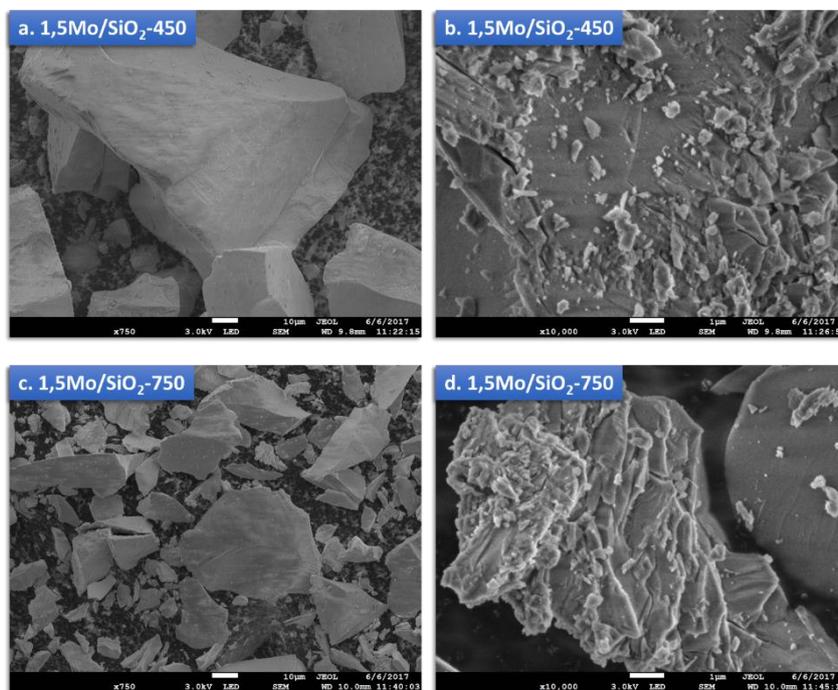


Figura 3. 17 Imágenes SEM de las muestras de molibdeno preparadas por el método sol-gel.

Se observan tamaños de partícula heterogéneos sobre los cuales pequeñas partículas de unos pocos micrómetros están depositadas. La similitud en la morfología de las muestras calcinadas a las dos temperaturas (450 y 750 °C) no permite observar diferencias marcadas excepto que la muestra calcinada a 750 °C se nota más cargada por acción de los electrones emitidos por el equipo sobre el molibdeno.

3.5.3 Materiales catalíticos de hierro-molibdeno por el método sol-gel

Con el fin de identificar la influencia de cargar los dos metales sobre sílice se prepararon materiales catalíticos de hierro y molibdeno (tabla 3.8) con cargas de 0,5 y 1,5 % en masa y se calcinaron a 450 y 750 °C (0,5FeMo/SiO₂-450, 0,5FeMo/SiO₂-750, 1,5FeMo/SiO₂-450, 1,5FeMo/SiO₂-750 y 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido).

Tabla 3. 8 Materiales catalíticos de hierro-molibdeno sintetizados mediante el método sol-gel.

Material	Carga de metal (Fe, Mo o V) (% masa)	Temperatura de calcinación (°C)
0,5FeMo/SiO ₂ -450	0,5FeMo	450
0,5FeMo/SiO ₂ -750		750
1,5FeMo/SiO ₂ -450	1,5FeMo	450
1,5FeMo/SiO ₂ -750		750
1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido	1,5FeMo	750

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores de hierro-molibdeno-sílice (figura 3.18) presentan una banda característica a $2\Theta = 23^\circ$ asignada a la sílice amorfa [64]. Para las muestras con carga de 0,5 % en masa de hierro y molibdeno (0,5FeMo/SiO₂-450 y 0,5FeMo/SiO₂-750) no se observan picos de difracción atribuible a óxidos de hierro, molibdeno u óxidos mixtos de los dos metales. La ausencia de picos de difracción para estas muestras se puede atribuir a que los óxidos están muy dispersos sobre la sílice o los tamaños de cristal son muy pequeños que no se pueden identificar por difracción de rayos X ya que el límite de detección debe estar alrededor de 2 a 3 nm [65].

Las muestras con carga de 1,5 % en masa (1,5FeMo/SiO₂-450 y 1,5FeMo/SiO₂-750) presentan además del pico de la sílice bandas a $2\Theta = 33,10, 35,58, 40,73, 49,42$ y $54,03^\circ$ asignadas a óxido de hierro, tipo hematita, JCPDS: 33-0664 [19]–[21]. Se observa mayor intensidad de los picos cuando las muestras fueron calcinadas a 750 °C, confirmándose el rol de la temperatura de calcinación en la formación de este tipo de óxidos. Por otra parte, la muestra que incluye ácido nítrico en la preparación (1,5FeMo/SiO₂-750-ácido) a pesar de tener la misma carga y ser calcinado a la misma temperatura que el material que presenta las mayores intensidades en los picos, presenta dos leves bandas poco intensas. La disminución en la intensidad de las bandas al agregar ácido se relaciona con el bajo pH del medio que favorece la obtención de especies de hierro aisladas y/o “encerradas” dentro la estructura de la sílice las cuales no se identifican en los difractogramas. De esta manera, durante la síntesis sol-gel un pH ácido favorece la formación de un gel tipo polímero el cual influye en la oclusión de las especies metálicas [23].

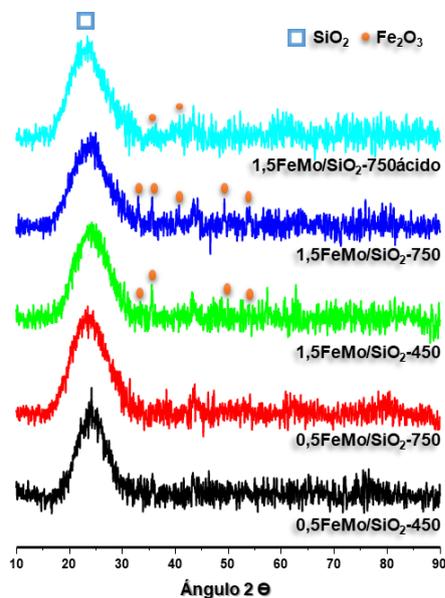


Figura 3. 18 Difractogramas de las muestras de hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.

El espectro infrarrojo de las muestras de hierro y molibdeno sintetizadas por el método sol-gel, figura 3.19, presentan bandas características a grupos Si-OH, Si-O-M (M = Fe o Mo). La banda alrededor de 3500 cm^{-1} no presenta diferencias marcadas en intensidad debido a que todas las muestras fueron calcinadas a la misma temperatura. Por otra parte, se observa mayor intensidad en la banda a 956 cm^{-1} cuando las muestras son calcinadas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta banda se asigna a vibraciones de extensión del enlace Si-O en grupos silanol Si-OH [66]. A menor temperatura de calcinación mayor presencia de estos grupos lo cual se relaciona con la mayor intensidad de la banda. De la misma manera, se observa una pequeña banda a 666 cm^{-1} atribuida a enlaces Si-O-M, donde el metal puede ser hierro o molibdeno (figura 3.19b). Igualmente, resulta interesante observar con detenimiento que en la muestra con ácido (1,5FeMo/SiO₂-750-ácido) la banda a 666 cm^{-1} presenta menor intensidad con respecto a las otras muestras. Lo anterior confirma el rol del pH en la dispersión de las especies metálicas, así como, en la hidrólisis de la sílice ya que la banda a 956 cm^{-1} relacionada con los grupos silanol, también es la de menor intensidad en la muestra con ácido con respecto a las demás.

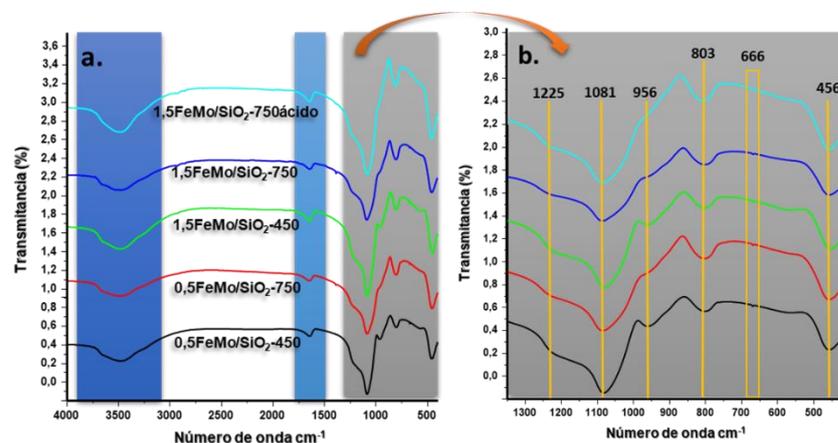


Figura 3. 19 Espectro FT-IR de las muestras de hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.

Por otra parte, los perfiles TPR- H_2 de las muestras con hierro y molibdeno presentan tres grandes bloques de reducción asignados a la reducción de Fe^{3+} a Fe^0 y Mo^{6+} a Mo^0 (figura 3.20). Las muestras con la carga más baja de metales (0,5FeMo/SiO₂-450 y 0,5FeMo/SiO₂-750) presentan las menores intensidades; entre estas dos muestras se observan pequeñas diferencias en el perfil y consumo de hidrógeno (0,37 y 0,31 mmol- H_2 /g respectivamente) relacionado con la disponibilidad de las especies metálicas para ser reducidas. Por otra parte, las muestras con cargas de 1,5 % en masa (1,5FeMo/SiO₂-450 y 1,5FeMo/SiO₂-750) presentan mayores intensidades. La intensidad de las bandas es mayor para la muestra calcinada a 450 °C con respecto a la muestra calcinada a 750 °C lo cual se puede atribuir además de la disponibilidad de las especies de hierro al tamaño de los cristales de los óxidos formados [7].

Por último, la muestra a la cual se incluyó ácido durante la síntesis (1,5FeMo/SiO₂-450-ácido) presenta dos bandas muy bien definidas. Inicialmente el consumo de hidrógeno empieza a un temperatura aproximada de 350 °C donde se observa un incremento en el consumo de hidrógeno asignado a la reducción de especies α -Fe₂O₃ a Fe₃O₄ [67]. Posteriormente se identifica una banda, alrededor de 450 °C asignada a la reducción de especies Fe₃O₄ a FeO. Por otra parte, a pesar de que no se identifican por DRX especies de molibdeno, las condiciones de calcinación (750 °C en aire) debieron formar óxidos tipo molibdita, MoO₃ [61]. De esta manera, dicha primera banda de reducción también se asigna a la reducción de MoO₃ a MoO₂ [63]. La siguiente banda alrededor de 650 °C se asigna a la reducción de las especies de Fe²⁺ (FeO a Fe) y Mo⁴⁺ (MoO₂ a Mo). Una posibilidad que no se ha detallado es la formación de óxidos mixtos tipo molibdato de hierro, el cual ha sido empleado en la oxidación catalítica de metano a metanol y formaldehído [68], [69]. En este aspecto, los difractogramas no presentaron bandas atribuidas a óxidos de molibdeno u otras especies que permitieran realizar dicha

afirmación. Sin embargo, partiendo del hecho que durante la síntesis tanto los precursores de hierro como de molibdeno se mezclan, es una posibilidad haber obtenido dichos óxidos que cristalizan en el sistema ortorrómbico pero debido a la baja carga de los metales no se puede confirmar.

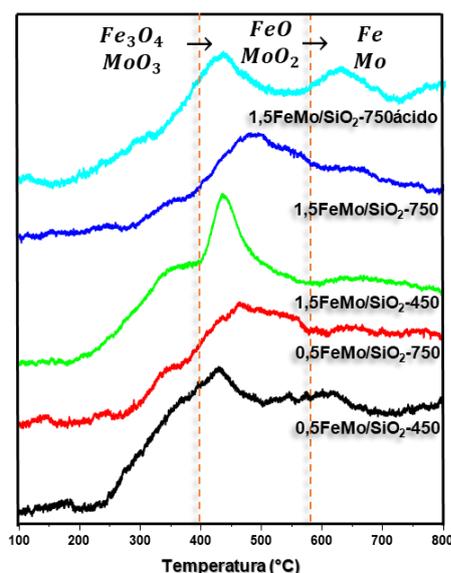


Figura 3. 20 Perfiles TPR-H₂ de las muestras de hierro-molibdeno-sílice preparadas por el método sol-gel y calcinadas a 450 ó 750°C.

El espectro de Reflectancia Difusa (ultravioleta-visible) de las muestras de hierro-molibdeno se presenta en la figura 3.21. Las bandas entre 200 y 300 nm son atribuidas a especies de hierro Fe³⁺ aisladas en coordinaciones tetraédricas y octaédricas [70]. De la misma manera, en este rango (200-320 nm) se reporta bandas para especies tipo molibdato [16].

Bandas alrededor de 250 nm se asignan, generalmente, a transiciones electrónicas en especies de molibdeno tetraédricas aisladas [71], mientras que bandas alrededor de 300 nm se deben a especies molibdato octaédricas sobre la superficie de la sílice [72]. Por otra parte, bandas arriba de 400 nm son atribuidas a Fe₂O₃ sobre la superficie del catalizador [73]. En cuanto al molibdeno bandas alrededor de 600 nm son asignadas a transiciones electrónicas en especies con diferentes valencias, por ejemplo Mo⁵⁺-O-Mo⁶⁺ las cuales pueden estar presentes en especies intermedias de oxihidróxidos mezclados [72]. En cuanto a la intensidad de las bandas, las muestras calcinadas a 750°C (0,5FeMo/SiO₂-750 y 1,5FeMo/SiO₂-750) presentan mayor intensidad en la banda arriba de 400 nm la cual es atribuida a especies de hierro o molibdeno con estados de oxidación

altos (Fe^{3+} y Mo^{6+}) con respecto a las muestras calcinadas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otra parte, la muestra con una carga de 1,5 % en masa calcinada a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en la cual se empleó ácido durante la síntesis ($1,5\text{FeMo/SiO}_2\text{-750-ácido}$) presenta un comportamiento similar en ese rango (arriba de 400 nm) indicando nuevamente que el medio ácido afecta la hidrólisis (acelera) del precursor de silicio y de esta manera influye en la distribución estructural de las especies metálicas en el catalizador.

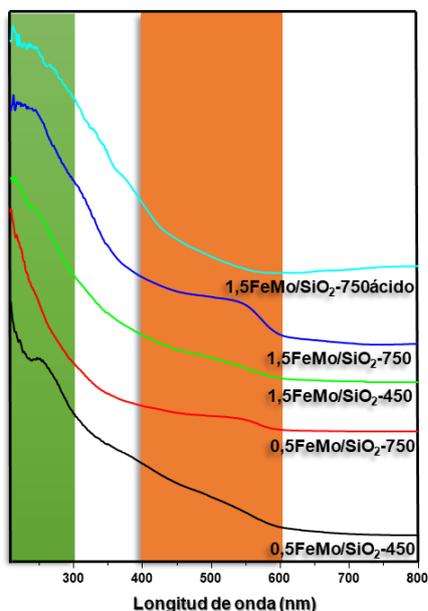


Figura 3. 21 Espectros de Reflectancia Difusa (ultravioleta-visible) de las muestras de hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.

Por otro lado, y de acuerdo con las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno (Figura 3.22) de las muestras con cargas de 0,5 y 1,5 % en masa de hierro-molibdeno y calcinadas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (catalizadores $0,5\text{FeMo/SiO}_2\text{-450}$ y $1,5\text{FeMo/SiO}_2\text{-450}$), se han calculado las características texturales de estos materiales (Tabla 3.9). Así, las isothermas de adsorción se identifican con isothermas tipo II (sin histéresis, NP- no presenta), de acuerdo con el diámetro de poro (tabla 3.9) y, según la clasificación de la IUPAC, son materiales mesoporosos al estar en el rango entre 20 y 50 \AA [44].

Tabla 3. 9 Propiedades texturales de los materiales de hierro-molibdeno preparados por el método sol-gel.

Muestra	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (Å)	Tipo de isoterma	Tipo de histéresis
0,5FeMo/SiO ₂ -450	718	0,0967	28,412	II	N.P
1,5FeMo/SiO ₂ -450	671	0,0767	29,498		

Sin embargo, a partir de la información de la tabla 3.9 se puede concluir que no se observan diferencias marcadas en las propiedades texturales de ambos catalizadores. Si bien se observa una ligera disminución en el área superficial y en el volumen de poro atribuido a la formación de nuevos enlaces Si-O-M, Si-O=M (M = Fe o Mo) cuando se incrementa la carga de metal. De la misma manera se observa un pequeño aumento en el diámetro de poro atribuido, y un pequeño descenso en el tamaño de cristal (Figura 3.22). Por tanto, un aumento en la carga de metales ocasiona la formación de estructuras con mayor distancia entre las paredes de los poros, pero con menor profundidad. En cuanto al llenado a presiones relativas menores a 0,1 la muestra con una carga de 0,5 % en masa (0,5FeMo/SiO₂-450) requirió 193 cm³ con respecto a 185 cm³ requeridos por la muestra con la carga de 1,5 % en masa (1,5FeMo/SiO₂-450) confirmando así el mayor valor de área superficial.

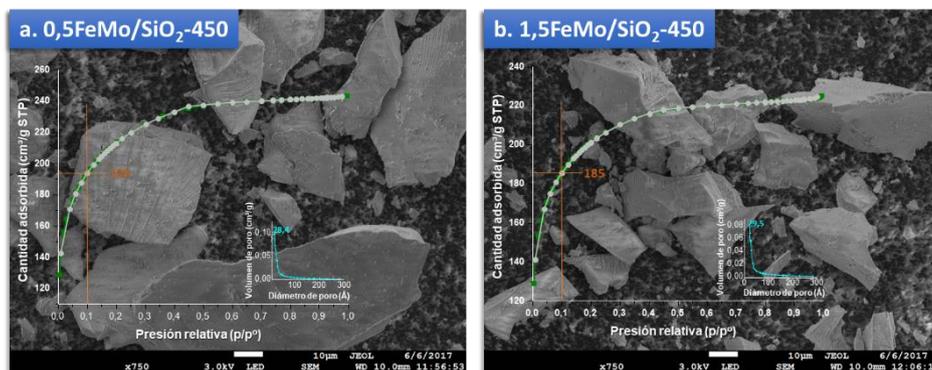


Figura 3. 22 Imágenes SEM de las muestras de hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.

3.5.4 Materiales catalíticos de vanadio-hierro-molibdeno por el método sol-gel

Por último, se prepararon materiales catalíticos ternarios, de vanadio, hierro y molibdeno, soportados en óxido de silicio con cargas de 1,5 y 3,0 % en masa (1,5V/SiO₂-750, 1,5VFe/SiO₂-750, 1,5VFeMo/SiO₂-750, 3,0VFeMo/SiO₂-750, 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido) calcinados a 750 °C. En la tabla 3.10 se muestran algunas características de los materiales sintetizados.

Tabla 3. 10 Materiales catalíticos de vanadio-hierro-molibdeno-sílice sintetizados mediante el método sol-gel.

Material	Carga de metal Fe, Mo o V (% masa)	Temperatura de calcinación (°C)
1,5V/SiO ₂ -750	1,5V	750
1,5VFe/SiO ₂ -750	1,5VFe	750
1,5VFeMo/SiO ₂ -750	1,5VFeMo	750
3,0VFeMo/SiO ₂ -750	3,0VFeMo	750
1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido	1,5VFe	750
1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido	1,5VFeMo	750

Los difractogramas de rayos X de los materiales (Mo-Fe-V-O)/SiO₂ (figura 3.23) presentan una banda ancha a $2\Theta = 23^\circ$ asignada a sílice amorfa [74]. La ausencia de otros picos sugiere que no hubo formación de óxidos másicos de vanadio, hierro o molibdeno u óxidos mixtos; otra opción es que, si hubo formación, pero el tamaño de los cristales es pequeño y no se pudieron identificar. Interesante observar la intensidad de la banda de la sílice amorfa ya que los difractogramas de las muestras en las que se empleó ácido durante la síntesis disminuye. La disminución en la intensidad puede atribuirse al ordenamiento estructural de la sílice ya que a pH alrededor de 1, menor al del punto isoeléctrico de la sílice (pH 2) la sílice está cargada positivamente lo cual evita la condensación en red y se favorecen polímeros lineales que influyen en la formación de la interferencia constructiva de difracción de rayos X. Un pico a $2\Theta = 44,54^\circ$ se observa en la muestra con una carga de 1,5 % en masa de vanadio-hierro (1,5VFe/SiO₂-ácido) el cual se puede asignar a óxidos de vanadio (V₂O₅) o hierro (Fe₂O₃) sin embargo al no observarse otros picos no se puede confirmar a qué tipo de óxido hace referencia.

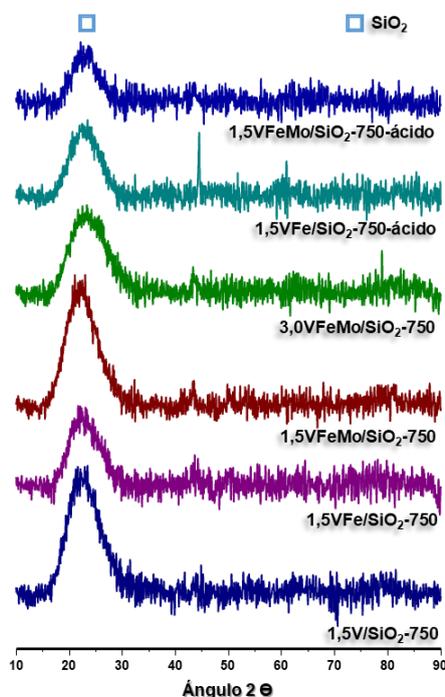


Figura 3. 23 Difractogramas de rayos X de las muestras de vanadio-hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.

El estudio por espectroscopía infrarroja de las muestras con cargas de vanadio, hierro y molibdeno con sílice se presenta en la figura 3.24. En general, se observan bandas características a vibraciones de extensión y flexión grupos OH enlazados (Si-OH, H-OH) a 3552 cm^{-1} [16], [54]. En estas bandas no se observan diferencias marcadas en vista de que la temperatura de calcinación fue igual para todas las muestras, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La misma tendencia se observa para la banda a 1645 cm^{-1} , la cual se asigna a vibraciones del enlace H-OH de moléculas de agua atrapadas [26]. Por otra parte, se resalta la banda alrededor de 1081 cm^{-1} la cual se atribuye a vibraciones de extensión Si-O-Si [28]. De la misma manera se observa un hombro a 1230 cm^{-1} debido a la vibración de extensión del enlace Si-O. Importante resaltar la ausencia de la otra banda característica de la sílice a 967 cm^{-1} atribuida al enlace Si-O en los grupos silanol Si-OH [29]. La ausencia de la banda se relaciona con la formación de mayoritaria de enlaces Si-O-Si o Si-O-M (M= V, Fe o Mo) y una poca o nula permanencia de enlaces Si-OH lo cual se atribuye a la disponibilidad de iones metálicos para la formación del enlace con oxígeno, así como, a la alta temperatura de calcinación. Por otra parte, la intensidad de la banda a 1084 y 1230 cm^{-1} es menor en las muestras que incluyeron ácido durante la síntesis lo

cual influye en la forma de condensación de los enlaces Si-O-Si, en medio ácido se favorece la formación polimérica lineal en lugar de una condensación en red. Por último, las bandas a 803 y 456 cm^{-1} atribuidas a vibraciones de los enlaces Si-O no presentan variaciones apreciables que permitan inferir una influencia en la carga de los metales o el uso de ácido durante la síntesis. Adicionalmente se observa una pequeña banda alrededor 660 cm^{-1} en la muestra con una carga de 3,0 % en masa (3,0VFeMo/SiO₂-750) atribuida a enlaces Si-O-M, dicha aparición se justifica en la medida en que es la muestra con mayor carga de metales lo cual permitió su identificación.

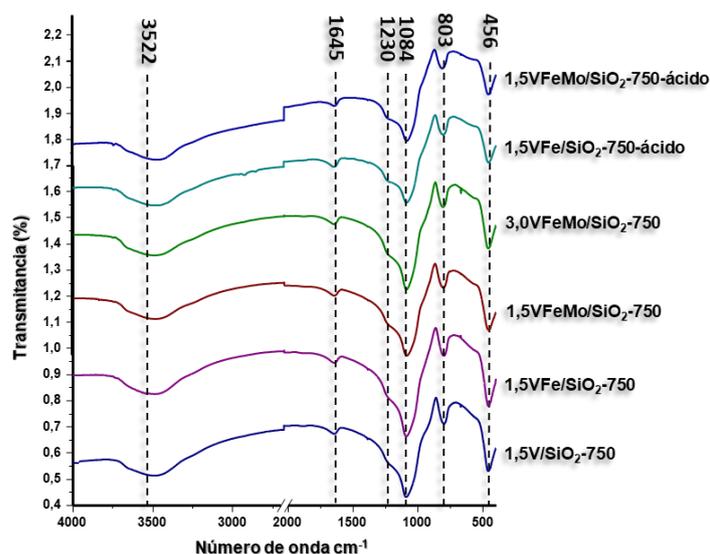


Figura 3. 24 Espectro FT-IR de las muestras de vanadio-hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.

La reducibilidad de los catalizadores basados en óxidos de vanadio fue evaluada por reducción a temperatura programada (TPR-H₂). Los perfiles de reducción (figura 3.25) muestran una banda ancha centrada a una temperatura de 480 °C la cual puede ser atribuida a la reducción de especies de V⁵⁺ [75]. La banda presenta un hombro a una temperatura menor (430 °C) la cual puede ser asignada a la reducción de especies de hierro o de cristales del tipo hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [7], [33]. Por otra parte, la banda ancha puede ser constituida por diferentes contribuciones de especies de vanadio: i) alrededor de 490 – 500 °C por la fase m1 que presenta una estructura monoclnica y ii) a 550 – 560 °C por la fase m2, también con estructura monoclnica. De la misma manera, la banda alrededor de 610 – 620 °C se atribuye a la fase m3 la cual es conductora y presenta una estructura tetragonal tipo rutilo [65]. Con base en lo anterior, y de acuerdo al aporte de cada fase de vanadio al perfil TPR, el proceso de reducción de especies de óxido de

vanadio incluye: i) reducción de especies V_2O_5 superficiales (monoméricas o altamente dispersadas); ii) reducción de V_2O_5 cristalino (aglomerados de especies V_2O_5) a especies de vanadio V_6O_{13} (óxido de vanadio V^{4+} , V^{5+}) y iii) la reducción de especies V_6O_{13} a V_2O_4 [65].

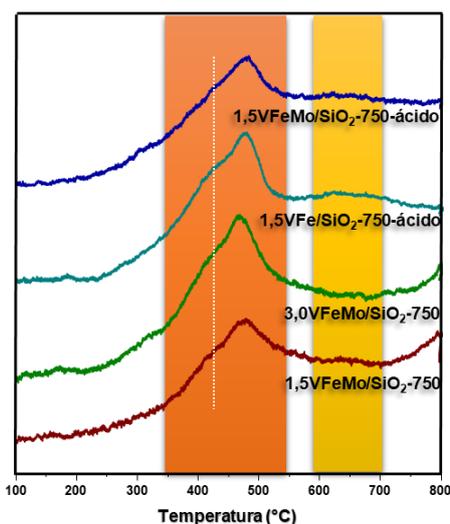


Figura 3. 25 Perfiles TPR- H_2 de las muestras de vanadio-hierro-molibdeno-sílice preparadas por el método sol-gel.

Los espectros de reflectancia difusa (ultravioleta-visible) de los catalizadores vanadio-hierro-molibdeno-sílice se presentan en la figura 3.26. Todas las muestras presentan un espectro formado por varias bandas superpuestas en el rango de 250 a 575 nm, las cuales son atribuidas a la transferencia de carga de baja energía de O^{2-} a V^{5+} [75]. En este sentido, la banda de absorción localizada entre 250 y 290 nm es asignada a la presencia de especies tetraédricas aisladas de vanadio V^{5+} . Por otra parte, la banda localizada entre 290 y 370 nm es atribuida a la presencia de especies de vanadio asociadas. Finalmente, la banda arriba de 470 nm es asignada a la presencia de especies poliméricas de óxidos de vanadio [76]. En cuanto a esta banda, (alrededor de 400 nm) se observa un poco más intensa para la muestra con carga de 1,5 % en masa de vanadio ($1,5V/SiO_2-750$) indicando la formación de agregados de V_2O_5 . Finalmente, no se observan diferencias marcadas atribuibles al uso de ácido durante la síntesis.

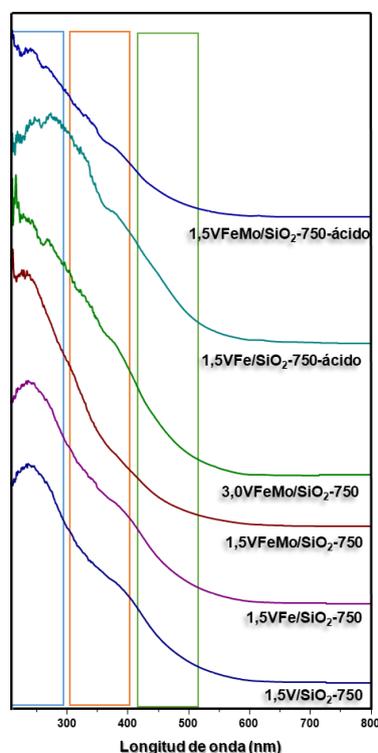


Figura 3. 26 Espectros de Reflectancia Difusa (ultravioleta-visible) de las muestras de vanadio-hierro-molibdeno preparadas por el método sol-gel.

Con base en los resultados de caracterización obtenidos, en la tabla 3.11 se presentan las principales características de los materiales catalíticos de acuerdo con la temperatura de calcinación empleada durante la síntesis. En la tabla se observa que para la sílice dependiendo de la temperatura de calcinación se puede obtener α -cuarzo (450 °C) o β -cuarzo (750 °C). La diferencia en las dos estructuras se relaciona con el sistema cristalino que presente, trigonal y hexagonal, respectivamente. En cuanto al hierro y debido a las condiciones oxidantes durante la calcinación, la estructura que se obtuvo es un óxido de hierro tipo hematita α -Fe₂O₃ el cual presenta un sistema cristalino trigonal – hexagonal de clase escalenoédrica. En este aspecto vale resaltar que algunos autores consideran que el sistema cristalino trigonal no es más que una variación del sistema cristalino hexagonal. Por otra parte, el molibdeno presente en los materiales catalíticos luego de la calcinación debe estar con el mayor estado de oxidación Mo⁶⁺ formando un óxido tipo molibdita (MoO₃) el cual presenta un ordenamiento de acuerdo con el sistema cristalino ortorrómbico de clase piramidal. Por último, el precursor de vanadio calcinado en atmósfera de aire permite la obtención de pentóxido de vanadio (V₂O₅) el cual cristaliza en el sistema ortorrómbico dipiramidal.

Tabla 3. 11 Características de los materiales catalíticos de hierro, molibdeno y vanadio preparados por el método sol-gel.

Precursor		Característica	
Tetraetil Ortosilicato (TEOS)	Composición	Silicio: 46,74 %; Oxígeno 53,26 %	
	Estructura	α -cuarzo (450°C); β -cuarzo (750°C) [77]	
	Sistema cristalino	Trigonal; Hexagonal	
Acetato de hierro	Composición	Hierro: 69,94 %; Oxígeno: 30,06 %	
	Estructura	α - Fe ₂ O ₃ [78]	
	Sistema cristalino	Trigonal – hexagonal	
Acetato de molibdeno	Composición	Molibdeno: 66,65 %; Oxígeno: 33,35%	
	Estructura	MoO ₃ [79]	
	Sistema cristalino	Ortorrómico, clase piramidal	
Acetil acetato de vanadilo	Composición	Vanadio: 56,02 %; Oxígeno: 43,98 %	
	Estructura	V ₂ O ₅ [80]	
	Sistema cristalino	Ortorrómico – dipiramidal	

3.6 Conclusiones

Materiales catalíticos de sílice presentan dos formas de cuarzo dependiendo de la temperatura de calcinación, α -cuarzo y β -cuarzo. El primero se clasifica dentro del sistema cristalino trigonal y existe hasta temperaturas de alrededor de 570°C, por encima de esta temperatura se transforma en β -cuarzo que presenta una estructura hexagonal. A temperaturas superiores de 860°C el β -cuarzo se transforma en tridimita, otro mineral de sílice. De esta manera, los materiales calcinados a 450°C presentan una estructura de sílice tipo α -cuarzo y los materiales calcinados a 750°C presentan la estructura de β -cuarzo.

Materiales preparados con diferentes cargas de hierro (0,5, 1,5 y 5,0 % en masa) y calcinados a 450 y 750°C presentan, además de una banda característica de la sílice, una serie de picos asignados a especies de hierro tipo hematita α -Fe₂O₃ lo cual permite concluir que la transformación térmica del precursor de hierro (acetato de hierro heptahidratado) permitió la obtención de óxidos de hierro con estado de oxidación Fe³⁺.

Las muestras sintetizadas empleando ácido nítrico durante la síntesis presentan una banda asignada a la sílice; sin embargo, no se evidencian con claridad bandas atribuidas a especies de hierro debido a tres aspectos o la suma de ellos: i) baja carga de hierro la cual no permite la identificación de especies asociadas a este metal, ii) buena dispersión del hierro y iii) el método de síntesis (sol-gel) puede generar la oclusión parcial del hierro en la masa del óxido de silicio llevando a la pérdida de superficie metálica disponible

En el proceso sol-gel el pH del medio juega un papel interesante direccionando el tipo de gel que se obtendrá. Las reacciones de hidrólisis que se llevan a cabo durante la preparación de materiales catalíticos por este método son sustituciones nucleofílicas y generalmente las velocidades de hidrólisis y condensación son diferentes dependiendo del pH del medio. De esta manera, cuando el medio es ácido, un gel tipo polímero es obtenido mientras que si el medio es básico se obtendrá un gel tipo coloidal.

Análisis FT-IR permitieron identificar bandas asociadas a especies de silicio enlazado a oxígeno, así como de oxígeno enlazado a especies metálicas. En este aspecto, se resalta la identificación de la banda atribuida a vibraciones de extensión Si-O-Si (1081 cm⁻¹). De la misma manera, se identificó un hombro en el espectro debido a la vibración de extensión del enlace Si-O (1200 cm⁻¹) y otra pequeña banda asignada al enlace Si-O en los grupos silanol Si-OH (981 cm⁻¹). Así mismo, se reconocieron bandas asignadas a la estructura de anillo de enlaces Si-O-Si (461 y 798 cm⁻¹).

Resultados de caracterización por FT-IR muestran que una mayor carga de hierro (5,0 % en masa) y mayor temperatura de calcinación (750°C) contribuyen con la formación de especies de sílice en forma de anillo lo cual genera la oclusión del hierro dificultando su identificación.

Análisis UV-vis permitió identificar bandas (300 y 450 nm) atribuidas a iones Fe^{3+} en pequeños complejos oligonucleares tipo $Fe_x^{3+}O_y$. De la misma manera, se reconoció iones Fe^{3+} (arriba 450 nm) en agregados de óxidos de hierro de gran tamaño. En este aspecto, se puede concluir que la adsorción de luz en el espectro arriba de 300 nm ocurre en un rango muy amplio sugiriendo la superposición de las bandas de los pequeños agregados oligonucleares (clúster) Fe_xO_y y especies grandes de Fe_2O_3 .

Resultados de la caracterización estructural (sortometría) permitió identificar para las muestras calcinadas a 450 °C sin carga de metal y con una carga de 0,5 % en masa de hierro isotermas tipo II. De acuerdo con el diámetro de poro y según la clasificación de la IUPAC son materiales mesoporosos al estar en el rango entre 20 y 50 Å. Sin embargo, la ausencia de un ciclo de histéresis y la cercanía de los valores de diámetro de poro al valor mínimo para que sean considerados mesoporos lleva a la determinación de considerar los materiales tratados a 450 °C, SiO_2 -450 y 0,5Fe/ SiO_2 -450, como microporosos.

Análisis por espectrofotometría de rayos X (XPS) permitió identificar bandas atribuidas a especies de óxido de hierro (energías de enlace de 711.5 y 724.6 eV) asignadas a Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}, respectivamente. Estas bandas se atribuyen a especies de hierro con estado de oxidación Fe^{3+} en sitios octaédricos lo cual se relaciona con la temperatura y la presencia de aire durante el proceso de calcinación permitiendo la formación de especies de hierro tipo hematita (α - Fe_2O_3).

Comparando los resultados de XPS para las muestras con carga de 1,5 % en mol de hierro calcinadas a 450 y 750 °C se identificó mayor porcentaje de Fe2p_{3/2} (Fe^{3+}) cuando la temperatura de calcinación fue mayor, lo cual permite confirmar la influencia de este proceso térmico en la obtención de especies Fe^{3+} , la misma tendencia se identificó con las muestras con cargas de 5 % en mol. En cuanto a la banda asignada a Fe2p_{1/2} se reconoció un incremento en el porcentaje de concentración atómica de especies de hierro a mayor temperatura de calcinación en las muestras con una carga de 1,5 % en masa. Por otra parte, con la mayor carga de hierro (5 % en mol) hay disminución del porcentaje atómico de hierro a mayor temperatura lo cual se relaciona con la coordinación de las especies de Fe^{3+} , un aumento marcado en Fe2p_{3/2} relacionado con especies tipo α - Fe_2O_3 y una disminución de Fe2p_{1/2} relacionado con especies α -FeOOH.

Los difractogramas de las muestras preparadas con molibdeno no presentaron picos atribuibles a especies de molibdeno. Lo anterior se atribuye principalmente a la baja carga del metal, igualmente, se puede considerar la buena dispersión de este y por último se puede asignar a la oclusión del metal debido a que el proceso de síntesis sol-gel involucra en un solo paso la mezcla de los precursores de silicio y molibdeno, así como del agente estructurante.

El estudio por espectroscopía Raman de las muestras con cargas de 1,5 % en masa de molibdeno, calcinadas a 450 y 750°C, permitieron reconocer bandas asociadas

a los enlaces Mo=O, Mo-O y Mo-O-Mo concordantes con los reportes previos para este tipo de materiales.

Los resultados de reducción a temperatura programada de muestras de molibdeno mostraron tres bandas definidas indicando que el proceso de reducción de molibdeno ocurre en dos etapas; en la primera el óxido de molibdeno (VI) es reducido a óxido de molibdeno (IV) ($MoO_3 \rightarrow MoO_2$) y en la segunda etapa el óxido de molibdeno (IV) es reducido a molibdeno metálico ($MoO_2 \rightarrow Mo$). La diferencia en la intensidad de las bandas, puntualmente en el primer momento del proceso de reducción (temperatura alrededor de 400 °C) se debe a la disponibilidad del molibdeno a ser reducido.

Imágenes SEM mostraron formas angulares características de materiales de silicio preparados por el método sol-gel, igualmente se observó la presencia de aglomerados de forma irregular pero similares en todas las muestras. Se identificaron tamaños de partícula heterogéneos sobre los cuales pequeñas partículas de unos pocos micrómetros están depositadas; sin embargo, la similitud en la morfología de las muestras calcinadas a las dos temperaturas (450 y 750°C) no permite observar diferencias marcadas.

Los materiales bimetalicos hierro-molibdeno con carga de 0,5 % en masa (0,5FeMo/SiO₂-450 y 0,5FeMo/SiO₂-750) no presentan picos de difracción atribuible a óxidos de hierro, molibdeno u óxidos mixtos de los dos metales. La ausencia de picos de difracción para estas muestras se puede atribuir a que los óxidos están muy dispersos sobre la sílice, o los tamaños de cristal son muy pequeños que no se pueden identificar por difracción de rayos X.

Con la síntesis de materiales bimetalicos hierro-molibdeno está la posibilidad de la formación de óxidos mixtos tipo molibdato de hierro, los cuales han sido empleados en la oxidación catalítica de hidrocarburos y, en especial, en la oxidación de metanol a formaldehído. Sin embargo, los resultados de caracterización por las diferentes técnicas no presentaron picos o bandas atribuidos a tales óxidos mixtos. De esta manera, partiendo del hecho que durante la síntesis tanto los precursores de hierro como de molibdeno se mezclan, es una posibilidad haber obtenido dichos óxidos que cristalizan en el sistema ortorrómbico pero debido a la baja carga de los metales no se puede confirmar.

Comparando los resultados de los análisis texturales de los materiales bimetalicos con referencia de los materiales monometalicos; se observa que la inclusión de los dos metales genera catalizadores con mayores áreas superficiales 718 y 671 m²/g para los materiales con carga de 0,5 y 1,5 % en masa de hierro-molibdeno calcinados a 450°C debido a la mayor formación de enlace Si-O-M. Por otra parte, los materiales monometalicos de hierro (0,5 y 1,5 % en masa calcinados a 450°C) presentan valores de área superficial de 562 y 502 m²/g respectivamente. Las mayores áreas para los materiales bimetalicos se relacionan con poros de mayor volumen con respecto al menor volumen que presentan los materiales monometalicos de hierro. De esta manera, los materiales

bimetálicos presentan mayores áreas, mayor volumen de poro, mientras que los materiales monometálicos de hierro presentan mayor diámetro de poro, pero con menor volumen.

Los resultados de difracción de rayos X para los materiales trimetálicos presentan un pico asociado a la sílice amorfa, el cual también se observó en los materiales monometálicos y bimetálicos. Sin embargo, la ausencia de otros picos sugiere que no hubo formación de óxidos básicos de vanadio, hierro, molibdeno u óxidos mixtos o de haber habido, el tamaño de los cristales es pequeño y no se pudo identificar.

