

# **OXIDACIÓN SELECTIVA DE METANO HASTA FORMALDEHÍDO**

**Tesis de Doctorado**

**CARLOS ALBERTO GUERRERO FAJARDO, M.Sc.**



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**BOGOTÁ, D.C.**

**2008**

# OXIDACIÓN SELECTIVA DE METANO HASTA FORMALDEHÍDO

## Tesis de Doctorado

presentada como requisito parcial para optar al título de

## Doctor en Ingeniería

Área: Ingeniería Química

**CARLOS ALBERTO GUERRERO FAJARDO, M.Sc.**



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE  
COLOMBIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
BOGOTÁ, D.C.**



**LABORATOIRE DES MATÉRIAUX,  
SURFACES ET PROCÉDÉS POUR  
LA CATALYSE  
STRASBOURG**

**2008**

# OXIDACIÓN SELECTIVA DE METANO HASTA FORMALDEHÍDO

## TESIS DE DOCTORADO

por

Carlos Alberto Guerrero Fajardo, M.Sc.

Presentada y sustentada públicamente ante el jurado calificador

Jurado  
Presidente Fernando Martinez O.  
Dr., Escuela de Química, UIS.

Directeur: Anne-Cécile ROGER HdR  
ULP

Jurado  
Rapporteur  
Externe Carlos Alexander Trujillo  
Dr. Ciencias-Química. Post doc  
Universidad de Kalsruhe. Dpto  
de Química-U. Nacional de Col.

Codirecteur: Claire COURSON I.Q.  
ULP

Jurado  
Rapporteur  
Interne Prof. Gérard Poillerat  
Faculté de Chimie, ULP

Directeur: Francisco J. SANCHEZ C. I.Q.  
U. Nacional Ph.D. Química.  
de Colombia

Coordinador de Posgrados de Ingeniería Química

Mario Enrique Velásquez, Dr.I.Qca  
Profesor Asociado  
Departamento de Ingeniería Química  
Universidad Nacional de Colombia

Bogota, D.C. 10 de Abril de 2008

*“A Dios y la virgen santísima por su apoyo e  
iluminación ante las situaciones difíciles,  
permitiéndome siempre ver el secreto y la  
esencia de las cosas”*

*“A mis Padres por su vocación y esfuerzos  
para educar a sus hijos”*

*“A mi esposa Clarita, a mis hijos Elianita y  
Carlos Andrés por su gran apoyo y sacrificio sin el  
cual hubiera sido imposible sacar adelante este  
proyecto.”*

## GLOSARIO

1,4 BDO =	1,4-Butindiol
BET =	Método de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller
DR-UV-Vis =	UV-Vis diffuse reflectance
DRX =	Difracción de rayos x
FTIR =	Infrarrojo con transformada de Fourier
GHSV =	Velocidad espacial horaria del gas de entrada
IUPAC =	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS =	Joint Comité on Powder Diffraction Standard
MDI =	Metilendifenildiisocianato
MEB =	Microscopía electrónica de barrido
MET =	Microscopía electrónica de transmisión
MPCD =	Millones de pies cúbicos por día
MSO =	Methane Selective Oxidation
MTEOS =	Metiltriatoxisilano
NPG =	Neopentilglicol
POM =	Resina polioximetilénica
PTEOS =	Feniltriatoxisilano
STY =	Space Time Yield
TEOS =	Tetraetil ortosilicato
Tetha (2θ) =	Angulo de barrido en DRX
TME =	Trimetilol etano
TMP =	Trimetilol propano
TPO =	Oxidación a temperatura programada
TPC =	Terapias cúbicas
TPR =	Reducción a temperatura programada
UPME =	Unidad de Planeación mineroenergética
XEDS =	Espectroscopía de energía dispersa de rayos x
XPS =	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x

## **AGRADECIMIENTOS**

Especial agradecimiento a la oficina de Relaciones Internacionales de la Universidad Nacional de Colombia, en especial a su Director Dr. Carlos Mauricio Nupia, por su colaboración en la organización del Convenio de Cotutela entre las Universidades Nacional de Colombia y Louis Pasteur de Estrasburgo en Francia.

Mis más sinceras agradecimientos al Profesor Alain Kinnemann director del grupo de investigación de Catálisis Química del centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNRS), por su gran apoyo en la aceptación para desarrollar mi investigación en el laboratorio de Materiales, Superficies y Procesos para la Catálisis (LMSPC), de la ciudad de Estrasburgo en Francia.

Quiero reconocer el valioso aporte de Eglise Centre Français pour L'accueil et les Echanges Internationaux, institución que me concedió beca en dos oportunidades para ayuda de mi sostenimiento en la ciudad de Estrasburgo, aspecto sin el cual hubiera sido muy difícil la culminación de mis estudios de doctorado.

A Anne Cécile Roger y Claire Courson como mis directoras en Francia y Francisco Sánchez en Colombia, les expreso mis agradecimientos muy especiales por su valiosa orientación en el desarrollo del presente trabajo, mil gracias por el tiempo dedicado en la solución de inquietudes propias de mi investigación científica.

Especiales agradecimientos al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia por su valioso apoyo a todas las situaciones difíciles que se vivieron, en especial al Ingeniero Luís Caicedo, Coordinador del Postgrado en Ingeniería Química de la Facultad de

Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia y a Francisco Sánchez director de mi proyecto en Colombia.

A Suzanne e Ivan Zimmerman por su constante colaboración en la búsqueda de las mejores condiciones de trabajo en la parte analítica y en la ingeniería de proceso para lograr cumplir con los objetivos trazados del proyecto de investigación.

A todas las personas que de una y otra manera intervinieron en el desarrollo del presente trabajo.  
A Pierre Lègare por su valiosa participación en el estudio teórico de las estructuras de los materiales preparados, lo cual permitió tener un concepto más amplio de los catalizadores programados para la investigación.

A Pierre Berndhat, Thierry Dietzen, Ivan Zimmerman por su colaboración en los análisis de XPS, Microscopía MEB y Microscopía MET, información muy importante en la caracterización de los materiales.

A mis compañeros de trabajo en Estrasburgo, Svet, Marta, Sebastián, Dariuz, Abdel, Betiana, Gustavo, Guillermo y demás por su continuo y desinteresado apoyo en el avance de mi trabajo.

## COMMUNICATIONS

C.A. Guerrero, F., Y. Nguyen, C. Courson, A. Roger “*Oxidación selectiva de metano hasta Formaldehído utilizando catalizadores Fe-Mo soportados sobre sílice o integrados al soporte*”. Memorias Segundo Encuentro de Investigación en posgrado. ENIP 2007. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Bogota D.C, ISBN: 978-958-701-814-1, 2007.

C.A. Guerrero, F., R. Nedialkova, R. Courson, C. Roger, A.C. “*A Influence of the supported metal oxide (Fe,  $H_3PW_{12}O_{40}$ ) over  $SiO_2$  for partial oxidation of methane to formaldehyde*”, 2006. Fourth Seminar EFCATS School on Catalysis, 2006, Tsars Village (St. Petersburg). Abstracts Fourth Seminar EFCATS School on Catalysis, 2006. pag.97.

C.A. Guerrero, F., Y. Nguyen, C. Courson, A. Roger, “*Methane partial oxidation to formaldehyde with Fe catalysts supported on silica or integrated in the support*”, 2006. XX SICat-XX Simpósio Ibero-americano de Catálise, 2006, Gramado-Brazil, pag. 130.

C.A. Guerrero, F., Y. Nguyen, C. Courson, A. Roger “*Oxidación selectiva de metano hasta Formaldehído utilizando catalizadores Fe/ $SiO_2$* ”. Memorias Primer Encuentro de Investigación en posgrado. ENIP 2006. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Bogota D.C, ISBN: 958-701-619-X, 2006.

## PUBLICATIONS

C.A. Guerrero, F., F.J.Sánchez C., C. Courson, A. Roger “*Síntesis sol-gel de catalizadores de hierro soportados sobre sílice y titania para la oxidación selectiva de metano hasta Formaldehído*”. Revista de Ingeniería e Investigación. Bogota D.C., v.28, n.1, (2008) 72-80.

C.A. Guerrero Fajardo, D. Niznansky, Y. Nguyen, C. Courson, A. Roger “*Methane selective oxidation to formaldehyde with Fe-catalysts supported on silica or incorporated into the support*”. Catalysis Communications, 9 (2008) pp. 864-869.

C.A. Guerrero, F, Y. Nguyen, C. Courson, A. Roger “*Catalizadores Fe/ $SiO_2$  para la oxidación selectiva de metano hasta Formaldehído*”. Revista de Ingeniería e Investigación. Bogota D.C, v.26, n.2 (2006) 37-44.

## RESUMEN GENERAL

El presente documento corresponde a la investigación realizada sobre la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído, como cumplimiento de los requisitos de la tesis de grado doctoral en Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia, en convenio institucional de cotutela con la Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo en Francia.

El trabajo compila la información de la investigación en seis (6) capítulos. El primer capítulo de Introducción General presenta la propuesta de investigación soportada sobre la necesidad de mejorar el conocimiento científico de los materiales para favorecer la oxidación selectiva del metano hacia formaldehído como producto de mayor valor agregado.

El segundo capítulo, presenta una revisión del estado del arte y establece los criterios para la selección de los catalizadores. El análisis bibliográfico, la evaluación termodinámica de las reacciones principales y competitivas, y el proceso de la selección de los componentes activos incorporados en la matriz del soporte, son las herramientas centrales de la investigación del tema propuesto de la tesis doctoral. En esta revisión se encuentra que los componentes activos de mayor productividad son de hierro y molibdeno soportados sobre sílice.

En el capítulo tercero, se describe la técnica de preparación de los catalizadores de hierro y molibdeno soportados sobre sílice y de hierro soportado sobre titanía, utilizando el método sol-gel, el cual a través de su química de formación del gel metálico permite obtener altas áreas superficiales. El método sol-gel de preparación para el soporte de sílice facilita una alta dispersión de las especies activas de los óxidos de hierro y molibdeno, lo cual incide en la actividad catalítica de los materiales para la reacción de oxidación de metano hasta formaldehído.

En el capítulo cuarto, se presentan las diferentes técnicas para la caracterización del material catalítico. Esta información es de gran ayuda en la evaluación de las propiedades del material y

su incidencia con la actividad catalítica. Se destaca que los catalizadores de hierro sobre sílice son de mayor área superficial que los de hierro-molibdeno sobre sílice y de área mínima para los de hierro sobre titanía. Se encuentra que el catalizador de mayor área de la serie de hierro sobre sílice es el de Fe 0,1%/SiO<sub>2</sub> con 1129 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, para la serie de hierro-molibdeno el catalizador de mayor área superficial es el de Fe 0,5%-Mo 0,3%/SiO<sub>2</sub> con 879 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y el de menor área superficial es el catalizador de Fe 0,5%/TiO<sub>2</sub> con 7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

El análisis químico elemental del sistema XEDS acoplado al equipo MET, permite confirmar la homogeneidad del material cuando se prepara con la matriz de sílice. Se observa que la homogeneidad del material se da cuando las cargas de hierro y molibdeno no sobrepasan el valor de 0,5% en peso del metal.

El análisis DRX para los materiales soportados sobre sílice, permite identificar una banda ancha centrada en  $2\theta = 15-36$  y no hay presencia de picos característicos de estructuras cristalinas, lo cual confirma la estructura amorfa del material aún después de la calcinación a 673 K. Para los catalizadores de Fe/TiO<sub>2</sub>, el análisis DRX muestra la estructura cristalina de la anatasa.

El análisis TPR confirma que los catalizadores soportados sobre sílice no presentan consumo de hidrógeno, indicando una buena inserción y dispersión de los óxidos de hierro y molibdeno mientras que para los catalizadores de hierro sobre titanía no se logra conseguir la inserción metálica en el soporte.

El análisis XPS confirma la homogeneidad de los catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice, donde la relación de los porcentajes atómicos de hierro y molibdeno son del mismo orden que la obtenida de los datos de preparación. Esto indica que la composición en la superficie del material es la misma que en el bulk del material preparado. Adicionalmente, los valores de energía de enlace para el Fe2p, muestran que el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta interacción con el soporte y no se encuentra como especie aislada sino insertada en la matriz de sílice.

La espectroscopia Mössbauer aplicada a los catalizadores de hierro sobre sílice permite identificar no sólo la especie de hierro y su posición geométrica espacial sino también la inserción dentro del soporte de la sílice. De esta manera, la homogeneidad del material resultante dependerá de las condiciones de la preparación en el sentido de conseguir que la sal precursora metálica se mantenga en solución en todo el proceso de gelificación. Cuando esto se logra, el hierro estará en forma de  $\text{Fe}^{+3}$  tetraédrico y diluido 100% dentro de la matriz de la sílice.

El capítulo quinto, presenta la evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de metano hasta formaldehído utilizando un reactor diferencial de cuarzo operando a presión ambiente y en un intervalo de temperatura entre 673 y 1073 K. La mezcla de reacción que se utiliza es  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 7,5/1/4$  con caudal de  $30,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , y diluida con un caudal de  $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de gas Helio. Los productos de la reacción son analizados en dos (2) cromatógrafos de gases, uno con columnas combinadas de Hayesep R y T y el otro con tamiz molecular de 5 Å. La velocidad horaria del gas se estableció en  $60.000 \text{ h}^{-1}$ . Los resultados de la actividad catalítica indican que los catalizadores metálicos soportados sobre sílice son más activos que los soportados sobre titanía para la oxidación de metano hasta formaldehído.

Por último, el capítulo seis presenta los resultados, conclusiones, recomendaciones y perspectivas que resultan de la investigación, donde el aporte novedoso se centra en la preparación de los óxidos de hierro y molibdeno incorporados dentro del soporte de la sílice donde se logra obtener materiales homogéneos con alta dispersión metálica lo que favorece la actividad catalítica en la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído.

Los resultados más relevantes indican que el catalizador que presenta la mayor conversión de metano es el de Fe 0,5%-Mo 0,3%/SiO<sub>2</sub> a 973 K con 4,1 %mol. La selectividad al formaldehído para el máximo rendimiento de  $202,0 \text{ g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$ , es de 11,3 % mol, a la temperatura de 973 K.

El Molibdeno presenta incremento en la actividad con el hierro en los catalizadores soportados sobre sílice. El valor de la productividad es de  $150,0 \text{ g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$  a 973 K para el

catalizador de Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub> sin carga de molibdeno; mientras que el catalizador de Fe 0,5%- Mo 0,5%/SiO<sub>2</sub> da una productividad de 218,0 g<sub>HCHO</sub>.kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>.h<sup>-1</sup>, a 973 K.

El catalizador de Fe 0,5%-Mo 0,3%/SiO<sub>2</sub>, es una buena alternativa para mejorar la productividad del formaldehído en la oxidación selectiva de metano.

La dispersión del hierro y molibdeno tiene efecto promotor en la oxidación del metano hasta formaldehído.



## Résumé de la thèse de doctorat

Discipline :

**CHIMIE**

Spécialité :

*Catalyse*

Présentée par :

*Carlos Alberto GUERRERO FAJARDO*

Titre :

**« OXYDATION CATALYTIQUE SÉLECTIVE DU MÉTHANE EN  
FORMALDÉHYDE. »**

Unité de recherche :

**UMR 7515**

**Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC)**

Directeur de thèse :

**Dr Anne-Cécile ROGER**

Co-Directeur de thèse :

**Dr Francisco J. SANCHEZ C.**  
**(Université Nationale de Colombie, Bogota)**

L'oxydation sélective du méthane en composé oxygéné tel que le formaldéhyde est une alternative intéressante pour la valorisation du gaz naturel vers des produits de haute valeur ajoutée.

Actuellement le procédé de synthèse du formaldéhyde comporte trois étapes : dans un premier temps le méthane est réformé en gaz de synthèse ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) puis le syngas est converti en méthanol qui est ensuite partiellement oxydé en formaldéhyde.

L'oxydation catalytique directe du méthane en formaldéhyde permettrait d'éviter l'étape de vapeur reformage du méthane, très coûteuse en énergie, qui représente environ 60% du coût total du procédé actuel de synthèse du formaldéhyde. Le développement d'un procédé mono étape présente donc une grande attractivité économique pour la synthèse de ce produit chimique de base.

Les catalyseurs généralement utilisés pour la conversion du méthane en formaldéhyde sont à base d'oxydes de métaux de haut degré d'oxydation tels que l'oxyde de molybdène, l'oxyde de tungstène ou l'oxyde de vanadium, supportés sur silice, alumine ou zircon. Les sélectivités obtenues sur ces systèmes sont faibles lorsque les conversions en méthane dépassent dix pour cent. Cela provient sans doute de la disponibilité en oxygène trop importante des oxydes métalliques proposés et de leur caractère redox trop prononcé. C'est pourquoi ce travail s'est axé sur l'utilisation de catalyseurs à base d'oxyde de fer déposé sur un support très divisé pour jouer le rôle d'oxydant doux.

Le premier chapitre du manuscrit est une introduction générale du sujet, principalement axée sur les potentialités économiques de l'oxydation catalytique directe du méthane en formaldéhyde.

Le deuxième chapitre justifie de choix des systèmes catalytiques étudiés, d'une part par une revue bibliographique extensive des catalyseurs et des conditions catalytiques relatés dans la littérature, et d'autre part par l'analyse thermodynamique de la réaction qui met clairement en

évidence la difficulté d'activer le méthane, et le fait que les réactions secondaires d'oxydation du formaldéhyde soient nettement favorisées.

Ainsi, le contrôle des paramètres de synthèse par voie sol-gel de nos systèmes fer-silice et fer-molybdène-silice doivent permettre d'obtenir une phase active d'oxyde de fer (ou fer-molybdène) extrêmement dispersée sur un support de haute surface spécifique, point clé pour éviter la réoxydation du formaldéhyde par réaction secondaire.

La troisième partie du manuscrit décrit les techniques de préparation par voie sol-gel permettant la synthèse de support de haute surface spécifique et présente en détail la synthèse des différents catalyseurs étudiés.

Une première famille de catalyseurs à différentes teneurs en Fe (de 0 à 1 % en masse) sur un support de silice a été préparée avec contrôle du pH au cours de la synthèse de façon à éviter la précipitation d'hydroxydes de fer qui empêcherait d'obtenir une bonne dispersion de la phase active. Pour la comparaison, des synthèses sans contrôle de pH ont été effectuées sur des catalyseurs à même teneur en fer. La deuxième famille de catalyseur (systèmes Fe-Mo) a été synthétisée avec contrôle du pH. Ici la teneur en fer est identique pour toute la série (0,5 %) et la quantité de molybdène varie de 0 à 1 (%). Enfin, de façon à mettre clairement en évidence le rôle du support, des catalyseurs à base de fer sur TiO<sub>2</sub> ont été préparés.

Le quatrième chapitre présente les résultats des différentes caractérisations des matériaux catalytiques après synthèse. Les catalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> présentent une surface spécifique très faible (inférieure à 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) comparés aux systèmes à base de SiO<sub>2</sub> faible (de 800 à plus de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Ceci est bien en accord avec l'analyse des matériaux par Diffraction des Rayons X où la nature cristallisée du support TiO<sub>2</sub> (anatase) est évidente, alors que les supports silices restent amorphes. Les différentes familles de catalyseurs ont été étudiées en Réduction à Température Programmée (TPR). Les catalyseurs fer/titane présente un pic de consommation d'hydrogène bien défini, attestant de la mauvaise insertion de la phase d'oxyde de fer dans le support. C'est également le cas pour le catalyseur supporté sur silice synthétisé sans contrôle du pH. Les

systèmes fer et fer/molybdène supportés sur silice et synthétisés avec contrôle du pH ne présentent pas de consommation d'hydrogène en TPR, indiquant que les oxydes sont soit insérés dans le réseau amorphe de silice (donc parfaitement dispersés), soit en forte interaction avec celui-ci. Ceci est confirmé par XPS et par spectroscopie Mossbauer qui met en évidence la forme tétraédrique du  $\text{Fe}^{3+}$ , conséquence de son insertion dans le réseau de silice.

Le chapitre cinq est dédié à la présentation des résultats catalytiques pour la réaction d'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde. Les tests catalytiques ont été menés à pression atmosphérique, dans l'intervalle de température 400 – 800 °C, dans les conditions de flux suivantes : rapport  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{He} = 7,5/1/4/14$  à un flux total de  $65,5 \text{ mL}\cdot\text{mn}^{-1}$ . Les produits de la réaction sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Une étude préliminaire a permis de définir la vitesse volumétrique horaire optimale pour la formation de formaldéhyde à  $60\,000 \text{ h}^{-1}$ . Les résultats mettent clairement en évidence l'effet positif de l'intégration des métaux dans la matrice de silice sur la sélectivité en formaldéhyde. L'ajout de molybdène est bénéfique à la production de formaldéhyde. Ainsi, au sein de la famille des systèmes fer/silice préparés avec contrôle du pH, le meilleur catalyseur pour la production de formaldéhyde est le système à 0,5 % en masse de fer, au-delà de cette teneur la sélectivité en formaldéhyde décroît. Le rendement en formaldéhyde obtenu est de 0,45 % (soit  $150,0 \text{ g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}$ ). Pour cette même teneur en fer, l'ajout de molybdène à la teneur de 0,5 % en masse permet d'augmenter le rendement à 0,54 % (soit  $218,0 \text{ g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

Le sixième et dernier chapitre du manuscrit reprend les différents résultats obtenus et propose des perspectives pour la suite de l'étude.

## LISTA DE CONTENIDO

### ***CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN GENERAL***

<b>1.1 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO</b>	<b>1</b>
1.1.1 Planteamiento del Problema	1
1.1.2 Relación del proyecto con la competitividad y el desarrollo productivo del país	1
1.1.3 Recursos Técnicos, Físicos y Humanos	2
<b>1.2 OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
1.2.1 General	3
1.2.2 Específicos	3
<b>1.3 HIPÓTESIS DE TRABAJO</b>	<b>3</b>
<b>1.4 ALCANCES</b>	<b>3</b>
1.4.1 Productos	3
1.4.2 Logros	3
1.4.3 Efectos	4
<b>1.5 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>4</b>
<b>1.6 GENERALIDADES SOBRE LA PRODUCCIÓN DE FORMALDEHÍDO</b>	<b>4</b>
1.6.1 Gas natural como materia prima	4
1.6.2 Aplicaciones del gas metano	7
1.6.3 Producción de Formaldehído	8
1.6.4 Aplicaciones de Formaldehído	10
<b>1.7 ASPECTOS DE SALUD RELACIONADOS CON EL FORMALDEHÍDO</b>	<b>10</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>11</b>
<b>REFERENCIAS.</b>	<b>12</b>

### ***CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN OXIDACION SELECTIVA METANO (MSO)***

<b>2.1 ANTECEDENTES DE INVESTIGACIONES SOBRE EL FORMALDEHIDO</b>	<b>15</b>
<b>2.2 DISEÑO DE LOS CATALIZADORES.</b>	<b>25</b>
2.2.1 Análisis de las investigaciones sobre la reacción MSO.	25

2.2.2 Identificación de los componentes primarios de los catalizadores	25
2.2.3 Análisis Termodinámico	26
2.2.4 Selección de catalizadores.	29
2.2.5 Posibles Catalizadores	31
<b>CONCLUSIONES.</b>	33
<b>REFERENCIAS.</b>	34

### ***CAPITULO 3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES***

<b>3.1. INTRODUCCIÓN</b>	37
<b>3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES POR EL MÉTODO SOL-GEL</b>	42
3.2.1 Química de la formación del gel	42
3.2.1.1 Influencia del pH	44
3.2.1.2 Modificación química de los alcóxidos	44
3.2.1.3 Mecanismo reacciones en la formación del gel	45
<b>3.3 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADO SOBRE SÍLICE</b>	50
3.3.1. Procedimiento de obtención del gel con hierro	50
3.3.2. Preparación de los catalizadores con hierro	51
3.3.3. Calcinación	52
<b>3.4 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE HIERRO-MOLIBDENO SOPORTADOS SOBRE SÍLICE</b>	52
3.4.1. Procedimiento de obtención del gel con hierro-molibdeno	53
3.4.2. Preparación de los catalizadores de hierro-molibdeno	54
3.4.3 Calcinación	55
<b>3.5 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADOS SOBRE TITANIA</b>	55
3.5.1. Procedimiento de obtención del catalizador de hierro	58
3.5.2. Preparación de los catalizadores de hierro sobre titania	59
3.5.3. Calcinación	60
<b>CONCLUSIONES</b>	61
<b>REFERENCIAS</b>	62

## **CAPITULO 4. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

<b>4.1 EVALUACIÓN SUPERFICIE ACTIVA Y POROSIDAD DEL CATALIZADOR.</b>	<b>66</b>
4.1.1 Aspectos generales.	66
4.1.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice.	67
4.1.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice.	70
4.1.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania.	73
4.1.5 Análisis Comparativo de superficies y porosidad de los catalizadores.	76
<b>4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO- MEB</b>	<b>77</b>
4.2.1 Aspectos Generales	77
4.2.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice.	78
4.2.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice.	79
4.2.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania	80
4.2.5 Análisis comparativo MEB para los catalizadores	81
<b>4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (M.E.T)</b>	<b>82</b>
4.3.1 Aspectos Generales.	82
4.3.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice	83
4.3.2.1 Catalizador 2F (Fe 0.1%/SiO <sub>2</sub> ).	83
4.3.2.2 Catalizador 3F (Fe 0.3%/SiO <sub>2</sub> ).	84
4.3.2.3 Catalizador 4F (Fe 0.5%/SiO <sub>2</sub> ).	85
4.3.2.4 Catalizador 5F (Fe 0.7%/SiO <sub>2</sub> ).	85
4.3.2.5 Catalizador 6F (Fe 1.0%/SiO <sub>2</sub> ).	86
4.3.2.6 Catalizador 7F (Fe 0.5%/SiO <sub>2</sub> ).	87
4.3.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice.	88
4.3.3.1 Catalizador 4FM (0.5%Fe-0.5%Mo).	88
4.3.3.2 Catalizador 6FM (0.5%Fe-1.0%Mo).	89
4.3.3.3 Catalizador 7FM (0.5%Fe-1.0%Mo).	91
4.3.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania.	92
4.3.5 Análisis Comparativo de la caracterización por MET de los catalizadores	92
<b>4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	<b>93</b>
4.4.1 Aspectos Generales	93
4.4.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice.	94
4.4.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice.	95

4.4.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania.	97
4.4.5 Análisis comparativo de la difracción de rayos X.	99
<b>4.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)</b>	<b>99</b>
4.5.1 Aspectos Generales	99
4.5.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice.	102
4.5.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice.	103
4.5.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania	105
4.5.5 Análisis comparativo de la Reducción a Temperatura Programada.	107
<b>4.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)</b>	<b>108</b>
4.6.1 Aspectos Generales.	108
4.6.2 Catalizadores de hierro soportados sobre sílice.	110
4.6.3 Catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice.	112
4.6.4 Catalizadores de hierro soportados sobre titania.	115
4.6.5 Análisis comparativo del análisis XPS.	116
<b>4.7 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER</b>	<b>117</b>
4.7.1 Aspectos generales	117
4.7.2 Catalizadores de hierro soportados sobre sílice.	119
4.7.2.1 Catalizador 7F (Fe 0.5%/SiO <sub>2</sub> ).	119
4.7.2.2 Catalizador 4F (Fe 0.5%/SiO <sub>2</sub> ).	121
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>122</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>124</b>

## ***CAPITULO 5. ACTIVIDAD CATALITICA***

<b>5.1 ASPECTOS GENERALES DEL PROGRAMA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA</b>	<b>127</b>
<b>5.2 CALIBRACIÓN DE LOS CROMATÓGRAFOS DE GASES</b>	<b>129</b>
<b>5.3 ENSAYOS PRELIMINARES</b>	<b>131</b>
<b>5.4 CALIBRACIÓN DEL PATRÓN DE FORMALDEHÍDO</b>	<b>133</b>
5.4.1 Aspectos generales	133
5.4.2 Definición de la solución patrón de calibración de formaldehído	135
<b>5.5 ENSAYOS CATALÍTICOS DE CATALIZADORES SOPORTADOS</b>	<b>136</b>
5.5.1 Aspectos generales	136
5.5.2 Análisis de Velocidad espacial del gas (GHSV).	137

5.5.3	Análisis de actividad de los catalizadores de hierro	<b>140</b>
5.5.3.1	Blanco del reactor y del soporte de sílice	<b>140</b>
5.5.3.2	Catalizadores de hierro soportados sobre sílice	<b>143</b>
5.5.3.3	Catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice	<b>150</b>
5.5.3.4	Catalizadores de hierro soportados sobre titanía	<b>158</b>
5.5.3.5	Análisis comparativo de la actividad catalítica	<b>163</b>
5.5.3.6	Análisis de estabilidad de los catalizadores de hierro soportados sobre sílice	<b>167</b>
5.5.4	Comparación de los resultados de actividad catalítica con la referencia bibliográfica	<b>168</b>
<b>CONCLUSIONES</b>		<b>170</b>
<b>REFERENCIAS.</b>		<b>172</b>
<b>CAPITULO 6. RESULTADOS, CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS</b>		
<b>6.1</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>173</b>
<b>6.2</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>177</b>
<b>6.3</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>178</b>
<b>6.4</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>179</b>
<b>ANEXO A</b>		<b>I</b>
<b>ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LAS REACCIONES PARA MSO</b>		<b>I</b>
<b>A.1.</b>	<b>ANÁLISIS TERMODINÁMICO</b>	<b>II</b>

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN GENERAL**

## ***1.1 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO***

### **1.1.1 Planteamiento del Problema**

La posibilidad de transformar el metano en un producto de mayor valor agregado como el formaldehído, constituye un potencial importante de desarrollo para el país. El formaldehído presenta una amplia variedad de aplicaciones en: resinas, abonos, abrasivos, aislamientos, adhesivos, entre otros [1].

Los excedentes de producción de gas metano en Colombia, como las cantidades desaprovechadas en los campos petroleros, en la explotación del carbón y en el tratamiento anaeróbico de residuos orgánicos, presentan una buena oportunidad para su aprovechamiento en el proceso de transformación hacia formaldehído.

El proceso actual de producción de formaldehído se realiza en tres etapas pasando por el costoso proceso de reformado, y luego la oxidación de metanol, se pretende entonces realizar el proceso en una sola etapa a partir de la reacción MSO.

Por otra parte, actualmente los catalizadores para la reacción MSO están en investigación y presentan productividades bajas, se proyecta entonces obtener catalizadores con mejores rendimientos.

### **1.1.2 Relación del proyecto con la competitividad y el desarrollo productivo del país**

La oxidación selectiva de metano para obtener compuestos orgánicos oxigenados, por ejemplo formaldehído, ha sido de gran interés en los últimos años, por razones fundamentalmente comerciales y en la actualidad se debe considerar también el componente ambiental, ya que buena cantidad de gas metano se desaprovecha y al no tener un uso adecuado, se quema en teas o se ventea hacia la atmósfera, generando en ambos casos un problema ambiental significativo desde el punto de vista de la contribución al cambio climático global por la emisión de los gases metano y dióxido de carbono. Esto implica que el desarrollo de proyectos de oxidación selectiva de metano hasta metanol y formaldehído no sólo permite reducir las emisiones de gases de efecto de invernadero como lo son el metano y el CO<sub>2</sub>, sino que también puede ser la base para la

síntesis de diversos compuestos orgánicos oxigenados de alto valor agregado en función del catalizador utilizado para la reacción de oxidación [2-6].

Se pretende consolidar el conocimiento sobre la reacción de oxidación selectiva de metano con un oxidante (Aire, O<sub>2</sub>), a través de la química involucrada en la catálisis heterogénea utilizando catalizadores metálicos u óxidos metálicos soportados que presenten una alta conversión de CH<sub>4</sub>, buena selectividad de los productos oxigenados y una alta estabilidad del producto seleccionado [7-26].

El país posee un gran potencial de recursos energéticos de origen fósil, suficiente para atender el consumo interno y exportar los excedentes de gas. Las reservas totales se estiman alrededor de 6,3 TPC, ampliando las posibilidades del gas natural para buscar alternativas de uso en el mercado nacional e internacional.

### **1.1.3 Recursos Técnicos, Físicos y Humanos**

Se utilizaron los recursos físicos y técnicos de las dos instituciones, Universidad Nacional de Colombia y la Universidad Louis Pasteur, para lo cual el Laboratorio de Materiales, Superficies y Procesos para la Catálisis (LMPSC) de Estrasburgo, aportó el equipo para llevar a cabo la actividad catalítica de los catalizadores a preparar y la optimización de los parámetros de la reacción: la relación CH<sub>4</sub>/oxidante, la temperatura, velocidad espacial horaria del gas de entrada (GHSV), entre otros. En los laboratorios de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, se realizó la evaluación del método de preparación de los catalizadores de hierro soportado sobre sílice a través de un trabajo de investigación con el departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia.

Los recursos humanos relacionados con el proyecto de investigación estuvieron representados por el candidato al Programa de Doctorado en Ingeniería Química, los directores tanto del LMSPC de Francia, HdR Anne-Cécile ROGER y HdR Claire COURSON, como del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, Ing. Francisco Sánchez Ph.D, quienes presentan una amplia trayectoria en la investigación en el ámbito internacional en el área de la catálisis heterogénea.

## ***1.2 OBJETIVOS***

### **1.2.1 General**

- Desarrollar la investigación para la transformación de metano por oxidación selectiva hasta compuestos oxigenados de mayor valor agregado.

### **1.2.2 Específicos**

- Preparación de catalizadores que presenten buen desempeño para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído: buena conversión y selectividad alta al formaldehído.
- Utilizar el método sol-gel para preparar el soporte de los catalizadores, buscando mejorar el desempeño de los componentes activos.
- Estudiar el efecto de la temperatura, alrededor de 973 K, sobre la productividad del formaldehído.

## ***1.3 HIPÓTESIS DE TRABAJO***

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados sobre una matriz con una gran área superficial que permita una alta dispersión metálica, producen resultados satisfactorios de conversión de metano y alta selectividad y productividad de formaldehído por medio de la reacción de oxidación selectiva.

## ***1.4 ALCANCES***

### **1.4.1 Productos**

- Formación de un (1) investigador al nivel de Doctorado en el programa de Ingeniería Química dentro del área de Catálisis Heterogénea.
- Preparación de un (1) artículo para publicación científica.
- Participación a dos (2) eventos especializados y congresos internacionales.

### **1.4.2 Logros**

- Preparación de un catalizador basado en óxidos metálicos que presente buen desempeño frente a la oxidación directa de metano hacia formaldehído: buena conversión y alta selectividad.
- Estudio comparativo de actividad catalítica para catalizadores de hierro con alta dispersión en soportes de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>.
- Estudio comparativo de catalizadores de óxidos mixtos de hierro y molibdeno integrados en el soporte de sílice.
- Evaluar la posibilidad de patentar la preparación de los catalizadores desarrollados en este estudio.

### **1.4.3 Efectos**

- Fortalecimiento de la cooperación científica y académica con el Laboratorio de Materiales, Superficies y Procesos para la Catálisis, del Centro Nacional de Investigaciones Científicas de la Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo en Francia.
- Consolidación del área de investigación en el campo de la Ingeniería Química relacionada con catalizadores heterogéneos aplicados a la química del C<sub>1</sub>.

## ***1.5 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN***

La propuesta metodológica para la realización de la investigación en la oxidación selectiva del Metano hasta formaldehído, contempla los siguientes aspectos:

- Análisis de la información bibliográfica.
- Análisis termodinámico de la reacción.
- Selección del catalizador: soporte y componente activo.
- Caracterización y evaluación de la actividad catalítica del catalizador

## ***1.6 GENERALIDADES SOBRE LA PRODUCCIÓN DE FORMALDEHÍDO***

### **1.6.1 Gas natural como materia prima.**

El metano es el componente principal del gas natural que se extrae de pozos de gas o asociados al petróleo. La perforación de pozos permite obtenerlo en volúmenes controlados para su

## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

manipulación y transporte al consumo final como combustible o generador de energía. Las emisiones de gas metano provienen en un 60% de fuentes antropogénicas como pozos de gas y petróleo, minería, agricultura, sistemas de tratamiento anaeróbico de residuos orgánicos, quemas de biomasa, entre otros, y el 40% restante es de origen natural como pantanos, fermentación entérica, residuos sólidos forestales, estiércol animal, entre otros.

El gas metano a su vez es un gas de efecto invernadero que tiene un alto aporte al cambio climático, haciendo necesario la implementación de técnicas para reducir las emisiones no controladas prioritariamente en las de origen antropogénico, sin descartar alternativas para el manejo de las de origen natural [27]. La producción mundial de gas natural de la industria de hidrocarburos para el año 2003, se presenta en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1. Producción mundial de Gas Natural (Giga pies cúbicos, 10<sup>9</sup> pies cúbicos)**

Regiones	Producción Bruta	Gas venteado y quemado	Reinyectado	Producción comercializada	Producción Gas seco
Norteamérica	33.237	284	3.985	28.469	26.953
América Central & Sur (Colombia)	6.223 (513)	278 (18)	1.403 (265)	4.542 (231)	4.069 (215)
Europa	13.264	88	1.307	11.868	11.477
Eurasia	27.254	0	0	27.254	27.254
Oriente Medio	13.519	589	2.697	10.233	9.184
África	9.857	1.481	2.738	5.638	5.064
Asia & Oceanía	12.640	229	336	12.075	11.387
<b>TOTAL</b>	<b>115.994</b>	<b>2.949</b>	<b>12.466</b>	<b>100.079</b>	<b>95.388</b>

*Nota: Actualización de datos, Mayo 31 de 2006.*

*Fuente: Energy information administration. Internacional Energy Annual, 2004.*

El suministro y la balanza comercial de gas natural a nivel mundial se presentan en la tabla 1.2.

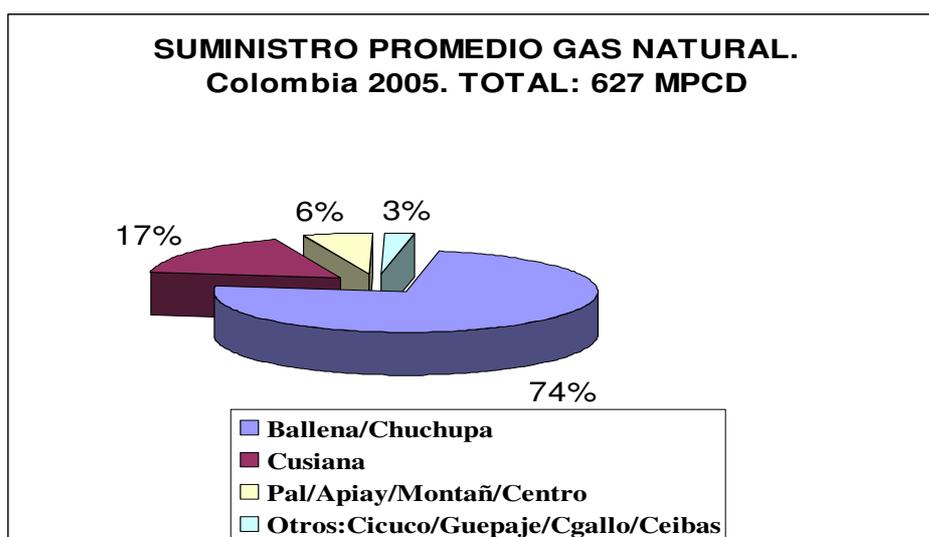
**Tabla 1.2. Suministro mundial de Gas Natural (Giga pies cúbicos, 10<sup>9</sup> pies cúbicos)**

Regiones	Producción gas seco	Importación	Exportación	Consumo Aparente
Norteamérica	26.953	4.629	4.263	27.351
América Central & Sur (Colombia)	4.069 (215)	441 0	825 0	3.685 (215)
Europa	11.477	12.817	5.171	19.220
Eurasia	27.254	5.020	9.758	22.516
Oriente Medio	9.184	193	1.385	7.991
África	5.064	49	2.580	2.533
Asia & Oceanía	11.387	4.555	3.291	12.663
<b>TOTAL</b>	<b>95.388</b>	<b>27.704</b>	<b>27.273</b>	<b>95.960</b>

*Nota: Actualización de datos, Mayo 31 de 2006.*

*Fuente: Energy information administration. Internacional Energy Annual, 2004.*

En Colombia, la producción del gas natural está sustentada en las reservas desarrolladas que al año de 2002 alcanzaron un valor de 1,4 TPC que correspondían a un 35% de las reservas probadas: 4TPC (Fuente: UPME, 2005). Para el año 2005 el suministro de gas natural de los diferentes campos petroleros en el país ascendió a 627 MPCD, donde el 74% proviene de los campos de La Guajira y un 17% de Cusiana como se observa en la figura 1.1.



**Figura 1.1** Suministro promedio gas natural en Colombia. 2005

Las reservas totales de gas natural en Colombia están estimadas en 6,3 TPC, lo cual permite tener un abastecimiento por un término aproximado de 20 años al ritmo de la demanda actual. Y, con la posibilidad de incrementar los hallazgos con las reservas potenciales estimadas en 57 TPC. Estas cifras le proporcionan al país la posibilidad de utilizar el gas metano como materia prima para desarrollar la industria química en términos del proceso de oxidación selectiva del metano para obtener el formaldehído y el metanol. Las reservas mundiales de gas natural a enero de 2005, se presentan en la tabla 1.3.

**Tabla 1.3. Reservas mundiales de Gas Natural (Tera pies cúbicos, 10<sup>12</sup> pies cúbicos)**

Regiones	Gas Natural (TPC)
Norteamérica	263,96
América Central & Sur (Colombia)	250,52 (4,04)
Europa	194,05
Eurasia	1.952,60
Oriente Medio	2.522,13
África	476,51
Asia & Oceanía	383,92
<b>TOTAL</b>	<b>6.043,69</b>

*Nota: Actualización de datos, Mayo 31 de 2006.*

*Fuente: Energy information administration. Internacional Energy Annual, 2004.*

### **1.6.2 Aplicaciones del gas metano**

El gas natural tiene diversas aplicaciones en la industria, el comercio, la generación eléctrica, el sector residencial y de transporte (ver cuadro 1.1). Presenta grandes ventajas en procesos industriales que exigen ambientes limpios, procesos controlados y combustibles de alta confiabilidad y eficiencia.

**Cuadro 1.1. Aplicaciones del gas natural**

<b>Sector</b>	<b>Aplicaciones-Procesos</b>
Industrial	<ul style="list-style-type: none"><li>- Generación de vapor</li><li>- Industria de alimentos</li><li>- Secado</li><li>- Cocción de productos cerámicos</li><li>- Fundición de metales</li><li>- Tratamientos térmicos</li><li>- Temple y recocido de metales</li><li>- Generación eléctrica</li><li>- Producción de petroquímicos</li><li>- Sistema de calefacción</li><li>- Hornos de fusión</li></ul>
Comercio y Servicios	<ul style="list-style-type: none"><li>- Calefacción central</li><li>- Aire acondicionado</li><li>- Cocción/preparación de alimentos</li><li>- Calentamiento de agua</li></ul>
Energía	<ul style="list-style-type: none"><li>- Cogeneración eléctrica</li><li>- Centrales térmicas</li></ul>
Residencial	<ul style="list-style-type: none"><li>- Cocción de alimentos</li><li>- Calefacción</li><li>- Calentamiento de agua</li><li>- Aire acondicionado</li></ul>
Transporte	<ul style="list-style-type: none"><li>- Vehículos particulares</li><li>- Vehículos transporte público</li></ul>

El gas natural puede sustituir los combustibles fósiles tales como: carbón, leña, diesel, fuel oil, GLP, gasolina, kerosene, entre otros.

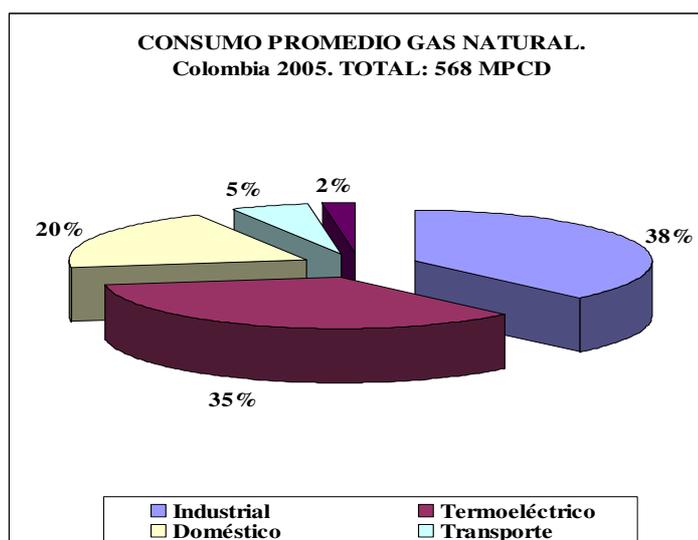
A nivel del país el consumo de gas natural está distribuido según la información presentada en la tabla 1.4.

**Tabla 1.4 Consumo promedio de gas natural en Colombia. 2005**

Sector	Consumo MPCD	Porcentaje (%)
Industrial	214,20	38
Termoeléctrico	199,49	35
Doméstico	112,43	20
Transporte	29,94	5
Petroquímico	11,88	2
<b>Total</b>	<b>567,94</b>	<b>100</b>

Fuente: UPME 2007.

El porcentaje más alto del consumo lo presenta el sector industrial con un 38% de los 567,94 Millones de pies cúbicos por día que demanda el país para uso interno, ver figura 1.2., relacionada con el consumo promedio de gas natural, año 2005.



**Figura 1.2.** Consumo promedio de gas natural. Colombia, año 2005

### 1.6.3 Producción de Formaldehído

El formaldehído se produce por oxidación catalítica de metanol en fase de vapor. El 33% de la producción de metanol, es decir alrededor de 11,4 Millones de toneladas métricas se destinó para la producción de formaldehído en el año 2003 [28, 29].

La producción mundial de formaldehído al 37% en agua en el año de 1996, fue cercana a 18 Millones de toneladas métricas por un valor de 3.5 Billones de dólares. Y, para el 2003 el

consumo global se incrementó hasta 21 Millones de toneladas métricas, con el mercado Norteamericano representando el 21% de la demanda mundial, es decir 4,4 Millones de toneladas métricas [1, 28, 29, 30]. En la figura 1.3., se presenta la distribución porcentual de la producción mundial de formaldehído.



**Figura 1.3.** Producción Mundial de Formaldehído, año 2005. [31]

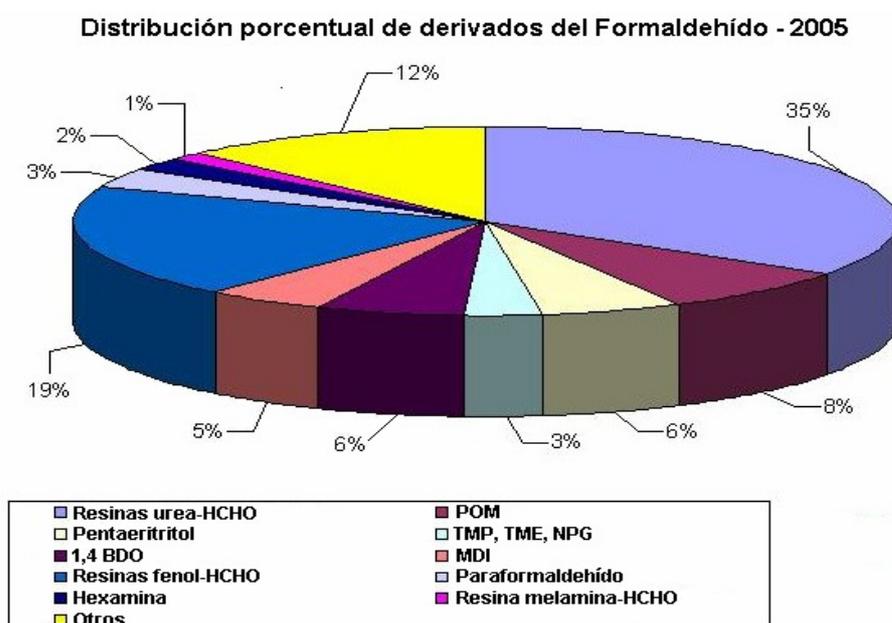
El gran mercado del formaldehído son las resinas termoestables tipo: urea-HCHO, fenol-HCHO y melamina-HCHO, con demandas de 44%, 15% y 5% respectivamente, la demanda porcentual de formaldehído a nivel mundial por regiones para el año 2005, se presenta en la figura 1.4.



**Figura 1.4.** Demanda mundial de formaldehído, año 2005. [31]

### 1.6.4 Aplicaciones de Formaldehído

La distribución porcentual de derivados de formaldehído para el año 2005, se presente en la figura 1.5, donde las resinas urea-formaldehído tiene un 35% seguido de las resinas fenol-formaldehído con el 19%. Esto significa que del gran mercado de derivados de formaldehído las resinas termoestables mencionadas anteriormente cubren un 54%.



**Figura 1.5.** Distribución porcentual de derivados del Formaldehído, año 2005. [31]

### 1.7 ASPECTOS DE SALUD RELACIONADOS CON EL FORMALDEHÍDO

El formaldehído es producido naturalmente en pequeñas cantidades en plantas, animales y por el cuerpo humano, a través de procesos metabólicos normales. Y, de la misma manera el formaldehído se metaboliza a una alta velocidad suficiente para evitar la acumulación en el organismo. Las fuentes antrópicas incluyen emisiones de vehículos, tableros de aglomerados de madera y materiales de construcción similar, alfombras, pinturas y barnices, alimentos y cocción, humo de tabaco y desinfectantes.

El límite de control a la exposición ambiental está en 0,1 ppm, para lo cual exposiciones mayores a este valor algunos individuos pueden experimentar síntomas como ojos llorosos; sensación de ardor de ojos, nariz y garganta; tos; náusea o irritación de la piel. La Internacional Agency for

Research on Cancer (IARC) categorizó al formaldehído como clase 2A “probable” carcinógeno y anunció en 2004 el cambio a clase 1 “conocido” carcinógeno. Esto estableció un mayor control de la industria del formaldehído, en el sentido de implementar estándares de la Occupational Safety and Health Administration (OSHA) para asegurar una producción, manejo y uso responsable. Y, especialmente la industria del formaldehído ha venido trabajando en el desarrollo de la investigación de productos derivados del formaldehído que presenten mínimos porcentajes de formaldehído libre en las condiciones de operación de los productos terminados [29].

### ***CONCLUSIONES***

Existe una gran oportunidad para Colombia de producir formaldehído a partir de metano, por el potencial que tiene de materia prima, no solo a nivel de gas natural sino de los procesos de biogás resultantes de residuos domésticos e industriales.

EL mercado del formaldehído ha venido creciendo esencialmente por las altas demandas de uso en la producción de resinas termoestables. Esto proporciona un reto importante para el desarrollo industrial no solamente del formaldehído sino de los productos derivados que cubren una amplia gama de aplicaciones.

La investigación se centra en buscar catalizadores que de forma directa produzcan el formaldehído a partir de la oxidación del metano. Y, el trabajo conjunto con el Centro Nacional de Investigación Científica (CNRS) de la Universidad Louis Pasteur impulsa el desarrollo científico de Colombia y abre una alternativa de intercambio permanente de conocimiento para el desarrollo de la investigación pura y aplicada en beneficio de las instituciones educativas y la industria.

**REFERENCIAS**

- [1] <http://www.formaldehyde.org/pdfs/GIEconomicPrimer-04-20-06.pdf>.
- [2] R.G. Herman, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C. Wang, H. Hu, I.E. Wachs and M. Bhasin. "Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde". *Catalysis Today*, 37(1997)1-14.
- [3] Hutchings, G.J. Taylor, S.H. "Designing oxidation catalysts". *Catalysis Today* 49(1999) 105-113.
- [4] Sokolovskii, V.D. "Methane partial oxidation. Challenge and perspective". *Catalysis Today* 42 (1998) 191.
- [5] Sánchez, F.J. "Estudio de catalizadores y cinética para la oxidación selectiva de etanol a acetaldehído". Tesis Maestría Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C.1989.
- [6] A. Soares, M. Farinha Portela, A. Kiennemann, L. Hilaire, J.M. Millet. "Iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation effects of Mo excess on catalytic behaviour". *Applied Catalysis A: General* 206(2001)221-229.
- [7] A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, A. Martínez-Arias, M. López Granados, J.L.G. Fierro."Effect of Fe-addition on the catalytic activity of silicas in the partial oxidation of methane to formaldehyde". *Applied Catalysis A: General* 226(2002)163-174.
- [8] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana. "Partial oxidation of methane to formaldehyde: A theoretic-experimental approach to process design and catalyst development". *Journal of Catalysis* 207(2002) 232-236.
- [9] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana. "Modelling the partial oxidation of methane to formaldehyde on silica catalyst". *Applied Catalysis A: General* 197(2000)239-246.
- [10] A. Parmaliana, F. Arena, V. Sokolovskii, F. Frusteri, N. Giordano."A comparative study of the partial oxidation of methane to formaldehyde on bulk and silica supported MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts". *Catalysis Today* 28(1996)363-371.

- [11] A.W. Sexton, B. Karthenser, C. Batiot, H.W. Zanthoff, B.K. Hodnett. "The limiting selectivity of active sites on vanadium oxide catalysts supported on silica for methane oxidation to formaldehyde". *Catalysis Today* 40(1998)245-250.
- [12] M.A. Bañares, L.J. Alemany, M. López-Granados, M. Faraldos, J.L. Fierro. "Partial oxidation of methane to formaldehyde on silica-supported transition metal oxide catalysts". *Catalysis Today* 33(1997)73-83.
- [13] F. Arena, N. Giordano, A. Parmaliana. "Working mechanism of oxide catalysts in the partial oxidation of methane to formaldehyde". *Journal of Catalysis* 167, 66-76(1997).
- [14] A. De Lucas, J.L. Valverde, P. Cañizares, L. Rodríguez. "Partial oxidation of methane to formaldehyde over W/SiO<sub>2</sub> catalysts". *Applied Catalysis A: General* 184(1999)143-152.
- [15] X. Zhang, D. He, Q. Zhang, Q. Ye, Q. Zhu. "Partial oxidation of methane to formaldehyde over superfine Mo/ZrO<sub>2</sub> catalysts". *Journal of Natural Gas Chemistry* 11(2002)15-17.
- [16] A. Erdohelyi, K. Fodor, R. Németh, A. Hanez, A. Oszko. "Partial oxidation of methane on silica-supported different alkali metal molybdates". *Journal of Catalysis* 199, 328-337 (2001).
- [17] F. Arena, G. Gatti, S. Coluccia, G. Martra, A. Parmaliana. "Preparation method and structure of active sites of FeOx/SiO<sub>2</sub> catalysts in methane to formaldehyde selective oxidation". *Catalysis Today* 91-92(2004)305-309.
- [18] T. Kobayashi, N. Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura, M. Haruta. "Oxidation of methane to formaldehyde over Fe/SiO<sub>2</sub> and Sn-W mixed oxides". *Catalysis Today* 32(1996)171-175.
- [19] A.P. Vieira, S. M.F. Portela, A. Kiennemann, L. Hilaire. "Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalysts prepared by coprecipitation and sol-gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation". *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 1315 – 1322.
- [20] H. Zhang, J. Zhang, K. Sun., Z. Feng, P. Ying and C. Li. "Catalytic performance of the Sb-V mixed oxide on Sb-V-O/SiO<sub>2</sub> catalysts in methane selective oxidation to formaldehyde". *Catalysis Letters* Vol. 106, Nos. 1 – 2, January 2006.

[21] F. Arena, T. Torre, A. Venuto., F. Frusteri., A. Mezzapica and A. Parmaliana. “Tailoring effective FeOx/SiO<sub>2</sub> catalysts in methane to formaldehyde partial oxidation”. Catalysis Letters Vol. 80, Nos. 1-2, May 2002.

[22] T. Sugino, A. Kido, N. Azuma, A. Veno and Y. Udagawa. “Partial Oxidation of methane on silica-supported silicomolybdic acid catalysts in an excess amount of water vapour”. Journal of catalysis 190, 118–127 (2000).

[23] X. Yang, K. D. Jung, S.H. Cho, O.S. Joo, S.J. Uhm and S.H. Han. Low-temperature oxidation of methane to form formaldehyde: role of Fe and Mo on Fe–Mo/SiO<sub>2</sub> catalysts, and their synergistic effects”. Catalysis Letters 64 (2000) 185–190.

[24] R.L. McCormick, G.O. Alptekin, D.L. Williamson and T.R. Ohno. “Methane partial oxidation by silica-supported iron phosphate catalysts. Influence of iron phosphate content on selectivity and catalysts structure”. Topics in Catalysis 10 (2000) 115–122.