3.7 Referencias

- [1] C. A. Guerrero Fajardo, "Oxidación selectiva de metano hasta formaldehído.," Universidad Nacional de Colombia y Laboratoire Des Matériaux, Surfaces Et Procédés Pour La Catalyse, 2008.
- [2] C. A. Guerrero Fajardo, Y. N'Guyen, C. Courson, and A.-C. Roger, "Fe/SiO₂ catalysts for the selective oxidation of methane to formaldehyde," *Ing. e Investig.*, vol. 26, no. 2, pp. 37–44, 2006.
- [3] J. D. Del Río, G. A. Durán, Á. Londoño Orjuela, F. J. Sánchez, and C. A. Guerrero Fajardo, "Partial oxidation of methane to formaldehyde on MoO₃, Fe₂O₃ and ferromolybdenum catalysts," *Ing. e Investig.*, vol. 27, no. 1, pp. 19–24, 2007.
- [4] C. A. Guerrero-Fajardo, D. Niznansky, Y. N'Guyen, C. Courson, and A.-C. Roger, "Methane selective oxidation to formaldehyde with Fe-catalysts supported on silica or incorporated into the support," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 5, pp. 864–869, 2008.
- [5] C. Guerrero and J. Sánchez, "Síntesis de catalizadores de Fe-Mo soportados sobre sílice para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído," *Ing. e Investig.*, vol. 29, no. 1, pp. 53–59, 2009.
- [6] C. Alberto, G. Fajardo, F. José, S. Castellanos, A. Roger, and C. Courson, "Síntesis sol-gel de catalizadores de hierro soportados sobre sílice y titania para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído Sol-gel synthesis of iron catalysers supported on silica and titanium for selectively oxidising methane to formaldehyde," vol. 28, no. 1, pp. 72–80, 2008.
- [7] R. Sanchis *et al.*, "Porous clays heterostructures as supports of iron oxide for environmental catalysis," *Chem. Eng. J.*, vol. 334, no. November 2017, pp. 1159–1168, 2018.
- [8] S. Benomar, A. Massó, B. Solsona, R. Issaadi, and J. López Nieto, "Vanadium Supported on Alumina and/or Zirconia Catalysts for the Selective Transformation of Ethane and Methanol," *Catalysts*, vol. 8, no. 4, 2018.
- [9] C. V. Loricera, M. C. Alvarez-Galvan, R. Guil-Lopez, A. A. Ismail, S. A. Al-Sayari, and J. L. G. Fierro, "Structure and Reactivity of sol-gel V/SiO₂ Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Formaldehyde," *Top. Catal.*, vol. 60, no. 15–16, pp. 1129–1139, 2017.
- [10] J. M. López Nieto and B. Solsona, "Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions," in *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, J. C. Vedrine, Ed. Amsterdam}: Elsevier, 2018, pp. 211–286.
- [11] F. IVARS and J. M. LÓPEZ NIETO, "Light Alkanes Oxidation: Targets Reached and Current Challenges," in *Handbook of Advanced Methods and Processes in*

Oxidation Catalysis, 2014, pp. 767–834.

- [12] M. Bowker, M. House, A. Alshehri, C. Brookes, E. K. Gibson, and P. P. Wells, “Selectivity determinants for dual function catalysts: applied to methanol selective oxidation on iron molybdate,” *Catal. Struct. React.*, vol. 1, no. 2, pp. 95–100, 2015.
- [13] R. K. Grasselli, “Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis,” *Top. Catal.*, vol. 21, no. 1–3, pp. 79–88, 2002.
- [14] S. P. S. Andrew, “Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 1431–1445, 1981.
- [15] B. Heinrichs, S. Lambert, N. Job, and J. P. Pirard, “Sol-Gel Synthesis of Supported Metals,” in *Catalyst Preparation Science and Engineering*, Taylor & Francis Group, 2007, pp. 163–208.
- [16] F. Adam and A. Iqbal, “Silica supported amorphous molybdenum catalysts prepared via sol-gel method and its catalytic activity,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 141, no. 1–3, pp. 119–127, 2011.
- [17] W. G. Cortés Ortiz, A. Baena Novoa, and C. A. Guerrero Fajardo, “Structuring-agent role in physical and chemical properties of Mo/SiO₂ catalysts by sol-gel method,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 89, no. 2, pp. 416–425, 2019.
- [18] A. F. Wright and M. S. Lehmann, “The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction,” *J. Solid State Chem.*, vol. 36, no. 3, pp. 371–380, Mar. 1981.
- [19] A. Alayat, D. . McIlroy, and A. McDonald, “Effect of synthesis and activation methods on the catalytic properties of silica nanospring (NS)-supported iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 169, pp. 132–141, Jan. 2018.
- [20] S. Liu, K. Yao, L.-H. Fu, and M.-G. Ma, “Selective synthesis of Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃, and α-Fe₂O₃ using cellulose-based composites as precursors,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 3, pp. 2135–2140, 2016.
- [21] X. Zhang, Y. Niu, X. Meng, Y. Li, and J. Zhao, “Structural evolution and characteristics of the phase transformations between α-Fe₂O₃, Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃ nanoparticles under reducing and oxidizing atmospheres,” *CrystEngComm*, vol. 15, no. 40, p. 8166, 2013.
- [22] G. S. Parkinson, “Iron oxide surfaces,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 71, no. 1, pp. 272–365, Mar. 2016.
- [23] G. M. Pajonk, “Aerogel Synthesis,” in *Catalyst Preparation Science and Engineering*, J. Regalbuto, Ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2007, pp. 31–44.
- [24] V. K. Vyas *et al.*, “Assessment of nickel oxide substituted bioactive glass-ceramic on in vitro bioactivity and mechanical properties,” *Boletín la Soc. Española*

Cerámica y Vidr., vol. 55, no. 6, pp. 228–238, Nov. 2016.

- [25] Y. Wang, S. Huang, S. Kang, C. Zhang, and X. Li, “Low-cost route for synthesis of mesoporous silica materials with high silanol groups and their application for Cu(II) removal,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2–3, pp. 1053–1059, 2012.
- [26] K. Khalil and S. Makhlof, “High surface area thermally stabilized porous iron oxide/silica nanocomposites via a formamide modified sol–gel process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 13, pp. 3767–3773, Apr. 2008.
- [27] C. J. Brinker and G. Scherer, “Structural Evolution during Consolidation,” in *Sol-Gel Science*, San Diego: Academic Press, 1990, pp. 514–615.
- [28] M. Pudukudy and Z. Yaakob, “Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts,” *Chem. Eng. J.*, vol. 262, pp. 1009–1021, 2015.
- [29] Z. Zhan and H. C. Zeng, “A catalyst-free approach for sol–gel synthesis of highly mixed ZrO₂–SiO₂ oxides,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 243, pp. 26–38, 1999.
- [30] R. Neumann and M. Levin-Elad, “Metal Oxide (TiO₂, MoO₃, WO₃) Substituted Silicate Xerogels as Catalysts for the Oxidation of Hydrocarbons with Hydrogen Peroxide,” *J. Catal.*, vol. 166, no. 2, pp. 206–217, Mar. 1997.
- [31] R. Ahlawat, N. Rani, and B. Goswami, “Synthesis and characterizations of Eu₂O₃ nanocrystallites and its effect on optical investigations of Eu³⁺, Eu²⁺: SiO₂ nanopowder,” *J. Alloys Compd.*, vol. 743, pp. 126–135, 2018.
- [32] T. Mahmood, S. U. Din, A. Naeem, S. Mustafa, M. Waseem, and M. Hamayun, “Adsorption of arsenate from aqueous solution on binary mixed oxide of iron and silicon,” *Chem. Eng. J.*, vol. 192, pp. 90–98, Jun. 2012.
- [33] A. H. Fakeeha, A. A. Ibrahim, W. U. Khan, K. Seshan, R. L. Al Otaibi, and A. S. Al-Fatesh, “Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst,” *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 405–414, 2015.
- [34] B. Gu *et al.*, “Polyaniline-supported iron catalyst for selective synthesis of lower olefins from syngas,” *J. Energy Chem.*, vol. 26, no. 4, pp. 608–615, 2017.
- [35] T. Tański, W. Matysiak, Ł. Krzemiński, P. Jarka, and K. Gołombek, “Optical properties of thin fibrous PVP/SiO₂ composite mats prepared via the sol-gel and electrospinning methods,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 424, pp. 184–189, 2017.
- [36] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Surface Chemistry and Chemical Modification,” in *Sol-Gel Science*, United states: Academic Press Inc., 1990, pp. 616–672.
- [37] T. Herranz, S. Rojas, F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, and J. L. G. Fierro, “Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts: Influence of the preparation route,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 308, pp. 19–30, Jul. 2006.
- [38] T. Tsoncheva *et al.*, “Formation of catalytic active sites in iron modified activated carbons from agriculture residues,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 217, pp. 87–95, 2015.

-
- [39] “Enhanced adsorption of acetylsalicylic acid over hydrothermally synthesized iron oxide-mesoporous silica MCM-41 composites,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, pp. 591–598, Aug. 2016.
- [40] S. Buttha, S. Youngme, J. Wittayakun, and S. Loiha, “Formation of iron active species on HZSM-5 catalysts by varying iron precursors for phenol hydroxylation,” *Mol. Catal.*, vol. 461, no. June, pp. 26–33, 2018.
- [41] J. Pérez-Ramírez, “Active iron sites associated with the reaction mechanism of N₂O conversions over steam-activated FeMFI zeolites,” *J. Catal.*, vol. 227, no. 2, pp. 512–522, 2004.
- [42] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, and A. Brückner, “On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: New insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach,” *J. Catal.*, vol. 227, no. 2, pp. 384–397, 2004.
- [43] P. M. Cuesta Zapata, M. S. Nazzarro, M. L. Parentis, E. E. Gonzo, and N. A. Bonini, “Effect of hydrothermal treatment on Cr-SiO₂mesoporous materials,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 101, pp. 374–381, 2013.
- [44] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, 1982.
- [45] C. Perego and P. Villa, “Catalyst preparation methods,” *Catal. Today*, vol. 34, pp. 281–305, 1997.
- [46] J. Feng, Y. Xiao, Y. Jiang, and J. Feng, “Synthesis, structure, and properties of silicon oxycarbide aerogels derived from tetraethylortosilicate/polydimethylsiloxane,” *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 5281–5286, 2015.
- [47] J. B. Pang, K. Y. Qiu, and Y. Wei, “Preparation of mesoporous silica materials with non-surfactant hydroxy-carboxylic acid compounds as templates via sol ± gel process,” vol. 283, pp. 101–108, 2001.
- [48] K. Khoabane, E. M. Mokoena, and N. J. Coville, “Synthesis and study of ammonium oxalate sol-gel templated silica gels,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 83, no. 1–3, pp. 67–75, 2005.
- [49] E. Paparazzo, *XPS studies of Fe/Al₂O₃ and Fe₈₂B₁₈/Al₂O₃ small particle systems*. Elsevier B.V., 2013.
- [50] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, “Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 12, pp. 1564–1574, 2004.
- [51] G. . Bukhtiyarova, V. . Bukhtiyarov, N. . Sakaeva, V. . Kaichev, and B. . Zolotovskii, “XPS study of the silica-supported Fe-containing catalysts for deep or partial H₂S oxidation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 158, no. 1, pp. 251–255, Sep. 2000.

-
- [52] J. D. Desai, H. M. Pathan, S.-K. Min, K.-D. Jung, and O. S. Joo, "FT-IR, XPS and PEC characterization of spray deposited hematite thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 5, pp. 1870–1875, Dec. 2005.
- [53] G. F. Moreira, E. R. Peçanha, M. B. M. Monte, L. S. Leal, and F. Stavale, "XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation," *Miner. Eng.*, vol. 110, no. April, pp. 96–103, 2017.
- [54] "Assessment of nickel oxide substituted bioactive glass-ceramic on in vitro bioactivity and mechanical properties," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 55, no. 6, pp. 228–238, Nov. 2016.
- [55] N. Maheswari and G. Muralidharan, "Controlled synthesis of nanostructured molybdenum oxide electrodes for high performance supercapacitor devices," *Appl. S*, vol. 416, pp. 461–469, 2017.
- [56] M. A. Bañares and J. L. G. Fierro, "Methane-Selective Oxidation of Silica-Supported Molybdenum (VI) Catalysts Structure and Catalytic Performance," in *Catalytic selective oxidation*, no. Vi, Washington, DC: American Chemical Society, 1993, pp. 354–367.
- [57] C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J. M. Jehng, F. D. Hardcastle, and I. E. Wachs, "A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of alumina-supported molybdenum oxide," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 22, pp. 8791–8797, 1991.
- [58] N. Kakuta and Y. Udagawa, "Molybdenum Oxide Structure on Silica-Supported Catalysts Studied by Raman Spectroscopy and Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 4, pp. 2583–2587, 1988.
- [59] C. Balachandran, J. F. Muñoz, and T. Arnold, "Characterization of alkali silica reaction gels using Raman spectroscopy," *Cem. Concr. Res.*, vol. 92, pp. 66–74, 2017.
- [60] A. A. Ibrahim, A. H. Fakeeha, A. S. Al-Fatesh, A. E. Abasaeed, and W. U. Khan, "Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 24, pp. 7593–7600, 2015.
- [61] L. Feng, X. Li, D. B. Dadyburjor, and E. L. Kugler, "A temperature-programmed-reduction study on alkali-promoted, carbon-supported molybdenum catalysts," *J. Catal.*, vol. 190, no. 1, pp. 1–13, 2000.
- [62] M. A. Banares, H. Hu, and I. E. Wachs, "Molybdena on silica catalysts: Role of preparation methods on the structure-selectivity properties for the oxidation of methanol," *J. Catal.*, vol. 150, pp. 407–420, 1994.
- [63] S. Rajagopal, H. . Marini, A. Marzari, and R. Miranda, "Silica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalysts - TPR and XRD Characterization," *J. Catal.*, vol. 147, pp. 417–428, 1994.
- [64] C.-B. Wang, R. G. Herman, C. Shi, Q. Sun, and J. E. Roberts, "V₂O₅-SiO₂ xerogels for methane oxidation to oxygenates: preparation, characterization, and catalytic

-
- properties,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 247, no. 2, pp. 321–333, Jul. 2003.
- [65] C. V. Loricera, M. C. Alvarez-Galvan, R. Guil-Lopez, A. A. Ismail, S. A. Al-Sayari, and J. L. G. Fierro, “Structure and Reactivity of sol–gel V/SiO₂ Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Formaldehyde,” *Top. Catal.*, vol. 60, no. 15–16, pp. 1129–1139, 2017.
- [66] D. E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, D. C. Koningsberger, and B. M. Weckhuysen, “Hydration effects on the molecular structure of silica-supported vanadium oxide catalysts: A combined IR, Raman, UV-vis and EXAFS study,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 43, no. 1, pp. 140–151, 2007.
- [67] J. He, Y. Li, D. An, Q. Zhang, and Y. Wang, “Selective oxidation of methane to formaldehyde by oxygen over silica-supported iron catalysts,” *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 288–294, 2009.
- [68] C. G. Hill and J. H. Wilson III, “Raman spectroscopy of iron molybdate catalyst systems Part II . Preparation of supported catalysts,” *J. Mol. Catal.*, vol. 67, pp. 57–77, 1991.
- [69] D. Jing and M. Skoglundh, “Controlling Selectivity in Direct Conversion of Methane into Formaldehyde/Methanol over Iron Molybdate via Periodic Operation Conditions,” *Energy Fuels*, vol. 26, pp. 1984–1987, 2012.
- [70] S. Lai *et al.*, “Performance of Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: Effect of the atmosphere during the preparation of catalysts,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 424, pp. 232–240, Dec. 2016.
- [71] Y. Miao, G. Lu, X. Liu, Y. Guo, Y. Wang, and Y. Guo, “The molybdenum species of MoO₃/SiO₂ and their catalytic activities for the epoxidation of propylene with cumene hydroperoxide,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 45–50, Jan. 2010.
- [72] A. Duan *et al.*, “Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization,” *Catal. Today*, vol. 119, no. 1–4, pp. 13–18, Jan. 2007.
- [73] L. Meng, X. Zhu, and E. J. M. Hensen, “Stable Fe/ZSM-5 Nanosheet Zeolite Catalysts for the Oxidation of Benzene to Phenol,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 4, pp. 2709–2719, 2017.
- [74] M. F. Cardinal, M. Lovino, and D. L. Bernik, “Comparative study of the porosity induced by CTAB and Tween as silica templates,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 1, pp. 75–79, Jan. 2007.
- [75] J. Cecilia, M. Soriano, A. Natoli, E. Rodríguez-Castellón, and J. López Nieto, “Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide to Sulfur Using Vanadium Oxide Supported on Porous Clay Heterostructures (PCHs) Formed by Pillars Silica, Silica-Zirconia or Silica-Titania,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 9, p. 1562, 2018.
- [76] B. Solsona, T. Blasco, J. . Lopez Nieto, M. . Peña, F. Rey, and A. Vidal-Moya, “Vanadium Oxide Supported on Mesoporous MCM-41 as Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes,” *J. Catal.*, vol. 203, pp. 443–452, 2001.

-
- [77] “Quartz Mineral Data.” [Online]. Available: <http://webmineral.com/data/Quartz.shtml#XOityIhKjIU>. [Accessed: 24-May-2019].
- [78] “Hematite Mineral Data.” [Online]. Available: <http://webmineral.com/data/Hematite.shtml#XOisR4hKjIU>. [Accessed: 24-May-2019].
- [79] “Molybdite Mineral Data.” [Online]. Available: <http://webmineral.com/data/Molybdite.shtml#XOitI4hKjIU>. [Accessed: 24-May-2019].
- [80] “Shcherbinaite Mineral Data.” [Online]. Available: <http://webmineral.com/data/Shcherbinaite.shtml#XOitb4hKjIU>. [Accessed: 24-May-2019].

Capítulo 4. Oxidación Catalítica de metano y metanol

Resumen

En el presente capítulo se presenta los resultados de actividad catalítica en los procesos de oxidación de metanol y metano. Inicialmente se describe el sistema catalítico empleado el cual se divide en tres bloques (alimentación, reacción y análisis) y luego se evalúa los productos de reacción cuantificados en cada uno de los procesos catalíticos realizados (oxidación catalítica de metanol y metano). Una vez descritas las generalidades de los procesos, se discuten los resultados catalíticos obtenidos empleando materiales catalíticos de hierro, molibdeno y vanadio soportados en óxido de silicio en función de la carga de metales, temperaturas de calcinación y condiciones de síntesis. Para la oxidación de metanol se observan valores de conversión alrededor del 90 % en mol con selectividades a diferentes productos de reacción como formaldehído, dimetil éter, formiato de metilo. En cuanto a la oxidación catalítica de metano, se observan valores de conversión alrededor de 3,0 % en mol con selectividades principalmente a formaldehído y óxidos de carbono.

4.1 Sistema de reacción

El sistema de reacción empleado para la oxidación catalítica de metano y metanol se divide en tres grandes partes (Figura 4.1): i) alimentación, ii) reacción y iii) análisis.



Figura 4. 1 Sistema de reacción para el estudio de la oxidación catalítica de hidrocarburos.

Para evaluar la oxidación catalítica de metanol, la alimentación se lleva a cabo empleando metanol líquido el cual es suministrado hacia el reactor con una bomba per-
fusora en la cual se controla el flujo requerido del alcohol. De la misma manera, nitró-
geno y oxígeno son alimentados empleando flujómetros máxicos. El metanol y los gases
pasan por una línea que se encuentra a 120°C hacia un reactor de cuarzo con lecho fijo
que se encuentra al interior de un horno cilíndrico. El reactor tiene una longitud de 330

mm y un diámetro interno de 10 mm. Al interior del reactor se encuentra una placa porosa sobre la cual se coloca el material catalítico, de esta manera, la placa porosa permite el paso de los gases, pero no del catalizador sólido. A la altura del lecho se ubica una termocupla que permite conocer la temperatura a la cual se encuentra el sistema catalizador-gases al momento de la reacción. Previo a su uso el material catalítico se prensa y tamiza; para las reacciones se emplea un tamaño de partícula homogéneo entre 0,25 y 0,6 mm con el fin de evitar problemas de transferencia interna y que tamaños de partícula menores pasen hacia el equipo de análisis (cromatógrafo de gases) y obstruyan las líneas o generen sobrepresión.

El análisis de metanol, oxígeno y nitrógeno (alimentación) y los productos de reacción (dimetil éter, formaldehído, dimetoximetano, formiato de metilo, monóxido de carbono y dióxido de carbono) se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización a la llama (FID). El equipo tiene acopladas dos columnas cromatográficas para la separación de los productos de reacción. La columna Restek Rt-U-Bond, de 30 m de longitud y diámetro interno de 0,53 mm permite separar formaldehído, dimetil éter, metanol, formiato de metilo, dimetoximetano, dióxido de carbono y agua. Por otra parte, la columna de tamiz molecular HP Molesieve de 30 metros de largo y diámetro interno de 0,53 mm separa el oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono.

El método empleado para la cuantificación iniciaba con la temperatura del horno a 40 °C la cual se mantenía por 9 minutos. Luego a una tasa de 10 °C/min se incrementaba la temperatura a 50 °C y se mantenía 5 minutos. Posteriormente a una tasa de 12 °C/min se incrementaba a 70 °C y se mantenía 3 minutos. Finalmente, a una tasa de 17 °C/min se incrementaba la temperatura a 190 °C, donde se mantenía durante 3 minutos. De la misma manera, la temperatura del inyector se estableció en 200°C.

Los ensayos de la oxidación catalítica de metanol se realizaron a presión atmosférica en un rango de temperaturas de 200 a 600 °C, temperatura a la cual se puede obtener productos de interés como el formaldehído, debido a reacciones de oxidación-reducción o dimetil éter por la acción de sitios ácidos del catalizador [1], [2]. La carga del catalizador fue 0,100 g, el caudal total fue 100 mL/min con una relación molar de alimento de 81/13/6 % en mol para nitrógeno, oxígeno y metanol respectivamente.

El proceso seguido durante cada ensayo catalítico inicia con la alimentación de metanol (líquido), oxígeno (oxidante) y nitrógeno (patrón interno) hacia una línea que conducirá los tres reactivos al reactor donde se ubica el material catalítico de interés. Dicha línea se encuentra a 120°C, temperatura a la cual el metanol estará en fase gaseosa y se mezclará homogéneamente con el oxígeno y el nitrógeno. Luego de pasar por el reactor los reactivos sin reaccionar y los productos formados siguen por otra línea hacia el cromatógrafo de gases, esta línea también se encuentra a 120°C con el fin de evitar la condensación de las sustancias.

Para iniciar la reacción se carga el reactor con la masa de catalizador definida y se programa a 120°C la temperatura del horno del reactor catalítico para realizar el blanco de reacción, es decir una temperatura a la cual no se observe reacción, de esta manera se sabrá cuál es el área de metanol de acuerdo con el porcentaje en moles alimentado. Este valor de área de metanol (blanco de metanol) es empleado para realizar los balances de carbono; de la misma manera se conoce el área de oxígeno y nitrógeno (Figura 4.2), este último empleado como patrón y el área de cada ensayo será utilizada como referencia para realizar los cálculos.

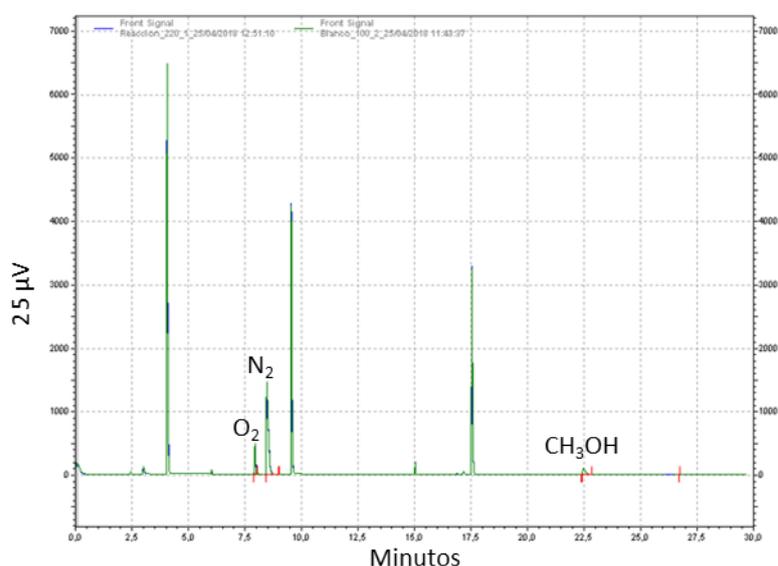


Figura 4. 2 Cromatograma de separación de oxígeno, nitrógeno y metanol.

Luego de realizar el blanco por triplicado se selecciona la primera temperatura de reacción. Una vez alcanzadas las condiciones (aproximadamente 1 hora) se realiza el ensayo conduciendo los gases producto de la reacción hacia el cromatógrafo (Figura 4.3), de la misma manera que con el blanco, se realiza el análisis tres veces antes de cambiar la temperatura con el fin de comprobar la estabilidad de los resultados y se repite para cada una de las temperaturas definidas. Para comprobar que los resultados obtenidos son consecuencia de la presencia del catalizador se realizaron blancos de reacción en ausencia de catalizador observándose conversiones muy bajas de metanol (menor del 1%).

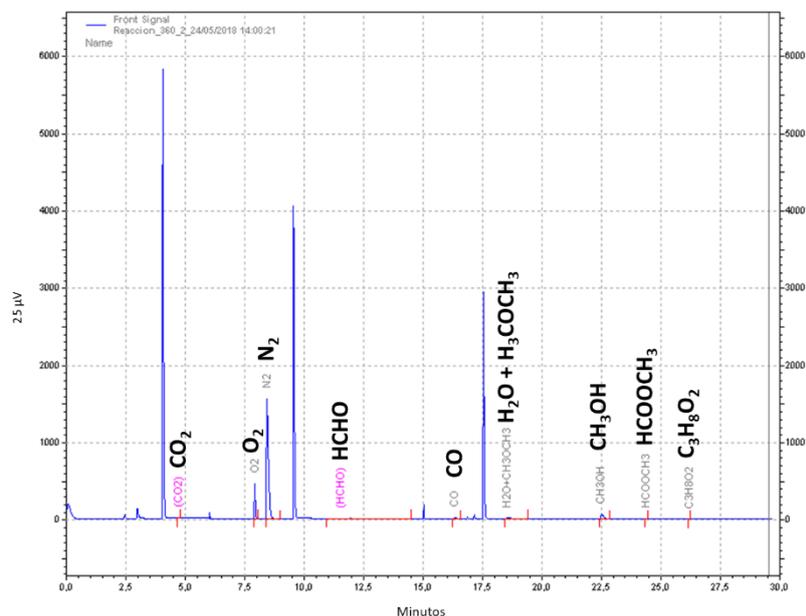


Figura 4. 3 Cromatograma de separación productos de oxidación de metanol

Para la oxidación catalítica de metano se sigue el mismo protocolo que en la oxidación catalítica de metanol, la diferencia radica en que el metano está en fase gaseosa razón por la cual no se emplea bomba perfusora. De la misma manera, se emplea helio en lugar de nitrógeno como gas inerte. El equipo empleado para el análisis también fue un cromatógrafo de gases Agilent 7890A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización a la llama (FID). El equipo tiene acopladas dos columnas cromatográficas para la separación de los productos de reacción. La columna tamiz molecular 5A de 3 m de largo para la separación de los gases oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono y la columna Porapak QS, también de 3 m de largo para la separación de metano, metanol, formaldehído y dióxido de carbono.

Los ensayos de la oxidación catalítica de metano se realizaron a presión atmosférica en un rango de temperaturas de 500 a 700°C. Se puede observar que la temperatura empleada para la oxidación catalítica de metano es mayor con respecto al proceso de oxidación catalítica de metanol. Lo anterior se debe puntualmente, a la estabilidad de la molécula de metano que requiere temperaturas elevadas para su activación y posterior transformación [3], [4]. La carga del catalizador fue 0,100 g, el caudal total fue 100 mL/min con una relación molar de alimento de 63,7/4,3/32,0 (% en mol) para helio, oxígeno y metano respectivamente.

El análisis de los productos de reacción de la oxidación catalítica de metanol y metano se realizó por cromatografía de gases en el cual la fase estacionaria era

un sólido y las sustancias a identificar estaban en fase gaseosa y se separan dependiendo de la diferencia de afinidad (adsorción) entre las sustancias y la columna [5]. Los componentes generales de un equipo de cromatografía de gases incluyen un tanque de gases, reguladores de flujo, cámara de inyección, horno, columna, detector y un sistema para el tratamiento de los datos. Dependiendo de la adsorción de cada sustancia sobre la columna saldrá a un tiempo diferente hacia el detector (tiempo de detección) lo cual permite realizar la identificación de cada analito.

Para el caso particular una vez la muestra sale de la columna pasa por un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización a la llama (FID). El detector TCD contiene una fuente que se calienta mediante electricidad y cuya temperatura a una potencia eléctrica constante depende de la conductividad térmica del gas que circula. Dentro de las ventajas de este tipo de detector se encuentra su sencillez, amplio intervalo dinámico lineal, buena respuesta para sustancias orgánicas e inorgánicas y su carácter no destructivo, dentro de las desventajas se encuentra su baja sensibilidad [5]. En cuanto al detector FID es uno de los más empleados en cromatografía gaseosa, en este caso una vez la muestra sale de la columna se dirige a una pequeña llama de hidrógeno y aire. La mayoría de los compuestos orgánicos producen iones y electrones cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de hidrógeno-aire. De esta manera, el detector FID responde a la cantidad de átomos de carbono que entran por unidad de tiempo, razón por la cual se considera más un detector sensible a la masa que a la concentración [5].

La señal que sale del detector es recogida por un integrador y se representa en forma de pico, por tal razón se requiere de un factor de correlación o factor de respuesta el cual se representa como

$$C_i = \frac{A_i}{F_i}$$

Ecuación 4. 1

donde C_i es la concentración del compuesto i , A_i corresponde al área del compuesto i y F_i es el factor de respuesta del compuesto i . Los factores de respuesta no son siempre los mismos, siendo diferentes para cada especie; por tal razón se define el factor de respuesta absoluto de i respecto del componente j como el cociente entre el factor de respuesta absoluto de i y el factor de respuesta absoluto de j :

$$F_{ij} = \frac{F_i}{F_j}$$

Ecuación 4. 2

En la tabla 4.1 se presentan los factores de respuesta (calculados experimentalmente) relativos al metanol de cada uno de los productos identificados. De esta manera, para hallar los factores de respuesta inicialmente se preparan curvas de calibración de cada una de las sustancias de interés. Posteriormente, se determina para cada punto la relación (cociente) entre el área y el porcentaje en moles. Luego, se promedia estos resultados,

alrededor de 15 puntos, inclusive mediciones en días diferentes para confirmar la reproducibilidad. Finalmente, el cociente entre el valor promedio del área sobre el porcentaje en moles para una sustancia, sobre el valor promedio del área sobre el porcentaje en moles de metanol, da como resultado el factor de respuesta de la sustancia relativo al metanol.

Tabla 4. 1 Factores de respuesta relativos al metanol de los compuestos identificados

Compuesto	Factor de respuesta relativo a metanol
Metanol	1,00
Dióxido de carbono	1,02
Monóxido de carbono	0,80
Metano	0,60
Formaldehído	0,70
Dimetil éter	1,35
Formiato de metilo	2,04
Dimetoximetano	1,75
Ácido fórmico	1,11

Teniendo claridad de la manera en la cual se realiza el análisis de los productos de reacción es necesario diferenciar tres conceptos adicionales implicados en los análisis cromatográficos: conversión, selectividad y rendimiento. La conversión de un compuesto j , se define como el número de moles que ha reaccionado por cada mol de dicho componente presente inicialmente. De esta manera,

$$X_j = \frac{\sum \text{productos} \frac{A_i}{F_{ij} \cdot W_i} \cdot W_j}{A_j + \sum \text{productos} \frac{A_i}{F_{ij} \cdot W_i} \cdot W_j}$$

Ecuación 4. 3

donde, j es el reactivo al que se refiere la conversión; X_j es la conversión del reactivo j ; i es el producto de reacción; A_i es el área del compuesto i y W_i es el número de átomos de carbono de i .

El otro concepto es la selectividad, la cual se define como la proporción del reactivo j que ha reaccionado y se ha transformado en el reactivo i ; la suma de selectividades de todos los productos de reacción debe ser 100. La fórmula empleada para reconocer la selectividad a cada uno de los productos es:

$$S_{ij} = \frac{\frac{A_i}{F_{ij}} \cdot \frac{W_i}{W_j}}{\sum \text{Productos} \frac{A_i}{F_{ij}} \cdot \frac{W_i}{W_j}}$$

Ecuación 4. 4

donde, S_{ij} es la selectividad del producto i con respecto a la conversión del reactivo j .

Por último, el rendimiento de un producto i con respecto al reactivo j se define como la proporción del reactivo j que se ha convertido en el producto i . Se puede calcular multiplicando la conversión del componente j por la selectividad del producto i .

$$R_{ij} = \frac{\frac{A_i}{F_{ij}} \cdot \frac{W_i}{W_j}}{A_j + \sum \text{Productos} \frac{A_i}{F_{ij}} \cdot \frac{W_i}{W_j}}$$

Ecuación 4. 5

donde, R_{ij} es el rendimiento del producto i respecto al reactivo j .

Un aspecto adicional y muy importante en procesos catalíticos es el tiempo de contacto (W/F) $\left(\frac{g \text{ catalizador}}{\frac{\text{moles}}{\text{hora}}}\right)$ el cual se define como el cociente entre la masa del catalizador (gramos) sobre el flujo molar total de la mezcla (moles/h). El tiempo de contacto suministra información del tiempo que tarda el alimento en atravesar la masa del lecho catalítico; en condiciones normales la conversión del reactivo aumenta en la medida que se aumenta el tiempo de contacto. Para los ensayos de oxidación catalítica de metano y metanol la masa de catalizador empleada fue 0,100 g y la mezcla de alimento 100 mL/min. Así, con el fin de relacionar la masa de catalizador con el flujo de metano en donde la proporción molar fue 32,0/4,3/63,7 metano, oxígeno y helio respectivamente se obtiene una relación de $1,27 \frac{g_{\text{catalizador}}}{\frac{\text{mol}_{\text{CH}_4}}{h}}$

Para la oxidación catalítica de metanol la proporción molar fue 81,0/13,0/6,0 % para nitrógeno, oxígeno y metanol respectivamente. Así, la cantidad de moles de alimentación por hora fue 0,1978, 0,3192 y 0,01478 $\left(\frac{\text{mol}}{h}\right)$ respectivamente lo cual corresponde a una relación de $6,77 \frac{g_{\text{catalizador}}}{\frac{\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{h}}$.

4.2 Oxidación parcial de metanol

Materiales catalíticos con diferentes propiedades físicas y químicas han sido evaluados empleando metanol como materia prima, para la obtención de productos químicos de interés comercial como: formaldehído, ácido acético, dimetil éter, entre otros. En este aspecto, es importante conocer las características del catalizador, así como, las condiciones del proceso pues influirán en el producto a obtener. De esta manera, cuando una molécula de metanol reacciona con sitios ácidos Brønsted se produce principalmente dimetil éter. Por otra parte, cuando la reacción de metanol tiene lugar en sitios redox (por ejemplo $V^{4+/5+}$) el principal producto de reacción es el formaldehído y en menor proporción otros productos oxigenados como formiato de metilo y dimetoximetano, obtenidos por la oxidación parcial del metanol [1]. Con base en lo anterior, se evaluaron materiales catalíticos de hierro, molibdeno, vanadio y mezclas entre ellos con el fin de identificar el comportamiento catalítico en la oxidación de metanol.

4.2.1 Materiales catalíticos de hierro soportados en óxido de silicio en la oxidación parcial de metanol.

Los materiales catalíticos de hierro-sílice han sido estudiados como posibles catalizadores para los procesos de oxidación parcial de metanol a formaldehído por ser considerados materiales favorables en procesos redox. El mecanismo de oxidación catalítica de metanol sugiere en un primer paso la formación de grupos metóxi, CH_3-O- [6], [7]. La formación de estos grupos intermedios se debe a la adsorción disociativa de metanol sobre un sitio dual ácido-base, formado por un catión accesible y un ion oxígeno de la superficie [8], [9]. La posterior transformación de los grupos metóxi adsorbidos en la superficie del catalizador se debe principalmente a dos aspectos: i) fuerza ácida del sitio sobre el cual están adsorbidos (influencia hacia reacciones de deshidratación) y ii) la naturaleza de los centros activos cercanos (influirán hacia reacciones redox).

En la figura 4.4 se presenta la relación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los materiales catalíticos de hierro-sílice con diferentes cargas de hierro y/o temperatura de calcinación. Con fines comparativos se incluyen los resultados para la sílice (sin hierro).

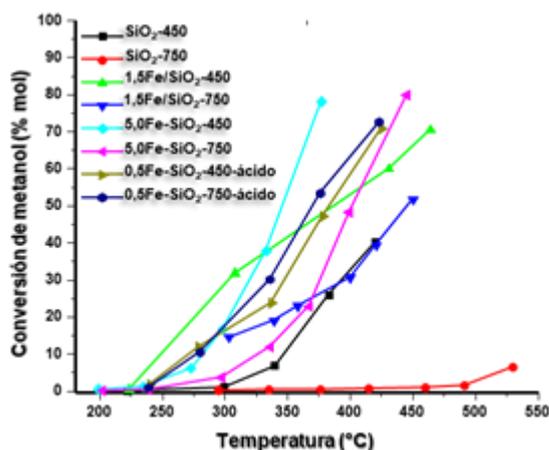


Figura 4. 4 Variación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: SiO₂-450; SiO₂-750; 1,5Fe/SiO₂-450; 1,5Fe/SiO₂-750; 5,0Fe/SiO₂-450; 5,0Fe/SiO₂-750; 0,5Fe/SiO₂-450-ácido y 0,5Fe/SiO₂-750-ácido.

De la figura 4.4 se puede observar que los catalizadores menos activos son las sílices, bien calcinada a 750°C o 450°C. La diferencia en la actividad catalítica de estos dos materiales puede relacionarse con el tipo de estructura y el área superficial; α -cuarzo (SiO₂-450) la cual es trigonal y β -cuarzo (SiO₂-750), pero también a la diferente área superficial. En general, se ha considerado que la estructura de la superficie de la sílice está cubierta por grupos OH. En efecto, ya en la década de 1940 se reconoció que el agua puede hidrolizar la superficie de los silicatos para crear grupos silanoles [10]. Los tipos de especies hidroxilo que pueden existir sobre la superficie de silicatos se presentan en la figura 4.5. Excluyendo los efectos del agua adsorbida físicamente, los principales tipos de especies silanol son vecinal, geminal y aislado.

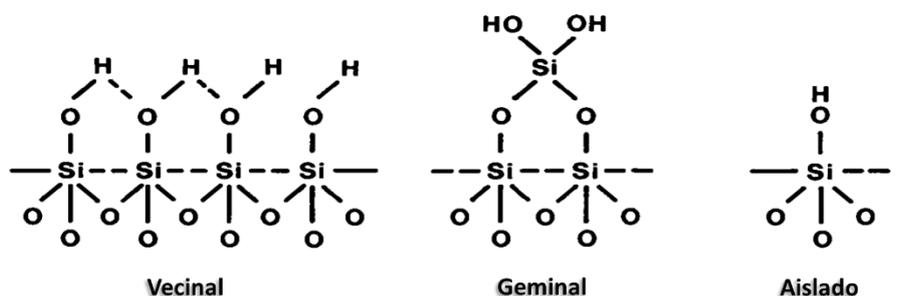


Figura 4. 5 Especies silanol presentes en la superficie de la sílice [10].

Una especie silanol aislada es un grupo OH localizado sobre un sitio de silicio Q³, término que se relaciona al número de oxígenos enlazados al átomo de silicio central. Su existencia es establecida normalmente por espectroscopía vibracional (IR o Raman) como una banda angosta a 3750 cm⁻¹ [11]. Dicha banda se identifica (IR) para las muestras preparadas y su intensidad disminuye en la medida que la temperatura de calcinación es mayor (750 °C) con respecto a las muestras calcinadas a 450°C. Por otra parte, grupos silanol vecinales se componen de grupos hidroxilo localizados sobre sitios de silicio Q³ y grupos silanol geminales son definidos como dos grupos hidroxilo localizados sobre un átomo de silicio de tipo Q² [10]. De esta manera, la baja actividad catalítica de los materiales de silicio sin carga de metales, calcinados a 750°C (6,41 % en mol de conversión de metanol a 530°C) se debe a que no presentan sitios activos metálicos y a su vez los grupos OH que pudieran actuar como bases de Lewis y conducir alguna reacción se encuentran en una baja proporción debido a la alta temperatura de calcinación. En cuanto a la sílice calcinada a 450°C se observa más actividad (40,16 % en mol de conversión de metanol a 420 °C) atribuida a la presencia de grupos Silanol (Si-OH).