[25] F. Arena., F. Frusteri., A. Parmaliana. “Kinetics of the partial oxidation of methane to formaldehyde on silica catalyst”. AIChE Journal. November 2000, Vol. 46, No. 11, 2285 – 2294.

[26] C.A. Guerrero, Y. N’ Guyen, C. Courson and A.C. Roger. “Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of methane to formaldehyde”. Revista Ingeniería e Investigación. Vol. 26, No.2. Agosto de 2006, 37-44.

[27] <http://www.monografias.com/trabajos36/metano>.

[28] World Health Organization. Volume 88. December 2006.

[29] <http://www.methanol.org/>

[30] <http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia>.

[31] <http://www.methanolmsa.com/exec/sam/view>

## **CAPÍTULO 2**

### **ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN OXIDACIÓN SELECTIVA DE METANO (METHANE SELECTIVE OXIDATION-MSO)**

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

### **2.1 ANTECEDENTES DE INVESTIGACIONES SOBRE EL FORMALDEHIDO.**

La mezcla de los catalizadores de óxidos de Fe y Mo ha mostrado ser efectiva para la oxidación selectiva de metanol hasta formaldehído. En 1926, la Corporación Bakelite patentó el catalizador Fe/Mo = 1/1, comenzando desde el estudio comparativo de tres catalizadores: Oxido de molibdeno, óxido férrico y ferromolibdeno (Fe/Mo = 1/1) a temperatura de 273 °C, dando selectividades de formaldehído de 2%, 38% y 90%, respectivamente. Se encontró que el catalizador de ferromolibdeno fue estable por meses. Y, posteriormente se encontró mejores resultados con una relación de Mo/Fe = 1,7 [1,2]. Este trabajo muestra una mejor disposición del hierro cuando está inmerso dentro de una estructura definida como en el ferromolibdeno y no es tan activo cuando se encuentra en especies aisladas como en el caso del bulk de óxido férrico. De otro lado, se encuentra que la actividad del catalizador de ferromolibdeno  $Fe_2(MoO_4)_3$ , disminuye por la formación de óxidos de Molibdeno parcialmente reducidos y porque algo de Molibdeno se sublima [1]. Estos resultados son importantes en la definición de la homogeneidad de las fases activas de hierro y molibdeno para conseguir el máximo en el rendimiento de formaldehído.

En el año de 1970, Cullis et al trabajaron la oxidación selectiva de metano a formaldehído, investigando preferencialmente los catalizadores metálicos dispersados sobre soportes de óxidos. La selectividad del producto se cambió de los productos de mayor oxidación hacia el formaldehído por la adición de pulsos de clorometano y diclorometano a la mezcla reactante de metano /oxígeno sobre un catalizador de Pd /ThO<sub>2</sub>. Otros investigadores usaron Pd /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dando en ambos casos una producción baja de formaldehído [3].

A comienzos de los años 1970's, fueron solicitadas dos patentes con altos rendimientos espacio-tiempo para compuestos oxigenados utilizando catalizadores de MoO<sub>3</sub>. Herman R.G., reporta el trabajo de Dowden y Walker que en 1971, trabajaron con un catalizador de 5% (MoO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> = 25/75 que había sido sinterizado a 1000 °C para obtener un área superficial de 0,1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La conversión del metano fue de 2,1% con una relación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 96,9/3,1 vol% a 439 °C y 5,3 MPa con GHSV de 46000 h<sup>-1</sup>. Las productividades de formaldehído y metanol fueron de 100 y 869 g.kg<sup>-1</sup> cata h<sup>-1</sup>), respectivamente. Estas productividades se lograron

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

mediante la inyección de un porcentaje de vapor de agua justo debajo del lecho de los catalizadores a temperatura < 200 °C [3].

En los comienzos de los 1980s, fueron analizados los catalizadores de MoO<sub>3</sub> soportados sobre sílice. Liu et al, con una mezcla de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O, con presiones parciales de 75/280/260 torr, respectivamente, a 594 °C, GSHV = 4387 L.kg<sup>-1</sup> cata h<sup>-1</sup>, sobre catalizador de MoO<sub>3</sub>/Cab-O-Sil, produjo 17,44 g.kg<sup>-1</sup> cata h<sup>-1</sup> de formaldehído con 49,5% selectividad (6,0% conversión de CH<sub>4</sub>) y 2,93 g.kg<sup>-1</sup> cata h<sup>-1</sup> de metanol más CO y CO<sub>2</sub>.

Desde el año de 1986, los avances de la investigación para la oxidación directa de metano hasta formaldehído, se desarrollaron sobre la base de la utilización de óxidos de catalizadores activos principalmente los óxidos de molibdeno y de vanadio soportados sobre sílice, donde los óxidos de vanadio resultaron ser más activos. La meta se estableció sobre los rendimientos en espacio y tiempo de formaldehído realizados en reactores de flujo continuo sobre catalizadores heterogéneos [3]. Un resumen de esas investigaciones se presenta en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Resumen de investigaciones científicas realizadas para la oxidación catalítica de metano hasta formaldehído (Extractado de la referencia [3]).

CATALIZADOR	CONDICIONES DE OPERACIÓN	RESULTADOS	AUTORES
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> Na-libre (Cab-O-Sil o sílica gel lavada con ácido (para remover impurezas de álcali) (1,8 wt% Mo).	Mezcla CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 9/1. Presión = 0,1 MPa Temperatura = 650°C GHSV = 5000 h <sup>-1</sup>	STY = 95,4 (mol HCHO. Kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) Conv. CH <sub>4</sub> = 6,9%. Sel. HCHO = 25%. Nota: La conversión de CH <sub>4</sub> se incrementa por aumento de temperatura y/o disminución de GHSV. Pequeñas cantidades de sodio envenenan y afectan la promoción del Mo sobre la sílice, reduce la conversión de metano y la selectividad del formaldehído.	Spencer
2% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	Mezcla CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O/He = 1/2/4,7/2,3. Presión = 0,1 MPa Temperatura = 450°C GHSV = 1800 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 1,12 (g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). Conv. CH <sub>4</sub> = 0,5%. Select. HCHO = 92,7%.	Iwamoto
2% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	Mezcla CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O/He = 1/2/4,7/2,3. Presión = 0,1 MPa Temperatura = 550°C GHSV = 1800 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 3,4 (g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). Conv. CH <sub>4</sub> = 11,2%. Select. HCHO = 12,7%. Nota: la selectividad del HCHO disminuye debido a la formación de metanol.	Iwamoto
2% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	Mezcla CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> O/He= 1/4/2. Presión = 0,1 MPa Temperatura = 600°C GHSV = 4800 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 132,2 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 31,5%. Sel. HCHO = 51,0%. Nota: Selectividad 35,4% CO y 13,6% CO <sub>2</sub> . Con temperatura hasta 650°C, la	Lee and Ng

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

CATALIZADOR	CONDICIONES DE OPERACIÓN	RESULTADOS	AUTORES
		productividad del HCHO cayó hasta cero.	
1,7 wt% MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Mezcla CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> O/He = 1/4/2. Presión = 0,1 MPa Temperatura = 600°C GHSV = 4800 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 20,1 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 7,5%. Select. HCHO = 42,7%.	Lee and Ng
Fe-ZSM-5 zeolita con intercambio iónico de Cu <sup>+2</sup>	Mezcla CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> O = 80/20. Presión = 0,1 MPa Temperatura = 342°C GHSV = 431000 h <sup>-1</sup>	STY = 6,2 C% del producto. Conv. CH <sub>4</sub> = 1,12%. Nota: 50 C% del producto fue CH <sub>3</sub> OH, 35% CO <sub>2</sub> y 8,5%CO.	Anderson and Tsai
Cu <sup>+1</sup> /Fe <sup>+3</sup> /ZnO=1/1/98 Área (ZnO)= 0,5 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> . Cu <sup>1+/2+</sup> activa el oxígeno y sobre Fe <sup>3+/2+</sup> o Sn <sup>4+/2+</sup> se activa el metano.	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire = 1/1. Presión = 0,1 MPa Temperatura = 750°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 76 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 2,5%. Select. HCHO = 10,0%	Sojka et al
2 wt% MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> lecho sencillo	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 595°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 10,8 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 0,02 mol%. Select. HCHO = 100 C atom%	Sun et al.
2 wt% MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> lecho sencillo	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire= 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 630°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 37,9 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 0,08 mol%. Select. HCHO = 100 C atom%	Sun et al.
2 wt% MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> lecho sencillo	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire= 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 665°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 39,7 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 0,24 mol%. Select. HCHO = 31,5 C atom%	Sun et al.
1 wt% SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 2 wt% MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , doble lecho.	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 525°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 2,3 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 0,4 mol%. Select. HCHO = 1,0 C atom%	Sun et al.
1 wt% SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 2 wt% MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 560°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 18,8 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 3,1 mol%. Select. HCHO = 1,3 C atom%	Sun et al.
1 wt% SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 2 wt% MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 595°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 62,1 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 5,4 mol%. Select. HCHO = 2,4 C atom%	Sun et al.
1 wt% SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 2 wt% MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 630°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 129 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 8,2 mol%. Select. HCHO = 3,3 C atom%	Sun et al.
1 wt% SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 2 wt% MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 665°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 52,4 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 11,3 mol%. Select. HCHO = 1,0 C atom%	Sun et al.
Cab-O-Sil (EH-5) Área superficial = 480 m <sup>2</sup>	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 730°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 75,7 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 0,31 mol%. Select. HCHO = 46,0 C mol% Nota: Selectividad C <sub>2</sub> HC= 39,1; CO <sub>2</sub> = 14,9	Sun et al.
Silica Gel (Grace 636) Área superficial = 385 m <sup>2</sup>	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0. Presión = ambiente Temperatura = 730°C GHSV= 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 267,0 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Conv. CH <sub>4</sub> = 1,36 mol%. Select. HCHO = 38,8 C mol% Nota: Selectividad C <sub>2</sub> HC= 11,4; CO= 41,8; CO <sub>2</sub> = 8,0 C mol%.	Sun et al.

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

CATALIZADOR	CONDICIONES DE OPERACIÓN	RESULTADOS	AUTORES
Cab-O-Sil (EH-5) = (C) Área superficial = 380 m <sup>2</sup>	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0. <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temperatura</b> = 630°C <b>GHSV</b> = 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	<b>STY</b> = 24,3 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 0,05 mol%. <b>Select. HCHO</b> = 100 C mol%	Herman et al.
2% MoO <sub>3</sub> / (C)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0 <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temp</b> = 630°C <b>GHSV</b> = 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ).	<b>STY</b> = 37,9 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 0,08 mol%. <b>Select. HCHO</b> = 100 C mol%.	Herman et al.
1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (C)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0 <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temperatura</b> = 630°C <b>GHSV</b> = 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	<b>STY</b> = 685 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 9,52 mol%. <b>Select. HCHO</b> = 15,7 C mol% Nota: Selectividad C <sub>2</sub> HC= 1,7; CO =76,4; CO <sub>2</sub> = 6,3 C mol%.	Herman et al.
1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /3%MoO <sub>3</sub> / (C)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0 <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temperatura</b> = 630°C <b>GHSV</b> = 70000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	<b>STY</b> = 675 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 8,47 mol%. <b>Select. HCHO</b> = 16,6 C mol% Nota: Selectividad C <sub>2</sub> HC= 2,0; CO= 73,5; CO <sub>2</sub> = 7,9 C mol%.	Herman et al.
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0 <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temperatura</b> = 550°C <b>GHSV</b> = 70500 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 167 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>STY</b> = 1575 (g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 17 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 2980 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 11275 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 13,8 mol%.	Herman et al.
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0 <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temperatura</b> = 575°C <b>GHSV</b> = 70500 L.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 247 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> . <b>STY</b> = 1946 (g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>STY</b> = 21(g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 3586(g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 10100 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 14,5 mol%.	Herman et al.
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0 <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temperatura</b> = 600°C <b>GHSV</b> = 70500 L.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 434 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>STY</b> = 2720 (g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>STY</b> = 39(g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 3951(g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 8165 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 15,2 mol%.	Herman et al.
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0 <b>Presión</b> = 0,1 Mpa <b>Temperatura</b> = 625°C <b>GHSV</b> = 70500 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 746 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> . <b>STY</b> = 3025(g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 40(g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 4232(g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 6895 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 15,5 mol%.	Herman et al.
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire = 1,5/1,0 <b>Presión</b> = 0,1 Mpa <b>Temperatura</b> = 650°C <b>GHSV</b> = 70500(L.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 940 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> . <b>STY</b> = 3577(g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 48(g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 4234 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 4491(g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 15,1 mol%	Herman et al.
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 1,5/1,0/0,2 <b>Presión</b> = 0,1 Mpa <b>Temperatura</b> = 550°C <b>GHSV</b> = 76500(L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 210 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> . <b>STY</b> = 1438(g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 31(g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 2574 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 8136 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 11,1 mol%.	Herman et al.

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

CATALIZADOR	CONDICIONES DE OPERACIÓN	RESULTADOS	AUTORES
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 1,5/1/0,2 <b>Presión</b> = 0,1 Mpa <b>Temperatura</b> = 575°C <b>GHSV</b> = 76500(L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 576 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> . <b>STY</b> = 1782 (g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 70 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 3228 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 6661(g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 11,9 mol%.	Herman et al.
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 1,5/1,0/0,2 <b>Presión</b> = 0,1 Mpa <b>Temperatura</b> = 600°C <b>GHSV</b> = 76500(L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 739 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> . <b>STY</b> = 2690(g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 104 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 3537 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 4687(g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 12,8 mol%.	Herman et al.
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 1,5/1,0/0,2 <b>Presión</b> = 0,1 Mpa <b>Temperatura</b> = 625°C <b>GHSV</b> = 76500(L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 1082 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> . <b>STY</b> = 3303 (g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 86 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 3815 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 5842 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 15,3 mol%.	Herman et al.
Catalizador de lecho doble: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SrO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // 1% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 1,5/1,0/0,2 <b>Presión</b> = 0,1 Mpa <b>Temperatura</b> = 650°C <b>GHSV</b> = 76500(L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) para lecho doble del catalizador	<b>STY</b> = 1248 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> . <b>STY</b> = 3614(g C <sub>2</sub> HC.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 89 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 3876 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>STY</b> = 3967 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 14,8 mol%.	Herman et al.
0,5 <sup>a</sup> %V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 4/1/1 <b>Presión</b> = 0,1 Mpa <b>Temperatura</b> = 600°C <b>GHSV</b> = 144000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	<b>STY</b> = 542 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>Select.</b> = 10,8 mol %. <b>STY</b> = 81 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>Select.</b> = 1,5 mol %. <b>STY</b> = 3850 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>Select.</b> = 82,2 mol %. <b>STY</b> = 380 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>Select.</b> = 5,2 mol %. <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 4,3 mol%.	Herman et al.
1 <sup>a</sup> %V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / SiO <sub>2</sub> (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 4/1/1 <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temperatura</b> = 600°C <b>GHSV</b> = 144000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	<b>STY</b> = 735 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>Select.</b> = 11,1 mol %. <b>STY</b> = 122 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>Select.</b> = 1,7 mol %. <b>STY</b> = 4989 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>Select.</b> = 80,6 mol %. <b>STY</b> = 639 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>Sel.</b> = 6,6 mol %. <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 5,7 mol%	Herman et al.
1 <sup>b</sup> %V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 4/1/1 <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temperatura</b> = 600°C <b>GHSV</b> = 144000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	<b>STY</b> = 751 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>Select.</b> = 10,9 mol %. <b>STY</b> = 117 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>Select.</b> = 1,6 mol %. <b>STY</b> = 5112 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>Select.</b> = 79,8 mol %. <b>STY</b> = 771(g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Sel.</b> = 7,7 mol %. <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 5,9 mol%.	Herman et al.
1,5 <sup>a</sup> %V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	<b>Mezcla</b> CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 4/1/1 <b>Presión</b> = 0,1 MPa <b>Temperatura</b> = 600°C <b>GHSV</b> = 144000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	<b>STY</b> = 890 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> <b>Select.</b> = 12,8 mol %. <b>STY</b> = 161(g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) <b>Select.</b> = 2,2 mol %. <b>STY</b> = 5150 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Select.</b> = 79,1 mol %. <b>STY</b> = 617 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). <b>Select.</b> = 6,0 mol %. <b>Conv. CH<sub>4</sub></b> = 6,0 mol%.	Herman et al.

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

CATALIZADOR	CONDICIONES DE OPERACIÓN	RESULTADOS	AUTORES
2,0 <sup>a</sup> %V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 4/1/1 Presión = 0,1 MPa Temperatura = 600°C GHSV=144000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 1028 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Select. = 15,2 mol %. STY = 181 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ) Select. = 2,5 mol %. STY = 4752 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). Select. = 75,5 mol %. STY = 671 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). Select. = 6,8 mol %. Conv. CH <sub>4</sub> = 5,8 mol%.	Herman et al.
2,0 <sup>b</sup> %V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / (Cab-O-Sil)	Mezcla CH <sub>4</sub> /aire/vapor = 4/1/1 Presión = 0,1 MPa Temperatura = 600°C GHSV=144000 (L. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> )	STY = 1179 g HCHO. kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> Select. = 16,3 mol %. STY = 189 (g CH <sub>3</sub> OH.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). Select. = 2,5 mol %. STY = 4930 (g CO.kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). Select. = 73,2 mol %. STY = 842 (g CO <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> cata h <sup>-1</sup> ). Select. = 8,0 mol %. Conv. CH <sub>4</sub> = 6,2 mol%.	Herman et al.

Nota: STY = Space-time yield (a) Mezcla Cab-O-Sil con una solución acuosa de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> en aire. (b) Mezcla Cab-O-Sil con una solución metanólica de VO(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> bajo atmósfera de N<sub>2</sub>.

Fuente: R.G. Herman. *Catálisis Today* 37 (1997) 1.

La oxidación selectiva de metano hasta formaldehído fue estudiada con catalizadores de hierro soportados sobre sílice, utilizando modificaciones en la técnica de preparación para obtener materiales con alta y baja incorporación del óxido metálico dentro de la matriz de sílice, presentando mayor productividad y selectividad al formaldehído cuando se consigue alta inserción [4].

La reacción de oxidación selectiva de metano con oxígeno molecular fue analizada sobre varios catalizadores de sílice comercial sola y dopada con hierro a 650 °C [5]. Este trabajo mostró que las especies de hierro, independientemente del estado de agregación, permiten la reactividad de la superficie de la sílice mientras la productividad más alta de formaldehído está asociada con una carga óptima de hierro sobre la superficie [5,6]. Por otra parte, el contenido de impurezas de hierro de muestras de sílice afectó la actividad en la reacción de MSO. Este trabajo sirve de base en la definición de una buena dispersión metálica sobre la superficie del catalizador con especies de hierro que tengan bajas cargas metálicas pero en cantidad suficiente para conseguir una alta conversión de metano y un buen rendimiento a formaldehído. Es decir, se necesita un soporte que facilite un área superficial lo suficiente grande para incorporar el hierro sin que se formen especies aisladas que puedan afectar la reacción de MSO.

El estudio cinético de la reacción de MSO sobre catalizadores de sílice a 650 °C, definió el orden

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

de la reacción con respecto al  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$  siendo 0,9 y 0,2, respectivamente [7,8]. En este trabajo, la densidad de los sitios reducidos del catalizador en condiciones de estado estacionario, están relacionados con la raíz cuadrada de la relación de  $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2}$ . La etapa determinante de la velocidad de la reacción es la activación del enlace C-H en la molécula del metano y la reacción procede vía el mecanismo redox conocido como “concerted” o “push-pull” incluyendo la activación directa del  $\text{O}_2$  del bulk sobre los sitios reducidos en la superficie [7]. Los resultados de esta investigación son muy importantes en el conocimiento de la reacción de oxidación selectiva del metano, ya que no sólo es fundamental activar el metano sino también el oxidante, para facilitar la oxidación inmediata de las especies intermedias de metano y producir compuestos oxigenados, en especial el formaldehído.

La reacción de MSO procede vía un mecanismo de la activación dual del oxígeno en fase gaseosa, tanto sobre los sitios reducidos de la sílice pura como sobre los óxidos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  soportados sobre la sílice en las condiciones de estado estacionario cuando los óxidos están cargados con bajas o medianas concentraciones, mientras que sobre altas cargas así como el bulk de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ , la velocidad de la reacción decrece significativamente y el patrón de referencia vía redox está favorecido [9,12]. La característica expresada en este trabajo de la activación del oxígeno mediante su adsorción sobre sitios reducidos en la superficie del catalizador, define la selección de un soporte que pueda, a través de interacciones con el hidrógeno proveniente de la deshidrogenación del metano, generar los sitios reducidos necesarios para la activación del oxidante. De forma similar, las especies activas de los óxidos metálicos por reducción generan especies (sitios) reducidas que activan el oxidante de la reacción. Pero, teniendo en cuenta que altas cargas de los óxidos metálicos decrecen la velocidad de la reacción, se requiere tener las especies metálicas dispersas en alto grado sobre el soporte.

Varios autores han establecido que el desempeño de la superficie de la sílice en la reacción de MSO está afectado por el método de preparación [5,7]. En este sentido, los promotores óxidos pueden ser esenciales sobre la actividad del soporte, mientras el  $\text{V}_2\text{O}_5$  mejora la reactividad del soporte de sílice, los promotores de  $\text{MoO}_3$  lo hacen sobre la reactividad de la sílice preparada por los métodos sol-gel y el pirolítico [7]. Este reporte indica que el comportamiento de la especie activa y su interacción con el soporte, son fundamentales en la actividad catalítica de la

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

superficie, por tal razón, la selección de un soporte que permita una buena dispersión de las especies activas es la base del diseño del catalizador a utilizar en la reacción de MSO.

Los óxidos de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{WO}_3$  producen alta conversión a metanol y altas selectividades hacia formaldehído y dimetileter, con bajos niveles de óxidos de carbono [10,26]. Estos resultados ofrecen la alternativa de catalizadores óxidos para el sistema de oxidación directa de metano hasta formaldehído.

El mecanismo de la reacción de MSO incluye en la primera etapa las especies de oxígeno adsorbidas y luego la generación de especies  $\text{CH}_3$  que reaccionan con el oxígeno que está en el enrejado para obtener el formaldehído [11]. La selectividad está definida por la capacidad de las especies activadas para diferenciar entre un enlace C-H en el metano y en el formaldehído que es más débil en  $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [11]. El orden de actividad para la conversión de metano hasta formaldehído sobre óxidos metálicos es  $\text{V} > \text{Mo} > \text{W} \gg \text{Re}$ , tendencia asociada con la reductibilidad del catalizador estudiado en experimentos de reducción a temperatura programada (TPR). La presencia de especies de óxidos de vanadio reducidas provee sitios para adsorción de oxígeno incrementando la reactividad de la reacción de MSO [12].

La diferencia del efecto de los promotores  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  sobre el desempeño catalítico del soporte de la sílice precipitada es explicada de acuerdo con la diferente reductibilidad de las especies en superficie [13].

La producción de formaldehído fue relacionada con la densidad y actividad de tres clases de sitios activos presentes sobre los catalizadores de  $\text{W}/\text{SiO}_2$ ; sitios activos de la superficie de sílice, sitios terminal  $\text{W}=\text{O}$  y sitios  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ ; los resultados determinaron una relación cercana entre la dispersión de las especies de tungsteno y la reductibilidad del catalizador [14]. Estas características pueden tener un similar comportamiento con los sitios activos de especies de molibdeno que generen terminales  $\text{Mo}=\text{O}$  y  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ , que sean determinantes en la producción de formaldehído.

Los catalizadores de  $\text{Mo}/\text{ZrO}_2$  fueron evaluados en la reacción de MSO, los productos principales fueron  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  y un incremento en la carga de Mo permite elevar la actividad específica y la selectividad hacia formaldehído y la actividad específica de  $\text{CO}_x$  [15]. Este trabajo

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

concluyó que el  $ZrO_2$  puro,  $MoO_3$  puro y la mezcla mecánica  $ZrO_2-MoO_3$  no mostró ninguna actividad catalítica solamente los catalizadores de  $Mo/ZrO_2$  fueron activos y su desempeño asociado con la estructura del  $Zr(MoO_4)_2$  [15,27]. Estos resultados permiten confirmar que las especies aisladas tipo Zirconia y óxidos metálicos puros como  $MoO_3$  no presentan actividad catalítica para la reacción de MSO y cuando la especie metálica está dentro de una estructura asociada presenta actividad, es decir, se puede concluir que es importante tener un soporte con una gran área superficial que facilite la dispersión de las especies metálicas y asegure una buena actividad catalítica para la reacción.

La oxidación selectiva de metano con oxígeno utilizando molibdatos de metales alcalinos soportados sobre sílice, fue estudiada para comparar el desempeño catalítico, y los resultados exhibieron un incremento en la conversión de acuerdo con el tamaño de los cationes siguiendo la escala: Li, Na, K, Cs, excepto Rb. La eficiencia de  $Rb_2MoO_4/SiO_2$  fue por lo menos cuatro veces más alta que los otros molibdatos de metales alcalinos incluyendo  $MoO_3/SiO_2$  [16].

La perovskita  $Ba_2FeMoO_6$  fue usada para la reacción de MSO y comparada con los catalizadores de  $BaMoO_4$  y  $MoO_3$ , los resultados mostraron una conversión alta del metano para  $Ba_2FeMoO_6$  pero con muy baja selectividad [17]. Los resultados reportados en este trabajo confirman la necesidad de incorporar la fase activa de los óxidos metálicos dentro de una estructura que genere mejores resultados que las especies aisladas de los óxidos como es el caso del  $MoO_3$ .

Los patrones de DR-UV-Vis mostraron que el método de preparación de precursores de Fe(II) por adsorción-precipitación sobre sílice bajo condiciones anaeróbicas mejora la dispersión de la fase activa en comparación con la ruta convencional de impregnación seca [18]. El análisis FTIR de NO adsorbido, indica la presencia de varias especies aisladas de Fe con diferentes estados de coordinación sobre la sílice. A mayor dispersión de  $FeO_x$  se obtiene un mejor desempeño de los catalizadores preparados por adsorción- precipitación, respecto a la velocidad específica de conversión de  $CH_4$  y productividad de formaldehído [18]. La producción de formaldehído sobre sílice se incrementa por la impregnación de Fe para cargas menores a 0,1 atom %, este efecto de promoción se logra sobre sílice impregnada con solución acuosa de nitrato de hierro (III), y diferentes estados de Fe fueron responsables de una alta selectividad a formaldehído. La especie  $Fe^{3+}$ , probablemente en coordinación tetraédrica y altamente dispersa puede ser necesaria para el

## **CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO**

mejoramiento de la productividad de formaldehído [19]. Los resultados de este trabajo muestran las opciones de mejorar la dispersión de la fase activa de hierro sobre sílice, lo cual conduce a un buen desempeño del catalizador en la reacción de MSO. Pequeñas cargas de hierro sobre el soporte mejoran la selectividad a formaldehído y de otra parte, las formas de la especie de hierro incrementan la productividad a formaldehído.

Catalizadores de Fe–Mo preparados por coprecipitación a partir de soluciones acuosas de nitrato de hierro y heptamolibdato de amonio con relaciones Mo/Fe = 1,5 (estequiométrica) y 3,0 (exceso de Mo), fueron comparados con otro catalizador rico en Mo mediante la técnica sol–gel, Mo/Fe = 3, para establecer el mecanismo de desactivación de los catalizadores en la oxidación de metanol hasta formaldehído. Los resultados muestran desactivación por pérdida de Mo en la superficie del catalizador disminuyendo la selectividad, esta pérdida puede ser compensada por migración de Mo desde el bulk hasta la superficie. El catalizador estequiométrico presenta una mayor desactivación y reducción de la selectividad. El exceso de Mo es requerido para mantener la actividad y selectividad. Reducciones irreversibles durante la etapa de calcinación perjudican el desempeño catalítico del catalizador obtenido por sol–gel [20].

Catalizadores Sb–V–O/SiO<sub>2</sub> son activos y selectivos en la reacción de oxidación de metano con oxígeno hasta formaldehído, su rendimiento es mayor que el de los catalizadores con los óxidos metálicos independientes. Se obtiene un rendimiento del 3% mol de formaldehído a 650 °C [21].

Catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub> preparados por adsorción–precipitación de iones de Fe (II) bajo condiciones controladas, presentan mejor desempeño para la reacción de MSO a 650 °C que los catalizadores preparados por impregnación seca de sílice con soluciones acuosas de Fe (III) [22].

La oxidación de metano hasta compuestos oxigenados como metanol y formaldehído utilizando catalizadores MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> en exceso de vapor de agua a 600 °C, presenta incremento de la selectividad a compuestos oxigenados a medida que se incrementa la fracción de vapor en el gas de entrada. La relación es inversa respecto de la selectividad de CO y CO<sub>2</sub>. Se establece en esta investigación que el ácido silicomolíbico formado sobre la superficie de la sílice es la especie activa de los catalizadores MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> [23].

Catalizadores de Mo/SiO<sub>2</sub> cargados con Fe por deposición con vapor de Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> presentan

## **CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO**

buena actividad para la reacción de oxidación de metano hasta formaldehído en el intervalo de temperatura 450–550 °C. Se presentaron efectos sinérgicos entre Fe y Mo para la producción de HCHO, el Fe es el centro para la activación del enlace C–H y genera los intermedios de la reacción que el Mo, transforma luego en formaldehído [24].

Catalizadores de fosfato de hierro soportados sobre sílice, con cargas de FePO<sub>4</sub> entre 2 y 16 wt%, fueron evaluados en el rango de temperatura entre 500–690 °C, GHSV = 25.000–65.000 h<sup>-1</sup> y CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 1. La más alta selectividad y productividad (STY) hacia formaldehído y metanol, se presenta para el catalizador con carga del 2 wt% FePO<sub>4</sub>, con valores de 622 y 25 g.kg<sup>-1</sup> cata h<sup>-1</sup>, respectivamente [25].

### **2.2 DISEÑO DE LOS CATALIZADORES.**

#### 2.2.1 Análisis de las investigaciones sobre la reacción MSO.

Del análisis de la revisión bibliográfica, se puede establecer los requerimientos para seleccionar un catalizador apropiado para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído.

De acuerdo con la revisión bibliográfica, los componentes activos para las reacciones de activación y de oxidación del metano son los óxidos de metales soportados con una alta dispersión.

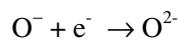
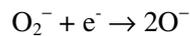
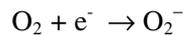
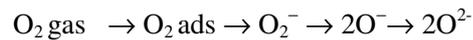
#### 2.2.2 Identificación de los componentes primarios de los catalizadores.

Para la reacción de oxidación selectiva del metano, deben tenerse en cuenta los siguientes aspectos [1]:

- La fuerza de enlace entre oxígeno y el catalizador aumenta la actividad catalítica pero la selectividad disminuye.
- El incremento de la temperatura favorece la activación del metano generando productos de mayor oxidación, los cuales son termodinámicamente más estables.
- La formación de CO<sub>2</sub> es favorecida a altas concentraciones de oxígeno en la superficie del catalizador.

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

- Los semiconductores tipo p favorecen la oxidación selectiva, mientras que los de tipo n favorecen la oxidación total.
- Las diferentes especies de oxígeno adsorbidas sobre un catalizador parcialmente reducido, son:



Cuando se incrementa la temperatura está más favorecido el  $\text{O}^{2-}$  que el  $\text{O}_2^-$ , siendo formados preferencialmente CO y  $\text{CO}_2$ . El oxígeno es adsorbido como  $\text{O}_2^-$  sobre ión coordinado tetravalente pero no es adsorbido sobre ión piramidal u octaédrico [1]. Se requiere entonces favorecer la especie  $\text{O}_2^-$  para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído.

- El tiempo de residencia debe ser corto para evitar oxidaciones posteriores; por tanto, se requiere de un tamaño de partícula pequeño y de un área activa grande para obtener una alta productividad de formaldehído.

Con el propósito de activar el oxidante, pueden usarse los semiconductores tipo p, los cuales son compuestos metálicos, generalmente óxidos que tienen tendencia a capturar oxígeno, su estructura en la superficie es rica en oxígeno y llega a ser pobre en metal libre. Ellos actúan como oxidantes, e.j. AgO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , etc.

Con el propósito de activar el metano, pueden usarse los semiconductores tipo n, óxidos metálicos que tienen tendencia a liberar oxígeno. Su estructura superficial es pobre en oxígeno y rica en metal libre. Ellos actúan como deshidrogenantes y deshidratantes, e.j.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , etc.

### 2.2.3 Análisis Termodinámico.

El análisis termodinámico es fundamental en el estudio del diseño de los catalizadores para una reacción determinada, ya que permite tener el espectro de las posibles reacciones que se

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

viabilizan energéticamente en el proceso. Se inicia con la postulación de las reacciones que pueden presentarse en el proceso de oxidación del metano [28].

- Transformaciones principales (Reacciones deseadas)
- Procesos primitivos (Reacciones primarias de los reactantes)
- Auto-interacciones (Reacciones de reactantes consigo mismos)
- Interacciones cruzadas (Reacciones entre los reactantes)
- Derivadas de procesos primitivos (Reacciones de productos solos)
- Derivadas de auto-interacciones (Reacciones de productos consigo mismos)
- Derivadas de interacciones cruzadas (Reacciones entre los productos)
- Secuencial (Reacciones entre los reactantes y productos)
- Interacciones secuenciales cruzadas
- Procesos primitivos interpuestos (Moléculas de productos que se pueden isomerizar o ser craqueadas)
- Auto-interacciones interpuestas.

El análisis termodinámico completo de las posibles reacciones que se dan lugar en la reacción de oxidación del metano, se presenta en el anexo A.

Las reacciones posibles son evaluadas en primer lugar a partir de las propiedades termodinámicas como calor específico a presión constante en fase de vapor, entalpía estándar de formación, energía estándar formación y la entropía estándar de formación, para los diferentes elementos y compuestos que participan en las reacciones identificadas.

En segundo lugar, se determinan las propiedades termodinámicas para las diferentes reacciones que pueden resultar de la oxidación del metano. Estas propiedades son la entalpía estándar de reacción y la entropía estándar de reacción, las cuales permiten calcular los valores de las energías libres de Gibbs ( $\Delta G$ ), en el intervalo de temperatura entre 273 K y 973 K.

Las ecuaciones básicas a utilizar para el cálculo de las propiedades termodinámicas son:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (i)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int \Delta C_p dT \quad (ii)$$

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{iii})$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_0} + \int (\Delta C_p / T) dT \quad (\text{iv})$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_e \quad (\text{v})$$

Las ecuaciones generales termodinámicas se aplican para cada una de las reacciones. Las ecuaciones pueden arrojar valores diferentes dependiendo de la validez con que se toman los coeficientes a, b y c en la ecuación (iii), estos valores pueden hallarse en International Critical Tables, en Chemical Process Principles Part III Thermodynamic de Hougnet & Watson y en Properties of gases and liquids de Robert C. Reid, Jhon M. Prausnitz and Bruce E. Poling, por contribución de grupos o solicitados por Internet con costo de US\$ 2/ dato y/o dentro del programa Aspen del Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia. Ahora bien, como la reacción se va a trabajar a presiones cercanas a la atmosférica, entonces se toma el índice super cero y para determinar el avance de la reacción en el posible equilibrio:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \Rightarrow \Delta G = 0 \text{ (equilibrio)}$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int \Delta C_p dT$$

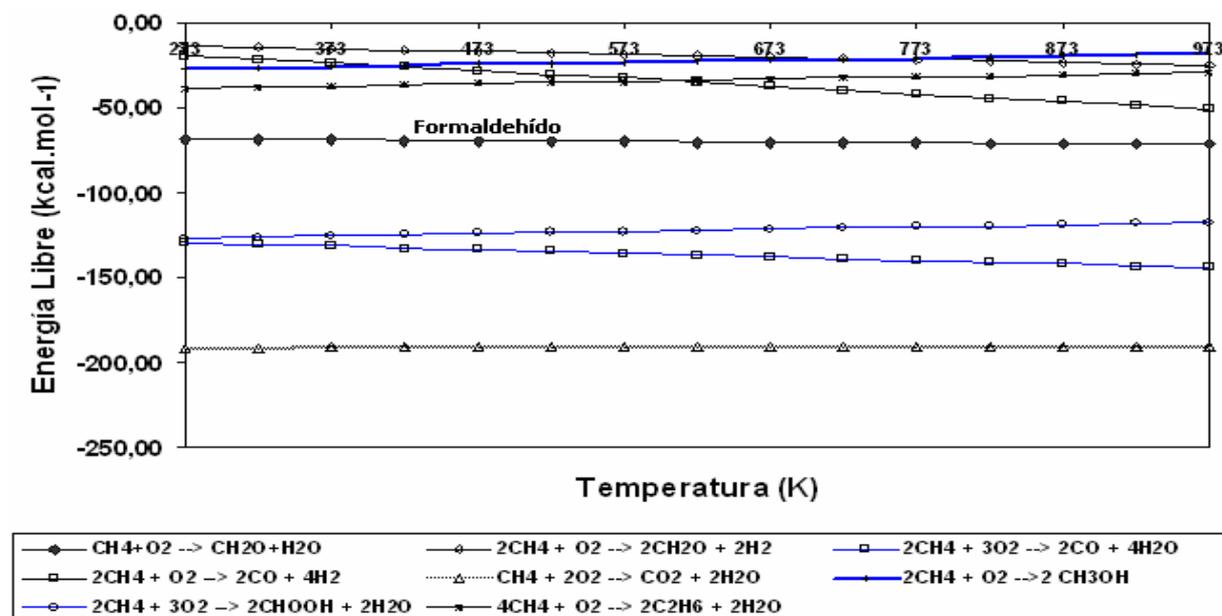
$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{T_0} + \int (\Delta C_p / T) dT$$

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.1 y la información de la tabla A.3 del Anexo A, permiten graficar  $\Delta G$  vs. T para todas las reacciones involucradas en la oxidación del metano, en especial se utilizan los datos de las reacciones deseadas y las competitivas más representativas. Este análisis ayuda a definir el intervalo apropiado de temperatura para realizar la reacción principal con viabilidad energética, alta selectividad y estabilidad del formaldehído, y máxima conversión posible.

De la figura 2.1, se puede establecer que tanto las reacciones deseadas como las competitivas presentan un  $\Delta G < 0$ , lo cual favorece la formación de todos los productos de cada una de ellas. Pero, la competitividad termodinámica favorece más las reacciones de oxidación total hacia productos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCOOH}$  y en segundo lugar oxidaciones parciales estables como la producción de CO. La reacción de oxidación total de metano hasta  $\text{CO}_2$  y agua, está por debajo de  $\Delta G_R = - 150 \text{ (kcal. mol}^{-1}\text{)}$  a lo largo del intervalo de temperatura estudiado. Por otra parte, la

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

oxidación de metano hasta CO y agua presenta un ligero descenso de  $\Delta G_R$  con el incremento de temperatura, esto indica que altas temperaturas favorecen la producción de CO. Y, por las razones anteriores, para la obtención de productos como formaldehído, metanol, etano, eteno, entre otros, requieren de la utilización de catalizadores y condiciones de operación especiales para mejorar el rendimiento a bajas temperaturas.



**Figura 2.1** Energía de Gibbs para las reacciones primarias y competitivas de MSO.

Los estudios preliminares realizados a fin de determinar las condiciones experimentales más favorables para la formación del formaldehído, definieron el intervalo de temperatura de estudio entre 673 y 1023 K [17]. Este intervalo permite comparar la tendencia de formación de CO<sub>2</sub> y CO con respecto al formaldehído e igualmente la relación entre selectividad del formaldehído con la conversión del metano, aspectos fundamentales en la toma de decisiones para seleccionar las condiciones de operación más favorables para escalar el proceso.

De otro lado, por la estequiometría de la reacción principal y de las no deseadas, conviene que la relación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> del alimento sea alta.

### 2.2.4 Selección de catalizadores.

El análisis termodinámico genera una información básica para establecer las condiciones de operación, a las cuales los componentes primarios y secundarios del catalizador deben ser

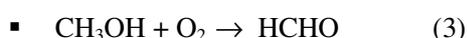
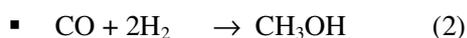
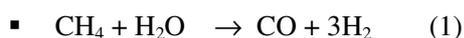
## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

activos. Y, además evitar reacciones colaterales que afecten seriamente la selectividad del formaldehído. El diseño de los catalizadores para la oxidación selectiva, está basado en tres aspectos:

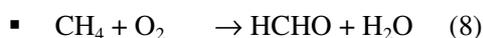
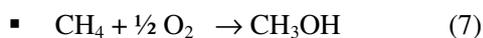
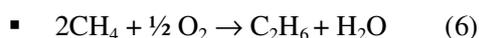
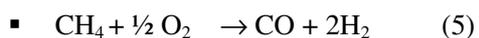
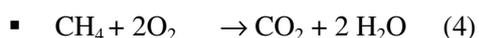
- a. Que no catalice la posterior oxidación de formaldehído bajo las condiciones de la reacción
- b. Que permita la activación del oxidante (Aire, O<sub>2</sub>) a bajas temperaturas
- c. Que permita la activación del sustrato (Metano) a bajas temperaturas

Es muy importante tomar ventaja del  $\Delta H$  de la reacción de oxidación como componente de suministro de energía, hasta donde sea posible.

La oxidación directa y selectiva de metano hasta formaldehído ofrece considerables ventajas económicas sobre el proceso actual de tres pasos que incluye la etapa costosa de reformado de metano:



Del estudio termodinámico se resalta que el proceso de conversión oxidativa primaria para el metano es:



En el caso de formaldehído, la oxidación directa para formar CO ocurre de acuerdo con la ecuación (9), como una reacción consecutiva:



Para prevenir reacciones como esta, pueden usarse temperaturas moderadas y remover rápidamente los productos de la reacción (tiempos de residencia cortos, etc.) [6].

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

Uno de los mayores desafíos con la oxidación del metano es la alta temperatura requerida para activar la molécula del metano, y la consecuente producción de compuestos de mayor oxidación que son termodinámicamente más estables.

### **2.2.5 Posibles Catalizadores.**

La sílice por sí sola presenta actividad para la oxidación de metano a formaldehído, aunque a menores niveles que los catalizadores de óxidos metálicos. Parmaliana, señala que el desempeño de la superficie de sílice depende del método de preparación y su actividad está relacionada con la densidad de los sitios en superficie que actúan como centros de activación del oxígeno [29]. Los grupos aislados hidroxilo adsorben el oxígeno por interacción de puentes de hidrógeno.

La activación de la superficie de sílice por adición de iones  $\text{Fe}^{3+}$  aumenta la oxidación parcial de metano, debido a sitios aislados o pequeños clusters oxídicos en la superficie, pero adicionalmente la formación de grandes partículas de óxido férrico, dominan la reacción de oxidación total. Por tal razón, la formación de centros redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  que envuelven el intercambio de oxígeno dentro de la estructura del catalizador, mejora la productividad a formaldehído [29].

Este primer análisis de resultados lleva a seleccionar los catalizadores de óxido de hierro soportados sobre sílice, con el método sol-gel para la preparación del catalizador que permita incorporar el metal con una alta dispersión dentro de la matriz del soporte de sílice.

Por otra parte, la reacción de oxidación selectiva de metano sobre catalizadores óxidos redox soportados sobre sílice, muestra la relación de su actividad catalítica con la reducibilidad de los óxidos, ya que el proceso redox provee sitios adicionales para la activación del oxígeno [12]. Estudios con trazadores isotópicos de catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  con  $^{18}\text{O}_2$ , presentan evidencia que el oxígeno incorporado en la molécula de metano proviene del oxígeno enrejado y no del oxígeno de la fase gaseosa. Esto indica que el oxígeno parece estar relacionado con la reoxidación de los catalizadores. Catalizadores de óxidos de vanadio soportados sobre sílice, exhiben pérdida de especies  $\text{V}_2\text{O}_5$  debido a la agregación de vanadio en cristales que se volatilizan a temperaturas por encima de los 575 °C. La espectroscopia XPS ha sido utilizada para evaluar la estabilidad de los óxidos soportados sobre sílice y la relación metal/silicio indica que para catalizadores con

## **CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO**

cargas pequeñas de V y Mo, la de vanadio presenta pérdidas de  $V_2O_5$  y no es debida a la agregación en cristales, ya que su formación no es observada por espectroscopía Raman de la muestra usada [12]. El  $MoO_3$  para la reacción del intercambio de oxígeno es sumamente rápida, pero ocurre principalmente vía el intercambio del oxígeno en el enrejado, en lugar del oxígeno de la superficie [7].

De la anterior información presentada, se establece la necesidad de incorporar el óxido de molibdeno dentro de la estructura del catalizador de hierro soportado sobre sílice, con el propósito de tener dos sitios activos metálicos: hierro y molibdeno, para activar el metano y el oxígeno respectivamente, con la participación del soporte de sílice para conseguir una alta dispersión metálica y evitar agregaciones que permitan la oxidación total del metano en el caso del hierro y la volatilización por agregación de partículas o sublimación en el caso del molibdeno.

Respecto del soporte de sílice, se ha establecido que posee muy baja capacidad para dispersar óxidos comparado con otros soportes como: titania, alúmina, magnesia, entre otros. Estudios de óxidos soportados sobre sílice (Re, V, Cr, Mo) en presencia de un soporte mixto ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , entre otros) han evidenciado la migración de los óxidos desde la sílice bajo calcinación [12]. Estos resultados permiten establecer la posibilidad de evaluar la actividad catalítica de los óxidos de hierro y molibdeno sobre un soporte diferente de la sílice, que para el presente proyecto de investigación se selecciona la titania con el fin de tener otra matriz con una diferente capacidad de dispersión de los óxidos y evitar su agregación, lo cual puede incidir en el desempeño catalítico en la reacción MSO.

## **CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO**

### **CONCLUSIONES**

La información presentada, muestra el gran interés mundial sobre la investigación de la oxidación de metano hasta formaldehído, a través de una sola vía y reduciendo los costos actuales de producirlo en tres etapas.

Debido a que la viabilidad termodinámica es más favorable a altas temperaturas para las reacciones competitivas y secundarias frente a la reacción de obtención de formaldehído, se requiere de un fuerte y metódico trabajo en obtener catalizadores selectivos para la producción de formaldehído que presenten selectividad a baja temperatura, relación molar de reactivos  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  alta, y GHSV con tiempo de residencia corto.

Se busca obtener una alta dispersión metálica a través de la inclusión de las especies activas en un soporte que ofrezca una gran área superficial, obteniéndose un material muy homogéneo.

Los catalizadores seleccionados en esta investigación para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído (MSO), son los de hierro soportados sobre sílice, de hierro-molibdeno sobre sílice y los de hierro soportados sobre titanía.

## CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO

### REFERENCIAS

- [1] F.J. Sánchez. “Estudio de catalizadores y cinética para la oxidación selectiva de etanol a acetaldehído”. Tesis Maestría Ingeniería Química. Universidad de Nacional de Colombia. Bogotá, 1989.
- [2] A. Soares, M. Farinha Portela, A. Kiennemann, L. Hilaire, J.M. Millet. ”Iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation effects of Mo excess on catalytic behaviour”. Applied Catalysis A: General 206(2001)221-229.
- [3] R.G. Herman, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C. Wang, H. Hu, I.E. Wachs and M. Bhasin. “Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde”. Catalysis Today, 37(1997)1-14.
- [4] C.A. Guerrero, Y. N’ Guyen, C. Courson and A.C. Roger. “Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of methane to formaldehyde”. Revista Ingeniería e Investigación. Vol. 26, No.2. Agosto de 2006, 37-44
- [5] A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, A. Martínez-Arias, M. López Granados, J.L.G. Fierro.”Effect of Fe-addition on the catalytic activity of silicas in the partial oxidation of methane to formaldehyde”. Applied Catalysis A: General 226(2002)163-174.
- [6] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana. ”Partial oxidation of methane to formaldehyde: A theoretic-experimental approach to process design and catalyst development”. Journal of Catalysis 207(2002) 232-236.
- [7] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana. ”Modelling the partial oxidation of methane to formaldehyde on silica catalyst”. Applied Catalysis A: General 197(2000)239-246.
- [8] F. Arena., F. Frusteri., A. Parmaliana. “Kinetics of the partial oxidation of methane to formaldehyde

## **CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO**

on silica catalyst". AICHE Journal. November 2000, Vol. 46, No. 11, 2285 – 2294.

[9] A. Parmaliana, F. Arena, V. Sokolovskii, F. Frusteri, N. Giordano. "A comparative study of the partial oxidation of methane to formaldehyde on bulk and silica supported  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts". Catalysis Today 28(1996)363-371.

[10] G.J. Hutchings, S.H. Taylor. "Designing oxidation catalysts". Catalysis Today 49(1999)105-113.

[11] A.W. Sexton, B. Karthenser, C. Batiot, H.W. Zanthoff, B.K. Hodnett. "The limiting selectivity of active sites on vanadium oxide catalysts supported on silica for methane oxidation to formaldehyde". Catalysis Today 40(1998)245-250.

[12] M.A. Bañares, L.J. Alemany, M. López-Granados, M. Faraldos, J.L. Fierro. "Partial oxidation of methane to formaldehyde on silica-supported transition metal oxide catalysts". Catalysis Today 33(1997)73-83.

[13] F. Arena, N. Giordano, A. Parmaliana. "Working mechanism of oxide catalysts in the partial oxidation of methane to formaldehyde". Journal of Catalysis 167, 66-76(1997).

[14] A. De Lucas, J.L. Valverde, P. Cañizares, L. Rodríguez. "Partial oxidation of methane to formaldehyde over  $\text{W/SiO}_2$  catalysts". Applied Catalysis A: General 184(1999)143-152.

[15] X. Zhang, D. He, Q. Zhang, Q. Ye, Q. Zhu. "Partial oxidation of methane to formaldehyde over superfine  $\text{Mo/ZrO}_2$  catalysts". Journal of Natural Gas Chemistry 11(2002)15-17.

[16] A. Erdohelyi, K. Fodor, R. Németh, A. Hanez, A. Oszko. "Partial oxidation of methane on silica-supported different alkali metal molybdates". Journal of Catalysis 199, 328-337 (2001).

[17] Y. Nguyen, A. Roger. "Etude préliminaire de l'oxydation partielle catalytique du méthane en formaldéhyde". Rapport de stage. ULP 2004.

[18] F. Arena, G. Gatti, S. Coluccia, G. Martra, A. Parmaliana. "Preparation method and structure of active sites of  $\text{FeOx/SiO}_2$  catalysts in methane to formaldehyde selective oxidation". Catalysis Today 91-92(2004)305-309.

[19] T. Kobayashi, N. Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura, M. Haruta. "Oxidation of methane to formaldehyde over  $\text{Fe/SiO}_2$  and  $\text{Sn-W}$  mixed oxides". Catalysis Today 32(1996)171-175.

## **CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE Y DISEÑO DE CATALIZADORES PARA MSO**

- [20] A.P. Vieira, S. M.F. Portela, A. Kiennemann, L. Hilaire. "Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalysts prepared by coprecipitation and sol-gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation". *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 1315 – 1322.
- [21] H. Zhang, J. Zhang, K. Sun., Z. Feng, P. Ying and C. Li. "Catalytic performance of the Sb–V mixed oxide on Sb–V–O/SiO<sub>2</sub> catalysts in methane selective oxidation to formaldehyde". *Catalysis Letters* Vol. 106, Nos. 1 – 2, January 2006.
- [22] F. Arena, T. Torre, A. Venuto., F. Frusteri., A. Mezzapica and A. Parmaliana. "Tailoring effective FeOx/SiO<sub>2</sub> catalysts in methane to formaldehyde partial oxidation". *Catalysis Letters* Vol. 80, Nos. 1-2, May 2002.
- [23] T. Sugino, A. Kido, N. Azuma, A. Veno and Y. Udagawa. "Partial Oxidation of methane on silica-supported silicomolybdic acid catalysts in an excess amount of water vapour". *Journal of catalysis* 190, 118–127 (2000).
- [24] X. Yang, K. D. Jung, S.H. Cho, O.S. Joo, S.J. Uhm and S.H. Han. Low-temperature oxidation of methane to form formaldehyde: role of Fe and Mo on Fe–Mo/SiO<sub>2</sub> catalysts, and their synergistic effects". *Catalysis Letters* 64 (2000) 185–190.
- [25] R.L. McCormick, G.O. Alptekin, D.L. Williamson and T.R. Ohno. "Methane partial oxidation by silica-supported iron phosphate catalysts. Influence of iron phosphate content on selectivity and catalysts structure". *Topics in Catalysis* 10 (2000) 115–122.
- [26] Sokolovskii, V.D. "Methane partial oxidation. Challenge and perspective". *Catalysis Today* 42 (1998) 191.
- [27] Zhang, X., et al. "Selective oxidation of methane to formaldehyde over Mo/ZrO<sub>2</sub>". *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 107-117.
- [28] Trimm, D.L. "Design of industrial catalysts". Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, New York. 1980, pgs 3-70.
- [29] Tabata, K. teng, Y. Takemoto, T. Suzuki, E. Bañares, M.A. Peña, M.A. Fierro, L.G. "Activation of methane by oxygen and nitrogen oxides". *Catalysis Reviews*, 44(1), (2002) 1-58.

## **CAPÍTULO 3**

# **PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

### ***3.1. INTRODUCCIÓN***

El método sol-gel permite tener un área superficial extensa que facilita una alta dispersión de las especies activas para relacionarla posteriormente con la actividad catalítica.

El método sol-gel requiere de la utilización de compuestos solubles en un solvente que por hidrólisis y policondensación inorgánica formen en una primera instancia el sol y posteriormente el gel. Al final, el gel puede estar formado solamente por una parte de los constituyentes o puede permitir de acuerdo con las condiciones de reacción, la incorporación de todos los componentes y esto al final redundará en una dispersión óptima de los óxidos metálicos en la matriz de la sílice. El gel posteriormente mediante tratamiento térmico evoluciona hacia un catalizador con una gran área y alta dispersión del óxido, lo cual favorece cierto tipo de reacciones catalizadas heterogéneas a través de especies dispersas y no aglomeradas para obtener buenos desempeños a productos de oxidación parcial y altas selectividades, como es el caso particular de la oxidación selectiva del metano hasta formaldehído. El método sol-gel con precursores moleculares apropiados, permite preparar una variedad de materiales mezclados denominados híbridos orgánico-inorgánicos, los cuales basados en sílice constituyen una clase muy versátil de sólidos amorfos importantes en reacciones de catálisis heterogénea. Estos híbridos se dividen en dos clases:

**Clase I:** Nanocompuestos, donde las moléculas orgánicas están incrustadas en una matriz inorgánica.

**Clase II:** Redes mezcladas, donde hay una fuerte interacción entre fragmentos orgánicos e inorgánicos.

La elaboración de materiales de alta selectividad catalítica puede resultar del control de la formación de la estructura del poro del material o a partir del control de la formación de la red del sólido tridimensional:



### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Pueden ser así obtenidos, catalizadores microporosos de óxidos mixtos amorfos. Y, la ruta sol-gel puede permitir el control del tamaño de partícula y la estructura de poro del soporte óxido [1].

La estructura de poro de la sílice preparada usando alquilsilicatos como precursores, es determinada principalmente por el tamaño y la geometría del empaquetamiento de las partículas de sílice. La hidrólisis rápida, la lenta condensación y la baja solubilidad total contribuyen a un nivel alto de supersaturación, dando como resultado la formación de pequeñas partículas. Las partículas formadas en medio ácido son más pequeñas que las obtenidas en medio básico, fundamentalmente debido a la más lenta velocidad de condensación y menor solubilidad. Al mismo pH, los alquilsilicatos que tienen más pequeños grupos alquilo, reaccionan más rápido con agua produciendo partículas primarias más pequeñas. Durante el proceso de transformación de sol a xerogel, el pH del sol junto con el tiempo de maduración, son variables determinantes en la estructura del poro del producto final [2]. La síntesis sol-gel de catalizadores heterogéneos puede realizarse a partir de soluciones acuosas, mediante la hidrólisis y condensación de cationes metálicos. Las sales metálicas cuando se disuelven en agua dan lugar a especies solvatadas, en las cuales el catión metálico está rodeado por ligandos  $H_2O$ ,  $HO^-$  o  $O^{2-}$ . La condensación vía olación u oxolación ocurre en el rango de pH donde están presentes los ligandos  $HO^-$ . La olación con cationes de baja valencia conduce a policationes y la precipitación de hidróxidos mientras que la oxolación de cationes de alta valencia conduce a la formación de polianiones y óxidos [3].

Materiales de Fe soportados sobre sílice preparados por el método de microemulsión, presenta una mayor actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO que los materiales preparados por el método convencional, debido a una buena dispersión metálica y baja interacción metal-soporte, desarrollando una alta actividad catalítica [4].

Materiales de hierro soportados sobre sílice pueden incluir en su preparación, por el método sol-gel, la adición de HF como catalizador facilitando la producción de una solución homogénea de la sal de hierro para conseguir incorporar el metal dentro de la matriz de la sílice y obtener un sólido uniforme en su composición [5].

El efecto de promoción del Fe sobre sílice se aprecia en la formación de formaldehído con cargas de Fe por debajo de 0,1 atom% (Fe/Si x 100). La sílice AEROSIL 200V es usada como soporte e

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

impregnada con solución acuosa de nitrato férrico. Cargas de Fe mayores de 1 atom% causa completa oxidación a CO<sub>2</sub> principalmente por la presencia de partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6].

Para la reacción MSO, los catalizadores tipo FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> con bajas cargas de hierro (0,09-0,73 wt%) preparados por adsorción-precipitación (AP), presentan un mejor desempeño catalítico que los catalizadores preparados por impregnación seca. Las especies aisladas de Fe<sup>3+</sup> son poco selectivas, las partículas de 3-d Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen un comportamiento no selectivo y los trozos 2-d oligómeros son los de mejor respuesta catalítica debido a una fuerza óptima del enlace Fe-O [7]. El método de preparación y la carga del metal de hierro, son los parámetros fundamentales en la obtención de buenos resultados para la reacción MSO [19].

Estudios de nanocompuestos de especies de hierro sobre sílice, los cuales fueron preparados por el método sol-gel, fueron desarrollados con el propósito de evidenciar el papel de la matriz de sílice sobre las propiedades de los compuestos finales, usando como fuente de hierro acetilacetato y como fuente de sílice TEOS, MTEOS y PTEOS. Los nanocompuestos se prepararon por dos vías, la ruta del alcóxido y la del agua, con un contenido de hierro del 3% en peso para todas las muestras, los resultados del análisis por difracción de rayos X (XDR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) no dan una información confiable para evaluar la influencia de la composición de la fase de hierro sobre las propiedades magnéticas, ya que el reporte por estas técnicas dan datos de un estado amorfo. Por esta razón, se recurrió a la técnica de Mössbauer para identificar las diferentes especies de hierro sobre la matriz de sílice, se reportaron indicios de especies de Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> en configuración de alto spin, goethite  $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, entre otras. En conclusión, la composición de la fase de hierro de los compuestos finales es muy sensible al tipo de precursor utilizado en la preparación de la matriz de sílice, por ejemplo, se observa una mayor cantidad de fayalita en el compuesto preparado con feniltrióxido de silicio (PTEOS) y la formación de nanopartículas de hematita con diferentes tamaños se obtienen dependiendo del tipo de precursor y de las condiciones de temperatura [8].

Catalizadores de FePO<sub>4</sub> soportados sobre sílice han reportado una alta productividad de formaldehído con resultados significativamente superiores que cuando se emplean SiO<sub>2</sub> y FePO<sub>4</sub> solos [9].

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En la preparación de nanocompuestos de hierro-sílice por síntesis sol-gel, se encuentra que la red de sílice se forma más rápidamente que la red de óxido de hierro: Primero probablemente por efecto estérico del grupo orgánico del precursor de hierro utilizado, que es el 2-metoxietoxi, que inhibe la hidrólisis y la condensación del metoxietóxido de hierro mientras que el grupo etoxi del tetraetil ortosilicato (TEOS) para la sílice no tiene el mismo efecto. Segundo, la acidez de la muestra con solo el precursor de hierro ( $\text{pH} = -1,10$ ) era más alta que la muestra que contenía solo el precursor de sílice ( $\text{pH} = 1,24$ ) y así se puede inhibir el proceso de condensación por repulsión de especies cargadas positivamente [10].

Catalizadores de Fe-Mo soportados sobre sílice, preparados por deposición de vapor de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , presentan buena actividad a baja temperatura entre 723-823 K donde el formaldehído es el mayor producto líquido condensable. Se presenta efecto sinérgico entre el Fe y Mo para la producción de formaldehído en la reacción de oxidación parcial de metano. El Fe es el centro de activación del enlace C-H para generar compuestos intermedios sobre los cuales actúa el Mo para hacer la transformación a formaldehído. Este fenómeno se aprecia por encima de 775 K [11].

Otros metales diferentes al hierro han sido preparados sobre soporte de sílice mediante la técnica sol-gel, es el caso del Ni/SiO<sub>2</sub> con alto contenido de Ni por encima del 50% en peso en la forma de NiO a partir de los precursores de TEOS, nitrato de níquel y ácido cítrico, donde este último contribuye tanto a la formación de mesoporos como en el incremento en la dispersión del metal. El Ni/SiO<sub>2</sub> presenta mesoporos entre 5-10 nm, formados por la eliminación del ácido cítrico con pequeñas contracciones en los poros a través de una calcinación en un medio inerte, donde los espacios ocupados por el ácido cítrico dan lugar a los poros y adicionalmente se consigue una alta dispersión del metal de Ni debido a la baja capacidad de cristalización del citrato de níquel. Este compuesto se confirma con el espectro IR. Las muestras no presentan picos de difracción de XRD excepto una banda ancha de sílice amorfa en  $2\theta = 23^\circ$  [12]. En la formación de sílice gel amorfa, las muestras preparadas a partir de soluciones de ácido salicílico y alcóxidos de silicio, presentan alta porosidad y el diámetro y volumen de poro cambian con las condiciones de preparación. La sílice gel preparada a partir de TEOS y ácido cítrico presenta una gran área superficial,  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  sin importar la cantidad de ácido cítrico en la preparación, mientras que el tamaño y volumen de poros se incrementa linealmente con el aumento del contenido de ácido cítrico. Se proponen dos mecanismos para evaluar el efecto del ácido cítrico sobre la dispersión

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

del níquel en la matriz de sílice: El primero está relacionado con la descomposición suave del ácido en atmósfera inerte de calcinación que interfiere el crecimiento del NiO. El segundo, con la presencia de carbono que debe provenir del citrato de níquel que se forma, más que del ácido cítrico que se descompone fácilmente a 250 K; el carbono es oxidado con aire a baja temperatura en el análisis de oxidación a temperatura programada (TPO), el cual puede estar en pequeñas estructuras cristalinas tales como grafito no desarrollado, por tanto, se considera que el carbono residual que está cerca de los cristales de NiO o Ni, impide el crecimiento y agregación de las partículas durante la calcinación en atmósfera inerte [12].

El procedimiento sol-gel para la obtención de catalizadores metálicos soportados sobre sílice, permite conseguir altas áreas superficiales con poros muy angostos centrados aproximadamente en 4 nm, a través de precursores metalorgánicos que se hidrolizan cuidadosamente con control de pH y temperatura de reacción de condensación. La hidrólisis seguida de la polimerización inorgánica, forma partículas o micelas con diámetro aproximado de 10 nm que continúan incrementando en tamaño hasta formar el gel del óxido metálico. La técnica utilizada para la preparación de catalizadores de Rh soportados sobre sílice muestra una área superficial entre 550-700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, una resistencia a la sinterización en oxígeno y es más efectiva en la retención de las partículas metálicas con poros angostos del soporte, que otras técnicas de preparación como intercambio iónico [13].

Catalizadores de Mo y Mo-Na soportados sobre sílice fueron preparados por impregnación sobre una sílice no porosa comercial, Cabot M5 Aerosil. La presencia de las diferentes especies de Mo fue correlacionada con la actividad y selectividad a formaldehído en la reacción de oxidación parcial de metano. Las principales especies identificadas en el catalizador de Mo 0,5 wt%/SiO<sub>2</sub> fueron MoO<sub>3</sub> y especies monoméricas con un enlace Terminal simple Mo=O. La presencia de Na en el otro catalizador, hizo disminuir fuertemente la concentración de especies Mo=O debido a la formación de especies Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y de monómeros tetraédricos con alto grado de simetría, afectando sustancialmente la conversión de metano y la producción de formaldehído [14].

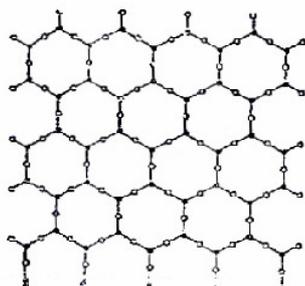
Catalizadores de MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> con 4,5 wt% MoO<sub>3</sub> y sílice pura fueron investigados para identificar el comportamiento de la oxidación del metano, y la oxidación posterior del formaldehído sobre las especies dispersadas de SiO<sub>2</sub> y MoO<sub>x</sub>. La reacción de metano a formaldehído ocurre en gran

parte sobre  $\text{MoO}_x$  y en grado limitado sobre  $\text{SiO}_2$ . Por contraste, la reacción de oxidación de formaldehído es comparable en ambos casos. Para el catalizador  $\text{MoO}_x$ , la descomposición de HCHO está acompañada por combustión del hidrógeno formado y por combustión directa del formaldehído hasta CO [15].

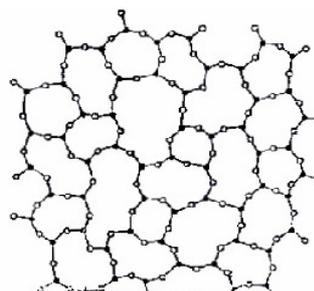
### **3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES POR EL MÉTODO SOL-GEL**

#### **3.2.1 Química de la formación del gel**

Para el caso particular de nuestro estudio, la base del gel es la estructura de la sílice  $\text{SiO}_2$ , la cual está formada por el acoplamiento de unidades tetraédricas de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ligadas unas con otras por sus cimas. Según la regularidad de este ensamblaje la sílice está en forma cristalizada (cuarzo) o en la forma amorfa (vidrio), figuras 3.1 y 3.2 [16].



**Figura 3.1** Estructura del cuarzo



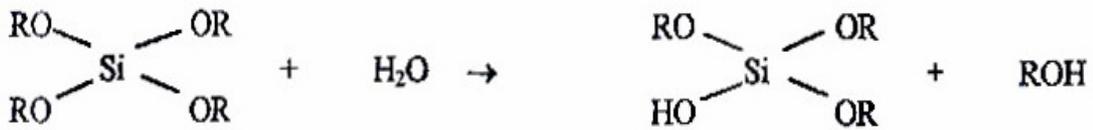
**Figura 3.2** Estructura del vidrio

Para construir la red de sílice a través del ensamble químico de entidades monómeras  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , se parte de un alcóxido tipo  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , donde R es un radical orgánico, principalmente un alquilo  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .

n= 1	$\text{CH}_3$	metilo	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	Tetrametoxisilano (TMOS).
n= 2	$\text{C}_2\text{H}_5$	etilo	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Tetraetoxisilano (TEOS).
n= 3	$\text{C}_3\text{H}_7$	propilo	$\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Tetrapropoxisilano (TPOS).

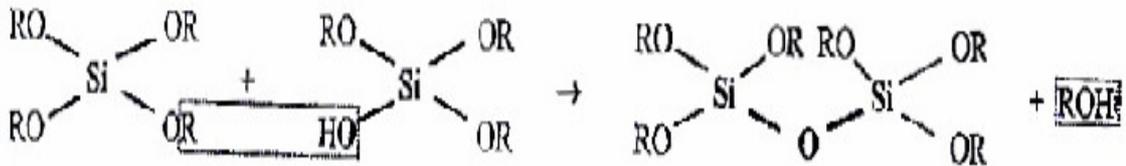
Estos compuestos líquidos se mezclan muy bien y sin reacción con los alcoholes puros anhidros correspondientes (metanol, etanol, propanol, etc) [16].

El compuesto de partida reacciona con el agua según la reacción de hidrólisis siguiente:



La reacción puede realizarse con los cuatro (4) grupos alcoxi, conduciendo a las otras estructuras:  $\text{Si}(\text{OR})_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Si}(\text{OR})(\text{OH})_3$  y  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

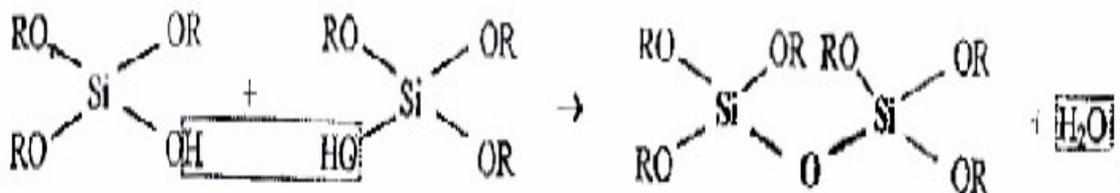
La presencia simultánea en solución de estas 5 estructuras hace posible las reacciones de condensación, por ejemplo:



**Figura 3.3** Dímero con la estructura del puente oxo

La estructura que se ha creado (dímero) es más gruesa que la precedente y es susceptible de agrandarse todavía más por reacción de los grupos alquilo (R) restantes con los grupos OH de las otras moléculas. Aparecen de esta forma, en el seno del solvente (ROH) las partículas que pueden llegar a formar sólidos y precipitar, en este punto se tiene formado el sol. Si dichas reacciones continúan, se van a unir las partículas precedentes creando así una red polimérica continua de sílice. Cuando todo el recipiente está invadido de tales partículas se forma el gel: red de sílice, que aprisiona el solvente restante. Este solvente contiene los productos utilizados que no entraron directamente en la composición de la red (exceso de agua, de catalizador, de modificador, exceso de metal) [16].

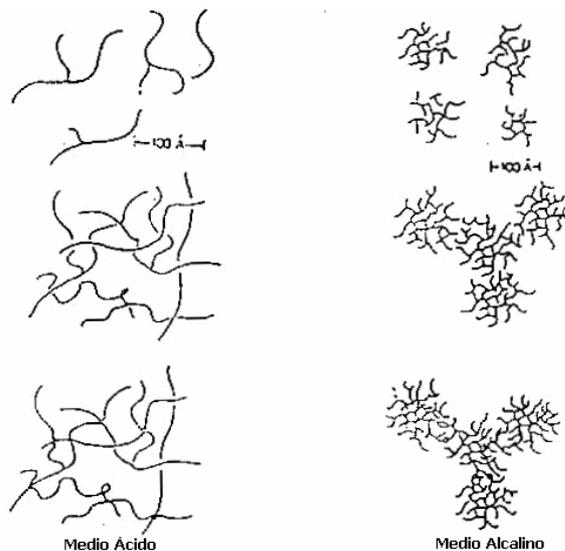
Se debe tener en cuenta también la posible reacción de condensación entre dos grupos OH con liberación de agua:



El proceso de gelificación dependerá de las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis y de las reacciones de condensación. Los factores que pueden influenciar y modificar las propiedades texturales de la sílice obtenida, pueden ser el pH y la obstrucción de la molécula del alcóxido [16].

### **3.2.1.1 Influencia del pH**

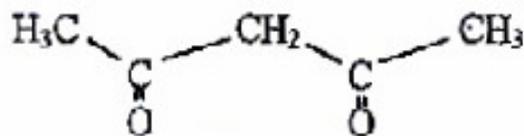
En pH ácido se acelera la hidrólisis, favoreciendo las reacciones en el extremo de la cadena polimérica. Se forman especies poco ramificadas que conducen a polímeros lineales correspondientes a geles de un solo bloque (monolitos) transparentes como el vidrio. En pH básico, se favorece la condensación y las reacciones principalmente se dan en medio de las cadenas poliméricas. Se forman especies muy ramificadas que conducen a partículas coloidales densas. Los geles tienen la apariencia a la del vidrio templado (Ver Figura 3.4).



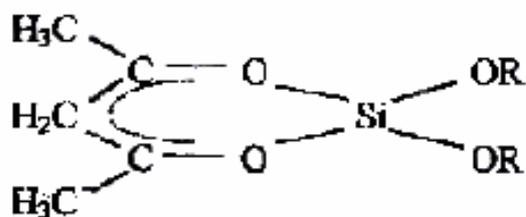
**Figura 3.4** Estructuras lineales y ramificadas de la sílice

### **3.2.1.2 Modificación química de los alcóxidos**

Los alcóxidos son muy reactivos con respecto al agua pero se puede aminorar esta reactividad mediante bloqueos por otras moléculas orgánicas voluminosas, por ejemplo la molécula del acetilacetato:



El acetilacetonato es un ligando quelante en forma de pinza, donde la molécula reacciona convirtiéndose en la estructura:



El ataque del silicio por el agua se vuelve más difícil, por tanto, más lento el proceso. Con la selección adecuada de estos modificadores de compuestos alcóxidos de partida se puede controlar la estructura y la morfología de la sílice [16].

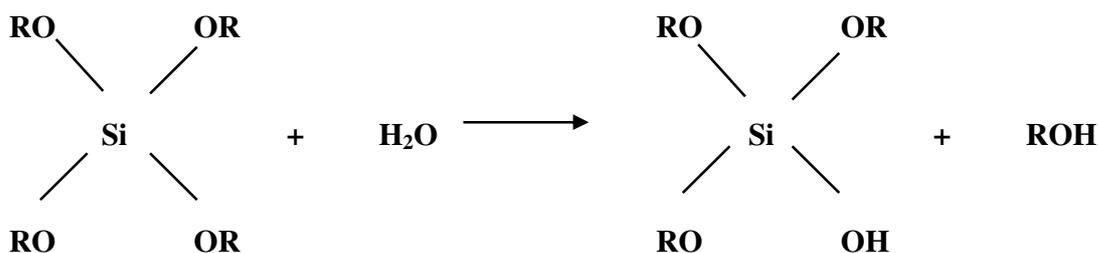
### **3.2.1.3 Mecanismo de las reacciones involucradas en la formación del gel**

La matriz de formación del catalizador está constituida por la sílice y esta estructura es importante definirla a través del método de preparación que para el caso de estudio es el de sol-gel. En la sílice, el silicio posee el número de coordinación de 4 como en la mayoría de sus compuestos oxigenados. La unidad base es el tetraedro [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> que puede ligarse por los vértices o cimas pero no por sus bordes [17]. Esta forma de asociación ocasiona repulsiones Si-Si muy fuertes y el tipo de enlace entre unidades monómeras es Si-O-Si, conocido como puente oxo entre los cationes cuando no se encuentran ligandos de agua dentro de la esfera de coordinación del catión, este proceso se denomina oxolación [18]. Esta reacción está relacionada con los elementos con carga elevadas ( $z \geq 4$ ) que existen como aniones monómeros oxo u oxohidroxi en medio diluido alcalino o neutro, como es el caso del Si (IV).

En la primera etapa de la hidrólisis para la formación de la sílice, los compuestos alcóxidos existen en la forma de hidroxi monómeros que pueden verse afectados por las condiciones de acidez o basicidad del medio y presentar diferentes velocidades de formación del gel. La reacción de oxolación requiere entonces en su etapa inicial de la formación de los grupos hidroxi resultantes de la hidrólisis de los compuestos alcóxidos de partida para la formación de la

estructura del gel, esta etapa se lleva a cabo por sustitución nucleofílica  $S_{N2}$ , con el ataque del oxígeno nucleofílico del agua sobre el átomo de Silicio que tiene una carga parcial positiva por el enlace simple con el átomo de oxígeno del grupo alcoxi.

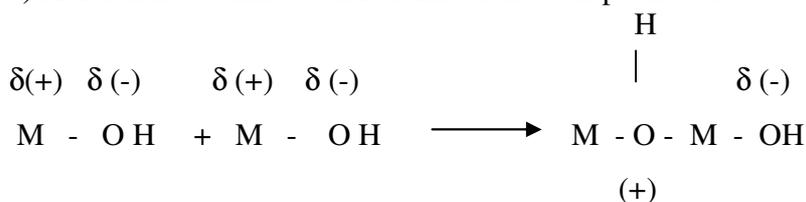
**Etapa inicial:** Hidrólisis de alcóxidos.



En la forma aniónica oxo-hidroxi, los ligandos de un elemento poseen una carga parcial fuerte negativa que es determinante en la formación de un puente oxo entre las estructuras monómeras y en las cuales se satisface la coordinación máxima del catión, implicando desde luego la formación de un grupo saliente como la molécula de agua. La reacción de oxolación procede de acuerdo con un mecanismo de reacción tipo  $S_{N2}$  (sustitución nucleofílica bimolecular) que se desarrolla en dos etapas:

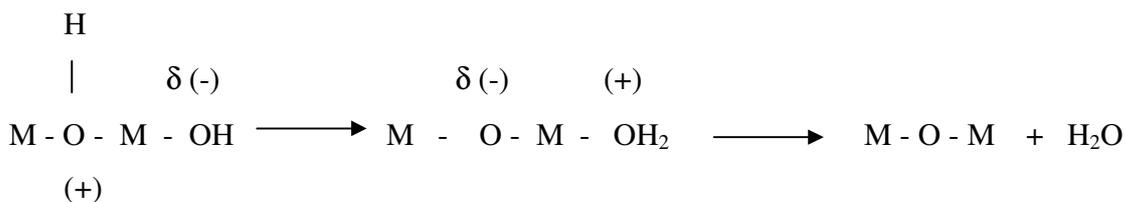
**Reacción de oxolación:**

a) Adición nucleofílica con la formación de un puente ol.



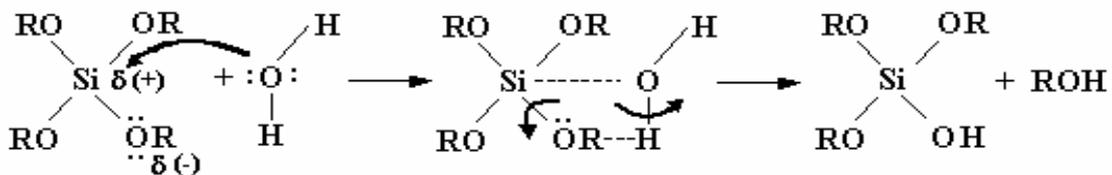
Se forma un estado de transición inestable por el aumento de la coordinación.

b) Transferencia del protón.



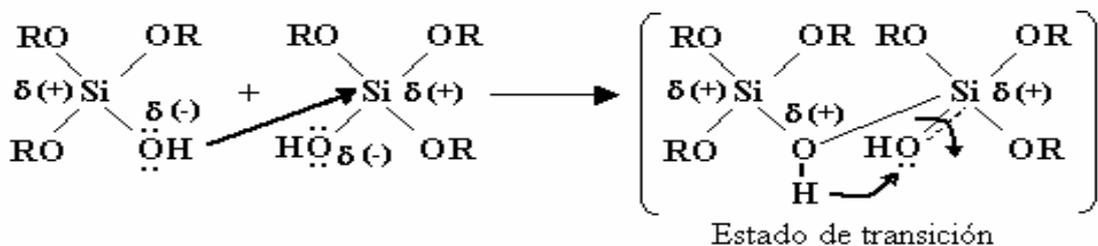
El protón se transfiere desde el puente al hacia un ligando OH terminal para formar un ligando aquo eliminable ( $^+OH_2$ ). El agua eliminada preexiste en la esfera de coordinación de los cationes en la forma de ligandos OH y no como agua de coordinación, es decir ligando aquo. Por esta razón, la velocidad de la reacción de oxolación esta ligada a la acidez del medio, de esta manera se habla de la oxolación básica, ácida o neutra, siendo esta última en general la que tiene menor velocidad de reacción [9]. Para el caso de los silicatos, la velocidad de condensación es diez veces mayor a pH=1 que a pH=2, mínima a pH=3 y es cien veces mayor a pH=6 que a pH=4 [18]. El mecanismo de reacción para el caso particular de los alcóxidos, se presenta a continuación:

***Etapa de Hidrólisis:***

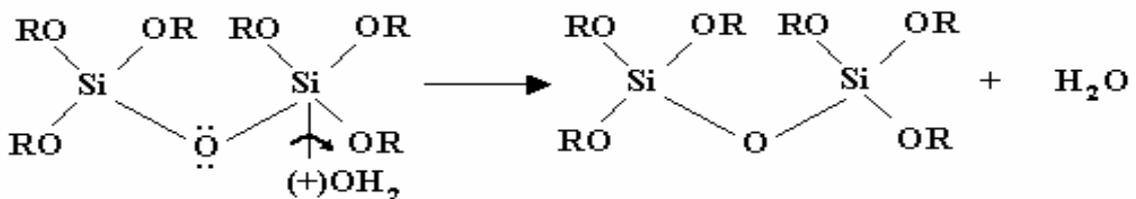


***Etapa de Condensación:***

- Adición nucleofílica



- Transferencia protónica



### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

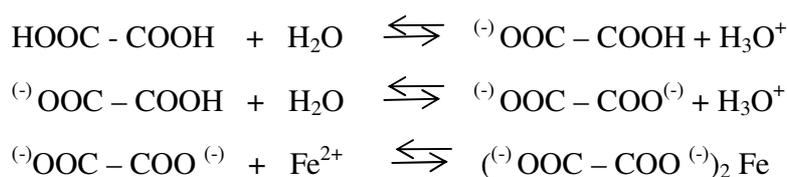
La reacción de oxolación se puede catalizar ya sea en medio básico o ácido, pero es fundamental tener presente el efecto del medio sobre el metal que se incorpora dentro de la reacción.

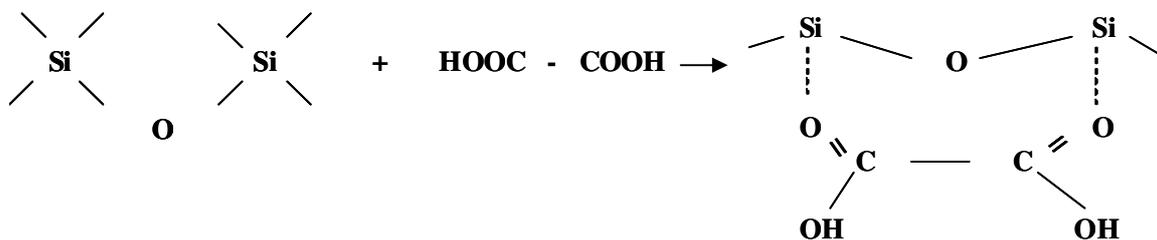
Para el caso de incorporar metales u óxidos metálicos dentro de la estructura de la sílice para obtener catalizadores soportados con una alta dispersión, es importante definir el precursor metálico a utilizar y revisar la química particular dentro del proceso de formación del gel teniendo en cuenta su participación en cada una de las etapas, tanto de hidrólisis como la de condensación para llegar a la estructura final, así por ejemplo el uso de la sal de acetato de hierro,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , como sal precursora, debe asegurarse que permanezca en solución.

Se hace entonces conveniente acondicionar el pH del medio para evitar la precipitación de especies tipo oxalatos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  y facilitar así la dispersión dentro del soporte para obtener un material homogéneo en el catalizador final. Se tienen dos alternativas para acondicionar el pH al introducir el componente ácido que se encargará de neutralizar los grupos hidroxilos que pueden resultar de las reacciones de hidrólisis: adición de un ácido orgánico o uno inorgánico.

En el primer caso, por ejemplo el ácido oxálico, puede ayudar no solamente a la neutralización de los grupos  $\text{HO}^-$  sino también son claves en la formación de la estructura porosa final del catalizador y por ende de la alta dispersión del metal que se quiere conseguir en la síntesis del catalizador. Esta porosidad se da por la facilidad en la formación de enlaces débiles de los oxígenos carbonílicos con los puentes oxo, los cuales después en el proceso de calcinación dan origen a los poros del gel de sílice. Igualmente los oxígenos del puente oxo pueden asociarse con los iones libres de  $\text{Fe}^{2+}$  permitiendo mantenerlos en solución para evitar su aglomeración en partículas que se separan de la matriz de la sílice debido a la formación de precipitados de especies de hierro.

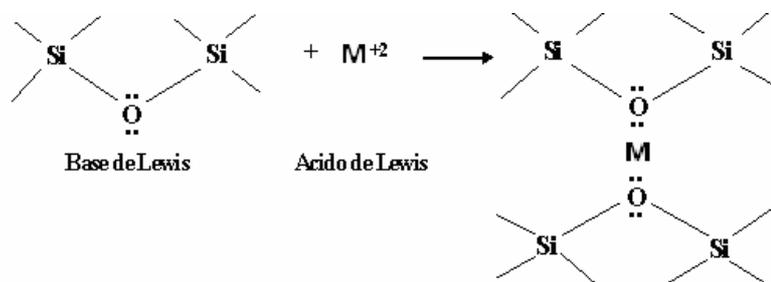
El papel del ácido oxálico se puede observar en las siguientes reacciones:





Para el segundo caso, se puede utilizar un ácido inorgánico, tal como el HF o el HNO<sub>3</sub>, de tal forma que después en el proceso de calcinación se pueda retirar fácilmente por el tratamiento térmico, pero aquí es importante definir con claridad cual es el medio en el cual se llevará a cabo la reacción de condensación, porque la cantidad de ácido que se utilice puede cambiar fundamentalmente las condiciones de reacción, ya que la reacción de oxolación puede ser básica, ácida o neutra. Para el caso particular del presente estudio, la formación de un gel de hierro soportado sobre sílice se debe realizar en un medio que mantenga las especies de Fe<sup>2+</sup> y/o Fe<sup>3+</sup> en solución y a su vez determine una velocidad de condensación lenta, esto se logra con la adición de ácido HNO<sub>3</sub> diluido.

La sal precursora de hierro proporciona la especie Fe<sup>2+</sup>, que al mantenerse en solución permite tener disponible el ácido de Lewis, Fe<sup>2+</sup> que dentro de la etapa de condensación de la sílice se puede incorporar a la estructura del gel formado mediante reacción ácido-base con los grupos oxo que son nucleófilos o bases de Lewis y de esta manera conseguir una alta dispersión del metal. La estructura propuesta se presenta en la figura 3.5.



**Fig. 3.5** Estructura de inserción del metal

### ***3.3 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADO SOBRE SÍLICE***

Se prepararon siete (7) catalizadores, uno del soporte de sílice, cinco (5) con diferentes porcentajes de hierro: 0,1% hasta 1,0% de carga en peso del metal con adición de ácido inorgánico en solución diluida, de tal forma que no se presentaran precipitados de oxalatos de hierro. El catalizador 7 se preparó con una carga de 0,5% de hierro pero sin adición de ácido inorgánico.

#### **3.3.1. Procedimiento de obtención del gel con hierro**

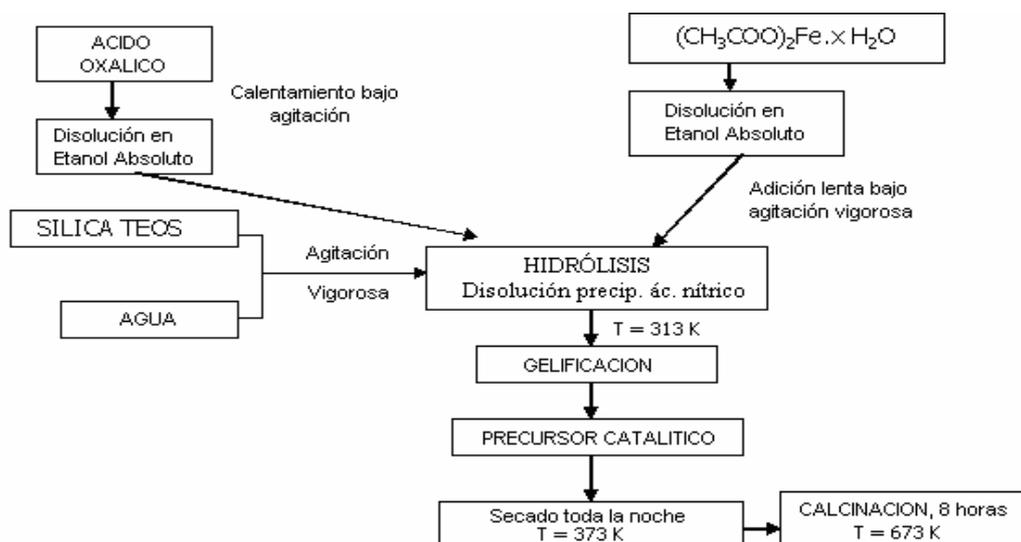
La preparación del gel con hierro se consigue utilizando como base de preparación, la solución etanólica de las sales precursoras de los componentes del catalizador, principalmente el alcóxido de silicio y la sal de hierro (II) que debe ser soluble en etanol absoluto, para lo cual la sal de hierro debe ser previamente ensayada en solubilidad.

Las sales precursoras utilizadas fueron: tetraetil ortosilicato (TEOS) del 98% (Acros organics product) y acetato de hierro (II) anhidro del 95% (Aldrich).

Se disuelve ácido oxálico hidratado ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$  mín 99.5%,  $M= 126,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en la mínima cantidad de etanol absoluto. En recipiente separado se disuelve la sal de hierro en etanol absoluto. La solución de ácido oxálico se adiciona al recipiente que contiene la cantidad pesada del precursor de sílice (TEOS), luego se añade la solución de hierro agitando fuertemente para tener una mezcla homogénea. Y, posteriormente la cantidad de agua definida en la proporción molar: Si ( $OC_2H_5$ )<sub>4</sub> / Oxálico / Agua: 4/2/15. Por último se adiciona el ácido nítrico en solución diluida, en cantidad suficiente para disolver el precipitado. Se recubre el recipiente con parafilm para evitar la evaporación del solvente y se coloca el recipiente al baño maría a temperatura de 313 K hasta la gelificación del producto. Los tiempos de gelificación fueron variados, el menor de 5 días para el catalizador 1S y máximo de 14 días para el catalizador 3F.

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

El gel formado pasa a secado en estufa durante toda la noche ( $t=12$  horas) a temperatura de 363-373 K. En la figura No. 3.6, se presenta el diagrama del proceso de preparación de los catalizadores.



**Figura 3.6** Procedimiento de preparación de los catalizadores de Hierro.

#### 3.3.2. Preparación de los catalizadores con hierro

Se realizaron ensayos de solubilidad en etanol absoluto con sales precursoras orgánicas de hierro, por ejemplo el oxalato de hierro (II), sólido de color amarillo y los resultados de los ensayos para solubilidad al 3% p/v indican que el compuesto es insoluble en frío y en caliente:

Temperatura ambiente	: No soluble
T= 333 K	: No soluble
T= 353 K (solvente en ebullición)	: No soluble

Los ensayos con la sal de acetato de hierro (II) arrojó resultados de solubilidad en etanol absoluto a temperatura ambiente, por tal razón se escoge como precursora para la preparación de los catalizadores de hierro. Los resultados de las cantidades de los precursores requeridos en la preparación de cinco (5) gramos de los catalizadores, se presentan en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Datos preparación de catalizadores de hierro sobre sílice.

<b>No. Catalizador</b>	<b>Fase activa wt% Fe</b>	<b>% SiO<sub>2</sub></b>	<b>TEOS (ml)</b>	<b>Acetato Fe(II) 95% (mg)</b>
1S	0	100	18,44	0
2F	0,1	99,9	18,42	16,5
3F	0,3	99,7	18,39	49,0
4F	0,5	99,5	18,35	80,3
5F	0,7	99,3	18,31	112,0
6F	1,0	99,0	18,26	160,9
7F	0,5	99,5	18,35	80,3

### 3.3.3. Calcinación

El gel seco con hierro, obtenido en la sección anterior pasa al proceso de calcinación en un horno a temperatura controlada, mediante una rampa de calentamiento de  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  desde la temperatura ambiente y luego de alcanzada la temperatura de calcinación, el sólido permanece a 673 K hasta completar ocho (8) horas de calcinación y luego se enfría dentro del horno hasta temperatura ambiente.

### 3.4 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE HIERRO-MOLIBDENO SOPORTADOS SOBRE SÍLICE

Para esta segunda serie de catalizadores tipo Fe-Mo soportados sobre sílice, preparados por el método sol-gel como en la primera serie, se prepararon siete (7) catalizadores, donde la constante estuvo en el porcentaje de hierro de 0,5 wt%. El primero se preparó con Fe 0,5 wt% sin carga de Molibdeno, otros cinco catalizadores con diferentes porcentajes de molibdeno: 0,1% hasta 1,0% de carga en peso del metal con adición de ácido inorgánico en solución diluida, de tal forma que no se presentaran precipitados de especies aisladas de hierro y molibdeno para mantener las condiciones apropiadas de un proceso lento de formación del gel, y el séptimo catalizador se preparó con una carga de 1,0% de molibdeno manteniendo la misma carga de 0,5 wt% Fe, pero sin adición de ácido inorgánico para observar el efecto de la formación de especies aisladas de hierro y de molibdeno.

### **3.4.1. Procedimiento de obtención del gel con hierro-molibdeno**

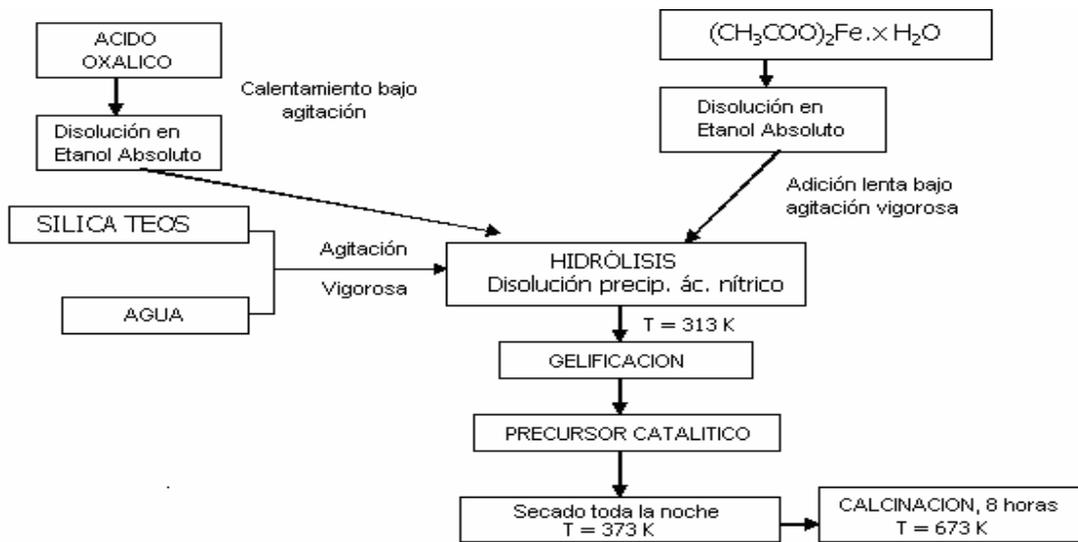
La preparación del gel de los dos metales, se consigue utilizando como base de preparación la solución etanólica de las sales precursoras de los componentes del catalizador soportado, el alcóxido de silicio y las sales de hierro(II) y molibdeno(II) que deben ser solubles en el solvente etanol absoluto, para lo cual las sales metálicas son previamente ensayadas en solubilidad.

Las sales precursoras utilizadas fueron: tetraetil ortosilicato (TEOS) del 98% (Acros organics product), acetato de hierro (II) anhidro del 95% (Aldrich) y acetato dímero de molibdeno (II) anhidro 99%.

Se disuelve ácido oxálico hidratado ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$  mín 99,5%,  $M= 126,07$  g/mol) en la mínima cantidad de etanol absoluto. En recipientes separados se disuelven independientemente en etanol absoluto, las sales precursoras de hierro y de molibdeno. La solución de ácido oxálico se adiciona al recipiente que contiene la cantidad pesada del precursor de sílice (TEOS), luego se añaden las soluciones de los precursores metálicos agitando fuertemente para obtener una mezcla homogénea de las soluciones. Posteriormente la cantidad de agua definida en la proporción molar:  $Si(OC_2H_5)_4$  / Oxálico / Agua: 4/2/15. El ácido nítrico en solución diluida, es adicionado para asegurar la disolución de los posibles precipitados que se formen en la mezcla. Se recubre el recipiente con parafilm para evitar la evaporación del solvente y se coloca el recipiente al baño maría a una temperatura de 313 K hasta la gelificación del producto. Los tiempos de gelificación fueron variados, el menor de 4 días para el catalizador 1FM y máximo de 19 días para el catalizador 6FM. Pero, el catalizador 7FM que se preparó sin adición de  $HNO_3$  tuvo un tiempo de gelificación de 40 días, valor anormal dentro de los establecidos en las preparaciones de las dos series de catalizadores con Fe y mezcla Fe-Mo.

El gel formado pasa a secado en estufa durante toda la noche ( $t=12$  horas) a una temperatura de 363-373 K. En la figura No. 3.7, se presenta el diagrama del proceso de preparación de los catalizadores.

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES



**Figura 3.7** Procedimiento de preparación de los catalizadores de Hierro-Molibdeno.

#### 3.4.2. Preparación de los catalizadores de hierro-molibdeno

Se realizaron ensayos de solubilidad en etanol absoluto con la sal precursora orgánica de molibdeno, ya que estaba definido el sistema de preparación con etanol absoluto como disolvente de los precursores, tanto del precursor de sílice (TEOS) como el de acetato de hierro (II). Los resultados de los ensayos para solubilidad al 3% p/v indican que el compuesto es insoluble en frío y soluble en caliente.

Las cantidades de los precursores en la preparación de cinco (5) gramos de los catalizadores, se presentan en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Datos preparación de catalizadores de hierro-molibdeno sobre sílice.

No. Catalizador	Fase activa wt% Fe	Fase activa wt% Mo	%SiO <sub>2</sub>	TEOS (mL)	Acetato Fe(II) 95% (mg)	Acetato Mo(II) 99% (mg)
1FM	0,5%	0%	99,5%	18,35	80,03	0
2FM	0,5%	0,1%	99,4%	18,33	80,03	11,27
3FM	0,5%	0,3%	99,2%	18,29	80,03	33,80
4FM	0,5%	0,5%	99,0%	18,26	80,03	56,34
5FM	0,5%	0,7%	98,8%	18,22	80,03	78,88
6FM	0,5%	1,0%	98,5%	18,16	80,03	112,68
7FM	0,5%	1,0%	98,5%	18,16	80,03	112,68

### **3.4.3. Calcinación**

El gel seco con los metales de hierro y molibdeno, pasa al proceso de calcinación en un horno a temperatura controlada, mediante una rampa de calentamiento de  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  desde la temperatura ambiente y luego de alcanzada la temperatura de calcinación, el sólido permanece a 673 K hasta completar ocho (8) horas de calcinación y luego enfriar hasta temperatura ambiente dentro del horno.

## ***3.5 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADOS SOBRE TITANIA***

Existen numerosos reportes de materiales basados en titania preparados por el método sol-gel, utilizados por sus características dieléctricas, ópticas y catalíticas. Este último aspecto es de gran interés para nuestra investigación, por tal razón se presenta a continuación los adelantos más recientes en la preparación de materiales de titania.

Nanocristales de titania anatasa altamente dispersa, se pueden preparar por el método sol-gel con nitrato de amonio como sustrato sólido que inhibe la aglomeración de los nanocristales. Este método puede ser aplicado para sintetizar otros óxidos análogos de Zr, Si, Sn y Al [20].

Películas de gel de  $\text{TiO}_2$  preparadas por el método sol-gel a partir de  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  y  $\text{TiCl}_4$  presentan diferentes propiedades, dependiendo del precursor utilizado, de la temperatura de cristalización de la titania en las películas, y de la relación Ti/O [21].

Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por el método sol-gel han sido obtenidas con titanatos inorgánicos y polietilenglicol como agente gelificante y dispersante. Estos materiales de titania en polvo ultrafino y cristalino, son de gran utilidad por sus propiedades dieléctricas, ópticas y catalíticas [22].

El  $\text{TiO}_2$  poroso preparado por el método sol-gel, utilizando tetraisopropilortotitanato en solución con polietilenglicol (PEG), es un fotocatalizador probado en el tratamiento de aguas residuales. Muestras de  $\text{TiO}_2$  calcinadas a  $520 \text{ }^\circ\text{C}$  presentaron actividad fotocatalítica en la degradación de fenoles en solución acuosa, luego de eliminar el PEG usado como precursor y promover la cristalización de  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa. El objetivo del PEG es asegurar la reproducibilidad en la

### **CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

preparación y en especial por las propiedades morfológicas. La mayor degradación de fenol se obtiene con la muestra sintetizada con PEG [23].

El etóxido de titanio fue utilizado para obtener películas de  $\text{TiO}_2$ , modificando el método de preparación sol-gel con la introducción de ácido acético glacial, además la solución es modificada por 60 moles de agua, lo cual produce un gel transparente después de ocurrir la reacción de hidrólisis y condensación. Este procedimiento permite obtener una película de titania anatasa nanocristalina de alta calidad óptica y propiedades fotocatalíticas [24].

Las características de los geles de  $\text{TiO}_2$  como las fases cristalinas, tamaño de los cristales y las propiedades de sinterización, son afectadas por el tiempo de maduración. Con el incremento del tiempo, los iones hidroxilo existentes en el enrejado disminuyen y de la misma manera la concentración de vacancias de oxígeno producidas después de la calcinación. Consecuentemente, incrementando el tiempo de maduración durante la sinterización, disminuye la velocidad de crecimiento del cristal de anatasa [25].

Se ha encontrado que las fases de transición desde amorfa hasta anatasa y anatasa hasta rutila, son promovidas por irradiación de luz ultravioleta y la actividad fotocatalítica de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas con foto-irradiación es mucho mayor que el de las muestras preparadas sin irradiación [26].

La preparación de películas de  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel usando ligandos orgánicos tipo 2-metil-2,4-pentanodiol (MPD) o 2-(2-metoxietoxi) etanol (MEE), genera estructuras e índices de refracción específicos. El MEE aglomera los granos de titania y acelera la cristalinidad de la película, produciendo una de las películas más densas y el más alto índice de refracción. El ligando MEE actúa como aglutinante en procesos de extrusión cerámicos. El ligando MPD está presente incluso hasta temperaturas de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y no aglomera los granos de titania, resultando un bajo índice de refracción [27]. La nanotitania tipo rutilo es sintetizada por la vía sol-gel usando como precursor el tetrabutoxido de titanio y alcohol etílico como solvente a una temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Sintetizada con HCl como catalizador, el material cristaliza sin calcinación mientras que los materiales preparados usando acetilacetato como catalizador requiere calentamiento a  $300$

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

°C para iniciar la cristalización. También, la temperatura de transformación de anatasa a rutilo disminuye con el incremento del contenido del agua [28].

Catalizadores de titania conteniendo metales de transición como molibdeno, cromo, fueron preparados por el método sol-gel usando ácido metatitánico como precursor. Se presenta un considerable aumento de la acidez de la superficie con la incorporación del metal de transición [29]. El material de titania mesoporosa puede ser sintetizada por la vía sol-gel utilizando úrea como agente formador de poro de bajo costo a partir de isopropóxido de titanio. Posteriormente se remueve la úrea por extracción con agua. El área superficial de las muestras depende de la concentración de la úrea y disminuye con el incremento en la temperatura de calcinación [30].

Titania nanocristalina mesoporosa con distribución de tamaño de poro restringida, es preparada por la técnica sol-gel utilizando la mezcla butanodiol y tetrapropiltitanato como precursores. El tiempo de maduración para la síntesis tiene influencia sobre la fase de transición del  $\text{TiO}_2$  y del proceso de nucleación. La estructura mesoporosa y sus altas áreas superficiales se mantienen aún después de calentarlas a 350 y 400 °C por una (1) hora, indicando una alta estabilidad térmica [31]. Materiales aerogeles de óxido de Hierro-Titania son preparados por el método sol-gel, mediante la polimerización de acetilacetato de Fe con butóxido de titanio y secado supercrítico. Las propiedades estructurales incluyendo morfología de partícula, fase cristalina, acoplamiento de cadena y área superficial son modificadas por adición de óxido férrico dentro de la matriz de titania. El análisis XPS revela una fuerte interacción entre los átomos de hierro y titanio en la estructura mixta de óxidos. La mayoría de las especies están en la forma de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ . No se encuentra la fase de transformación de anatasa a rutilo ni la precipitación de cristales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los sitios ácidos de Lewis o Bronsted son función de la dispersión del hierro [32].

Para esta tercera serie de catalizadores metálicos soportados sobre titania, se selecciona el metal de hierro con 0,5 wt% Fe, preparado por el mismo método sol-gel como en la primera serie, con el fin de evaluar el efecto del cambio de soporte. Por esta razón, no se prepara el catalizador Fe-Mo soportado sobre titania, ya que los cambios en las propiedades resultantes difícilmente se podrían asignar a la presencia de uno u otro metal.

Se prepararon cuatro catalizadores, donde se varía el tipo de precursor de titania como isopropóxido de titanio (IV) y etóxido de titanio (IV), de tal forma que resultan dos (2)

catalizadores de Fe 0,5 wt% y dos (2) catalizadores de TiO<sub>2</sub> que corresponden a los soportes para cada precursor de titania utilizado. Se adiciona la cantidad de ácido inorgánico en solución diluida utilizada en la preparación del catalizador de Fe sobre sílice, de tal forma que no se presentaran precipitados de especies aisladas de hierro.

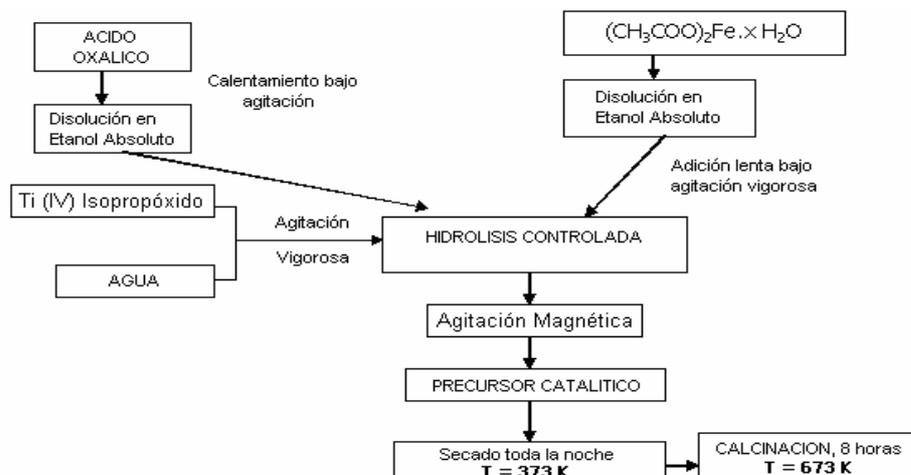
En todos los casos, las sales precursoras al disolverse en los solventes apropiados, isopropanol y etanol absoluto, forman soluciones coloidales con material sólido muy fino dando como resultado en la agitación de la mezcla de los componentes de la preparación, un gel denso de características diferentes a los de sílice, se procede a retirar el solvente del gel mediante evaporación por agitación magnética hasta solidificación.

#### **3.5.1. Procedimiento de obtención del catalizador de hierro**

La preparación del catalizador de hierro soportado sobre titania se realiza utilizando como base las sales precursoras de titanio, alcóxidos de titanio (isopropóxido y etóxido), y la sal de hierro (II) utilizada en la preparación de la primera serie de catalizadores de hierro. Las sales precursoras utilizadas fueron: titanium(IV) isopropoxide del 99,999 % (Aldrich), titanium(IV) ethoxide del 99 % (Alfa Aesar GMBH & Co KG) y acetato de hierro(II) anhidro del 95% (Aldrich).

Para la preparación de los catalizadores basados en el precursor de isopropóxido de titanio, se disuelve ácido oxálico hidratado (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O mín 99,5%, M= 126,07 g.mol<sup>-1</sup>) en la mínima cantidad de 2-propanol. En recipiente separado se disuelve la sal de hierro en 2-propanol. La solución de ácido oxálico se adiciona al recipiente que contiene la cantidad pesada del precursor de titanio (Ti(IV) isopropóxido), luego se añade la solución de hierro agitando fuertemente para tener una mezcla homogénea. Posteriormente la cantidad de agua definida en la proporción molar: Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> / Oxálico / Agua: 4/2/15. El recipiente con el gel denso obtenido, se coloca con el sistema de agitación magnética para conseguir la evaporación del solvente y en un término de 24 horas se obtiene el sólido. El sólido formado pasa a secado en estufa durante toda la noche (t=12 horas) a una temperatura de 363-373 K. En la figura No. 3.8, se presenta el diagrama del proceso de preparación de los catalizadores soportados sobre titania con el precursor de isopropóxido de Ti (IV).

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES



**Figura 3.8** Procedimiento de preparación de los catalizadores de Hierro sobre titania.

El procedimiento de preparación de los catalizadores de hierro soportados sobre titania, utilizando el precursor de etóxido de titanio(IV), presenta la modificación de no incluir el ácido oxálico para evitar el aporte de especies  $H_3O^+$  que desciendan el valor del pH y así evitar la precipitación de los hidróxidos de titanio.

#### 3.5.2. Preparación de los catalizadores de hierro sobre titania

Los ensayos con la sal de acetato de hierro(II) presenta resultados de solubilidad en etanol absoluto a temperatura ambiente mientras que la solubilidad al 3% p/v en isopropanol, indican que el compuesto es soluble en caliente. Se definió la preparación de cuatro gramos de cada catalizador de hierro soportado en titania, y de dos gramos de cada soporte. Los resultados de las cantidades de los precursores requeridos en la preparación de los catalizadores, se presentan en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Datos preparación de catalizadores de hierro sobre titania.

No. Catalizador	Peso catalizador (g)	Fase activa wt% Fe	Soporte % TiO <sub>2</sub>	Ti(IV) isopropóxido (g)	Ti(IV) Etóxido (g)	Acetato Fe (II) 95% (mg)
1Ti	2,0	0	100	7,118	-	-
2FeTi	4,0	0,5	99,5	14,165	-	64,02
3Ti	2,0	0	100	-	5,77	-
4FeTi	4,0	0,5	99,5	-	11,48	64,02

#### 3.5.3. Calcinación

### **CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

El gel seco que contiene el metal en los catalizadores de hierro, al igual que los de soporte de titania, pasa al proceso de calcinación en un horno a temperatura controlada, mediante una rampa de calentamiento de  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  desde la temperatura ambiente y luego de alcanzada la temperatura de calcinación, el sólido permanece a 673 K hasta completar ocho (8) horas de calcinación y luego enfriar dentro del horno hasta temperatura ambiente.

## ***CONCLUSIONES***

El método de preparación de catalizadores metálicos soportados por la vía sol-gel, pretende obtener sólidos homogéneos para el caso específico del soporte de sílice; debido en primer lugar a la disolución de las sales precursoras en los solventes seleccionados, y en segundo lugar a las condiciones de preparación para redissolver los precipitados de especies de hierro que se puedan formar; mediante adición de ácido nítrico diluido y temperatura baja de gelificación que determinan una lenta reacción de hidrólisis y condensación. La lenta reacción de polimerización inorgánica facilita incorporar las especies de hierro y molibdeno, dentro de la matriz de sílice, aspecto que es observable no sólo por la disolución original de las sales precursoras sino por el gel resultante que luego de la calcinación se convierte en un material homogéneo, visualmente a través de sus características físicas como color y tamaño de partícula, observables en toda su extensión.

Para el caso de los catalizadores preparados con hierro soportado sobre titania, se encuentra dificultad de mantener las sales precursoras en solución y esto hace que no se presente una reacción lenta de formación del gel, obteniéndose un gel denso instantáneo en el momento de la mezcla de las sales. La tendencia de los materiales de titania es la formación de geles densos que según la literatura conducen a diferentes tamaños de partícula que depende de las sales precursoras y de los agentes gelificantes y dispersantes que se utilicen en la preparación.

En conclusión el método de preparación definido para los sólidos soportados en sílice no es adecuado para los materiales que tienen como soporte la titania, debido a que la velocidad de formación del gel es muy rápida y se presenta la dificultad de mantener en disolución los precursores para facilitar la dispersión de las especies de hierro dentro del soporte de titania en la preparación de los catalizadores, aspecto que incide en la dispersión de los óxidos metálicos.

**REFERENCIAS**

- [1] J.J. E. Moreau and M.W. Chi. "The design of selective catalysts from hybrid silica-based materials". *Coordination Chemistry Reviews* 178-180 (1998) 1073-1084.
- [2]. L. Chu, M.I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson. "Particulate sol-gel route for microporous silica gels". *Microporous Materials* 8 (1997)207-213.
- [3] J. Livage. "Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solution". *Catalysis Today* 41 (1998) 3-19.
- [4] T. Herranz, S. Rojas, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro. "Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts influence of the preparation route". *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 19-30.
- [5] D. Mendoza, M. Barboza-Flores, R. Bernal, S. Jiménez-Sandoval and V.M. Castaño. "Optical properties of sol-gel prepared iron-doped SiO<sub>2</sub>". *Inorganics Materials*, Vol. 38, No. 1, 2002, pp. 45-47.
- [6] T. Kobayashi, N. Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura and M. Haruta. "Oxidation of methane to formaldehyde over Fe/SiO<sub>2</sub> and Sn-W mixed oxides". *Catalysis Today* 32 (1996) 171-175.
- [7] F. Arena, G. Gatti, G. Martra, S. Coluccia, L. Stievano, L. Spadaro, P. Famulari and A. Parmaliana. "Structure and reactivity in the selective oxidation of methane to formaldehyde of low-loaded FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts". *Journal of Catalysis* 231 (2005) 365-380.
- [8] D. Predoi, V. Kuncser, M. Zaharescu, W. Keune, B. Sahoo, M. Valeanu, M. Crisan, M. Raileanu, A. Jitianu and G. Filoto. "Structural and magnetic properties of iron species/SiO<sub>2</sub> nanocomposites obtained by sol-gel methods ". *Phys. Stat. Sol.(c)* 1, No. 12, (2004) 3507-3510.