Para comparar la actividad de los materiales con hierro se dividirán en dos grupos dependiendo de la temperatura de calcinación (450 y 750°C). Los resultados obtenidos a una temperatura de reacción de 375°C se presentan en la tabla 4.2. Dentro de los resultados se observa que el catalizador más activo es el que presenta una carga de hierro de 5 % en masa y calcinado a 450 °C (5,0Fe/SiO₂-450) cuyo valor es 76,6 % en mol de conversión de metanol. El siguiente en orden de actividad es el catalizador 0,5Fe/SiO₂-750-ácido, con carga de 0,5 % en masa, calcinado a 750°C y empleando ácido nítrico durante la síntesis, con una conversión de de metanol de 53,1 % en mol. Mientras que el material menos activo es el catalizador con una carga de 1,5 % en masa de hierro calcinado a 750°C (1,5Fe/SiO₂-750) con un valor de 26,1 % en mol. De esta manera, el orden decreciente en la actividad catalítica es: 5,0Fe/SiO₂-450 > 0,5Fe/SiO₂-750-ácido > 1,5Fe/SiO₂-450 > 0,5Fe/SiO₂-450-ácido > 5,0Fe/SiO₂-750 > 1,5Fe/SiO₂-750.

La actividad catalítica presentada en la tabla 4.2 fue calculada a partir del producto de la conversión y la alimentación (mol/h) de metanol (0,01478 mol/h). El resultado se convierte en mmol de metanol convertido por hora (mmol/hora) y finalmente dicho valor que se divide en la masa del catalizador (0,100 g) dando como resultado la información que se presenta en la cuarta columna de la tabla 4.2.

Tabla 4. 2 Conversión de metanol empleando catalizadores de hierro calcinados a 450 y 750 °C. (Temperatura de reacción: 375 °C)

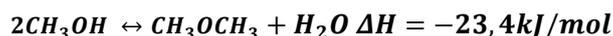
Material	Temperatura de calcinación (°C)	Conversión de metanol (% en mol)	Actividad catalítica (mmol_{CH₃OH}*h⁻¹/g_{cat})
1,5Fe/SiO ₂ -450	450	47,3	69,9
5,0Fe/SiO ₂ -450	450	76,6	113,2
0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido	450	45,2	66,8
1,5Fe/SiO ₂ -750	750	26,1	38,6
5,0Fe/SiO ₂ -750	750	29,0	42,9
0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido	750	53,1	78,5

La mayor actividad relacionada con el material catalítico con la mayor carga de hierro se entiende en la medida que hay mayor cantidad de especies activas (Fe³⁺) para activar la molécula de metanol. Adicionalmente, la baja temperatura de calcinación (450°C) permite la presencia de grupos OH sobre la superficie de la sílice, los cuales también juegan un papel interesante para la activación del metanol. De esta manera, el catalizador presenta un papel dual en la medida que se encuentran sitios OH básicos que pueden activar la molécula mediante procesos ácido-base y sitios Fe³⁺ que pueden seguir reacciones tipo redox [12].

Por otra parte, el segundo material más activo fue el preparado con 0,5 % en masa de hierro y calcinado a 750 °C, pero con la inclusión de ácido nítrico durante la síntesis. En este aspecto, el bajo pH influye en la hidrólisis del precursor de silicio tetraetil ortosilicato (TEOS) y de esta manera en la dispersión de las especies activas de hierro. En medio ácido el TEOS se hidroliza rápidamente y se favorece la formación de estructuras poliméricas lineales minimizando la oclusión de las especies activas de hierro [13]. En comparación con el material más activo (5 % en masa de hierro) la baja carga (0,5 % en masa de hierro) y el uso de ácido nítrico influyeron en la dispersión de hierro, minimizando la formación de agregados (clústeres) [14]. Lo anterior sugiere que átomos aislados de hierro están presentes en el material y favorecen la activación del metanol lo cual se confirma con los patrones de difracción de DRX (figura 3.2) en los cuales no se identificaron picos para especies de hierro.

En cuanto a los demás materiales catalíticos se observa que la menor actividad la presentan los materiales calcinados a 750°C con respecto a los catalizadores calcinados a 450°C, nuevamente relacionado con la disponibilidad de grupos silanol en los materiales calcinados a la menor temperatura. Así mismo, una mayor temperatura de calcinación influye en la sinterización del material y a pesar de colocar una mayor carga de especie activa puede quedar al interior de la estructura de la sílice y no ser disponible para la reacción [15].

Una vez identificado el comportamiento de la actividad catalítica de los materiales de hierro, en la figura 4.2 se presenta la distribución de los productos obtenidos en función de la temperatura y la conversión de metanol. El metanol puede transformarse catalíticamente principalmente por dos rutas; la primera por reacciones de deshidratación causadas por sitios ácidos de los materiales catalíticos y la segunda por procesos redox atribuidos a sitios metálicos activos del material catalítico. Partiendo de esta premisa, el principal producto atribuido a los sitios ácidos del catalizador es dimetil éter (DME) de acuerdo con la reacción presentada en la ecuación 4.1.



Ecuación 4. 6

La naturaleza exotérmica de esta reacción permite alcanzar el equilibrio a bajas temperaturas [16]. Altas temperaturas llevan a la producción de productos no deseados como etileno o coque [17]. De esta manera, la obtención de DME, ha sido estudiada desde hace muchos años. Dentro de los primeros estudios se reporta la obtención de DME a partir de metanol sobre materiales de alúmina en un rango de temperaturas de 300 y 400°C [18]. Así mismo, la actividad de la sílice, la alúmina y materiales híbridos (70 % alúmina, 30 % sílice) también han sido estudiados en la deshidratación de metanol generando como productos DME, etano, etileno y óxidos de carbono cuando la reacción se llevó a cabo a 400°C [19]. Más investigaciones presentan que la conversión de metanol hacia hidrocarburos es iniciada por una rápida y reversible formación de DME y agua [20]. En un estudio de 1991 se confirmó la anterior apreciación [21]. Así mismo, investigando la cinética de deshidratación de metanol, empleando mordenita como catalizador en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, en un rango de temperatura entre 200 y 400 °C se confirmó la importancia de un catalizador con sitios duales. De hecho, un sitio ácido Brønsted es el responsable para la formación del intermedio $[\text{CH}_3 \cdot \text{OH}_2]^+$ el cual luego es convertido a $[\text{CH}_3]^+$ y H_2O . El sitio cercano (vecino) base de Brønsted forma los intermediarios $[\text{CH}_3\text{O}]^-$ y $[\text{OH}]^-$, una vez formados los intermediarios vecinos $[\text{CH}_3]^+$ y $[\text{CH}_3\text{O}]^-$ forman CH_3OCH_3 (DME) [16]. Por otra parte, una disociación y adsorción simultánea de dos moléculas de metanol con la producción de DME y agua es lograda en un camino de un solo paso [22].

Otra hipótesis fue propuesta basada en estudios de espectroscopía de infrarrojo [23]. Empleando zeolitas HY y HZSM-5, se observa una adsorción temprana de metanol

sobre la superficie de la zeolita, seguida por la transmisión de un protón zeolítico lo cual conduce a la formación de un ion metoxonio $[H_3COH_2]^+$. La posterior deshidratación del ion metoxonio lleva a la formación del grupo metilo el cual es atacado por la superficie de la zeolita y en combinación con oxígeno zeolítico genera un grupo metóxi. El grupo metóxi puede reaccionar con una segunda molécula de metanol para producir DME. De acuerdo con lo anterior, se implementa un sitio único de catalizador. El anterior camino de reacción fue confirmado por cálculos de teoría funcional de la densidad, en los cuales se determinó que el paso determinante de la velocidad para la producción de dimetil éter a partir de metanol es la deshidratación de la primera molécula de metanol [24], [25].

Con base en lo anterior, la conversión de metanol a dimetil éter es principalmente atribuida a los sitios con acidez débil a media [26]. Tanto sitios ácidos Brønsted como sitios ácidos Lewis pueden ser incorporados en la reacción catalítica de metanol a dimetil éter (DME) [21]. Sin embargo, se puede considerar que sitios ácidos Brønsted que posean una fuerza adecuada son los responsables de la formación de DME [27].

La selectividad a DME (figura 4.6 a y b) en función de la temperatura y la conversión de metanol presenta una tendencia que coincide con lo presentado anteriormente. Se puede identificar que con el incremento de la temperatura y la conversión de metanol la selectividad a DME disminuye. A conversiones menores del 10 % en masa de metanol, se observa selectividades a DME alrededor del 50 % en mol; a una conversión de 50 % en mol de metanol se observa que el material catalítico que presenta mayor selectividad a DME (20,5 % en mol) es el que presenta una carga de hierro de 5 % en masa y calcinado a 450 °C (5,0Fe/SiO₂-450).

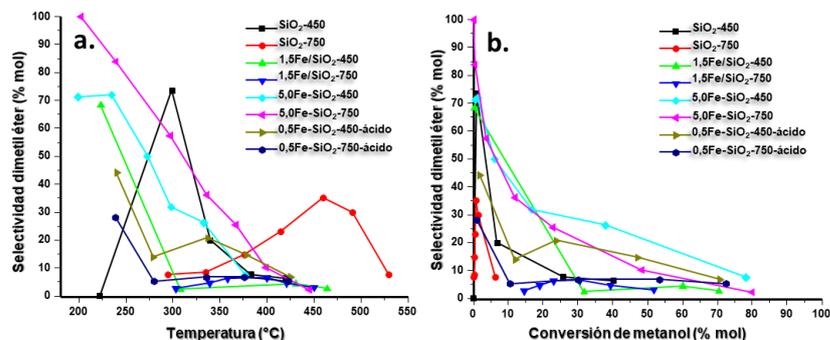


Figura 4. 6 Selectividad a dimetil éter en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: SiO₂-450; SiO₂-750; 1,5Fe/SiO₂-450; 1,5Fe/SiO₂-750; 5,0Fe/SiO₂-450; 5,0Fe/SiO₂-750; 0,5Fe/SiO₂-450-ácido y 0,5Fe/SiO₂-750-ácido.

Dicha actividad y selectividad se atribuye a la disponibilidad de sitios ácidos Brønsted que permitan la activación del alcohol y la posterior reacción de deshidratación para formar DME. Así mismo, se puede atribuir a especies de óxidos de hierro FeO_x

(principalmente Fe^{3+}) los cuales son ácidos Lewis e influyen en la selectividad a DME. Se observa, que los materiales con mejor selectividad a DME cuando la conversión de metanol fue 50 % en mol son el material con carga de 0,5 % en masa empleando ácido nítrico en la síntesis y calcinado a 450 °C (0,5Fe/SiO₂-450-ácido) con un valor de 13,7 % en mol de DME y el material con carga de 5 % en masa de hierro calcinado a 750 °C (5,0Fe/SiO₂-750) con un valor de DME de 9,8 % en mol. En este caso se observa que el uso de ácido nítrico influyó en la hidrólisis del precursor de silicio (TEOS) y en la dispersión de las especies de hierro. En cuanto al material con carga de 5,0 % en masa, es justamente la alta carga de hierro la que influye en la selectividad hacia DME ya que solo la sílice calcinada a esa temperatura no supera el 6,0 % en mol de conversión de metanol y el valor alto de selectividad a DME (35 % en mol) es cuando la conversión de metanol es 0,77 % en mol. De esta manera el orden de los catalizadores más selectivos hacia DME cuando la conversión de metanol fue del 50 % en mol es: 5,0Fe/SiO₂-450 > 0,5Fe/SiO₂-450-ácido > 5,0Fe/SiO₂-750 > 0,5Fe/SiO₂-750-ácido > 1,5Fe/SiO₂-450 > 1,5Fe/SiO₂-750.

Por otra parte, el primero de los productos que se puede obtener por la oxidación catalítica de metanol es formaldehído. Industrialmente la oxidación de metanol a formaldehído emplea catalizadores de plata (obteniendo un formaldehído con baja concentración de agua) y es considerado que la química del oxígeno en estos catalizadores es crítica en la obtención del producto de interés. El otro proceso industrial emplea molibdato de hierro MoO₃/Fe₂(MoO₄)₃ (obteniendo un formaldehído más diluido). En este caso, al emplear molibdato de hierro se consideran dos aspectos relevantes; el primero de ellos se relaciona con la importancia que la superficie del catalizador esté dominada por especies de molibdeno y el segundo, hace referencia a la tendencia de segregación del molibdeno lo cual influye en el rendimiento del proceso [28]. De esta manera, el rendimiento del catalizador depende del nivel de molibdeno en la superficie. A bajas cargas de molibdeno, el principal producto es dióxido de carbono ya que el óxido de hierro promueve la combustión y convierte los grupos metóxi adsorbidos en CO₂ previa formación de especies formiato. Con el incremento de molibdeno en el catalizador, la combustión es reducida rápidamente, así, un incremento del 0,05 en la relación molar de molibdeno reduce la formación de CO₂ en un 50 % y se incrementa la formación de CO previa formación de formaldehído [28].

Usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) in situ para examinar la interacción del oxígeno con la plata en diferentes estructuras (láminas, polvos, cristales simples) se detectaron cinco especies diferentes de oxígeno llamadas O_{α1}, O_{α2}, O_{α3}, O_β y O_γ [29]. O_{α1} es asignado a la formación de oxígeno inducido en la reconstrucción de las caras de cristal de la plata. O_{α2} tiene menor carácter de oxidico que O_{α1} y es propuesto de ser un oxígeno localizado en los escalones y bordes sobre la superficie de la plata. O_{α3} es un oxígeno electrofílico, el cual comprende especies con deficiencia de electrones como superóxido (O₂⁻), peróxido (O₂²⁻) y especies de ion radical (O⁻) [30]. O_β es asignado a átomos de oxígeno localizados en la estructura másica (interior) de la plata; por

último, O_γ es estable a altas temperaturas (similares a las utilizadas industrialmente en el proceso de oxidación de metanol) y se le atribuye de ser el sitio activo para la síntesis de formaldehído. De esta manera, se puede considerar al O_γ como un oxígeno nucleofílico el cual incluye especies saturadas como grupos oxígeno terminal $M=O$, grupos con puentes oxígeno $M-O-M$, los dos con oxígeno en un estado nominal (O^{2-}); en los cuales los iones oxígeno están empaquetados con los iones metálicos más pequeños que se sitúan en los agujeros octaédricos y tetraédricos entre los iones de oxígeno [30].

Igualmente, se ha demostrado que las especies de oxígeno dominantes presentes a las condiciones industriales fueron las ubicadas en la subsuperficie del material catalítico [31]. Imágenes por microscopía electrónica de efecto túnel (STM) muestran que las especies O_γ están localizadas en la parte superior (mismo nivel) de la plata, lo cual se atribuye al similar radio atómico de la plata y el oxígeno [32]. Así mismo, análisis de desorción a temperatura programada (TPD) mostraron que O_γ es estable hasta 600°C , mientras que el oxígeno atómico disuelto O_β desorbe a 380°C [31], [33].

Se considera que en la oxidación de metanol a formaldehído oxígeno atómico adsorbido promueve la quimisorción de metanol y la posterior reacción para la formación de especies metóxi, formaldehído y formiato [34]. De esta manera, marcado isotópico muestra que el paso inicial es la interacción de metanol con oxígeno atómico adsorbido para producir especies metóxi; posteriormente la pérdida de hidrógeno permite la formación de formaldehído y también especies formiato las cuales se consideran como un intermediario en el proceso de combustión para formar dióxido de carbono y agua [34].

Las reacciones que se siguen en la oxidación catalítica de metanol (Figura 4.7) permiten observar cinco pasos para la obtención de formaldehído en fase gaseosa. i) adsorción disociativa de metanol (rotura del enlace O-H) sobre un oxígeno atómico de catalizador para formar especies metóxi y OH adsorbidas sobre el material catalítico; ii) adsorción disociativa de otra molécula de metanol (rotura del enlace O-H) sobre el grupo OH adsorbido en el paso (i), de esta manera se forma agua y otra molécula metóxi adsorbidas. iii) desorción de la molécula de agua; iv) especie metóxi pierde hidrógeno para formar formaldehído e hidrógeno adsorbido; por último, v) el formaldehído se desorbe del catalizador a la fase gaseosa quedando hidrógeno adsorbido que participará en la formación de otros productos como formiato de metilo o agua.

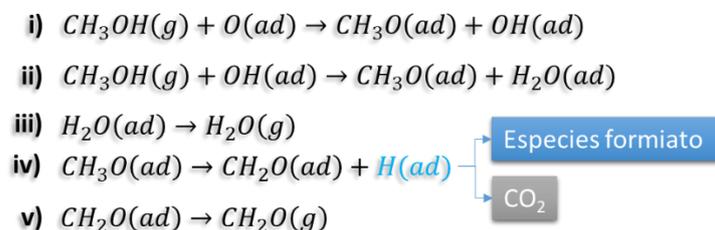


Figura 4. 7 Ecuaciones para la oxidación de metanol a formaldehído. Adaptado de [33].

Los resultados de selectividad a formaldehído en función de la temperatura y conversión de metanol se presentan en la figura 4.8 a y b donde se observa como mayor valor de selectividad a formaldehído 76,9 % en mol a 423°C con una conversión de metanol de 76,6 % en mol; valores que brindan un rendimiento de 59 % en mol a formaldehído, similar a lo reportado [35], [36].

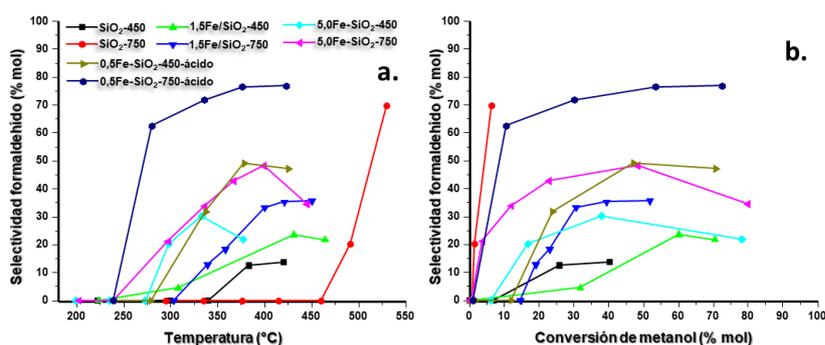


Figura 4. 8 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: SiO₂-450; SiO₂-750; 1,5Fe/SiO₂-450; 1,5Fe/SiO₂-750; 5,0Fe/SiO₂-450; 5,0Fe/SiO₂-750; 0,5Fe/SiO₂-450-ácido y 0,5Fe/SiO₂-750-ácido.

Con el fin de comparar los materiales catalíticos de acuerdo con su capacidad para la formación de formaldehído, en la tabla 4.3 se presentan los resultados cuando la conversión de metanol fue del 50 % en mol.

Tabla 4. 3 Selectividad y rendimiento a formaldehído empleando catalizadores de hierro. Conversión de metanol 50 % en mol.

Material catalítico	Selectividad CH ₂ O (%mol)	Rendimiento CH ₂ O (%mol)
1,5Fe/SiO ₂ -450	16,9	8,5
5,0Fe/SiO ₂ -450	27,8	13,9
0,5Fe/SiO ₂ -450-ácido	48,9	24,5
1,5Fe/SiO ₂ -750	35,6	17,8
5,0Fe/SiO ₂ -750	47,4	23,7
0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido	75,9	38,0

En este caso, y considerando la conversión de metanol fue del 50 % en mol (tabla 4.3) se observa que el material más selectivo a formaldehído es el material sintetizado con una carga de 0,5 % en masa de hierro, calcinado a 750°C e incluyendo ácido

nítrico durante la preparación (0,5Fe/SiO₂-750-ácido); seguido del material con carga de 0,5 % en masa, calcinado a 450 °C (0,5Fe/SiO₂-750-acido). Los materiales con menor selectividad a formaldehído son los calcinados a 450°C (1,5Fe/SiO₂-450 y 5,0Fe/SiO₂-450). Con base en lo anterior el orden de los catalizadores con respecto a su selectividad a formaldehído es: 0,5Fe/SiO₂-750-ácido > 0,5Fe/SiO₂-450-ácido > 5,0Fe/SiO₂-750 > 1,5Fe/SiO₂-750 > 5,0Fe/SiO₂-450 > 1,5Fe/SiO₂-450.

De acuerdo con el orden de selectividad de los materiales catalíticos hacia formaldehído se destaca que los dos materiales más selectivos hacia formaldehído incluyeron ácido durante la síntesis

En efecto, los dos materiales más selectivos hacia formaldehído fueron calcinados a 750 °C temperatura a la cual la cantidad de especies OH (ácido Brønsted) es menor con respecto a los materiales calcinados a 450 °C, como se confirma por los espectros de infrarrojo (figura 3.3). Por el contrario, estos materiales (calcinados a 450 °C) fueron los más selectivos hacia DME, debido justamente, a su rol como ácido Brønsted.

Por otra parte, el material más selectivo hacia formaldehído incluye ácido nítrico en la síntesis; el medio ácido influye en la hidrólisis del precursor de silicio y en la dispersión de las especies de hierro tipo hematita. En la hematita, el hierro se encuentra en el mayor estado de oxidación (Fe³⁺) (ácido Lewis formando una estructura hexagonal compacta (Figura 3.2); en este tipo de estructura, el hierro se ubica en los sitios octaédricos y los átomos de oxígeno (base de Lewis) quedan expuestos y activan la molécula de metanol mediante la adsorción disociativa del grupo OH del alcohol formando especies metóxi; tales especies metóxi, posteriormente pierden un átomo de hidrógeno para la formación de formaldehído. Esta misma tendencia ocurre con el material con 5,0 % en masa de hierro calcinado a 750°C solo que no usar ácido nítrico durante la síntesis influye en requerir una mayor carga de hierro y a pesar de esto no es igual de selectivo hacia formaldehído.

Los otros productos que se identificaron durante la oxidación catalítica de metanol fueron formiato de metilo y dimetoximetano, la selectividad de cada uno de ellos en función de la temperatura o de la conversión de metanol se presentan en la figura 4.9. En cuanto al formiato de metilo (figura 4.9 a y b), a bajas conversiones (menor a 30 % en mol de metanol) se observa selectividades alrededor del 30 % en mol, luego en la medida que aumenta la conversión el valor de selectividad es inferior al 1 % en mol. Las especies formiato junto con las especies metóxi son los intermediarios más comunes en los análisis de adsorción y reacción de metanol [37], [38]. Diferentes mecanismos de reacción sobre la superficie relacionados con la formación de especies formiato han sido propuestos, entre las que cabe destacar la reacción de Cannizzaro a partir de formaldehído en catalizadores básicos [39].

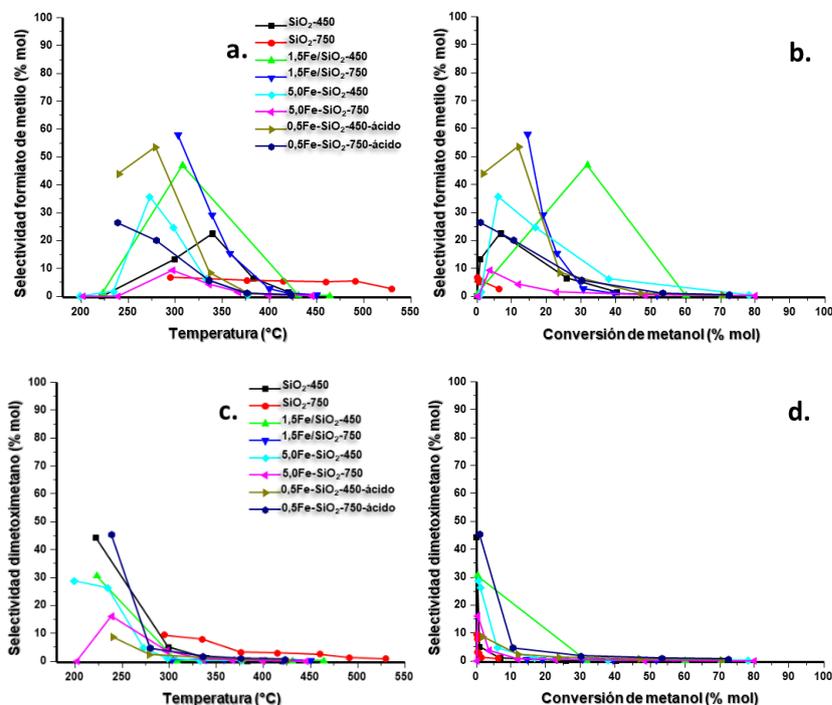


Figura 4. 9 Selectividad a formiato de metilo (a, b) en función de la temperatura de reacción (a) y la conversión de metanol (b). Selectividad a dimetoximetano (c, d) en función de la temperatura de reacción (c) y la conversión de metanol (d) para los catalizadores: SiO₂-450; SiO₂-750; 1,5Fe/SiO₂-450; 1,5Fe/SiO₂-750; 5,0Fe/SiO₂-450; 5,0Fe/SiO₂-750; 0,5Fe/SiO₂-450-ácido y 0,5Fe/SiO₂-750-ácido.

Con base en este mecanismo, la reacción ocurre por la dismutación del aldehído catalizada por un sitio básico del catalizador generando especies formiato y metóxi. Por otra parte, se propone la formación de las especies formiato a partir de la deshidrogenación de especies dioximetileno [40]. Particularmente las especies formiato de metilo son formadas por la dimerización de moléculas de formaldehído de acuerdo con el mecanismo de Tischenko [41]. Dicho mecanismo fue confirmado empleando deuterio como marcador [42]. El mecanismo de Tischenko es refutado por algunos investigadores ya que involucra la transferencia nucleofílica de un átomo de hidrógeno a un grupo carbonilo en la molécula de formaldehído, lo cual requiere el cambio de la configuración del orbital en la molécula de formaldehído de trigonal sp^2 a tetraédrica sp^3 , por lo tanto, la transferencia directa del átomo de hidrógeno no es un paso sencillo [43]. De otra parte, se propone que la formación de formiato de metilo se debe a la reacción entre especies metóxi y formaldehído involucrando especies tipo hemiacetal [37].

De acuerdo con la bibliografía, durante la oxidación de metanol sobre los catalizadores de hierro soportados en sílice, la formación de especies metóxi por la adsorción disociativa del alcohol sobre oxígeno superficial puede seguir dos rutas: i) la deshidrogenación que lleva a la obtención de formaldehído y ii) la reacción de las especies metóxi con formaldehído que conduce a la formación de formiato de metilo. Una vez formado el formiato de metilo puede reaccionar con grupos hidroxilo formando ácido fórmico el cual también puede seguir dos rutas; i) por deshidrogenación llevar a la formación de dióxido de carbono y ii) reaccionar con metanol para la formación de formiato de metilo y agua por reacciones de deshidratación [2].

En cuanto al otro producto, dimetoximetano (DMM), la relación entre la selectividad a DMM en función de la temperatura de reacción y la conversión de metanol se presentan en la figura 4.9c y d. Se observa valores de selectividad alrededor del 40 % en mol a DMM cuando las conversiones de metanol son menores al 5 % en mol y a temperaturas alrededor de 250°C. Con el incremento de la temperatura y conversión de metanol la selectividad hacia DMM disminuye a valores menores del 1% en mol. El DMM es un compuesto oxigenado obtenido por condensación de metanol y formaldehído [44]. La oxidación selectiva directa de metano a DMM típicamente involucra dos pasos [45], [46]. El primero es la oxidación de metanol a formaldehído sobre sitios redox y posteriormente, reacciones de acetilación de formaldehído con otras moléculas de metanol formando DMM sobre sitios ácidos [47]. Con el fin de obtener alto rendimiento hacia DMM es necesario que el catalizador tenga un balance apropiado de sitios redox y sitios ácidos. Un exceso de sitios redox e insuficiencia de sitios ácidos lleva a la producción de formiato de metilo; por el contrario un exceso de sitios ácidos lleva a la formación de dimetil éter [45].

Por otro lado, la obtención de DMM dependerá inicialmente de la formación de formaldehído, de esta manera, el formaldehído reaccionará con metanol formando DMM y agua como subproducto. Debido a sus propiedades físicas como bajo punto de ebullición (42 °C) y teniendo en cuenta la alta temperatura durante la oxidación catalítica de metanol, el DMM aparece como producto intermediario el cual se puede descomponer en la medida que avanza la reacción catalítica.

Los productos finales en la oxidación catalítica de metanol son los óxidos de carbono, monóxido (CO) y dióxido de carbono (CO₂). En la figura 4.10 se presenta los resultados de selectividad a CO y CO₂ en función de la temperatura y la conversión de metanol. Se presentan de manera separada debido a que la formación de cada uno involucra procesos diferentes y puede orientar en la comprensión de lo ocurrido durante la reacción. De esta manera, la formación de CO puede estar asociada a reacciones de deshidratación sobre sitios ácidos entre el ácido fórmico y metanol; mientras que la formación de CO₂ se atribuye a la oxidación del ácido fórmico sobre sitios redox [2].

Por otra parte, los productos intermedios formados como el formiato de metilo se descomponen sobre los sitios metálicos para producir únicamente CO₂ e H₂ [48]. De esta manera, para la formación de CO se proponen dos caminos, siendo el primero de

ellos la disociación de CO_2 . En este aspecto, se ha propuesto que solamente alrededor del 20 % en mol de CO_2 puede ser disociado en CO y oxígeno, sobre catalizadores metálicos soportados en sílice [37]. La otra opción es la descomposición directa del formiato de metilo en CO y H_2 o en CO y metanol, reacciones menos favorables desde el punto de vista termodinámico [37].

Dentro de los resultados obtenidos (Figura 4.10) se observa para la sílice calcinada a 450°C (SiO_2 -450) una selectividad a CO de 52,2 y a CO_2 de 26,4 % en mol a la máxima conversión de metanol, 40,2 % en mol.

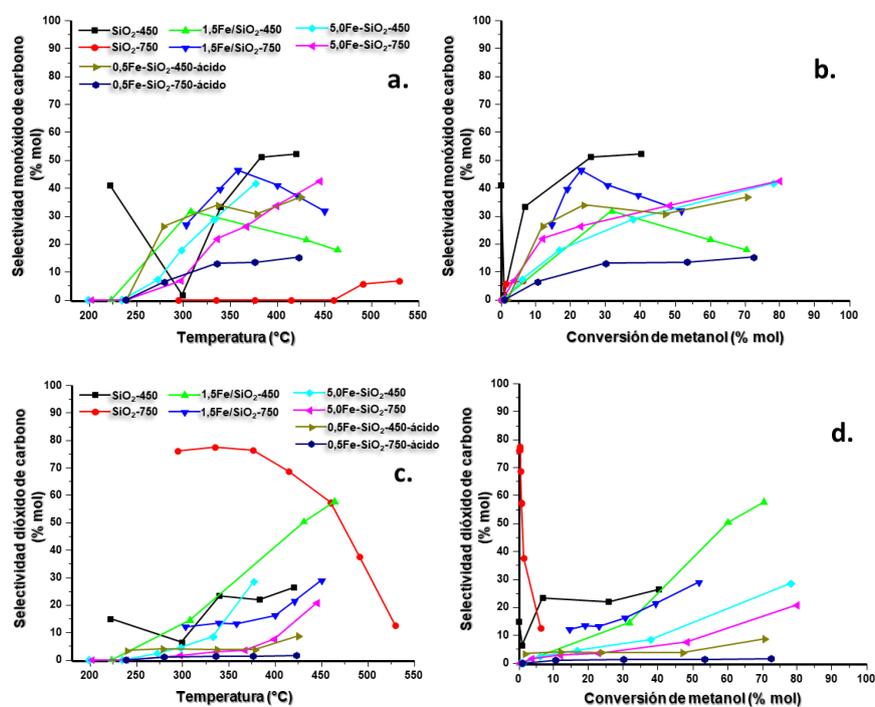


Figura 4. 10 Selectividad a monóxido de carbono (a,b) en función de la temperatura de reacción (a) y en función de la conversión de metanol (b). Selectividad a dióxido de carbono (c, d) en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: SiO_2 -450; SiO_2 -750; 1,5Fe/ SiO_2 -450; 1,5Fe/ SiO_2 -750; 5,0Fe/ SiO_2 -450; 5,0Fe/ SiO_2 -750; 0,5Fe/ SiO_2 -450-ácido y 0,5Fe/ SiO_2 -750-ácido.

De esta manera se puede notar una mayor producción de CO con respecto a CO₂ lo cual puede asociarse a la producción de productos intermedios como formiato de metilo u ácido fórmico que posteriormente sobre sitios ácidos por reacciones de deshidratación producen CO y agua. En este caso, los sitios ácidos son los grupos hidroxilo de la sílice que actúan donando el hidrógeno del grupo OH. En cuanto a la sílice calcinada a 750°C (SiO₂-750) a conversiones muy bajas (entre 0,2 y 0,8 % en mol de metanol) la selectividad a CO₂ es superior al 50 % en mol. A la máxima conversión de metanol, 6,4 % en mol, la selectividad es de 6,7 y 12,5 % en mol a CO y CO₂ respectivamente. De esta manera, la tendencia se cambió siendo mayor (el doble) la selectividad a CO₂ con respecto a CO, debido a la menor presencia de grupos OH (ácido Brønsted) que permite la formación de intermediarios que posteriormente se descomponen a CO. Así mismo, se observa una baja actividad para la sílice calcinada a 750°C con respecto a la sílice calcinada a 450 °C ya que no se favorecen reacciones de deshidratación (ausencia de grupos OH) ni reacciones tipo redox, debido a la estabilidad de los oxígenos en la red de la sílice.

Para los catalizadores con hierro soportado en óxido de silicio se observa un ascenso en la producción de CO (hasta 30 % en mol) en la medida que aumenta la temperatura de reacción (entre 200 y 300°C) y la conversión de metanol (hasta 30 % en mol), mientras que la producción de CO₂ se mantiene baja (menor 5 % en mol). A temperaturas mayores a 300 °C la selectividad a CO disminuye e inicia un ascenso importante en la selectividad a CO₂. Lo anterior es debido al cambio de tipo de reacciones que se presentan en el sistema catalítico, a bajas temperaturas y conversiones se presentan principalmente reacciones sobre sitios ácidos del material catalítico las cuales conllevan principalmente a dimetil éter. De la misma manera, sobre sitios redox se inicia la formación de formaldehído que reacciona con metanol de la alimentación, nuevamente sobre sitios ácidos, para formar formiato de metilo y dimetoximetano. A temperaturas superiores a 300°C se favorecen reacciones redox en las cuales el principal producto es formaldehído el cual posteriormente se oxida a ácido fórmico y por último CO₂. Por otra parte, el CO es producido principalmente por reacciones de deshidratación de los productos intermedios formados durante la reacción.

De acuerdo con lo anterior, la selectividad de los productos de reacción además del tipo de catalizador es función de la conversión de metanol. En la figura 4.11 se presenta la distribución de los productos de reacción cuando la conversión de metanol es del 20 y 70 % en mol. Se destaca a 20 % en mol de conversión de metanol (figura 4.6a) que los catalizadores calcinados a 450°C son los más selectivos hacia dimetil éter con respecto a los materiales calcinados a 750°C (excepto 5,0Fe/SiO₂-750), dentro de estos el que presenta mayor valor de selectividad a dimetil éter es el material con una carga de hierro de 5,0 % en masa (5,0Fe/SiO₂-450) con un valor de 31,0 % en mol de dimetil éter, el cual es formado por reacciones de deshidratación sobre sitios ácidos del catalizador.

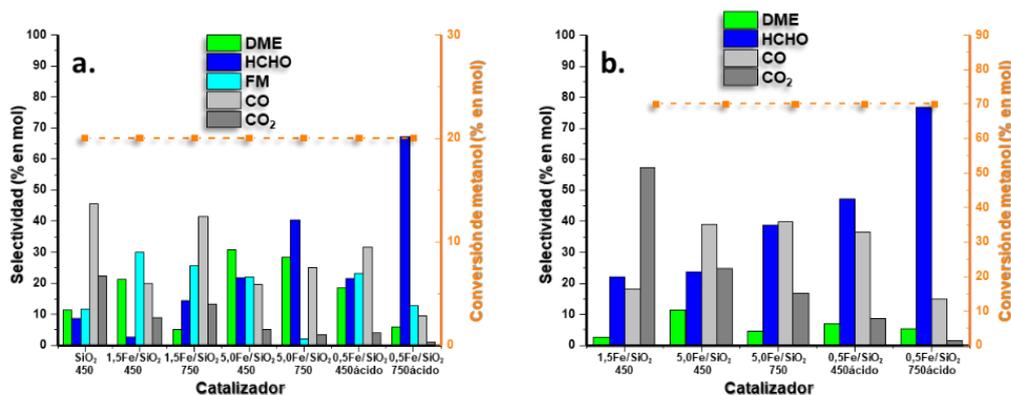


Figura 4. 11 Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la conversión de metanol fue 20 % en mol (a) y 70 % en mol (b) para los catalizadores: SiO₂-450; 1,5Fe/SiO₂-450; 1,5Fe/SiO₂-750; 5,0Fe/SiO₂-450; 5,0Fe/SiO₂-750; 0,5Fe/SiO₂-450-ácido y 0,5Fe/SiO₂-750-ácido.

De la misma manera, otro de los productos presentes a baja conversión es formiato de metilo producto de reacciones entre formaldehído formado y metanol sobre sitios ácidos del catalizador. El catalizador con mayor valor de selectividad a formaldehído (67 % en mol) cuando la conversión de metanol es 20 % en mol, es el material que presenta una carga de 0,5 % en masa de hierro, calcinado a 750°C (0,5Fe/SiO₂-750-ácido) y con el uso de ácido nítrico durante la síntesis. El uso del ácido influye en la hidrólisis del precursor de silicio, así como, en la dispersión de las especies de hierro tipo hematita (Fe³⁺) que permiten la formación de especies metóxi y posteriormente por la pérdida de un átomo de hidrógeno lleva a la formación de formaldehído.

Cuando la conversión de metanol fue del 70 % en mol (figura 4.11b) se observa como productos de reacción formaldehído, óxidos de carbono y un poco de dimetil éter. Los valores de selectividad a formaldehído están entre 22,1 y 76,9 % en mol; el orden de los materiales catalíticos con respecto a su selectividad hacia formaldehído es: 0,5Fe/SiO₂-750-ácido > 0,5Fe/SiO₂-450-ácido > 5,0Fe/SiO₂-750 > 5,0Fe/SiO₂-450 > 1,5Fe/SiO₂-450. El material menos selectivo hacia formaldehído es el que mayor producción de CO₂ presenta entre el grupo de materiales evaluados, lo cual permite definir a este catalizador como activo (convirtiendo metanol) pero poco selectivo a formaldehído. La baja selectividad se puede atribuir a que el proceso de reducción del catalizador, que permite la oxidación de metanol se lleva a mayor velocidad que el proceso de reoxidación del material catalítico lo cual genera la mayor producción de CO₂

4.2.2 Materiales catalíticos de molibdeno soportado en óxido de silicio en la oxidación parcial de metanol.

Materiales catalíticos de molibdeno soportados en óxido de silicio han sido evaluados en la oxidación de metanol debido a que sus propiedades físicas y químicas favorecen procesos de oxidación de hidrocarburos como propeno, alcoholes como metanol o etanol [49]. En este aspecto, dependiendo de la estructura del molibdeno presente en los materiales catalíticos son más selectivos hacia reacciones de oxidación o por el contrario hacia reacciones de deshidratación. Para el caso particular, especies de molibdeno con el mayor estado de oxidación (Mo^{6+}) pueden estar organizadas de forma hexagonal u ortorrómbica y presentan diferencias en su comportamiento catalítico [50]. MoO_3 ortorrómbico tiene baja actividad, pero alta selectividad a productos de oxidación como formaldehído y dimetoximetano. Por otra parte MoO_3 hexagonal es altamente activo y presenta mayor selectividad hacia productos de deshidratación como dimetil éter [50]. Grupos Mo-O de la fase (010) en la estructura del MoO_3 son atribuidos a centros activos para reacciones de deshidrogenación [50]. En estos grupos el oxígeno actúa como base de Lewis debido a la presencia de electrones libres que puede donar. Por otra parte, las fases (100) presentan los mismo grupos Mo-O más sitios ácidos Lewis atribuidos a átomos de molibdeno (Mo^{6+}) los cuales favorecen reacciones de deshidratación [50].

En la figura 4.12 se presenta la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los materiales catalíticos de molibdeno con cargas de 1,5 % en masa calcinados a 450 y 750°C ($1,5\text{Mo}/\text{SiO}_2\text{-450}$ y $1,5\text{Mo}/\text{SiO}_2\text{-750}$ respectivamente) comparados con la sílice calcinada a las mismas condiciones. De acuerdo con la figura 4.7 se observa un poco más actividad a bajas temperaturas para el material de molibdeno calcinado a 450°C ($1,5\text{Mo}/\text{SiO}_2\text{-450}$) con respecto a la sílice calcinada a la misma temperatura. Sin embargo, a temperaturas superiores presenta menores valores de conversión de metanol comparados con la sílice calcinada a la misma temperatura. Por otra parte, el material catalítico de molibdeno calcinado a 750 °C ($1,5\text{Mo}/\text{SiO}_2\text{-750}$) presenta un comportamiento similar a la sílice calcinada a la misma temperatura. El comportamiento tan similar se debe a la baja carga de molibdeno y al método de síntesis. De esta manera, el molibdeno cargado en la sílice quedó muy disperso, o en su defecto ocluido en la estructura, sin ser accesible para reaccionar, lo cual se confirma en los difractogramas (figura 3.8) en los cuales no se identifican picos asociados a especies de molibdeno.