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

- [9] R. McCormick, G. O. Alptekin, D. L. Williamson and T. R. Ohno. "Methane partial oxidation by silica-supported iron phosphate catalysts. Influence of iron phosphate content on selectivity and catalyst structure". Topics in Catalysis 10 (200) 115-122.
- [10] R. Tongpool, S. Jindasuwan. "Sol-gel synthesis and characterization of iron oxide-silica nanocomposites". Surface and Interface Analysis 2004; 36: 1130-1132.
- [11] X. Yang, K.D. Jung, S.H. Cho, O.S. Joo, S.J. Uhm and S.H. Han. "Low-temperature oxidation of methane to form formaldehyde: role of Fe and Mo on Fe-Mo/SiO<sub>2</sub> catalysts and their synergistic effects". Catalysis Letters 64 (2000) 185-190.
- [12] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Suzuki, N. Ichikuni. "Ni/SiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel process using citric acid". Microporous and Mesoporous Materials 66 (2003)197-208.
- [13] C.K. Lambert, R.D. Gonzalez. "Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the sol-gel method". Microporous Materials 12 (1997)179-188.
- [14] A.J. Marchi, E.J. Lede, F. G. Requejo, M. Rentería, S. Hirsuta, E.A. Lombardo and E.E. Miró. "LRS and TDPAC study of surface species on Mo/SiO<sub>2</sub> and Mo, Na/SiO<sub>2</sub>. Their role in the partial oxidation of methane". Catalysis Letters 48 (1997) 47-54.
- [15] N. Ohler and A.T. Bell. "Selective oxidation of methane over MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>: isolation of the kinetics of reaction occurring in the gas phase and on the surfaces of SiO<sub>2</sub> and MoO<sub>x</sub>". Journal of Catalysis 231 (2005) 115-130.
- [16] A.C. Roger. Preparación de materiales. Texto Universidad Louis Pasteur. 2003.
- [17] A.F. Wells. Structural Inorganic Chemistry, 5<sup>th</sup> ed. Clarendon Press, Oxford (1991).
- [18] J.P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde". CNRS Editions (1994).
- [19] F. Arena, G. Gatti, S. Coluccia, G. Martra, A. Parmaliana. "Preparation method and structure of active sites of FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in methane to formaldehyde selective oxidation". Catalysis Today 91-92(2004)305-309.

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

- [20] H. Bala, J. Zhao, Y. Jiang, X. Ding, Y. Tian, K. Yu and Z. Wang. “A novel approach to synthesis of high-dispersed anatase titania nanocrystals”. *Materials letters* 59 (2005) 1937-1940.
- [21] N. Toshikazu, Y. Takayuki, M. Nobuyoshi and S. Makiko. “Analysis of firing processes of titania gel films fabricated by sol-gel processes”. *Thin Solid Films* 467 (2004) 43-49.
- [22] X. Liu, J. Yang, L. Wang, X. Yang, L. Lu and X. Wang. “An improvement on sol-gel method for preparing ultrafine and crystallized titania powder”. *Materials Science and Engineering A* 289 (2000) 241-245.
- [23] A. C. Magalhaes, D. L. Nunes, P. A. Robles-Dutenhefner and E.M.B. de Sousa. “Catalytic activity of porous TiO<sub>2</sub> obtained by sol-gel process in the degradation of phenol”. *Journal of Non-crystalline Solids* 348 (2004) 185-189.
- [24] O. Harizanov and A. Harizanova. “Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO<sub>2</sub> coatings”. *Solar energy Materials & Solar cells* 63 (2000) 185-195.
- [25] H.I. Hsiang and S.Ch. Lin. “Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO<sub>2</sub> gels”. *Materials Science and Engineering A* 380 (2004) 67-72.
- [26] B. Gao, Y. Ma, Y. Cao, J. Zhao and J. Yao. “Effect of ultraviolet irradiation on crystallization behavior and surface microstructure of titania in the sol-gel process”. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 41-48.
- [27] T. Nishide and F. Mizukami. “Effect of ligands on crystal structures and optical properties of TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel processes”. *Thin Solid Films* 353 (1999) 67-71.
- [28] S. Sahni, S. Bhaskar Reddy and B.S. Murty. “Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route”. *Materials Science and Engineering A* vols. 452-453 (2007) pp. 758-762.
- [29] N.B. Salí and S. Sugunan. “Influence of transition metals on the surface acidic properties of titania prepared through sol-gel route”. *Materials Research Bulletin* vol. 42, 9(2007) 1777-1783.

### **CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

[30] L.R. Pizzio. “Mesoporous titania: effect of thermal treatment on the texture and acidic properties”. *Materials Letters* 59 (2005) 994-997.

[31] Y. Zhang, A. Weidenkaff and A. Reller. “Mesoporous structure and phase transition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>”. *Materials Letters* 54 (2002) 375-381.

[32] Ch.T. Wang and S.H. Ro. “Nanoparticle iron-titanium oxide aerogels”. *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 41-48

## **CAPÍTULO 4**

# **CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

*4.1 EVALUACIÓN SUPERFICIE ACTIVA Y POROSIDAD DEL CATALIZADOR.*

4.1.1 Aspectos generales.

Los gránulos catalíticos por lo general están constituidos por poros de diferentes tamaños y entonces es importante evaluar la distribución de tamaño de poro que es la relación del volumen contra el tamaño del poro. El conocimiento de la morfología del catalizador ayuda tanto en el procedimiento de preparación como en su desempeño catalítico, las características morfológicas importantes son: área superficial, volumen de poro y distribuciones de área y tamaño de poro [1]. La distribución de volumen de poro ayuda en la caracterización de la porosidad que incide directamente en la actividad catalítica, ya que se requiere de tiempos cortos de permanencia de los gases de reacción y productos en la superficie del catalizador para obtener buenos rendimientos en formaldehído.

El área superficial del catalizador se expresa en términos de área por unidad de masa del catalizador ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) y corresponde a la suma de la superficie interna de los poros y la superficie externa del material, su valor representa en el presente estudio un elemento importante en la dispersión del metal sobre la superficie del catalizador y por lo tanto una gran superficie es ideal para conseguir una alta dispersión. Aunque la mayoría de los catalizadores heterogéneos son sólidos porosos, el método de preparación determina su tamaño y distribución de poro, que son esenciales en la actividad catalítica que se pretende en la preparación del catalizador, especialmente cuando es un catalizador soportado. Los poros dependiendo de su tamaño se clasifican en microporos con tamaño (diámetro de poro)  $< 2$  nm, mesoporos entre 2 nm y 50 nm y macroporos  $> 50$  nm [1]. La forma de los poros es variada y para el caso de la sílice obtenida por proceso de gelificación, como corresponde al caso particular de este trabajo, se presentan vacíos entre los aglomerados de la matriz de sílice, dando lugar a los diferentes tipos de poros. El área superficial se determina para corroborar que efectivamente el método sol-gel utilizado en la preparación de los catalizadores de hierro y molibdeno, permite obtener áreas superficiales de gran extensión.

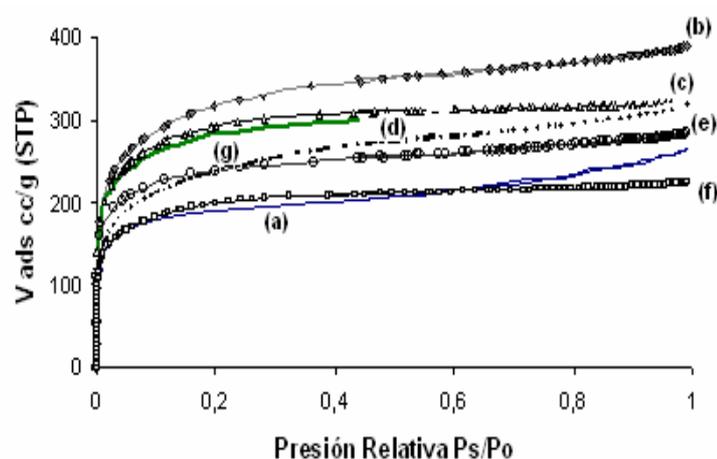
## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

La medida del área superficial se realiza a través del método de adsorción de  $N_2$ . El equipo utilizado para hacer las mediciones es un sortómetro Coulter SA 3100, con el cual se toman automáticamente las isothermas de adsorción a 77 K [2]. La curva de adsorción de  $N_2$  a 77 K, llamada la isoterma de adsorción, para el caso de las muestras de catalizadores de hierro soportados sobre sílice y preparados por el método de sol-gel, presenta la forma de la isoterma de tipo I y IV, de acuerdo con la clasificación IUPAC, que caracteriza a los catalizadores microporosos [1], este aspecto se puede ver en la figura 4.1 que corresponde a las isothermas de la serie de catalizadores  $Fe/SiO_2$  y se observa un comportamiento similar de adsorción de los catalizadores preparados en este estudio por el método sol-gel.

La desorción del adsorbato debería presentar la misma curva de la isoterma, pero la evaporación generalmente se presenta a presión más baja que la condensación por capilaridad dando lugar al fenómeno de la histéresis, esto debido esencialmente por la forma del poro [1].

### 4.1.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice.

Las muestras de los catalizadores metálicos de hierro soportados sobre sílice y preparados por el método sol-gel, presentan una mínima o casi nula histéresis, debido esencialmente a que la temperatura de calcinación de 673 K no ha definido todavía una estructura y se tiene una forma amorfa del sólido con alta microporosidad y poros irregulares.



**Figura 4.1** Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K para los catalizadores de hierro. (a) catalizador 1S (b) catalizador 2F (c) catalizador 3F (d) catalizador 4F (e) catalizador 5F (f) catalizador 6F (g) catalizador 7F.

Las áreas superficiales obtenidas por el método BET y la porosidad para los diferentes catalizadores de hierro sobre sílice, se presentan en la tabla 4.1.

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

**Tabla 4.1.** Valores de las áreas para catalizadores de hierro soportados sobre sílice.

No. Catalizador	Tipo de Catalizador	Área BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área t-plot ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Área microporos ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1S	Sílice $\text{SiO}_2$	659	220	439
2F	0,1 % Fe/ $\text{SiO}_2$	1129	603	526
3F	0,3 % Fe/ $\text{SiO}_2$	1033	422	611
4F	0,5 % Fe/ $\text{SiO}_2$	850	534	316
5F	0,7 % Fe/ $\text{SiO}_2$	834	256	578
6F	1,0 % Fe/ $\text{SiO}_2$	702	302	400
7F <sup>(1)</sup>	0,5 % Fe/ $\text{SiO}_2$	993	417	576

*Nota (1): Catalizador preparado sin adición de ácido inorgánico.*

El método de preparación empleado por la vía sol-gel, permite obtener grandes áreas superficiales (mayores de  $659 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  que corresponde al soporte) importantes para alcanzar la alta dispersión del metal de hierro, condición fundamental de partida para la reacción de oxidación parcial del metano hasta formaldehído.

El área superficial que presentan los sólidos preparados, se puede evaluar en términos de la distribución del tamaño de los poros a través del método BJH desarrollado para describir el proceso de adsorción y condensación capilar que se presenta y está diseñado como método estándar de la ASTM para realizar cálculos sobre mesoporos.

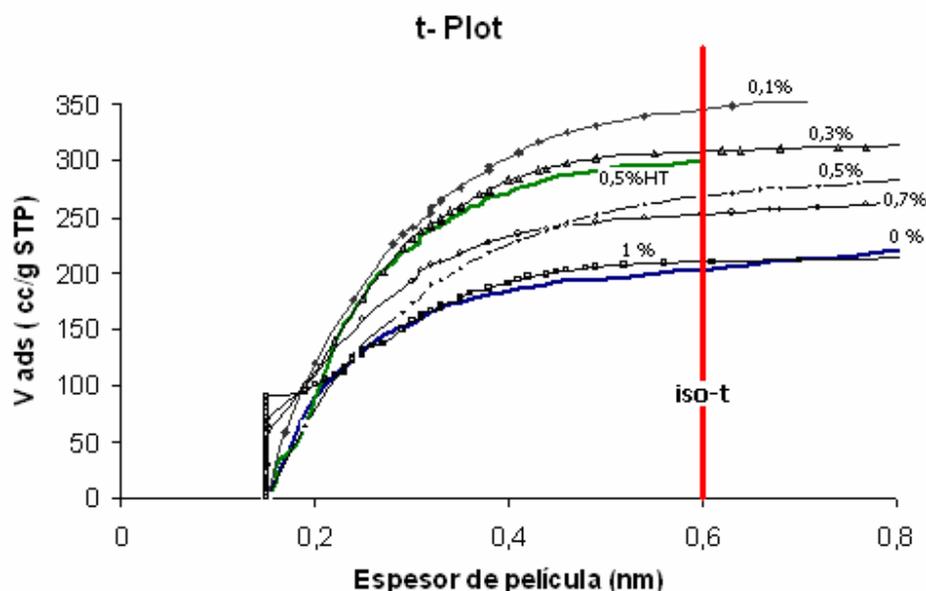
El área superficial de los catalizadores metálicos de hierro soportados es mayor que la correspondiente al soporte de sílice preparados por la técnica sol-gel, el área mayor corresponde al catalizador 2F ( $1129 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) que es el catalizador homogéneo con menor carga de hierro (Fe 0,1%), luego sigue el catalizador 3F ( $1033 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) con carga de Fe 0,3%. Y, así sucesivamente a medida que aumenta la carga de hierro, disminuye el área superficial. El catalizador 7F (Fe 0,5%) que es preparado sin adición de ácido inorgánico para control de la disolución de las sales precursoras, presenta un área de  $933 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  que es similar a la del catalizador 4F (Fe 0,5%) que presenta un área de  $850 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , y donde la diferencia está en la preparación controlada.

En relación al área de microporos, no hay una tendencia debida al incremento del porcentaje de hierro soportado sobre la sílice. Aunque se nota que hay diferencia significativa con la adición de ácido, como se aprecia en el catalizador 4F (Fe 0,5%) con un valor de  $316 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras que el

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

catalizador 7F (Fe 0,5%) sin adición de ácido, su área de microporos es de  $576 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , esto indica que el ácido puede generar residuos que bloquean los poros.

La otra técnica empleada para el análisis de porosidad de los sólidos preparados, es la conocida como t-plot, desarrollada por DeBoer et al y basada en la relación entre el volumen adsorbido por unidad de superficie que es el espesor  $t$  de la capa adsorbida. La gráfica del volumen adsorbido contra el espesor  $t$  para un sólido macroporoso, da una línea recta que pasa por el origen de coordenadas y la pendiente es directamente proporcional al área superficial. Si el sólido contiene mesoporos, se observa una desviación de la linealidad que corresponde a la condensación capilar, como se puede apreciar en la figura 4.2, t-plot para los diferentes catalizadores de esta serie, todas las curvas tienen tendencia similares, indicando la presencia de mesoporos que se pueden obtener con el intercepto de la línea recta superior de la curva con el eje de la ordenada y adicionalmente se puede corroborar con los valores reportados del análisis de distribución de poros que aparecen en la tabla 4.2 [1].



**Figura 4.2** Curva t-plot catalizadores de Hierro. Catalizador 1S (Fe0%) catalizador 2F (Fe0,1%) catalizador 3F (Fe0,3%) catalizador 4F (Fe0,5%) catalizador 5F (Fe0,7%) catalizador 6F (Fe1%) catalizador 7F(Fe0,5%HT).

De la figura 4.2, puede observarse que el comportamiento de la curva t-plot es similar a la de B.E.T, donde la carga de hierro presenta un máximo de volumen adsorbido, para un  $t$ -determinado, para el catalizador con Fe 0,1%. Entre los catalizadores 4F (Fe 0,5%) y 7F (Fe

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

0,5%), el volumen adsorbido para el sólido sin adición de ácido inorgánico, para un t-determinado, presenta un mayor volumen adsorbido, por tanto, tiene mayor área disponible.

La distribución del tamaño de poros por el método de adsorción BJH, muestra los resultados presentados en la tabla 4.2., la cual es reportada directamente por el porosímetro empleado.

**Tabla 4.2.** Distribución de tamaño de poros para catalizadores de hierro soportados sobre sílice.

Diámetro de poro (nm)	CATALIZADOR (% volumen de poro)						
	1S	2F	3F	4F	5F	6F	7F
Menor de 6	31	36	47	35	35	33	31
6 – 8	15	14	13	14	15	12	12
8 – 10	7	7	6	7	8	9	7
10 – 12	8	7	6	7	8	8	8
12 – 16	9	8	5	8	8	7	9
16 – 20	8	7	5	7	7	7	8
20 – 80	17	16	13	17	16	19	20
Mayor de 80	5	5	5	5	3	5	5

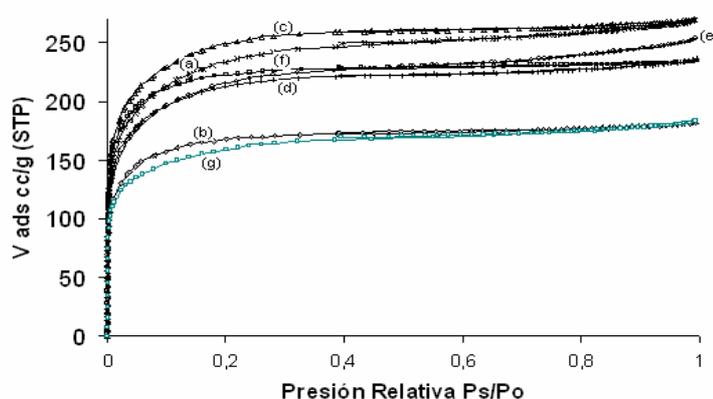
Los catalizadores en general muestran una alta microporosidad, se tiene un porcentaje promedio alrededor del 35 % de microporosidad (menor de 6 nm), e igualmente poseen un promedio (sumatoria entre 6 y 20 nm) del 43% para el intervalo de mesoporos entre 6 y 20 nm.

En conclusión, se puede establecer que la incorporación de hierro incide directamente en el incremento del área superficial del material, pero es mayor cuando se tiene un porcentaje bajo de carga del metal, encontrándose el máximo del área superficial cuando se tiene una carga de 0,1% Fe. La diferencia en área superficial del catalizador 2F es 71 % mayor que el área del soporte de sílice ( $1129 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  comparado con  $659 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), de igual manera el catalizador 6F que presenta la menor área de los catalizadores de hierro, es 7 % mayor que el área del soporte. El catalizador 3F que es el segundo de mayor área superficial, es 57 % mayor que el área del soporte ( $1033 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  comparado con  $659 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Esta característica puede estar relacionada con el tiempo de gelificación que es variable.

### **4.1.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice**

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

Para la isoterma de adsorción en el caso de las muestras de catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice, la forma que presenta la curva es de tipo I y IV, de acuerdo con la clasificación IUPAC, que caracteriza a los catalizadores microporosos [1], este aspecto se puede ver en la figura 4.3. La adsorción se presenta a muy baja presión relativa por la fuerte interacción entre la superficie de los poros y el adsorbato de N<sub>2</sub> y el llenado completo requiere una presión un poco mayor, cuando los microporos están llenos (el 58 % del área superficial para el catalizador 3FM).



**Figura 4.3** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K catalizadores hierro-molibdeno. (a) catalizador 1FM (b) catalizador 2FM (c) catalizador 3FM (d) catalizador 4FM (e) catalizador 5FM (f) catalizador 6FM (g) catalizador 7FM.

Las áreas superficiales obtenidas por el método BET, la técnica t-plot y el resultado del área de microporos para los diferentes catalizadores de hierro-molibdeno sobre sílice, se presentan en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Valores de las áreas para catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice.

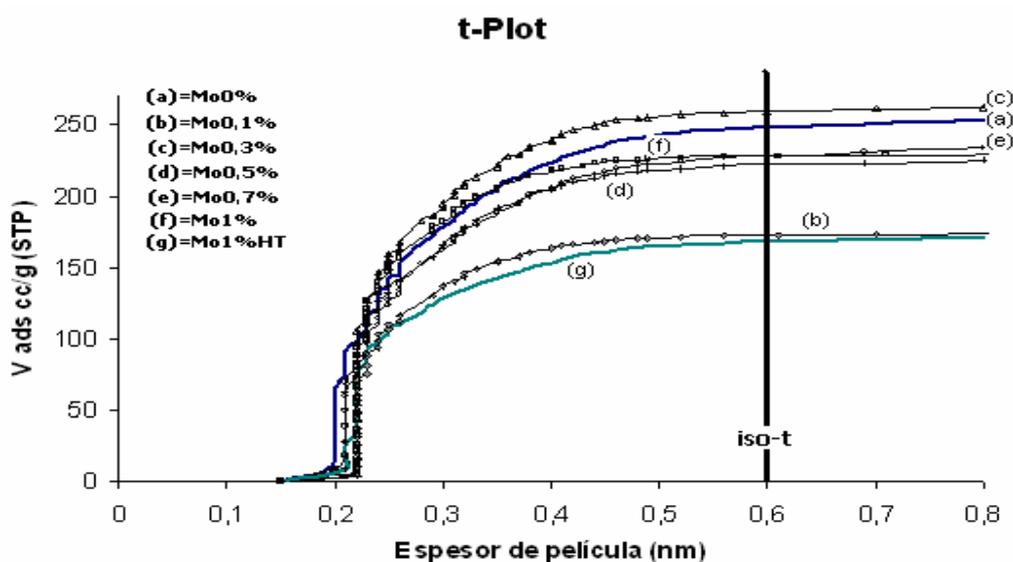
No. Catalizador	Tipo de Catalizador	Area BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Area t-plot (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Area microporos (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
1S	Sílice SiO <sub>2</sub>	659	220	439
1FM	0,5 % Fe-0,0% Mo/SiO <sub>2</sub>	830	400	430
2FM	0,5 % Fe-0,1% Mo/SiO <sub>2</sub>	584	179	405
3FM	0,5 % Fe-0,3% Mo/SiO <sub>2</sub>	879	369	510
4FM	0,5 % Fe-0,5% Mo/SiO <sub>2</sub>	747	300	447
5FM	0,5 % Fe-0,7% Mo/SiO <sub>2</sub>	766	372	394
6FM	0,5 % Fe-1,0% Mo/SiO <sub>2</sub>	777	212	565
7FM	0,5 % Fe-1,0% Mo/SiO <sub>2</sub>	557	238	319

El área superficial de los catalizadores metálicos de hierro-molibdeno soportados es mayor que la correspondiente al soporte de sílice (659 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) preparados por la técnica sol-gel, el área mayor corresponde al catalizador 3FM (879 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) que es el catalizador con carga de molibdeno (0,3% Mo), luego sigue el catalizador 1FM (830 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) con carga de Mo 0%. Y, en general se puede

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

establecer que no hay una relación inversa de la carga con el área superficial como se aprecia en los catalizadores de hierro, pero si se encuentra un valor promedio de ( $763 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), alrededor del cual están las áreas de la serie hierro-molibdeno preparada con adición de ácido inorgánico. El catalizador 7FM preparado sin adición, presenta la menor área superficial ( $557 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) que es menor a la del soporte, lo cual puede indicar que la presencia de las sales precursoras está afectando la red de polimerización de la matriz de sílice y por ende la porosidad del material.

En la figura 4.4, curva t-plot para los catalizadores de Hierro-Molibdeno, todas las curvas de los catalizadores de esta segunda serie, en su tendencia son similares, indicando la presencia de mesoporos que se pueden obtener con el intercepto de la línea recta superior de la curva con el eje de la ordenada y adicionalmente se puede corroborar con los valores reportados del análisis de distribución de poros que aparecen en la tabla 4.4.



**Figura 4.4** Curva t-plot catalizadores Hierro-Molibdeno. (a) catalizador 1FM (b) catalizador 2FM (c) catalizador 3FM (d) catalizador 4FM (e) catalizador 5FM (f) catalizador 6FM (g) catalizador 7FM.

**Tabla 4.4.** Distribución tamaño de poros para catalizadores hierro-molibdeno soportados sobre sílice.

Diámetro de poro (nm)	CATALIZADOR (% volumen de poro)						
	1FM	2 FM	3 FM	4 FM	5 FM	6 FM	7 FM
Menor de 6	28	19	22	18	24	38	23
6 – 8	12	12	10	11	13	11	11
8 – 10	9	12	11	10	10	9	12
10 – 12	9	9	10	11	9	8	7
12 – 16	9	11	10	11	10	8	9

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

16 – 20	6	10	9	8	7	5	8
20 – 80	21	23	23	25	23	18	24
Mayor de 80	6	4	5	6	4	3	6

Los catalizadores en general presentan un porcentaje promedio alrededor del 25 % de volumen de poro menor de 6 nm, siendo el valor de 38 % el más alto de la serie que corresponde al catalizador 6FM (Mo 1,0%) y 18 % al menor que corresponde al catalizador 4FM (Mo 0,5%) e igualmente poseen un promedio del 48 % para el intervalo de mesoporos, es decir, entre 6 y 20 nm, siendo el valor de 54 % el mas alto (catalizador 2FM) y el menor de 41 % (catalizador 6FM).

En conclusión, se puede establecer que la incorporación de molibdeno y el hierro simultáneamente, inciden directamente en la disminución del área superficial del material comparativamente con la inclusión de sólo hierro, pero se mantiene un área superior a la del soporte solo. No hay correlación de la carga del metal con el área superficial del material, encontrándose el máximo del área superficial cuando se tiene una carga de 0,3% de Mo. Por otra parte, la preparación del catalizador sin adición de ácido, catalizador 7FM, llega a tener un área inferior a la del catalizador con el mismo porcentaje de carga de hierro que si usa ácido (catalizador 6FM), debido a que parte de la carga queda por fuera de la estructura polimérica inorgánica de la sílice y afecta la formación de poros de la red, ya que las especies aisladas de de hierro y molibdeno pueden bloquear el proceso del ácido oxálico que ayuda a la formación de los poros dentro de la matriz de sílice, entonces disminuye el área superficial. La diferencia en área superficial del catalizador 3FM es 33 % mayor que el área del soporte de sílice ( $879 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  comparado con  $659 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), de igual manera el catalizador 7FM que presenta la menor área de los catalizadores de hierro-molibdeno, es el 85 % del área del soporte. El catalizador 1FM que es el segundo de mayor área superficial, es 26 % mayor que el área del soporte ( $830 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  comparado con  $659 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). En general el efecto quelante del ácido oxálico es importante en la formación de la estructura amorfa del soporte de sílice y de esta manera se consigue un área superficial adecuada para la incorporación de las especies de los óxidos metálicos.

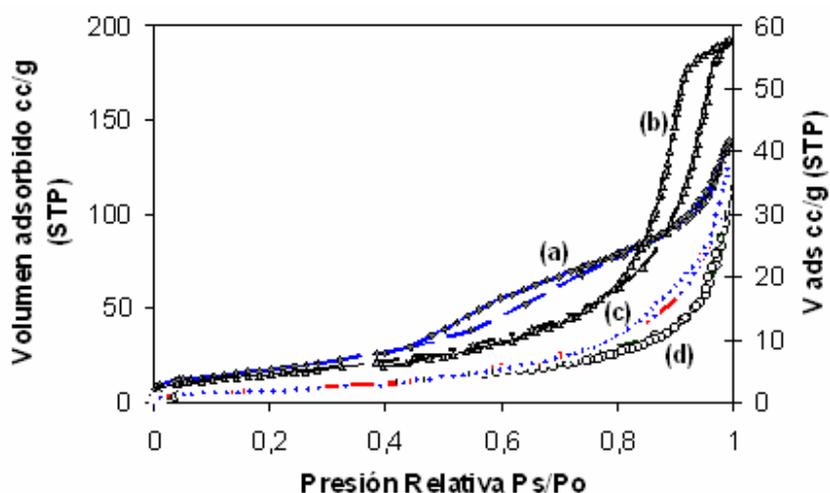
#### 4.1.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania

Para el caso de las muestras de catalizadores de hierro soportados sobre titania, la curva de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K (Figura 4.5), es esencialmente de tipo IV para el catalizador 2FeTi, correspondiente a materiales mesoporosos donde la isoterma muestra una pequeña elevación a

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

Ps/Po>0.90 y el ciclo de histéresis es de tipo H1 con alguna contribución de tipo H2 (curva b de la figura 4.5) [1,3].

Las muestras presentan una pequeña adsorción a bajas relaciones de presión relativa Ps/Po. Y, solamente después de Ps/Po= 0,6 se observa un incremento en la adsorción, siendo mayor la adsorción en las muestras de los catalizadores 1Ti y 2FeTi debido principalmente a la utilización del ácido oxálico en la preparación de estos materiales, lo cual permite una mayor mesoporosidad en los materiales [4]. Los catalizadores 3Ti y 4FeTi presentan una menor adsorción, ya que su área superficial BET de 7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, en ambos casos, es mucho menor que las áreas de los catalizadores 1Ti y 2FeTi, 65 y 54 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente.



**Figura 4.5** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para catalizadores Fe sobre TiO<sub>2</sub>. (a) catalizador 1Ti soporte de titania (b) catalizador 2FeTi (c) catalizador 3Ti soporte de titania (d) catalizador 4FeTi.

Las áreas superficiales obtenidas por el método BET y la porosidad para los diferentes catalizadores de hierro sobre sílice, se presentan en la tabla 4.5.

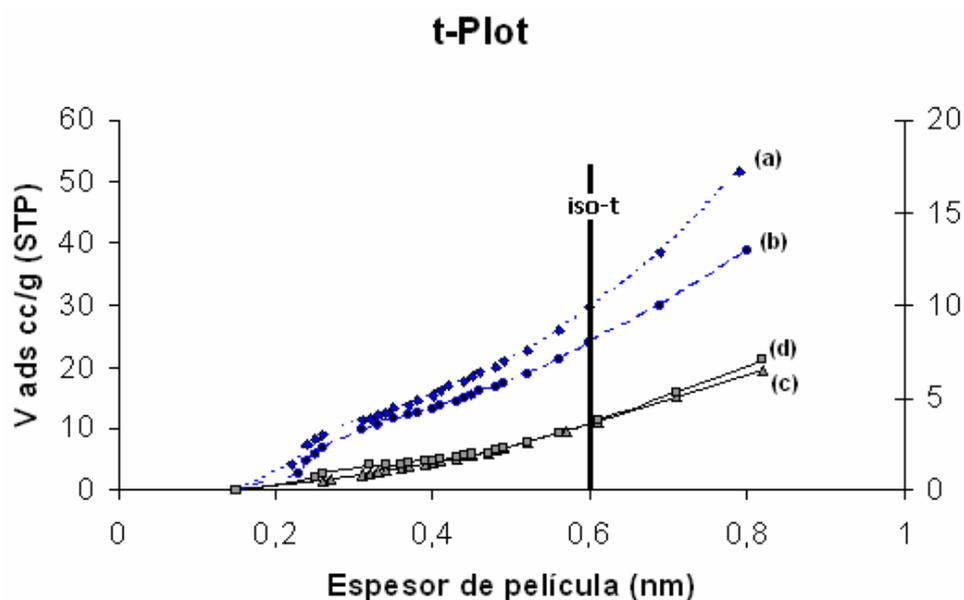
**Tabla 4.5.** Valores de las áreas para catalizadores de hierro soportados sobre titania.

No. Catalizador	Tipo de Catalizador	Area BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Area t-plot (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Area microporos (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
1Ti	Titania TiO <sub>2</sub>	65	87	0
2FeTi	0,5 % Fe/TiO <sub>2</sub>	54	66	0
3Ti	Titania TiO <sub>2</sub>	7	13	0
4FeTi	0,5 % Fe/TiO <sub>2</sub>	7	10	0

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

La baja área superficial de estos sólidos puede deberse a que en la preparación, se forma instantáneamente un gel, que no permite una reticulación lenta que conduciría a un área mayor. Esta baja área se ve reflejada por la ausencia de microporos. Adicionalmente, el área superficial es pequeña debido a la facilidad del soporte de titania de obtener la fase cristalina por encima de la temperatura de 573 K [4]. Por debajo de esta temperatura se puede conseguir la estructura amorfa de titania, pero a la temperatura de calcinación de 673 K que es el programa establecido de preparación de los catalizadores, se llega hasta la estructura de la anatasa.

La técnica t-plot, da una gran aproximación de línea recta pero que no pasa por el origen, indicando la presencia no sólo de macroporos sino también mesoporos en el sólido como se puede apreciar en la figura 4.6.



**Figura 4.6.** Curvas t-Plot catalizadores Fe sobre TiO<sub>2</sub>. (a) catalizador 1Ti soporte de titania (b) catalizador 2FeTi (c) catalizador 3Ti soporte de titania (d) catalizador 4FeTi.

Todas las curvas de los catalizadores de esta tercera serie, presentadas en la figura 4.6 son similares, indicando la presencia de macro y mesoporos que se puede corroborar con el análisis de distribución de tamaño de poros a través del método BJH, donde los valores son reportados en la tabla 4.6.

En la figura 4.6, se observa que los catalizadores preparados con ácido oxálico aumentan la porosidad, ya que se presenta para un mismo espesor t, mayor volumen adsorbido. Esto es debido

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

a una mayor porosidad. Esta observación se ratifica en la tabla 4.6, donde se ve una mayor porosidad (mesoporosidad) para los catalizadores donde se utiliza ácido oxálico.

**Tabla 4.6.** Distribución de tamaño de poros para catalizadores de hierro soportados sobre titania.

Diámetro de poro (nm)	CATALIZADOR (% volumen de poro)			
	1Ti	2FeTi	3Ti	4FeTi
Menor de 6	39	6	9	10
6 – 8	9	5	4	6
8 – 10	5	7	4	6
10 – 12	4	10	4	7
12 – 16	5	19	5	11
16 – 20	5	29	6	8
20 – 80	25	23	50	36
Mayor de 80	8	1	18	16

Las muestras en general presentan un porcentaje alto de volumen de mesoporos entre 2 y 80 nm (84 %) con un 16 % de tamaño de macroporo. Para los catalizadores 3Ti y 4FeTi, las áreas BET son de  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en ambos casos, valores bastante pequeños comparados con los dos primeros, 1Ti y 2FeTi, debido a la falta del ácido oxálico en la preparación que es un componente importante para aumentar la porosidad en la preparación de materiales por el método sol-gel. La utilización del ácido oxálico es importante para incrementar la porosidad del material. Otras investigaciones relacionadas con la preparación de titania a  $520 \text{ }^\circ\text{C}$ , donde se utiliza polietilenglicol (PEG), aumenta el área superficial del material y el tamaño del poro [5].

El área superficial BET del catalizador 2FeTi es  $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  comparada con  $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  del soporte de  $\text{TiO}_2$ . La presencia del metal de hierro en la preparación de los catalizadores soportados disminuye el área superficial de los materiales, indicando que no favorece el aumento de la porosidad ni el aumento del área superficial del material para facilitar la dispersión metálica.

En conclusión, se establece que el método de preparación de catalizadores de hierro con el soporte de titania no genera altas áreas superficiales que permitan obtener una buena dispersión metálica.

### 4.1.5 Análisis Comparativo de superficies y porosidad de los catalizadores.

## **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

De los catalizadores preparados, los de hierro soportado sobre sílice, son los que presentan mayor área superficial en comparación con la serie de hierro-molibdeno y en mayor grado con los catalizadores de hierro soportados sobre titanía. La inserción del hierro aumenta el área superficial del soporte de sílice, siendo en mayor grado cuando hay un porcentaje bajo de carga del metal. Es importante lograr la disolución de las sales precursoras del metal para asegurar una máxima incorporación y dispersión metálica.

Los catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice presentan menores áreas superficiales que los catalizadores con solo hierro sobre sílice, pero son suficientes para conseguir una alta dispersión de los metales. Es importante resaltar que los catalizadores que contienen molibdeno presentan una mayor mesoporosidad que los catalizadores de solo hierro, es decir, que la inclusión de un segundo metal favorece la mesoporosidad en detrimento de la microporosidad.

Los catalizadores de hierro soportados sobre titanía no presentan grandes áreas superficiales requeridas para conseguir una buena dispersión metálica y por tanto el método de preparación sol-gel no es el adecuado para conseguir una buena inserción metálica sobre este soporte.

### **4.2 *MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO- MEB***

#### **4.2.1 Aspectos Generales**

Por medio de esta técnica, se puede visualizar la morfología de los materiales. El análisis de superficie se realizó con el equipo JEOL 6700 SEM que opera entre 0,5 – 3,0 kV con resolución última de 1,0 nm y un rango de ampliación de 10X hasta 700.000X. El microscopio posee un alto vacío a fin de evitar colisiones de los electrones con las partículas gaseosas del medio que facilitarían la dispersión; la alta tensión de aceleración favorece el desprendimiento de electrones de corta longitud de onda y sus bobinas electromagnéticas permiten condensar el haz electrónico y generar el barrido sobre la superficie de la muestra, los electrones secundarios o electrones que escapan de la muestra con energías por debajo de 50 eV son los utilizados para la formación de la imagen. La emisión de electrones secundarios aumenta cuando el ángulo de incidencia de electrones sobre la superficie de la muestra disminuye. El número de electrones reflejados es más importante sobre los relieves en bordes y en puntos, apareciendo más brillantes en la pantalla. Esta técnica permite obtener una visualización tridimensional de la superficie de la muestra. La

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

magnificación está determinada por la relación entre la amplitud de barrido de la imagen que es fija y la de barrido del objeto que es regulable [2, 6].

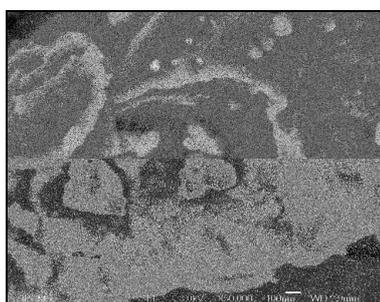
Para observar la morfología de la superficie, la muestra en polvo se coloca sobre el portamuestras del equipo mediante la ayuda de una cinta scotch de carbono que se adhiere a la superficie y posteriormente las muestras son recubiertas de una resina epóxica y seccionadas para su análisis. En este trabajo, se tomaron más de 250 microfotografías, de las cuales para cada serie de catalizadores se seleccionan las más representativas.

### 4.2.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice.

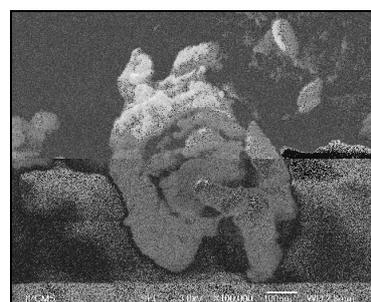
Las microfotografías obtenidas para estos catalizadores; fotos No.1 hasta No.7, son realizadas con una tensión de aceleración de 3,0 kV, con aumentos de X20.000, X50.000 y X100.000; presentan una estructura amorfa con aglomerados de variados tamaños, del orden de nm, mayores y menores de 100nm.



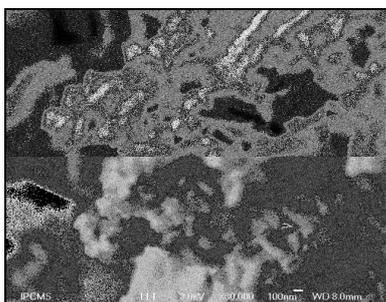
**Foto 1** Catalizador 1S SiO<sub>2</sub>



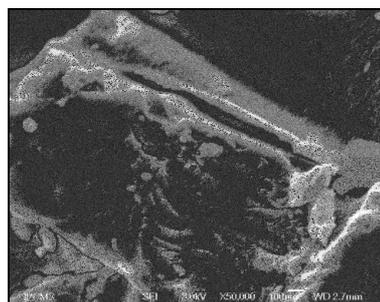
**Foto 2** Catalizador 2F 0,1% Fe



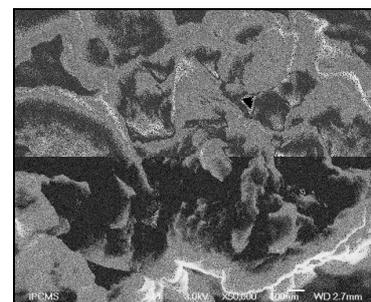
**Foto 3** Catalizador 3F Fe 0,3%



**Foto 4** Catalizador 4F Fe  
0,5%

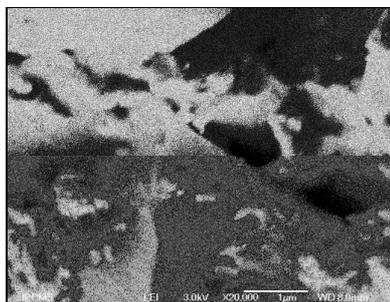


**Foto 5** Catalizador 5F Fe  
0,7%



**Foto 6** Catalizador 6F Fe  
1,0%

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

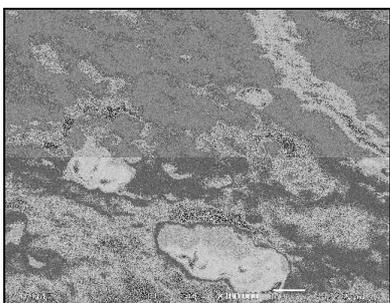


**Foto 7** Catalizador 7F 0,5%Fe

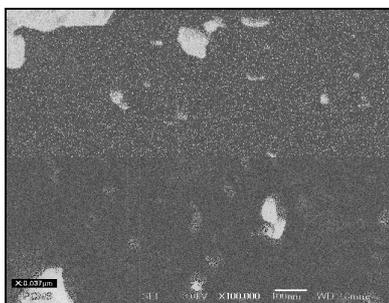
Se puede observar que el contenido de hierro, que es diferente en todos los casos, no afecta las características del material.

### **4.2.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice.**

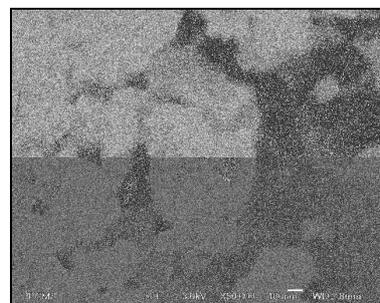
Las microfotografías tomadas a estos catalizadores; fotos No.8 hasta No.14, son realizadas con una tensión de aceleración de 3,0 kV, con aumentos de X10.000, X50.000 y X100.000; presentan al igual que en la serie de catalizadores de hierro sobre la sílice, la estructura amorfa característica de la sílice preparada por el método sol-gel con aglomerados de tamaños variados, menores y mayores de 100 nm.



**Foto 8** Catalizador 1FM  
Mo0%



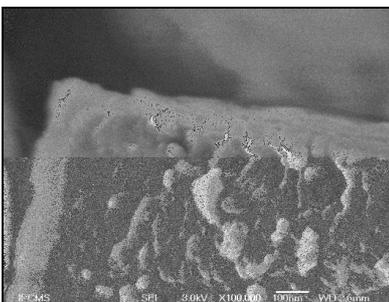
**Foto 9** Catalizador 2FM  
Mo0,1%



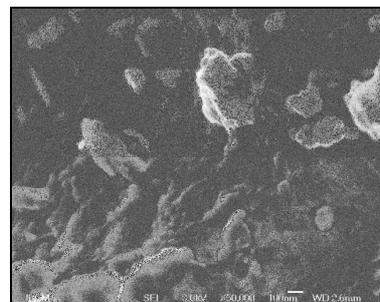
**Foto 10** Catalizador 3FM  
Mo0,3%



**Foto 11** Catalizador 4FM Mo 0,5%



**Foto 12** Catalizador 5FM Mo0,7%



**Foto 13** Catalizador 6FM Mo1,0%

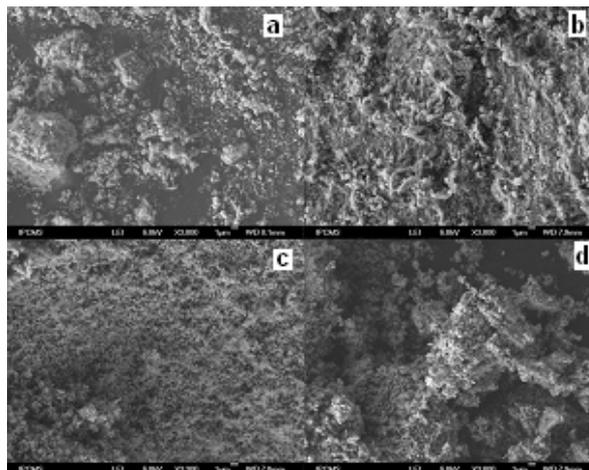


**Foto 14** Catalizador 7FM Mo1,0% HT

Las diferentes cargas de hierro y molibdeno de en los sólidos, no afectan las características de morfología superficial y no hay indicios de estructuras definidas de especies aisladas de óxidos de Fe y Mo.

#### ***4.2.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania.***

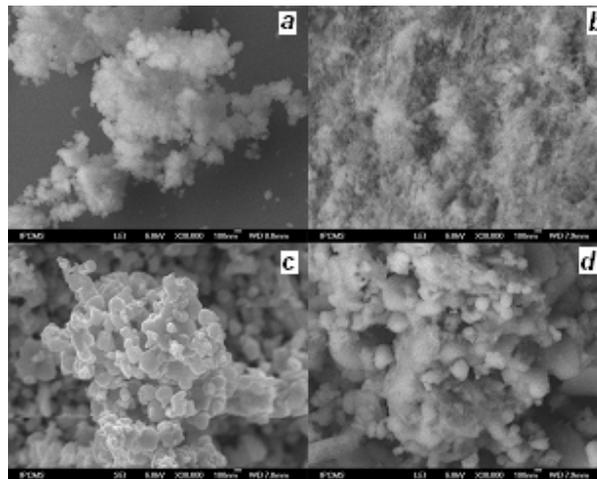
Las secuencias de microfotografías presentadas en la figura 4.7, realizadas con aumento X3.000 permiten establecer la comparación de los materiales soportados sobre titania. Los materiales en (a) y (b), catalizadores 1Ti y 2FeTi respectivamente, son menos aglomerados que los materiales representados en (c) y (d), catalizadores 3Ti y 4FeTi respectivamente, debido a la presencia del ácido oxálico incorporado en la preparación.



**Figura 4.7.** Microfotografías de catalizadores de titania con aumento X3.000. (a) Catalizador 1Ti (b) catalizador 2FeTi (c) catalizador 3Ti (d) catalizador 4FeTi.

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

En la figura 4.7, se puede observar un material más uniforme y estructurado característico de la fase anatasa de la titanía, preparado por el método sol-gel y calcinado a 673 K. El tratamiento térmico genera la disminución del tamaño de partículas debido a la gradual reducción de los poros cerrados [5].



**Figura 4.8.** Microfotografías de catalizadores de titanía con aumento X30.000. (a) Catalizador 1Ti (b) catalizador 2FeTi (c) catalizador 3Ti (d) catalizador 4FeTi.

La figura 4.8, presenta una secuencia similar de los catalizadores de titanía, indicando que los materiales (c) y (d) que corresponden a los catalizadores 3Ti y 4FeTi, ahora con un aumento X30.000, se puede confirmar que son más aglomerados y se puede apreciar la estructura característica de la anatasa como una estructura de red fina [4]. La microfotografía (c) de la figura 4.8, muestra que la estructura de la titanía consiste de nanopartículas con diámetro alrededor de 100 nm, similar a lo observado por S.V. Lamaka, et al [7]. La adición de ácido oxálico inhibe la formación de un material más uniforme y estructurado, en el caso de la titanía.

### **4.2.5 Análisis comparativo MEB para los catalizadores**

Los catalizadores de hierro y de hierro–molibdeno soportados sobre sílice, presentan una morfología de superficie muy similar caracterizada por gránulos de diferentes tamaños que corresponden a aglomerados del polímero inorgánico de sílice. Los aglomerados son característicos de la estructura amorfa de sílice y la diversidad de tamaños conforma la porosidad de material. No se presentan estructuras definidas dentro del material, las cuales pueden formarse por la aglomeración de especies aisladas de hierro o molibdeno.

Del análisis MEB de los catalizadores de hierro soportados sobre titanía, se observa que estos materiales tienen tendencia a formar aglomerados cristalinos que se inhiben por la presencia de ácido oxálico.

### ***4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (M.E.T)***

#### **4.3.1 Aspectos Generales.**

Esta técnica puede ser utilizada para determinar la distribución del tamaño de partícula del metal, caso de los catalizadores de Rh soportados sobre sílice mediante la preparación por el método sol-gel, requiriéndose magnificaciones de 184000 con un voltaje de aceleración de 80 kV y adicionalmente la dispersión de las partículas de óxido metálico sobre la estructura del SiO<sub>2</sub> se analizan usando el MET en aire, a temperaturas superiores a 873 K. El tamaño de la partícula metálica parece incrementar ligeramente con la carga del metal [8].

El equipo utilizado es un microscopio de alta resolución de tipo EM-002B de TOPCON, con una tensión de aceleración de 200 kV. El haz de electrones es producido en la fuente por un filamento de hexaboruro de Lantano (LaB<sub>6</sub>) calentado a una temperatura cercana a 1873 K (emisión termoiónica) y que se encuentra dentro del cañón que necesita un vacío del orden de 10<sup>-5</sup> Pa dentro de la columna.

La muestra debe ser transparente a los electrones y presentar una buena resistencia al bombardeo electrónico bajo vacío. Las muestras se preparan a partir de materiales sólidos en polvo que se pulverizan en mortero especial, colocándose en suspensión dentro de una solución de etanol y dispersado por ultrasonido. Una gota de esta suspensión se coloca sobre una rejilla delgada de cobre de 2-3 mm de diámetro formando un tamiz metálico de una centésima de malla y recubierta de una película de carbono con agujeros, y posteriormente se seca. Las películas de carbono presentan las características adaptadas a MET: estabilidad mecánica, conductividad eléctrica y térmica limitando los fenómenos de carga y de calentamiento de la muestra. La utilización de películas con agujeros permite la observación en alta resolución y los análisis por EDX dentro de zonas de la muestra no soportadas por el carbono. La lámina de cobre colocada sobre un

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

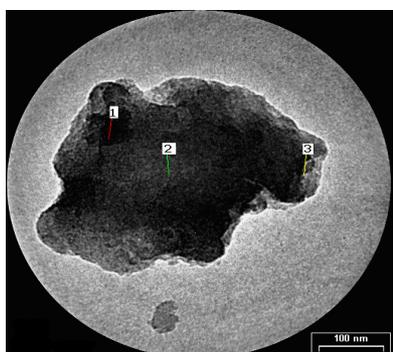
portaobjeto es insertada dentro de la cámara de introducción al microscopio (vacío primario) antes de ser transferida dentro de la cámara de análisis donde hay un vacío secundario ( $10^{-5}$ ) obtenido a través de una bomba iónica (ausencia de vapor de aceite) para evitar toda contaminación de la muestra [9]. El análisis elemental químico en diferentes puntos de las muestras, se realiza con el sistema de análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (XEDS KEVEX Deltapro Quantum) acoplado al equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión.

### 4.3.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice

Se realizaron los análisis de las cinco (5) muestras preparadas con cargas de 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,7% y 1,0% en peso del metal de hierro sobre el soporte de sílice, aspecto importante para definir si el método de preparación con control de disolución de las sales precursoras están relacionadas con la dispersión metálica dentro de la matriz del polímero inorgánico utilizado como soporte. Las características físicas obtenidas del producto de la polimerización ofrecen visualmente una apariencia homogénea. Para el análisis MET de los catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub>, se tomaron en promedio 20 microfotografías por cada catalizador, dando resultados similares en cada caso, y de las cuales se muestran las más significativas.

#### 4.3.2.1 Catalizador 2F (Fe 0,1%/SiO<sub>2</sub>).

En la microfotografía No.15 tomada a este sólido, no se observa la presencia de especies aisladas de óxidos de hierro que formen estructuras definidas.



**Foto 15** Catal. 2F (Fe 0,1%/SiO<sub>2</sub>)

Punto de Análisis	% Hierro (Atom %)	% Silicio (Atom %)
1	0	100
2	0	100
3	0	100

**Tabla 4.7** Análisis composición elemental sitios localizados en la microfotografía No.15.

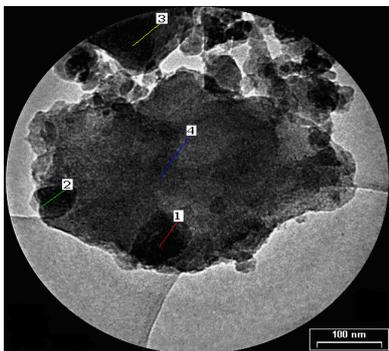
## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

La homogeneidad del sólido se puede deducir del análisis químico realizado en tres (3) puntos de la microfotografía No.15, efectuada con un aumento de 20 kX. Los resultados demuestran que no hay zonas de acumulación del metal sino una alta dispersión metálica que no permite detectar el hierro por el análisis elemental, tabla 4.7.

### 4.3.2.2 Catalizador 3F (Fe 0,3%/SiO<sub>2</sub>).

En la microfotografía No.16 tomada a este sólido, se pueden observar diferentes tamaños de aglomerados de material, destacándose el mayor de ellos con dimensiones aproximadas de 145 x 194 nm. Dentro de esta estructura amorfa donde se identifican zonas grisáceas con diferentes tonalidades, se seleccionan los puntos 1 y 2 localizados dentro de partículas con dimensiones aproximadas de 102 x 72 nm y 72 x 59 nm, que sugieren una alta concentración del metal, pero al realizar el análisis elemental se confirma que no hay concentración del metal ya que el porcentaje analizado es el mismo valor de la preparación. Los otros dos puntos (3 y 4) permiten confirmar las características de homogeneidad del material al reportar la concentración de hierro en un porcentaje inferior al de preparación (tabla 4.8).

La homogeneidad del sólido se deduce también del análisis químico elemental realizado mediante evaluación global sobre toda el área seleccionada de la misma microfotografía. El porcentaje de hierro en el análisis, es del mismo orden establecido en la preparación y no hay acumulación de partículas del metal como óxidos de hierro que hayan quedado por fuera de la matriz de la sílice.



**Foto 16** Catal. 3F (Fe 0,3%/SiO<sub>2</sub>)

Análisis	(Atom %)	(Atom %)
1	0,3	99,7
2	0,1	99,9
3	0,1	99,9
4	0,2	99,8

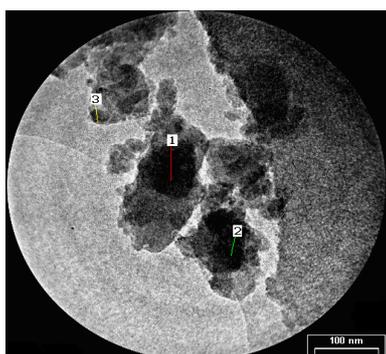
Punto de	% Hierro	% Silicio
----------	----------	-----------

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

**Tabla 4.8** Análisis composición elemental No.16.  
sitios localizados en la microfotografía

### 4.3.2.3 Catalizador 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>).

El análisis TEM muestra estructuras de aglomerados de material de diferentes tamaños e intensidades de color grisáceo, donde se seleccionan las zonas más oscuras para tomar los puntos para el análisis químico elemental. En el caso de la microfotografía No.17, realizada con un aumento de 20 kX, se toman tres (3) puntos de análisis, cuyos resultados se presentan en la tabla 4.9 donde se reporta una composición de 100% de Silicio y por tanto, no hay presencia del metal acumulado en regiones específicas de la muestra indicando que el hierro está disperso en toda la estructura amorfa del sólido.



**Foto 17** Catal. 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>)

**Tabla 4.9** Análisis composición elemental de

Punto de Análisis	% Hierro	% Silicio
1	0	100
2	0	100
3	0	100

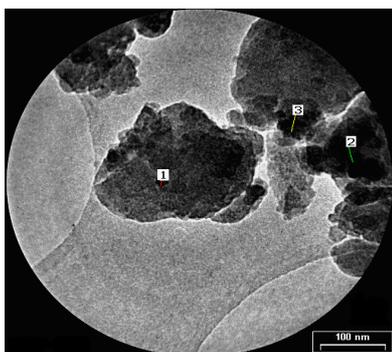
sitios localizados en la microfotografía No.17.

### 4.3.2.4 Catalizador 5F (Fe 0,7%/SiO<sub>2</sub>).

Para este sólido que tiene un porcentaje representativamente alto de Fe dentro de la gama de catalizadores de hierro, se prevé la mayor posibilidad de generar especies de Fe aisladas dentro del material preparado, por tal razón se realiza el análisis de composición elemental en tres (3) puntos de las zonas de color oscuro de la microfotografía No.18, donde se pueden presentar aglomerados de hierro y adicionalmente un análisis global del área analizada para determinar la homogeneidad del material y la dispersión del hierro dentro de la matriz de la sílice. El

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

aglomerado donde se encuentra el punto 1, tiene una dimensión aproximada de 144 x 144 nm, el del punto 2, es de 96 x 125 nm y el del punto 3, es de 106 x 38 nm. Los resultados se presentan en la tabla 4.10.



**Tabla 4.10** Análisis composición elemental sitios localizados en la microfotografía No.18.

Punto de Análisis	% Hierro (Atom. %)	% Silicio (Atom. %)
1	0,4	99,6
2	0,2	99,8
3	0,3	99,7
Global	1,0	99,0

**Foto 18** Catal. 5F (Fe 0,7%/SiO<sub>2</sub>)

Aún cuando se presentan valores de composición para hierro, los porcentajes son inferiores al porcentaje de hierro incluido en la preparación del material y se puede decir que no se presentan aglomerados de especies de hierro.

#### 4.3.2.5 Catalizador 6F (Fe 1,0%/SiO<sub>2</sub>).

Es el sólido con mayor porcentaje de hierro de la serie preparada en condiciones de evitar la precipitación de especies de hierro para conseguir homogeneidad del material. Los resultados del análisis de composición química elemental se presentan en la tabla 4.11, obtenidos para un punto localizado en la zona de color intenso oscuro dentro de la matriz del polímero de sílice como se aprecia en la microfotografía No.19 y de análisis global en las microfotografías No.20 y 21 del sector de la muestra seleccionado por el equipo de MET, donde se observan aglomerados de material de dimensiones 490 x 280 nm y 500 x 360 nm, respectivamente. Las tres (3) microfotografías fueron tomadas con un aumento de 20 kX.

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

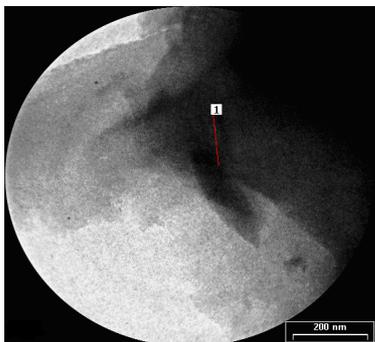


Foto 19 Catal. 6F (Fe 1,0%/SiO<sub>2</sub>)

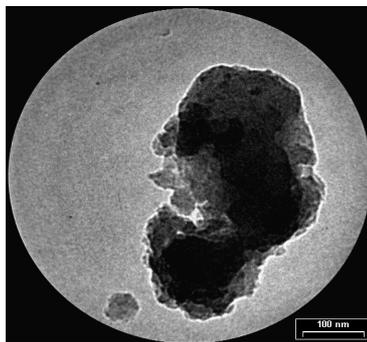


Foto 20 Catal. 6F (Fe 1,0%/SiO<sub>2</sub>)

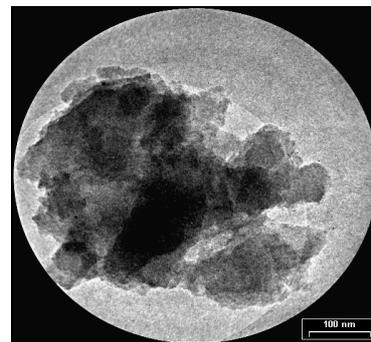


Foto 21 Catal. 6F (Fe 1,0%/SiO<sub>2</sub>)

**Tabla 4.11** Análisis de composición elemental de sitios y global localizados en las microfotografías No.19, 20 y 21.

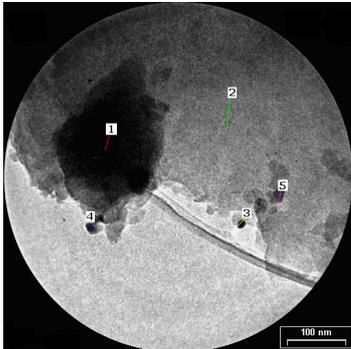
Punto de Análisis	% Hierro (Atom conc. %)	% Silicio (Atom conc. %)
1	0	100
Global	0	100
Global	0	100

En las zonas seleccionadas para el análisis elemental principalmente las oscuras donde pueden estar las concentraciones altas del metal, los resultados de los diferentes puntos son concluyentes en el sentido de presentar un 100 % de silicio y nada del metal de hierro, lo cual confirma que el hierro incorporado en la preparación del sólido está altamente disperso dentro de la matriz de la sílice.

#### 4.3.2.6 Catalizador 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>).

De acuerdo con la fotografía No.22 observada al microscopio de la técnica M.E.T para la muestra del sólido 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>), se establece la heterogeneidad del material por la presencia de partículas que pueden corresponder a aglomerados del metal de hierro que no se incorporan dentro de la estructura de la matriz de la sílice. Los aglomerados de partículas presentan contenidos altos del metal hierro que determinan una estructura heterogénea que identifica el catalizador, esto se aprecia con los resultados del análisis de composición efectuados en varios puntos como se observa en la tabla 4.12.

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.



**Foto 22** Cat. 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>)

Punto de Análisis	% Hierro (Atom %)	% Silicio (Atom %)
1	0	100
2	0	100
3	100	0
4	100	0
5	91	9

**Tabla 4.12** Análisis composición elemental microfotografía No.22

La microfotografía No.22, tomada con un aumento de 20 kX, muestra cinco (5) lugares de estructura diferente, los sitios 1 y 2 permiten observar la matriz de sílice formada por la polimerización inorgánica dando un aspecto amorfo y los sitios 3, 4 y 5 son sitios de acumulación del metal de hierro indicando que el material es heterogéneo por las condiciones de preparación y está en forma de óxidos resultantes del proceso de calcinación que quedan por fuera de la estructura polimérica de la sílice. Los aglomerados donde se presenta acumulación de hierro generalmente son partículas aisladas pequeñas, diámetro de 16 nm para el punto 3, partícula de 28 x 16 nm para el sitio 4 y 19 x 22 nm para el sitio 5. Esta información, permite aseverar que la estructura resultante del sólido preparado no presenta la homogeneidad esperada en el material por este método de preparación para conseguir una mayor homogeneidad.

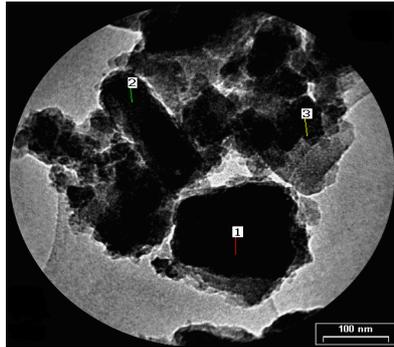
### 4.3.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice.

Para esta serie de materiales se toman como referencia de análisis los catalizadores 4FM (0,5%Fe-0,5%Mo), 6FM (0,5%Fe-1,0%Mo) y 7FM (0,5%Fe-1,0%Mo). La escogencia se basa en seleccionar los sólidos con valores medio y alto de molibdeno y el tercero con los máximos valores de hierro y molibdeno pero sin adición de ácido inorgánico para lograr la disolución de las sales precursoras utilizadas en la preparación.

#### 4.3.3.1 Catalizador 4FM (0,5%Fe-0,5%Mo).

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

La microfotografía No.23 con aumento de 20 kX, tomada a este sólido permite, a través del análisis de composición elemental, confirmar las características de homogeneidad del material, siendo necesario evitar la precipitación de especies, de los dos metales en las condiciones del medio.



2	0	0	100
3	0	0	100

**Tabla 4.13** Análisis composición elemental sitios localizados en la microfotografía No.23.

Punto de Análisis	% Hierro (Atom %)	% Molibdeno (Atom %)	% Silicio (Atom %)
1	0	0	100

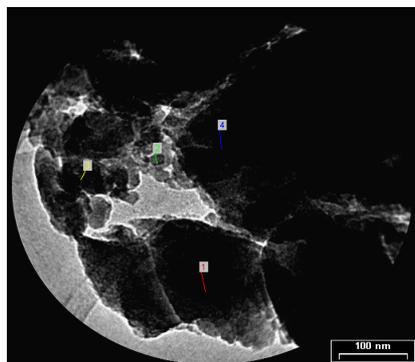
**Foto 23** Cat. 4FM (Fe 0,5%-Mo0,5%)

Se seleccionan para el análisis elemental tres (3) puntos de la muestra que se observan en la microfotografía No.23, los resultados se presentan en la tabla 4.13, indicando una alta dispersión de las especies activas de hierro y molibdeno dentro de la matriz de sílice.

### 4.3.3.2 Catalizador 6FM (0,5%Fe-1,0%Mo).

Este catalizador corresponde al material que tiene el mayor porcentaje de molibdeno de todos los sólidos de esta serie. Se presentan aglomerados amorfos de diferentes tamaños pero a diferencia de los sólidos de la serie que contiene sólo hierro, los colores son oscuros de gran intensidad como se observa en la microfotografía No.24.

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.



2	0	0	100
3	0	0	100
4	0	0	100

**Tabla 4.14** Análisis composición elemental sitios localizados en la microfotografía No.24.

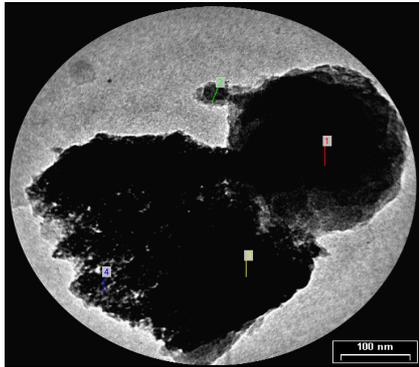
Punto de Análisis	% Hierro (Atom %)	% Molibdeno (Atom %)	% Silicio (Atom %)
1	0	0	100

**Foto 24** Cat. 6FM (Fe 0,5%-Mo 1,0%)

Con el fin de evaluar la dispersión de las especies de óxidos metálicos, se seleccionan cuatro (4) puntos en zonas de diferentes intensidades de color y tamaño para tener una información precisa de la composición elemental, los puntos 1, 3 y 4, sugieren una alta concentración de los metales. Pero al realizar el análisis elemental se observa en estos tres puntos e igualmente en el punto 2, que no hay aglomeración de hierro ni de molibdeno ya que el porcentaje es del 100% de Silicio, como lo confirman los resultados reportados en la tabla 4.14.

Debido al alto porcentaje de molibdeno en la preparación del material, se prevé que no toda la carga de los metales se pueda incorporar dentro de la matriz de la sílice. Por tal razón, se realizó la evaluación en otro sector de la muestra para confirmar la inserción total de los dos metales. La microfotografía No.25, muestra un aglomerado amorfo con dos zonas con coloración oscura de alta intensidad que sugiere la presencia de especies aisladas de los metales de hierro y molibdeno.

**CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**



1	0	0	100
2	0	0	100
3	91,2	6,1	2,7
4	91,2	8,6	0,4

**Tabla 4.15** Análisis composición elemental sitios localizados en la microfotografía No.25.

Punto de Análisis	% Hierro (Atom %)	% Molibdeno (Atom %)	% Silicio (Atom %)
Global	49,2	4,4	46,4

**Foto 25** Cat. 6FM (Fe 0,5%-Mo 1,0%)

Los resultados del análisis químico elemental global nos muestra efectivamente que no hay una buena dispersión metálica, ya que se reportan valores de 49,2 % de Fe, 4,4 % de Mo y 46,4 % de Si, como se aprecia en los datos reportados en la tabla 4.15.

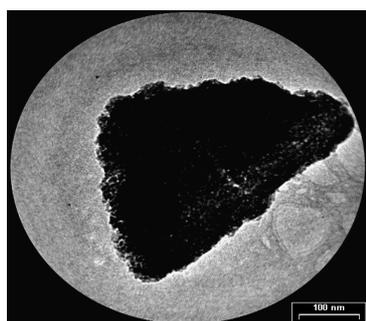
En la microfotografía No.25, se observan los cuatro (4) puntos seleccionados para realizar el análisis químico elemental. La zona superior de la microfotografía donde se localizan los puntos 1 y 2 no presentan aglomeración de especies de óxidos metálicos, mientras en la zona inferior donde están los puntos 3 y 4 si hay acumulación, en mayor porcentaje para especies de hierro con valores de 91 % de Fe como se observa en la tabla 4.15. Esto nos indica que aún cuando tenemos

#### **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

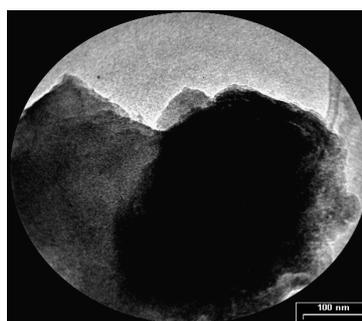
áreas de la muestra con una alta dispersión, es difícil conseguir un material homogéneo en toda su extensión, debido principalmente a la alta concentración de los metales en la preparación que hace complicado lograr la inserción total dentro de la estructura amorfa de la sílice. Por tanto, se concluye que una buena dispersión metálica debe considerar el 0,5% de Fe y 0,5% de Mo para esta serie de catalizadores.

##### 4.3.3.3 Catalizador 7FM (0,5%Fe-1,0%Mo).

Las partículas como las observadas en las microfotografías No. 26 y 27, corresponden a aglomerados de especies de hierro y molibdeno que aparecen en los materiales donde no hay control de la disolución de las sales precursoras, dando lugar a un sólido heterogéneo en su composición, esto se aprecia en la preparación, por la formación de precipitados de especies de los dos metales incorporados.



**Foto 26** Cat 7FM (0,5%Fe-1,0%Mo)



**Foto 27** Cat 7FM (0,5%Fe-1,0%Mo)

Para establecer si hay buena dispersión metálica dentro de la sílice, se realiza el análisis químico elemental global en cada una de las microfotografías y los resultados muestran altos porcentajes de los dos metales, en mayor proporción el hierro, tabla 4.16.

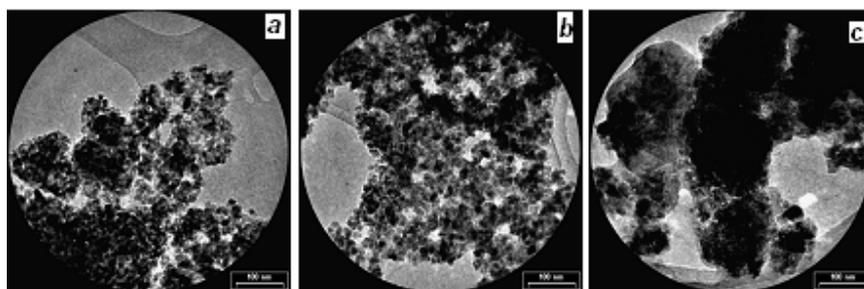
**Tabla 4.16** Análisis composición elemental global en las microfotografías No.26 y 27.

<b>Punto de Análisis</b>	<b>% Hierro</b>	<b>% Molibdeno</b>	<b>% Silicio</b>
Global	90,9	7,9	1,2
Global	86,4	11,8	1,8

**Con estos resultados, se confirma que la no adición de ácido nítrico conlleva a la obtención de materiales heterogéneos sin una buena dispersión dentro de la matriz de sílice.**

#### 4.3.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania.

Las microfotografías presentadas en la figura 4.9, realizadas con aumento de 20kX, permiten caracterizar los catalizadores de hierro soportados sobre titania. La inclusión del ácido oxálico en la preparación de los materiales (a) catalizador 1Ti y (b) catalizador 2FeTi, los hacen presentar una menor aglomeración de material que en el caso del sólido (c) catalizador 4FeTi.



**Figura 4.9.** Microfotografías TEM de catalizadores de titania con aumento de 20kX.  
(a) Catalizador 1Ti (b) catalizador 2FeTi (c) catalizador 4FeTi.

La parte (c) de la microfotografía TEM, muestra la excesiva aglomeración del material que hace disminuir el área superficial, la cual tiene un valor de  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para el catalizador 4FeTi preparado sin adición de ácido oxálico. Esta área es muy inferior a la reportada por los catalizadores preparados con ácido oxálico, 1Ti con  $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y 2FeTi con  $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Otro aspecto importante está en que el área superficial decrece marcadamente con la temperatura de calcinación debido al crecimiento del cristal [10].

#### ***4.3.5 Análisis Comparativo de la caracterización por MET de los catalizadores.***

Del análisis comparativo de las dos (2) series de sólidos soportados sobre sílice, se puede concluir que el método de preparación sol-gel con la propuesta de control de disolución de las sales precursoras por adición de ácido nítrico, permite dispersar los dos metales de hierro y molibdeno pero para cargas altas como 1,0% de molibdeno no se puede asegurar una buena dispersión. De acuerdo con los resultados se puede tener seguridad en la homogeneidad del material cuando las concentraciones de los metales son del 0,5% en carga.

## **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

Para el caso de los sólidos heterogéneos sin adición de ácido nítrico, catalizador 7F (0,5%Fe/SiO<sub>2</sub>) y catalizador 7FM (0,5%Fe-1,0%Mo/SiO<sub>2</sub>), se puede confirmar que efectivamente la no adición del ácido inorgánico impide una buena disolución de las sales precursoras, lo cual conlleva a la formación de especies aisladas de los óxidos metálicos. Este aspecto es evaluado con buena precisión por el análisis elemental que da la técnica MET, de tal manera que se pueden identificar zonas de diferentes composiciones dentro del material que presenta heterogeneidad en su preparación.

De acuerdo con las fotografías observadas al microscopio electrónico de transmisión (técnica M.E.T) para las muestras de catalizadores de hierro soportados sobre titania, se puede observar que los sólidos presentan excesiva aglomeración y no tienen la forma amorfa de los materiales con soporte de sílice. La adición de ácido oxálico reduce la aglomeración del material del soporte. La característica de ser un sólido muy denso no favorece la inserción metálica y posiblemente determinará un comportamiento diferente en la actividad catalítica del material.

### **4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

#### **4.4.1 Aspectos Generales**

Algunos aspectos identificados en la revisión bibliográfica relacionados con los difractogramas XDR de muestras de sílice y de hierro soportados sobre sílice, preparadas por el método sol-gel, dan cuenta de la no presencia de picos en el espectro XDR aún después de la calcinación a 800 °C. Esas muestras se interpretan como amorfas, siendo posible que las regiones cristalinas de óxidos de hierro-sílice son demasiado pequeñas para ser detectadas por XDR, es decir, que el SiO<sub>2</sub> interrumpe la estructura cristalina de la forma de los óxidos de hierro [11].

El análisis XDR para muestras de Ni/SiO<sub>2</sub> con alto contenido de níquel, por encima de 50% en peso de NiO, preparadas por el método sol-gel que utiliza ácido cítrico, indica que el proceso de calcinación en aire conduce a compuestos oxidados de níquel, NiO, mientras que muestras calcinadas en atmósfera inerte de nitrógeno conducen a la reducción de especies de níquel, a

## **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

través de la descomposición del ácido cítrico sin oxidante, hasta la fase del metal [12]. Esta metodología puede utilizarse en futuros trabajos, para catalizadores de hierro.

Según la revisión bibliográfica, se espera que las muestras de catalizadores de hierro soportados sobre sílice, las cuales tienen un porcentaje muy bajo del metal (máximo valor de 0,5% de Fe), no presenten picos en el espectro XDR, aspecto que se logra confirmar con ayuda de los difractogramas del análisis con el equipo de difracción de rayos X. En el presente estudio, se utiliza el equipo marca SIEMENS de tipo D5000, equipado de un anticátodo de cobre (línea  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) o de Cobalto (línea  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$ ) acoplado en el modo normal. El sólido a analizar es finamente pulverizado en mortero y después es depositado en una fina película sobre una placa de vidrio que se coloca después sobre el porta-muestra. La adquisición y tratamiento de la información se realizan con la ayuda de un software que posee el equipo. Las posiciones y las intensidades de las líneas de difracción son comparadas con las de la base de datos en el equipo, que están referenciadas en el JCPDS (Joint Committee on powder Diffraction Standards).

El programa de análisis utilizado es el siguiente:

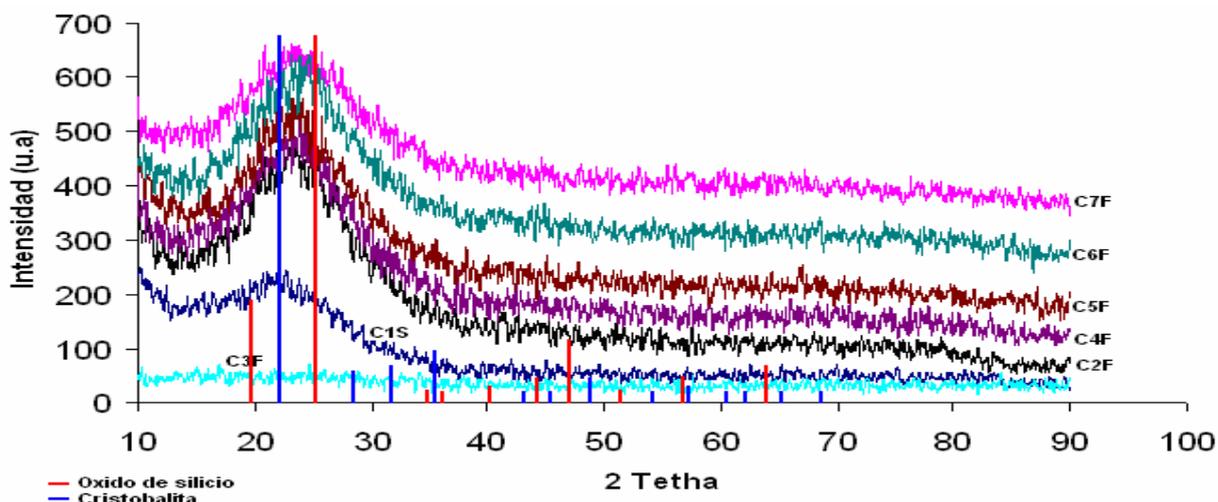
- Angulo de barrido:  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
- Paso en  $2\theta$  : 0,015 grados
- Tiempo de conteo: 1 s.

### 4.4.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice.

El análisis de XDR indica la presencia de una banda ancha centrada en un valor aproximado de  $d = 3,8$ , correspondiente al intervalo  $d = 2,4 - 6,6$  y a un máximo de  $2\theta = 23^\circ$ , en el intervalo  $2\theta = 15^\circ - 36^\circ$ . En estos intervalos se pueden encontrar las estructuras de sílice como la cristobalita (referencia JCPDS 39-1425) que presenta un pico central o un máximo en  $d = 2,33_x$  y  $2\theta = 22^\circ$  y el cuarzo, llamado también óxido de silicio- $\alpha$  (referencia JCPDS 80-2147) que presenta un pico central o un máximo en  $d = 2,24_x$  y  $2\theta = 25,2^\circ$ , pero desde luego no corresponden a la estructura amorfa que presentan los catalizadores preparados por el método sol-gel. Se puede decir que la estructura base es el óxido de silicio que se puede observar en la figura 4.10 que compara los difractogramas de los catalizadores de hierro soportados sobre sílice, incluyendo al soporte de

sílice (C1S) y al catalizador 7F correspondiente al material que no presenta homogeneidad en la preparación.

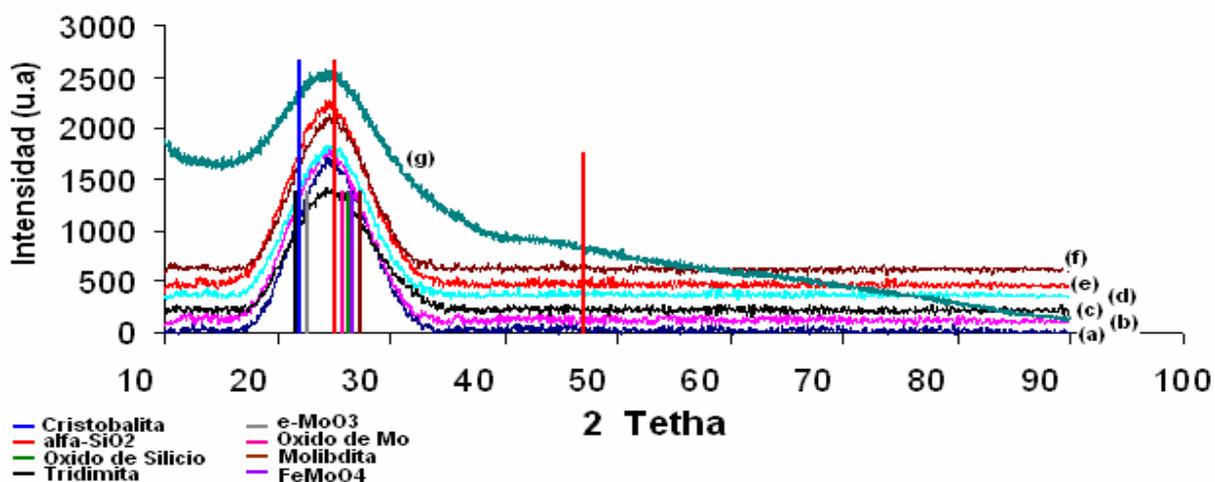
Las líneas de mayor intensidad de los patrones de SiO<sub>2</sub> y de la cristobalita, se localizan exactamente en la zona de la banda ancha que caracteriza la sílice amorfa, lo cual confirma que el material de los catalizadores tienen como base estructural el óxido de silicio y que aún cuando el material preparado sin control de disolución de sales no tiene la misma homogeneidad de los materiales controlados, su estructura sigue siendo amorfa y las especies aisladas de hierro que no se incorporan dentro de la matriz de sílice no son suficientes para definir una estructura cristalina, debido a que dichas especies están aisladas dentro de la matriz silíceas en muy baja concentración.



**Figura 4.10** Diffractogramas XDR de catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub> comparativo con compuestos. Catalizador 1S (soporte sílice), 2F (catalizador Fe 0,1%), 3F (catalizador Fe 0,3%), 4F (catalizador Fe 0,5%), 5F (catalizador Fe 0,7%), 6F (catalizador Fe 1,0%) y 7F (catalizador Fe 0,5%).

#### 4.4.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice.

El análisis de difracción de rayos X (XDR) para esta serie de catalizadores que contienen los metales hierro y molibdeno dentro de la matriz de sílice, muestra la misma forma del difractograma de los catalizadores de hierro, observándose la presencia de la banda ancha centrada en un valor aproximado de  $d = 3,8$ , correspondiente al intervalo  $d = 2,4 - 6,6$  y a un máximo de  $2\theta = 23^\circ$ , en el intervalo  $2\theta = 15^\circ - 36^\circ$ .



**Figura 4.11** Difractogramas XDR de catalizadores de Fe-Mo/SiO<sub>2</sub>. (a) Catalizador 1FM (Fe0,5%-Mo0%), (b) Catalizador 2FM (Fe 0,5%-Mo0,1%), (c) Catalizador 3FM (Fe 0,5%-Mo0,3%), (d) Catalizador 4FM (Fe 0,5%-Mo 0,5%), ( e ) Catalizador 5FM (Fe 0,5%-Mo0,7%), (f) Catalizador 6FM (Fe 0,5%-Mo1,0%) y (g) Catalizador 7FM (Fe 0,5%-Mo1,0%HT).

La figura 4.11, presenta los difractogramas XDR de los catalizadores de Fe-Mo soportados sobre sílice, los cuales coinciden exactamente en la banda ancha que caracteriza la sílice amorfa. Y, con el fin de establecer que patrones de estructuras cristalinas relacionadas con los elementos de los materiales analizados presentan picos de intensidad en la zona de la banda ancha, se encuentran estructuras como la cristobalita (referencia JCPDS 39-1425) que presenta un pico central o un máximo en  $2\theta = 22^\circ$ ; el cuarzo, llamado también óxido de silicio- $\alpha$  (referencia JCPDS 80-2147) que presenta un pico central o un máximo en  $2\theta = 25,2^\circ$ ; óxido de silicio (referencia JCPDS 11-0252) con pico central o un máximo en  $2\theta = 26,2^\circ$ ; tridimita-o (referencia JCPDS 42-1401) con pico central o un máximo en  $2\theta = 21,8^\circ$ ;  $\epsilon$ -MoO<sub>3</sub> (referencia JCPDS 09-0209) con pico central o un máximo en  $2\theta = 22,7^\circ$ ; óxido de molibdeno (referencia JCPDS 21-0569) con pico central o un máximo en  $2\theta = 25,8^\circ$ ; molibdita (referencia JCPDS 05-0508) con pico central o un máximo en  $2\theta = 27,3^\circ$  y el óxido de ferromolibdeno FeMoO<sub>4</sub> (referencia JCPDS 28-0488) con pico central o un máximo en  $2\theta = 26,4^\circ$ , todas ellas son estructuras de silicio, hierro y molibdeno, pero desde luego no corresponden a la estructura amorfa que presentan los catalizadores preparados por el método sol-gel.

Se puede observar en la figura 4.11 que los catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice, aún en condiciones de carga alta de molibdeno como en los catalizadores 5FM (Fe 0,5%-Mo0,7%) y 6FM (Fe 0,5%-Mo1,0%), no presentan especies aisladas de hierro y molibdeno que

#### **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

no se incorporan dentro de la matriz de sílice o están en baja concentración que no son suficientes para definir una estructura cristalina. Esta característica observada en el análisis XDR confirma que el método de preparación sol-gel con control de disolución de las sales precursoras posibilitan incorporar en alto grado los metales de hierro (0,5%wt) y Molibdeno hasta 1,0%wt dentro de la estructura amorfa de sílice.

Para el caso del catalizador 7FM (Fe 0,5%-Mo1,0%), preparado sin la adición de ácido inorgánico, corresponde a un material que no presenta homogeneidad en su composición como lo confirma el análisis elemental de la técnica XEDS, pero por estar las especies metálicas de hierro y molibdeno en baja concentración, no alcanzan a definir una estructura cristalina, de tal forma que el difractograma XDR sigue presentando la característica de la banda ancha de la estructura amorfa de la sílice.

#### 4.4.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titanio.

El análisis de difracción de rayos X (XDR) para esta serie de catalizadores que contienen hierro soportados sobre titanio, muestra la estructura cristalina del óxido de titanio (referencia JCPDS 21-1272), correspondiente a la estructura de la anatasa que presenta un máximo en  $d = 3,89_x$  y  $2\theta = 25,3^\circ$ .

Los difractogramas presentados en la figura 4.12, corresponden a los sólidos del soporte de  $TiO_2$ , catalizador 1Ti, y de hierro soportado sobre titanio, catalizador 2FeTi, en los cuales se incluye el ácido oxálico como plantilla en la preparación. El ácido oxálico evita la aglomeración del material dificultando la formación cristalina de la titanio como se observa en el difractograma del catalizador 1Ti, donde no están claramente definidas los picos de intensidad de la estructura anatasa del óxido de titanio. Pero, se puede afirmar que la temperatura de calcinación del material ha contribuido a moldear la estructura cristalina de la anatasa.

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

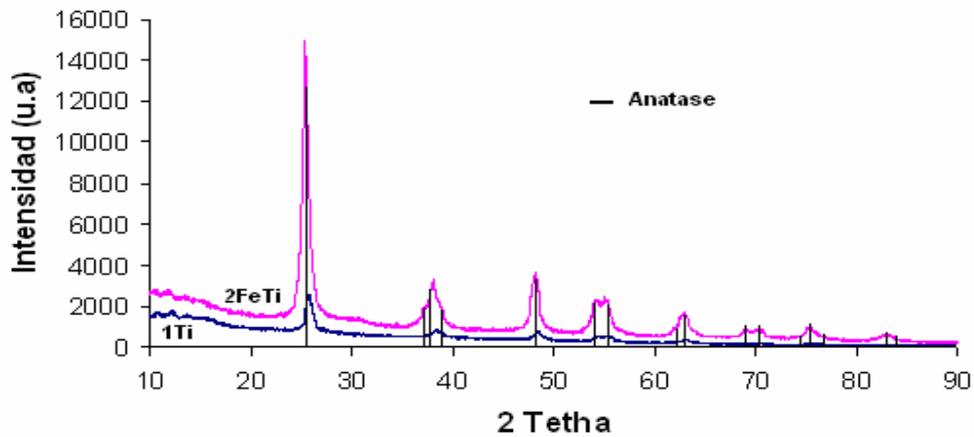


Figura 4.12 Difractogramas de los catalizadores 1Ti y 2FeTi.

Los catalizadores 3Ti y 4FeTi, preparados sin adición de ácido oxálico, muestran una mayor definición cristalina con una baja área superficial de  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en ambos casos, aspecto mostrado por el análisis XDR que presenta difractogramas muy bien definidos y coincidentes plenamente con las líneas de intensidad de una estructura cristalina, como la de referencia correspondiente al patrón de anatasa (referencia JCPDS 21-1272), como se aprecia en la figura 4.13.

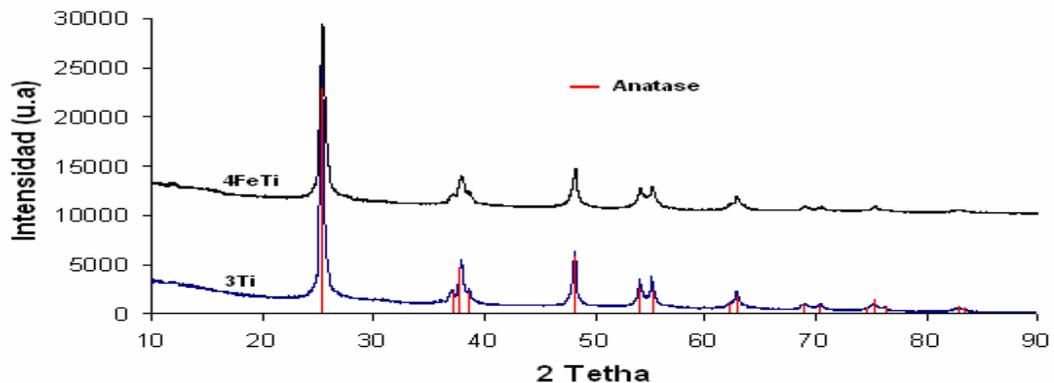


Figura 4.13 Difractogramas de los catalizadores 3Ti y 4FeTi.

Se destaca que la inclusión del metal de hierro no forma especies cristalinas definidas, manteniéndose la estructura de la anatasa, lo cual indica que la presencia de especies aisladas de hierro pueden estar presentes pero que por efecto de la baja concentración no alcanzan a formar especies cristalinas tipo ferrita, entre otros, lo cual podría modificar el difractograma exclusivo de la anatasa que se presenta en la figura 4.13.

## **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

### 4.4.5 Análisis Comparativo de la difracción de rayos X.

Esta técnica analítica es muy importante para coadyuvar en la evaluación de la inserción de especies metálicas dentro de un soporte con el fin de obtener su dispersión hasta el grado atómico y molecular.

Los materiales preparados con el soporte de titanía, no ofrecen un área superficial suficientemente para lograr la mejor dispersión de las especies metálicas. La facilidad de formación de la estructura cristalina del óxido de titanio con la temperatura, conduce a la estructura de la anatasa.

Por otra parte, el análisis XDR ayuda a confirmar en los materiales preparados con el soporte de sílice que su estructura no es cristalina, sino que su organización es de carácter amorfa sin importar la temperatura de calcinación en la preparación de los catalizadores. Esto, es fundamental para conseguir una buena dispersión metálica no sólo con hierro sino combinando dos metales como en la preparación de catalizadores hierro-molibdeno.

## **4.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)**

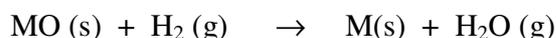
### 4.5.1 Aspectos Generales

Esta técnica de caracterización permite identificar las especies potencialmente reducibles, óxidos metálicos máxicos o soportados de los catalizadores, mediante la medida del hidrógeno consumido en función de la temperatura y de las condiciones de estudio escogidas. Dentro de las condiciones experimentales dadas, el conocimiento de la cantidad de H<sub>2</sub> consumido durante el TPR así como la temperatura correspondiente a los picos máxicos de reducción, constituyen una buena identificación del material sólido [13]. La TPR indica la estabilidad de los catalizadores óxidos en atmósfera reducida y permite también controlar la reproducibilidad de las preparaciones.

El principio de la técnica consiste en colocar una masa conocida de la muestra sólida que es atravesada por un flujo gaseoso de hidrógeno y sometida a un incremento controlado de

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

temperatura. La reducción de un óxido metálico MO por hidrógeno puede ser descrito por la reacción siguiente:



La tasa de reducción del óxido puede ser determinada de manera continua, es decir por la cuantificación del hidrógeno consumido o por la cantidad del agua formada. Para el caso del presente trabajo se opta por el hidrógeno consumido porque el agua no es necesariamente desorbida de su formación, lo cual puede crear una controversia de temperatura entre los picos de reducción reales y los registrados [2].

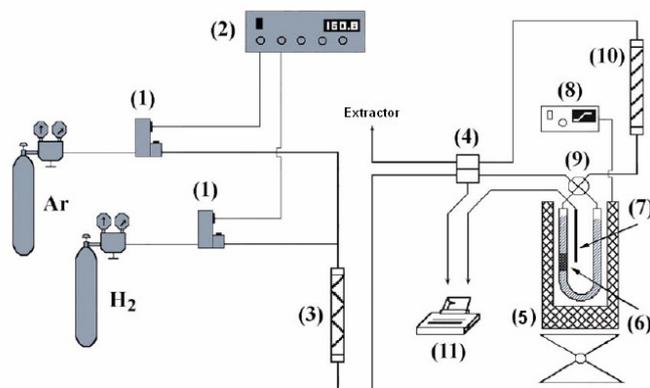
El perfil de reducción de una muestra depende de varios parámetros donde el valor varía según la literatura y hace necesario entonces optimizarla en función del sistema analizado. Por ejemplo, la velocidad de aumento de la temperatura donde el incremento del gradiente conduce a un refinamiento y desplazamiento de los picos de reducción hacia valores altos de temperatura mientras que la resolución se hace menor [14]. Por otra parte, un aumento de la concentración de gas hidrógeno dentro de la mezcla con gas diluyente (Ar, He o N<sub>2</sub>) provoca un desplazamiento de los picos de reducción hacia las bajas temperaturas y un tamaño de partícula elevado conduce a un alargamiento y desplazamiento de los picos de reducción hacia altas temperaturas [15].

Los análisis para el presente estudio son realizados dentro de las mismas condiciones con el fin de realizar la comparación de los resultados. Se utiliza una masa de 50 mg como punto de partida para los diferentes catalizadores, la cual es sometida a un flujo de 60 cm<sup>3</sup> STP.min<sup>-1</sup>, que contiene 6,7 % H<sub>2</sub> en Argón. El incremento de temperatura se efectúa linealmente entre 293 y 1173 K, con un gradiente de 15 K.min<sup>-1</sup>.

El montaje del equipo de TPR, como se aprecia en la figura 4.14 [2], está constituido de dos entradas de gas (Argón e hidrógeno) conectadas al flujómetro másico (2) tipo BROOKS 5878 que regulan los flujos de entrada por medio de válvulas (1), de un reactor en cuarzo que contiene la muestra a analizar (6) colocada dentro del horno (5) con temperatura programable (8), de un sistema de detección (4) compuesto por un catarómetro TCD y de un sistema de integración de datos (11). La temperatura (7) y la cantidad de hidrógeno consumido (4) son registradas de

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

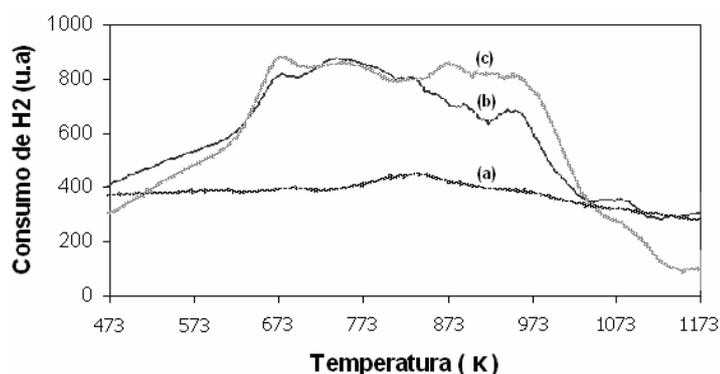
manera continua. El agua formada dentro del reactor es capturada por el horno y el tamiz molecular de 5 Å (10).



**Figura 4.14** Esquema del montaje de TPR. (1) válvulas de entrada de gas, (2) flujómetro másico, (3) mezclador, (4) catarómetro, (5) horno, (6) reactor, (7) termocupla, (8) regulador de temperatura del horno, (9) válvula by-pass, (10) tamiz molecular y (11) sistema de captura de datos.

El reactor es un tubo de cuarzo en U de 6,6 mm de diámetro interior, donde se coloca la muestra pesada entre dos trozos de lana de cuarzo para asegurarla. El sistema de detección es un catarómetro que funciona por la medida de la tensión de desequilibrio de un puente de Wheastone y la respuesta es proporcional a la diferencia de conductividad térmica entre los flujos de entrada y salida. El argón es utilizado como diluyente por su conductividad térmica diferente a la del hidrógeno, lo que permite una mejor cuantificación del H<sub>2</sub> consumido [2].

Para el catalizador 2FM (Fe 0,5%-Mo 0,1%), el análisis TPR se realiza con una masa de catalizador de 51,0 mg (espectro (a)) como se observa en la figura 4.15, donde comparativamente con los otros dos ensayos realizados con 199,4 mg (espectro (b)) y 306,3 mg (espectro (c)), no hay consumo de hidrógeno. Los espectros (b) y (c) muestran un mayor consumo de hidrógeno pero distribuido en todo el intervalo de temperatura sin presentar los picos característicos de las especies reducibles de hierro y molibdeno. En estos dos espectros los consumos de hidrógeno son similares, indicando que el incremento de masa no tiene efecto sobre la información de las especies reducibles, definiéndose para los siguientes ensayos una masa de 100 mg de catalizador para realizar el estudio de TPR.

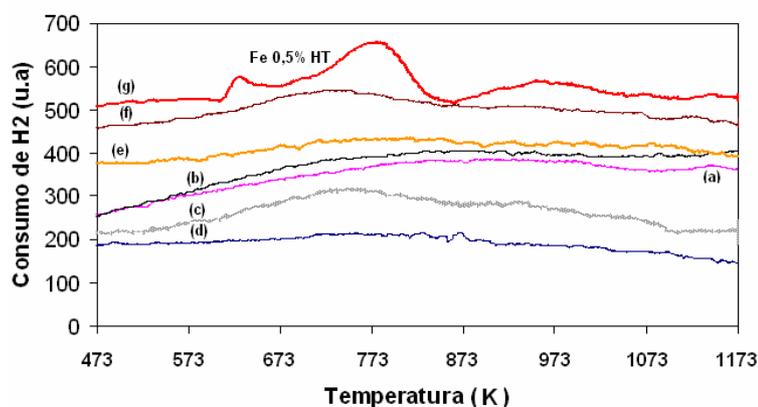


**Figura 4.15** Espectro TPR comparativo del catalizador 2FM (Fe0,5%-Mo0,1%). (a) TPR con masa de 51 mg, (b) masa de 200 mg, (c) masa de 306 mg.

#### 4.5.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice.

El análisis de reducción a temperatura programada para esta serie de catalizadores, permite establecer que no hay en los catalizadores 1S, 2F, 3F, 4F, 5F y 6F especies potencialmente reducibles de hierro, es decir óxidos de hierro libres que puedan consumir el hidrógeno en la reacción de reducción. En la figura 4.16, se pueden observar los espectros de los diferentes catalizadores. La curva TPR para el soporte (SiO<sub>2</sub>) presenta un bajo consumo de hidrógeno con incremento leve hasta 873 K y luego se estabiliza. Todos los catalizadores presentan un comportamiento similar debido a la baja concentración y alta dispersión de los óxidos metálicos en el soporte. En el caso del catalizador (g) correspondiente al sólido 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>) se presenta un pico de consumo de hidrógeno significativo en 785 K con un hombro en 632 K. El valor de consumo está dado por la relación de 0,672 moles de H<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> de Fe, valor que está cerca del valor teórico de 0,5 mol de H<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> de Fe correspondiente a la reducción de Fe<sup>+3</sup> hasta Fe<sup>+2</sup>. Así, el pico a 785 K puede asociarse a la reducción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vía FexO [15], o reducción de la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) hasta wustita (FeO) [16]. El hombro en 632 K se atribuye a la reducción de hematita hasta magnetita, es decir α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El consumo de hidrógeno se mide a través del valor del área debajo del pico, relacionándola con los datos del boucle o volumen de calibración del equipo que se realiza con seis inyecciones para tomar el promedio del área de calibración.

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

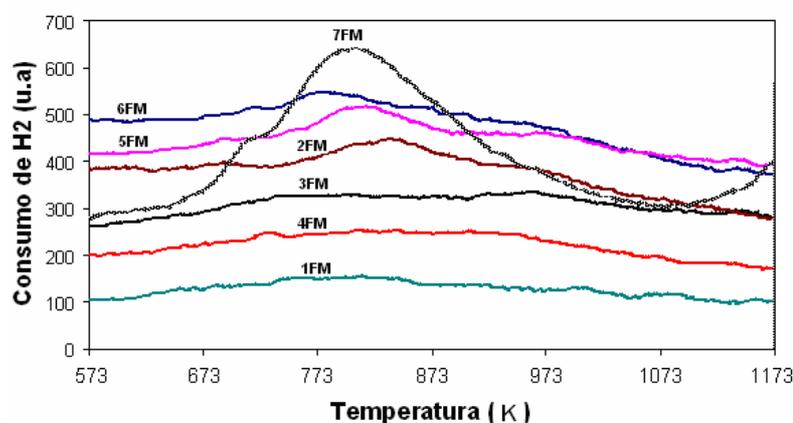


**Figura 4.16** Espectro TPR de catalizadores de hierro soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1S (soporte de sílice, (b) catalizador 2F (Fe 0,1%/SiO<sub>2</sub>), (c) catalizador 3F (Fe 0,3%/SiO<sub>2</sub>), (d) catalizador 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>), (e) catalizador 5F (Fe 0,7%/SiO<sub>2</sub>), (f) catalizador 6F (Fe 1,0%/SiO<sub>2</sub>) y (g) catalizador 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>).

La diferencia del valor encontrado de consumo de hidrógeno respecto al valor teórico de reducción de las especies de hierro, está en la interacción de los metales con el soporte de sílice, lo cual estabiliza termodinámicamente la presencia de fases inestables (maghemita y wustita) antes y después de la reducción y suprime la formación de grandes cristales de óxido de hierro [15]. A temperaturas superiores de 873 K, la formación de wustita (FeO) estable es posible, por tanto el pico a 815 K representa la reducción directa de parte de la hematita hasta  $\alpha$ -Fe [17].

### 4.5.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice.

Al igual que en el caso de los catalizadores de hierro, este grupo de materiales que contienen dos metales: hierro y molibdeno, no presentan consumo de hidrógeno significativo a lo largo del intervalo de temperatura del análisis de reducción como se aprecia en la figura 4.17. El comportamiento es similar en todos los catalizadores de la serie excepto el catalizador 7FM (Fe 0,5%-Mo 1,0%) que presenta diferencia en la preparación por la no adición de ácido inorgánico para el control de la disolución de las sales precursoras.



**Figura 4.17** Espectro TPR de catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice. 1FM (Fe0,5%-Mo0%), 2FM (Fe0,5%-Mo0,1%), 3FM (Fe0,5%-Mo0,3%), 4FM (Fe0,5%-Mo0,5%), 5FM (Fe0,5%-Mo0,7%), 6FM (Fe0,5%-Mo1,0%) y 7FM (Fe0,5%-Mo1,0%)

La no presencia de picos de consumo de hidrógeno, indica que no hay especies potencialmente reducibles de hierro ni de molibdeno, pero puede admitirse que el ligero consumo que se observa en los catalizadores 2FM, 5FM y 6FM puede darse por especies metálicas dispersas que están estabilizadas termodinámicamente dentro de la matriz de sílice y evita la formación de grandes cristales de óxidos [15].

Para el catalizador 7FM, se presenta un pico de máximo consumo de hidrógeno en 809 K y un hombro en 713 K. De acuerdo con la bibliografía para catalizadores de Fe-Mo se espera tener un espectro TPR con dos picos máximos de consumo de H<sub>2</sub> para la reducción de óxidos de molibdeno en los valores de temperatura de 864 K y 1128 K, correspondientes a la reducción de MoO<sub>3</sub> hasta MoO<sub>2</sub> y de MoO<sub>2</sub> hasta Mo, respectivamente [18]. La presencia en pequeñas cantidades, por ejemplo de 0,5 %Fe, influye sobre la distribución de las especies de molibdeno sobre el soporte de sílice y los picos del hierro no se identifican en el espectro TPR porque están ocultos dentro de los del molibdeno [18]. Pero, el hombro en 713 K se puede atribuir a la reducción de la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) hasta wustita (FeO) [16].

El valor de consumo para el pico en 809 K para el catalizador 7FM, está dado por la relación de 0,99 moles de H<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> de Mo, valor que corresponde exactamente al valor teórico de 1,0 mol de H<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> de Mo atribuido a la reducción de MoO<sub>3</sub> hasta MoO<sub>2</sub>, que indicaría una aglomeración de óxidos de molibdeno y que no hay dispersión.

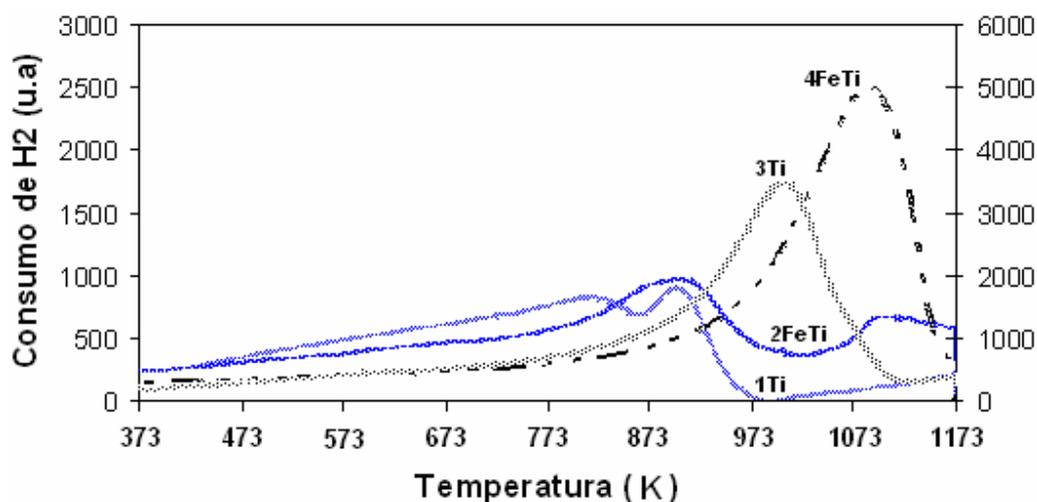
## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

Dado que no se presenta consumo de hidrógeno por parte de los catalizadores de la serie de hierro y molibdeno soportados sobre sílice, se concluye que existe dispersión en la matriz del soporte, donde la interacción con el soporte permite estabilizar las fases de los óxidos metálicos.

### **4.5.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania.**

La gráfica 4.18, muestra los espectros de los catalizadores 1Ti, 2FeTi, 3Ti y 4FeTi, donde en todos los casos se observan picos de consumo de hidrógeno. Los espectros de color azul correspondientes a los catalizadores 1Ti y 2FeTi, presentan menor consumo de hidrógeno que los catalizadores 3Ti y 4FeTi que aparecen en líneas discontinuas de colores negros y relacionados con la escala de valores de consumo de H<sub>2</sub> del lado derecho de la gráfica en la figura 4.18.

Los óxidos de metales de transición son empleados como catalizadores por la presencia de sitios activos para la adsorción de moléculas, donde generalmente las propiedades químicas de los centros activos pueden ser ajustadas mezclándolos con óxidos de soporte, así se logra promover el desempeño catalítico por la interacción de los dos cationes [19]. Este aspecto juega un papel importante en la superficie de los catalizadores de hierro sobre titania, donde los iones Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> y Ti<sup>+4</sup> que presentan radios iónicos similares de 0,084, 0,074 y 0,064 nm, respectivamente, conducen a reacciones de transferencia de carga que originan especies reducibles detectadas en la evaluación de TPR.



**Figura 4.18** Espectro TPR de los catalizadores 1Ti (soporte titania), 2FeTi (Fe 0.5%/TiO<sub>2</sub>), 3Ti (soporte de titania) y 4FeTi (Fe 0.5%/TiO<sub>2</sub>).

#### **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

Los óxidos de soportes actúan como un eficiente activador de oxígeno y promueven la estabilidad y reactividad de los centros activos metálicos debido a la interacción metal-soporte [20]. La mayoría de las especies de Fe y Ti sobre la superficie están como  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Ti}^{+4}$ , y el incremento de  $\text{Ti}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  en superficie son causadas por disolución de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dentro de  $\text{TiO}_2$  [19]. Estas reacciones de transferencia de carga en superficie, está relacionada con la alta reducibilidad del hierro en la estructura de óxidos mixtos tipo Fe-O-Ti, favoreciendo la formación de especies  $\text{Ti}^{+3}$  a partir del  $\text{Ti}^{+4}$ , razón por la cual se observa un mayor consumo de hidrógeno en los catalizadores de titania preparados sin adición de ácido oxálico, lo cual conduce a una mayor aglomeración del material.

El hierro soportado en titania, incrementa el consumo de  $\text{H}_2$  respecto a los soportes de titania. Este aspecto se observa entre los catalizadores 2FeTi y 1Ti e igualmente entre los catalizadores 4FeTi y 3Ti. En el primer caso del catalizador 2FeTi, se observan dos picos de consumo de  $\text{H}_2$  con un máximo en 903 K cuyo valor está dado por la relación de 1.73 moles de  $\text{H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de Fe, valor cercano al teórico de 1,33 mol de  $\text{H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de Fe atribuido a la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hasta  $\alpha\text{-Fe}$  vía intermedio de  $\text{Fe}_x\text{O}$ . El segundo pico se presenta en 1102 K con valor de consumo de 1,12 moles de  $\text{H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de Fe, valor cercano al teórico de 1,0 moles de  $\text{H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de Fe atribuido a la reducción de FeO hasta Fe. El pico de máximo consumo de hidrógeno de la titania se ubica en 903 K con un valor muy pequeño de 0,0033 moles de  $\text{H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de Ti muy alejado del valor teórico de 0,5 moles de  $\text{H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de Ti correspondiente a la reducción de  $\text{Ti}^{+4}$  a  $\text{Ti}^{+3}$ , por tanto se puede atribuir a pequeñas reducciones que sufre la estructura de  $\text{TiO}_2$ , posiblemente debidas a adsorción por efecto acido-base de Lewis con los átomos de oxígeno en la estructura de la titania.

Para los catalizadores 3Ti y 4FeTi sólo hay un pico de consumo de  $\text{H}_2$ , que para el caso del soporte (catalizador 3Ti) está en 1011 K difiriendo en 100 K respecto del soporte del catalizador 1Ti, debido en principio al método de preparación que produce un sólido muy aglomerado cuando no se adiciona ácido oxálico en la preparación. Esto genera un sólido térmicamente estable que se reduce a una mayor temperatura. Por otra parte, el consumo es de 0,109 moles de  $\text{H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de Ti que es superior al del catalizador 1Ti, pero alejado del valor teórico de 0,5 moles de  $\text{H}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de Ti, correspondiente a la reducción de  $\text{Ti}^{+4}$  a  $\text{Ti}^{+3}$ . Para el catalizador 4FeTi, se observa un solo pico de consumo de  $\text{H}_2$  como en el caso del catalizador 3Ti, pero desplazado

## **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

hacia 1097 K y de mayor área de consumo de  $H_2$ , lo que muestra la incidencia del óxido de hierro disuelto dentro del óxido de titanio produciendo el incremento de especies reducibles [19]. Este pico de consumo de hidrógeno por arriba de los 1023 K corresponde a la reducción de las especies de Fe y Ti que sobre la superficie están como  $Fe^{+3}$  [21] y  $Ti^{+4}$ , y el incremento de  $Ti^{+3}$  y  $Fe^{+3}$  en superficie son causadas por disolución de  $Fe_2O_3$  dentro de  $TiO_2$ .

La evaluación de TPR de los materiales de esta serie de catalizadores, permite establecer que el método de preparación sol-gel para el soporte de titania no conduce a las características requeridas de una alta dispersión metálica como se presenta con los catalizadores soportados sobre sílice, aunque la adición de ácido oxálico en algo mejora la dispersión.

### 4.5.5 Análisis comparativo de la Reducción a Temperatura Programada.

Los catalizadores de hierro y de hierro-molibdeno soportados sobre sílice, son muy homogéneos en su composición cuando se realiza el control de la disolución de las sales precursoras. Esto se confirma por los resultados de TPR que no muestran consumos significativos de hidrógeno en el intervalo de temperatura, indicando que los óxidos metálicos están dispersos en la matriz del soporte y no alcanzan a formarse especies aisladas de óxidos de los metales.