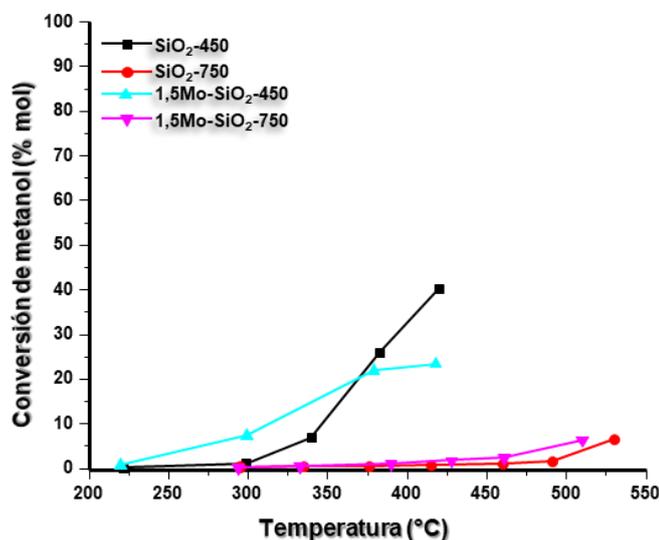


Figura 4. 12 Variación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores SiO₂-450; SiO₂-750; 1,5Mo/SiO₂-450 y 1,5Mo/SiO₂-750.

Una vez observada la actividad catalítica de los materiales de molibdeno soportados en óxidos de silicio en la figura 4.13 se presenta la distribución de los productos obtenidos para la sílice calcinada a 450 y 750°C, así como para los materiales de molibdeno con cargas de 1,5 % en mol, calcinados a las mismas temperaturas. Como era de esperarse, a pesar del comportamiento similar en cuanto a la conversión de metanol en función de la temperatura, la distribución de los productos difiere marcadamente con la incorporación de molibdeno a la sílice. A pesar de no poder identificar especies de molibdeno tipo molibdita por difracción de rayos X, las condiciones de síntesis (temperatura de calcinación y atmósfera oxidante) permiten sugerir la presencia de dichas especies. De esta manera, materiales catalíticos de óxidos de molibdeno soportados en óxido de silicio (MoO₃/SiO₂) han sido reportados como muy activos para la oxidación de metanol a moderadas temperaturas de reacción, entre 300 y 400°C [51]. De esta manera, se sugiere que un mecanismo por el cual un cambio de valencia entre Mo⁶⁺/Mo⁴⁺ es el responsable de la oxidación de metanol a formaldehído, siendo la especie activa un oxígeno de puente; oxígeno enlazado a dos átomos de molibdeno, con una carga O²⁻ [51]. Con base en lo anterior, el metanol (CH₃OH) se adsorbe disociativamente sobre el oxígeno del enlace Mo-O-Mo formando Mo-OH y Mo-OCH₃, posteriormente el grupo metóxi pierde un hidrógeno formando formaldehído. Usando oxígeno 18 como trazador se comprobó que el átomo de oxígeno del formaldehído proviene de oxígenos de red del óxido de molibdeno [52].

Con base en lo anterior y comparando la selectividad de los productos empleando sílice sola y sílice con la incorporación de 1,5 % en masa de molibdeno (figura

4.13) se observa: i) la comparación entre la sílice calcinada a 450 °C (SiO₂-450) y el material con una carga de 1,5 % en masa de molibdeno calcinado a 450 °C (1,5Mo/SiO₂-450) permite observar a bajas temperaturas de reacción (alrededor 220 °C) y conversiones menores al 1 % en mol de metanol que la incorporación de molibdeno genera una selectividad de 92,2 % en mol a DME, mientras que la sílice sin molibdeno no favorece la formación de este producto.

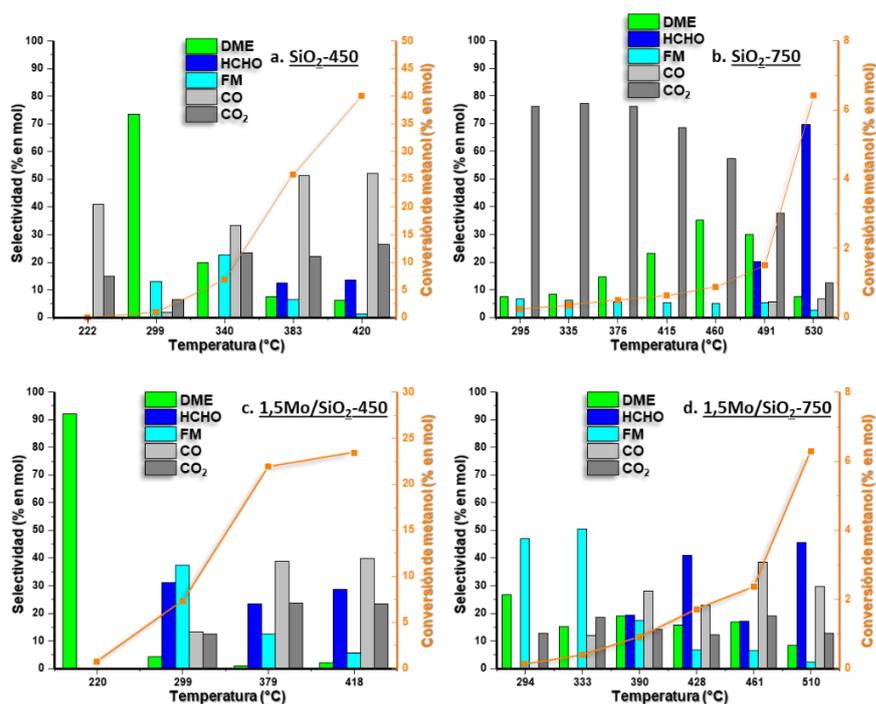


Figura 4. 13 Productos de reacción en función de la temperatura para los catalizadores: SiO₂-450 (a); SiO₂-750 (b); 1,5Mo/SiO₂-450 (c) y 1,5Mo/SiO₂-750 (d).

En este punto el molibdeno actúa como ácido de Lewis debido a su carga (Mo⁶⁺) favoreciendo la reacción de deshidratación requerida para la formación de dimetil éter y agua. ii) Siguiendo con la comparación de los mismos materiales a 299°C el material con molibdeno presenta una conversión de metanol de 7,3 % en mol, mientras que la sílice aún no supera el 1 % en mol y la distribución de selectividad a los diferentes productos es diferente. Así, la sílice presenta una selectividad a dimetil éter de 73,6 % atribuida a los grupos OH que actúan como sitios ácidos, interesante notar la formación de formiato de metilo (selectividad de 13,1 % en mol), pero no de formaldehído. En este aspecto, se debe estar formando formaldehído, pero reacciona con las especies metóxi adsorbidas formando el formiato de metilo, razón por la cual no se observa el aldehído. Para el caso del material con molibdeno calcinado a 450°C se observa formaldehído

(selectividad 31,1 % en mol) y formiato de metilo (selectividad 37,5 % en mol). La formación de formaldehído se debe a la adsorción de metanol sobre oxígeno de la red del óxido de molibdeno, mientras que el formiato de metilo se forma por la reacción entre el formaldehído que se está formando y la especie metóxi adsorbidas sobre sitios básicos de Brönsted. iii) Por último se observa alrededor de 420°C que a pesar de que la conversión de metanol es mayor (40,2 % en mol) para la sílice sola (SiO_2 -450) la distribución de los productos está inclinada hacia la formación de monóxido (52,2 % en mol) y dióxido de carbono (26,4 % en mol), mientras que hacia formaldehído es 13,7 % en mol. En cuanto al material con carga de 1,5 % en mol de molibdeno ($1,5\text{Mo}/\text{SiO}_2$ -450) a 418 °C se observa menor selectividad hacia monóxido de carbono (39,9 % en mol) y dióxido de carbono (23,4 % en mol) y una mayor selectividad a formaldehído (28,5 % en mol) con una conversión de metanol de 23,4 % en mol.

En cuanto a la sílice calcinada a 750°C (SiO_2 -750) y el material con carga de 1,5 % en mol de molibdeno calcinado a la misma temperatura ($1,5\text{Mo}/\text{SiO}_2$ -750) el comportamiento es similar, a 294°C se observa mayores selectividades hacia dimetil éter (26,6 % en mol) y formiato de metilo (46,9 % en mol) para el catalizador con molibdeno, con respecto a la sílice sola que presentan valores de selectividad de 7,6 y 6,8 % en mol hacia los mismos productos, en este caso a conversiones menores al 1 % en mol de metanol. Notable observar el valor de selectividad hacia formaldehído (69,7 % en mol) de la sílice sola a temperaturas superiores a 500°C, con una conversión de metanol de 6,4 % en mol. A temperaturas similares el material con molibdeno presenta una selectividad de 45,9 % en mol a formaldehído a una conversión de metanol de 6,2 % en mol de metanol. Cuando la temperatura de calcinación de los materiales fue 750 °C, no se observa una influencia positiva por la incorporación del molibdeno debido a la baja carga y al método de síntesis que genera la oclusión del metal dentro de la estructura de la sílice; así mismo a los procesos de sinterización que tienen lugar, lo cual dificulta el acceso a los sitios activos metálicos.

4.2.3 Materiales catalíticos de hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio en la oxidación parcial de metanol.

Óxidos metálicos mixtos de hierro y molibdeno han sido evaluados en la oxidación catalítica de metanol por presentar buena actividad y selectividad a productos de interés como dimetil éter y formaldehído. Puntualmente, uno de los métodos industriales para la producción de formaldehído a partir de metanol emplea materiales catalíticos de molibdato de hierro [53]. El primer reporte de catalizadores de molibdato de hierro como buena opción para la oxidación de metanol a formaldehído fue en 1931 [54]. De esta manera, catalizadores de molibdato de hierro se empiezan a emplear industrialmente para la oxidación de metanol a formaldehído en la década de 1950. Más recientemente, se ha confirmado que la presencia de MoO_3 cristalino en exceso en catalizadores de molibdato

de hierro incrementa dramáticamente el rendimiento catalítico durante la reacción de oxidación selectiva de metanol [28].

Por otra parte, estudios de la superficie de catalizadores de molibdato de hierro han permitido concluir: i) es sumamente importante que la superficie esté dominada por especies de molibdeno y ii) el molibdeno tiende a segregarse sobre la superficie, aunque los niveles de carga sean muy bajos [28]. De esta manera, el rendimiento del catalizador depende críticamente sobre los niveles de molibdeno en la superficie. Sintetizando catalizadores por co-precipitación variando la relación molar de molibdeno e identificando los productos de la superficie después de la adsorción de metanol a temperatura ambiente, se observa un patrón de comportamiento particular con el incremento de molibdeno. A bajas cargas de molibdeno, dióxido de carbono (CO_2) es el producto principal ya que el óxido de hierro es considerado como una especie que promueve la combustión. Dichos óxidos de hierro convierten los grupos metóxi adsorbidos a CO_2 , a través de la formación previa de especies formiato [55]. En la medida que la carga de molibdeno incrementa, la combustión es reducida rápidamente, así, solamente con un incremento de 0,05 % en mol de molibdeno se reduce la selectividad a CO_2 en un 50 % en mol [55]. El mayor producto intermediario cuando se aumenta la carga de molibdeno es monóxido de carbono (CO), aunque formaldehído (CH_2O) empieza a ser formado a bajas cargas de molibdeno. Finalmente, con una relación estequiométrica Mo:Fe de 1,5 para molibdato férrico la selectividad a CO disminuye y una alta selectividad a CH_2O es lograda [28].

Con base en lo anterior en la figura 4.14 se presenta la variación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para materiales catalíticos de hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio.

Se observa que en la medida que aumenta la temperatura de reacción, aumenta la conversión de metanol alcanzando valores máximos de conversión de 82,3 % en mol, a una temperatura de 521 °C para el material con carga de 1,5 % en masa de hierro-molibdeno (0,75 % en masa para cada uno de los metales) calcinado a 750°C y empleando ácido nítrico en la síntesis (1,5FeMo/SiO₂-750-ácido). Por otra parte, el material con carga de 0,5 % en masa (0,25 % en masa para cada uno de los metales) y calcinado a 750 °C (0,5FeMo/SiO₂-750) alcanzó una conversión de metanol de 83,4 % en mol cuando la temperatura de reacción fue 589 °C. Nuevamente se confirma el rol del medio ácido en la hidrólisis del precursor de silicio y por ende en la distribución de las especies metálicas lo cual se ve reflejado en una mayor actividad de los materiales en los cuales se emplea ácido nítrico durante la síntesis.

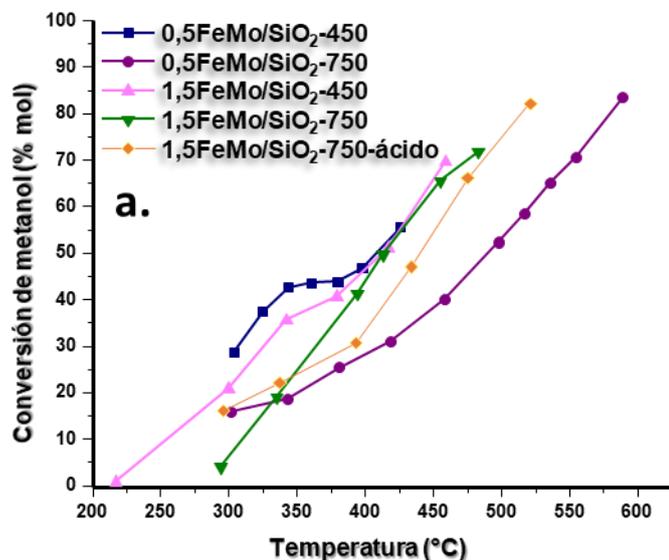


Figura 4. 14 Variación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO₂-450; 0,5FeMo/SiO₂-750; 1,5FeMo/SiO₂-450; 1,5FeMo/SiO₂-750 y 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido.

La selectividad a dimetil éter (figura 4.15, a y b) presenta una tendencia en la cual a bajas temperaturas y conversiones alcanza valores altos y luego en la medida que aumenta la temperatura, disminuye. Lo anterior es debido a las reacciones de deshidratación sobre sitios ácidos que conllevan a la formación del éter, sin embargo, en la medida que continúa la reacción se favorecen reacciones redox que favorecen la formación de formaldehído.

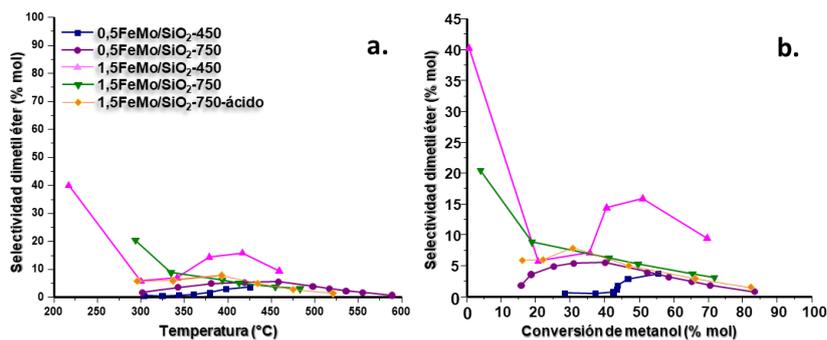


Figura 4. 15 Selectividad a dimetil éter en función de la temperatura de reacción (a) o de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO₂-450; 0,5FeMo/SiO₂-750; 1,5FeMo/SiO₂-450; 1,5FeMo/SiO₂-750 y 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido.

En cuanto a la selectividad a formaldehído (figura 4.16), la oxidación de metanol se ve direccionada en la medida que haya disponibilidad de especies de molibdeno sobre la superficie del catalizador el cual estará enlazado a oxígeno formando puentes Mo-O-Mo, de esta manera, el oxígeno del puente permite la adsorción de metanol para la formación de especies metóxi que posteriormente se descomponen para obtener el formaldehído. Así mismo, especies de óxidos hierro juegan un rol importante en la medida que contribuyen con la adsorción de oxígeno del alimento y lo incorporan en el material catalítico regenerándolo para continuar con los ciclos redox, o también generando la adsorción disociativa del metanol para producir las especies metóxi adsorbidas que llevan a la formación de formaldehído. Comparando la diferencia de electronegatividad entre los enlaces Mo-O (1,28) y Fe-O (1,71) se observa que el enlace Fe-O presenta mayor valor, esto permite afirmar, que los electrones estarán más atraídos hacia el oxígeno, el cual de por sí es una base de Lewis sobre la cual se adsorbe el hidrógeno del grupo OH del metanol y sobre el hierro el grupo metóxi. Otra propiedad que influye en la adsorción de especies sobre la superficie de materiales catalíticos es el radio atómico del metal activo. El valor de radio atómico para el hierro es de 155,8 pm y el del molibdeno es 190,0 pm. Con base en estos valores se puede observar que el molibdeno presenta un mayor radio el cual influirá en la distancia de los enlaces Mo-O, esto a su vez influirá en la rotura del enlace CH₃O-H generando la adsorción disociativa del metanol en especies metóxi sobre el molibdeno (Mo-CH₃O) e hidrógeno sobre el oxígeno (O-H).

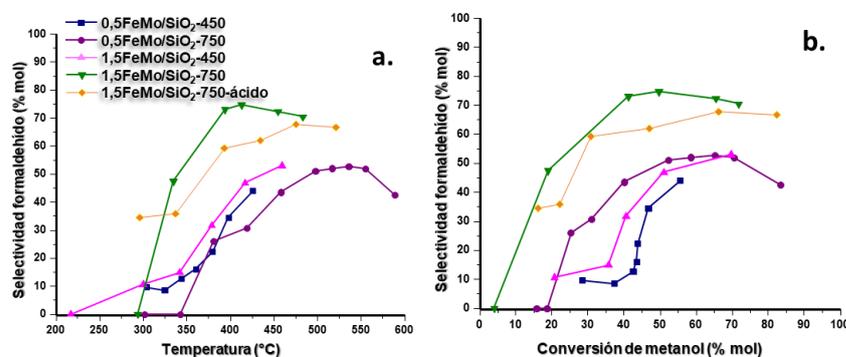


Figura 4. 16 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO₂-450; 0,5FeMo/SiO₂-750; 1,5FeMo/SiO₂-450; 1,5FeMo/SiO₂-750 y 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido.

Con el fin de comparar la selectividad de los materiales catalíticos hacia formaldehído, en la tabla 4.4 se presentan los resultados de selectividad cuando la conversión de metanol fue del 50 % en mol. Con base a estos resultados, se observa que los materiales calcinados a 450°C presentan los menores valores. Esto se explica, en la medida que a esa temperatura de calcinación hay mayor presencia de grupos OH los cuales actúan como ácidos de Brönsted conduciendo la reacción hacia dimetil éter. Por otra parte,

se observa un efecto sinérgico entre el hierro y el molibdeno ya que comparando los resultados con los materiales de hierro sobre óxido de silicio cuando la conversión de metanol fue del 50 % en mol (tabla 4.3) los materiales bimetalicos presentan mayores valores de selectividad a formaldehído.

Tabla 4. 4 Selectividad y rendimiento a formaldehído empleando catalizadores de hierro-molibdeno. Conversión de metanol 50 % en mol.

Material catalítico	Selectividad CH₂O (%mol)	Rendimiento CH₂O (%mol)
0,5FeMo/SiO ₂ -450	37,9	19,0
0,5FeMo/SiO ₂ -750	49,7	24,9
1,5FeMo/SiO ₂ -450	45,7	22,9
1,5FeMo/SiO ₂ -750	74,4	37,2
1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido	62,9	31,5

Por ejemplo, el catalizador 1,5Fe/SiO₂-750 presentó una selectividad de 35,6 % en mol a formaldehído mientras que el catalizador 1,5FeMo/SiO₂-750 produjo una selectividad de 74,4 % en mol a formaldehído. Lo anterior se atribuye principalmente a la estructura apropiada de acogida para los reactivos de alimentación (metanol y oxígeno), la presencia de especies de hierro y molibdeno influye en la acomodación de los oxígenos de red, que reaccionan con el metanol. De esta manera, la estructura obtenida empleando los dos cationes, permite tener oxígenos de red accesibles, acomodar vacancias aniónicas sin colapsar la estructura, además, permite la transferencia rápida de electrones y garantiza la difusión de oxígenos de la red [56]. Por otra parte, el material de hierro con carga de 0,5 % en masa, calcinado a 750°C y usando ácido nítrico durante la síntesis presenta un valor de selectividad a formaldehído de 75,9 % en mol, similar al mejor obtenido cuando se emplea hierro-molibdeno. En este aspecto, la baja carga de hierro y el uso de ácido influye en la formación de sitios activos de óxidos de hierro aislados, lo cuales son reconocidos como activos en procesos de oxidación selectiva.

Por último, la relación entre la selectividad a óxidos de carbono en función de la temperatura de reacción y la conversión de metanol se presenta en la figura 4.17. Respecto de la formación de monóxido de carbono (CO), se observa cierto incremento de la selectividad a CO a temperaturas de reacción medias, selectividad que disminuye y tiende a estabilizarse con el incremento de la temperatura y conversión de metanol. Tal fluctuación se relaciona con la formación de productos intermedios como formiato de metilo, dimetoximetano y el mismo ácido fórmico que conducen a la formación de CO por reacciones con el metanol de la alimentación. Por otra parte, la formación de CO₂ tiende a ascender con el incremento de la temperatura, debido a la reacción de oxidación total de formaldehído que conduce a ácido fórmico y por último a CO₂. Los materiales

con menor carga de hierro y molibdeno presentan inicialmente valores altos de selectividad a óxidos de carbono, luego se observa una disminución en la medida que aumenta la temperatura. De esta manera, a bajas temperaturas la oxidación total es favorecida y con el incremento de la temperatura se activa el ciclo redox e inicia la formación de formaldehído que compite con la formación de los productos de oxidación total, finalmente la producción de los óxidos de carbono incrementa debido a la transformación de los productos intermedios formados.

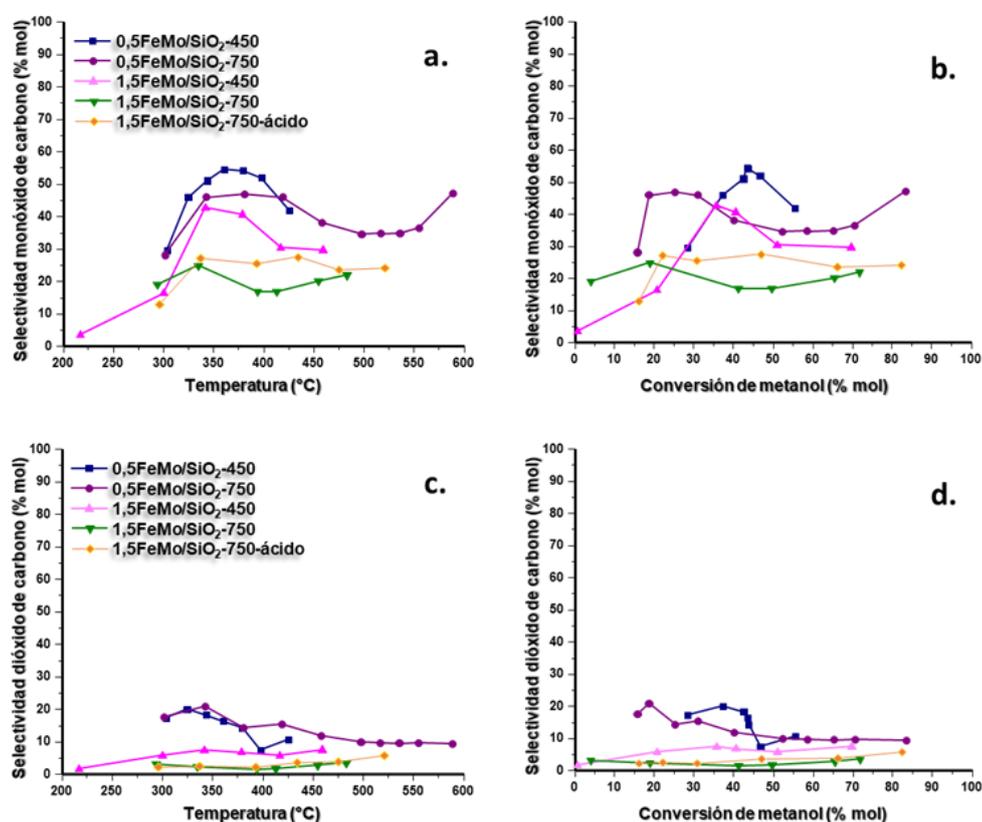


Figura 4. 17 Selectividad a monóxido de carbono en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) y selectividad a dióxido de carbono en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO₂-450; 0,5FeMo/SiO₂-750; 1,5FeMo/SiO₂-450; 1,5FeMo/SiO₂-750 y 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido.

La distribución de los productos de reacción cuando la conversión de metanol es 20 y 70 % en mol se presenta en la figura 4.18. La diferencia más destacada se observa

en la selectividad a formiato de metilo, mientras a bajas conversiones se observa selectividades entre 10 y 60 % en mol, a la conversión del 70 % de metanol no se observa este producto. El formiato de metilo se forma por la pérdida de hidrógeno de especies metóxi luego de la adsorción de metanol sobre sitios básicos del material catalítico. Por otra parte, no se alcanza a obtener mayores valores de conversión debido a que el catalizador puede ser desactivado por la volatilización del molibdeno durante la reacción, dicha tasa de volatilización se incrementa con el aumento de la presión parcial de metanol y la temperatura de reacción [57]. Así, el orden de selectividad a formaldehído para los materiales catalíticos estudiados para una conversión de metanol del 70 % es: 1,5FeMo/SiO₂-750 > 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido > 1,5FeMo/SiO₂-450 > 0,5FeMo/SiO₂-750.

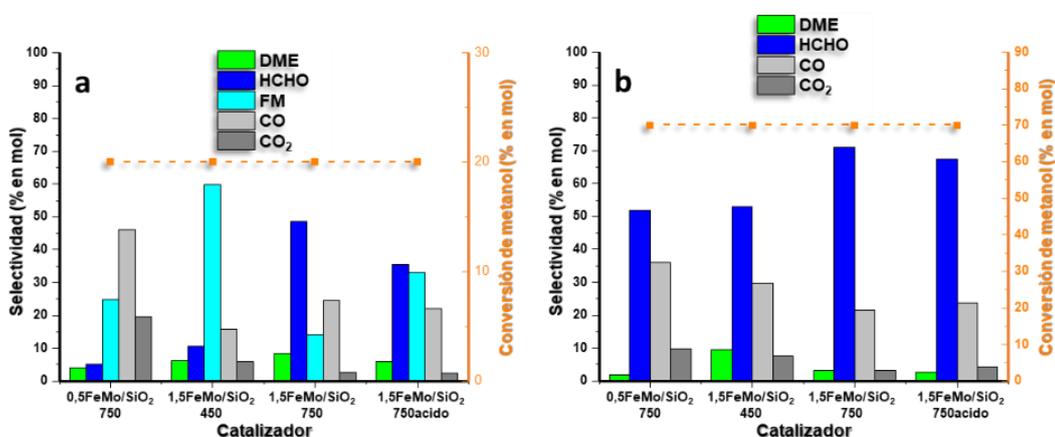


Figura 4.18 Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la conversión de metanol fue 20 % en mol (a) y 70 % en mol (b) para los catalizadores: 0,5FeMo/SiO₂-750; 1,5FeMo/SiO₂-450; 1,5FeMo/SiO₂-750 y 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido.

4.2.4 Materiales catalíticos de vanadio, hierro y molibdeno soportados en óxido de silicio en la oxidación parcial de metanol.

Hasta el momento se ha presentado los resultados de la actividad catalítica de materiales de hierro, molibdeno y hierro-molibdeno en la oxidación catalítica de metanol. Sin embargo, uno de los metales de transición ampliamente estudiados en procesos de oxidación selectiva es el vanadio debido a sus propiedades redox. De esta manera, el vanadio es uno de los metales más abundantes y ampliamente distribuidos sobre la tierra, encontrado en, aproximadamente, 152 minerales [58]. El mayor uso no metalúrgico del vanadio es como catalizador, el cual representa el 5 % del uso anual del vanadio; de esta manera, catalizadores basados en óxidos de vanadio son usados en la manufactura de

importantes productos químicos como ácido sulfúrico y anhídrido ftálico y es el metal más importante usado en catalizadores de óxidos metálicos [58].

Los principales estados de oxidación del vanadio son V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} y V^{5+} . El V^{5+} cuya configuración electrónica termina en $3d^0$ debido a la pérdida de 5 electrones, dos del nivel $4s^2$ y tres del nivel $3d^3$, puede presentarse en un ambiente de coordinación tetraédrico (VO_4), pentaédrico (VO_5) y octaédrico (VO_6) y tiende a formar polioxoaniones. El V^{4+} (cuya configuración electrónica termina $3d^1$) es también estable y es mayormente presente en coordinación de cuadrados piramidales o pseudo-octaédros como un catión asilado. Los otros estados de oxidación V^{3+} y V^{2+} ($3d^2$ y $3d^3$ respectivamente) son menos estables y solo se presentan bajo condiciones reductoras [58].

En estado sólido, los principales óxidos de vanadio son V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 y VO . En estos óxidos, el estado de oxidación formal de vanadio disminuye de V^{5+} a V^{2+} ; otros compuestos de óxidos de vanadio más “exóticos” son óxidos con valencia mixta, tales como V_3O_5 , V_4O_7 y V_7O_{13} y tienen la fórmula general V_nO_{2n-1} . El V_2O_5 es un óxido ácido de color naranja en el cual los iones de vanadio están presentes en octaedros distorsionados. La estructura de V_2O_5 a menudo se aproxima a tener cintas en zigzag de pirámides cuadradas de V_2O_5 [58]. Cada átomo de vanadio y sus cinco oxígenos más cercanos crean pirámides de VO_5 las cuales comparten sus esquinas construyendo dobles cadenas, las cadenas son conectadas por sus bordes resultando en capas apiladas. Como resultado, una unidad de óxido de vanadio consiste en una especie VO_6 coordinada octaédricamente con tres distintas distancias de enlace vanadio-oxígeno lo cual permite la formación piramidal. Igualmente, el V_2O_5 es ligeramente soluble en agua resultando en una solución de color amarillo claro y en medio ácido forma el dioxovanadio o ion pervanadilo (VO_2^+) [58].

Con base en la caracterización de estructuras de óxidos de vanadio soportadas en óxidos inorgánicos se ha identificado: i) iones de vanadio aislados, ii) especies de vanadio diméricas o poliméricas, iii) cadenas de iones de vanadio en dos dimensiones, iv) óxidos de vanadio en tres dimensiones, cristalinos o no y v) fases de óxido de metal mezclado con el soporte. En la Figura 4.19 se presentan diferentes posibles configuraciones de óxido de vanadio soportado.

A pesar que muchas reacciones pueden ser catalizadas por materiales de óxido de vanadio soportado, la oxidación selectiva de metanol a formaldehído es un ejemplo particularmente útil ya que puede considerarse como una reacción de prueba de reacciones de oxidación selectiva [59]. Mediciones catalíticas muestran que la selectividad a formaldehído es entre el 90 y 99 % en mol cuando se emplea VO_x/TiO_2 , VO_x/ZrO_2 , VO_x/Nb_2O_5 y VO_x/CeO_2 , mientras que solo una selectividad del 50 % en mol es observada para VO_x/Al_2O_3 [60]. El otro producto mayoritario es dimetil éter, el cual es asociado con la presencia de algunos sitios ácidos de la superficie del catalizador.

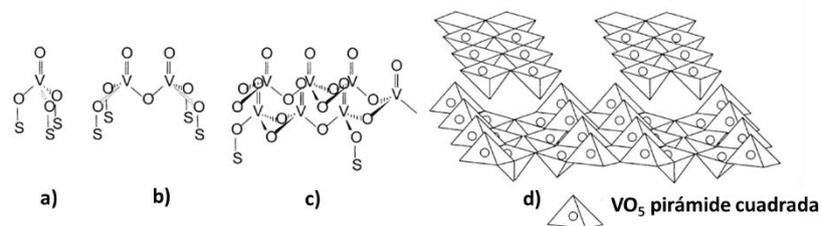


Figura 4. 19 Posible configuración molecular para óxidos de vanadio soportados (S, catión del soporte): a) óxido de vanadio aislado, b) óxido de vanadio dimérico, c) cadenas de óxido de vanadio en dos dimensiones y d) cristales V_2O_5 . Adaptado de [58].

La independencia relativa del turnover frequency (TOF), definido como el número de moléculas de metanol convertidas por superficie de óxido de vanadio por segundo, con la carga de óxido de vanadio sobre cada uno de los soportes amorfos, indica que la velocidad de reacción es de primer orden con respecto a los sitios superficiales de óxido de vanadio. Lo anterior sugiere que la oxidación selectiva de metanol a formaldehído empleando catalizadores de óxido de vanadio soportados es una reacción unimolecular que requiere solo una especie de óxido de vanadio superficial, la cual puede ser referida como el sitio activo. Un posible mecanismo de reacción incluye cuatro pasos en los cuales se observa la formación de un intermediario $V-O-CH_3$. En el primer paso el metanol es quimisorbido sobre la superficie de especies de óxido de vanadio con la formación de un grupo metóxi. En el segundo paso, el enlace C-H del grupo metóxi adsorbido se rompe y el formaldehído es desorbido. El rompimiento del enlace C-H en el sistema $V-O-CH_3$ es el paso determinante de la velocidad en la oxidación de metanol a formaldehído. El tercer paso de reacción es la reoxidación del sitio de vanadio reducido para tener nuevamente V^{5+} seguido de la pérdida de agua [58].

Una de las cuestiones que genera debate es conocer el enlace molecular de los óxidos de vanadio soportados responsable de la actividad en las reacciones de oxidación catalítica [61], [62]. De esta manera, en los óxidos de vanadio se distinguen tres tipos de enlaces (Figura 4.20): enlace terminal $V=O$, enlace tipo puente $V-O-V$ y vanadio enlazado a oxígeno-soporte $V-O$ -soporte.

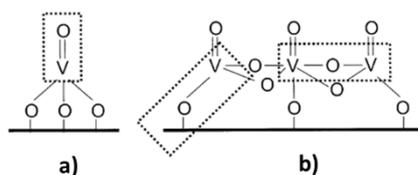


Figura 4. 20 Posibles enlaces involucrados en la oxidación selectiva de metanol a formaldehído: Especies monoméricas VO_4 (a) y especies poliméricas (b).

Con base en los tipos de enlace que presentan el vanadio, empleando espectroscopía Raman in situ se identificó que no hay relación entre el enlace terminal V=O y el rendimiento catalítico de catalizadores de óxido de vanadio soportado [60]. De hecho ensayos empleando como marcador ^{18}O indican que el enlace terminal V=O no contiene el oxígeno crítico involucrado en la oxidación de metanol a formaldehído [58]. De la misma manera, se ha discutido que en la medida que aumenta la carga de vanadio se incrementa las especies poliméricas del óxido de vanadio y como consecuencia la concentración de enlace V-O-V. Sin embargo, el TOF de estos materiales es independiente de la carga de vanadio, lo cual sugiere que el oxígeno asociado a puentes V-O-V no participa críticamente en la oxidación de metanol a formaldehído. Por último, evidencia indirecta del rol del enlace V-O del soporte se observa cambiando la composición específica del soporte, de esta manera empleando diferentes soportes se afecta el TOF de la reacción de oxidación de metano a formaldehído. Lo anterior sugiere que el oxígeno en el enlace V-O-soporte juega un papel importante en esta reacción [58]. En este aspecto, la densidad electrónica sobre el vanadio incrementa en orden de $\text{VO}_x/\text{SiO}_2 < \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{VO}_x/\text{ZrO}_2 < \text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ [58]. La alta densidad electrónica del vanadio facilita el rompimiento del enlace V-O-CH₃ que determina la velocidad durante la oxidación de metanol.

Con base en lo anterior, en la figura 4.21 se presentan los resultados de conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para materiales catalíticos de vanadio soportados en óxido de silicio calcinados a 750°C. Se observa que la inclusión de dos o más iones metálicos diferentes al vanadio (Fe, Mo) mejora el comportamiento catalítico con respecto al catalizador que tiene solamente vanadio. De la misma manera se observa que a 450°C todos los materiales han convertido más del 50 % en mol de metanol y especialmente el material con carga de 1,5 % en masa de vanadio e hierro (0,75 % en masa de vanadio y 0,75 % en masa de hierro) que incluye ácido nítrico durante la síntesis (1,5VFe/SiO₂-750-ácido) alcanza una conversión de metanol de 91,3 % en mol a 516 °C.

Así, el orden decreciente para la conversión de metanol sobre estos catalizadores es: 1,5VFe/SiO₂-750-ácido (91,3 % en mol a 516 °C) > 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido (83,9 % en mol a 520 °C) > 3,0VFeMo/SiO₂-750 (83,3 % en mol a 535 °C) > 1,5VFeMo/SiO₂-750 (79,9 % en mol a 538 °C) > 1,5V/SiO₂-750 (67,5 % en mol a 478 °C) > 1,5VFe/SiO₂-750 (64,6 % en mol a 506 °C).

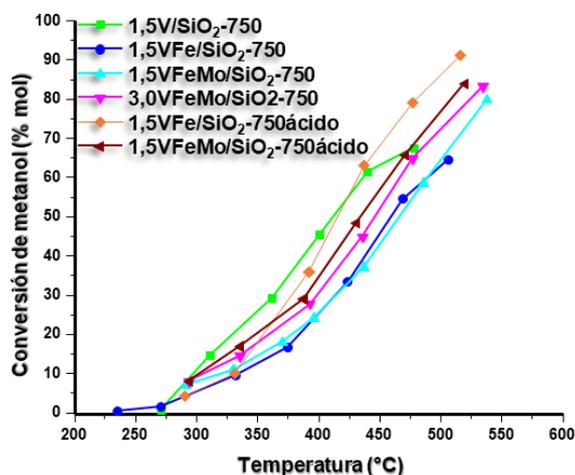


Figura 4. 21 Variación de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores 1,5V/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750; 1,5VFeMo/SiO₂-750; 3,0VFeMo/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

Con el fin de poder comparar la actividad catalítica, a una temperatura de reacción definida, para cada uno de los materiales sintetizados (calcinados a 750°C), en la tabla 4.5 se presentan los resultados de actividad catalítica para una temperatura de reacción fue 475 °C

Tabla 4. 5 Conversión de metanol empleando catalizadores de vanadio calcinados 750 °C. Temperatura de reacción de 475 °C

Material	Conversión de metanol (% en mol)	Actividad catalítica (mmol _{CH₃OH} *h ⁻¹ /g _{cata})
1,5V/SiO ₂ -750	66,9	98,9
1,5VFe/SiO ₂ -750	56,5	83,5
1,5VFeMo/SiO ₂ -750	53,4	78,9
3,0VFeMo/SiO ₂ -750	63,3	93,6
1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido	77,8	115,0
1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido	67,9	100,4

Los catalizadores más activos fueron aquellos con dos o más iones metálicos como especies activas, lo que podría relacionarse con un posible efecto de cooperación de fases entre las especies metálicas. ($1,5\text{VFe}/\text{SiO}_2\text{-750-ácido} > 1,5\text{VFeMo}/\text{SiO}_2\text{-750-ácido} > 1,5\text{V}/\text{SiO}_2\text{-750} > 3,0\text{VFeMo}/\text{SiO}_2\text{-750} > 1,5\text{VFe}/\text{SiO}_2\text{-750} > 1,5\text{VFeMo}/\text{SiO}_2\text{-750}$). Al incluir hierro o hierro y molibdeno junto al vanadio, se forman capas o interfaces que pueden comunicarse unas con otras y por lo tanto generar una cooperación que influye en la activación de la molécula de metanol. Importante reconocer que la cooperación de fases requiere que las dos o más fases tengan contacto una con otra con el fin de facilitar su cooperación a escala atómica [56]. En este aspecto, el método de síntesis sol-gel garantiza una interacción a nivel atómico en la medida que todos los precursores son mezclados en un mismo momento. Por otra parte, el uso de ácido nítrico durante la síntesis permite obtener materiales más activos debido a la influencia en la hidrólisis de los precursores y así en la distribución de las especies metálicas. No se debe considerar que el medio ácido influya en el tipo de especie final ya que los materiales son secados y luego calcinados en atmósfera oxidante, lo cual conlleva a tenerlos con el mayor estado de oxidación posible (Fe^{3+} , Mo^{6+} y V^{5+}).

En la figura 4.22 (parte a y b) se presenta la selectividad a dimetil éter en función de la temperatura de reacción y conversión de metanol. Dimetil éter es formado a bajas temperaturas de reacción y conversiones de metanol debido a reacciones de deshidratación sobre sitios ácido de los catalizadores. En este aspecto, la formación de dimetil éter incluye la adsorción de metanol sobre grupos OH (ácido Brønsted) presentes en el material o en su defecto sobre los cationes metálicos (ácidos de Lewis) para formar el ion metoxonio (CH_3OH_2^+) el cual pierde agua originando un radical metilo (CH_3^+).

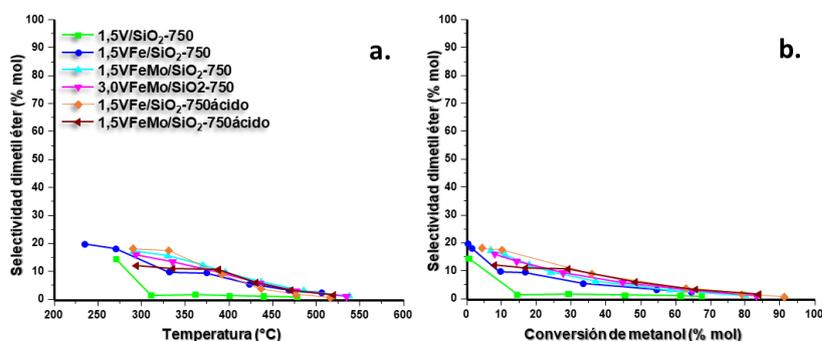


Figura 4. 22 Selectividad a dimetil éter en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: $1,5\text{V}/\text{SiO}_2\text{-750}$; $1,5\text{VFe}/\text{SiO}_2\text{-750}$; $1,5\text{VFeMo}/\text{SiO}_2\text{-750}$; $3,0\text{VFeMo}/\text{SiO}_2\text{-750}$; $1,5\text{VFe}/\text{SiO}_2\text{-750-ácido}$ y $1,5\text{VFeMo}/\text{SiO}_2\text{-750-ácido}$.