Por el contrario, los catalizadores soportados sobre titania no conducen a materiales con buena dispersión metálica y se presentan especies reducibles observadas por los picos de consumo de  $H_2$  en los espectros de TPR. El aspecto importante en estos materiales son las reacciones de transferencia de carga que producen diferentes especies de hierro y titanio en superficie y la posible interacción metal-soporte que se observa por los volúmenes de  $H_2$  consumido cuando hay diferente aglomeración de los materiales. Se concluye que hay un mayor consumo de  $H_2$  cuando el material presenta una alta aglomeración, es decir sin la adición del ácido oxálico en la preparación.

## **4.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)**

### 4.6.1 Aspectos Generales.

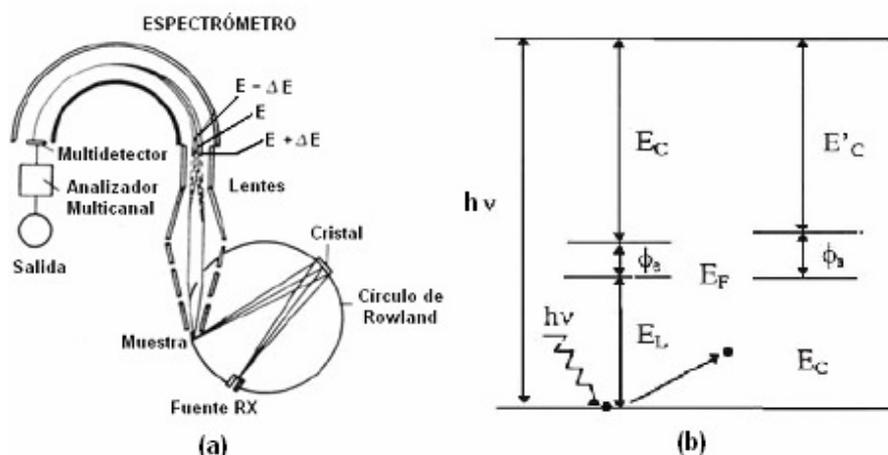
La espectroscopia de electrones inducida por rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica de análisis de superficie que permite obtener la siguiente información:

- La composición química y la concentración relativa de los diferentes constituyentes de la muestra dentro de las primeras capas superficiales (5-50 Å)
- El ambiente químico de los diferentes elementos (distinción entre un metal y sus óxidos)

Esta técnica es de gran aporte para el presente trabajo, ya que permite establecer la homogeneidad del material al comparar la composición química en superficie como en la masa del catalizador (bulk). De igual manera, los valores de energía de enlace para hierro y molibdeno pueden indicar la presencia de especies aisladas o la interacción con el soporte.

El espectrómetro utilizado en este trabajo es un VG (Vacuum Generators) ESCA 3 operando bajo ultra vacío de  $5 \times 10^{-7}$  Pa. Está constituido de una cámara de preparación y de una cámara de análisis conectada por un fuelle metálico. La muestra en forma de pastilla colocada sobre una rejilla, es desgasificada a temperatura ambiente dentro de la cámara de preparación antes de ser analizada. La radiación X proviene de la línea  $K_{\alpha}$  del magnesio ( $h\nu = 1253,6$  eV). El analizador está acoplado a un sistema de tratamiento informático de espectros.

El principio de la técnica consiste en bombardear la muestra a analizar por medio de una radiación electromagnética de energía  $h\nu$  en el dominio de los rayos X (1 a 2 KeV). Usualmente las emisiones  $K_{\alpha}$  provienen de cátodos de aluminio ( $h\nu = 1486,6$  eV) o magnesio ( $h\nu = 1253,6$  eV). Los fotones absorbidos por los átomos generan emisión de electrones, llamados fotoelectrones (Figura 4.19a). Estos fotoelectrones provienen de los niveles energéticos atómicos de los diferentes elementos y son analizados en número y en energía por un detector (Figura 4.19b) [22].



**Figura 4. 19** Técnica de la Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X. (a) esquema del aparato (b) principio de la espectroscopia XPS.

La energía cinética  $E_C$ , medida está directamente relacionada a la energía del enlace  $E_L$ , de los electrones en los diferentes orbitales atómicos, entonces por el principio de conservación de la energía, se tiene:

$$h\nu = E_C + E_L + \phi_e \quad (1)$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente y  $\phi_e$  es el potencial de extracción necesario para ser extraídos e impulsados los electrones en el vacío para su análisis por el espectrómetro.

Puede existir una diferencia entre el potencial de extracción de la muestra,  $\phi_e$  y el del analizador  $\phi_a$ , esto produce una ligera variación entre la energía cinética medida por el analizador,  $E'_C$  y la del electrón extraído,  $E_C$ . La relación (1) se transforma entonces en:

$$h\nu = E'_C + E_L + \phi_a \quad (2)$$

$\phi_a$ , es una constante del equipo de XPS llamado la función de trabajo del espectrofotómetro.

Si los fotones incidentes tienen un poder de penetración del orden de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , la profundidad del análisis, ligada al recorrido libre promedio de los fotoelectrones, está limitada a algunas decenas de angstroms. La gama de energía cinética variando entre 400 y 1400 eV, permite estudiar los electrones de los niveles internos de los compuestos.

## **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

Durante el análisis de muestras no conductoras o débilmente conductoras, la extracción de fotoelectrones induce en la superficie la aparición de cargas positivas, que disminuyen la energía cinética aparente de los fotoelectrones. Esto se traduce en un desplazamiento de los picos hacia energías de enlace más elevadas [2].

Con la ayuda de la fórmula (3) se calcula la relación de concentraciones ( $C_A/C_B$ ) para dos elementos A y B [20], utilizando las superficies de los picos (S), las secciones eficaces de los niveles considerados ( $\sigma$ ) dados por Scofield [23], los números de pasos en energía correspondiente a la acumulación (n) y la energía de los electrones ( $E_C$ ).

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{S_A \sigma_B n_B}{S_B \sigma_A n_A} \sqrt{\frac{E_C B}{E_C A}} \quad (3)$$

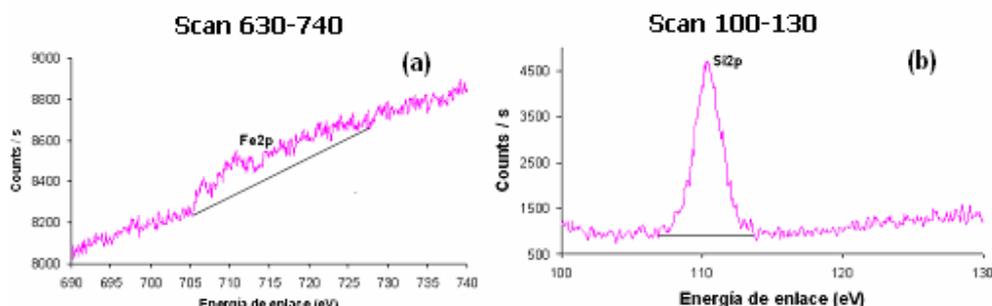
Sin embargo, esta relación es muy aproximada y un cierto número de parámetros puede perturbar la intensidad de las líneas (presencia de depósitos de carbono, rugosidad, entre otros). La precisión obtenida es del orden del 10 % en el mejor de los casos.

### 4.6.2 Catalizadores de hierro soportados sobre sílice.

Por el análisis XPS, se pretende confirmar la homogeneidad del material a través de la comparación con los datos de partida en la preparación del material, que para el caso del catalizador 4F preparado con 0,5%wt Fe sobre sílice, se encuentra una diferencia de 0,38 % (0,9 % del reporte de XPS comparado con 0,5 % del valor teórico, tabla 4.18) para la composición del hierro, cantidad significativa que indica que la composición en la superficie no es la misma que al interior del material. Pero, esta cuantificación es demasiado especulativa debido a la cantidad ínfima de hierro comparada con la proporción de silicio, en este sentido se toma como una buena aproximación.

Los espectros XPS de la figura 4.20, muestra las curvas características para el hierro (scan 690-740) con pico máximo de energía de enlace en 710,6 eV y para el silicio (scan 100-130) con máximo valor de energía de enlace en 110,4 eV. El valor del hierro es próximo al valor para Fe (III) en el  $Fe_2O_3$  que corresponde a 710,9 eV [24].

**CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**



**Figura 4.20** Espectro XPS del catalizador 4F ( $\text{Fe}_{0.5}/\text{SiO}_2$ ). (a) Fe2p (b) Si2p.

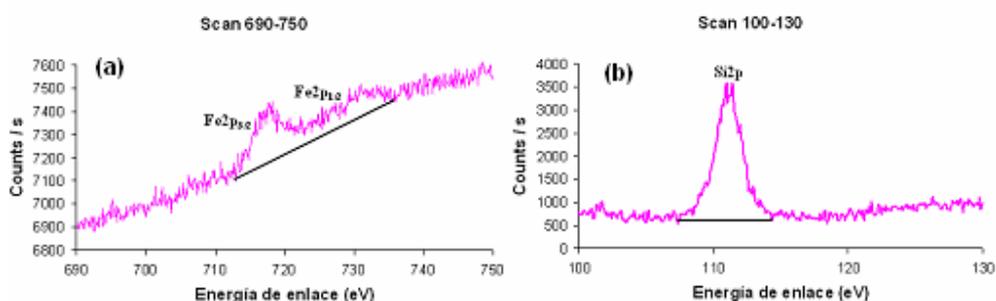
La información de los porcentajes atómicos de los elementos se obtiene de la relación de las áreas (el equipo las calcula mediante software interno) bajo los picos de cada elemento, los cuales reportan el 0,9 % atómico para Fe y 99,1 % para silicio como se observa en la tabla 4.17. Los datos teóricos para el material analizado dan los valores de 0,5 % Fe y 99,5 % Si.

**Tabla 4.17** Resultados del análisis XPS para catalizadores de hierro soportados sobre sílice.

Material	Hierro (Fe2p)			Silicio (Si2p)			% Atómico teórico	
	$E_L$ (eV)	Área (N)	% atómico	$E_L$ (eV)	Área (N)	% atómico	Fe	Si
Catal.4 F	710,6	54,2	0,9	110,4	5856,2	99,1	0,5	99,5
Catal.7 F	717,7	58,1	1,2	111,4	4705,2	98,8	0,5	99,5

Con el propósito de realizar la comparación de esta técnica de XPS con un material de similar composición (Fe 0,5%) pero sin control de disolución de las sales precursoras, se toma el catalizador 7F al cual no se le adiciona ácido inorgánico como control de disolución. La figura 4.21 muestra las curvas para el hierro (scan 690-750) con pico máximo de energía de enlace en 717,7 eV y para el silicio (scan 100-130) con máximo valor de energía de enlace de 111,4 eV. El porcentaje atómico del elemento Fe es mucho mayor, 1,2 % comparado con 0,9 % (tabla 4.17), indicando una mayor concentración de hierro en superficie y corroborando una menor dispersión del hierro dentro de la matriz de sílice.

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

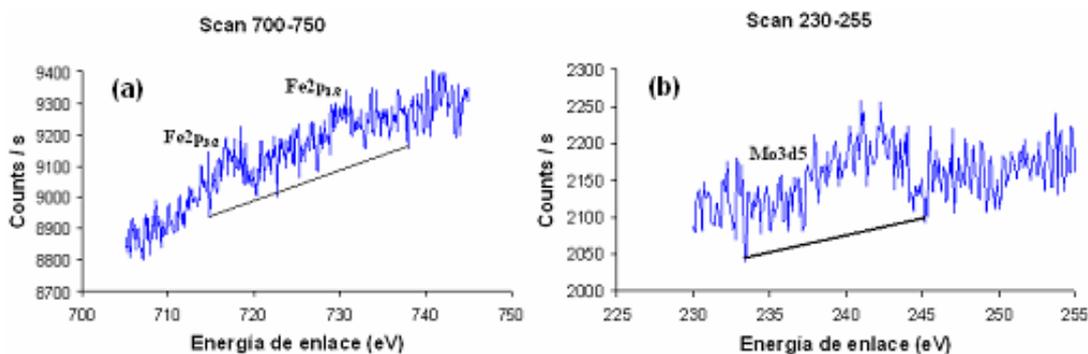


**Figura 4.21** Espectro XPS del catalizador 7F (Fe 0,5/SiO<sub>2</sub>). (a) Fe2p (b) Si2p.

Se concluye que la composición del material en superficie no es la misma que en la masa de los catalizadores de hierro analizados, debido en primera instancia al porcentaje muy bajo del hierro utilizado en la preparación del material. Pero, esta estimación que para el caso del catalizador 4F es especulativa, no lo es en el catalizador 7F que muestra un área de mejor definición y cuantificación para la zona de hierro.

### 4.6.3 Catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice.

Para esta serie de catalizadores que presentan dos metales incorporados en la matriz del soporte de sílice, se seleccionaron para el análisis los catalizadores con mayor porcentaje de hierro y molibdeno: catalizadores 5FM (Fe0,5%-Mo0,7%), 6FM (Fe0,5%-Mo1,0%) y 7FM (Fe0,5%-Mo1,0%). Los espectros se presentan en las figuras 4.22, 4.23 y 4.24 respectivamente. Por otra parte, es bastante aproximado hacer un análisis cuantitativo de composición elemental superficial sobre la base de relacionar los porcentajes atómicos de hierro y molibdeno, ya que en especial los picos de hierro no son significativos para realizar esta evaluación.



**Figura 4.22** Espectro XPS del catalizador 5FM (Fe0,5%-Mo0,7%). (a) Fe2p (b) Mo3d<sub>5</sub>.

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

El espectro de la figura 4.22 del catalizador 5FM, correspondiente a un porcentaje de Fe 0,5% y Mo 0,7%, presenta los dos picos de Fe2p con un valor máximo de energía de enlace en 716,50 eV y para el molibdeno se localiza el valor de energía de enlace máximo en 241,20 eV (tabla 4.18). El valor de 716,50 eV para el hierro está alejado del correspondiente a Fe (III) en el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se ubica en 710,9 eV, indicando que esta especie aislada no está presente en la muestra y probablemente existe una fuerte interacción con el soporte de sílice de tal forma que ocurre un desplazamiento del pico. Para el caso del molibdeno, el pico Mo3d5 del Mo(VI) en MoO<sub>3</sub> se localiza en 232,4 eV, de tal forma que el valor encontrado de 241,2 eV indica que no está presente esta especie aislada en el catalizador y puede estar inmersa en la sílice con una fuerte interacción con el soporte.

**Tabla 4.18** Resultados del análisis XPS para los catalizadores 5FM y 7FM.

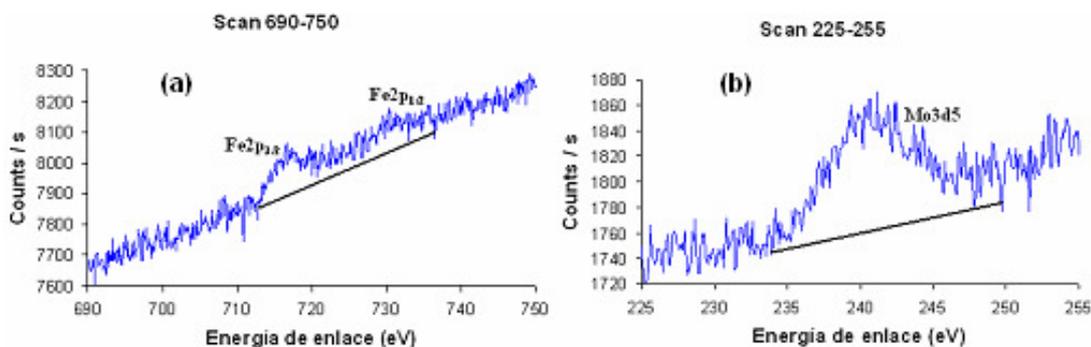
Material	Hierro (Fe2p)	Molibdeno(Mo3d5)
	E <sub>L</sub> (eV)	E <sub>L</sub> (eV)
Catalizador 5FM	716,5	241,2
Catalizador 7FM	717,4	240,1

El catalizador de mayor porcentaje de molibdeno de esta serie que corresponde a 6FM (Fe0,5%-Mo1,0%), que se presenta en la figura 4.23. La zona de Fe 2p (scan 690-750), muestra un pico de valor máximo de energía de enlace en 716,6 eV y para el molibdeno (scan 225-255) con máximo valor de energía de enlace de 241,2 eV. El valor de 716,6 eV para el hierro está alejado del correspondiente a Fe(III) en el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se ubica en 710,9 eV, indicando que esta especie no está presente como especie aislada en la muestra. Una aproximación permite establecer que los porcentajes atómicos relativos entre el Fe y Mo son, para el hierro es de 46,8 % y para el molibdeno de 53,2 %, valores que comparados con los teóricos de 46,2 % para Fe y de 53,8 % para Mo, como se observa en la tabla 4.19, son similares y se puede concluir que la composición en superficie es la misma que en el bulk, indicando una muy buena homogeneidad del material.

**Tabla 4.19** Resultados del análisis XPS para el catalizador 6FM (Fe0,5%-Mo1,0%).

Material	Hierro (Fe2p)			Molibdeno(Mo3d5)			% Atómico teórico	
	E <sub>L</sub> (eV)	Área (N)	% atómico	E <sub>L</sub> (eV)	Área (N)	% atómico	Fe	Mo
Catal.6FM	716,6	43,7	46,8	241,2	49,6	53,2	46,2	53,8

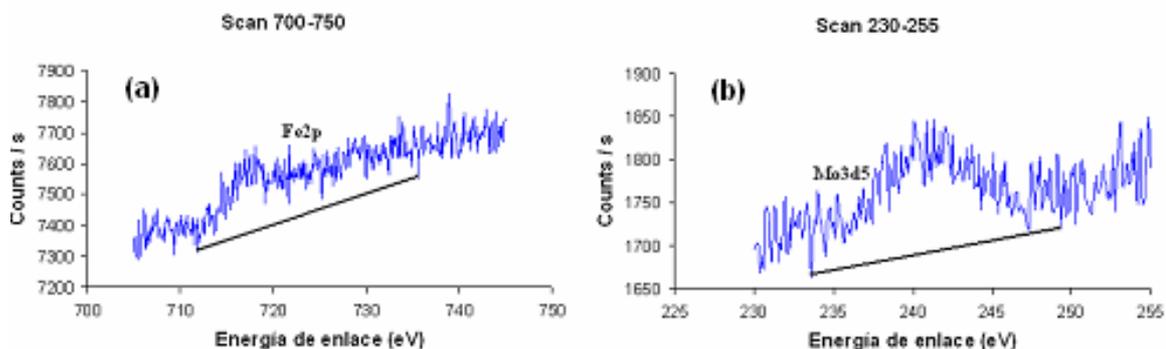
## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.



**Figura 4.23** Espectro XPS del catalizador 6FM (Fe0.5%-Mo1.0%). (a) Fe2p (b) Mo3d5.

La técnica XPS aplicada al catalizador 7FM (figura 4.24), muestra los espectros de las curvas para el hierro que resalta sólo el pico de Fe2p<sub>3/2</sub> en la zona escaneada entre 710-740 con máximo valor de energía de enlace en 717,4 eV y para el molibdeno escaneado entre 230-255, el pico de máximo valor de energía de enlace se localiza en 240,10 eV.

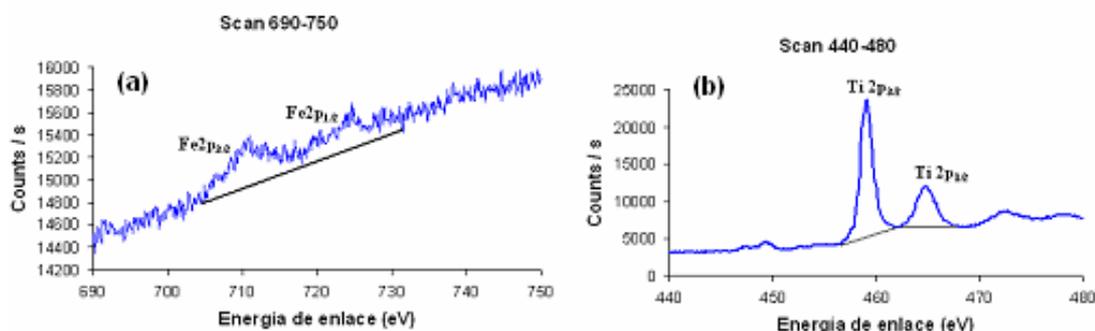
El valor de 717,4 eV para el hierro (ver tabla 4.18), está alejado del correspondiente a Fe (III) en el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se ubica en 710,9 eV, indicando que esta especie no está presente en la muestra como especie aislada y puede estar presente a través de una fuerte interacción con el soporte. De la misma manera, el valor encontrado de 240,1 eV para el pico Mo3d5 del Mo(VI) en MoO<sub>3</sub>, está alejado del valor teórico que se localiza en 232,4 eV, indicando que no está presente esta especie aislada en el catalizador y puede estar incorporada dentro de la sílice con una fuerte interacción con el soporte.



**Figura 4.24** Espectro XPS del catalizador 7FM (Fe0.5%-Mo1.0%). (a) Fe2p (b) Mo3d5.

4.6.4 Catalizadores de hierro soportados sobre titanía.

Los catalizadores de esta serie preparados por el método sol-gel, son analizados por la técnica XPS que pretende comprobar que el hierro difícilmente se logra insertar al grado atómico dentro de la estructura del soporte. Esto, se puede confirmar con los valores de la energía de enlace para el hierro Fe2p<sub>3/2</sub> que se localiza en los catalizadores 2FeTi en 710,6 eV y para el 4FeTi en 711,3 eV, valores muy cercanos al valor de 711,0 eV del Fe (III) del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual se desplaza hacia 712,1 eV cuando hay fuerte interacción con el soporte de titanía [25]. Por lo anterior, se establece que el metal de hierro esta como óxido puro mezclado con el óxido de titanio, aspecto que se confirma con los dos picos del titanio: Ti 2p<sub>3/2</sub> con máximo valor de energía de enlace en 459,0 eV para los dos catalizadores 2FeTi y 4FeTi y para el pico de Ti2p<sub>1/2</sub> con máximo de energía de enlace en 464,4 eV para 2FeTi y de 464,5 para 4FeTi, como se observa en la figuras 4.25 y 4.26.

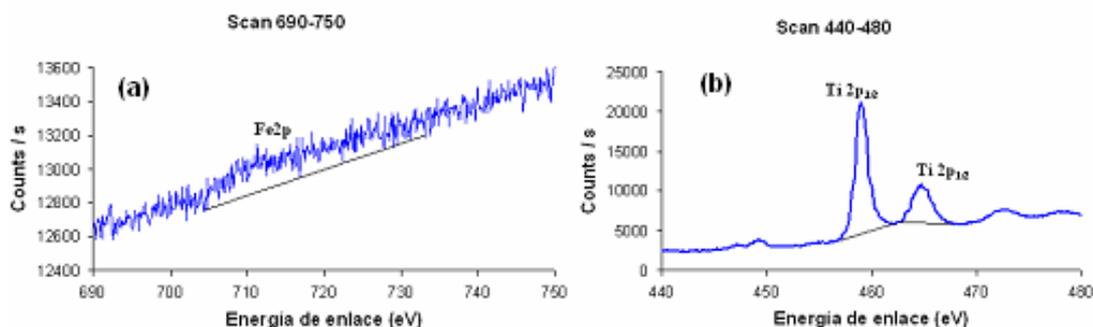


**Figura 4.25** Espectro XPS del catalizador 2FeTi (Fe0.5%). (a) Fe2p (b) Ti2p

Toshikazu et al [26], en su análisis de películas de gel de titanía reporta la presencia de los picos de titanía con dos valores máximos de energía de enlace en 458,8 eV y 464,4 eV, debidos al enlace Ti-O. Estos valores son exactamente los mismos encontrados en el análisis XPS del presente trabajo, tabla 4.20, concluyendo que el óxido de titanio en la preparación de los catalizadores de hierro soportados, resulta al final del proceso de preparación, una mezcla de los dos óxidos.

**Tabla 4.20** Resultados del análisis XPS para catalizadores de hierro soportados sobre titanía.

Material	Hierro (Fe2p) E <sub>L</sub> (eV)	Titanio	
		Ti2p <sub>3/2</sub> E <sub>L</sub> (eV)	Ti2p <sub>1/2</sub> E <sub>L</sub> (eV)
Catalizador 2FeTi	710,6	459,0	464,6
Catalizador 4FeTi	711,3	459,0	464,5



**Figura 4.26** Espectro XPS del catalizador 4FeTi (Fe0.5%). (a) Fe2p (b) Ti2p

#### 4.6.5 Análisis comparativo del análisis XPS.

La técnica XPS a través del análisis de composición química en superficie permite confirmar la homogeneidad de los catalizadores preparados con el control de disolución de las sales precursoras metálicas, al presentar la misma composición en superficie como en la masa global del material. Este aspecto se corrobora principalmente para el catalizador 6FM (Fe0,5%-Mo1,0%), el cual se puede analizar con mayor precisión con la relación de los porcentajes atómicos de los metales Fe y Mo que son valores del mismo orden, de tal forma que los porcentajes atómicos relativos de Fe (46,81 %) y Mo (53,19 %) dados por el análisis XPS, son muy cercanos a los valores teóricos calculados a partir de los datos de preparación del material, Fe (46,20 %) y Mo (53,79 %).

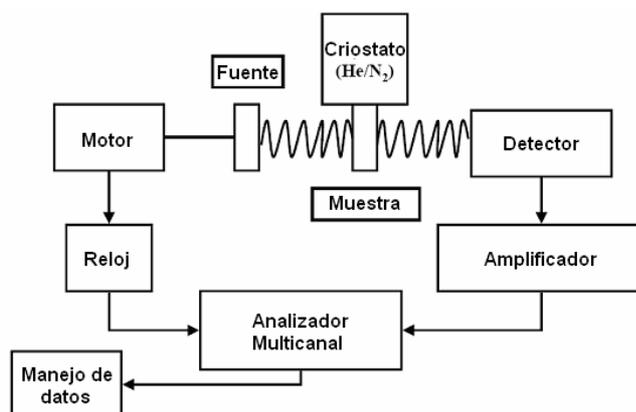
Se observa que los picos de Fe2p para los catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub> y de Fe-Mo/SiO<sub>2</sub> se encuentran desplazados del valor de 710,9 eV que corresponde al Fe (III) en el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual indica una fuerte interacción con el soporte de la sílice. Mientras que para los catalizadores de hierro soportado sobre titania, los valores de Fe2p son de 710,6 eV para el catalizador 2FeTi y de 711,3 eV para el catalizador 4FeTi, indicando que el hierro está como óxido puro mezclado con la titania, y no hay interacción con el soporte.

## **4.7 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

### 4.7.1 Aspectos generales

Las propiedades estructural y química de un átomo pueden ser estudiadas a partir de los cambios y degeneración de sus niveles de energía nuclear. Los cambios en el estado nuclear se observan utilizando espectroscopia de resonancia de rayos gamma (NGR) emitidos en una transición nuclear hacia el estado de reposo por un isótopo del elemento en estudio [22].

Se utiliza una fuente Mössbauer  $^{57}\text{Co}$  dispersada dentro de una matriz de Rhodio y de una potencia de 25 mCi. La energía promedio  $E_0$  disponible para NGR está en el rango de 5-150 KeV. El espectrómetro Mössbauer está compuesto de una fuente de rayos  $\gamma$ , de un absorbedor (sustancia a analizar) y de un detector (fotomultiplicador) como se aprecia en la figura 4.27 [2].



**Figura 4.27** Esquema del proceso de la espectroscopia Mössbauer.

La fuente que emite una radiación monocromática de energía  $E_0$  está montada sobre un vibrador electromagnético que le comunica una velocidad  $v$ . La energía emitida por efecto Doppler,  $E(v) = E_0 (1 + v/c)$  donde  $c$  = velocidad de la luz, permite excitar las resonancias en el absorbedor a las energías  $E_0 + E_{hf}$  [9]. Tres tipos de interacciones hiperfinas son accesibles por esta técnica [27] como se aprecia en la figura 4.28:

- *Interacciones eléctricas monopolares.*

Un desfase energético entre las líneas de emisión y de absorción aparece cuando los ambientes electrónicos de los núcleos emisor y absorbente son diferentes. Este desfase, llamado

#### **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

desplazamiento isomérico  $\delta$ , da las informaciones relativas al estado de valencia del átomo absorbente. Los valores de  $\delta$  son respectivamente de 0,0; 1,0 y 0,4 para  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

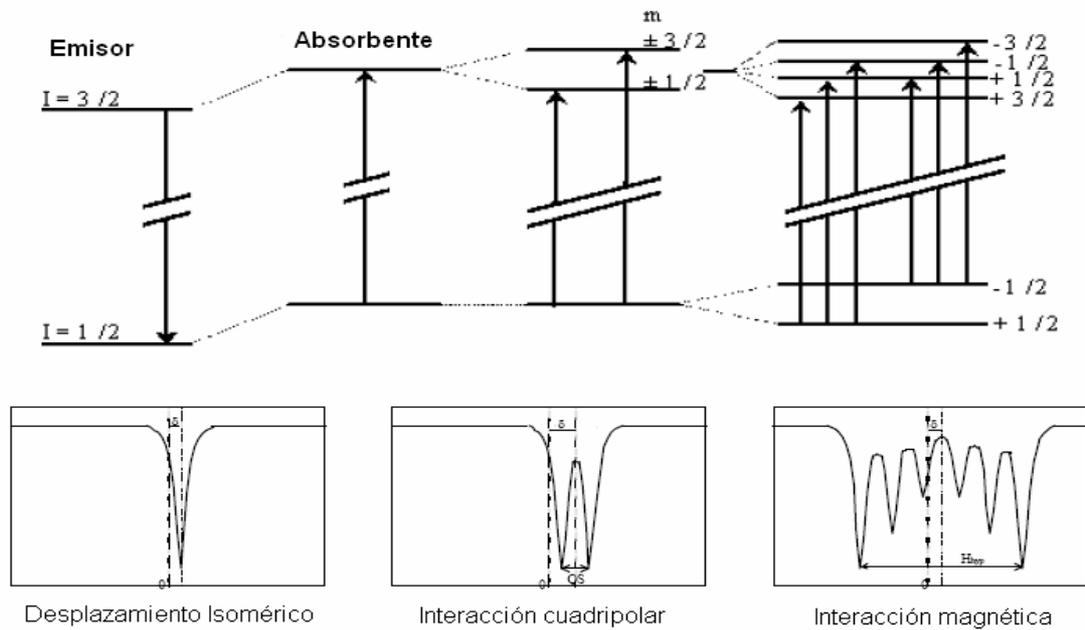
- *Interacciones eléctricas cuadripolares.*

El momento cuadripolar nuclear (no nulo si el spin  $I > 1/2$ ) interactúa con el gradiente del campo eléctrico creado por una distribución asimétrica de la carga electrónica del núcleo resonante y de las cargas de la red cristalina. Esta interacción caracteriza la simetría local de los sitios ocupados por el átomo resonante. El átomo de Fe, de spin  $3/2$  presenta un momento cuadripolar no nulo.

- *Interacciones magnéticas bipolares.*

Un núcleo atómico de spin  $I \geq 0$  posee un momento dipolar magnético pudiendo interactuar con la inducción magnética creada en el núcleo por su ambiente electrónico. Esta interacción magnética dipolar o efecto Zeeman nuclear induce un desdoblamiento de los niveles energéticos del núcleo. Las transiciones permitidas entre los subniveles del estado fundamental y los del estado excitado deben satisfacer las reglas de selección de las transiciones magnéticas dipolares:  $\Delta I = 1$  y  $\Delta I_z = 0 \pm 1$ , por tanto hay seis transiciones permitidas. Si los granos de la muestra son de pequeña talla, la agitación térmica permite al spin cambiar de dirección. Se observa un fenómeno de relajación con pérdida de la componente magnética y solo aparecen las interacciones eléctricas. El campo hiperfino equivale a la diferencia entre la energía de la transición mayor y menor.

Para este trabajo, la técnica Mössbauer ayuda a establecer si hay homogeneidad en el material preparado, y facilita la identificación de la valencia, el tipo de especie de hierro y su geometría espacial.



**Figura 4.28** Tipo de interacciones en espectroscopia Mössbauer.

#### 4.7.2 Catalizadores de hierro soportados sobre sílice.

Con el propósito de tener una información precisa sobre el tipo de especies de hierro que se encuentran en el material soportado sobre sílice y preparado por el método sol-gel, se toman como base de análisis los catalizadores 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>) y 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>) cuya diferencia está en la adición de ácido inorgánico en la preparación.

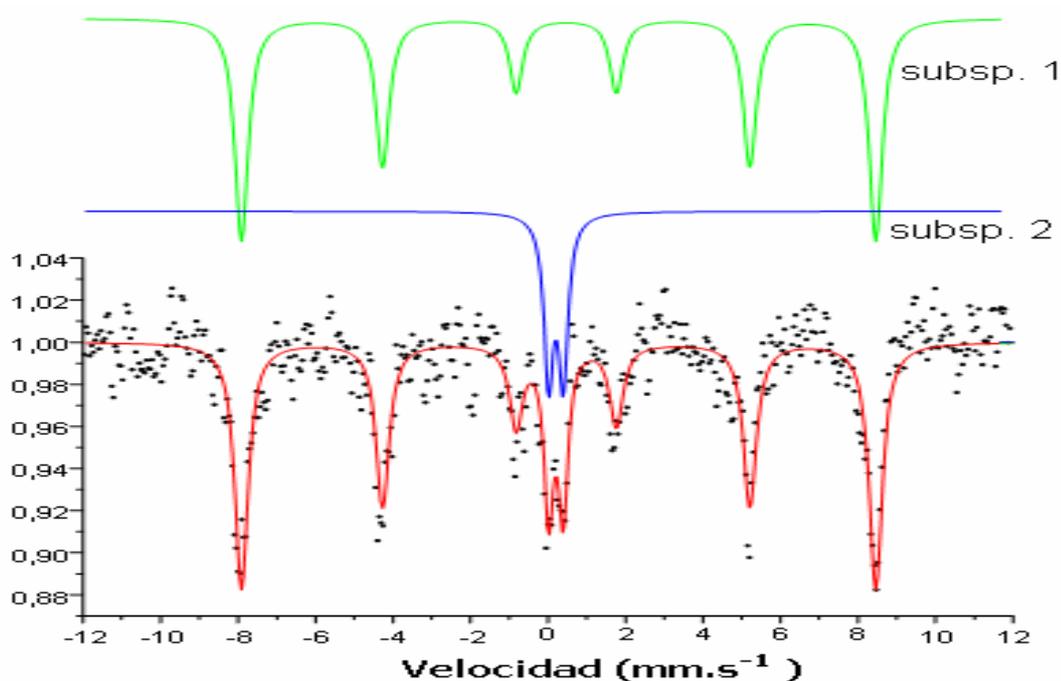
##### 4.7.2.1 Catalizador 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>).

El espectro Mössbauer se realiza con el espectrómetro (Wissel), calibrado por medio de una lámina de  $\alpha$ -Fe estándar, y el desplazamiento isomérico es expresado con respecto a este estándar a 293 K. El análisis del espectro es desarrollado con la ayuda del programa NORMOS. El análisis se presenta en dos subespectros para comparar las dos especies de hierro identificadas que se encuentran en la muestra.

De acuerdo con el espectro Mössbauer de la figura 4.29, respecto a las especies de hierro, solamente está presente en la muestra los iones de Fe<sup>3+</sup>. Los cationes Fe<sup>3+</sup> en los compuestos oxidicos tienen sus desplazamientos isoméricos (IS) en el rango de 0,1–0,5 mm.s<sup>-1</sup> mientras que los cationes Fe<sup>2+</sup> muestran los IS en el rango de 0,8-1,5 mm.s<sup>-1</sup> [27].

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

El subespectro 1 (Figura 4.29 y tabla 4.21) muestra la presencia de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) la cual está en la forma de pequeñas partículas. Esta suposición está soportada por el valor del campo hiperfino. El  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en la forma de grandes cristales muestra el valor de  $B_{\text{HF}}$  de 51,8 T a temperatura ambiente, mientras el observado es de  $B_{\text{HF}} = 50,8$  T. La presencia de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es clara a partir del valor del cuadruple (Quadrupole splitting, QS) igual a:  $-0,20 \text{ mm.s}^{-1}$ , porque ninguna otra fase de hierro tiene el sexteto y este valor negativo de QS.



**Figura 4.29** Espectro Mössbauer de la muestra “Catalizador 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>)”.

**Tabla 4.21.** Espectro Mössbauer del “Catalizador 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>)”- valores del análisis.

	<b>Subsp. 1</b>	<b>Subsp. 2</b>
Isomer shift $\delta$ (IS)	$0,38 \text{ mm.s}^{-1}$	$0,21 \text{ mm.s}^{-1}$
Quadrupole splitting $\Delta E_Q$ (QS)	$-0,20 \text{ mm.s}^{-1}$	$0,37 \text{ mm.s}^{-1}$
Hyperfine field $B_{\text{HF}}$	50,8 T	X
Relative area (%)	81	19

El subespectro 2 muestra el ión paramagnético  $\text{Fe}^{3+}$  probablemente diluido en la matriz de sílice. Los datos Mössbauer permiten concluir sobre la simetría para el sitio de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura. De acuerdo con Ménil and Parnetier [27, 28], los valores de los desplazamientos

## CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

isoméricos usuales para  $\text{Fe}^{3+}$  en el caso del espectro medido a temperatura ambiente son los siguientes:

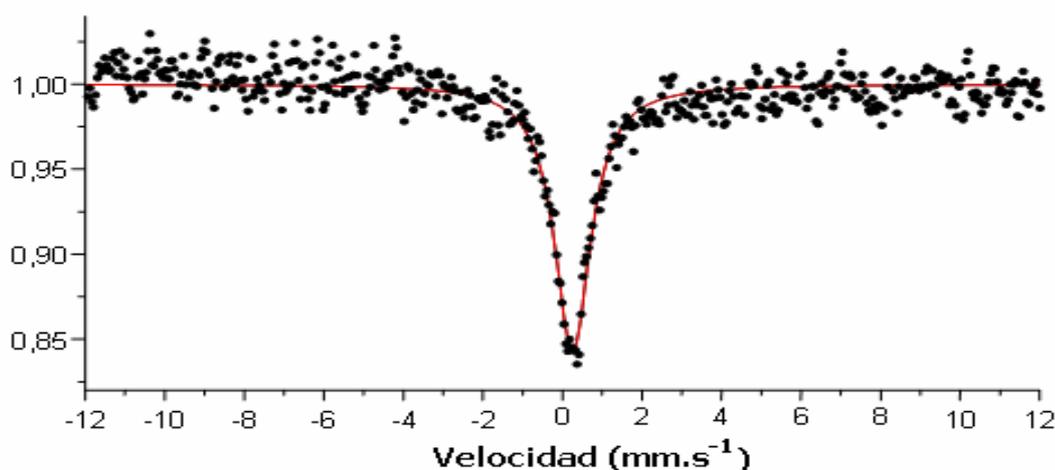
0,10 - 0,30  $\text{mm.s}^{-1}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  en un sitio tetraédrico

0,28 - 0,50  $\text{mm.s}^{-1}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  en un sitio octaédrico

Comparando el valor del desplazamiento isomérico  $\delta$  (0,21  $\text{mm.s}^{-1}$ ) con los rangos anteriores, se establece que el catión  $\text{Fe}^{3+}$  está en posición tetraédrica. Por otra parte, se puede establecer cual es la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  en la hematita y la de  $\text{Fe}^{3+}$  que está disuelta en la matriz de sílice. Esto se deduce del valor del área relativa del subespectro pertinente, para el caso del catalizador 7F considerando los resultados presentados en la tabla 4.21, se concluye que el 81 % del hierro total está en forma de hematita y el 19 % del hierro está disuelto dentro de la matriz de sílice.

### 4.7.2.2 Catalizador 4F (Fe 0,5%).

El espectro Mössbauer para este catalizador se presenta en la figura 4.30, realizado en las mismas condiciones del catalizador 7F con  $^{57}\text{Co}$  disperso en matriz de Rhodio. Se observa que no está presente la hematita ni otra fase separada de óxido de hierro, es decir que todo el hierro (III) está diluido dentro de la matriz de sílice, dado por el valor del 100 % para el área relativa que se observa en la tabla 4.22. En el presente trabajo, la técnica Mössbauer es de gran utilidad ya que permite confirmar que es necesario realizar el control de la disolución de la sal precursora de hierro y asegurar la lenta polimerización de la red de sílice.



**Figura 4.30** Espectro Mössbauer de la muestra "Catalizador 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>)"

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

A partir de la información dada en la tabla 4.22, principalmente en lo relacionado con el valor del desplazamiento isomérico  $\delta$  (IS) de  $0,26 \text{ mm.s}^{-1}$ , se puede concluir que la especie  $\text{Fe}^{3+}$  está en la posición tetraédrica.

**Tabla 4.22** Espectro Mössbauer del “Catalizador 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>)”- valores del análisis.

	Subsp. 1
Isomer shift $\delta$ (IS)	$0,26 \text{ mm.s}^{-1}$
Quadrupole splitting $\Delta E_Q$ (QS)	$-0,09 \text{ mm.s}^{-1}$
Hyperfine field $B_{\text{Hf}}$	N/A
Relative area (%)	100 %

En conclusión, las condiciones de preparación establecidas para este catalizador son las mejores para conseguir la homogeneidad del material y una buena dispersión metálica.

### CONCLUSIONES

La combinación de las diferentes técnicas analíticas utilizadas para la caracterización de los catalizadores metálicos soportados sobre sílice y titania, permite establecer que el método sol–gel es una alternativa apropiada para conseguir un material de gran área superficial y alta dispersión de las especies metálicas utilizadas en la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído. Por otra parte, las mismas condiciones de preparación por el método sol–gel, conducen a estructuras diferentes para los soportes de sílice y titania. Para la sílice, a través de su mecanismo de polimerización inorgánica, se consigue una dispersión metálica hasta el grado molecular para las especies activas de los óxidos de hierro y molibdeno, aspecto corroborado por los análisis de composición elemental mediante la técnica de espectroscopia XEDS acoplado al equipo de microscopía MET.

Los materiales soportados sobre titania y preparados por el método sol–gel, presentan un área superficial muy pequeña (método BET) para lograr la dispersión metálica. Este aspecto es confirmado por el análisis DRX que muestra la estructura cristalina de la anatasa. En comparación con los catalizadores soportados sobre sílice, el análisis DRX muestra la banda

#### **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

ancha de la estructura amorfa de la sílice, centrada en el intervalo  $2\theta = 15-36^\circ$ , con un máximo  $2\theta = 23^\circ$ .

También la homogeneidad del material soportado sobre sílice se confirma con la técnica TPR, ya que se presenta un ligero consumo de hidrógeno en todo el intervalo de temperatura. Esto indica que no hay presencia de especies reducibles y se puede afirmar que las especies metálicas de hierro y molibdeno están integradas dentro de la matriz del soporte hasta un grado molecular. Aspecto que no se presenta en los materiales de hierro soportados sobre titanía, donde hay especies reducibles de hierro y titanio sobre la superficie de los catalizadores  $2\text{FeTi}$  y  $4\text{FeTi}$ .

La técnica de análisis de superficie (XPS) ayuda a confirmar la homogeneidad del material y el ambiente químico de los elementos. A través del análisis de composición química en superficie, permite evaluar la homogeneidad de los catalizadores de hierro y los combinados de hierro y molibdeno sobre sílice, por la posibilidad de relacionar los porcentajes atómicos de los dos metales que son del mismo orden. Y, se puede evaluar con los valores de la energía de enlace la interacción de los metales con el soporte, caso especial del  $\text{Fe}2p$  con energía de enlace típica para  $\text{Fe (III)}$  del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  localizado en  $710,9 \text{ eV}$ , valor que se desplaza a valores superiores cuando hay interacción con el soporte.

La técnica Mössbauer da una información muy importante sobre el tipo de especies de hierro, de tal forma que la comparación entre dos catalizadores de hierro con la misma composición pero con modificaciones en su método de preparación, conduce a identificar especies aisladas de hierro tipo hematita en un  $81 \%$  del hierro total y el  $19 \%$  disuelto dentro de la matriz del soporte, para el catalizador sin adición de ácido nítrico. Mientras que en el caso del catalizador de hierro preparado con adición de ácido nítrico, no se forma la hematita y todo el hierro está disperso dentro de la matriz de sílice en forma de  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédrico.

**REFERENCIAS.**

- [1] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [2] L. Bedel “Structure et réductibilité de pérovskites La-Co-Fe. Application à la synthèse Fischer-Tropsch ».Thèse de l’U.L.P de Strasbourg (France), (2002).
- [3] K.M.S. Khalil and M.I. Zaki. “Preparation and characterization of sol-gel derived mesoporous titania spheroids”. *Powder technology* 120 (2001) 256-263.
- [4] Y. Zhang, A. Weidenkaff and A. Reller. “Mesoporous structure and phase transition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>”. *Materials Letters* 54 (2002) 375-381.
- [5] A. C. Magalhaes, D. L. Nunes, P. A. Robles-Dutenhefner and E.M.B. de Sousa. “Catalytic activity of porous TiO<sub>2</sub> obtained by sol-gel process in the degradation of phenol”. *Journal of Non-crystalline Solids* 348 (2004) 185-189.
- [6] J.P. Eberhart. “Analyse structurale et chimique des matériaux”. Ed. Dunod (1989) 191.
- [7] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, R. Serra, S.K. Poznyak and M.G.S. Ferreira. “Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability”. *Progress in organic coatings* 58, 2-3(2007) 127-135.
- [8]. C.K. Lambert, R.D. Gonzalez. *Microporous Materials* 12 (1997)179-188.
- [9] H. Provendier “Etude de la solution solide LaNi<sub>x</sub>Fe<sub>(1-x)</sub>O<sub>3</sub> comme précurseur de catalyseur pour la transformation du méthane en gaz de synthèse ».Thèse de l’U.L.P de Strasbourg (France), (1999).
- [10] S. Sahni, S.B. Reddy and B.S. Murty. “Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route”. *Materials Science and Engineering A* 452-453(2007) pp.758-762.

#### **CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

- [11] R. Tongpool, S. Jindasuwan. *Surface and Interface Analysis* 2004;36: 1130-1132.
- [12]. R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Suzuki, N. Ichikuni. *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003)197-208.
- [13] S.D. Robertson, B.D. Mc Nichol, J.H. De Baas, S.C. Kloet and J.W. Jenkins. *J. Catalysis*, 37 (1975) 424.
- [14] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones and B.D. Mc Nichol. *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, 24 (1982) 233.
- [15] Ch.H. Zhang, H.J. Wan, Y. Yang, H.W. Xiang and Y.W. Li. "Study on the iron-silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO<sub>2</sub> Fischer Tropsch synthesis catalysts". *Catalysis Communications* 7 (2006) 733-738.
- [16] 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". *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 19-30.
- [17] Y. Yang, H.W. Xiang, L. Tian, H. Wang, Ch.H. Zhang, Z.C. Tao, Y.Y. Xu, B. Zhang and Y.W. Li. *Applied Catalysis A* 284 (2005) 105.
- [18] X. Yang, K.D. Jung, S.H. Cho, O.S. Joo, S.J. Uhm and S.H. Han. "Low-temperature oxidation of methane to form formaldehyde: role of Fe and Mo on Fe-Mo/SiO<sub>2</sub> catalysts and their synergistic effects". *Catalysis Letters* 64 (2000) 185-190.
- [19] Ch. T. Wang and S.H. Ro. "Nanoparticle iron-titanium oxide aerogels". *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 41-48.
- [20] M.B. Ward, M.J. Lin and J.H. Lunsford. *Journal of Catalysis*, 50 (1977) 306.
- [21] F. Arena, G. Gatti, G. Martra, S. Coluccia, L. Stievano, L. Spadaro, P. Famulari, A. Permaliana. *Journal of Catalysis* 231 (2005) 365-380.
- [22] B. Imelik and J.C. Vedrine. "Catalyst Characterization. Physical techniques for solid materials". Plenum Press. New York, 1994, pps 215-220, 467-494.

#### CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

- [23] J.H. Scofield. J. Electron Spectro. Relat. Phen., 8 (1976) 129.
- [24] A.P. Vieira Soares, M.F. Portela, A. Kiennemann and L. Hilaire. “Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalysts prepared by coprecipitation and sol-gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation”. Chemical Engineering Science 58 (2003) 1315-1322.
- [25] Ch. T. Wang and S.H. Ro.”Nanoparticle iron-titanium oxide aerogels”. Materials Chemistry and Physics 101 (2007) 41-48.
- [26] N. Toshikazu, Y. Takayuki, M. Nobuyoshi and S. Makiko. “Analysis of firing processes of titania gel films fabricated by sol-gel processes”. Thin solid Films 467 (2004) 43-49.
- [27] Menil, F., Systematic trends of the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer isomer shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond  $T-X$  ( $\rightarrow \text{Fe}$ ) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge), J. Phys. Chem. Solids, **46** (1985), pp. 763-789.
- [28] Parmentier, J., Vilminot, S., Dormann J-L., Fe- and Cr- substituted mullites : Mössbauer spectroscopy and Rietveld structure refinement, Solid State Sciences **1** (5) (1999) pp.257-265

## **CAPÍTULO 5**

### **ACTIVIDAD CATALÍTICA**

### ***5.1 ASPECTOS GENERALES DEL PROGRAMA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA***

Con el propósito de determinar la actividad catalítica de los sólidos preparados por el método sol-gel, se realizan análisis de prueba con los diferentes catalizadores de las tres series preparadas: hierro soportado sobre sílice, hierro-molibdeno soportado sobre sílice y catalizadores de hierro soportados sobre titania.

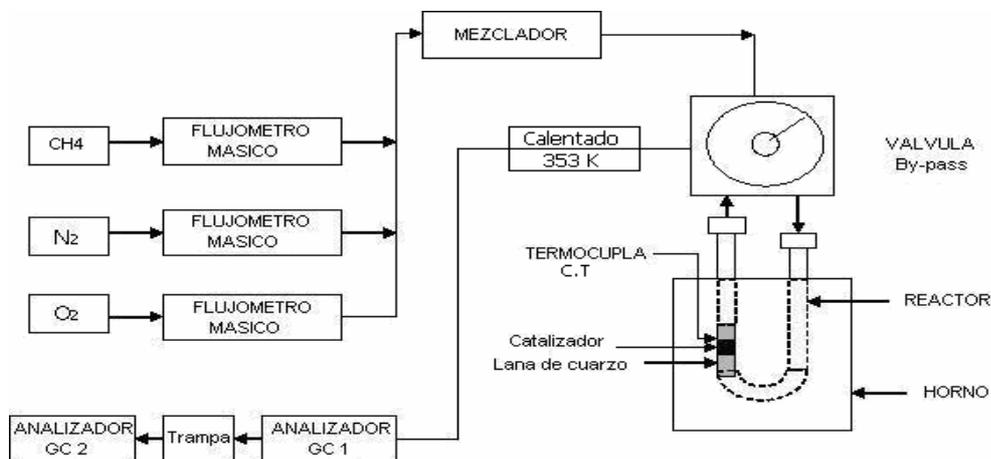
La reacción de la oxidación selectiva de metano se realiza a presión atmosférica en un reactor de cuarzo en "U", diámetro interior de 6,6 mm, colocado dentro de un horno vertical.

El esquema del reactor utilizado se observa en la figura 5.1. La temperatura de reacción se mide con una termocupla tipo K colocada junto al lecho catalítico. La mezcla de reacción se prepara teniendo en cuenta la relación molar ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 7,5/1/4$ ). Se tiene en cuenta el gas Helio como diluyente de la mezcla de reacción. Los gases de entrada se introducen independientemente y sus flujos son controlados con flujómetros máxicos tipo BROOKS 5850 controlados con sistemas electrónicos.

Los gases son enviados al mezclador y luego hacia la válvula de by-pass que permite tomar la vía directa hacia el cromatógrafo de gases para su análisis o entrar al reactor para la reacción de oxidación del metano como se observa en la figura 5.2 que indica el funcionamiento de la válvula de by-pass de entrada al reactor. Los gases efluentes del reactor son transportados hacia el cromatógrafo de gases a través de un tubo calentado a 353 K para evitar la condensación y polimerización del formaldehído o la formación de agua. Entre los dos analizadores de cromatografía de gases se coloca un recipiente mantenido a 273 K, el cual atrapa el formaldehído a través de una solución acuosa de metanol al 15%.

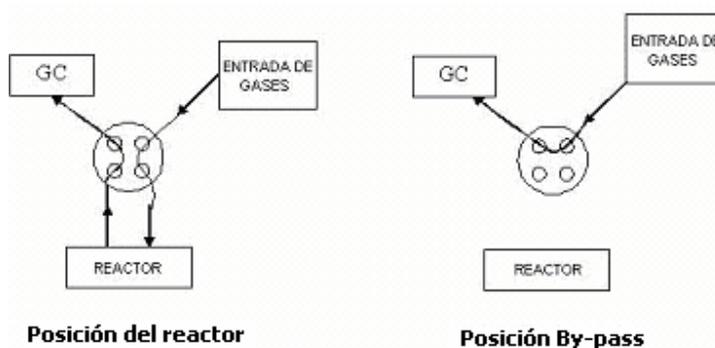
Los productos del reactor  $\text{HCHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$  [1], son analizados por cromatografía de gases en dos etapas, la primera con el cromatógrafo tipo DELSI con columna Hayesep (polímero poroso) y un detector de conductividad térmica para permitir la identificación de varios productos entre ellos: metano,  $\text{CO}_2$ , etano, eteno, formaldehído, agua y metanol y la segunda con un cromatógrafo tipo VARIAN provisto de malla molecular de 5 Å con

detector TCD que facilita la resolución relacionada con la identificación de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> y además el análisis de CH<sub>4</sub> y CO.



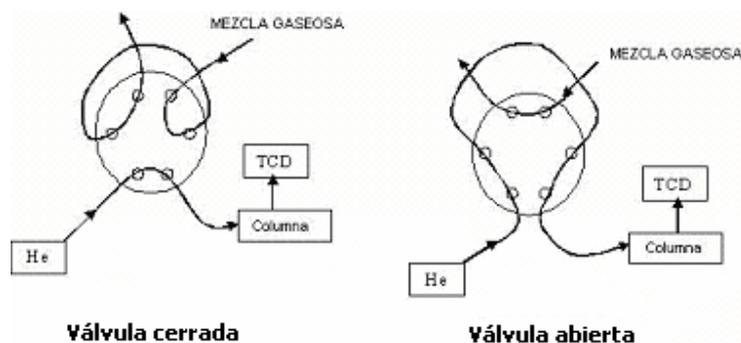
**Figura 5.1** Esquema del reactor para la reacción de MSO

El gas vector en los dos cromatógrafos, es Helio cuyo caudal es 20 mL.min<sup>-1</sup> y los gases para el análisis en el cromatógrafo son inyectados por medio de una válvula con un dispositivo en espiral (boucle, figura 5.3) cuyos volúmenes de acuerdo con el tipo de cromatógrafo son de 0,650 mL para la etapa 1, antes de la trampa de metanol, que identifica el metano y demás productos carbonados y de 0,250 mL para la etapa 2, después de la trampa, que identifica O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO.



**Figura 5.2** Funcionamiento de la válvula de by-pass de cuatro vías del reactor MSO

El control de caudal de los gases se hace por intermedio de flujómetros máscicos calibrados mediante un calibrador de burbuja, instrumento HUMONICS. Precisión Flow Measurement de 0,5-700 mL.min<sup>-1</sup>.



**Figura 5.3** Funcionamiento de la válvula de dispositivo en espiral de los cromatógrafos de gases

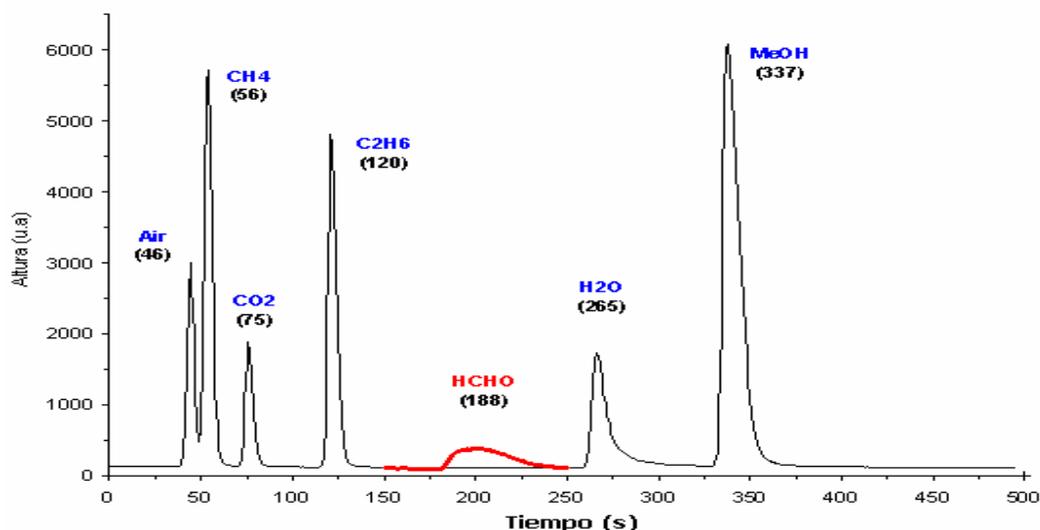
Los caudales a condiciones de trabajo (1 atmósfera, 293 K) fueron los siguientes:

Gas	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	He
Caudal (mL.min <sup>-1</sup> )	21,4	11,0	2,8	30,5

## 5.2 CALIBRACIÓN DE LOS CROMATÓGRAFOS DE GASES

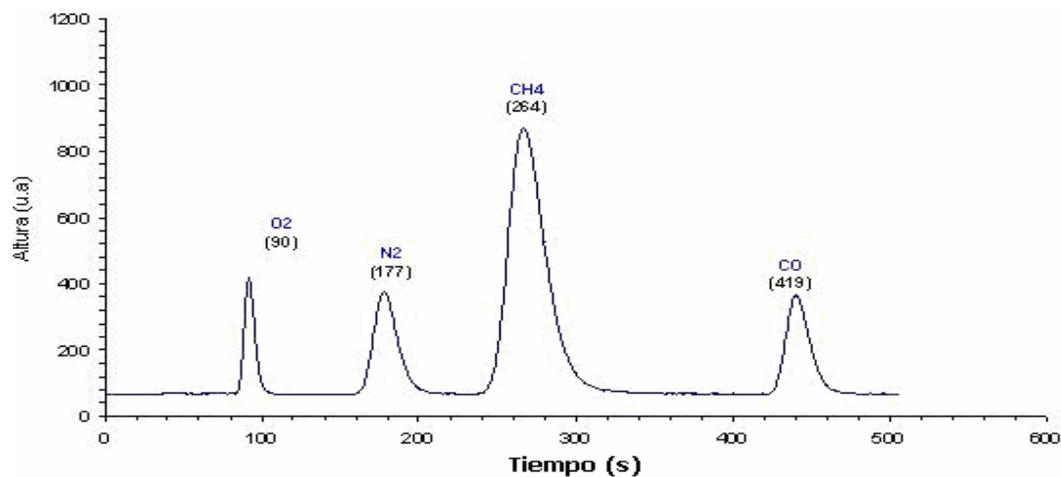
El N<sub>2</sub> se utiliza como patrón interno y el He empleado como gas de dilución. Los tiempos de retención son determinados inyectando sucesivamente los gases de reacción al cromatógrafo por intermedio de un septum a excepción de formaldehído, agua y metanol, en cuyo caso se inyecta una solución acuosa de formalina del 37,8 % de HCHO y 10 % de metanol como estabilizante (evita la polimerización del HCHO).

Los tiempos de retención dependen del gas inyectado y de la temperatura de la columna. La desorción de moléculas será más rápida con la ayuda de la energía del calentamiento, esto disminuirá los tiempos de retención. Si la temperatura es baja, los compuestos serán mejor separados, pero tomarán más tiempo para salir de la columna. Para la reacción de oxidación del metano hasta formaldehído se ha establecido un programa de temperatura adaptado para separar bien los compuestos sin tener un período de espera demasiado largo. Un cromatograma típico de los patrones inyectados al cromatógrafo 1, se presenta en la figura 5.4. La columna es calentada a 353 K por dos minutos después de la inyección y luego está programado un incremento de temperatura de 20 K.min<sup>-1</sup> hasta una temperatura de 413 K donde se tiene un proceso estable.



**Figura 5.4** Cromatograma del cromatógrafo 1

Para el cromatógrafo 2, figura 5.5, el tamiz molecular es calentado a 333 K por tres minutos y luego la temperatura aumenta a razón de 10 K.min<sup>-1</sup> hasta 503 K donde igualmente se tiene el proceso estable. Por el cromatógrafo 1, queda pendiente la resolución de detección de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. El cromatógrafo 2 permite separar esos gases y detectarlos, pudiéndose detectar también el gas CO.



**Figura 5.5** Cromatograma del cromatógrafo 2

La cuantificación de los gases como CH<sub>4</sub> y CO es posible con base en un patrón interno, como es el caso del N<sub>2</sub> utilizado en la reacción de oxidación del metano.

La determinación de la cantidad de nitrógeno inyectado como el conocimiento de los factores de respuesta molares (Tabla de Dietz) entre los diferentes gases, permite calcular el número de moles de CH<sub>4</sub> convertidos y el de CO formados. En la tabla 5.1, se presentan los valores correspondientes a los factores de respuesta.

**Tabla 5.1** Factores de respuesta de Dietz

<b>Factores de respuesta / tabla de Dietz (TCD + gas vector = He)</b>				
<b>Compuesto</b>	<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>f másico</b>	<b>f molar</b>	<b>si réf CH<sub>4</sub></b>
<b>CH<sub>4</sub></b>	16	0,45	0,028	1,000
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	30	0,59	0,020	0,699
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	28	0,585	0,021	0,743
<b>N<sub>2</sub></b>	28	0,67	0,024	0,851
<b>O<sub>2</sub></b>	32	0,8	0,025	0,889
<b>CO<sub>2</sub></b>	44	0,915	0,021	0,739
<b>CO</b>	28	0,67	0,024	0,851
<b>H<sub>2</sub>O</b>	18	0,55	0,031	1,086
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	32	0,58	0,018	0,644

Para cuantificar los gases visualizados en la etapa 1, excepto el formaldehído, se debe considerar la relación entre las áreas de cada gas y el área de un gas de referencia. El formaldehído se cuantifica por medio de un patrón de referencia, para lo cual se inyecta con microjeringa una cantidad precisa de formalina. A la temperatura del inyector que es de 423 K, la formalina se vaporiza inmediatamente y se observan bien los picos de agua, formaldehído y metanol.

### **5.3 ENSAYOS PRELIMINARES**

Antes de proceder al estudio de la actividad del catalizador metálico de hierro sintetizado por el método sol-gel, se realizaron estudios con otros catalizadores como BaMoO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub> y Ba<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, a fin de determinar las condiciones experimentales más favorables para la formación del formaldehído [2].

Las condiciones experimentales están dadas por la temperatura de trabajo y por el GHSV (Gas Hourly Space Velocity), parámetro que corresponde a la relación entre el caudal total del gas de entrada dentro del reactor (L.h<sup>-1</sup> o mL.min<sup>-1</sup>) y la masa del catalizador (kg o g). La masa del

catalizador se calcula sobre la base de la definición del valor del GHSV y teniendo en cuenta la relación:

$$\text{GHSV} = \rho Q / m$$

Donde:

$\rho$  = densidad del catalizador

Q = Caudal de los gases de entrada al reactor

m = masa del catalizador

La revisión bibliográfica recomienda utilizar el máximo valor posible de GHSV, buscando reducir el tiempo de permanencia de los gases dentro del reactor. La relación generalmente utilizada para la mezcla CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> es de 7,5/1,0; a la cual se le adiciona el patrón interno (N<sub>2</sub>) con un caudal determinado de forma tal que se pueda tener un pico visualmente comparable al del metano.

Se realizaron cuatro (4) ensayos previos cuyas características se presentan en la tabla 5.2.

**Tabla 5.2** Parámetros utilizados en los ensayos para la reacción de oxidación del metano.

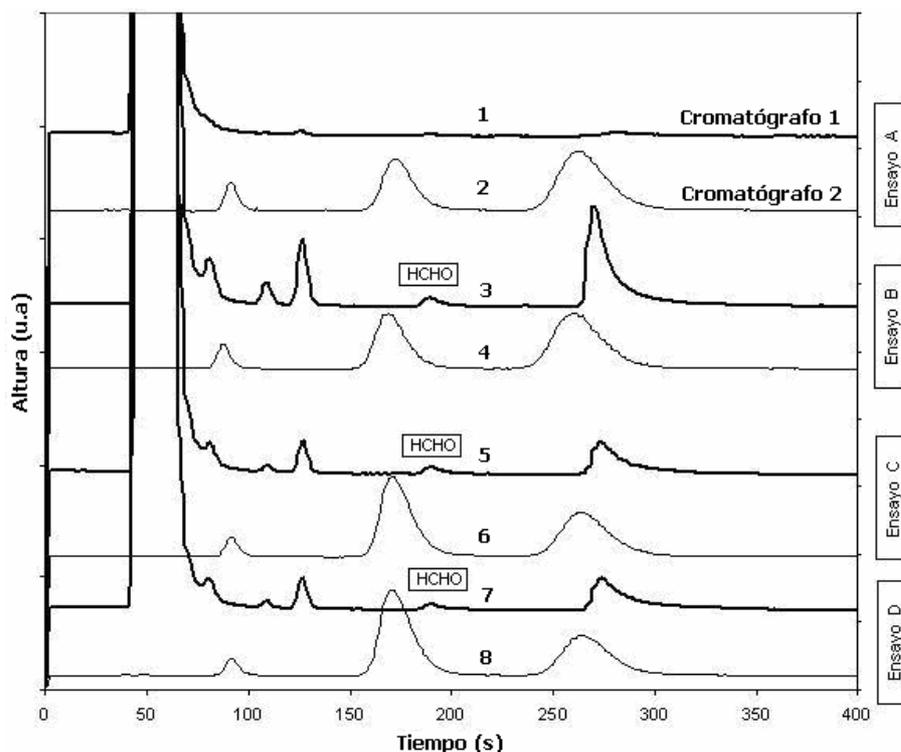
Ensayo	GHSV (h <sup>-1</sup> )	Relación CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Caudal total mezcla (mL.min <sup>-1</sup> )
A	84000	7,5/1/4	70
B	42000	7,5/1/4	35
C <sup>(1)</sup>	53760	7,5/1/7,5	44,8
D	42000	7,5/1/9	35

*Nota: (1) Datos tomados según la literatura.*

Los resultados obtenidos de los ensayos por el análisis cromatográfico que se presentan en la figura No. 5.6, muestran que el ensayo B con un caudal total de 35 mL.min<sup>-1</sup> así como una relación de 7,5/1/4 de la mezcla reaccionante, puede presentar buenas condiciones experimentales. Un caudal demasiado grande no es deseable, ya que la escasa conversión del metano favorece la dilución del producto principal (HCHO).

Comparando los cuatro ensayos, puede establecerse que para un GHSV alto la mezcla reactante tiene un tiempo de contacto muy corto y no alcanza a reaccionar, observándose un perfil plano en el cromatograma 1 que corresponde a los productos de la reacción. En el cromatograma 2, se

observan los picos correspondientes a la mezcla inicial. Ahora, en los cromatogramas 3 y 7 para los cuales el tiempo de contacto es el doble del caso anterior, ya se observan los productos de reacción como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , HCHO y  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 5.6** Cromatogramas de ensayos previos para la reacción de MSO

## 5.4 CALIBRACIÓN DEL PATRÓN DE FORMALDEHÍDO

### 5.4.1 Aspectos generales

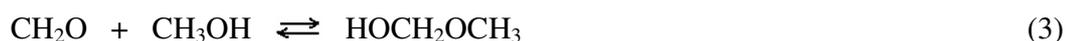
El formaldehído es altamente reactivo, no es posible almacenarlo como compuesto puro y por tal razón es manejado en solución acuosa o metanólica. Es usualmente estabilizado en soluciones binarias con agua. El metanol es algunas veces añadido para reducir la cantidad de agua en un proceso específico o para mejorar la solubilidad del formaldehído en una fase acuosa [3]. Además, el metanol es también formado por reacción química en soluciones acuosas de formaldehído. Por tanto, es necesario considerar mezclas ternarias de  $\text{HCHO-H}_2\text{O-CH}_3\text{OH}$ . En la mayoría de los casos, la adición de metanol resulta en una disminución de la volatilidad del HCHO [3].

Las mezclas de formaldehído con agua o metanol no son soluciones binarias en sentido estricto, debido a que el HCHO reacciona con ambos para formar una variedad de productos de reacción a través de reacciones de oligomerización y muy raramente está presente como molécula libre. Las reacciones con agua conducen a metilenglicol y polioximetilenglicoles [4]:



La distribución de equilibrio del formaldehído y sus productos de reacción con agua tienen influencia sobre las propiedades de equilibrio y sobre la cinética de la reacción química y las propiedades de transporte [4]. Diferentes modelos han sido propuestos para describir el equilibrio vapor – líquido en el sistema HCHO – Agua. El modelo establecido por M. Albert et al [4], asume que el vapor está constituido de tres especies: agua, monómeros de formaldehído y metilenglicol. Estas especies están también presentes en la fase líquida, además de polioximetilenglicoles mayores. La fase de vapor se comporta como una mezcla de gases ideales.

Las reacciones con metanol producen hemiformal ( $\text{HOCH}_2\text{OCH}_3$ ) y polioximetilen hemiformal ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_i\text{CH}_3, i > 1$ ) [3]:



Sin embargo, hay también otros productos de reacción, tales como, metilal conocido también como dimetoximetano y acetal dimetil formaldehído [5]. Estas reacciones químicas tienen una influencia esencial sobre las propiedades de mezclas que contienen formaldehído y deben ser explícitamente tenidas en cuenta en los modelos termodinámicos para equilibrios de fase y propiedades calóricas [3, 6]. Las fuertes interacciones entre formaldehído y agua o metanol, resulta en algunas dificultades en el análisis cromatográfico. Por ejemplo, los picos de formaldehído son extremadamente anchos a muy altas concentraciones de metanol y no pueden ser correctamente integrados. Por otra parte, la resolución cromatográfica de los picos de formaldehído no es suficiente a concentraciones por debajo de  $0,01 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Este problema se presenta especialmente con muestras que tienen que ser diluidas, en estos casos se utiliza el

método de sulfito de sodio. La fase de vapor es considerada como una mezcla ideal de formaldehído, agua, metanol, metilenglicol y hemiformal [3].

En conclusión, la alta reactividad del formaldehído dificulta su uso como patrón gaseoso para inyectarlo como referencia interna de calibración, de tal forma que se inyecta externamente al cromatógrafo de gases en forma líquida. La selección de la solución patrón de formaldehído y su concentración dependen de las interacciones con el solvente y de la respuesta del detector del cromatógrafo de gases. Estas dificultades se pudieron evidenciar experimentalmente.

### 5.4.2 Definición de la solución patrón de calibración de formaldehído

Se toma como base la solución comercial de formaldehído al 37% en agua con metanol al 10% como estabilizante. De los datos de densidad líquida, se tiene:

Densidad  $d$  (298 K) =  $24,41 \text{ kmol.m}^{-3}$  equivalente a  $732 \text{ g.L}^{-1}$ .

Con el fin de asegurar una respuesta confiable del patrón a diferentes diluciones de la solución original del formaldehído al 37%, se realizan seis (6) corridas por cada solvente y por cada factor de dilución. Teniendo en cuenta la reactividad del formaldehído con agua, se realizan primero pruebas para diluciones con metanol, pero los resultados no presentan consistencia en la definición de los picos. En la solución concentrada se observan dos (2) picos característicos para formaldehído, ocultándose uno de ellos con el pico del agua cuando se corre la dilución,  $f=2$ . De esta manera se hace relevante la interacción formaldehído con metanol, presentada en las investigaciones de Albert et al [3,4], Maiwald et al [6] y Kuhnert et al [5]. En segundo lugar, se realiza la dilución 1: 100 con mezcla etanol y metilal, observándose el pico del formaldehído muy próximo del agua y sin finalizar sobre la línea base del cromatograma, esta dilución produce un área de orden similar a la del formaldehído en los productos de la reacción de oxidación del metano.

Por lo anterior, se realizan pruebas con acetona como solvente, obteniéndose una mejor definición y correlación de áreas en las diferentes diluciones preparadas, a tal punto que la dilución 1:625 permite llegar a áreas debajo del pico de formaldehído muy similares a las obtenidas en los cromatogramas de los productos de reacción (ver tabla 5.3).

**Tabla 5.3** Resultados de integración para análisis de patrón de formaldehído, f = 625.

No. Ensayo	Nombre de pico	Tiempo retención	Área	Volumen inyectado (μL)	Área.μL <sup>-1</sup>
1	HCHO	9,01	5,08	2,25	2,26
	H <sub>2</sub> O	13,18	50,18		
	CH <sub>3</sub> OH	15,93	3,16		
	Acetona	24,57	8309,52		
2	HCHO	8,98	5,08	2,25	2,26
	H <sub>2</sub> O	13,20	48,51		
	CH <sub>3</sub> OH	15,95	3,42		
	Acetona	24,60	8456,70		
3	HCHO	9,00	5,01	2,25	2,23
	H <sub>2</sub> O	13,18	49,74		
	CH <sub>3</sub> OH	15,92	3,36		
	Acetona	24,56	8415,84		
4	HCHO	8,98	4,96	2,25	2,21
	H <sub>2</sub> O	13,20	48,20		
	CH <sub>3</sub> OH	15,92	3,22		
	Acetona	24,56	8513,87		
5	HCHO	8,94	5,02	2,25	2,23
	H <sub>2</sub> O	13,19	45,44		
	CH <sub>3</sub> OH	15,90	3,60		
	Acetona	24,52	8530,77		
6	HCHO	8,97	5,10	2,30	2,22
	H <sub>2</sub> O	13,20	46,49		
	CH <sub>3</sub> OH	15,94	3,75		
	Acetona	24,53	8666,07		

El cálculo del error relativo para los datos de las áreas por microlitro de formaldehído inyectado en el cromatógrafo de gases, permite obtener el valor promedio de 2,24 Área.μL<sup>-1</sup> ± 0,9%. Este valor del error relativo es aceptable para tomar el valor promedio del área de formaldehído como base de cálculo para obtener el número de moles de formaldehído en la reacción de oxidación de metano y realizar la determinación de selectividad y rendimiento respecto al producto de interés.

## 5.5 ENSAYOS CATALÍTICOS DE CATALIZADORES SOPORTADOS

### 5.5.1 Aspectos generales

Para iniciar los ensayos de actividad catalítica de esta serie de catalizadores, se toma como base los parámetros de operación del ensayo B de las evaluaciones preliminares presentadas en el numeral 5.3. Estos son: GHSV= 42000 h<sup>-1</sup>, relación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>= 7,5/1/4 y caudal de mezcla = 35 mL.min<sup>-1</sup>.

El catalizador a utilizar como modelo de actividad catalítica es el 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>) que presenta una carga intermedia de hierro. Los resultados muestran altos consumos de oxígeno a partir de

923 K, lo cual se observa por la no presencia de picos de oxígeno en el cromatograma y dificultando no sólo la medición de oxígeno sino de los productos de oxidación del metano por falta de oxidante en todo el intervalo de temperatura. Por lo anterior, se busca aplicar un diluyente que no intervenga en la reacción, tipo gas Helio donde la cantidad no diluya demasiado la mezcla reaccionante y a su vez permita tener oxidante para medir hasta el límite superior de temperatura de análisis: 1023 K, el caudal se establece en  $30,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Todos los ensayos para la actividad catalítica se realizan en el intervalo entre 673 y 1023 K, con el fin de observar la influencia de la temperatura en la reacción de MSO. Para cada valor de temperatura se realizan tres (3) corridas con el fin de amortiguar la posible variación de respuesta del equipo de cromatografía de gases.

### 5.5.2 Análisis de Velocidad espacial del gas (GHSV).

A partir del balance de carbono que contenga todos los datos cuantitativos, se puede obtener la información relacionada con la conversión del metano y la selectividad de cada uno de los productos en particular del formaldehído. Esto determinará la actividad catalítica del catalizador seleccionado. El estudio se realizó con el catalizador de mejores rendimientos de la serie de hierro soportado sobre sílice (catalizador 4F de  $0,5\% \text{Fe}/\text{SiO}_2$ ), para valores superiores e inferiores del  $\text{GHSV}=42.000 \text{ h}^{-1}$  de los ensayos preliminares, es decir valores de GHSV:  $78.600 \text{ h}^{-1}$ ,  $60.000 \text{ h}^{-1}$ ,  $42.000 \text{ h}^{-1}$  y  $20.000 \text{ h}^{-1}$  en el intervalo de temperaturas entre 673 y 1023 K, con el fin de establecer el mejor valor de GHSV para obtener un máximo rendimiento de formaldehído y observar la influencia de la temperatura en la reacción de MSO. Los resultados de selectividades, conversión de metano y rendimiento de formaldehído se observan en la tabla 5.4.

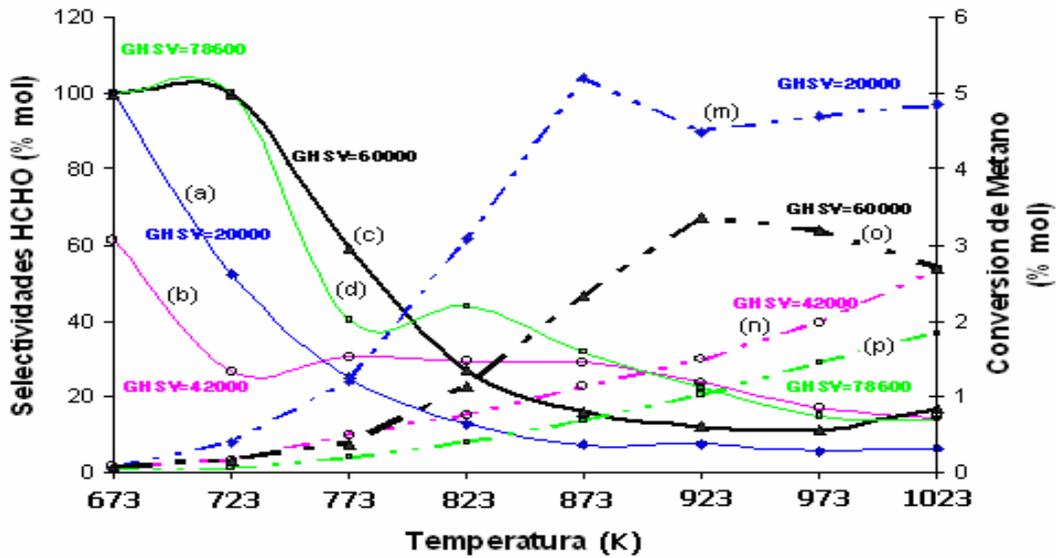
De la información reportada en la tabla 5.4, se comparan gráficamente las selectividades de formaldehído con las conversiones de metano para los diferentes valores de velocidad espacial del gas (GHSV), como se observa en la figura 5.7. Las líneas continuas corresponden a las selectividades (% mol) y las líneas discontinuas a las conversiones de metano (% mol). Las mayores conversiones de metano se presentan con  $\text{GHSV}= 20.000 \text{ h}^{-1}$  y en segundo lugar con  $\text{GHSV} = 60.000 \text{ h}^{-1}$ , pero las selectividades son inversas, es decir que son mayores los valores de selectividad de formaldehído para el  $\text{GHSV} = 60.000 \text{ h}^{-1}$ .

## CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA

**Tabla 5.4.** Resultados de actividad catalítica con el catalizador 4F para diferentes GHSV.

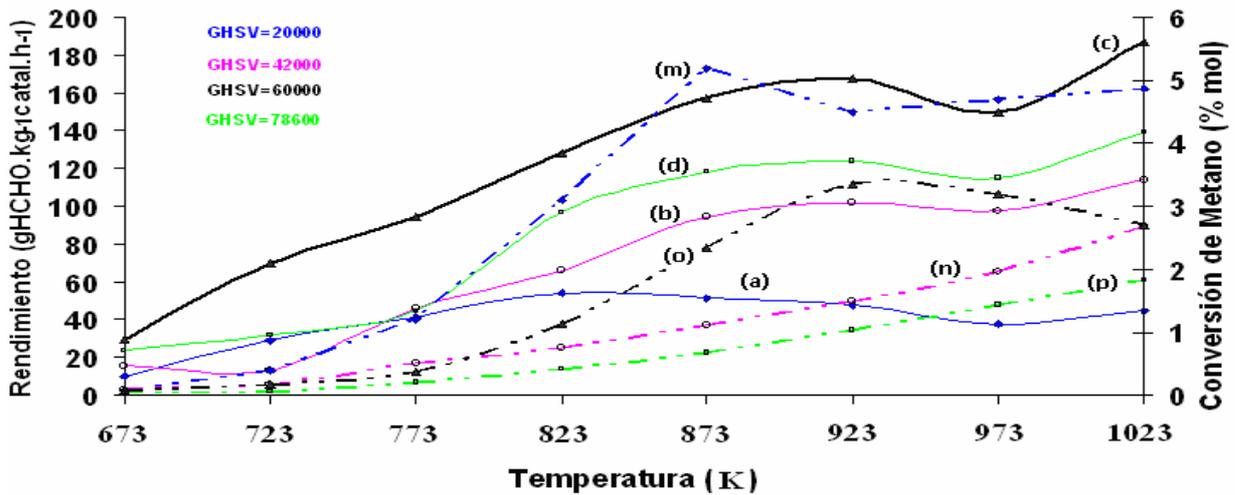
GHSV	Temp K	Selectividades de Productos (% mol)						Rendimiento (g HCHO·kg <sup>-1</sup> <sub>cata</sub> ·h <sup>-1</sup> )	Conversión de Metano (mol%)
		HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH		
20.000	<b>673</b>	100	-	-	-	-	-	10,0	0,07
42.000		61,3	-	-	38,7	-	-	15,5	0,09
60.000		100	-	-	-	-	-	29,8	0,07
78.600		100	-	-	-	-	-	24,1	0,04
20.000	<b>723</b>	52,5	-	-	9,6	37,9	-	29,0	0,40
42.000		26,5	-	-	73,5	-	-	13,5	0,17
60.000		100	-	-	-	-	-	69,7	0,17
78.600		100	-	-	-	-	-	32,3	0,06
20.000	<b>773</b>	24,9	-	-	23,0	52,1	-	41,7	1,21
42.000		30,5	-	-	51,6	17,8	-	46,2	0,51
60.000		59,1	-	-	22,2	18,7	-	94,4	0,38
78.600		40,3	-	-	23,7	36,0	-	44,6	0,20
20.000	<b>823</b>	12,8	-	-	36,0	51,2	-	54,4	3,09
42.000		29,4	-	-	47,5	23,1	-	65,9	0,76
60.000		27,0	-	-	30,5	42,5	-	128,0	1,14
78.600		43,7	-	-	29,3	27,0	-	96,7	0,41
20.000	<b>873</b>	7,1	-	-	42,4	50,5	-	51,6	5,19
42.000		28,9	-	0,1	43,2	27,9	-	94,1	1,12
60.000		16,1	-	-	38,6	16,1	-	157,0	2,34
78.600		31,7	-	-	33,4	35,0	-	118,0	0,70
20.000	<b>923</b>	7,6	-	0,1	42,6	49,7	-	47,6	4,50
42.000		23,6	-	0,3	34,6	41,5	-	102,0	1,49
60.000		11,9	-	0,2	40,1	47,7	-	<b>167,0</b>	3,36
78.600		22,5	-	0,8	30,4	46,3	-	124,0	1,02
20.000	<b>973</b>	5,8	-	0,5	37,2	56,5	-	38,0	4,70
42.000		17,0	-	1,1	29,6	52,3	-	97,7	1,97
60.000		11,4	-	1,0	33,9	53,8	-	150,0	3,19
78.600		14,8	-	1,9	26,6	56,8	-	115,0	1,44
20.000	<b>1023</b>	6,6	-	1,6	32,9	58,8	-	44,7	4,86
42.000		14,6	-	3,0	25,6	56,8	-	114,0	2,68
60.000		16,8	-	3,5	25,4	54,3	-	<b>187,0</b>	2,69
78.600		14,0	-	4,6	21,8	59,5	-	139,0	1,83

Para definir el valor más adecuado de GHSV en la reacción de oxidación de metano hasta formaldehído, se recurre también a efectuar la comparación de la conversión de metano con el rendimiento de formaldehído, de tal forma que al correlacionarlos con los resultados de la figura 5.7, se puede llegar a una mejor selección del valor del GHSV de trabajo con las diferentes series de catalizadores sintetizados en el presente estudio.



**Figura 5.7** Selectividades de formaldehído y conversiones de metano para el catalizador 4F (Fe 0,5%). Selectividades: (a) GHSV=20000 (b) GHSV=42000 (c) GHSV=60000 (d) GHSV=78600. Conversiones: (m) GHSV=20000 (n) GHSV=42000 (o) GHSV=60000 (p) GHSV=78600.

La figura 5.8, relaciona los rendimientos de formaldehído ( $g_{HCHO} \cdot kg^{-1}_{cata} \cdot h^{-1}$ ) con los valores conocidos de la conversión de metano (% mol). Las líneas continuas corresponden a los datos de rendimiento de formaldehído y las discontinuas a la conversión de metano.



**Figura 5.8** Rendimientos de formaldehído y conversiones de metano para el catalizador 4F (Fe 0,5%). Rendimientos: (a) GHSV=20000 (b) GHSV=42000 (c) GHSV=60000 (d) GHSV=78600. Conversiones: (m) GHSV=20000 (n) GHSV=42000 (o) GHSV=60000 (p) GHSV=78600.

Se observa de la figura 5.8, que el mejor rendimiento corresponde al valor de  $GHSV=60.000 \text{ h}^{-1}$  aunque su conversión no es la mayor (curva o); mientras que para  $GHSV=20.000 \text{ h}^{-1}$  es el de más

bajo rendimiento pero presenta la más alta conversión (curva m). El más alto valor de rendimiento para  $GHSV=60.000\text{ h}^{-1}$  corresponde a  $187\text{ g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$  a temperatura de 1023 K y el segundo valor a  $167,0\text{ g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$  a la temperatura de 923 K.

Se concluye en este análisis que el valor más adecuado de GHSV corresponde a  $60.000\text{ h}^{-1}$  y que la temperatura de máxima conversión de metano y buen rendimiento de formaldehído es 923 K.

### 5.5.3 Análisis de actividad de los catalizadores de hierro

Para comprobar la capacidad de los catalizadores metálicos soportados sobre sílice en la producción de formaldehído de la reacción de oxidación selectiva de metano, se toman todos los catalizadores de hierro de la serie 1, preparados por el método sol-gel. Se realizan también las pruebas de actividad del reactor sin catalizador y del soporte de la sílice preparada también por el mismo método de sol-gel.

Las condiciones de reacción son las mismas del ensayo B, realizadas en los ensayos preliminares, es decir, la relación de la mezcla reaccionante  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 7,5/1/4$  y un caudal de  $35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La mezcla se diluyó con gas He con un caudal de  $30.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Del balance de carbono se obtiene la información relacionada con la conversión del metano y la selectividad de cada uno de los productos en particular del formaldehído. Las ecuaciones principales para el cálculo de la actividad catalítica son las siguientes:

1. Conversión de Metano ( $\text{CH}_4\%$ ) = (Número moles  $\text{CH}_4$  convertidas / Número moles  $\text{CH}_4$  de entrada) x 100
2. Selectividad compuesto i (%) = (Número moles  $\text{CH}_4$  transformadas en i / Número moles  $\text{CH}_4$  convertidas) x 100
3. Rendimiento compuesto i (%) = (Número moles  $\text{CH}_4$  transformadas en i / Número moles  $\text{CH}_4$  entrada) x 100 ó sea = (Conversión x Selectividad) / 100.

#### 5.5.3.1 Blanco del reactor y del soporte de sílice.

Con el fin de evaluar si las condiciones de operación del reactor solo y con el soporte, pueden facilitar la reacción de oxidación del metano; tales como: el material de cuarzo que sirve de

## CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA

soporte al catalizador, la temperatura, las condiciones de mezclado homogéneo de los reaccionantes en fase gaseosa, la sílice como soporte, entre otros; se realiza el análisis de actividad catalítica al reactor y del solo soporte, ensayos identificados como blanco de reactor y del soporte.

Las condiciones de reacción para el análisis de actividad de los catalizadores, se aplican para estas pruebas con mezcla reaccionante  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 7,5/1/4$ , con un caudal de  $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  y gas Helio como diluyente con un caudal adicional de  $30,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . El intervalo de temperatura utilizado para estos ensayos está entre 673 y 1073 K.

Los resultados de los productos de la oxidación del metano, se presentan en las tablas 5.5 y 5.6 para el reactor solo, y en las tablas 5.7 y 5.8 para el reactor con el soporte de sílice.

**Tabla 5.5.** Balance molar de productos y porcentajes de conversión de Metano reacción MSO. Blanco de reactor.

Temp (K)	Número de mmoles de productos $\times 10^5$ <sup>(1)</sup>							mmoles C productos $\times 10^5$	CH <sub>4</sub> de salida (mmoles) $\times 10^3$	Conversión Metano (mol%)
	HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O			
673	-	-	-	-	-	-	-	-	6,88	-
723	-	-	-	-	-	-	-	-	6,84	-
773	0,139	-	-	-	-	-	-	0,139	6,89	0,02
823	0,126	-	-	-	-	-	-	0,126	6,83	0,02
873	0,113	-	-	-	-	-	-	0,113	6,83	0,02
923	0,220	-	0,02	-	-	-	-	0,235	6,88	0,03
973	0,447	-	0,09	-	-	-	-	0,534	6,84	0,08
1023	0,819	-	0,23	-	-	-	-	1,050	6,89	0,15
1073	1,180	0,05	0,73	-	-	-	-	1,950	6,86	0,28

Nota: (1) Valores promedios de los datos tomados a cada temperatura.

**Tabla 5.6.** Selectividades de productos y rendimientos del formaldehído reacción MSO. Blanco de reactor.

Temperatura (K)	Selectividades de Productos						Rendimiento (% mol)
	HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH	
673	-	-	-	-	-	-	-
723	-	-	-	-	-	-	-
773	100	-	-	-	-	-	0,02
823	100	-	-	-	-	-	0,02
873	100	-	-	-	-	-	0,02
923	93,7	-	6,3	-	-	-	0,03
973	83,6	-	16,4	-	-	-	0,07
1023	77,8	-	22,2	-	-	-	0,12
1073	60,2	2,4	37,4	-	-	-	0,17

## CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA

En el caso del reactor solo, se obtienen conversiones entre 0,02 – 0,28 (%mol) y selectividades a formaldehído entre 100 – 60,2 (%mol) respectivamente. Los rendimientos están entre 0,02 y 0,17 (%mol) para el intervalo de temperatura estudiado.

**Tabla 5.7.** Balance molar de productos y porcentajes de conversión de Metano. Sílice soporte.

Temp (K)	Número de mmoles de productos $\times 10^5$ <sup>(1)</sup>							mmoles C productos $\times 10^5$	CH <sub>4</sub> de salida (mmoles) $\times 10^3$	Conversión metano (%mol)
	HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O			
673	0,237	-	-	-	-	-	-	0,237	6,84	0,04
723	0,261	-	-	-	-	-	-	0,261	6,84	0,04
773	0,251	-	-	-	-	-	-	0,251	6,91	0,04
823	0,309	-	-	-	-	-	-	0,309	6,81	0,05
873	0,264	-	-	0,05	-	-	-	0,318	6,85	0,05
923	0,264	-	0,05	0,11	-	-	-	0,422	6,77	0,06
973	0,416	-	0,13	0,16	-	-	-	0,708	6,87	0,10
1023	0,704	-	0,41	0,22	-	-	-	1,330	6,83	0,20
1073	1,320	0,10	1,32	0,37	0,48	-	-	3,450	6,82	0,50

*Nota: (1) Valores promedios de los datos tomados a cada temperatura.*

Con la presencia del soporte, se presenta una conversión entre 0,04 y 0,50 (%mol), selectividades a formaldehído entre 100 y 38,1 (% mol) respectivamente, y los rendimientos están entre 0,04 y 0,19 (% mol), con valores un poco mayores que con el reactor solo, para el mismo intervalo de temperatura.

**Tabla 5.8.** Selectividades de productos y rendimientos de formaldehído en la reacción MSO. Sílice soporte.

Temp (K)	Selectividades de Productos						Rendimiento (g HCHO·kg <sup>-1</sup> cata·h <sup>-1</sup> )	Rendimiento HCHO (%)
	HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH		
673	100	-	-	-	-	-	12,4	0,04
723	100	-	-	-	-	-	13,6	0,04
773	100	-	-	-	-	-	13,3	0,04
823	100	-	-	-	-	-	16,2	0,05
873	83,0	-	-	17,0	-	-	13,7	0,04
923	62,5	-	12,5	24,9	-	-	13,7	0,04
973	58,8	-	18,7	22,5	-	-	21,4	0,06
1023	52,8	-	31,0	16,2	-	-	36,4	0,10
1073	38,1	2,9	34,4	10,7	13,9	-	68,3	0,19

Tanto en el caso del reactor solo como en el del soporte de sílice, los resultados no son significativos que los que se proyectan obtener con los catalizadores de óxidos metálicos soportados que se ensayan para la reacción de MSO.

**5.5.3.2 Catalizadores de Hierro soportados sobre sílice**

La actividad de los catalizadores de hierro soportados en sílice preparados por el método sol-gel con adición de ácido nítrico (1S a 6F), se determina con las condiciones ya referenciadas de mezcla reaccionante  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 7,5/1/4$ , con un caudal de  $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  y gas Helio como diluyente con un caudal de  $30,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , para un caudal total de  $65,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La masa de catalizador a utilizar está dada según el valor de la densidad aparente, como se observa en la tabla 5.9 lo que resulta en un valor  $\text{GHSV} = 60.000 \text{ h}^{-1}$ , para asegurar el mismo tiempo de permanencia de los gases dentro del reactor. El intervalo de temperatura utilizado está entre 673 y 1023 K, pero con el propósito de tener una mejor información para algunos catalizadores se extiende el intervalo hasta 1073 K.

**Tabla 5.9.** Densidades y masas de catalizadores de hierro soportados sobre sílice.

No. Catalizador	Tipo de catalizador	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Masa catalizador calculada (mg)	Masa catalizador pesada (mg)
1S	Soporte	0,740	48,47	48,5
2F	Fe 0,1%	0,599	39,24	39,6
3F	Fe 0,3%	0,788	51,61	51,5
4F	Fe 0,5%	0,623	40,81	41,0
5F	Fe 0,7%	0,743	48,67	48,8
6F	Fe 1,0%	0,627	41,07	41,1

Los resultados obtenidos para esta serie de catalizadores, se presentan en la tabla No. 5.10 que reseña el número de moles de cada uno de los productos de la reacción de oxidación del metano y la conversión del mismo en términos de porcentaje y en la tabla No. 5.11 se presentan las selectividades de los productos de la reacción con el rendimiento del formaldehído en términos de gramos de HCHO por unidad de masa de catalizador.

Los catalizadores de  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ , a diferencia del blanco de reactor y con el soporte de sílice, producen el formaldehído desde la temperatura de 673 K, inferior en 100 K respecto a las condiciones del solo soporte del catalizador que comienza en 773 K. Y, aunque el soporte de sílice comienza su producción de formaldehído desde 673 K, su rendimiento es muy inferior en todo el intervalo de temperatura en comparación con todos los catalizadores con hierro de la serie. Se resalta que la producción de formaldehído con el catalizador 4F ( $\text{Fe } 0,5\%/\text{SiO}_2$ ) a la

## CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA

temperatura de 773 K supera la del soporte aún a la máxima temperatura de 1073 K ( $1,56 \cdot 10^{-5}$  comparado con  $1,32 \cdot 10^{-5}$  milimoles de HCHO).

**Tabla 5.10.** Balance molar de productos y porcentajes de conversión de metano en la reacción MSO. Catalizadores de hierro sobre sílice.

Temp K	Catal. No	Número de mmoles de productos $\times 10^5$ <sup>(1)</sup>						mmoles C productos $\times 10^5$	CH <sub>4</sub> de salida (mmoles) $\times 10^3$	Conversión Metano (mol%)
		HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH			
673	2F	0,375	-	-	-	-	-	0,375	6,83	0,06
	3F	0,277	-	-	-	-	-	0,277	6,86	0,04
	4F	<b>0,362</b>	-	-	-	-	-	0,362	6,83	<b>0,06</b>
	5F	0,333	-	-	-	-	-	0,333	6,87	0,05
	6F	0,285	-	-	-	-	-	0,285	6,85	0,04
723	2F	0,316	-	-	-	-	-	0,316	6,88	0,05
	3F	0,357	-	-	0,236	-	-	0,594	6,87	0,09
	4F	<b>1,140</b>	-	-	-	-	-	1,140	6,84	<b>0,17</b>
	5F	0,359	-	-	<b>0,364</b>	-	-	0,724	6,85	0,11
	6F	0,253	-	-	0,166	-	-	0,419	6,84	0,06
773	2F	0,357	-	-	0,290	-	-	0,648	6,89	0,10
	3F	0,503	-	-	1,589	-	-	2,09	6,89	0,30
	4F	<b>1,56</b>	-	-	0,584	0,492	-	2,63	6,86	0,38
	5F	0,410	-	-	<b>1,851</b>	<b>0,664</b>	-	2,92	6,89	<b>0,42</b>
	6F	0,342	-	-	1,237	0,575	-	2,15	6,86	0,31
823	2F	1,450	-	-	1,547	-	-	3,000	6,89	0,44
	3F	1,50	-	-	4,899	<b>3,727</b>	-	10,30	6,88	<b>1,48</b>
	4F	<b>2,12</b>	-	-	2,385	3,331	-	7,83	6,82	1,14
	5F	0,399	-	-	<b>5,636</b>	2,617	-	8,65	6,89	1,24
	6F	0,837	-	-	4,559	2,825	-	8,22	6,86	1,18
873	2F	2,120	-	-	5,222	0,853	-	8,20	6,88	1,18
	3F	2,52	-	-	10,276	<b>7,802</b>	-	20,60	6,88	<b>2,91</b>
	4F	<b>2,65</b>	-	-	6,328	7,429	-	16,40	6,86	2,34
	5F	0,963	-	0,015	<b>10,40</b>	4,902	-	16,30	6,88	2,31
	6F	1,73	-	-	10,236	6,798	-	18,80	6,92	2,64
923	2F	2,420	-	0,041	11,47	3,69	-	17,60	6,90	2,49
	3F	1,74	-	0,046	13,117	<b>13,059</b>	-	28,00	6,91	<b>3,89</b>
	4F	<b>2,84</b>	-	0,055	9,524	11,345	-	23,80	6,84	3,36
	5F	1,17	-	0,084	12,202	6,41	-	19,90	6,91	2,80
	6F	1,61	-	0,051	<b>14,58</b>	10,569	-	26,80	6,92	3,73
973	2F	2,300	-	0,154	10,001	11,562	-	24,00	6,87	3,38
	3F	1,70	-	0,142	<b>11,370</b>	<b>14,295</b>	-	27,50	6,92	<b>3,83</b>
	4F	<b>2,54</b>	-	0,214	7,574	12,034	-	22,40	6,79	3,19
	5F	0,980	-	0,172	10,001	6,96	-	18,10	6,89	2,56
	6F	1,64	-	0,171	11,291	12,251	-	25,40	6,82	3,59
1023	2F	2,140	0,045	0,612	9,076	15,941	-	27,80	6,93	3,86
	3F	1,820	0,06	0,504	<b>10,24</b>	<b>17,375</b>	-	30,00	6,91	<b>4,16</b>
	4F	<b>3,19</b>	-	0,665	4,83	10,326	-	19,00	6,87	2,69
	5F	1,13	-	0,646	6,804	6,152	-	14,70	6,86	2,10
	6F	1,88	0,043	0,569	9,551	13,478	-	25,50	6,91	3,57
1073	2F	2,010	0,201	1,746	8,751	18,846	-	31,60	6,90	4,37
	3F	2,05	0,26	1,661	<b>9,079</b>	<b>20,042</b>	-	33,10	6,89	<b>4,58</b>
	4F	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	5F	1,21	0,115	1,679	4,536	5,268	-	12,80	6,85	1,84
	6F	2,05	0,147	1,468	8,57	15,137	-	27,40	6,86	3,84

Nota: (1) Valores promedios de los datos tomados a cada temperatura. NE: No evaluado.

De la tabla 5.10, se resalta que el catalizador 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>) es el que presenta mejores resultados en la producción de formaldehído en cada valor de temperatura. Sólo en 723 K lo

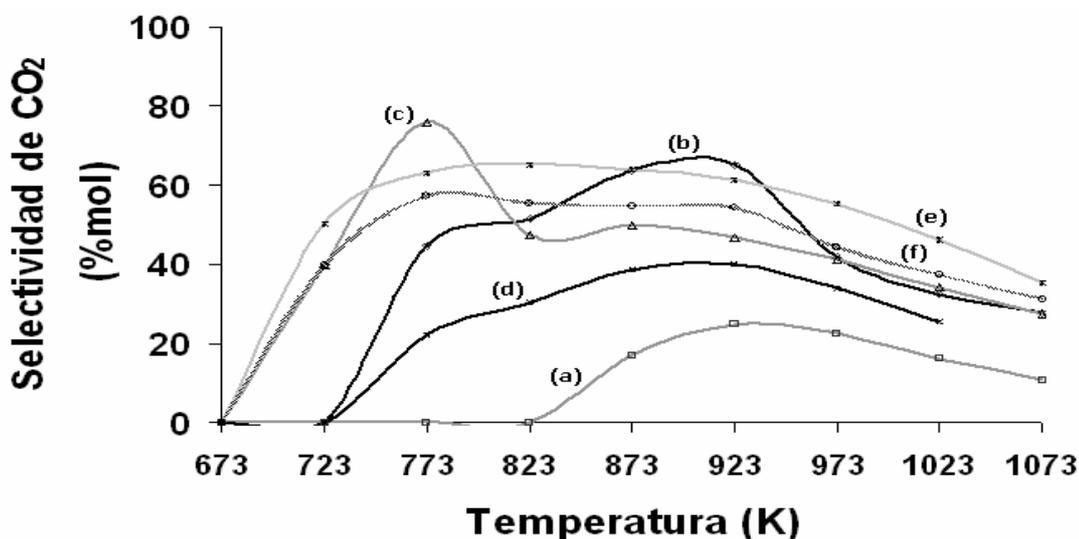
## **CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

supera el catalizador 2F ( $0,362 \cdot 10^{-5}$  milimoles comparado con  $0,375 \cdot 10^{-5}$  milimoles), en el resto de las temperaturas evaluadas siempre es el valor más alto de la serie. También, es importante destacar que los mejores resultados en conversión de metano lo presenta el catalizador 3F (Fe $0,3\%$ /SiO $_2$ ) en el intervalo de temperatura entre 823-1073 K. Aún cuando el catalizador 4F no presenta el mayor valor de conversión de metano, su característica más importante es tener un valor muy bajo de producción de CO $_2$ , el segundo valor más bajo de la serie en todo el intervalo de temperatura.

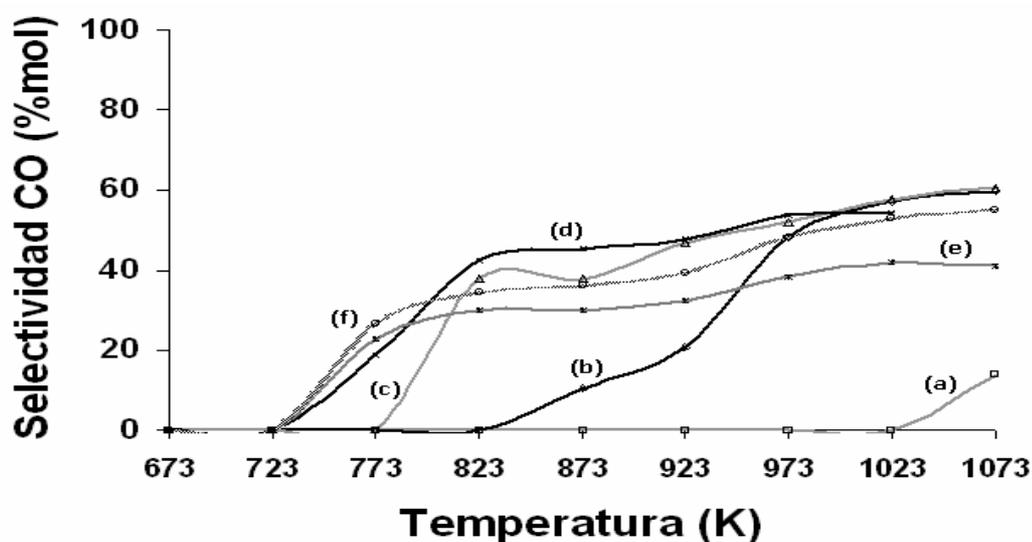
Otro aspecto relevante corresponde al catalizador 3F (Fe  $0,3\%$ /SiO $_2$ ) que presenta el mayor valor de producción de CO en el intervalo de temperatura del estudio.

La producción de CO $_2$  y CO, que se puede observar en la tabla 5.10., muestra en el caso del CO $_2$  que se forma a partir de 723 K y se incrementa con la temperatura, donde la máxima producción se tiene para el catalizador 6F (Fe  $1\%$ /SiO $_2$ ) a 923 K, con un valor de  $14,58 \cdot 10^{-5}$  mmoles. Para el caso del CO, se forma a partir de 773 K y se incrementa paulatinamente con la temperatura para todos los catalizadores, observándose un máximo para 1073 K para el catalizador 3F (Fe  $0,3\%$ /SiO $_2$ ), con un valor de  $20,04 \cdot 10^{-5}$  mmoles, y en el cual la producción de CO $_2$  es de aproximadamente la mitad ( $9,08 \cdot 10^{-5}$  mmoles), lo cual puede pensarse su uso como un posible catalizador de reformado. Adicionalmente, se observa que a partir de 873 K aparece etano, probablemente debido a la formación primaria de radicales metilo, los cuales se recombinan para la formación de etano.

Las selectividades de CO $_2$  y CO observados en la experimentación como productos secundarios, en función de la temperatura, se muestran en las figuras No. 5.9 y 5.10, respectivamente. Las selectividades de CO $_2$  se incrementan con la temperatura y a partir de 923 K descienden, mientras que las selectividades de CO se incrementan con la temperatura presentando valores mayores que las selectividades de CO $_2$  a temperaturas mayores de 973 K.



**Figura 5.9** Selectividades de CO<sub>2</sub> para los catalizadores de hierro soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1S. (b) catalizador 2F. (c) catalizador 3F. (d) catalizador 4F. (e) catalizador 5F. (f) catalizador 6F.



**Figura 5.10** Selectividades de CO para los catalizadores de hierro soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1S. (b) catalizador 2F. (c) catalizador 3F. (d) catalizador 4F. (e) catalizador 5F. (f) catalizador 6F.

De la tabla 5.11, se concluye que el mejor catalizador de esta serie en términos de productividad de formaldehído es el 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>), ya que el rendimiento es el más alto en todo el intervalo de temperatura.

**CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

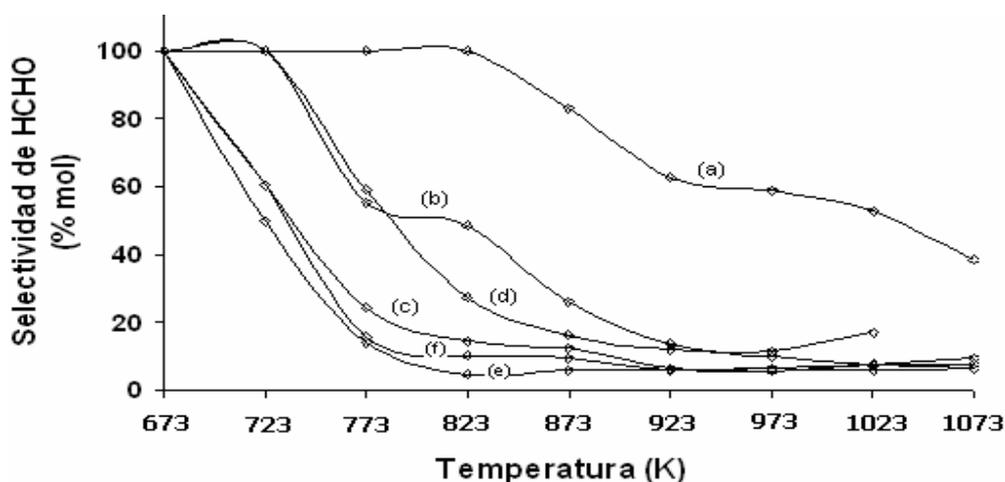
**Tabla 5.11.** Selectividades de productos y rendimientos del formaldehído en la reacción MSO. Catalizadores de hierro sobre sílice.

Temp K	Catal. No	Selectividades de Productos						Rendimiento (g HCHO.kg <sup>-1</sup> cata.h <sup>-1</sup> )	Rendimiento HCHO (% mol)
		HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH		
<b>673</b>	2F	100	-	-	-	-	-	24,0	0,06
	3F	100	-	-	-	-	-	13,6	0,04
	4F	100	-	-	-	-	-	<b>22,2</b>	<b>0,05</b>
	5F	100	-	-	-	-	-	17,2	0,05
	6F	100	-	-	-	-	-	17,5	0,04
<b>723</b>	2F	100	-	-	-	-	-	20,1	0,05
	3F	60,2	-	-	39,8	-	-	17,5	0,05
	4F	100	-	-	-	-	-	<b>69,7</b>	<b>0,17</b>
	5F	49,7	-	-	50,3	-	-	18,6	0,05
	6F	60,3	-	-	39,7	-	-	15,5	0,04
<b>773</b>	2F	55,2	-	-	44,8	-	-	22,6	0,05
	3F	24,1	-	-	75,9	-	-	24,4	0,07
	4F	59,1	-	-	22,2	18,7	-	<b>94,4</b>	<b>0,22</b>
	5F	14,0	-	-	63,3	22,7	-	21,0	0,06
	6F	15,9	-	-	57,4	26,7	-	20,8	0,05
<b>823</b>	2F	48,4	-	-	51,6	-	-	91,9	0,21
	3F	14,5	-	-	47,5	38,0	-	72,0	0,21
	4F	27,0	-	-	30,5	42,5	-	<b>128,0</b>	<b>0,31</b>
	5F	4,6	-	-	65,2	30,2	-	20,2	0,06
	6F	10,2	-	-	55,5	34,4	-	50,4	0,12
<b>873</b>	2F	25,9	-	-	63,7	10,4	-	133,0	0,31
	3F	12,2	-	-	49,9	37,9	-	118,0	0,35
	4F	16,1	-	-	38,6	45,3	-	<b>157,0</b>	<b>0,38</b>
	5F	5,9	-	0,1	63,9	30,1	-	48,4	0,14
	6F	9,2	-	-	54,6	36,2	-	102,0	0,24
<b>923</b>	2F	13,7	-	0,2	65,1	20,9	-	148,0	0,34
	3F	6,2	-	0,2	46,9	46,7	-	80,4	0,24
	4F	11,9	-	0,23	40,1	47,7	-	<b>167,0</b>	<b>0,40</b>
	5F	5,9	-	0,4	61,4	32,3	-	58,2	0,16
	6F	6,0	-	0,2	54,4	39,4	-	93,7	0,22
<b>973</b>	2F	9,6	-	0,6	41,7	48,2	-	139,0	0,32
	3F	6,2	-	0,5	41,3	52,0	-	78,5	0,24
	4F	11,4	-	0,96	33,9	53,8	-	<b>150,0</b>	<b>0,36</b>
	5F	5,4	-	1,0	55,2	38,4	-	48,7	0,14
	6F	6,5	-	0,7	44,5	48,3	-	95,0	0,23
<b>1023</b>	2F	7,7	0,2	2,2	32,6	57,3	-	128,0	0,30
	3F	6,1	0,2	1,7	34,1	57,9	-	83,1	0,25
	4F	16,8	-	3,5	25,4	54,3	-	<b>187,0</b>	<b>0,45</b>
	5F	7,7	-	4,4	46,2	41,8	-	56,4	0,16
	6F	7,4	0,2	2,2	37,4	52,8	-	109,0	0,26
<b>1073</b>	2F	6,4	0,6	5,5	27,7	59,7	-	119,0	0,28
	3F	6,2	0,8	5,0	27,4	60,6	-	93,7	0,28
	4F	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	5F	9,4	0,9	13,1	35,4	41,1	-	60,5	0,17
	6F	7,5	0,5	5,4	31,3	55,3	-	119,0	0,29

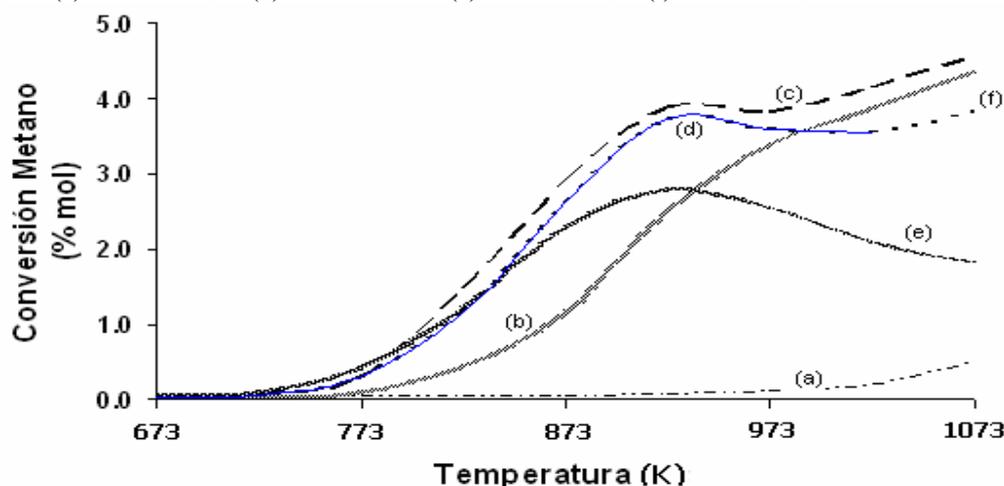
Nota. NE: No evaluado

Las selectividades a formaldehído y las conversiones de metano para los diferentes catalizadores de la serie de hierro soportado sobre sílice, se presentan en las figuras 5.11 y 5.12., respectivamente. Esta comparación permite observar la relación inversa entre la selectividad y la

conversión, por ejemplo en el caso del soporte que presenta los más altos porcentajes de formaldehído pero su conversión es la más baja, descartando el uso del soporte solo como catalizador, mientras que el catalizador 3F que presenta la mayor conversión de metano (4,58 %mol a 1073 K) tiene valores bajos de selectividad de formaldehído. Por esta razón, es necesario encontrar una solución intermedia que la proporciona los catalizadores 2F (Fe 0,1%) y 4F (Fe 0,5%), donde se presentan altas conversiones (4,37 %mol a 1073 K y 3,36 %mol a 923 K, respectivamente) y valores intermedios de selectividad. Es importante observar que el mejor comportamiento combinado de rendimiento expresado en % mol, con 0,40 a 923 K y 0,45 a 1023 K, está dado por el catalizador 4F, el cual muestra una mejor conversión de metano en el intervalo de temperatura entre 723 y 973 K.