Por otra parte, otra molécula de metanol se adsorbe sobre sitios básicos formado especies metóxi (CH_3O^-) que luego reaccionan con el radical metilo produciendo dimetil éter. Dentro de los materiales evaluados el menos selectivo a dimetil éter es el material con carga de 1,5 % en masa de vanadio ($1,5\text{V}/\text{SiO}_2\text{-750}$). La menor selectividad hacia

dimetil éter, se puede explicar con base en la diferencia de electronegatividad entre el vanadio y el oxígeno (1,81), este alto valor genera que el enlace V-O este más polarizado y el oxígeno actué como base de Lewis. De esta manera, ocurre la adsorción de metanol para formar grupos metóxi que fácilmente llevan a la formación de formaldehído. Lo anterior se evidencia en la figura (figura 4.16a y b) donde el material catalítico más selectivo hacia formaldehído es efectivamente (1,5V/SiO₂-750).

La selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción y de la conversión de metanol (figura 4.23) presenta un incremento marcado a medida que aumenta la temperatura de reacción y/o la conversión de metanol. Se puede observar que el material más selectivo a formaldehído es el material con una carga de 1,5 % en masa de vanadio (1,5V/SiO₂-750). Como se mencionó anteriormente, la diferencia de electronegatividad entre el vanadio y el oxígeno (1,81) hace del átomo de oxígeno una base de Lewis que potencia la adsorción disociativa del metanol para generar una especie metóxi adsorbida y un grupo OH adsorbido. Posteriormente el grupo metóxi pierde el átomo de hidrógeno que puede reaccionar con el grupo OH para formar agua, o en su defecto participar en las reacciones competitivas que llevan a la formación de formiato de metilo, ácido fórmico o CO₂ más agua.

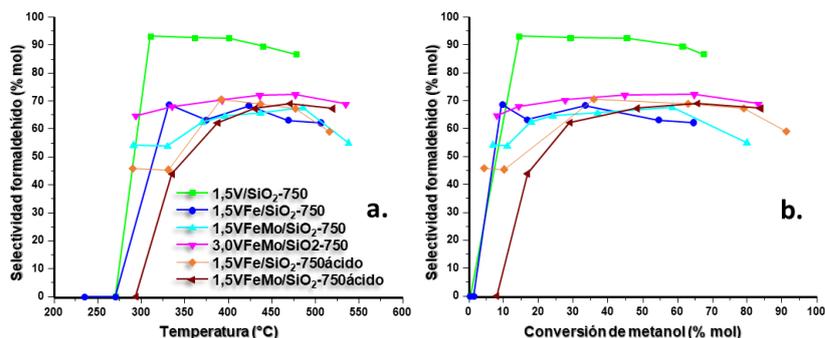


Figura 4. 23 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: 1,5V/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750; 1,5VFeMo/SiO₂-750; 3,0VFeMo/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

De acuerdo con los valores de figura 4.23, y con el fin de comparar la selectividad hacia formaldehído para unas condiciones definidas, en la tabla 4.6 se presentan los valores de selectividad y rendimiento a formaldehído obtenidos para una conversión de metanol es del 50 % en mol. Respecto a la selectividad a formaldehído, el orden decreciente para los catalizadores estudiados es: 1,5V/SiO₂-750 > 3,0VFeMo/SiO₂-750 > 1,5VFe/SiO₂-750-ácido > 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido > 1,5VFeMo/SiO₂-750 > 1,5VFe/SiO₂-750. Por tanto, la incorporación de hierro al catalizador de vanadio favorece una disminución de la selectividad a formaldehído.

Por otra parte, la presencia de un medio ácido en la síntesis del catalizador con V-Fe-Mo (1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido) supone una variación muy pequeña respecto del catalizador preparado por el método sol-gel usualmente empleado en este trabajo.

Tabla 4. 6 Selectividad y rendimiento a formaldehído empleando catalizadores de vanadio-hierro-molibdeno. Conversión de metanol de 50 % en mol.

Material catalítico	Selectividad CH ₂ O (%mol)	Rendimiento CH ₂ O (%mol)
1,5V/SiO ₂ -750	91,6	45,8
1,5VFe/SiO ₂ -750	64,0	32,0
1,5VFeMo/SiO ₂ -750	66,9	33,5
3,0VFeMo/SiO ₂ -750	72,2	36,1
1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido	69,6	34,8
1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido	67,7	33,9

Por otra parte, la variación de la selectividad hacia los productos de oxidación total (dióxido de carbono y monóxido de carbono) en función de la temperatura de reacción y la conversión de metanol se presentan comparativamente en la figura 4.24 y 4.25, respectivamente.

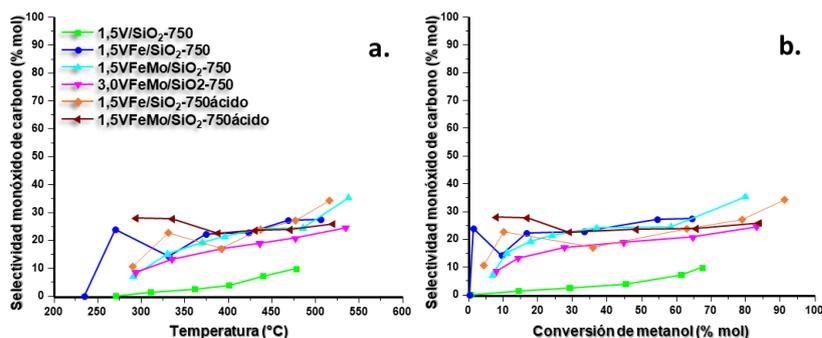


Figura 4.24. Selectividad a monóxido de carbono en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) para los catalizadores: 1,5V/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750; 1,5VFeMo/SiO₂-750; 3,0VFeMo/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

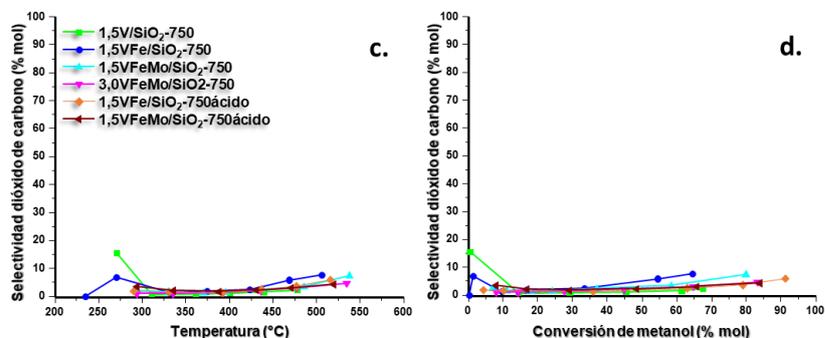


Figura 4.25. Variación de la selectividad a dióxido de carbono en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: 1,5V/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750; 1,5VFeMo/SiO₂-750; 3,0VFeMo/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

En general, se observa que el material catalítico más activo (1,5VFe/SiO₂-750) presenta un valor de selectividad a monóxido de carbono de 34,3 % en mol a la máxima conversión de metanol estudiada (91,3 % en mol de metanol) lo cual lleva a sugerir que durante el proceso de oxidación catalítica de metanol se está formando ácido fórmico que reacciona con metanol de la alimentación y por reacción de deshidratación se produce monóxido de carbono y agua. Por otra parte, el material más selectivo a formaldehído (1,5V/SiO₂-750) es quien presenta menor valor de selectividad a monóxido de carbono (9,7 % en mol) lo cual demuestra la importancia de los sitios redox de V⁵⁺/V⁴⁺ en la oxidación selectiva del alcohol, evitando la formación de ácido fórmico y de esta manera del óxido de carbono (CO). En cuanto a la producción de dióxido de carbono (CO₂), a conversiones superiores de 50 % en mol de metanol se observa para todos los catalizadores valores menores al 10 % en mol. La producción de CO₂ es atribuida a procesos de oxidación total que incluyen la formación inicial de formaldehído, luego ácido fórmico el cual finalmente se oxida a CO₂. Igualmente, se debe contemplar que la producción de CO₂ es resultado de la oxidación total de los intermediarios formados como dimetil éter, dimetoximetano y formiato de metilo debido a la alta temperatura de reacción.

En la figura 4.26 se presenta la distribución de los productos de reacción cuando la conversión de metanol es del 20 y 70 % en mol. Se observa para los dos valores de conversión e independientemente del material catalítico que el producto mayoritario es formaldehído seguido de monóxido de carbono. La formación de este último confirma el rol de los materiales catalíticos evitando la oxidación total de metanol que conduciría a la formación de dióxido de carbono. A 20 % en mol de conversión de metanol el material más selectivo a formaldehído (92,7 % en mol) es 1,5V/SiO₂-750 mientras que el menos selectivo a formaldehído (48,9 % en mol) es el material 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido. Comparando estos dos materiales el de menor selectividad a formaldehído permitió la obtención de dimetil éter (10,8 % en mol) y de formiato de metilo (11 % en mol).

Así, la inclusión de otros cationes permite la selectividad a formaldehído, pero a su vez también la formación de otros productos debido a la variedad de sitios ácidos (formación de dimetil éter) y redox (formación de formaldehído y formiato de metilo).

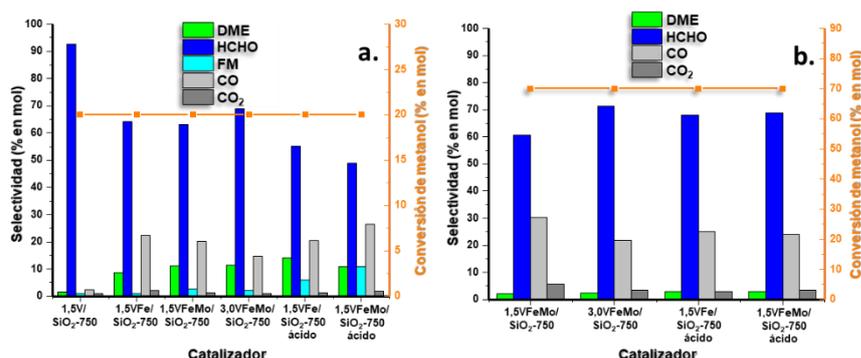


Figura 4.26. Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la conversión de metanol fue 20 % en mol (a) y 70 % en mol (b) para los catalizadores: 1,5V/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750; 1,5VFeMo/SiO₂-750; 3,0VFeMo/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

Por otra parte, en la tabla 4.7 se presentan algunas de las propiedades de cada metal que podrían tener alguna influencia sobre la selectividad durante el proceso. Para ello, se han tenido en cuenta sólo aquellos estados de oxidación que se han detectado en los diferentes estudios llevados a cabo durante la oxidación de metano y metanol.

Se observa que entre los tres metales (V, Fe y Mo) empleados el que presenta mayor diferencia de electronegatividad con respecto al oxígeno es vanadio, seguido del hierro y finalmente el molibdeno. Estas diferencias son importantes y permiten confirmar que entre mayor diferencia de electronegatividad más selectivo a formaldehído es el material. Por ejemplo, al comparar los materiales con carga de 1,5 % en masa de metal cuando la conversión de metanol es del 50 % en mol, se observa que el catalizador 1,5V/SiO₂-750 es el más selectivo (91,6 % en mol) con respecto al material con hierro 1,5Fe/SiO₂-750 (35,6 % en mol), mientras que el material de molibdeno, 1,5Mo/SiO₂-750 no alcanza la conversión del 50 % en mol de metanol. Por otra parte, cuando se emplea el hierro acompañado de otro ion metálico como el molibdeno o vanadio, se observa para los materiales con carga de 1,5 % en masa mayor selectividad a formaldehído con el catalizador 1,5FeMo/SiO₂-750 (74,4 % en mol) con respecto al material catalítico 1,5VFe/SiO₂-750 (64,0 % en mol). En este caso, la cooperación entre las fases de hierro y molibdeno es un poco más efectiva y uno de los factores que se puede asociar es la mayor acidez del molibdeno debido a su mayor valor de electronegatividad, así como, a su mayor valor de radio atómico que puede influir en la quimisorción disociativa del metanol.

Tabla 4. 7 Propiedades atómicas de los metales empleados como especies activas para la oxidación catalítica de metanol (Elaboración propia)

Propiedad	Vanadio	Hierro	Molibdeno	Silicio	Oxígeno
Electronegatividad	1,63	1,83	2,16	1,9	3,44
Estado de oxidación	+4, +5	+2, +3	+5, +6	+4	-2
Radio atómico (pm)	171	155	190	111	60
Diferencia de electronegatividad con respecto al oxígeno	1,81	1,71	1,28	1,54	--
Primera energía de ionización (kJ/mol)	650	762	684	786	1313

Finalmente, se comprueba que la oxidación catalítica de metanol se ve influenciada por el tipo de material catalítico. De esta manera, materiales con presencia de sitios ácidos Brønsted o Lewis tienden a la formación de dimetil éter a bajas temperaturas. Por otra parte, sitios redox favorecen la formación de formaldehído el cual a medida que aumenta la temperatura de reacción se oxida a ácido fórmico, este se puede oxidar a dióxido de carbono o reaccionar con metanol para producir monóxido de carbono. Así mismo, el formaldehído también puede seguir otra ruta, reaccionando con metanol de la alimentación o adsorbido para la formación de dimetoximetano o formiato de metilo.

4.3 Oxidación catalítica de metano

La transformación de metano, el mayor componente de gas natural en productos de mayor valor ha sido una tarea difícil ya que el metano es extremadamente difícil de activar. En la molécula de metano, que consiste de un átomo de C rodeado por cuatro átomos de H (CH_4), la hibridación sp^3 de los orbitales atómicos del carbono hacen el enlace carbono-hidrógeno muy fuerte. Así mismo, una barrera para convertir metano en productos químicos útiles es que los productos son menos estables termodinámicamente que el CH_4 y por lo tanto son convertidos en productos no deseados, como óxidos de carbono [63].

La activación del enlace C-H (440 kJ/mol) en el metano es un primer paso crucial en su combustión u oxidación selectiva [64]. Una vez el primer enlace ha sido roto, reacciones secuenciales de oxidación a CO₂ y H₂O son relativamente fáciles. Un entendimiento básico de la activación de los enlaces C-H en el metano es de vital importancia ya que esto permite evaluar la influencia de los parámetros catalíticos y de proceso sobre la velocidad y eficiencia [65]. Varios tipos de catalizadores (incluyendo óxidos no reducibles, óxidos reducibles y metales) son capaces de oxidar el metano con una variación de eficiencias importante. En este aspecto, es más difícil activar los enlaces C-H en el metano que en otros hidrocarburos debido a la adsorción débil del metano sobre óxidos o superficies metálicas oxidadas [66]. Así, una fuerte adsorción de un hidrocarburo saturado es un prerrequisito para la oxidación, pero factores distintos a la fuerza del enlace C-H también afectan la velocidad del proceso.

Otro aspecto importante que dificulta la activación del metano es la ausencia de un momento dipolar en la molécula, lo cual implica que el metano necesita un campo eléctrico local relativamente alto para ser polarizado y permitir un ataque nucleofílico o electrofílico [67].

La oxidación parcial o total de metano sobre óxidos requiere relativamente altas temperaturas; bajo estas circunstancias, evidencias de trabajos sobre catalizadores de acoplamiento de metano, sugieren que las contribuciones de la fase gaseosa para la oxidación pueden ser muy importantes [68]. Por ejemplo, hay evidencia que radicales metilo pueden ser observados en la fase gaseosa que rodea los óxidos a temperatura tan baja como 773 K [69]. A pesar de lo anterior, la activación inicial del enlace C-H es un proceso catalizado sobre la superficie del catalizador lo cual involucra una rotura homolítica o heterolítica. Hasta el momento, no hay un acuerdo general acerca del verdadero mecanismo involucrado ya que el enlace C-H en el metano es débilmente ácido (pK_a=46), lo cual permite sugerir que los sitios de la superficie capaces de desprotonar el metano deben ser fuertemente básicos [63].

Por otra parte, se ha propuesto que la activación del enlace C-H ocurre a través de la desprotonación, sin embargo, la evidencia que soporta tal propuesta no es enteramente clara. Por ejemplo, se ha comparado la actividad de varios óxidos para la conversión de metano con las propiedades ácido-base de los catalizadores, pero se ha fallado en encontrar una correlación simple. La propuesta sugiere, que tanto sitios ácidos como básicos son importantes y racionalizan los resultados sugiriendo la ocurrencia de un par ácido-base como el sitio activo, el cual se comprende de un catión metálico (el sitio ácido) y un anión óxido (el sitio básico) [70]. De esta manera, la desprotonación conduciría a la formación de un grupo OH adsorbido y un ion CH₃⁻ enlazado a un catión metálico.

El primer paso, considerado como el más difícil y de mayor consumo de energía de cualquier proceso de oxidación de metano, es su activación; esta incluye la rotura del enlace C-H para formar H* y CH₃* [71]. Sin embargo, dependiendo de las condiciones, el destino de los radicales metilo, los cuales determinan la cinética del proceso, puede variar fuertemente. Así, a temperaturas menores de 600 °C, la mayoría de los radicales

metilo se combinan reversiblemente con oxígeno molecular para formar el radical metil peróxido ($CH_3^* + O_2 \leftrightarrow CH_3OO^*$) el cual juega un rol clave en la formación de productos oxigenados. Al mismo tiempo, reacciones endotérmicas de oxidación de radicales metilo a temperaturas menores de 900°C son muy lentas. ($CH_3^* + O_2 \leftrightarrow CH_3O^* + O^{**}$) o ($CH_3^* + O_2 \leftrightarrow CH_2O + OH$). Por lo tanto, en el rango de temperatura de 600 a 900 °C, conocido como la ventana de etileno y a pesar de que haya una alta concentración de oxígeno comparada con la de los radicales metilo, el principal canal para el consumo de estos radicales es su recombinación para formar etano ($CH_3^* + CH_3^* \leftrightarrow C_2H_6$). A temperaturas superiores a 900 °C las reacciones llevan a la oxidación total de metano [71].

En cuanto a los diferentes catalizadores empleados para la oxidación selectiva de metano, materiales de molibdeno soportados sobre óxido de silicio han sido evaluados y se considera que tres diferentes especies de molibdeno son formadas sobre la sílice dependiendo de la carga. Altas cargas (5 % en masa) de molibdeno generan más especies tipo puente Mo-O-Mo con respecto a sitios de molibdeno terminal Mo=O, estos últimos considerados de ser responsables de la selectividad a formaldehído [72]. Por otra parte, óxidos de vanadio son considerados de generar la inserción selectiva de oxígeno en los radicales metilo formados luego de la abstracción de hidrógeno debido a sus propiedades redox [73]. Así, el sitio catalítico es un ion $V^{\delta+}$ o $Mo^{\delta+}$ en un estado ligeramente reducido [74], [75]. La presencia de estos óxidos parcialmente reducidos influye positivamente en los ciclos redox de las superficies catalíticas, permitiendo que ocurran de manera más rápida [74].

Con base en lo anterior, se ha establecido para la oxidación de metano que tipo de productos y el rendimiento estimado en función de la temperatura de reacción (Figura 4.27). Se destaca, que en el rango de temperatura entre 400 y 600°C se da la formación de productos oxigenados con rendimientos inferiores al 5 % en mol; por otra parte, entre 600 y 900°C se favorece el acoplamiento oxidativo de metano para la formación de etano y eteno. Así mismo, se observa la obtención de gas de síntesis (mezcla $CO + H_2$) en rangos de temperatura entre 500 y 1200°C. Finalmente, a temperaturas superiores a 1200 °C se favorece la combustión produciendo dióxido de carbono y agua ($CO_2 + H_2O$) [71].

De acuerdo con lo anterior, durante la oxidación parcial de metano el primer paso se basa en generar la adsorción disociativa (homolítica) de la molécula de metano sobre el material catalítico. De esta manera la adsorción del metano e hidrógeno puede ser sobre sitios M-O, M=O, M-O-M o M-O-S (M= metal y S= soporte). El sitio donde ocurra la adsorción dependerá principalmente del tipo de metal que se emplea, importante, la electronegatividad, estado de oxidación y radio atómico ya que favorecerá o no la disociación del enlace C-H del metano.

Por otra parte, la transferencia de carga de la molécula de interés a la superficie del catalizador y viceversa es un factor clave en la activación, razón por la cual, la estructura electrónica del catalizador es de suma importancia y controla la reactividad [76]. En la activación del metano mediante un rompimiento homolítico del enlace C-H bajo condiciones oxidativas, se requiere de un catalizador aceptor de electrones (conductores

tipo p) para formar un radical metilo [77]. Por otra parte, la activación de oxígeno molecular el cual también es un proceso difícil, requiere electrones del sistema los cuales se pueden obtener de catalizadores donadores de electrones o catalizadores tipo n [78]. De esta manera, una actividad habitual para modificar las propiedades físicas y químicas de óxidos metálicos es el dopado. Mediante este método, la conductividad de los óxidos puede ser modificada y así su actividad catalítica. El cambio en las propiedades electrónicas como el nivel de Fermi y la conductividad eléctrica son influenciadas principalmente por la valencia del catión dopante y la matriz de acogida, además de la ubicación del dopante (intersticial o sustitucional) [67].

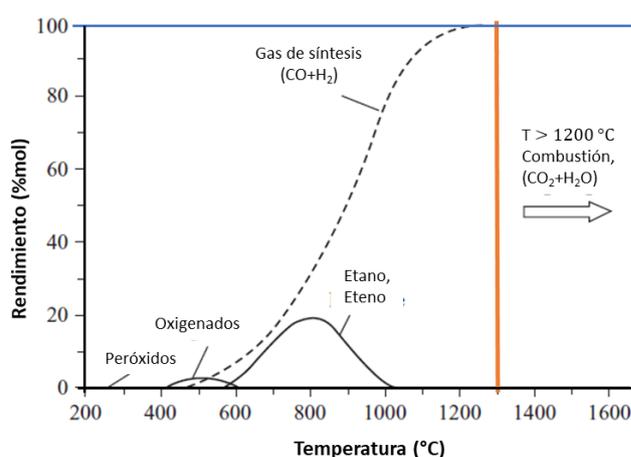


Figura 4. 27 Rango de temperatura de formación y rendimientos de los principales productos de la oxidación parcial de metano [71].

En este aspecto, durante la activación del enlace C-H del metano sobre óxidos dopados en los cuales se genera un agujero electrónico adyacente al dopante de baja valencia, se forma un centro O^{\cdot} con un fuerte carácter de radical. La actividad del centro O^{\cdot} depende de la distribución de carga y del spin sobre el átomo de oxígeno y los que lo rodean [79]. Asumiendo, un agujero electrónico enlazado a O^{2-} , el centro O^{\cdot} resultante es un ácido de Lewis fuerte y puede capturar electrones fácilmente. Si el metano está presente en fase gaseosa, los electrones se suministran al centro O^{\cdot} en forma de átomo de hidrógeno formando un grupo hidroxilo y un radical metilo [67].

Por otra parte, el enlace C-H de la molécula de metano se puede activar sobre centros ácido-base mediante un rompimiento heterolítico. De esta manera, una serie de óxidos metálicos han mostrado ser activos en la activación del metano en condiciones oxidativas [80]. Está bien definido que las propiedades básicas juegan un rol esencial ya que permiten la adsorción de la débilmente ácida molécula de metano. La adsorción de metano sobre óxidos básicos genera un fragmento cargado negativamente coordinado al catión metálico y un fragmento cargado positivamente coordinado al oxígeno básico de

la red del óxido. Dependiendo de la fuerza básica del óxido, el metano se disocia generando un anión metilo y un protón los cuales son anfóteros. De esta manera, dependiendo de la carga formal los fragmentos pueden actuar como ácidos de Lewis (carga formal de -1, hidruro o anión metilo) o como base de Lewis (carga formal de +1, protón o catión metilo) [67].

Con base en lo anterior, y partiendo de los resultados obtenidos durante la oxidación catalítica de metanol, en los cuales los materiales con presencia de dos o más cationes presentaron la mejor actividad, atribuida a la cooperación de fases; en la figura 4.28 se presenta la relación entre la conversión de metano y la temperatura de reacción, utilizando materiales catalíticos con cargas de 1,5 % en masa y calcinados a 750 °C de hierro-molibdeno ($1,5\text{FeMo}/\text{SiO}_2\text{-750}$), hierro-vanadio ($1,5\text{FeV}/\text{SiO}_2\text{-750}$) y vanadio-hierro-molibdeno ($1,5\text{VFeMo}/\text{SiO}_2\text{-750}$). En el rango de temperatura evaluado, se observa que el material más activo es $1,5\text{FeV}/\text{SiO}_2\text{-750}$ alcanzando una conversión de 2,1 % en mol de metano a 675 °C, seguido del material $1,5\text{VFeMo}/\text{SiO}_2\text{-750}$, 1,9 % en mol de metanol convertido a la misma temperatura y por último $1,5\text{FeMo}/\text{SiO}_2\text{-750}$ con una conversión de metano de 1,8 % en mol. Los valores obtenidos son comparables con reportes previos en los cuales se observa conversiones de metano entre 0,1 y 10 % en mol [81]–[83].

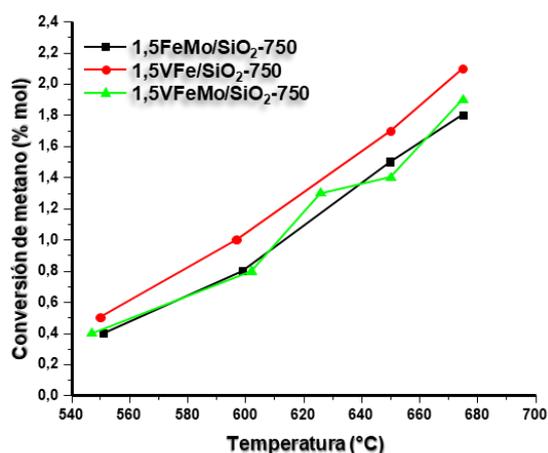


Figura 4. 28 Variación de la conversión de metano en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: $1,5\text{FeMo}/\text{SiO}_2\text{-750}$; $1,5\text{FeV}/\text{SiO}_2\text{-750}$ y $1,5\text{VFeMo}/\text{SiO}_2\text{-750}$.

La mayor actividad del material con hierro y vanadio se explica con respecto al enlace M-O (M= V o Fe) en la medida que la diferencia de electronegatividad con res-

pecto al oxígeno hace que este último actúe como una base de Lewis generando la abstracción del hidrógeno del metano debido a una rotura homolítica. El hidrógeno queda adsorbido sobre el oxígeno formando un grupo OH y por otra parte el radical metilo (CH_3^*) queda adsorbido sobre el catión (M-CH_3). Una vez formado el grupo metilo puede reaccionar con más oxígeno para generar el radical metil peróxido (CH_3OO^*) el cual es importante para la obtención de productos oxigenados como metanol o formaldehído. Para el caso particular, el rendimiento a metanol es inferior a 0,05 % en mol, valor inferior al límite de detección del equipo empleado. La relación entre la selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción y la conversión de metano se presenta en la figura 4.29. Se puede notar que el material más selectivo a formaldehído es el que presenta una carga de 1,5 % en masa de vanadio, hierro y molibdeno (1,5VFeMo/SiO₂-750) presentando una selectividad a la menor temperatura de reacción (547 °C) de 41,3 % en mol y de 24,4 % en mol a 675 °C. La mejor selectividad a formaldehído de este material se explica desde la cooperación de fases y la estructura de acogida en el material catalítico, en vista de que se tienen presente especies de vanadio (V₂O₅) de hierro (Fe₂O₃) y molibdeno (MoO₃) con el mayor estado de oxidación (sitios ácidos Lewis) que influyen en la activación de la molécula de metano y en reacciones selectivas a formaldehído mediante la formación inicial del radical metil peróxido. Otra opción para la obtención de formaldehído se basa en la formación previa de metanol por la reacción entre el grupo metilo adsorbido (CH_3^* -adsorbido) y oxígeno (de red o de alimentación), el metanol luego se oxida a formaldehído generando como subproducto hidrógeno [84].

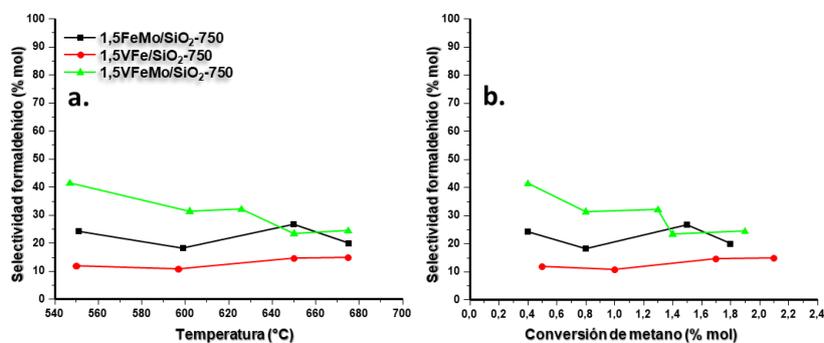


Figura 4. 29 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metano (b) para los catalizadores: 1,5FeMo/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750 y 1,5VFeMo/SiO₂-750.

En la figura 4.30 se muestran los valores de selectividad a monóxido de carbono (CO, con valores entre 40 y 70 % en mol) y a dióxido de carbono (CO₂, con valores entre 10 y 40 % en mol). Por tanto, la formación de los óxidos de carbono se debe, en gran medida, a la oxidación total de los productos intermedios de reacción.

De esta manera, el orden de formación de los productos de oxidación del metano iniciaría con la formación de metanol, este se oxida a formaldehído seguido de la formación de monóxido de carbono y finalmente dióxido de carbono. Que haya mayor valor de formación de monóxido de carbono con respecto a dióxido de carbono se atribuye a dos aspectos principales, el rol del material catalítico que minimiza la oxidación total llevando a productos oxigenados intermedios y el rango de temperatura que favorece la obtención de monóxido de carbono en lugar de CO₂ (Figura 4.30).

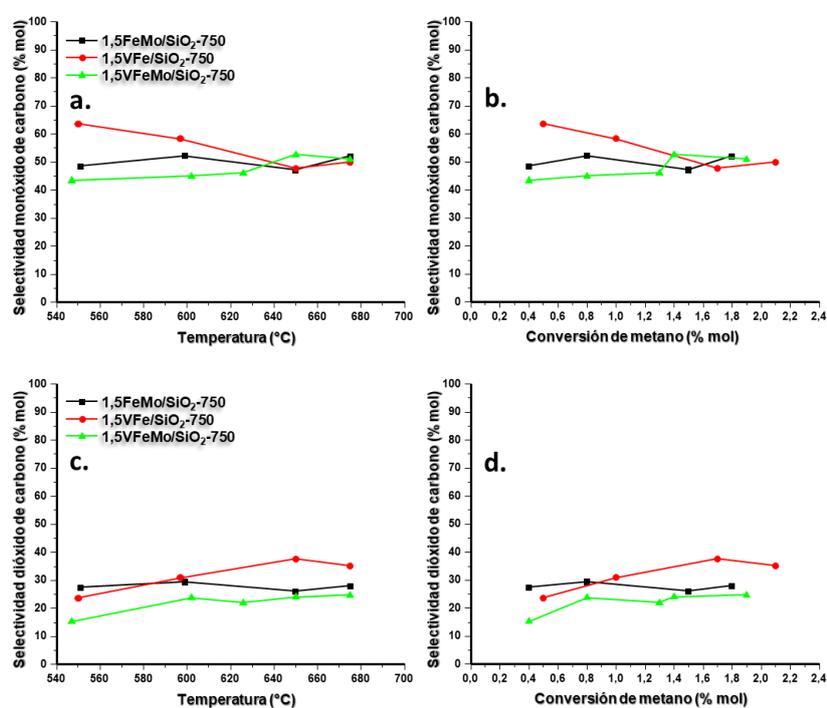


Figura 4. 30 Selectividad a monóxido de carbono en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) y selectividad a dióxido de carbono en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: 1,5FeMo/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750 y 1,5VFeMo/SiO₂-750.

En la figura 4.31 se presenta la distribución de los productos de reacción de la oxidación de metano a una temperatura de reacción de 550 y 650°C. A la menor temperatura (550°C) se observa que el material más selectivo a formaldehído es el sintetizado con los tres cationes, vanadio, hierro y molibdeno (1,5VFeMo/SiO₂-750; 40,6 % en mol), seguido del catalizador con hierro y molibdeno (1,5FeMo/SiO₂-750; 24,2 % en mol) y por último el material con vanadio e hierro (1,5VFe/SiO₂-750; 12,0 % en mol). La menor

selectividad hacia formaldehído del material 1,5VFe/SiO₂-750 se atribuye a que los enlaces M-O (M = V o Fe) presentan la mayor diferencia de electronegatividad (1,81 V-O y 1,71 Fe-O) lo cual genera mayor polaridad en el enlace; de esta manera, el oxígeno actúa como base de Lewis activando el metano para formar radicales metilo y grupos OH.

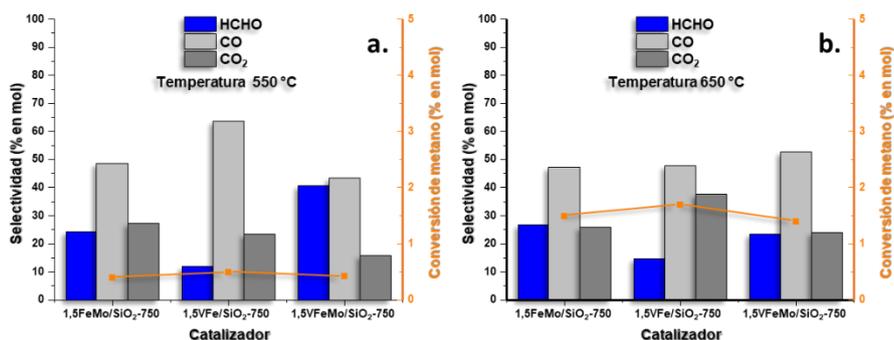


Figura 4. 31 Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la temperatura de reacción fue 550 °C (a) y 650 °C (b) para los catalizadores: 1,5FeMo/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750 y 1,5VFeMo/SiO₂-750.

A la mayor temperatura (650 °C) el material más selectivo presenta hierro y molibdeno (1,5FeMo/SiO₂-750; 26,8 % en mol) seguido del que tiene los tres cationes (1,5VFeMo/SiO₂-750; 23,4 % en mol), por último, el sintetizado con hierro y vanadio (1,5VFe/SiO₂-750; 14,7 % en mol). Relacionando nuevamente la selectividad de los materiales hacia formaldehído con referencia a la electronegatividad, se observa nuevamente que el material con vanadio y hierro (1,5VFe/SiO₂-750) es el menos selectivo debido a que los enlaces M-O (M = V) están más polarizados influyendo en la activación rápida de la molécula de metano. Por otra parte, el material más selectivo presenta hierro y molibdeno (1,5FeMo/SiO₂-750) el cual tendrá especies M-O (M = Fe) un poco polarizadas y especies M-O (M = Mo) con la menor diferencia de electronegatividad lo cual favorece la formación de especies intermediarias como el formaldehído.

La presencia de los dos o tres iones juega un rol importante en la selectividad a formaldehído ya sea que se forme por la oxidación de metanol, previamente formado, o por la reacción entre el grupo metilo adsorbido con oxígeno. En este aspecto, los tres iones presentes en baja carga en el material catalítico influyen en la multifuncionalidad de material. Así, los sitios activos del óxido metálico son generalmente multifuncionales y multimetálicos, usualmente son al menos bifuncionales y bimetálicos [56]. Dichos sitios activos cumplen varias funciones en el ciclo catalítico tales como: i) la quimisorción del metano, ii) abstracción de hidrógeno, iii) inserción de oxígeno y iv) desorción de los productos [56]. Se considera que solo una pequeña fracción de la superficie de los catalizadores es activa y puede ser causada por dislocaciones, pasos de cristal, esquinas, entre

otros. Lo anterior influye en el rendimiento catalítico, así como, también las diferentes variables del proceso como la temperatura, la presión y los tiempos de contacto entre los reactivos de alimentación y el catalizador [85].

En la figura 4.32 se presenta la relación entre la conversión de metano y la temperatura de reacción para materiales catalíticos preparados por el método sol-gel con la incorporación de ácido nítrico durante la síntesis. El uso de ácido nítrico cuando se emplean alcóxidos de silicio como precursores influye en la hidrólisis ya que un grupo alcóxido es protonado en un primer paso rápido y luego la densidad de electrones se retira del silicio haciéndolo más electrofílico [14]. De esta manera, la red final que se forma tiende a ser más lineal con respecto al procedimiento a pH mayores. Con base en lo anterior, el uso de ácido nítrico influye en la distribución (dispersión) de las especies metálicas cargadas sobre el óxido de silicio lo cual afecta su comportamiento catalítico en la oxidación parcial de metano. En la figura 4.32 se observa que el material menos activo de la serie que incluye ácido durante la síntesis es el que tiene una carga de 0,5 % en masa de hierro, sin embargo, presenta mayor actividad (a 675°C) con respecto a todos los materiales (FeMo, VFe, VFeMo) preparados sin la inclusión de ácido durante la síntesis. La mayor actividad del material (0,5Fe/SiO₂-750-ácido) a 675°C se atribuye a la alta dispersión de las especies de hierro que se confirma por los resultados de difracción de rayos X (figura 3.2) donde no se observa picos atribuidos a especies de hierro. De esta manera, especies asiladas M-O (M = Fe) generan la activación de la molécula de metano mediante el rompimiento del enlace C-H. La rotura del enlace se condiciona inicialmente por el oxígeno del enlace Fe-O que quimisorbe el hidrógeno formando un grupo OH quedando el radical metilo en fase gaseosa o adsorbido sobre la superficie del catalizador formando Fe-CH₃* o sobre oxígeno enlazado al hierro Fe-O-CH₃. El radical metilo posteriormente, puede formar metanol (reaccionando con grupos OH) o radicales metil peróxido (si reacciona con oxígeno) que posteriormente conducirán a la formación de formaldehído y óxidos de carbono. Entre los otros materiales (1,5FeMo/SiO₂-750-ácido, 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido) a la mayor temperatura de reacción no se aprecian diferencias, siendo la conversión 3,1, 3,0 y 3,1 % en mol de metano, respectivamente. Se observa para el material 1,5VFe/SiO₂-750-ácido una disminución en la conversión de metano a la mayor temperatura lo cual sugiere que a dicha temperatura se comienza a desactivar el catalizador.

La mayor actividad de los materiales en los cuales se incluyó ácido nítrico durante la síntesis, con respecto a los materiales que no incluyeron ácido se puede atribuir a las propiedades físicas y químicas del catalizador en la medida que: i) el medio ácido influye en la hidrólisis del precursor de silicio, ii) las reacciones de condensación en medio ácido conllevan a la formación de estructuras más lineales, lo cual favorece la disponibilidad de los centros activos del catalizador, iii) la dispersión de las especies metálica sobre la sílice es mayor, lo cual se confirma en los difractogramas (figura 3.12) donde se observa picos asignados a óxidos de hierro menos definidos cuando se emplea ácido nítrico durante la síntesis. De la misma manera, en el espectro FTIR (figura 3.13) se observa menor intensidad en la banda alrededor de 666 cm⁻¹ la cual es atribuida a

vibraciones de extensión y flexión Si-O-M, confirmando la mayor dispersión del metal sobre la sílice.

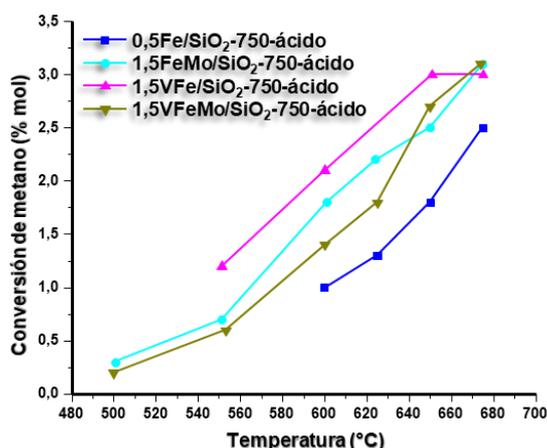


Figura 4. 32 Variación de la conversión de metano en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: 0,5Fe/SiO₂-750-ácido; 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

La selectividad a formaldehído (figura 4.33) disminuye con el aumento de la temperatura y conversión de metano. Se observa a la mayor temperatura de reacción (675°C) que el material más selectivo a formaldehído (32 % en mol) presenta una carga de hierro de 0,5 % en masa (0,5Fe/SiO₂-750-ácido). De esta manera, la reacción puede proceder por el mecanismo de abstracción de hidrógeno en el cual el hidrógeno reacciona con oxígeno enlazado al hierro Fe-O para formar grupos hidroxilo y radicales metilo CH₃* [86]. De esta manera los radicales metilo (CH₃*) reaccionan con oxígeno para formar grupos metóxi sobre oxígeno enlazado a hierro (Fe-O-CH₃) que posteriormente llevan a la formación de formaldehído. Por otra parte, los grupos metóxi pueden reaccionar con grupos OH para la formación de metanol, sin embargo, una vez formado se oxida para dar formaldehído. En cuanto a los demás materiales, la presencia de dos o más cationes hace del catalizador más activo, sin embargo, se disminuye la selectividad hacia formaldehído, en la medida que habrá mayor disponibilidad de especies activas que lleven a reacciones secuenciales de oxidación total.

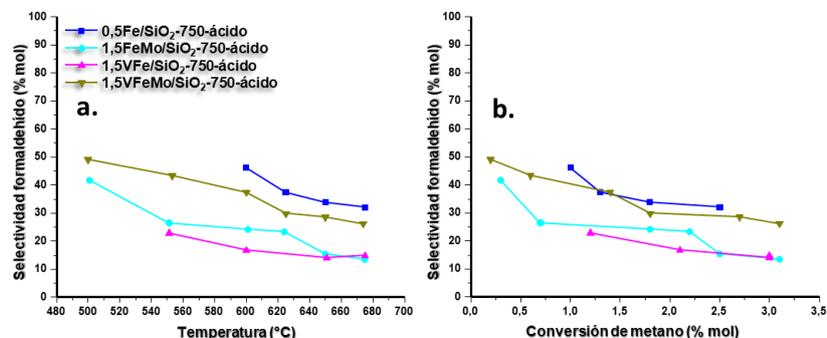


Figura 4. 33 Selectividad a formaldehído en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metano (b) para los catalizadores: 0,5Fe/SiO₂-750-ácido; 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

La relación entre la selectividad a monóxido y dióxido de carbono en función de la temperatura de reacción y la conversión de metano se presenta en la figura 4.34. Los valores de selectividad a monóxido de carbono (CO) están en el rango de 20 y 60 % en mol. Respecto a la selectividad a CO, el orden decreciente para estos catalizadores es: 1,5VFe/SiO₂-750-ácido > 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido > 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido > 0,5Fe/SiO₂-750-ácido.

La tendencia presentada es inversa con respecto a la selectividad hacia formaldehído, de esta manera el material más selectivo hacia formaldehído es el menos selectivo a CO. Con base en la tendencia presentada, el material catalítico estaría logrando favorecer la formación de metanol, segundo producto intermedio en la oxidación de metano, de acuerdo con la siguiente secuencia $CH_4 \rightarrow CH_3OH \rightarrow HCHO \rightarrow HCOOH \rightarrow CO \rightarrow CO_2 + H_2O$ [84], [86]. Así mismo, el monóxido de carbono se puede formar por una ruta indirecta mediante una reacción de deshidratación de ácido fórmico. En cuanto a la selectividad a dióxido de carbono (CO₂) los valores se encuentran en un rango entre 10 y 40 % en mol, presentando todos los materiales un comportamiento muy similar de incremento de la selectividad con el aumento de la conversión de metano y la temperatura de reacción.

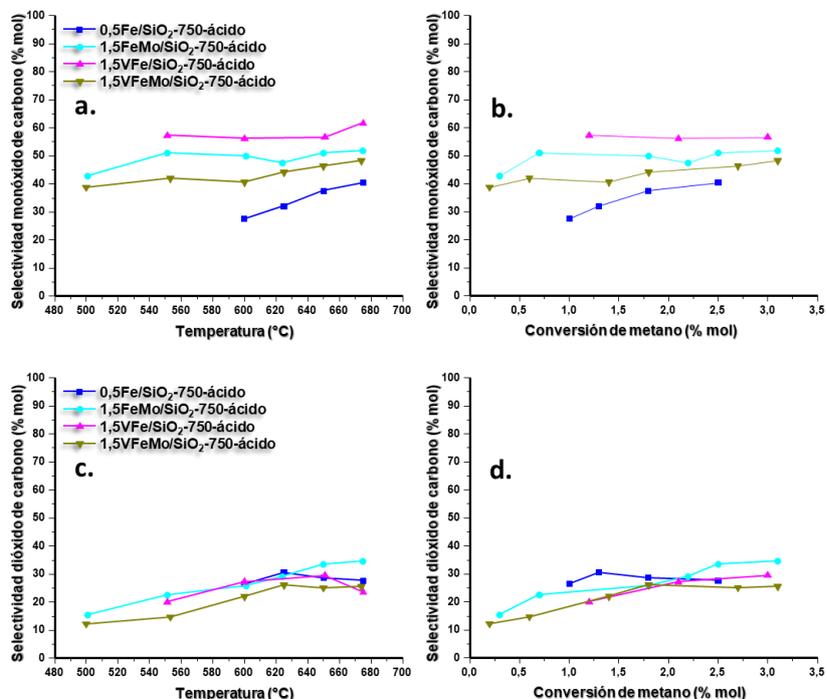


Figura 4.34 Selectividad a monóxido de carbono (a, b) en función de la temperatura de reacción (a) y de la conversión de metanol (b) y selectividad a dióxido de carbono (c, d) en función de la temperatura de reacción (c) y de la conversión de metanol (d) para los catalizadores: 0,5Fe/SiO₂-750-ácido; 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

En la figura 4.35 se presentan los resultados de los materiales catalíticos en función de la selectividad y conversión de metano evaluados a dos temperaturas, 550°C y 650°C. A la menor temperatura, 550°C (figura 4.26a) la mayor conversión de metano (1,2 % en mol) la presenta el material 1,5VFe/SiO₂-750-ácido con una selectividad a formaldehído de 22,8 % en mol. Por otra parte, la mayor selectividad a formaldehído (43,3 % en mol) la presenta el material 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido con una conversión de 0,6 % en mol. Finalmente, el material 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido presenta una conversión de 0,7 % en mol de metano y una selectividad a formaldehído de 26,5 % en mol. De esta manera, el orden decreciente para el rendimiento a formaldehído de estos materiales catalíticos es: 1,5VFe/SiO₂-750-ácido > 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido > 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido. Por otra parte, a la mayor temperatura de reacción, 650°C (figura 4.26b) el orden de rendimiento a formaldehído de los materiales catalíticos es: 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido > 0,5Fe/SiO₂-750-ácido > 1,5VFe/SiO₂-750-ácido > 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido.

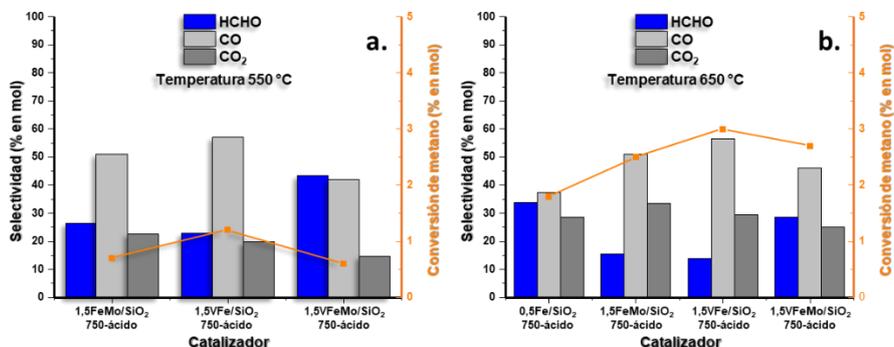


Figura 4. 35 Productos de reacción en función del tipo de catalizador cuando la temperatura de reacción fue 550 °C (a) y 650 °C (b) para los catalizadores: 0,5Fe/SiO₂-750-ácido; 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

Por tanto, la temperatura de reacción influye en el rendimiento del proceso catalítico de oxidación de metano a metanol y formaldehído. De esta manera, al incrementar la temperatura de reacción se aumenta la velocidad de reacción en la medida que: i) aumenta el número de moléculas de metano con igual o superior energía de activación y ii) aumento del número de choques entre las moléculas de metano y oxígeno como reactivos de alimentación, además de los choques entre los productos que se van formando. Por otra parte, el aumento de la temperatura de reacción influye en el tipo de productos que se obtendrá. Como se mencionó previamente el rendimiento a metanol es inferior a 0,05 % en mol razón por lo cual no se identificó por cromatografía de gases picos asociados a este producto.

Por otra parte, con base en los resultados de conversión de metano a la mayor temperatura de reacción (675°C) en la tabla 4.8 se compara los valores obtenidos entre los materiales catalíticos sintetizados por el método sol-gel sin el uso de ácido nítrico y los catalizadores preparados empleando el ácido. En todos los casos los materiales en los que se incluyó ácido presentaron mayor actividad. La mayor actividad se relaciona con la dispersión de las especies de óxidos metálicos, sugiriendo la presencia de sitios aislados que incrementan la actividad catalítica. De esta manera, la hipótesis de sitio aislado establece que los oxígenos de red de la superficie reactiva deben estar espacialmente aislados uno de otro en grupos definidos sobre la superficie del catalizador para lograr selectividad [56]. Así, los oxígenos de los enlaces metal-oxígeno (previamente clasificados) están aislados favoreciendo la activación del metano.

Tabla 4.8. Conversión de metano sobre catalizadores de hierro, molibdeno y vanadio.

Catalizador	Conversión de metano (% en mol)
1,5FeMo/SiO ₂ -750	1,8
1,5FeMo/SiO ₂ -750-ácido	3,1
1,5VFe/SiO ₂ -750	2,1
1,5VFe/SiO ₂ -750-ácido	3,0
1,5VFeMo/SiO ₂ -750	1,9
1,5VFeMo/SiO ₂ -750-ácido	3,1
0,5Fe/SiO ₂ -750-ácido	2,5

Con el fin de reconocer la distribución de los productos empleando materiales catalíticos con y sin la inclusión de ácido nítrico, en la figura 4.36 se presentan los resultados de conversión de metano y selectividad a formaldehído, así como a dióxido y monóxido de carbono cuando la reacción se llevó a cabo a 675°C.

En general, se observa en mayor conversión de metano con los materiales sintetizados en medio ácido (aquellos que incluyen ácido nítrico durante la síntesis). Así, el orden de actividad catalítica, basada en la conversión de metano, para estos catalizadores es: 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido (3,1 % en mol) \geq 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido (3,1 % en mol) > 1,5VFe/SiO₂-750-ácido (3,0 % en mol) > 0,5Fe/SiO₂-750-ácido (2,5 % en mol) > 1,5VFe/SiO₂-750 (2,1 % en mol) > 1,5VFeMo/SiO₂-750 (1,9 % en mol) > 1,5FeMo/SiO₂-750 (1,8 % en mol).

Como se mencionó previamente, la incorporación del ácido nítrico (con la disminución del pH de la solución) influye en la hidrólisis del precursor de silicio (TEOS) lo cual a su vez influye en la distribución (dispersión) de las especies metálicas en el catalizador y de esta manera se puede considerar que especies aisladas M-O influyen en la activación del metano.

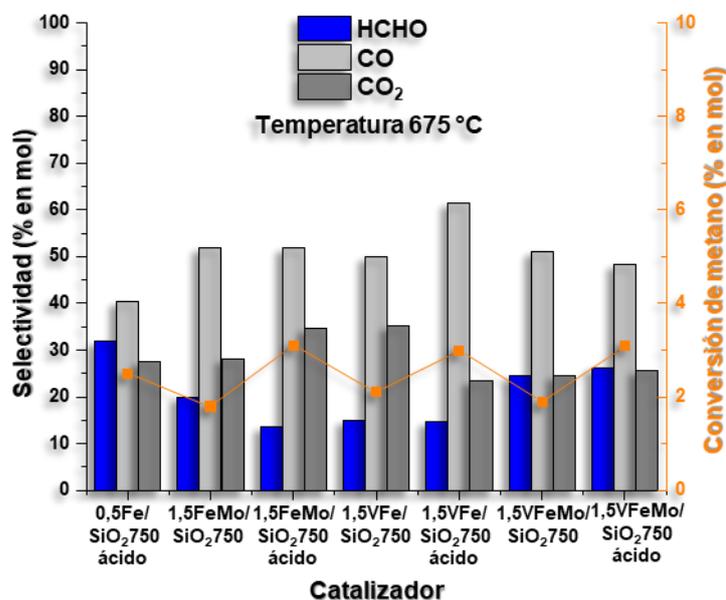


Figura 4. 36 Comparación de los productos de reacción en función del tipo de catalizador: 0,5Fe/SiO₂-750-ácido; 1,5FeMo/SiO₂-750; 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido; 1,5VFe/SiO₂-750; 1,5VFe/SiO₂-750-ácido; 1,5VFeMo/SiO₂-750 y 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido.

En cuanto a la distribución de los productos, la mayor selectividad hacia formaldehído se observa para el catalizador 0,5Fe/SiO₂-750-ácido (selectividad del 32,0 % en mol) a una conversión de metano de 2,5 % en mol.

Por tanto, el orden de los catalizadores con referencia a la selectividad a formaldehído es: 0,5Fe/SiO₂-750-ácido (32,0 % en mol) > 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido (26,2 % en mol) > 1,5VFeMo/SiO₂-750 (24,4 % en mol) > 1,5FeMo/SiO₂-750 (20,0 % en mol) > 1,5VFe/SiO₂-750 (14,9 % en mol) > 1,5VFe/SiO₂-750-ácido (14,8 % en mol) > 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido (13,5 % en mol).

Sin embargo, y con base en la anterior distribución, a 675°C no se observa una tendencia tan clara frente a la selectividad a formaldehído, por el contrario, al comparar cada tipo de catalizador (preparados en ausencia o en presencia de ácido nítrico) se observa cierta correlación, lo cual permite atribuir una influencia al medio ácido de la síntesis sobre la selectividad hacia el aldehído.

4.4 Conclusiones

La baja actividad catalítica de los materiales de silicio sin carga de metales, calcinados a 750 °C (6,41 % en mol de conversión de metanol a 530 °C) se debe a que no presentan sitios activos metálicos y a su vez los grupos OH que pudieran actuar como bases de Lewis y conducir alguna reacción se encuentran en una baja proporción debido a la alta temperatura de calcinación. En cuanto a la sílice calcinada a 450 °C se observa más actividad (40,16 % en mol de conversión de metanol a 420 °C) atribuida a la presencia de grupos Silanol (Si-OH).

Se observa un efecto sinérgico entre el hierro y el molibdeno ya que comparando los resultados con los materiales de hierro sobre óxido de silicio cuando la conversión de metanol fue del 50 % en mol los materiales bimetalicos presentan mayores valores de selectividad a formaldehído. Así, el material catalítico 1,5Fe/SiO₂-750 presenta una selectividad de 35,6 % en mol a formaldehído mientras que el material 1,5FeMo/SiO₂-750 produce una selectividad de 74,4 % en mol a formaldehído.

La mejor actividad en la oxidación catalítica de metanol es observada cuando se emplearon dos o más iones metálicos como especies activas lo cual se relaciona con la cooperación de fases entre las especies metálicas. Al incluir hierro o hierro y molibdeno junto al vanadio, se forman capas o interfases que pueden comunicarse unas con otras y por lo tanto generar una cooperación que influye en la activación de la molécula de metanol. Importante reconocer que la cooperación de fases requiere que las dos o más fases tengan contacto una con otra con el fin de facilitar su cooperación a escala atómica.

En los procesos de oxidación catalítica la temperatura de reacción influye en el rendimiento del proceso. De esta manera, al incrementar la temperatura de reacción se aumenta la velocidad de reacción en la medida que aumenta el número de moléculas de metano con igual o superior energía de activación y aumenta del número de choques entre las moléculas de metano y oxígeno como reactivos de alimentación, además de los choques entre los productos que se van formando.

En la oxidación catalítica de metano la activación del enlace C-H es el primer paso crucial en la formación de productos de oxidación parcial o productos de combustión; una vez el primer enlace C-H es roto, el fragmento resultante CH₃ es altamente reactivo y dependiendo de la disponibilidad y tipos de centros activos se llevan a cabo reacciones de oxidación parcial hacia metanol y formaldehído o de combustión produciendo CO₂ y H₂O.

Durante la oxidación catalítica de metano se observa que el material más activo sin emplear ácido durante la síntesis es 1,5FeV/SiO₂-750 alcanzando una conversión de 2,1 % en mol de metano a 675°C, seguido del material 1,5FeVMo/SiO₂-750, 1,9 % en mol de metanol convertido a la misma temperatura y por último 1,5FeMo/SiO₂-750 con una conversión de metano de 1,8 % en mol.

La mayor actividad (2,1 % en mol de metano convertido) del material 1,5FeV/SiO₂-750 entre los materiales que se prepararon sin incluir ácido durante la síntesis, en la oxidación catalítica de metano se explica con respecto al enlace M-O (M= V o Fe) en la medida que la diferencia de electronegatividad con respecto al oxígeno hace que este último actúe como una base de Lewis generando la abstracción del hidrógeno del metano debido a una rotura homolítica.

La mejor selectividad a formaldehído (41,3 % en mol a 547°C) durante la oxidación catalítica de metano del material 1,5VFeMo/SiO₂-750 (sin ácido durante la síntesis) se explica desde la cooperación de fases y la estructura de acogida en el material catalítico, en vista que se tienen presentes especies de vanadio (V₂O₅) de hierro (Fe₂O₃) y molibdeno (MoO₃) con el mayor estado de oxidación (sitios ácido Lewis) que influyen en la activación de la molécula de metano y en reacciones selectivas a formaldehído mediante la formación inicial del radical metil peróxido

El uso de ácido nítrico influye en la distribución (dispersión) de las especies metálicas cargadas sobre el óxido de silicio, lo cual afecta su comportamiento catalítico en la oxidación parcial de metano. De esta manera, cuando la temperatura de reacción es 550 °C, el orden de rendimiento a formaldehído de los materiales catalíticos con inclusión de ácido durante la síntesis es: 1,5VFe/SiO₂-750-ácido > 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido > 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido. Por otra parte, a 650 °C, el orden de rendimiento a formaldehído de los materiales catalíticos es: 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido > 0,5Fe/SiO₂-750-ácido > 1,5VFe/SiO₂-750-ácido > 1,5FeMo/SiO₂-750-ácido.

El bajo rendimiento a metanol, inferior a 0,05 % en mol, valor inferior al límite de detección del equipo empleado se atribuye principalmente a dos aspectos: i) la temperatura de reacción (entre 550 y 700°C) conduce a reacciones secuenciales y/o a la descomposición del metanol. En este aspecto, a menores temperaturas no se activa la molécula de metano lo cual no permite su evaluación. ii) estabilidad, termodinámicamente el metanol es el producto menos estable de los productos que se puede obtener durante la oxidación catalítica de metano y a pesar de evaluar diferentes condiciones de flujo y tiempos de contacto, el valor de rendimiento no es favorable empleando los materiales de estudio.

4.5 Referencias

- [1] D. Delgado *et al.*, “Influence of Phase Composition of Bulk Tungsten Vanadium Oxides on the Aerobic Transformation of Methanol and Glycerol,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 10, pp. 1204–1211, 2018.
- [2] J. M. Tatibouët, “Methanol oxidation as a catalytic surface probe,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 148, no. 2, pp. 213–252, 1997.
- [3] R. J. Farrauto and R. M. Heck, “Environmental catalysis into the 21st century,” *Catal. Today*, vol. 55, no. 1–2, pp. 179–187, Jan. 2000.
- [4] P. Forzatti and G. Groppi, “Catalytic combustion for the production of energy,” *Catal. Today*, vol. 54, no. 1, pp. 165–180, Nov. 1999.
- [5] D. A. Skoog, F. J. . Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Sexta. México: CENAGE Learning, 2008.
- [6] Y. C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan, and I. E. Wachs, “Photo-oxidation of methanol using MoO₃TiO₂: Catalyst structure and reaction selectivity,” *J. Catal.*, vol. 94, no. 1, pp. 108–119, Jul. 1985.
- [7] J. S. Chung, R. Miranda, and C. O. Bennett, “Mechanism of partial oxidation of methanol over MoO₃,” *J. Catal.*, vol. 114, no. 2, pp. 398–410, Dec. 1988.
- [8] M. Ai, “Catalytic activity for the oxidation of methanol and the acid-base properties of metal oxides,” *J. Catal.*, vol. 54, no. 3, pp. 426–435, Oct. 1978.
- [9] N. Pernicone, F. Lazzarin, G. Liberti, and G. Lanzavecchia, “On the mechanism of CH₃OH oxidation to CH₂O over MoO₃-Fe₂(MoO₄)₃ catalyst,” *J. Catal.*, vol. 14, no. 4, pp. 293–302, Aug. 1969.
- [10] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Surface Chemistry and Chemical Modification,” in *Sol-Gel Science*, United states: Academic Press Inc., 1990, pp. 616–672.
- [11] C. J. Brinker and G. Scherer, “Structural Evolution during Consolidation,” in *Sol-Gel Science*, San Diego: Academic Press, 1990, pp. 514–615.
- [12] J. He, Y. Li, D. An, Q. Zhang, and Y. Wang, “Selective oxidation of methane to formaldehyde by oxygen over silica-supported iron catalysts,” *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 288–294, 2009.
- [13] G. M. Pajonk, “Aerogel Synthesis,” in *Catalyst Preparation Science and Engineering*, J. Regalbuto, Ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2007, pp. 31–44.
- [14] B. Heinrichs, S. Lambert, N. Job, and J. P. Pirard, “Sol-Gel Synthesis of Supported Metals,” in *Catalyst Preparation Science and Engineering*, Taylor & Francis Group, 2007, pp. 163–208.

-
- [15] C. Perego and P. Villa, "Catalyst preparation methods," *Catal. Today*, vol. 34, pp. 281–305, 1997.
- [16] A. Bakhtyari and M. R. Rahimpour, "Methanol to Dimethyl Ether," in *Methanol*, 1st ed., Elsevier B.V., 2018, pp. 281–312.
- [17] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, and M. R. Rahimpour, "Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 82, pp. 150–172, Aug. 2014.
- [18] B. T. H. Adkins and P. D. Perkins, "The behavior of methanol over aluminum and zinc oxides," *J. Phys. Chem.*, vol. 32, no. 2, pp. 221–224, 1928.
- [19] C. D. Chang, "Hydrocarbons from methanol," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–118, 1983.
- [20] T. Mole and J. A. Whiteside, "Conversion of methanol to ethylene over ZSM-5 zeolite in the presence of deuterated water," *J. Catal.*, vol. 75, no. 2, pp. 284–290, Jun. 1982.
- [21] J. Spivey, "Review: Dehydration catalysts for the methanol/dimethyl ether reaction," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 110, no. 1, pp. 123–142, 1991.
- [22] J. Bandiera and C. Naccache, "Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres," *Appl. Catal.*, vol. 69, no. 1, pp. 139–148, Jan. 1991.
- [23] L. Kubelková, J. Nováková, and K. Nedomová, "Reactivity of surface species on zeolites in methanol conversion," *J. Catal.*, vol. 124, no. 2, pp. 441–450, Aug. 1990.
- [24] S. R. Blazzkowski and R. A. Van Santent, "Density Functional Theory Calculations of the Activation of Methanol by a Brønsted Zeolitic Proton," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 11728–11738, 1995.
- [25] S. R. Blazzkowski and R. A. van Santen, "The Mechanism of Dimethyl Ether Formation from Methanol Catalyzed by Zeolitic Protons," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 21, pp. 5152–5153, 1996.
- [26] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, and J. Perregaard, "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 2, pp. 147–152, Feb. 2005.
- [27] Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, and J. Shen, "Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether," *Thermochim. Acta*, vol. 434, no. 1–2, pp. 22–26, Aug. 2005.
- [28] B. R. Yeo *et al.*, "The surface of iron molybdate catalysts used for the selective oxidation of methanol," *Surf. Sci.*, vol. 648, pp. 163–169, 2016.
- [29] T. C. R. Rocha *et al.*, "The silver-oxygen system in catalysis: New insights by near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 13, pp. 4554–4564, 2012.

-
- [30] B. M. Reddy, "Redox Properties of Metal Oxides," in *Metal Oxides Chemistry and Applications*, J. L. G. Fierro, Ed. New York, EE.UU: Taylor & Francis Group, 2006, pp. 215–236.
- [31] A. J. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzelmann, and R. Schlögl, "The correlation of subsurface oxygen diffusion with variations of silver morphology in the silver-oxygen system," *J. Catal.*, vol. 182, no. 2, pp. 417–429, 1999.
- [32] H. Schubert, U. Tegtmeier, D. Herein, X. Bao, M. Muhler, and R. Schlögl, "On the relation between catalytic performance and microstructure of polycrystalline silver in the partial oxidation of methanol," *Catal. Letters*, vol. 33, no. 3–4, pp. 305–319, 1995.
- [33] G. J. Millar and M. Collins, "Industrial Production of Formaldehyde using Polycrystalline Silver Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 33, pp. 9247–9265, 2017.
- [34] I. E. Wachs and R. J. Madix, "The Oxidation of Methanol on Ag (110) Catalyst," *Surf. Sci.*, vol. 76, pp. 531–558, 1978.
- [35] D. Delgado *et al.*, "Tungsten-titanium mixed oxide bronzes: Synthesis, characterization and catalytic behavior in methanol transformation," *Appl. Catal. A Gen.*, May 2019.
- [36] M. Soriano, A. Chiericato, S. Zamora, F. Basile, F. Cavani, and J. M. López Nieto, "Promoted Hexagonal Tungsten Bronzes as Selective Catalysts in the Aerobic Transformation of Alcohols : Glycerol and Methanol," *Top. Catal.*, vol. 59, pp. 178–185, 2016.
- [37] I. A. Fisher and A. T. Bell, "A Mechanistic Study of Methanol Decomposition over Cu/SiO₂, ZrO₂/SiO₂, and Cu/ZrO₂/SiO₂," *Journ.*, vol. 184, pp. 357–376, 1999.
- [38] S. T. Yong, C. W. Ooi, S. P. Chai, and X. S. Wu, "Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9541–9552, 2013.
- [39] M. Manzoli, A. Chiorino, and F. Boccuzzi, "Decomposition and combined reforming of methanol to hydrogen: A FTIR and QMS study on Cu and Au catalysts supported on ZnO and TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 57, no. 3, pp. 201–209, 2005.
- [40] G. Busca, J. Lamotte, J. Claude Lavalley, and V. Lorenzelli, "FT-IR Study of the Adsorption and Transformation of Formaldehyde on Oxide Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 17, pp. 5197–5202, 1987.
- [41] G. A. M. Hussein, N. Sheppard, M. I. Zaki, and R. B. Fahim, "Infrared spectroscopic studies of the reactions of alcohols over group IVB metal oxide catalysts. Part 1. - Propan-2-ol over TiO₂, ZrO₂ and HfO₂," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 87, no. 16, pp. 2655–2659, 1991.
- [42] N. W. Cant, S. P. Tonner, D. L. Trimm, and M. S. Wainwright, "Isotopic labeling studies of the mechanism of dehydrogenation of methanol to methyl formate over

-
- copper-based catalysts,” *J. Catal.*, vol. 91, no. 2, pp. 197–207, 1985.
- [43] R. Zhang, Y. Sun, and S. Peng, “In situ FTIR studies of methanol adsorption and dehydrogenation over Cu/SiO₂ catalyst,” *Fuel*, vol. 81, no. 11–12, pp. 1619–1624, 2002.
- [44] A. A. Pechenkin, S. D. Badmaev, V. D. Belyaev, and V. A. Sobyenin, “Performance of bifunctional CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst in dimethoxymethane steam reforming to hydrogen-rich gas for fuel cell feeding,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 535–543, 2015.
- [45] Y. Meng, T. Wang, S. Chen, Y. Zhao, X. Ma, and J. Gong, “Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane on V₂O₅-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, no. 1, pp. 161–172, 2014.
- [46] H. Liu and E. Iglesia, “Selective One-Step Synthesis of Dimethoxymethane via Methanol or Dimethyl Ether Oxidation on H_{3+n}V_nMo_{12-n}PO₄₀ Keggin Structures,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 39, pp. 10840–10847, 2003.
- [47] H. Zhao, S. Bennici, J. Shen, and A. Auroux, “Nature of surface sites of V₂O₅-TiO₂/SO₄²⁻ catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to dimethoxymethane,” *J. Catal.*, vol. 272, no. 1, pp. 176–189, May 2010.
- [48] J. Y. Bo, S. Zhang, and K. H. Lim, “Steam reforming of formaldehyde on Cu(100) surface: A density functional study,” *Catal. Letters*, vol. 129, no. 3–4, pp. 444–448, 2009.
- [49] S. Braun, L. G. Appel, V. L. Camorim, and M. Schmal, “Thermal spreading of MoO₃ onto silica supports,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 28, pp. 6584–6590, 2000.
- [50] J. Tatibouet, “A structure-sensitive oxidation reaction: Methanol on molybdenum trioxide catalysts,” *J. Catal.*, vol. 72, no. 2, pp. 375–378, 2004.
- [51] T.-J. Yang and J. H. Lunsford, “Partial oxidation of methanol to formaldehyde over molybdenum oxide on silica,” *J. Catal.*, vol. 103, no. 1, pp. 55–64, Jan. 1987.
- [52] M. A. Bañares and J. L. G. Fierro, “Methane-Selective Oxidation of Silica-Supported Molybdenum (VI) Catalysts Structure and Catalytic Performance,” in *Catalytic selective oxidation*, no. Vi, Washington, DC: American Chemical Society, 1993, pp. 354–367.
- [53] L. Kong *et al.*, “Green and rapid synthesis of iron molybdate catalyst by mechanochemistry and their catalytic performance for the oxidation of methanol to formaldehyde,” *Chem. Eng. J.*, vol. 364, pp. 390–400, May 2019.
- [54] H. Adkins and W. R. Peterson, “The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum, and iron-molybdenum oxides,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, no. 4, pp. 1512–1520, 1931.
- [55] M. Bowker, M. House, A. Alshehri, C. Brookes, E. K. Gibson, and P. P. Wells, “Selectivity determinants for dual function catalysts: applied to methanol selective

-
- oxidation on iron molybdate,” *Catal. Struct. React.*, vol. 1, no. 2, pp. 95–100, 2015.
- [56] R. K. Grasselli, “Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis,” *Top. Catal.*, vol. 21, no. 1–3, pp. 79–88, 2002.
- [57] M. Massa, R. Häggblad, S. Hansen, and A. Andersson, “Oxidation of methanol to formaldehyde on cation vacant Fe-V-Mo-oxide,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 408, no. 1–2, pp. 63–72, 2011.
- [58] B. M. Weckhuysen and D. E. Keller, “Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis,” *Catal. Today*, vol. 78, pp. 25–46, 2003.
- [59] I. E. Wachs, G. Deo, M. V. Juskelis, and B. M. Weckhuysen, “Methanol oxidation over supported vanadium oxide catalysts: New fundamental insights about oxidation reactions over metal oxide catalysts from transient and steady state kinetics,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 109, pp. 305–314, Jan. 1997.
- [60] G. Deo and I. E. Wachs, “Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol,” *J. Catal.*, vol. 146, no. 2, pp. 323–334, Apr. 1994.
- [61] I. E. Wachs *et al.*, “Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Supported Vanadia Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 161, no. 1, pp. 211–221, Jun. 1996.
- [62] I. E. Wachs *et al.*, “Fundamental Studies of Butane Oxidation over Model-Supported Vanadium Oxide Catalysts: Molecular Structure-Reactivity Relationships,” *J. Catal.*, vol. 170, no. 1, pp. 75–88, Aug. 1997.
- [63] R. M. Navarro, M. A. Peña, and J. L. G. Fierro, “Methane Oxidation on Metal Oxides,” in *Metal Oxides Chemistry and Applications*, J. L. G. Fierro, Ed. New York, EE.UU: Taylor & Francis Group, 2006, pp. 463–482.
- [64] J. T. Grant, J. M. Venegas, W. P. McDermott, and I. Hermans, “Aerobic Oxidations of Light Alkanes over Solid Metal Oxide Catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 5, pp. 2769–2815, 2018.
- [65] M. J. Cheng and W. A. Goddard, “The critical role of phosphate in vanadium phosphate oxide for the catalytic activation and functionalization of n-butane to maleic anhydride,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 12, pp. 4600–4603, 2013.
- [66] I. E. Wachs, J.-M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, V. V. Gulians, and J. B. Benziger, “In situ Raman spectroscopy studies of bulk and surface metal oxide phases during oxidation reactions,” *Catal. Today*, vol. 32, no. 1–4, pp. 47–55, Dec. 1996.
- [67] P. Schwach, X. Pan, and X. Bao, “Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 13, pp. 8497–8520, 2017.
- [68] E. Kleimenov *et al.*, “XPS investigations of VPO catalysts under reaction conditions,” *Surf. Sci.*, vol. 575, no. 1–2, pp. 181–188, Jan. 2005.

-
- [69] D. Lesser, G. Mestl, and T. Turek, "Transient behavior of vanadyl pyrophosphate catalysts during the partial oxidation of n-butane in industrial-sized, fixed bed reactors," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 510, pp. 1–10, Jan. 2016.
- [70] V. R. Choudhary and V. H. Rane, "Acidity/basicity of rare-earth oxides and their catalytic activity in oxidative coupling of methane to C2-hydrocarbons," *J. Catal.*, vol. 130, no. 2, pp. 411–422, Aug. 1991.
- [71] V. Arutyunov, "Direct Methane to Methanol: Historical and Kinetics Aspects," in *Methanol: Science and Engineering*, Elsevier B.V., 2018, pp. 129–172.
- [72] M. Ravi, M. Ranocchiari, and J. A. van Bokhoven, "The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol—A Critical Assessment," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 52, pp. 16464–16483, 2017.
- [73] C. V. Loricera, M. C. Alvarez-Galvan, R. Guil-Lopez, A. A. Ismail, S. A. Al-Sayari, and J. L. G. Fierro, "Structure and Reactivity of sol-gel V/SiO₂ Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Formaldehyde," *Top. Catal.*, vol. 60, no. 15–16, pp. 1129–1139, 2017.
- [74] M. C. Alvarez-Galvan, N. Mota, M. Ojeda, S. Rojas, R. M. Navarro, and J. L. G. Fierro, "Direct methane conversion routes to chemicals and fuels," *Catal. Today*, vol. 171, no. 1, pp. 15–23, Aug. 2011.
- [75] T. Blasco, P. Concepcion, J. M. Lopez Nieto, and J. Perez Pariente, "Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of VAPO-5 for the Oxydehydrogenation of Propane," *J. Catal.*, vol. 152, no. 1, pp. 1–17, Mar. 1995.
- [76] M. Eichelbaum *et al.*, "The electronic factor in alkane oxidation catalysis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 10, pp. 2922–2926, 2015.
- [77] Z. Zhang, X. E. Verykios, and M. Baerns, "Effect of Electronic Properties of Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane on Their Selectivity and Activity," *Catal. Rev.*, vol. 36, no. 3, pp. 507–556, 2007.
- [78] E. N. Voskresenskaya, A. G. Anshits, and V. Roguleva, "Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling," *Catal. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 101–143, 1995.
- [79] N. Dietl, M. Schlangen, and H. Schwarz, "Thermal hydrogen-atom transfer from methane: The role of radicals and spin states in oxo-cluster chemistry," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 23, pp. 5544–5555, 2012.
- [80] P. Käßner and M. Baerns, "Comparative characterization of basicity and acidity of metal oxide catalysts for the oxidative coupling of methane by different methods," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 139, no. 1–2, pp. 107–129, 1996.
- [81] O. Benlounes, S. Mansouri, C. Rabia, and S. Hocine, "Direct oxidation of methane to oxygenates over heteropolyanions," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 309–312, Sep. 2008.

-
- [82] R. Polnišer, M. Štolcová, M. Hronec, and M. Mikula, "Structure and reactivity of copper iron pyrophosphate catalysts for selective oxidation of methane to formaldehyde and methanol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 400, pp. 122–130, 2011.
- [83] J. Xu *et al.*, "Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu- and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor," *Catal. Today*, vol. 270, pp. 93–100, 2016.
- [84] M. Brown and N. Parkyns, "Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde," *Catal. Today*, vol. 8, pp. 305–335, 1991.
- [85] S. P. S. Andrew, "Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 1431–1445, 1981.
- [86] E. V. Starokon, M. V. Parfenov, S. S. Arzumanov, L. V. Pirutko, A. G. Stepanov, and G. I. Panov, "Oxidation of methane to methanol on the surface of FeZSM-5 zeolite," *J. Catal.*, vol. 300, pp. 47–54, 2013.

Capítulo 5. Comparación entre la oxidación catalítica de metano y metanol

Resumen

En el presente capítulo se presenta una comparación de los resultados de actividad catalítica en los procesos de oxidación de metano y metanol. La comparación se hace empleando catalizadores de hierro, molibdeno y hierro-molibdeno, sintetizados por el mismo método sol-gel (modificando el pH) reportado en capítulos anteriores ya que fueron los materiales que presentaron mejor comportamiento en la oxidación selectiva de metano y metanol. De esta manera, se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores por diferentes métodos físicos y químicos, así como, los resultados de actividad catalítica en la oxidación de metano y metanol. Se observa que el control del pH durante la síntesis por el método sol-gel mejora la dispersión de los metales en la matriz de sílice. En cuanto a la actividad catalítica, a pesar de que la temperatura de activación para la oxidación de metano es marcadamente mayor que para la oxidación de metanol, los resultados catalíticos muestran alguna correlación entre estas dos reacciones, tanto para la actividad catalítica como para la selectividad a formaldehído.

5.1 Síntesis de catalizadores

Como se describió en el capítulo 3, para la síntesis de los materiales se toma inicialmente la cantidad de TEOS requerida para la preparación de 3 gramos de material catalítico, por otra parte, se prepara una disolución homogénea en etanol con la masa requerida del precursor del componente activo (sal orgánica de hierro o molibdeno, tabla 3.1) dependiendo del porcentaje en masa que se requiera. Para el caso particular de comparación en la oxidación catalítica de metano y metanol, se prepararon materiales con cargas de 0,5 y 1,5 % en masa. Por otra parte, se prepara una disolución homogénea en etanol de ácido oxálico (agente estructurante) con la masa requerida, de acuerdo con la relación TEOS/agente estructurante 1/1. Posteriormente se adiciona al recipiente que contiene TEOS la disolución etanólica del componente activo (hierro o molibdeno), la disolución etanólica de ácido oxálico y por último el volumen de agua requerido de acuerdo con la relación molar TEOS /agua de 1/4.

Luego de tener la disolución anterior se inicia el proceso de formación del gel cubriendo el recipiente con papel ParafilmM® y agitando a 300 rpm durante 7 horas a 60 °C, una vez cumplido este tiempo se retira el papel y se espera la formación del gel. Posteriormente, inicia el proceso térmico que se divide en dos pasos, el secado y la calcinación en aire. El secado se realiza a 105°C por 12 horas y posteriormente se calcina a 750°C empleando una rampa de calentamiento de 1 °C por minuto. Las muestras así obtenidas fueron nombradas 0.5Fe/Si, 1.5Fe/Si, 1.5FeMo/Si y 1.5Mo/Si. De la misma manera, se sintetizaron catalizadores ajustando el pH a 1 por la adición de ácido nítrico, las muestras fueron denominadas 0.5Fe/Si-pH y 1.5FeMo/Si-pH.

Por otra parte, otro catalizador fue preparado por impregnación húmeda incipiente (1.5FeMo/Si-imp) para comparar con los materiales preparados por el método sol-gel. Para este material, el soporte fue sílice comercial (Aerosil-200®) con un área superficial de 200 m²/g (\pm 25m²/g), los precursores de hierro y molibdeno fueron los mismos usados en los materiales preparados por sol-gel. Así, la sílice fue impregnada con soluciones etanólicas de los precursores metálicos en la concentración definida, posteriormente fueron secados a 105 °C por 12 horas y calcinados a 750°C durante 6 horas, empleando la misma rampa de calentamiento. En la tabla 5.1 se presentan algunas de las características de los materiales sintetizados, la sigla N.d hace referencia a que dicha información no está disponible.

Tabla 5.1 Características de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Tratamiento ácido	Carga de metal (% en masa)	Fe+Mo/(Fe+Mo+Si) (relación atómica - XPS)	Mo/(Fe+Mo) relación atómica	
				Interior	Superficie
0,5Fe/Si	No	0,5 Fe	0,25	--	--
1,5Fe/Si		1,5 Fe	N.d	--	--
1,5Mo/Si		1,5 Mo	N.d	--	--
1,5FeMo/Si		0,75 Fe y 0,75 Mo	0,71	0,37	0,66
0,5Fe/Si-pH	Si	0,5 Fe	0,21	--	--
1,5FeMo/Si-pH		0,75 Fe y 0,75 Mo	0,78	0,37	0,67
1,5FeMo/Si-imp	No	0,75 Fe y 0,75 Mo	N.d	0,37	--

5.1 Caracterización de catalizadores

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) fueron tomados usando un difractor PANalytical X'pert PRO con una radiación $K\alpha$ de Cu y un detector X'Celerator en geometría Bragg-Brentano operado a 40 keV y 30 mA. El espectro infrarrojo en la región entre 400 y 4000 cm^{-1} fue tomado a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Nicolet 205xB a una resolución de 1 cm^{-1} y 128 acumulaciones por escaneo. Las muestras fueron previamente maceradas y mezcladas con KBr grado espectroscópico y prensadas en pellets.

El espectro Raman, a temperatura ambiente, se obtiene usando un equipo Renishaw 1000 acoplado a un microscopio. Un láser de ion argón (514 nm) fue usado como fuente de excitación y operado a 20 mW. Los espectros de ultravioleta-visible fueron tomados en un equipo Cary 5 entre 200 y 800 nm.

La reducibilidad de los catalizadores se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Autochem 2910 equipado con detector TCD usando 0,05 g de catalizador calcinado e incrementando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una rampa de 10 °C/min con una mezcla de 10 % en volumen de H_2/Ar y un flujo constante de 50 mL/min. Análisis morfológico, composicional y estructural de las muestras de Fe y Fe-Mo fueron realizados por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) empleando

un microscopio de emisión TECNAI G2 F20 operado a 200 kV, con la capacidad de seleccionar el área de difracción de electrones (SAED) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX). Todas las muestras fueron analizadas por EDX en el microscopio de transmisión de electrones (TEM) y se determinó la distribución de hierro y molibdeno aplicando un mapeo EDX en modo de nanoprobe. Con el fin de preparar las muestras, se pasaron previamente por sonicación en etanol absoluto por unos minutos, una gota de la suspensión fue depositada sobre una película de carbón soportado en un porta muestras de cobre, el conjunto fue posteriormente secado antes de la determinación.

Análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) fueron tomados en un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150 MCD-9. Las muestras fueron irradiadas en vacío (10^{-9} mbar) con una fuente de rayos X no monocromática de Al K α (1486 eV) a 50 eV y un poder de rayos X de 100 W. Cada espectro se referencia con la señal de C 1s (284,5 eV) previo al análisis, empleando el software CASA XPS.

5.2 Evaluación catalítica.

5.2.1 Oxidación catalítica de metanol

Como se mencionó en el capítulo 4, los ensayos catalíticos para la oxidación parcial de metanol se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de flujo tubular con lecho fijo a presión atmosférica. El rango de temperatura empleado fue entre 200 - 550 °C, usando 0,100 g de catalizador diluido con SiC (catalizador/CSi en una proporción 1:1 en volumen). La alimentación empleada consistió en una relación molar MeOH/O₂/N₂ = 6/13/81, para un flujo total de 50 - 100 mL min⁻¹. El análisis de reactivos y productos se realizó mediante cromatografía de gases utilizando un detector de conductividad térmica (TCD) empleando dos columnas cromatográficas: i) Tamiz molecular de 5 Å (3 m de longitud) y ii) RT-U (30 m, 0.53 id) [1].

5.2.2 Oxidación catalítica de metano

Los ensayos catalíticos para la oxidación de metano, al igual que la oxidación de metanol, se realizaron en un reactor de cuarzo de flujo tubular con lecho fijo a presión atmosférica. El rango de temperatura empleado fue entre 400 - 650°C, usando 0,05 - 0,25 g de catalizador diluido con SiC (catalizador/CSi en una proporción 1:2 en volumen). La alimentación empleada consistió en una relación molar CH₄/O₂/He = 32/4.3/63.7, para un flujo total de 25 - 100 mL min⁻¹. Con el propósito de comparar con las proporciones usadas para la oxidación de metanol también se realizaron algunos ensayos empleando una alimentación de CH₄/O₂/He = 6/13/81. De la misma manera, el análisis de reactivos y productos se realizó mediante cromatografía de gases utilizando

un detector de conductividad térmica (TCD) empleando dos columnas cromatográficas: i) Tamiz molecular de 5 Å (3 m de longitud) y ii) RT-U (30 m, 0.53 id) [1].

5.3 Resultados de la oxidación catalítica de metanol

Los resultados de actividad catalítica muestran que los principales productos de reacción fueron el formaldehído y óxidos de carbono, aunque pequeñas cantidades de dimetil éter, formiato de metilo y dimetóxi metano también fueron observados. Catalizadores sin hierro (1,5Mo/Si) muestran una baja capacidad para la activación de la molécula de metanol, así como, una baja selectividad a formaldehído. Por el contrario, muestran una relativamente alta selectividad hacia dimetil éter.

Los catalizadores monometálicos (0,5Fe/Si y 1,5Fe/Si) también muestran una baja tendencia para formar formaldehído de manera selectiva. Sin embargo, la conversión de metanol se logra en un orden de magnitud mayor que el material catalítico de molibdeno (1,5Mo/Si). Interesante resaltar, que el catalizador mixto (1,5FeMo/Si) muestra la mayor actividad y selectividad hacia formaldehído, indicando un efecto sinérgico entre los óxidos de hierro y molibdeno.

Una modificación en las condiciones de síntesis se realizó sobre los catalizadores de hierro e hierro-molibdeno. Durante el nuevo procedimiento, el pH fue modificado por la adición de una disolución de ácido nítrico. La adición de ácido nítrico dentro de los límites del tampón formado en solución hace posible obtener un pH cercano a 1. Usando este procedimiento es posible obtener una lenta formación del gel, lo cual lleva a una mejor dispersión del metal en la matriz de sílice. Estos catalizadores fueron llamados 0,5Fe/Si-pH y 1,5FeMo/Si-pH y evaluados en la oxidación catalítica de metanol.

Un incremento drástico en la conversión de metanol (de 51 a 82 % en mol), así como, en la selectividad a formaldehído (de 38 a 71 % en mol) fue observado para el catalizador 0,5FeMo/Si-pH con respecto a los catalizadores estándar (sin modificación de pH durante la síntesis) 0,5Fe/Si y 1,5Fe/Si. Por el contrario, la modificación del pH durante la síntesis de materiales mixtos de hierro y molibdeno llevaron a una pequeña disminución tanto en la actividad catalítica como en la selectividad hacia formaldehído (tabla 5.2). De la misma manera, con el fin de comparar, se sintetizó otro catalizador con hierro y molibdeno por el método de impregnación húmeda (1,5FeMo/Si-imp) y se evaluó en la transformación de metanol. En este caso particular, el catalizador muestra una selectividad similar a formaldehído que el catalizador estándar (1,5FeMo/Si), pero mayor actividad catalítica (tabla 5.2).

Tabla 5. 2 Oxidación de metanol a 450 °C sobre catalizadores de Fe o Mo^a

Catalizador	Conversión de metanol (% en mol)	Selectividad (% en mol) ^b				Actividad ^c	STY _{HCHO} ^d	Selectividad a HCHO a X=50%
		HCHO	CH ₃ OCH ₃	CO	CO ₂			
0.5Fe/Si	45	26	4	30	40	33.0	8.6	26
1.5Fe/Si	51	38	2	31	29	37.4	14.2	38
1.5Mo/Si	4.2	43	11	28	12	3.08	1.32	35
1.5FeMo/Si	65	74	3	21	2	47.6	35.2	75
0.5Fe/Si-pH	82	71	1	25	2	60.0	42.6	76
1.5FeMo/Si-pH	56	66	3	28	3	41.0	27.1	66
1.5FeMo/Si-imp	84	77	1	17	5	61.5	47.4	77

^a Condiciones de reacción: CH₃OH:O₂:N₂ = 6/13/81 % en mol, 450°C, masa de catalizador = 0,1 g, flujo total = 50 mL min⁻¹; ^b otros productos observados en menor proporción fueron dimetóxi metano y formiato de metilo; ^c actividad expresada en mol_{CH₃OH} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹; ^d selectividad expresada en mol_{CH₂O} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹.

Comparando los resultados, queda evidente que el tratamiento ácido en la preparación del catalizador tiene diferentes efectos, dependiendo de la composición del catalizador. Durante la transformación catalítica de metanol, la menor actividad y selectividad a formaldehído fue observada con los catalizadores monometálicos (0.5Fe/Si, 1.5Fe/Si and 1.5Mo/Si). Sin embargo, cuando el catalizador 0.5Fe/Si es sintetizado a un pH bajo por el método sol-gel (0.5Fe/Si-pH) se observa un drástico incremento tanto en la actividad, como en la selectividad a formaldehído. Por otra parte, el tratamiento ácido tiene un efecto negativo en el caso del catalizador bimetalico (1.5FeMo/Si-pH), para este material la mayor actividad y selectividad a formaldehído fue lograda con el catalizador estándar (1.5FeMo/Si) y con el catalizador preparado por impregnación (1.5FeMo/Si-imp).

5.4 Resultados de la oxidación catalítica de metano

Catalizadores monometálicos y bimetalicos también fueron evaluados en la oxidación de metano (tabla 5.3). Inicialmente, los ensayos catalíticos se realizaron a las mismas condiciones empleadas para la transformación de metanol (temperatura de reacción 450 °C; masa de catalizador, 0,1 g; flujo total, 50 mL min⁻¹ y una relación molar de alimentación de CH₄/O₂/He: 6/13/81. Bajo estas condiciones, no se observó conversión en ninguno de los casos ya que no se detectó ninguno de los productos de reacción, ni en

bajas (trazas) cantidades. De esta manera, con el fin de lograr valores de conversión apreciables se incrementó la temperatura de reacción hasta 600 – 650 °C.

Tabla 5. 3 Oxidación de metano a 650°C sobre catalizadores de Fe o Mo^a

Catalizador	Conversion de metano (% en mol)	Selectividad (% en mol) ^b			Actividad ^c	STY _{HCHO} ^c	Selectividad a HCHO (a X= 2%)
		HCHO	CO	CO ₂			
Blank run	< 0.1	0	0	100	-	-	-
0.5Fe/Si	1.0	22.5	47.0	30.5	3.91	0.88	12
1.5Fe/Si	1.5	10.2	54.1	35.7	5.86	0.60	8
1.5Mo/Si	0.3	10.5	55.0	34.6	1.17	0.12	4
1.5FeMo/Si	2.4	11.0	56.4	32.6	9.38	1.03	15
0.5Fe/Si-pH	2.7	29.8	41.5	28.7	10.5	3.14	34
1.5FeMo/Si-pH	3.3	15.1	50.8	34.1	12.9	1.76	25
1.5FeMo/Si-imp	2.8	12.5	55.3	32.2	10.9	1.36	20
0.5Fe/Si-pH ^d	4.8	5.2	55.2	39.6	37.3	0.36	n.a

^a Condiciones de reacción: CH₄:O₂:He = 32/4,3/63,7 % en mol; masa de catalizador = 0,1 g, flujo total = 50 mL min⁻¹; ^b no se detectaron otros productos; ^c actividad expresada en mol_{CH₄} kg⁻¹_{cat} h⁻¹; ^d Condiciones de reacción: CH₄:O₂:He = 6/13/81 % en mol; masa de catalizador = 0,05 g; flujo total = 50 mL min⁻¹. n.a: no analizado.

Desafortunadamente, bajo estas condiciones de reacción, el formaldehído es obtenido como producto minoritario y el monóxido y dióxido de carbono se convierten en los productos principales de reacción. De acuerdo con esta tendencia, se modificaron las proporciones molares de metano, oxígeno y helio y se realizaron ensayos empleando una proporción de 32/4,3/63,7 respectivamente buscando minimizar la formación de los óxidos de carbono.

A diferencia de la oxidación de metanol, durante la transformación catalítica de metano solo se observaron tres productos de reacción; formaldehído (CH₂O), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂). En la tabla 5.3 se presenta el rendimiento catalítico de los catalizadores FeOx y FeMoOx soportados en SiO₂ en la oxidación de metano a 650°C. El catalizador de molibdeno estándar (1,5Mo/Si, sin uso de ácido durante la síntesis) presentó baja actividad y selectividad a formaldehído, por otra parte, el catalizador de hierro estándar (1,5Fe/Si) mostró una actividad 5 veces mayor con respecto al de molibdeno. Interesante observar que el catalizador bimetálico estándar

(1,5FeMo/Si) mantuvo una similar selectividad a formaldehído, pero a mayor conversión de metano. Sin embargo, para realizar una comparación apropiada de la selectividad a formaldehído, el valor de conversión de metano debe fijarse ya que se observa una disminución en la selectividad cuando la conversión de metano incrementa. Así, al comparar la selectividad a formaldehído a isoconversión del 2 % en mol de metano, el catalizador bimetálico (1,5FeMo/Si) presenta valores mayores que los catalizadores monometálicos (0,5Fe/Si y 1,5Fe/Si).

Por otra parte, comparando los materiales que fueron sintetizados modificando el pH con los materiales estándar, se observa un incremento tanto en la conversión de metano como en la selectividad a formaldehído. Respecto a la formación de formaldehído el catalizador más selectivo fue 0,5Fe/Si-pH, seguido por el catalizador bimetálico 1,5FeMo/Si-pH. Así mismo, cuando la conversión de metano es del 2 % en mol, el catalizador 0,5Fe/Si-pH presenta una selectividad relativamente alta a formaldehído, 34 % en mol. En cuanto al catalizador bimetálico preparado por impregnación (1,5FeMo/Si-imp), mostró un comportamiento intermedio tanto en la actividad catalítica, como en la selectividad a formaldehído comparado con los materiales preparados por el método sol-gel con y sin uso de ácido

5.5 Resultados de caracterización

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de FeOx y FeMox soportados en óxido de silicio. El catalizador estándar 1,5Mo/Si muestra un perfil de XRD similar (figura 5.1, perfil c) al del soporte, mostrando una señal ancha centrada alrededor de 24°.

No se observaron picos de difracción correspondientes a óxidos de molibdeno, esto puede atribuirse a dos situaciones: i) el molibdeno se encuentre en el soporte (SiO₂) como especies aisladas MoOx o ii) si está como óxido de molibdeno (MoO₃) presenta muy baja cristalinidad.

Por otra parte, el catalizador estándar 1,5Fe/Si presenta picos de difracción intensos correspondientes a óxido de hierro tipo hematita (Fe₂O₃, JCPDS No. 24-0072) con un promedio de tamaño de cristal de 22 nm (figura 5.1, patrón de difracción a). De la misma manera, el catalizador bimetálico estándar 1,5FeMo/Si también presenta picos de difracción de hematita (figura 5.1, patrón de difracción b), aunque tiene menor intensidad y un perfil más amplio que el del catalizador 1,5Fe/Si; esto sugiere que la incorporación del molibdeno influye en la dispersión de los sitios de hierro sobre la sílice. Análisis de anchura a media altura de los picos de difracción relacionados con la hematita indican la presencia de Fe₂O₃ de alrededor de 12 nm en el catalizador 1,5FeMo/Si, valor inferior al observado en las muestras 1,5Fe/Si. Por otra parte, no se observaron picos atribuidos a Fe₂(MoO₄)₃.

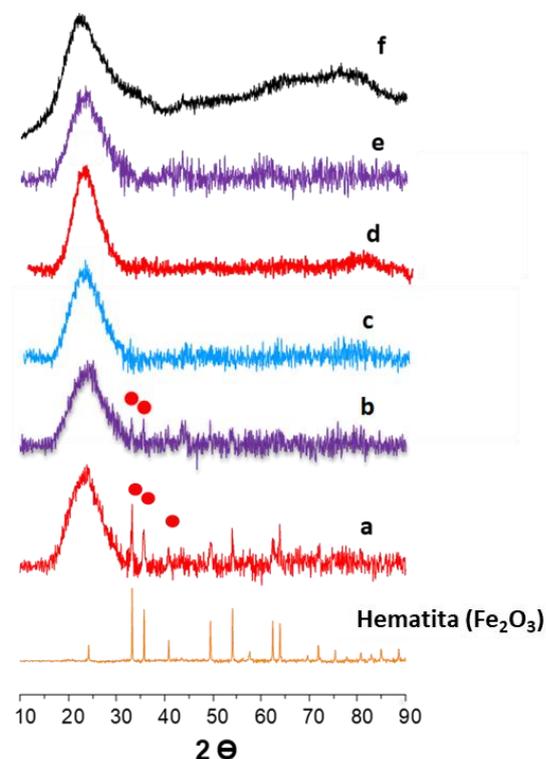


Figura 5.1. Patrones de difracción de catalizadores de hierro y molibdeno. Catalizadores: 1,5Fe/Si (a); 1,5FeMo/Si (b); 1,5Mo/Si (c); 0,5Fe/Si-pH (d); 1,5FeMo/Si-pH (e) y 1,5FeMo/Si-imp (f).

El control del pH durante la síntesis de los catalizadores FeO_x y FeMoO_x lleva a la desaparición de picos de difracción relacionados con Fe_2O_3 (figura 5.1, patrones d y e). Esto sugiere, que el tratamiento ácido durante el proceso sol-gel mejora la dispersión de especies de hierro sobre la sílice. Adicionalmente, el catalizador sintetizado por el método tradicional de impregnación húmeda (1,5FeMo/Si-imp) también muestra una buena dispersión del metal ya que no se pueden observar claramente picos atribuidos a las especies de hierro o molibdeno (figura 5.1, patrón f).

Como la difracción de rayos X no suministra información acerca de especies no cristalinas, las muestras fueron analizadas por medio de espectroscopía ultravioleta visible, DR-UV-Vis, (figura 5.2). De esta manera, los resultados permiten sugerir diferentes grados de coordinación o agregación de especies de óxido de hierro o molibdeno. Desafortunadamente, hay algunas bandas correspondientes a especies de hierro o molibdeno que se solapan que influyen en la interpretación del espectro. Sin embargo, se puede extraer información interesante, especialmente si se compara catalizadores con la misma composición, pero difieran del método de preparación.

Se puede identificar al menos cuatro zonas en el espectro [2,3]. Las señales que aparecen a baja longitud de onda, (figura 5.2, zona I) indican la presencia de especies aisladas, tales como hierro tetraédrico u octaédrico (Fe^{3+}) o unidades de molibdeno (Mo^{6+}). Bandas a mayor longitud de onda (figura 5.2, zona II) son asignadas típicamente a unidades octaédricas o diméricas de Fe^{3+} o Mo^{6+} ; mientras que señales sobre 300 nm (figura 5.2, zona III), son asignadas a especies poliméricas de Fe^{3+} o Mo^{6+} , así como, a pequeños clústeres de Fe_2O_3 . Finalmente, bandas sobre 450 nm (figura 5.2, zona IV) son relacionadas con la presencia de Fe_2O_3 o MoO_3 interactuando débilmente con el soporte de sílice.

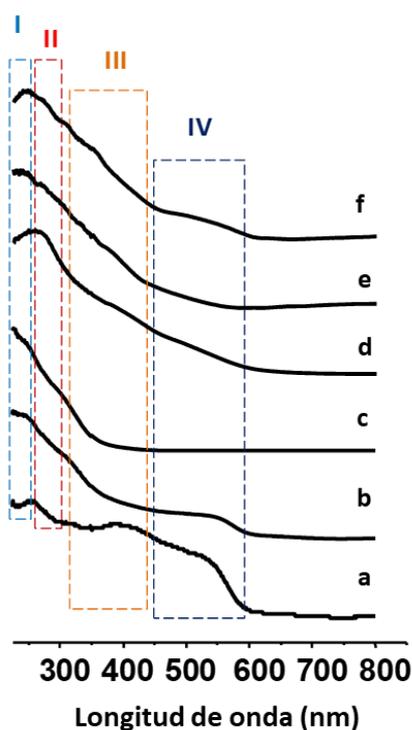


Figura 5. 2 Espectro DR-UV-VIS de catalizadores de hierro y molibdeno. Catalizadores: 1,5Fe/Si (a), 1,5FeMo/Si (b), 1,5Mo/Si (c), 0,5Fe/Si-pH (d), 1,5FeMo/Si-pH (e) y 1,5FeMo/Si-imp (f)

En el catalizador 1,5Mo/Si las especies de molibdeno están altamente dispersas y las bandas se encuentran principalmente localizadas entre las zonas I y II (figura 5.2, espectro c), lo anterior sugiere, que hay presencia de especies tetraédricas y octaédricas de MoOx . Por otra parte, en el catalizador estándar 1,5Fe/Si, se observan bandas en el rango entre 450 – 600 nm (figura 5.2, espectro a; zonas III y IV) las cuales confirman la

presencia de cristales de óxidos de hierro (Fe_2O_3) con diferente nivel de interacción con el soporte.

De la misma manera, el catalizador bimetálico estándar 1,5FeMo/Si también presenta señales a altas longitudes de onda (figura 5.2, espectro b; zona IV), indicando la formación de pequeños cristales de óxido de hierro o molibdeno. Finalmente, la intensidad relativa de las bandas en la zona IV del espectro UV-VIS, sugiere una mayor proporción de cristales Fe_2O_3 en el catalizador monometálico 1,5Fe/Si, con respecto al catalizador bimetálico 1,5FeMo/Si.

Cabe mencionar que, durante la síntesis de catalizadores soportados el tratamiento ácido lleva a una disminución en la intensidad relativa de las bandas de UV-VIS a mayores números de onda, como se observa en las muestras 1,5Fe/Si-pH y 1,5FeMo/Si-pH (figura 5.2, espectros d y e respectivamente). Lo anterior permite reconocer que la disminución del pH durante la formación del gel aumenta la dispersión de las especies de óxidos metálicos sobre el soporte de sílice.

Por último, el catalizador soportado preparado por el método de impregnación (1,5FeMo/Si-imp), presenta un espectro similar que el catalizador 1,5FeMo/Si-pH (figura 5.2, espectros f y e, respectivamente). Sin embargo, el catalizador con la adición de ácido durante la síntesis muestra una señal menos intensa alrededor de 550 nm (zona IV), indicando una menor disponibilidad de óxidos metálicos sobre la superficie, lo cual lleva a mayores concentraciones de MoO_3 o Fe_2O_3 al interior del soporte.

Como se comentó previamente, la transformación de metano y metanol a formaldehído está relacionada con la presencia de pares redox de la superficie del catalizador, capaces de suplir especies de oxígeno siguiendo un mecanismo Mars-Van Krevelen. De acuerdo con lo anterior, son importantes estudios de reducibilidad para entender el comportamiento catalítico de los materiales, tanto en la oxidación catalítica de metano, como de metanol. De esta manera, los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR- H_2) se presentan en la figura 5.3.

El perfil de consumo de H_2 para el catalizador 1,5Mo/Si muestra una señal ancha de reducción con una temperatura de inicio alrededor de 250°C y dos máximos a 410 y 499°C (figura 5.3, c). Estos picos son relacionados con la reducción de especies dispersadas de Mo^{6+} . Por otra parte, el perfil de reducción del catalizador estándar 1,5Fe/Si (figura 5.3, a) no es muy claro, ya que, de acuerdo con los resultados por espectroscopía DR-UV-VIS se observa la coexistencia de varias especies de hierro con diferente naturaleza química. Sin embargo, dicho material presenta la mayor proporción de cristales de Fe_2O_3 , como se observa por difracción de rayos X. Así, el perfil TPR- H_2 del catalizador 1,5Fe/Si es caracterizado por la presencia de tres picos a 348, 457 y 623°C , los cuales son asociados a la reducción del hierro: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (348°C); $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ (457°C) y $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ (623°C), (figura 5.3, a) [4–6].

En el caso de la muestra 0,5Fe/Si-pH (figura 5.3, d) se observan principalmente dos señales de reducción, una a 420°C y otra a 623°C , con dos hombros aproximadamente

a 300 y 500°C. En este caso, el máximo consumo de hidrógeno es a bajas temperaturas indicando una mayor reducibilidad con respecto al catalizador estándar 1.5Fe/Si. Por otra parte, considerando los catalizadores bimetálicos 1,5FeMo/Si, 1,5FeMo/Si-pH 1,5FeMo/Si-imp, los tres presentan perfiles TPR H₂ similares (figura 5.3, b, d y f). Interesante notar que las señales del catalizador 1,5FeMo/Si-pH, muestran un pequeño desplazamiento hacia menores temperaturas, sugiriendo un incremento en la reducibilidad cuando el catalizador es sintetizado en medio ácido.

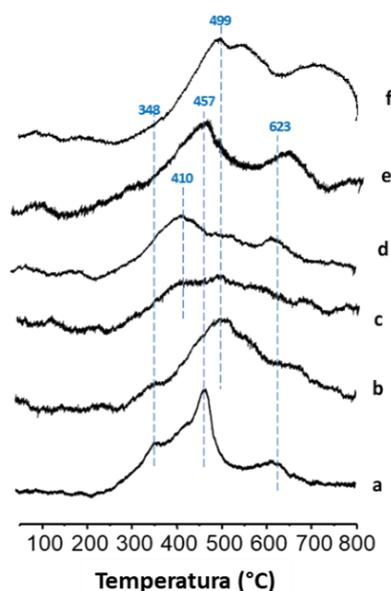


Figura 5.3 Resultados TPR-H₂ de catalizadores de hierro y molibdeno. Catalizadores: 1,5Fe/Si (a); 1,5FeMo/Si (b); 1,5Mo/Si (c); 0,5Fe/Si-pH (d); 1,5FeMo/Si-pH (e) y 1,5FeMo/Si-imp (f).

Con el fin de conocer acerca de la morfología y dispersión de las especies de óxidos metálicos, muestras seleccionadas fueron analizadas por TEM. La figura 5.4 muestra las micrografías a bajo aumento de los catalizadores 0,5Fe/Si y 0,5Fe/Si-pH. Como se puede observar, la muestra sintetizada en medio ácido (0,5Fe/Si-pH, figura 5.4, A) presenta nanopartículas de óxido de hierro, bien dispersas, mostrando baja densidad y cristalinidad.

En el catalizador 0,5Fe/Si-pH se observan dos tipos de partículas: i) nanopartículas de pequeño tamaño de grano (menor de 1.5 nm) y ii) partículas de óxido de hierro

con tamaño entre 2 a 10 nm. Se observa una distribución similar en el catalizador 0,5Fe/Si, aunque en este caso el tamaño de las nanopartículas es mayor que 10 – 15 nm.

De la misma manera, la distribución de especies de óxido de hierro sobre sílice se confirmó por análisis EDX. El mapeo por EDX muestra que, en general, el hierro está bien dispersado sobre la sílice, cuando el catalizador es sintetizado en medio ácido 0,5Fe/Si-pH.

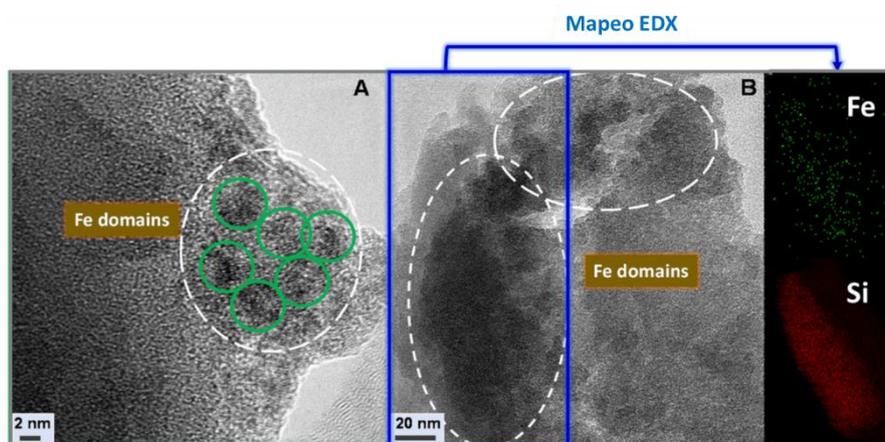


Figura 5. 4 Micrografías TEM de 0,5Fe/Si-pH (A) y 0,5Fe/Si (B) y mapeo por EDX de Fe y Si en una región de la muestra 0,5Fe/Si.

La figura 5.5 presenta las micrografías TEM y el correspondiente mapeo por EDX del catalizador bimetálico sintetizado a bajo pH (1,5FeMo/Si-pH). En este caso particular, el análisis TEM muestra que no hay aglomeración de especies de óxido de hierro, es decir la muestra es compuesta de nanopartículas bien dispersas (tamaño menor a 1,5 nm) con baja cristalinidad.

De hecho, los mapas por EDX muestran que el Fe y el Mo están bien dispersos dentro de la misma posición sobre el soporte (SiO_2). No se observa segregación de hierro o molibdeno, sugiriendo una interacción efectiva entre las especies de óxido de hierro y molibdeno en este catalizador.

La figura 5.6 muestra las micrografías TEM del catalizador bimetálico estándar (1,5FeMo/Si). A diferencia de la muestra sintetizada a bajo pH, se observan dos diferentes áreas en la muestra estándar. La primera área, muestra similitud con la muestra sintetizada modificando el pH (1,5FeMo/Si-pH) pues tiene una distribución homogénea de Fe y Mo sobre la matriz de SiO_2 . La segunda área está compuesta en su mayoría por nanopartículas de óxido de hierro con un tamaño comprendido entre 5 a 50 nm, coexistiendo con especies de Mo. Adicionalmente, el patrón de difracción de electrones (SAED) confirma la naturaleza cristalina de las partículas, que se pueden atribuir a la estructura de hematita (Fe_2O_3).

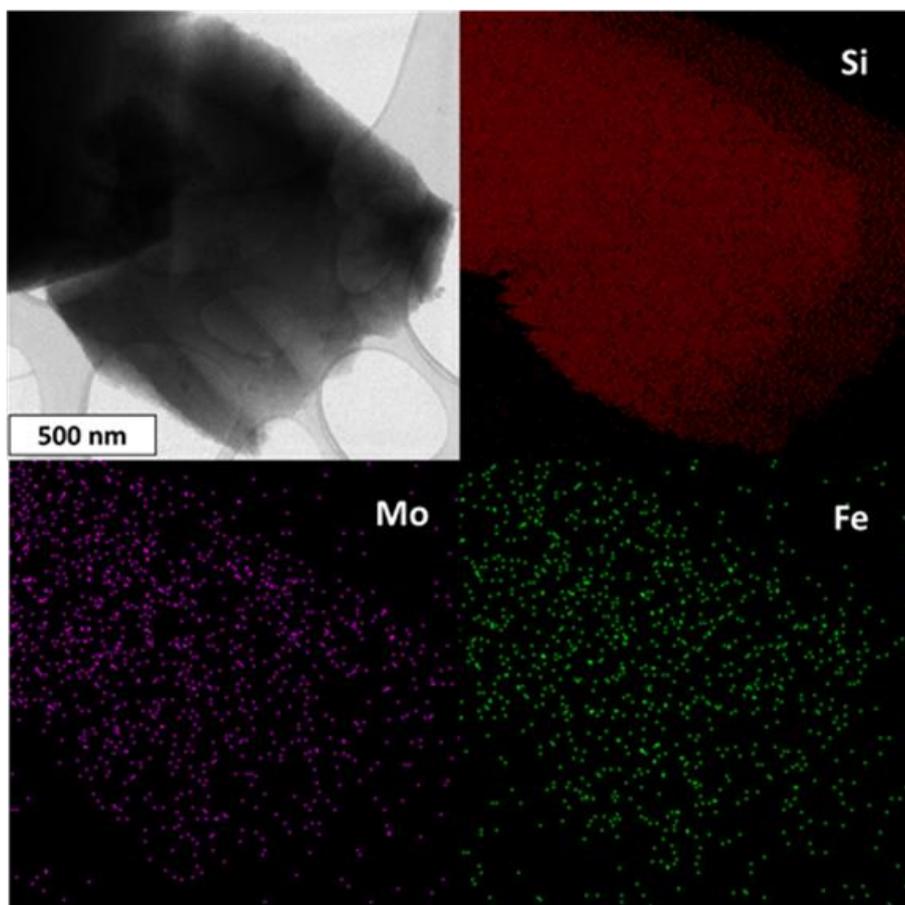


Figura 5. 5 Micrografías TEM y mapeo por EDX (para Si, Fe y Mo) para el catalizador 1,5FeMo/Si-pH

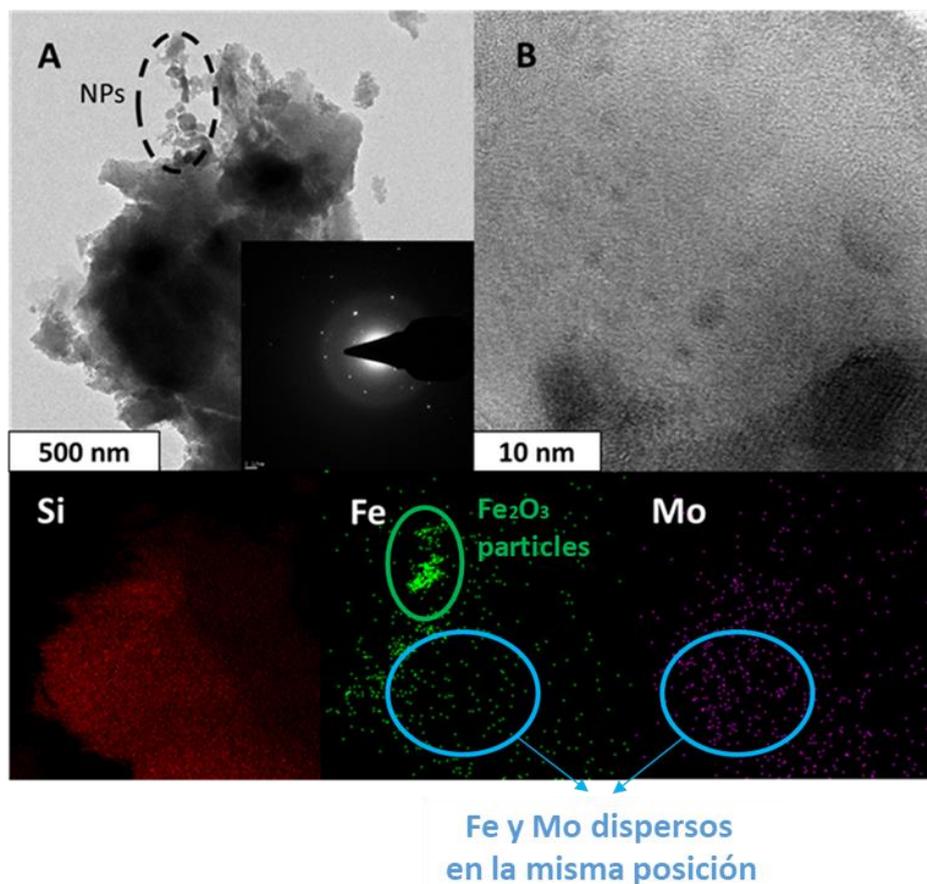


Figura 5. 6 Micrografía TEM (A) e imagen HRTEM (B), así como el correspondiente mapeo por EDX (para Si, Fe y Mo) para el catalizador 1,5FeMo/Si. La imagen insertada en (A) presenta, además, el patrón SAED.

Para obtener más información del efecto del tratamiento ácido sobre la naturaleza de las especies de óxidos metálicos, materiales seleccionados fueron analizados por espectrofotometría de rayos X (XPS, figura 5.7 y tabla 5.1). La tabla 5.1 presenta la concentración superficial de especies catiónicas y la relación atómica Mo/(Mo+Fe) para los catalizadores FeOx y FeMoOx soportados. Analizado la composición superficial de los materiales bimetalicos (FeMoOx), se observa un enriquecimiento de Mo con respecto a la composición teórica tanto en la muestra estándar (sintetizada sin ácido) como la muestra tratada con ácido. Este efecto ha sido observado en sistemas Fe-Mo-O y puede asignarse a la segregación de MoO₃, aunque también, se puede presentar la formación de fases de molibdato de hierro [7].

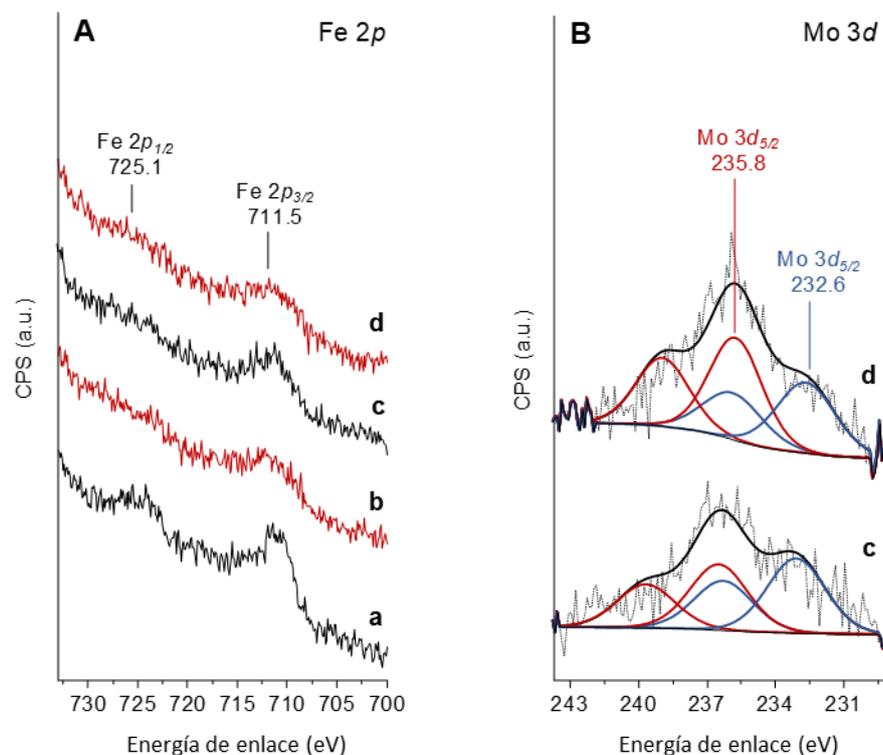


Figura 5. 7 Espectro XPS Fe 2p (A) y Mo 3d (B) de los catalizadores FeOx y FeMoOx sintetizados por el método sol-gel. a) 0,5Fe/Si; b) 0,5Fe/Si-pH; c) 1,5FeMo/Si y d) 1,5FeMo/Si-pH. Los espectros rojos representan las muestras preparadas en medio ácido.

La figura 5.7 muestra el espectro XPS para el Fe 2p de los materiales FeOx y FeMoOx sintetizados por el método sol-gel. Todos los materiales muestran picos 2p_{3/2} y 2p_{1/2} a valores de energía de enlace de 711,5 y 725,1 eV, respectivamente, los cuales pueden ser asignados a la presencia de especies de Fe³⁺ [8]. A pesar de que el espectro muestra un perfil muy ancho (debido al bajo contenido metálico de las muestras), picos más amplios son observados cuando el catalizador es sintetizado en medio ácido (figura 5.7, espectro b y d), sugiriendo una mayor dispersión de especies de Fe³⁺ cuando la síntesis se lleva a cabo en pH bajo.

La naturaleza de sitios superficiales de Mo también fue analizada por XPS. La figura 5.7, B muestra el espectro XPS para el nivel 3d, de especies de Mo, de los materiales bimetalicos sintetizados por el método sol-gel. Los dos espectros presentan dos picos relacionados con Mo 3d_{5/2} a una energía de enlace de 232,6 y 235,8 eV. El primer pico centrado a 232,6 eV puede ser asignado a la presencia de especies superficiales

Mo^{6+} en MoO_3 o $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [7]. Por otra parte, la señal observada a 235,8 eV es atribuida a la presencia de especies monoméricas o poliméricas de MoO_x [4]. Nótese, que la intensidad relativa de las señales a energías de enlace altas incrementa en los catalizadores sintetizados en medio ácido (figura 5.7, B, espectros c y d). Dicho incremento coincide con lo observado para las especies de Fe^{3+} , el pH bajo durante la síntesis también mejora la dispersión de las especies Mo^{6+} sobre el soporte de sílice (SiO_2).

De acuerdo con los resultados por XPS, la dispersión de las especies de óxidos metálicos sobre sílice en los catalizadores bimetalicos es mejorada cuando la síntesis se lleva en medio ácido. La menor dispersión en el catalizador bimetalico, sintetizado sin modificar el pH de la síntesis sugiere que durante la formación del gel se generan agregados de especies de óxidos metálicos. En general, la dispersión de los metales sobre la superficie de los catalizadores bimetalicos sigue la siguiente tendencia: $1.5\text{FeMo/Si-pH} > 1.5\text{FeMo/Si-imp} > 1.5\text{FeMo/Si}$.

5.6 Discusión

De acuerdo con los resultados catalíticos (tablas 5.2 y 5.3) la reactividad de metano es marcadamente menor que la de metanol. Así, usando las mismas condiciones de reacción (catalizador, tiempo de contacto y alimentación) se observa que el catalizador que alcanza 60 % de conversión en mol de metanol a 450 °C (tabla 5.2), logra una conversión menor del 5 % en mol de metano (tabla 5.3). Por lo tanto, una comparación apropiada no es fácil de conducir. Por ejemplo, la adsorción de metano sobre óxidos de molibdeno o hierro a 450 °C es casi despreciable; por el contrario, el metanol se adsorbe fuertemente sobre sitios metálicos. Igualmente, la energía de enlace C-H es considerablemente mayor en el caso de metano y por lo tanto es mucho más difícil de activar.

El principal problema para obtener productos de oxidación parcial de alcanos, tales como formaldehído o metanol a partir de metano, es el hecho de que las moléculas de los productos deseados son mucho más reactivas que el reactivo propio. De esta manera, si la molécula de metano puede ser activada, el metanol o formaldehído que se forme será fácilmente descompuesta y se formará óxidos de carbono. Las figuras 5.8 y 5.9 muestran la evolución de la selectividad a formaldehído en función de la conversión de metano o metanol para algunos catalizadores representativos. Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo cambiando el tiempo de contacto y manteniendo la misma relación de alimentación y temperatura de reacción.

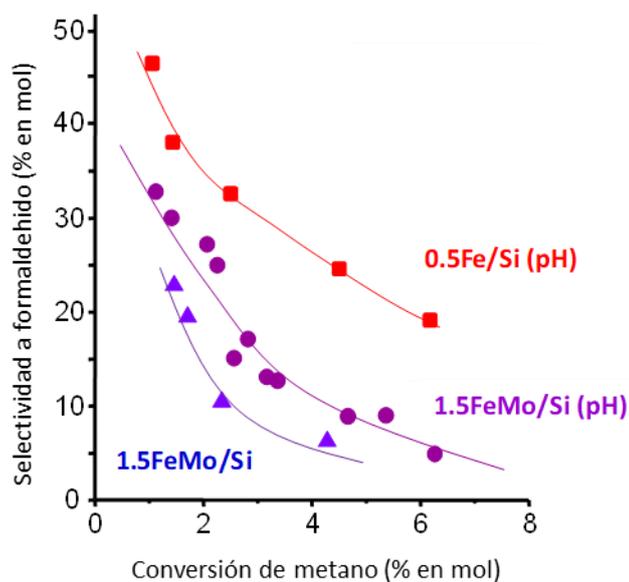


Figura 5. 8 Variación de la selectividad a formaldehído en función de la conversión de metano a 650 °C. Relación molar: CH₄:O₂:He = 32/4.3/63.6. Catalizadores: (■) 0,5Fe/Si-pH, (▲) 1,5FeMo/Si, (●) 1,5FeMo/Si-pH.

Como se puede observar, la selectividad a formaldehído cae bruscamente con la conversión de metano (figura 5.8). Así, para el catalizador más selectivo (0,5Fe/Si-pH), a 650°C la selectividad a formaldehído es 50 % en mol, cuando la conversión de metano es 1 % en mol. Sin embargo, la selectividad a formaldehído cae drásticamente cuando incrementa la conversión arriba del 5 % en mol de metano (alrededor de 23 % en mol de formaldehído). Por el contrario, usando el mismo catalizador en la oxidación de metanol a 450 °C, una relativamente alta selectividad a formaldehído es lograda (62 – 75 % en mol), la cual se mantiene constante incluso a alta conversión de metanol (70 – 80 % en mol) (figura 5.9). De esta manera, bajo estas condiciones el contacto de formaldehído con los sitios activos del catalizador (óxidos de hierro/molibdeno) no conducen a la combustión. Por otra parte, una drástica descomposición de formaldehído en óxidos de carbono es observada cuando los mismos sitios activos están en contacto con formaldehído a 650°C, como en el caso de la oxidación de metano. Por lo tanto, las diferencias extremas observadas en el rendimiento a formaldehído a partir de metano (1,3 % en el mejor caso) y metanol (55 %) parece ser debido a la diferente temperatura de reacción requerida para la activación de metano y metanol.

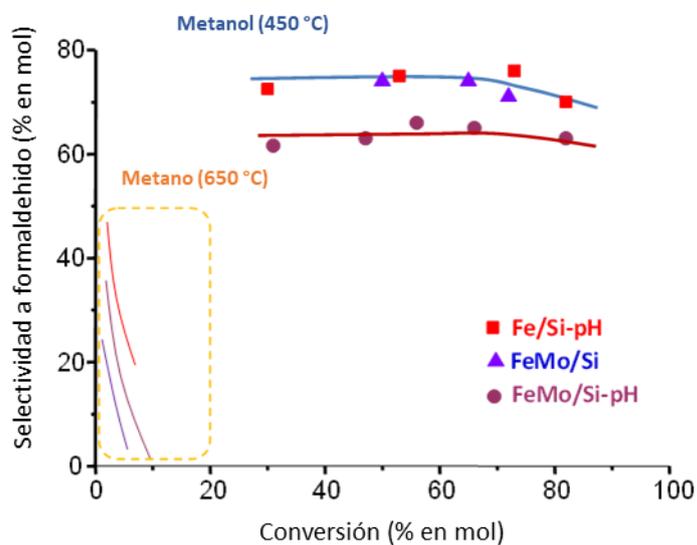


Figura 5. 9 Variación de la selectividad a formaldehído en función de la conversión de metanol a 450 °C. Relación molar: $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2:\text{He} = 6/13/81$. Símbolos: (■) 0,5Fe/Si-pH, (▲) 1,5FeMo/Si, (●) 1,5FeMo/Si-pH. Para comparación se insertaron los resultados de oxidación catalítica de metano (como en la figura 5.8).

A pesar de las diferentes condiciones de reacción usadas, una cierta correlación de los parámetros catalíticos puede observarse en la oxidación de metano y metanol (figuras 5.10 y 5.11). Así, para las dos reacciones el catalizador menos activo es 1,5Mo/Si, seguido por los catalizadores estándar Fe/Si. Los materiales más activos son los catalizadores bimetalicos FeMoOx/Si y el catalizador de hierro sintetizado en medio ácido (0,5Fe/Si-pH).

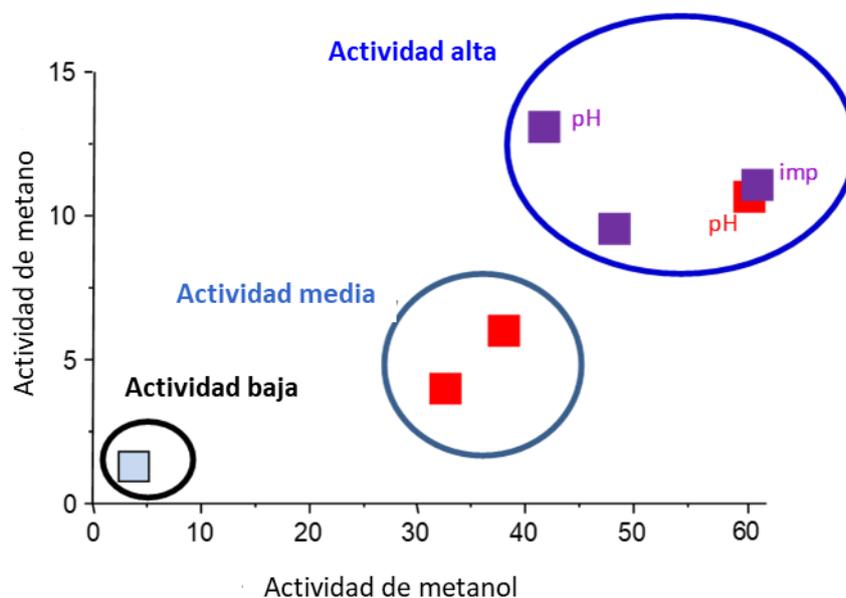


Figura 5.10. Variación de la actividad para la conversión de metano vs la actividad para la conversión de metanol. Condiciones de reacción como en las tablas 5.2 y 5.3. Símbolos: (■) Mo/Si, (■) Fe/Si, (■) FeMo/Si. Nota: la actividad catalítica para la transformación de metano está expresada en $\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ y la actividad para la transformación de metanol expresada en $\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Por otra parte, se observa una tendencia similar respecto a la selectividad a formaldehído. Así, los catalizadores soportados FeMoOx/Si (preparados por el método sol-gel e impregnación) y el catalizador 0,5Fe/Si-pH son los materiales más selectivos a formaldehído.

Durante la oxidación de metano, la selectividad a formaldehído en condiciones de isoconversión varía de acuerdo con el siguiente orden: 0,5Fe/Si-pH > 1,5FeMo/Si-pH > 1,5FeMo/Si-imp > 1,5FeMo/Si > 0,5Fe/Si > 1,5Fe/Si > 1,5Mo/Si. De esta manera, a la temperatura de reacción estudiada, especies de óxido de hierro son más selectivas que las especies de óxido de molibdeno y entre las especies de hierro (Fe^{3+}) los materiales que presentan mayor dispersión tienen la mayor selectividad a formaldehído. La misma correlación entre la selectividad a formaldehído y la dispersión de óxidos metálicos es observada para los materiales bimetálicos FeMoOx/Si ($1,5\text{Fe/Si-pH} > 1,5\text{FeMo/Si-imp} > 1,5\text{FeMo/Si}$) en la oxidación de metanol. De esta manera, especies de óxido de hierro son las más selectivas, aunque la presencia de molibdeno juega un papel positivo. Lo anterior es consistente con el hecho de que el catalizador industrial para oxidación selectiva de metano contiene Fe y Mo [7,9].

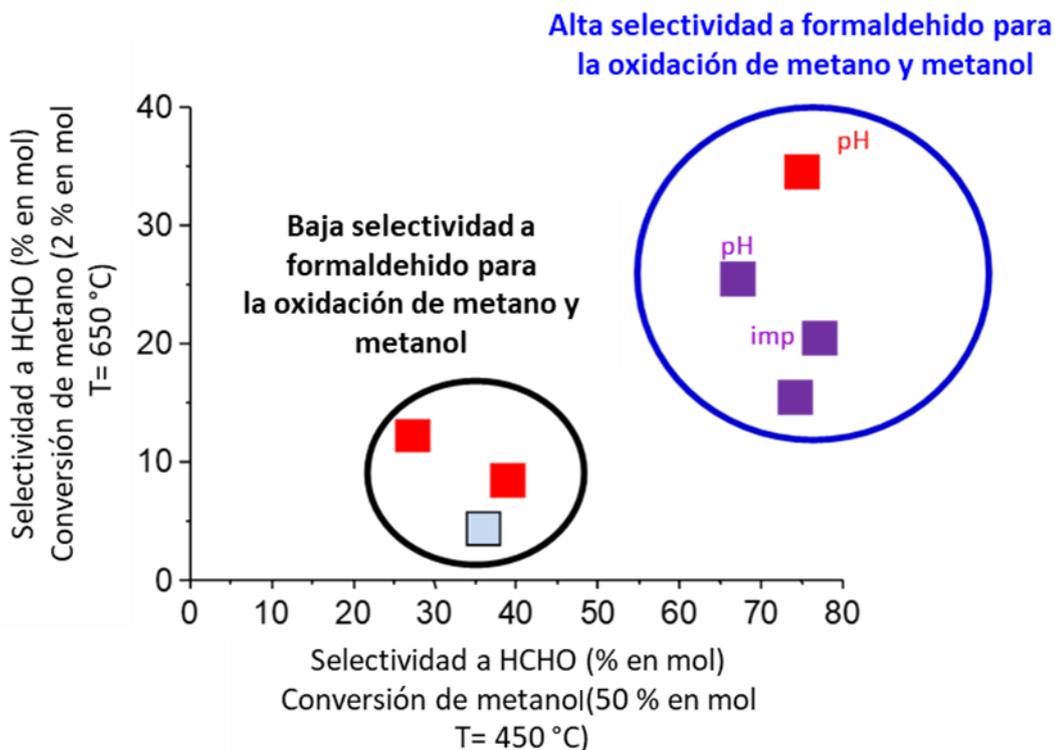


Figura 5.11. Relación entre la selectividad a formaldehído (a partir de la oxidación metano) con la selectividad a formaldehído (a partir de la oxidación metanol). Condiciones de reacción como en las tablas 5.2 y 5.3. Símbolos: (■) Mo/Si, (■) Fe/Si, (■) FeMo/Si.

Es conocido que la presencia simultánea de hierro y molibdeno es requerida para obtener resultados óptimos desde el punto de vista comercial. Sin embargo, el rol de cada componente está aún en discusión. Se considera que la superficie selectiva del catalizador industrial consiste en óxidos de molibdeno [10,11] y que la presencia de hierro en la superficie es negativa por su tendencia a formar óxidos de carbono [12]. Sin embargo, el óxido de molibdeno solo no es un catalizador adecuado. Aunque inicialmente MoO_3 puede ser altamente selectivo a formaldehído, presenta baja reactividad debido a su baja capacidad de reoxidación a temperaturas menores a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Así, la presencia de óxido de hierro es requerido, más que como un sitio activo, como una especie que supla de oxígeno de manera continua a los sitios selectivos de molibdeno. De esta manera, la ubicación más favorable para los sitios de hierro es en la sub superficie, evitando un contacto directo con el reactivo. Con base en lo anterior, los análisis por XPS realizados a los catalizadores FeMoOx/Si soportados, están en concordancia con esta idea, mostrando una superficie enriquecida de Mo en todos los casos.

Con base en los resultados, especies de hierro dispersas son altamente selectivas en la transformación de metanol. Adicionalmente, los catalizadores soportados FeMoOx/Si tienen un rendimiento catalítico óptimo, probablemente debido al hecho que los materiales contienen tanto, sitios Fe³⁺ y Mo⁶⁺, donde el hierro suministra oxígeno y mejora la re-oxidación de los sitios de Mo.

Así, de los resultados se destaca que el método sol-gel fue usado para lograr una alta dispersión de óxidos metálicos sobre una matriz de sílice. Esta alta dispersión fue lograda cuando el pH fue controlado durante la síntesis. Los resultados indican que los sitios más selectivos para producir formaldehído a partir de metano son especies Fe³⁺. Lo anterior está en concordancia con la mayoría de estudios de oxidación de metano en los cuales la presencia de cristales de Fe₂O₃ deben ser evitados [13]. Sin embargo, la naturaleza exacta de las especies más selectiva no está completamente clara. Especies tetraédricas aisladas Fe³⁺ sobre sílice han sido propuestas como los sitios activos de Fe [14], aunque otros autores proponen que especies oligoméricas en dos dimensiones tipo FeOx son más selectivas que las especies aisladas [15]. Por otra parte, catalizadores de molibdeno soportados también han sido reportados de ser capaces de transformar metano en formaldehído. De esta manera, una alta dispersión de molibdeno sobre el soporte lleva a buenos rendimientos catalíticos [16,17], aunque algunos autores han propuesto que especies tipo MoOx son más selectivas a formaldehído que especies aisladas MoOx [18]. En general, el método sol-gel empleado junto con el uso de ácido nítrico para disminuir el pH durante la síntesis del gel, lleva a obtener catalizadores con especies FeOx o FeMoOx con especies de óxidos metálicos altamente dispersas sobre SiO₂. Por otra parte, las muestras no tratadas con ácido presentan menor dispersión de los metales en el soporte de sílice, como es corroborado por varias técnicas de caracterización (XRD, TEM y DR-UV-Vis) las cuales muestran la presencia de cristales Fe₂O₃ con baja interacción con el soporte. La mejor dispersión inducida por el tratamiento ácido lleva a incrementar la formación de formaldehído durante la oxidación de metano.

Respecto a la oxidación de metanol sobre catalizadores monometálicos FeOx, la selectividad a formaldehído es favorecida cuando la síntesis es llevada a cabo en medio ácido, debido a un aumento en la dispersión de especies de óxidos metálicos sobre el soporte de SiO₂. Sin embargo, este efecto no es observado en los catalizadores bimetalicos soportados sobre sílice (FeMoOx/Si).

Finalmente, es importante mencionar que hay un paralelismo en la actividad catalítica y la selectividad a formaldehído entre la oxidación de metano y metanol. Así, la oxidación catalítica directa de metano puede producir como primer producto metanol que luego conduce a formaldehído. En cuanto al metanol, el primer producto de reacción de oxidación es formaldehído. Sin embargo, la oxidación de metano requiere temperaturas de reacción mayores para lograr conversiones comparables a las obtenidas con metanol. Debido a esto, muy poco formaldehído obtenido por la oxidación de metanol se descompone a temperaturas entre 400 – 450 °C, mientras que, el formaldehído obtenido por la oxidación de metano se descompone fácilmente a 650 °C.

5.7 Conclusiones

El control del pH en la preparación de catalizadores de hierro y hierro-molibdeno por el método sol-gel mejora la dispersión de los metales sobre el soporte de sílice. Especies de hierro altamente dispersas son observadas en las muestras tratadas con ácido, mientras que, cristales de óxidos de hierro tipo Fe_2O_3 son claramente detectados en las muestras sin tratamiento ácido.

La mejor dispersión lleva a un importante incremento en la formación de formaldehído a partir de metano. Sin embargo, la importancia de la dispersión de los metales sobre la matriz de sílice no es tan importante en la transformación de metanol a formaldehído. Así, en el caso de la oxidación de metanol la mayor selectividad a formaldehído es obtenida con el catalizador tratado con ácido, pero también por el catalizador sin tratamiento ácido, o por el catalizador preparado por impregnación.

Los resultados catalíticos obtenidos en la oxidación catalítica de metano y metanol muestran cierta correlación tanto para la actividad catalítica como para la selectividad a formaldehído, a pesar de, la diferente reactividad del metano y el metanol y de sus diferentes capacidades de adsorción.

Es interesante notar que la temperatura requerida para la activación del metano es alrededor de 200°C más, que la requerida para la oxidación de metanol. De esta manera, la estabilidad del formaldehído durante la oxidación de metano a 650°C es muy baja. Por otra parte, la selectividad a formaldehído durante la oxidación de metanol ($62 - 75\%$ en mol a 450°C) es constante, incluso a valores altos de conversión, entre $70 - 80\%$ en mol, de metanol convertido. La diferente estabilidad de los productos de oxidación sobre los mismos sitios activos para las dos reacciones es debido a las diferentes temperaturas de reacción requeridas para la activación del metano y el metanol. Así, el formaldehído es bastante estable a 450°C mientras que a 650°C se descomponen fácilmente en óxidos de carbono.

5.8 Referencias

- [1] N. La Salvia, D. Delgado, L. Ruiz-Rodríguez, L. Nadji, A. Massó, J.M. López Nieto, *Catal. Today* 296 (2017) 2–9.
- [2] K. Chen, S. Xie, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 198 (2001) 232–242.
- [3] Y. Lou, Q. Tang, H. Wang, B. Chia, Y. Wang, Y. Yang, *Appl. Catal. A Gen.* 350 (2008) 118–125.
- [4] Y.V. Plyuto, I.V. Babich, I.V. Plyuto, A.D. Van Langeveld, J.A. Moulijn, *Appl. Surf. Sci.* 119 (1997) 11–18.
- [5] K.-W. Park, J.H. Jung, H.-J. Seo, O.-Y. Kwon, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 219–225.
- [6] F.G.E. Nogueira, J.H. Lopes, A.C. Silva, R.M. Lago, J.D. Fabris, L.C.A. Oliveira, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 385–389.
- [7] C. Brookes, P.P. Wells, N. Dimitratos, W. Jones, E.K. Gibson, D.J. Morgan, G. Cibin, C. Nicklin, D. Mora-Fonz, D.O. Scanlon, C.R.A. Catlow, M. Bowker, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 26155–26161.
- [8] P. Mills, J.L. Sullivan, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 16 (1983) 723–732.
- [9] H. Adkins, W.R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1512–1520.
- [10] C. Brookes, M. Bowker, P.P. Wells, *Catalysts* 6 (2016).
- [11] K. Routray, W. Zhou, C.J. Kiely, W. Grünert, I.E. Wachs, *J. Catal.* 275 (2010) 84–98.
- [12] K. Routray, I. Wachs, *Am. Chem. Soc.* (2007) 233.
- [13] J. He, Y. Li, A. Dongli, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Nat. Gas Chem.* 18 (2009) 288–294.
- [14] T. Kobayashi, N. Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura, M. Haruta, *Catal. Today* 32 (1996) 171–175.
- [15] F. Arena, G. Gatti, G. Martra, S. Coluccia, L. Stievano, L. Spadaro, P. Famulari, A. Parmaliana, *J. Catal.* 231 (2005) 365–380.
- [16] A. Parmaliana, F. Arena, V. Sokolovskii, F. Frusteri, N. Giordano, *Catal. Today* 28 (1996) 363–371.
- [17] W. Yang, X. Wang, Q. Guo, Q. Zhang, Y. Wang, *New J. Chem.* 27 (2003) 1301–1303.
- [18] Y. Lou, Q. Tang, H. Wang, B. Chia, Y. Wang, Y. Yang, *Appl. Catal. A Gen.* 350 (2008) 118–125.

6. Conclusiones generales

Materiales catalíticos de sílice presentan dos formas de cuarzo dependiendo de la temperatura de calcinación, α -cuarzo y β -cuarzo. El primero se clasifica dentro del sistema cristalino trigonal y existe hasta temperaturas de alrededor de 570 °C, por encima de esta temperatura se transforma en β -cuarzo que presenta una estructura hexagonal. A temperaturas superiores de 860 °C el β -cuarzo se transforma en tridimita, otro mineral de sílice. De esta manera, los materiales calcinados a 450 °C presentan una estructura de sílice tipo α -cuarzo y los materiales calcinados a 750 °C presentan la estructura de β -cuarzo.

Materiales preparados con diferentes cargas de hierro (0,5, 1,5 y 5,0 % en masa) y calcinados a 450 y 750 °C presentan, además de una banda característica de la sílice, una serie de picos asignados a especies de hierro tipo hematita, α -Fe₂O₃, lo cual permite concluir que la transformación térmica del precursor de hierro (acetato de hierro heptahidratado) permitió la obtención de óxidos de hierro con estado de oxidación Fe³⁺.

Las muestras sintetizadas empleando ácido nítrico durante la síntesis presentan una banda asignada a la sílice; sin embargo, no se evidencian con claridad bandas atribuidas a especies de hierro debido a tres aspectos o la suma de ellos: i) baja carga de hierro la cual no permite la identificación de especies asociadas a este metal, ii) buena dispersión del hierro y iii) el método de síntesis (sol-gel) puede generar la oclusión parcial del hierro en la masa del óxido de silicio llevando a la pérdida de superficie metálica disponible

En el proceso sol-gel el pH del medio juega un papel interesante direccionando el tipo de gel que se obtendrá. Las reacciones de hidrólisis que se llevan a cabo durante la preparación de materiales catalíticos por este método son sustituciones nucleofílicas y generalmente las velocidades de hidrólisis y condensación son diferentes dependiendo del pH del medio. De esta manera, cuando el medio es ácido, un gel tipo polímero es obtenido mientras que si el medio es básico se obtendrá un gel tipo coloidal.

Análisis FT-IR permitieron identificar bandas asociadas a especies de silicio enlazado a oxígeno, así como de oxígeno enlazado a especies metálicas. En este aspecto, se resalta la identificación de la banda atribuida a vibraciones de extensión Si-O-Si (1081 cm⁻¹). De la misma manera, se identificó un hombro en el espectro debido a la vibración de extensión del enlace Si-O (1200 cm⁻¹) y otra pequeña banda asignada al enlace Si-O en los grupos silanol Si-OH (981 cm⁻¹). Así mismo, se reconocieron bandas asignadas a la estructura de anillo de enlaces Si-O-Si (461 y 798 cm⁻¹).

Resultados de caracterización por FT-IR muestran que una mayor carga de hierro (5,0 % en masa) y mayor temperatura de calcinación (750 °C) contribuyen a la formación de especies poliméricas de sílice en forma de anillo lo cual genera la oclusión parcial del hierro dificultando su identificación.

Análisis mediante reflectancia difusa (UV-vis) permitió identificar bandas (300 y 450 nm) atribuidas a iones Fe^{3+} en pequeños complejos oligonucleares tipo $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$. De la misma manera, se reconoció iones Fe^{3+} (arriba 450 nm) en agregados de óxidos de hierro de gran tamaño. En este aspecto, se puede concluir que la adsorción de luz en el espectro arriba de 300 nm ocurre en un rango muy amplio sugiriendo la superposición de las bandas de los pequeños agregados oligonucleares (clúster) Fe_xO_y y especies grandes de Fe_2O_3 .

Resultados de la caracterización estructural (sortometría) permitió identificar para las muestras calcinadas a 450 °C sin carga de metal y con una carga de 0,5 % en masa de hierro isothermas tipo II. De acuerdo con el diámetro de poro y según la clasificación de la IUPAC son materiales mesoporosos al estar en el rango entre 20 y 50 Å. Sin embargo, la ausencia de un ciclo de histéresis y la cercanía de los valores de diámetro de poro al valor mínimo para que sean considerados mesoporos lleva a la determinación de considerar los materiales SiO_2 -450 °C 0,5Fe/ SiO_2 -450 °C como microporosos.

Análisis por espectrofotometría de rayos X (XPS) permitió identificar bandas atribuidas a especies de óxido de hierro (energías de enlace de 711.5 y 724.6 eV) asignadas a Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}, respectivamente. Estas bandas se atribuyen a especies de hierro con estado de oxidación Fe^{3+} en sitios octaédricos lo cual se relaciona con la temperatura y la presencia de aire durante el proceso de calcinación permitiendo la formación de especies de hierro tipo hematita (α - Fe_2O_3).

Comparando los resultados de XPS para las muestras con carga de 1,5 % en mol de hierro calcinadas a 450 y 750 °C se identificó mayor porcentaje de Fe2p_{3/2} (Fe^{3+}) cuando la temperatura de calcinación fue mayor, lo cual permite confirmar la influencia de este proceso térmico en la obtención de especies Fe^{3+} , la misma tendencia se identificó con las muestras con cargas de 5 % en mol.

Los difractogramas de las muestras preparadas con molibdeno no presentaron picos atribuibles a especies de molibdeno. Lo anterior se atribuye principalmente a la baja carga del metal, igualmente, se puede considerar la buena dispersión de este y por último se puede asignar a la oclusión del metal debido a que el proceso de síntesis sol-gel involucra en un solo paso la mezcla de los precursores de silicio y molibdeno, así como del agente estructurante.

Resultados de la técnica de reducción a temperatura programada de muestras de molibdeno mostraron tres bandas definidas indicando que el proceso de reducción de molibdeno ocurre en dos etapas; en la primera el óxido de molibdeno (VI) es reducido a óxido de molibdeno (IV) ($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$) y en la segunda etapa el óxido de molibdeno (IV) es reducido a molibdeno metálico ($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$). La diferencia en la intensidad de las bandas, puntualmente en el primer momento del proceso de reducción (temperatura alrededor de 400 °C) se debe a la disponibilidad del molibdeno a ser reducido.

Imágenes SEM mostraron formas angulares características de materiales de silicio preparados por el método sol-gel, igualmente se observó la presencia de aglomerados de forma irregular pero similares en todas las muestras. Se identificaron tamaños de partícula heterogéneos sobre los cuales pequeñas partículas de unos pocos micrómetros están depositadas; sin embargo, la similitud en la morfología de las muestras calcinadas a las dos temperaturas (450 y 750 °C) no permite observar diferencias marcadas.

La baja actividad catalítica de los materiales de silicio sin carga de metales, calcinados a 750 °C (6,41 % en mol de conversión de metanol a 530°C) se debe a que no presentan sitios activos metálicos y a su vez los grupos OH que pudieran actuar como bases de Lewis y conducir alguna reacción se encuentran en una baja proporción debido a la alta temperatura de calcinación. En cuanto a la sílice calcinada a 450°C se observa más actividad (40,16 % en mol de conversión de metanol a 420°C) atribuida a la presencia de grupos Silanol (Si-OH).

Durante la oxidación de metanol sobre los catalizadores de hierro soportados en sílice, la formación de especies metóxi por la adsorción disociativa del alcohol sobre oxígeno superficial puede seguir dos rutas: i) la deshidrogenación que lleva a la obtención de formaldehído y ii) la reacción de las especies metóxi con formaldehído que conduce a la formación de formiato de metilo. Una vez formado el formiato de metilo puede reaccionar con grupos hidroxilo formando ácido fórmico el cual también puede seguir dos rutas; i) por deshidrogenación llevar a la formación de dióxido de carbono y ii) reaccionar con metanol para la formación de formiato de metilo y agua por reacciones de deshidratación.

A bajas temperaturas y conversiones de metanol se presentan principalmente reacciones sobre sitios ácidos de los materiales catalíticos las cuales conllevan principalmente a la formación de dimetil éter. Así mismo, sobre sitios redox se inicia la formación de formaldehído que reacciona con metanol de la alimentación, nuevamente sobre sitios ácidos, para formar formiato de metilo y dimetoximetano. A temperaturas superiores a 300 °C se favorecen reacciones redox en las cuales el principal producto es formaldehído el cual posteriormente se oxida a ácido fórmico y por último CO₂. Por otra parte, el CO es producido principalmente por reacciones de deshidratación de los productos intermedios formados durante la reacción.

Comparando la actividad catalítica en la reacción de oxidación de metanol de los materiales monometálicos de hierro a una temperatura de reacción de 375°C se observa que el catalizador más activo es el que presenta una carga de hierro de 5,0 % en masa calcinado a 450°C (5,0Fe/SiO₂-450) cuyo valor es 76,6 % en mol de conversión de metanol. El siguiente en orden de actividad es el catalizador con carga de 0,5 % en masa, calcinado a 750°C y empleando ácido nítrico durante la síntesis 0,5Fe/SiO₂-750-ácido, con un valor de 53,1 % en mol de conversión de metanol. El material menos activo es el que tiene una carga de 1,5 % en masa de hierro calcinado a 750 °C (1,5Fe/SiO₂-750) con un valor de 26,1 % en mol. De esta manera, el orden de mayor a menor actividad es

5,0Fe/SiO₂-450 > 0,5Fe/SiO₂-750-ácido > 1,5Fe/SiO₂-450 > 0,5Fe/SiO₂-450-ácido > 5,0Fe/SiO₂-750 > 1,5Fe/SiO₂-750.

Se observa un efecto sinérgico entre el hierro y el molibdeno ya que comparando los resultados con los materiales de hierro sobre óxido de silicio cuando la conversión de metanol fue del 50 % en mol los materiales bimetálicos presentan mayores valores de selectividad a formaldehído. Así, el material catalítico 1,5Fe/SiO₂-750 presenta una selectividad de 35,6 % en mol a formaldehído mientras que el material 1,5FeMo/SiO₂-750 produce una selectividad de 74,4 % en mol a formaldehído.

La mejor actividad en la oxidación catalítica de metanol es observada cuando se emplearon dos o más iones metálicos como especies activas lo cual se relaciona con la cooperación de fases entre las especies metálicas. Al incluir hierro o hierro y molibdeno junto al vanadio, se forman capas o interfases que pueden comunicarse unas con otras y por lo tanto generar una cooperación que influye en la activación de la molécula de metanol. Importante reconocer que la cooperación de fases requiere que las dos o más fases tengan contacto una con otra con el fin de facilitar su cooperación a escala atómica.

La actividad catalítica de los materiales de vanadio soportados en óxido de silicio calcinados a 750 °C mostró que la inclusión de dos o más iones metálicos adicionales al vanadio (Fe, Mo, en este caso) mejora el comportamiento catalítico con respecto al catalizador monometálico de vanadio. De esta manera, se observa que a 450°C todos los materiales han convertido más del 50 % en mol de metanol y especialmente el material con carga de 1,5 % en masa de vanadio y hierro (0,75 % en masa de vanadio y 0,75 % en masa de hierro) que incluye ácido nítrico durante la síntesis (1,5VFe/SiO₂-750-ácido) alcanza una conversión de metanol de 91,3 % en mol a 516 °C.

El orden de actividad catalítica en la reacción de oxidación de metanol empleando los materiales con vanadio es: 1,5VFe/SiO₂-750-ácido (91,3 % en mol a 516 °C) > 1,5VFeMo/SiO₂-750-ácido (83,9 % en mol a 520°C) > 3,0VFeMo/SiO₂-750 (83,3 % en mol a 535°C) > 1,5VFeMo/SiO₂-750 (79,9 % en mol a 538°C) > 1,5V/SiO₂-750 (67,5 % en mol a 478 °C) > 1,5VFe/SiO₂-750 (64,6 % en mol a 506°C).

Comparando los resultados catalíticos de los materiales monometálicos en la reacción de oxidación catalítica de metanol se observa que el catalizador más activo presenta una carga de 0,5 % en masa de hierro calcinado a 750 °C incluyendo ácido durante la síntesis, con un valor de 76,6 % en mol de metanol convertido y una selectividad de 76,9 % en mol a formaldehído a 420 °C. Por otra parte, a la misma temperatura lo sigue el catalizador con una carga de 1,5 % en masa de vanadio calcinado a 750 °C, conversión de 50 % en mol de metanol y selectividad de 90 % en mol a formaldehído. Finalmente, el material monometálico menos activo y selectivo a formaldehído fue el que presenta una carga de 1,5 % en mol de molibdeno calcinado a 450°C, conversión de metanol de 23,4 % en mol y selectividad a formaldehído de 28,5 % en mol.

Los valores más interesantes entre los materiales mixtos los presentan los catalizadores con una carga de 1,5 % en masa de FeMo calcinados a 750°C empleando medio

ácido durante la síntesis y el material con una carga de 3,0 % VFeMo, también calcinado a 750°C. El primero de ellos presenta un valor de conversión de metanol de 82,3 % en mol y una selectividad a formaldehído de 65,0 % en mol a 520 °C. Por otra parte, el material con vanadio, hierro y molibdeno presento una conversión de 85,0 % en mol de metanol con una selectividad de 65,0 % en mol a formaldehído a la misma de temperatura de reacción.

Comparando los valores de conversión de metanol y selectividad a formaldehído con referencias reportadas previamente, se observa que los resultados obtenidos se encuentran en el mismo rango reportado. Así, se puede observar que han reportado valores superiores al 80,0 % en mol de conversión de metanol con selectividades a formaldehído de 90 % en mol, para materiales máxicos de óxidos de vanadio. Por otra parte, hay reportes de óxidos de tungsteno soportado sobre sílice en donde la conversión de metanol es alrededor del 50,0% en mol con selectividades bajas a formaldehído, alrededor del 10 % en mol.

En los procesos de oxidación catalítica la temperatura de reacción influye en el rendimiento del proceso. De esta manera, al incrementar la temperatura de reacción se aumenta la velocidad de reacción en la medida que aumenta el número de moléculas de metano con igual o superior energía de activación y aumenta del número de choques entre las moléculas de metano y oxígeno como reactivos de alimentación, además de los choques entre los productos que se van formando.

En la oxidación catalítica de metano la activación del enlace C-H es el primer paso crucial en la formación de productos de oxidación parcial o productos de combustión; una vez el primer enlace C-H es roto, el fragmento resultante CH₃ es altamente reactivo y dependiendo de la disponibilidad y tipos de centros activos se llevan a cabo reacciones de oxidación parcial hacia metanol y formaldehído o de combustión produciendo CO₂ y H₂O.

Durante la oxidación catalítica de metano se observa que el material más activo sin emplear ácido durante la síntesis es 1,5FeV/SiO₂-750 alcanzando una conversión de 2,1 % en mol de metano a 675°C, seguido del material 1,5FeVMo/SiO₂-750, 1,9 % en mol de metanol convertido a la misma temperatura y por último 1,5FeMo/SiO₂-750 con una conversión de metano de 1,8 % en mol.

La mayor actividad catalítica (2,1 % en mol de metano convertido) del material 1,5FeV/SiO₂-750 entre los materiales que se prepararon sin incluir ácido durante la síntesis, en la oxidación catalítica de metano se explica con respecto al enlace M-O (M= V o Fe) en la medida que la diferencia de electronegatividad con respecto al oxígeno hace que este último actúe como una base de Lewis generando la abstracción del hidrógeno del metano debido a una ruptura homolítica.

La mejor selectividad a formaldehído (41,3 % en mol a 547 °C) durante la oxidación catalítica de metano del material 1,5VFeMo/SiO₂-750 (sin ácido durante la síntesis) se explica desde la cooperación de fases y la estructura de acogida en el material

catalítico, en vista que se tienen presentes especies de vanadio (V_2O_5) de hierro (Fe_2O_3) y molibdeno (MoO_3) con el mayor estado de oxidación (sitios ácido Lewis) que influyen en la activación de la molécula de metano y en reacciones selectivas a formaldehído mediante la formación inicial del radical metil peróxido

El uso de ácido nítrico influye en la distribución (dispersión) de las especies metálicas cargadas sobre el óxido de silicio, lo cual afecta su comportamiento catalítico en la oxidación parcial de metano. De esta manera, cuando la temperatura de reacción es $550\text{ }^\circ\text{C}$, el orden de rendimiento a formaldehído de los materiales catalíticos con inclusión de ácido durante la síntesis es: $1,5VFe/SiO_2-750\text{-ácido} > 1,5VFeMo/SiO_2-750\text{-ácido} > 1,5FeMo/SiO_2-750\text{-ácido}$. Por otra parte, a $650\text{ }^\circ\text{C}$, el orden de rendimiento a formaldehído de los materiales catalíticos es: $1,5VFeMo/SiO_2-750\text{-ácido} > 0,5Fe/SiO_2-750\text{-ácido} > 1,5VFe/SiO_2-750\text{-ácido} > 1,5FeMo/SiO_2-750\text{-ácido}$.

El bajo rendimiento a metanol, inferior a $0,05\%$ en mol, valor inferior al límite de detección del equipo empleado se atribuye principalmente a dos aspectos: i) la temperatura de reacción (entre $550\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$) conduce a reacciones secuenciales o a la descomposición del metanol. En este aspecto, a menores temperaturas no se activa la molécula de metano lo cual no permite su evaluación. ii) estabilidad, termodinámicamente el metanol es el producto menos estable de los productos que se puede obtener durante la oxidación catalítica de metano y a pesar de evaluar diferentes condiciones de flujo y tiempos de contacto, el valor de rendimiento no es favorable empleando los materiales de estudio.

El control del pH en la preparación de catalizadores de hierro y hierro-molibdeno por el método sol-gel mejora la dispersión de los metales sobre el soporte de sílice. Especies de hierro altamente dispersas son observadas en las muestras tratadas con ácido, mientras que, cristales de óxidos de hierro tipo Fe_2O_3 son claramente detectados en las muestras sin tratamiento ácido.

La mejor dispersión lleva a un importante incremento en la formación de formaldehído a partir de metano. Sin embargo, la importancia de la dispersión de los metales sobre la matriz de sílice no es tan importante en la transformación de metano a formaldehído. Así, en el caso de la oxidación de metanol la mayor selectividad a formaldehído es obtenida con el catalizador tratado con ácido, pero también por el catalizador sin tratamiento ácido, o por el catalizador preparado por impregnación.

Los resultados catalíticos obtenidos en la oxidación catalítica de metano y metanol muestran cierta correlación tanto para la actividad catalítica como para la selectividad a formaldehído, a pesar de, la diferente reactividad del metano y el metanol y de sus diferentes capacidades de adsorción.

7. Recomendaciones

Realizar la caracterización de los materiales catalíticos de hierro por espectroscopía Mössbauer para completar la caracterización de los catalizadores y así comprender con más detalle las propiedades físicas y químicas de los materiales y de esta manera, el posible mecanismo de oxidación parcial de metano y metanol.

Sintetizar materiales catalíticos empleando otras metodologías como la impregnación (más materiales) o síntesis hidrotérmica con el ánimo de comparar los resultados e identificar cómo influye el método de síntesis en la oxidación catalítica de metano y metanol.

Sintetizar materiales catalíticos de tungsteno y cerio que presentan características redox destacadas para ser evaluados en la oxidación catalítica de metano y metanol.

Continuar evaluando la oxidación de metano modificando la relación de hidrocarburo-oxígeno con el fin de verificar si este parámetro influye en la obtención de metanol.

8. Productos académicos.

Artículos

1. Cortés-Ortiz, W. G., Baena-Novoa, A., & Guerrero-Fajardo, C. A. (2019). Structuring-agent role in physical and chemical properties of Mo/SiO₂ catalysts by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 89, no. 2, pp. 416–425. <http://doi.org/10.1007/s10971-018-4892-7>
2. Cortés Ortiz, W. G., & Guerrero Fajardo, C. A. (2018). Oxidación catalítica selectiva para la conversión de metano a metanol: Una revisión. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 28, 45–71. <https://doi.org/10.18359/rcin.2623>
3. Cortés Ortiz, W. G., Delgado, D.; Guerrero Fajardo, C.A.; Agouram,S.; Sanchís, Solsona,B.; López Nieto, J.M. (2020). Partial oxidation of methane and methanol on FeOx-, MoOx- and FeMoOx-SiO₂ catalysts prepared by sol-gel method: A comparative study. **Molecular Catalysis**, 491 (2020) 110982. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110982>

Presentaciones orales en eventos académicos

1. Oxidación parcial de metano y metanol en catalizadores mixtos FeOx-MoOx/SiO₂. Reunión de la sociedad española de catálisis. Córdoba, España 24 – 26 de junio de 2019.
2. Oxidación parcial de alcoholes sobre catalizadores basados en bronces de vanadio. XXVI Congreso Iberoamericano de Catálisis. Coimbra, Portugal 9 – 14 de septiembre de 2018.
3. Influence of structuring agent in silica-supported iron oxide based catalysts. XVII Congreso Colombiano de Química. Bucaramanga, Colombia 25 – 27 octubre de 2017.
4. Silica-supported iron oxide based catalysts by the sol-gel technique to be use in hydrocarbons partial oxidation. XXVI International Materials Research Congress. Cancún, México 20 – 25 de agosto de 2017.

Presentaciones en póster en eventos académicos

1. Formaldehyde production from methanol oxidation on VOx/SiO₂ catalysts. Séptimo Coloquio Doctoral Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 15/03/2018.
2. Iron and molybdenum catalysts supported on silica by the sol-gel technique. III encuentro de jóvenes investigadores de la sociedad Española de Catálisis. 25 – 27 de junio de 2018.

-
3. Oxidative conversion of methanol to formaldehyde on Fe-Mo/SiO₂ catalyst. Sexto Coloquio Doctoral Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 05/11/2018.
 4. Influence of iron amount in physical and chemical characteristics of silica-supported catalysts via sol-gel method. Quinto Coloquio Doctoral Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 03/11/2017.
 5. Influence of the structuring agent/silicon precursor ratio on the properties of iron catalytic materials obtained by the sol-gel method. International Material and Systems Congress for Renewable Energy Applications. Tuxtla Gutiérrez, México. 16 – 18 de Agosto de 2017.
 6. Sol-gel processing for obtaining catalytic materials of silica-supported iron oxide based catalysts. 46th World Chemistry Congress 40^a Reunión Anual de la Sociedad Brasileira de Química. São Paulo, Brasil 9 – 14 de julio de 2017.
 7. Influencia de la temperatura de calcinación y carga de metal en la síntesis de materiales catalíticos de hierro soportado en óxido de silicio. Cuarto Coloquio Doctoral Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia 26/05/2017.
 8. Oxidación catalítica selectiva para la conversión de metano a metanol. Tercer Coloquio Doctoral Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia 16/09/2016.