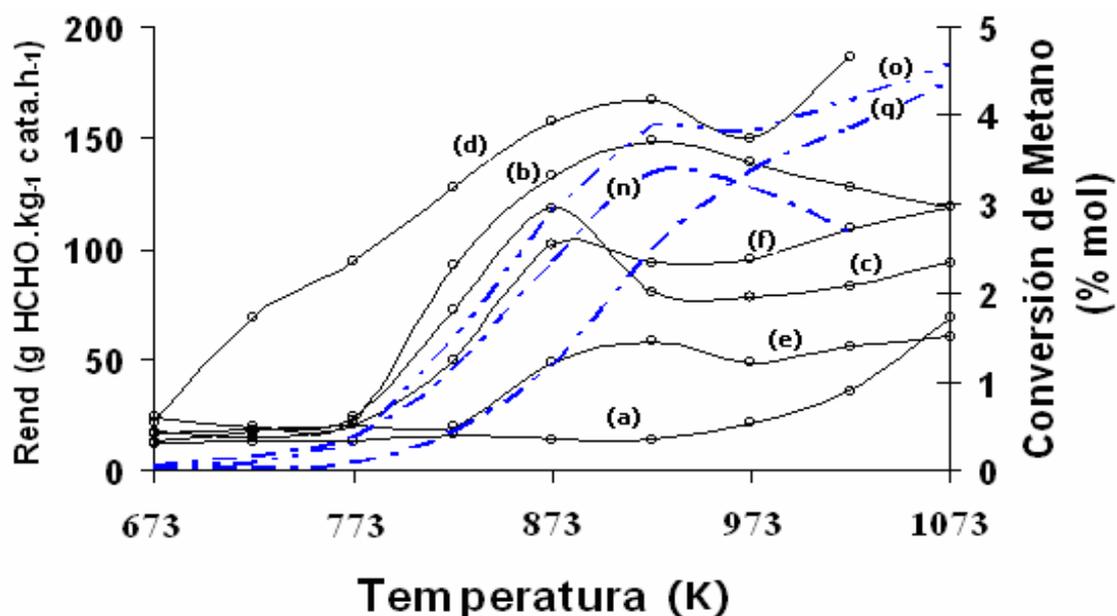
**Figura 5.11** Selectividades a HCHO para catalizadores de hierro soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1S. (b) catalizador 2F. (c) catalizador 3F. (d) catalizador 4F. (e) catalizador 5F. (f) catalizador 6F.



**Figura 5.12** Conversiones de metano para los catalizadores de hierro soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1S. (b) catalizador 2F. (c) catalizador 3F. (d) catalizador 4F. (e) catalizador 5F. (f) catalizador 6F.

Se puede observar que en la medida que aumenta la temperatura, en todos los catalizadores, la selectividad se disminuye y la conversión se incrementa, aún cuando este incremento de conversión no se dirige hacia la formación de formaldehído.

Se requiere ahora evaluar el parámetro de rendimiento para establecer el mejor catalizador de la serie Fe/SiO<sub>2</sub> que sirve de base para el análisis de actividad catalítica en la serie de catalizadores con dos metales soportados sobre el soporte de sílice. La variación de los rendimientos del producto formaldehído en términos de los gramos de HCHO por unidad másica del catalizador y de unidad de tiempo, se presenta en función de la temperatura en la figura No. 5.13. Se puede observar el mejor comportamiento de rendimiento para el catalizador 4F en todo el intervalo de temperatura, con valores máximos de 167,0 y 187,0 g<sub>HCHO</sub>.kg<sup>-1</sup>.cata.h<sup>-1</sup> en 923 y 1023 K, respectivamente. El segundo catalizador de mejor rendimiento es el 2F (Fe 0,1%) con un máximo del rendimiento de producto de 148,0 g<sub>HCHO</sub>.kg<sup>-1</sup>.cata.h<sup>-1</sup> a la temperatura de 923 K. Entonces, de acuerdo con la discusión anterior, el mejor catalizador combinando selectividad de formaldehído, conversión de metano y rendimiento de producto, es el catalizador 4F. Por estas razones el porcentaje de hierro de 0,5% se utiliza para la serie de catalizadores con Fe y Mo soportados sobre sílice y se varía la carga de molibdeno para ver el efecto del segundo metal.



**Figura 5.13** Rendimientos de formaldehído para los catalizadores de hierro soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1S. (b) catalizador 2F. (c) catalizador 3F. (d) catalizador 4F. (e) catalizador 5F. (f) catalizador 6F. Conversiones de metano: (q) catalizador 2F. (o) catalizador 3F y (n) catalizador 4F.

## **CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

Por otra parte, la actividad del catalizador de hierro 7F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>) preparado por el método sol-gel sin adición de ácido nítrico, se determina en las mismas condiciones ya referenciadas de mezcla reaccionante CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 7,5/1/4, con un caudal total de 65,5 mL.min<sup>-1</sup>. La masa de catalizador a utilizar está dada según el valor de la densidad aparente (31,1 mg), permitiendo el valor de GHSV= 60.000 h<sup>-1</sup> para asegurar el mismo tiempo de permanencia de los gases dentro del reactor. El intervalo de temperatura utilizado está entre 673 y 1023 K. En la tabla No. 5.12, se presentan las selectividades de productos y la conversión de metano.

**Tabla 5.12.** Selectividades de productos y conversión de metano en la reacción MSO. Catalizador de hierro 7F (Fe 0,5%) sobre sílice.

Temp (K)	Selectividades de Productos						Conv CH <sub>4</sub> (%)
	HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH	
673	-	-	-	7,2	-	92,8	0,2
723	-	-	-	41,6	-	58,4	0,1
773	-	-	-	18,8	-	81,2	1,0
823	-	-	-	17,1	-	82,9	5,2
873	-	-	-	21,0	-	79,0	10,6
923	-	-	-	20,0	2,2	77,8	12,9
973	-	-	0,2	17,5	3,5	78,8	13,2
1023	-	0,1	0,5	11,5	15,2	72,7	13,6

Es importante destacar que el catalizador 7F, no produce formaldehído como se observa en la tabla No. 5.12, esto está relacionado con las características heterogéneas del sólido en su preparación. Pero, de acuerdo con los resultados de su actividad catalítica lo hacen promisorio para la oxidación de metano hasta metanol debido a que para las conversiones logradas, se presentan buenas selectividades a metanol. Se puede decir que la especie hematita de hierro está relacionada directamente con la producción de metanol. Las conversiones de metano (13,6 %mol a 1023 K) son mejores que las correspondientes a los catalizadores de hierro soportados sobre sílice cuando se emplea ácido nítrico en su preparación, es decir, los catalizadores 2F, 3F, 4F, 5F y 6F, cuyo valor máximo está en 4,6 %mol para el catalizador 3F a 1073 K.

### **5.5.3.3 Catalizadores de Hierro-Molibdeno soportados sobre sílice**

La actividad de los catalizadores de hierro-molibdeno soportados en sílice preparados por el método sol-gel, en las mismas condiciones que los catalizadores de hierro soportados sobre sílice, se determina con las condiciones ya referenciadas en este estudio de mezcla reaccionante CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 7,5/1/4, con un caudal de 35 mL.min<sup>-1</sup> y gas Helio con un caudal de 30,5 mL.min<sup>-1</sup>,

## **CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

para un total de  $65,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La masa de catalizador a utilizar se define según el valor de la densidad aparente, cuyos valores se presentan en la tabla 5.13 y por otro lado se realiza el ensayo catalítico con el mismo valor de  $\text{GHSV} = 60.000 \text{ h}^{-1}$  para asegurar el mismo tiempo de permanencia. El intervalo de temperatura utilizado está entre 673 y 1023 K, con ampliaciones para algunos catalizadores hasta 1073 K.

**Tabla 5.13** Densidades y masas de catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice.

No. Catalizador	Tipo de catalizador	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Masa catalizador calculada (mg)	Masa catalizador pesada (mg)
1FM	Fe 0,5%-Mo 0%	0,623	40,81	41,0
2FM	Fe 0,5%-Mo 0,1%	0,648	42,45	42,3
3FM	Fe 0,5%-Mo 0,3%	0,589	38,58	38,9
4FM	Fe 0,5%-Mo 0,5%	0,569	37,27	37,5
5FM	Fe 0,5%-Mo 0,7%	0,636	41,66	41,8
6FM	Fe 0,5%-Mo 1,0%	0,707	46,31	46,7

Los resultados obtenidos para esta serie de catalizadores, se presentan en la tabla No. 5.14 que muestra el número de moles de cada uno de los productos de la reacción de oxidación del metano y la conversión del mismo en términos de porcentaje y en la tabla No. 5.15 se presentan las selectividades de los mismos productos de la reacción con el rendimiento del formaldehído por unidad de tiempo, en términos de gramos de HCHO por unidad de masa de catalizador.

Al igual que los catalizadores de hierro soportados sobre sílice, la producción de formaldehído se inicia desde los 673 K, con valores ligeramente inferiores a 673 y 723 K, pero a partir de 773 K la tendencia es la mayor producción de formaldehído para los catalizadores de Fe-Mo. De la tabla 5.14, se observa que el catalizador 1FM (Fe 0,5%-Mo 0%) es el de mayor producción de formaldehído en el intervalo de 673–923 K, con un valor máximo de  $2,84 \cdot 10^{-5}$  milimoles en 923 K, en las temperaturas de 973 y 1073 K la mayor producción le corresponde al catalizador 4FM y en 1023 K al catalizador 3FM. Respecto a la conversión de metano, el catalizador 1FM presenta los valores más altos de la serie, desde 673 hasta 873 K donde la conversión es de 2,42 % mol. Y, en el intervalo de 923 K hasta 1023 K es el catalizador 3FM el que presenta mejores valores de conversión con un máximo de 4,00 % mol en 1023 K.

**CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

**Tabla 5.14** Balance molar de productos y porcentajes de conversión de metano en la reacción MSO. Catalizadores de hierro-molibdeno sobre sílice.

Temp K	Catal. No	Número de mmoles de productos x10 <sup>5</sup> (1)						mmoles C productos x10 <sup>5</sup>	CH <sub>4</sub> de salida (mmoles)x10 <sup>3</sup>	Conversión Metano (mol%)
		HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH			
673	1FM	<b>0,362</b>	-	-	-	-	-	0,362	6,83	<b>0,06</b>
	2FM	0,244	-	-	-	-	-	0,244	6,81	0,04
	3FM	0,207	-	-	-	-	-	0,207	6,88	0,03
	4FM	0,172	-	-	-	-	-	0,172	6,85	0,03
	5FM	0,211	-	-	-	-	-	0,211	6,86	0,03
	6FM	0,275	-	-	-	-	-	0,275	6,88	0,04
723	1FM	<b>1,140</b>	-	-	-	-	-	1,140	6,84	<b>0,17</b>
	2FM	0,227	-	-	-	-	-	0,227	6,82	0,03
	3FM	0,307	-	-	-	-	-	0,307	6,85	0,05
	4FM	0,322	-	-	-	-	-	0,322	6,87	0,05
	5FM	0,222	-	-	-	-	-	0,222	6,85	0,03
	6FM	0,275	-	-	0,018	-	-	0,292	6,83	0,04
773	1FM	<b>1,56</b>	-	-	<b>0,584</b>	<b>0,492</b>	-	2,63	6,86	<b>0,38</b>
	2FM	0,270	-	-	0,331	-	-	0,601	6,87	0,09
	3FM	0,880	-	-	0,461	0,306	-	1,65	6,82	0,24
	4FM	0,808	-	-	0,248	0,198	-	1,25	6,86	0,18
	5FM	0,222	-	-	0,044	-	-	0,266	6,87	0,04
	6FM	0,558	-	-	0,241	0,11	-	0,908	6,87	0,13
823	1FM	<b>2,12</b>	-	-	<b>2,385</b>	<b>3,331</b>	-	7,83	6,82	<b>1,14</b>
	2FM	0,364	-	-	1,273	-	-	1,64	6,85	0,24
	3FM	1,78	-	-	2,324	2,870	-	6,98	6,82	1,01
	4FM	1,22	-	-	1,337	0,733	-	3,29	6,84	0,48
	5FM	0,373	-	-	0,145	-	-	0,518	6,89	0,08
	6FM	1,49	-	-	0,977	1,607	-	4,07	6,85	0,59
873	1FM	<b>2,65</b>	-	-	6,328	<b>7,429</b>	-	16,40	6,86	2,34
	2FM	0,283	-	-	3,568	-	-	3,85	6,85	0,56
	3FM	2,64	-	-	<b>7,367</b>	7,043	-	17,00	6,87	<b>2,42</b>
	4FM	1,81	-	-	4,32	4,105	-	10,20	6,88	1,47
	5FM	0,355	-	-	0,199	-	-	0,554	6,86	0,08
	6FM	2,39	-	-	2,792	4,336	-	9,52	6,86	1,37
923	1FM	<b>2,84</b>	-	0,055	9,524	<b>11,345</b>	-	23,80	6,84	3,36
	2FM	0,327	-	0,053	5,725	1,162	-	7,27	6,86	1,05
	3FM	2,76	-	0,031	<b>13,305</b>	11,185	-	27,30	6,88	<b>3,82</b>
	4FM	2,42	-	0,045	9,198	7,297	-	19,0	6,86	2,69
	5FM	0,632	-	0,052	0,472	0,424	-	1,580	6,84	0,23
	6FM	2,45	-	0,054	6,649	9,816	-	19,0	6,86	2,69
973	1FM	2,54	-	0,214	7,574	12,034	-	22,40	6,79	3,19
	2FM	1,41	-	0,192	6,662	4,997	-	13,30	6,90	1,88
	3FM	3,30	-	0,102	<b>11,318</b>	<b>14,558</b>	-	29,30	6,90	<b>4,07</b>
	4FM	<b>3,41</b>	-	0,137	9,609	11,266	-	24,40	6,89	3,43
	5FM	1,42	-	0,139	1,166	0,746	-	3,47	6,86	0,51
	6FM	2,61	-	0,135	8,652	14,388	-	25,8	6,88	3,61
1023	1FM	3,19	-	0,665	4,83	10,326	-	19,00	6,87	2,69
	2FM	1,72	0,032	0,596	5,569	8,366	-	16,30	6,87	2,32
	3FM	<b>3,85</b>	0,06	0,481	8,544	<b>15,870</b>	-	28,80	6,91	<b>4,00</b>
	4FM	3,82	0,044	0,526	7,759	14,077	-	26,20	6,90	3,66
	5FM	1,79	0,082	0,506	1,928	2,70	-	7,01	6,86	1,01
	6FM	3,34	0,038	0,476	<b>8,743</b>	15,691	-	28,3	6,91	3,93
1073	1FM	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	2FM	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	3FM	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	4FM	<b>3,58</b>	0,20	1,569	5,534	<b>13,998</b>	-	24,90	6,87	3,50
	5FM	1,98	0,283	1,614	2,105	4,504	-	10,50	6,83	1,51
	6FM	3,14	0,166	1,477	<b>6,096</b>	12,736	-	23,6	6,88	3,32

Nota: (1) Valores promedios de los datos tomados a cada temperatura.

## **CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

La producción de CO<sub>2</sub> y CO observados en la experimentación como productos secundarios, indican en el caso del CO<sub>2</sub> que se forma a partir de 773 K y se incrementa con la temperatura para todos los catalizadores, donde la máxima producción de CO<sub>2</sub> se observa a 923 K, a partir de este valor sufre un ligero descenso. A una misma temperatura, se observa una disminución del CO<sub>2</sub> con el incremento en la carga de molibdeno. La máxima producción de CO<sub>2</sub> es de  $13,3 \cdot 10^{-5}$  mmoles para el catalizador 3FM a 923 K. Para el caso del CO, se forma a partir de 773 K y se incrementa con el aumento de temperatura, con un máximo para el catalizador 3FM de  $15,9 \cdot 10^{-5}$  mmoles a 1023 K. A una misma temperatura, no hay una correlación apreciable entre el porcentaje de molibdeno y la formación de CO.

La producción de etano se presenta para toda la serie de catalizadores, sólo hasta la temperatura de 923 K, mientras que la del eteno se inicia desde los 1023 K con todos los catalizadores a excepción del 1FM. Esta formación de etano, probablemente está asociada a la recombinación de radicales libres metilos formados a altas temperaturas. Para ninguna de los catalizadores de esta serie se observa la formación de metanol.

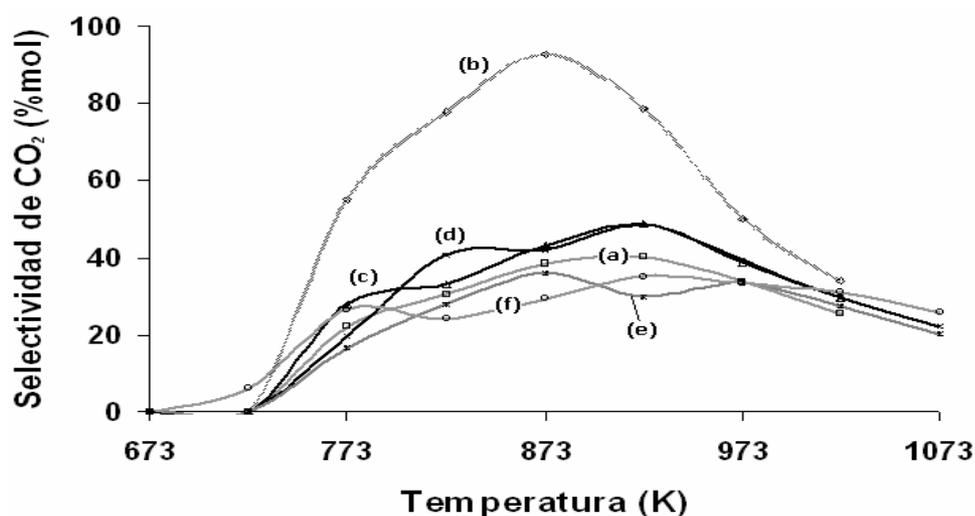
Las selectividades de CO<sub>2</sub> y CO, se presentan en las figuras 5.14 y 5.15, respectivamente. En el caso del CO<sub>2</sub> se observa un incremento general de la selectividad con el aumento de la temperatura hasta 873 K, a partir de este valor desciende hasta valores por debajo del 40 %mol. Para el caso del CO, las selectividades se incrementan con el aumento de la temperatura en todo el intervalo de estudio, de tal forma que a temperaturas mayores de 973 K los valores se encuentran en promedio por encima de 40 %mol.

De la información dada en la tabla 5.15, se establece que el catalizador 1FM es el de mejores rendimientos de formaldehído ( $g_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ ) en el intervalo de 673 a 823 K. A temperaturas de 873 K hasta 973 K, es el catalizador 3FM el que presenta mejores rendimientos; y entre 1023-1073 K, es el catalizador 4FM.

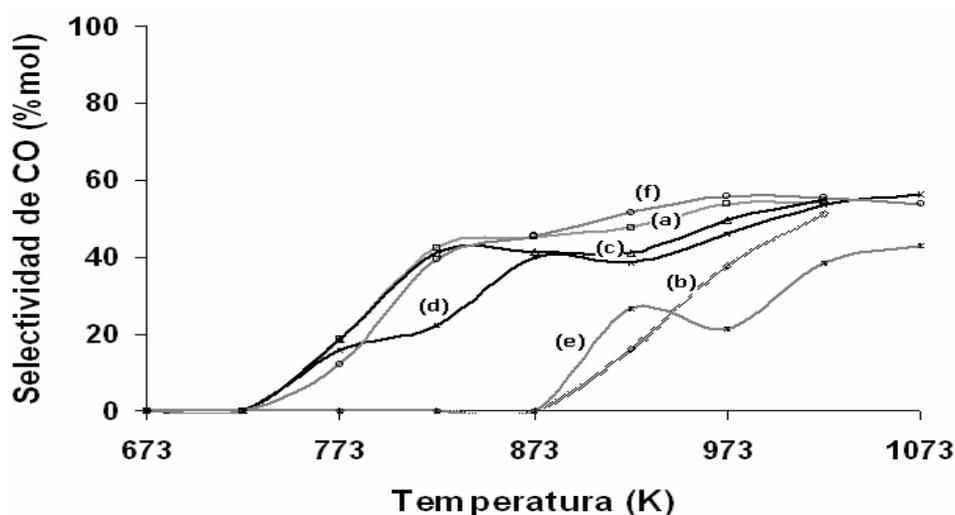
**CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

**Tabla 5.15** Selectividades de productos y rendimientos del formaldehído en la reacción MSO. Catalizadores de hierro-molibdeno sobre sílice.

Temp K	Catal. No	Selectividades de Productos						Rendimiento (g HCHO.kg <sup>-1</sup> cata.h <sup>-1</sup> )	Rendimiento HCHO (% mol)
		HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH		
673	1FM	100	-	-	-	-	-	<b>22,2</b>	<b>0,05</b>
	2FM	100	-	-	-	-	-	14,6	0,04
	3FM	100	-	-	-	-	-	13,3	0,03
	4FM	100	-	-	-	-	-	11,6	0,03
	5FM	100	-	-	-	-	-	12,7	0,03
	6FM	100	-	-	-	-	-	14,8	0,04
723	1FM	100	-	-	-	-	-	<b>69,7</b>	<b>0,17</b>
	2FM	100	-	-	-	-	-	13,4	0,03
	3FM	100	-	-	-	-	-	19,8	0,05
	4FM	100	-	-	-	-	-	21,6	0,05
	5FM	100	-	-	-	-	-	13,4	0,03
	6FM	93,9	-	-	6,1	-	-	14,8	0,04
773	1FM	59,1	-	-	22,2	18,7	-	<b>94,4</b>	<b>0,22</b>
	2FM	45,0	-	-	55,0	-	-	16,0	0,04
	3FM	53,4	-	-	28,0	18,6	-	56,4	0,13
	4FM	64,4	-	-	19,8	15,8	-	53,9	0,12
	5FM	83,5	-	-	16,5	-	-	13,4	0,05
	6FM	61,4	-	-	26,5	12,1	-	29,9	0,08
823	1FM	27,0	-	-	30,5	42,5	-	<b>128,0</b>	<b>0,31</b>
	2FM	22,2	-	-	77,8	-	-	21,5	0,05
	3FM	25,6	-	-	33,3	41,1	-	114,0	0,26
	4FM	37,0	-	-	40,7	22,3	-	80,7	0,18
	5FM	72,0	-	-	28,0	-	-	22,3	0,05
	6FM	36,5	-	-	24,0	39,5	-	79,7	0,22
873	1FM	16,1	-	-	38,6	45,3	-	157,0	<b>0,38</b>
	2FM	7,4	-	-	92,7	-	-	16,8	0,04
	3FM	15,5	-	-	43,2	41,3	-	<b>164,0</b>	<b>0,38</b>
	4FM	17,7	-	-	42,2	40,1	-	119,0	0,26
	5FM	64,1	-	-	35,9	-	-	21,3	0,05
	6FM	25,1	-	-	29,3	45,6	-	126,0	0,34
923	1FM	11,9	-	0,23	40,1	47,7	-	167,0	<b>0,40</b>
	2FM	4,5	-	0,7	78,8	16,0	-	19,1	0,05
	3FM	10,1	-	0,11	48,8	41,0	-	<b>169,0</b>	0,39
	4FM	12,8	-	0,24	48,5	38,5	-	156,0	0,34
	5FM	40,0	-	3,3	29,9	26,8	-	37,9	0,09
	6FM	12,9	-	0,3	35,1	51,7	-	127,0	0,35
973	1FM	11,4	-	0,96	33,9	53,8	-	150,0	0,36
	2FM	10,6	-	1,5	50,2	37,7	-	81,4	0,20
	3FM	11,3	-	0,35	38,7	49,7	-	<b>202,0</b>	<b>0,46</b>
	4FM	14,0	-	0,6	39,3	46,1	-	<b>218,0</b>	<b>0,48</b>
	5FM	41,0	-	4,0	33,6	21,5	-	85,0	0,21
	6FM	10,1	-	0,5	33,6	55,8	-	134,0	0,36
1023	1FM	16,8	-	3,5	25,4	54,3	-	<b>187,0</b>	0,45
	2FM	10,6	0,2	3,7	34,2	51,4	-	99,3	0,25
	3FM	13,4	0,2	1,7	29,7	55,1	-	<b>234,0</b>	<b>0,54</b>
	4FM	14,6	0,2	2,0	29,6	53,7	-	<b>242,0</b>	0,53
	5FM	25,6	1,2	7,2	27,5	38,5	-	106,0	0,26
	6FM	11,8	0,1	1,7	30,9	55,5	-	170,0	0,46
1073	1FM	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	2FM	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	3FM	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	4FM	14,4	0,8	6,3	22,2	56,3	-	<b>228,0</b>	<b>0,50</b>
	5FM	18,9	2,7	15,4	20,1	43,0	-	117,0	0,29
	6FM	13,3	0,7	6,3	25,8	53,9	-	161,0	0,44



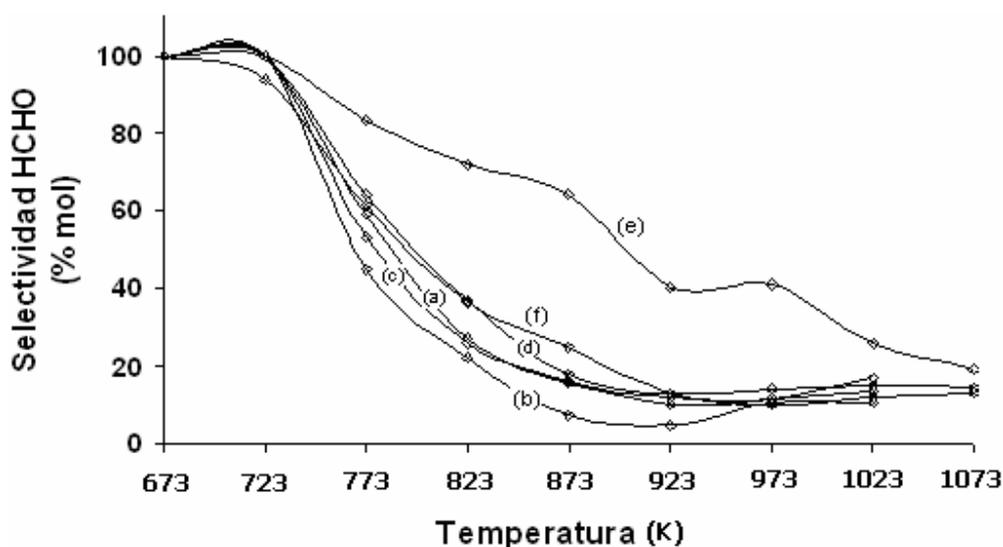
**Figura 5.14** Selectividades de CO<sub>2</sub> para los catalizadores hierro-molibdeno soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1FM (b) catalizador 2FM (c) catalizador 3FM (d) catalizador 4FM (e) catalizador 5FM (f) catalizador 6FM.



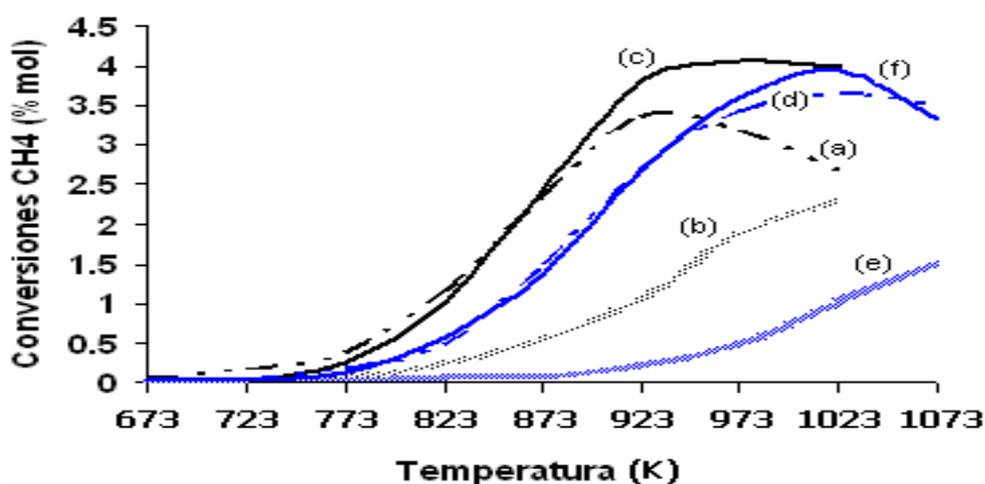
**Figura 5.15** Selectividades de CO para los catalizadores hierro-molibdeno soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1FM (b) catalizador 2FM (c) catalizador 3FM (d) catalizador 4FM (e) catalizador 5FM (f) catalizador 6FM.

En las figuras 5.16 y 5.17, se presentan las selectividades de formaldehído y las conversiones de metano respectivamente, para toda la serie de catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice. La comparación de las gráficas permite confirmar la relación inversa entre selectividad y conversión, es el caso del catalizador 5FM que presenta los mejores valores de selectividad de formaldehído pero los más bajos valores de conversión, líneas (e) de las figura 5.16 y 5.17, respectivamente. Los mejores valores de conversión están dados para el catalizador 3FM (Fe 0,5% - Mo 0,3%) y sus selectividades de formaldehído están en el promedio del grupo, líneas (c).

Para establecer los mejores resultados combinando conversión y selectividad, se evalúa el dato de rendimiento (% mol) donde el catalizador 1FM es el de mejor rendimiento en el intervalo entre 673 y 923 K, con un valor máximo de 0,40 % mol a 923 K, mientras que los catalizadores 3FM y 4FM dan los mejores en el intervalo 973 y 1073 K, con valores de 0,46 y 0,54 % mol para el catalizador 3FM en 973 y 1023 K, respectivamente. Y, para el catalizador 4FM con 0,48 y 0,50 % mol para 973 y 1073 K, respectivamente.



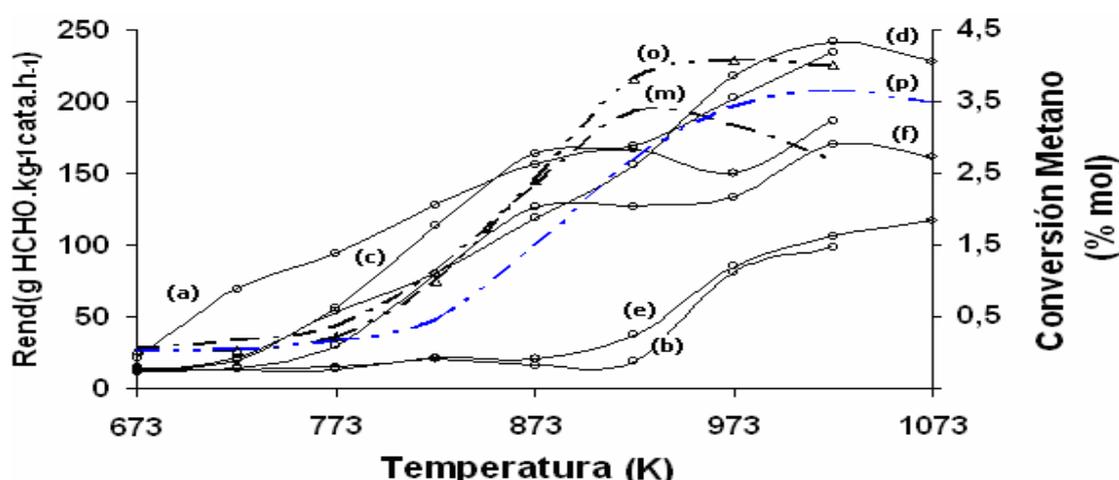
**Figura 5.16** Selectividades de formaldehído para los catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1FM. (b) catalizador 2FM. (c) catalizador 3FM. (d) catalizador 4FM. (e) catalizador 5FM. (f) catalizador 6FM.



**Figura 5.17** Conversiones de metano para los catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1FM. (b) catalizador 2FM. (c) catalizador 3FM. (d) catalizador 4FM. (e) catalizador 5FM. (f) catalizador 6FM.

La figura 5.18 presenta la variación del rendimiento de formaldehído expresado en términos de  $g_{HCHO} \cdot kg_{cata}^{-1} \cdot h^{-1}$ , respecto de la temperatura de la reacción de oxidación del metano. Se destaca

los mejores rendimientos para los catalizadores 4FM, 3FM y 1FM, con valores máximos a 1023 K, de 242,0; 234,0 y 187,0  $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente. Respecto de la conversión del metano, el orden de los catalizadores es 3FM, 4FM y 1FM, con valores máximos de 4,07 % mol a 973 K; 3,66 % mol a 1023 K y 3,36 % mol a 923 K, respectivamente. De acuerdo con el anterior análisis y combinando la selectividad, se concluye que el mejor catalizador para la reacción de oxidación selectiva de metano hasta formaldehído es el 3FM (Fe 0,5% - Mo 0,3%) trabajando a 973 K.



**Figura 5.18** Rendimientos de formaldehído para los catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice. (a) Catalizador 1FM. (b) catalizador 2FM. (c) catalizador 3FM. (d) catalizador 4FM. (e) catalizador 5FM. (f) catalizador 6FM. Conversiones de metano: (m) catalizador 1FM. (o) catalizador 3FM y (p) catalizador 4FM.

La actividad del catalizador de hierro 7FM (Fe 0,5%-Mo 1,0%) soportado en sílice y preparado por el método sol-gel sin adición de ácido nítrico, se determina en las mismas condiciones ya referenciadas de mezcla reaccionante  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 7,5/1/4$ , con gas Helio como diluyente con un caudal de  $30,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , para un caudal total de  $65,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . La masa de catalizador a utilizar está dada según el valor de la densidad aparente, permitiendo el valor de  $\text{GHSV} = 60.000 \text{ h}^{-1}$  para asegurar el mismo tiempo de permanencia de los gases dentro del reactor. El intervalo de temperatura utilizado está entre 673 y 1073 K y se obtienen los resultados reportados en la tabla 5.16. Este catalizador presenta rendimientos más bajos que los preparados con adición de ácido nítrico, esto muestra que este catalizador requiere de una dispersión homogénea de las especies activas de óxidos metálicos en la matriz de sílice para lograr mejores resultados. Su máxima productividad es de  $116 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$  a 973 K.

**Tabla 5.16** Selectividades de productos y conversión de metano en la reacción MSO. Catalizador de hierro 7FM (Fe 0,5%-Mo 1,0%) sobre sílice.

Temp (K)	Selectividades de Productos						Rendimiento $g_{HCHO} \cdot kg^{-1} \text{ cata} \cdot h^{-1}$	Conv $CH_4$ (%)
	HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH		
673	100	0	0	0	0	0	12,7	0,036
723	100	0	0	0	0	0	17,6	0,049
773	100	0	0	0	0	0	16,6	0,047
823	100	0	0	0	0	0	17,0	0,048
873	96,3	0	0	3,7	0	0	23,9	0,070
923	80,2	0	1,3	9,6	8,9	0	77,6	0,273
973	60,4	0	3,3	11,3	25,0	0	116,0	0,543
1023	49,4	1,2	7,7	8,5	33,2	0	113,0	0,644
1073	37,5	2,2	27,2	4,6	28,5	0	72,1	0,544

#### 5.5.3.4 Catalizadores de Hierro soportados sobre titania

La actividad de los catalizadores de hierro soportados en titania preparados por el método sol-gel, en las mismas condiciones que los catalizadores de hierro soportados sobre sílice, se realiza con mezcla reaccionante  $CH_4/O_2/N_2 = 7,5/1/4$ , con un caudal de  $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  y gas Helio con un caudal de  $30,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , para un total de  $65,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . De los cuatro (4) catalizadores preparados, se realiza el ensayo de actividad catalítica con los dos (2) que contienen hierro, es decir, los catalizadores 2FeTi y 4FeTi y se escoge el catalizador 1Ti como referencia de actividad del soporte de titania. La masa de catalizador se define según el valor de la densidad aparente, cuyos valores se presentan en la tabla 5.17. Y, de otra parte, el ensayo catalítico se lleva a cabo con el mismo valor de  $GHSV = 60.000 \text{ h}^{-1}$  para asegurar el mismo tiempo de permanencia de los gases dentro del reactor. El intervalo de temperatura utilizado está entre 673 y 1073 K, con el fin de comparar los resultados con los catalizadores de la serie de hierro soportados sobre sílice.

**Tabla 5.17** Densidades y masas de catalizadores de hierro soportados sobre titania.

No. Catalizador	Tipo de catalizador	Densidad ( $g/cm^3$ )	Masa catalizador calculada (mg)	Masa catalizador pesada (mg)
1Ti	Soporte de $TiO_2$	0,793	51,94	52,4
2FeTi	Fe 0,5% / $TiO_2$	1,094	71,66	71,8
3Ti	Soporte de $TiO_2$	1,137	74,47	-
4FeTi	Fe 0,5% / $TiO_2$	1,238	81,09	82,2

## CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA

Los resultados relacionados con el número de moles de cada uno de los productos de la reacción y la conversión de metano, se presentan en la tabla 5.18.

La producción de formaldehído se da en todo el intervalo de temperatura para los tres (3) catalizadores analizados, dando el catalizador 1Ti mejores resultados de producción de formaldehído, con un máximo de  $1,58 \cdot 10^{-5}$  milimoles a la temperatura de 1073 K. Pero, este valor es muy bajo comparado con la producción de formaldehído cuando se utiliza catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub>, donde por ejemplo, el catalizador 4F con Fe 0,5% produce  $3,19 \cdot 10^{-5}$  milimoles de formaldehído a 1023 K. De tal forma que estos catalizadores de hierro soportados sobre titania, no son convenientes para ser utilizados en la reacción de oxidación del metano para obtener formaldehído, además que la presencia del hierro disminuye la producción de formaldehído comparativamente respecto del soporte de titania.

**Tabla 5.18** Balance molar de productos y porcentajes de conversión de metano en la reacción MSO. Catalizadores de hierro sobre titania.

Temp (K)	Catal. No	Número de mmoles de productos $\times 10^5$ <sup>(1)</sup>						mmoles C productos $\times 10^5$	CH <sub>4</sub> de salida (mmoles) $\times 10^3$	Conversión Metano (mol %)
		HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH			
673	1Ti	<b>0,19</b>	-	-	-	-	-	0,19	6,84	0,03
	2FeTi	0,05	-	-	-	-	-	0,05	6,87	0,01
	4FeTi	0,11	-	-	-	-	-	0,11	6,93	0,02
723	1Ti	<b>0,18</b>	-	-	-	-	-	0,18	6,79	0,03
	2FeTi	0,08	-	-	-	-	-	0,08	6,91	0,01
	4FeTi	0,16	-	-	-	-	-	0,16	6,85	0,02
773	1Ti	<b>0,30</b>	-	-	0,12	-	-	0,42	6,80	0,06
	2FeTi	0,19	-	-	0,07	-	-	0,26	6,86	0,04
	4FeTi	0,16	-	-	0,01	-	-	0,17	6,79	0,02
823	1Ti	<b>0,40</b>	-	-	<b>0,51</b>	0,41	-	1,32	6,83	0,19
	2FeTi	0,21	-	-	0,48	<b>2,10</b>	-	2,78	6,80	<b>0,41</b>
	4FeTi	<b>0,43</b>	-	-	0,06	0,5	-	0,98	6,84	0,14
873	1Ti	<b>0,33</b>	-	-	0,94	0,76	-	2,03	6,82	0,30
	2FeTi	0,28	-	-	<b>2,71</b>	<b>5,07</b>	-	8,05	6,92	<b>1,15</b>
	4FeTi	0,26	-	-	0,61	1,69	-	2,56	6,77	0,38
923	1Ti	<b>0,54</b>	-	-	1,30	1,91	-	3,75	6,80	0,55
	2FeTi	0,51	-	-	<b>17,93</b>	<b>11,47</b>	-	29,90	6,88	<b>4,16</b>
	4FeTi	0,33	-	0,04	9,24	7,16	-	16,80	6,86	2,39
973	1Ti	<b>1,21</b>	-	0,07	1,89	4,33	-	7,49	6,84	1,08
	2FeTi	0,58	-	0,02	<b>30,26</b>	10,91	-	41,80	6,91	<b>5,70</b>
	4FeTi	0,69	-	0,07	27,91	<b>12,62</b>	-	41,30	6,88	<b>5,67</b>
1023	1Ti	<b>1,46</b>	-	0,26	5,00	10,34	-	17,0	6,82	<b>2,44</b>
	2FeTi	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	4FeTi	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
1073	1Ti	<b>1,58</b>	-	0,76	17,95	18,39	-	38,70	6,89	<b>5,32</b>
	2FeTi	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	4FeTi	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE

Nota: (1) Valores promedios de los datos tomados a cada temperatura. NE: No evaluado por consumo total de oxígeno.

## **CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

De la tabla 5.18, se resalta que los catalizadores con hierro/TiO<sub>2</sub> producen en mayor cantidad CO<sub>2</sub> y CO que los otros productos de la reacción de oxidación, a partir de 873 K. La actividad catalítica de estos dos catalizadores es muy fuerte desde los 873 K, de tal forma que a 1023 K consumen la totalidad del oxígeno de la mezcla reaccionante. Y, por esta razón no se tienen datos de producción en el intervalo entre 1023–1073 K. Los valores máximos de CO<sub>2</sub> y CO encontrados para estos catalizadores corresponden a 30,26 ·10<sup>-5</sup> milimoles de CO<sub>2</sub> para 2FeTi a 973 K y 12,62 ·10<sup>-5</sup> milimoles de CO para 4FeTi a 973 K. Por lo anterior, los catalizadores de hierro sobre titania no son apropiados para la reacción de oxidación del metano hasta formaldehído.

Respecto a la conversión de metano, los catalizadores de Fe/TiO<sub>2</sub> son excelentes para activar la oxidación del metano, ya que facilita el consumo del oxígeno principalmente desde 823 K hasta 973 K, temperatura por encima de la cual el oxígeno se consume totalmente. Esta característica es la respuesta a la alta conversión de metano que se presenta entre 873 y 973 K, con valores máximos de 1,15 % mol a 873 K; 4,16 % mol a 923 K y 5,70 % mol a 973 K para el catalizador 2FeTi, y 5,67 % mol a 973 K para el catalizador 4FeTi. El soporte de titania presenta conversiones inferiores a los catalizadores de Fe/TiO<sub>2</sub>.

El valor de rendimiento (% mol) permite tener un adecuado punto de comparación entre la selectividad del producto deseado con la conversión de metano, con el fin de establecer la conveniencia del catalizador para la reacción. En este sentido, de la tabla 5.18, se observa que el soporte presenta los mejores valores en 1023 y 1073 K con 0,21 y 0,22 % mol, respectivamente, mientras que el catalizador 2FeTi presenta el valor máximo de 0,08 % mol, en 973 K.

En la tabla 5.19, se presentan los rendimientos de formaldehído en términos de gramos de HCHO.kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>.h<sup>-1</sup>, observándose que el soporte de titania tiene mayor capacidad de producción de formaldehído que los catalizadores que contienen hierro. El valor máximo para el catalizador 1Ti es de 69,7 (g<sub>HCHO</sub>.kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>.h<sup>-1</sup>) a la temperatura de 1073 K y los catalizadores 2FeTi y 4FeTi presentan sus valores máximos de 18,9 y 19,4 (g<sub>HCHO</sub>.kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>.h<sup>-1</sup>) en 973 K.

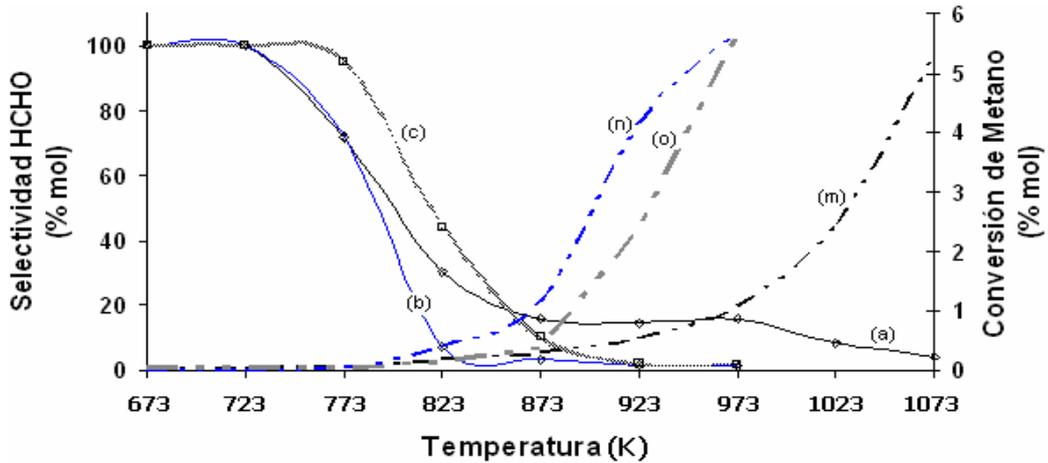
Se resalta la alta selectividad de CO en el intervalo entre 823 y 923 K, con valores de 49,5, 66,2 y 42,7 % mol, respectivamente.

**CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

**Tabla 5.19** Selectividades de productos y rendimientos del formaldehído en la reacción MSO. Catalizadores de hierro sobre titania.

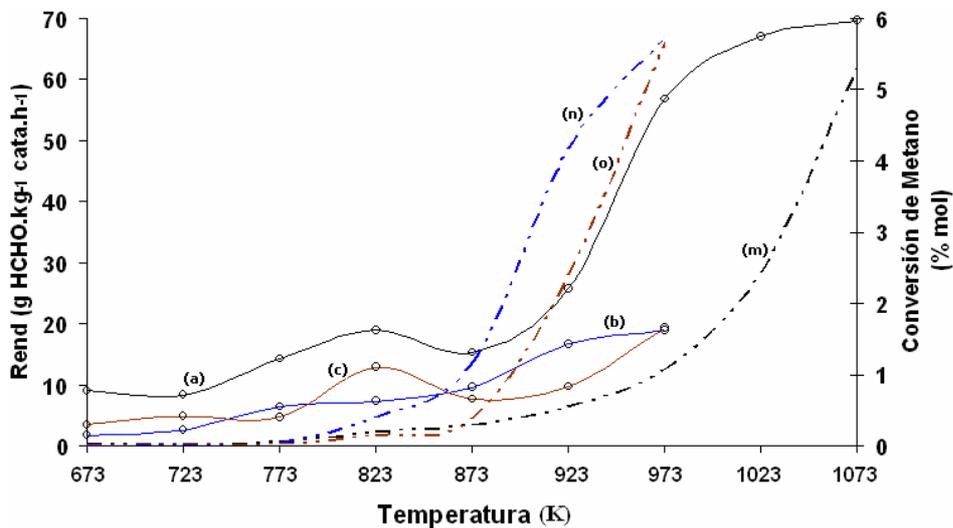
Temp K	Catal. No	Selectividades de Productos						Rendimiento ( $\frac{g \text{ HCHO}}{kg^{-1} \text{ cata.h}^{-1}}$ )	Rendimiento HCHO (% mol)
		HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>3</sub> OH		
673	1Ti	100	-	-	-	-	-	9,0	0,03
	2FeTi	100	-	-	-	-	-	1,8	0,01
	4FeTi	100	-	-	-	-	-	3,4	0,02
723	1Ti	100	-	-	-	-	-	8,4	0,03
	2FeTi	100	-	-	-	-	-	2,7	0,01
	4FeTi	100	-	-	-	-	-	4,8	0,02
773	1Ti	71,7	-	-	28,3	-	-	14,3	0,04
	2FeTi	72,3	-	-	27,7	-	-	6,5	0,03
	4FeTi	95,3	-	-	4,7	-	-	4,7	0,02
823	1Ti	30,5	-	-	38,4	31,1	-	<b>18,9</b>	0,06
	2FeTi	7,5	-	-	17,2	<b>75,3</b>	-	7,3	0,03
	4FeTi	44,2	-	-	6,3	49,5	-	12,9	0,06
873	1Ti	16,1	-	-	46,5	37,4	-	<b>15,3</b>	0,05
	2FeTi	3,5	-	-	33,6	<b>62,9</b>	-	9,5	0,04
	4FeTi	10,1	-	-	23,8	66,2	-	7,7	0,04
923	1Ti	14,5	-	-	34,5	51,0	-	<b>25,7</b>	0,08
	2FeTi	1,7	-	-	60,0	38,4	-	16,7	0,07
	4FeTi	2,0	-	0,2	55,1	42,7	-	9,7	0,05
973	1Ti	16,1	-	0,9	25,2	57,8	-	<b>56,8</b>	<b>0,17</b>
	2FeTi	1,4	-	0,1	72,5	26,1	-	<b>18,9</b>	0,08
	4FeTi	1,7	-	0,2	67,6	30,6	-	<b>19,4</b>	0,10
1023	1Ti	8,6	-	1,5	29,3	60,6	-	<b>67,0</b>	<b>0,21</b>
	2FeTi	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	4FeTi	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
1073	1Ti	4,1	-	2,0	46,4	47,6	-	<b>69,7</b>	<b>0,22</b>
	2FeTi	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
	4FeTi	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE

En la figura 5.19, se presenta la comparación de las selectividades de formaldehído y las conversiones de metano, observándose la relación inversa entre los dos parámetros. Para los tres (3) catalizadores, no hay una buena solución intermedia que permita seleccionarlos en la reacción de MSO, ya que su mejor valor de rendimiento molar es sólo del 0,22 % mol a la temperatura de 1073 K para el soporte de titania. De todas maneras el análisis de producción de formaldehído en término de masa genera una mejor decisión sobre la utilidad del catalizador en la reacción MSO.



**Figura 5.19** Selectividades de formaldehído para los catalizadores de hierro soportados sobre titania. (a) Catalizador 1Ti. (b) catalizador 2FeTi. (c) catalizador 4FeTi. Conversiones de metano: (m) catalizador 1Ti. (n) catalizador 2FeTi. (o) catalizador 4FeTi.

La variación de los rendimientos de formaldehído ( $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ ) en función de la temperatura, se presenta en la figura 5.20. Se observan muy bajos rendimientos donde el valor máximo, de sólo  $69.7 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ , corresponde al soporte (catalizador 1Ti) a la temperatura de 1073 K, mientras que para los catalizadores con hierro, 2FeTi y 4FeTi, los rendimientos alcanzan los valores de 18.9 y  $19.4 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente a 973 K.



**Figura 5.20** Rendimientos de formaldehído para los catalizadores de hierro soportados sobre titania. (a) Catalizador 1Ti. (b) catalizador 2FeTi. (c) catalizador 4FeTi. Conversiones de metano: (m) catalizador 1Ti. (n) catalizador 2FeTi y (o) catalizador 4FeTi.

Es importante destacar que los catalizadores de hierro soportados sobre titania, no producen eteno ni metanol, pero la titania dopada con hierro aumenta el consumo de oxígeno facilitando la

oxidación total del metano: Esta característica, hace factible la utilización de estos catalizadores en procesos que requieren la oxidación total de hidrocarburos.

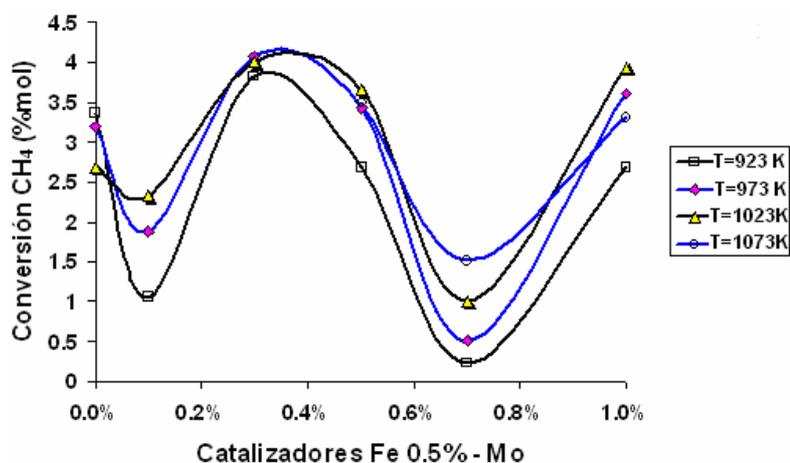
### **5.5.3.5 Análisis comparativo de la actividad catalítica**

Los catalizadores empleados en el estudio de la reacción de MSO; que son de tres tipos: hierro soportado sobre sílice, hierro-molibdeno soportado sobre sílice y los de hierro soportado sobre titania; presentan actividad catalítica diversa en el intervalo de temperatura entre 673 y 1073 K. Se destaca que los materiales soportados sobre sílice son más activos en la producción de formaldehído que los soportados sobre titania.

Respecto a la conversión de metano, los catalizadores de  $\text{Fe/TiO}_2$  presentan mayores valores que los catalizadores soportados sobre sílice, debido a su capacidad de activar el oxígeno hasta el punto de conseguir que el oxígeno se consuma totalmente desde 1023 K. Esta característica es la respuesta a la alta conversión de metano que se presenta entre 923 y 973 K, con valores máximos de 4,16 % mol y 5,70 % mol, respectivamente para el catalizador 2FeTi, y 5,67 % mol a 973 K para el catalizador 4FeTi. El soporte de titania presenta conversiones inferiores a los catalizadores de  $\text{Fe/TiO}_2$ .

Para los catalizadores de hierro soportados sobre sílice, el catalizador 3F (Fe 0,3%) presenta la mayor conversión de metano (4,58 %mol a 1073 K) con valores bajos de selectividad de formaldehído. Por esta razón, la solución intermedia la proporciona los catalizadores 2F (Fe 0,1%) y 4F (Fe 0,5%), donde se presentan altas conversiones (4,37 %mol a 1073 K y 3,36 %mol a 923 K, respectivamente) y valores intermedios de selectividad. Es importante observar que el mejor comportamiento combinado de rendimiento expresado en % mol, con 0,40 a 923 K y 0,45 a 1023 K, está dado por el catalizador 4F, el cual muestra una mejor conversión de metano en el intervalo de temperatura entre 723 y 973 K.

La conversión del metano para los catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre sílice, el orden es 3FM, 4FM y 1FM, con valores máximos de 4,07 % mol a 973 K; 3,66 % mol a 1023 K y 3,36 % mol a 923 K, respectivamente. De acuerdo con el anterior análisis y combinando la selectividad, se concluye que el mejor catalizador para la reacción de oxidación selectiva de metano hasta formaldehído es el 3FM (Fe 0,5% - Mo 0,3%) trabajando a 973 K.



**Figura 5.21** Relación de conversiones de metano y temperaturas de reacción en función del tipo de catalizador de hierro-molibdeno soportado sobre sílice.

De la figura 5.21, que relaciona las conversiones de metano con las temperaturas de reacción, se puede establecer que la mejor temperatura para una máxima conversión, corresponde a 973 K para el catalizador 3FM.

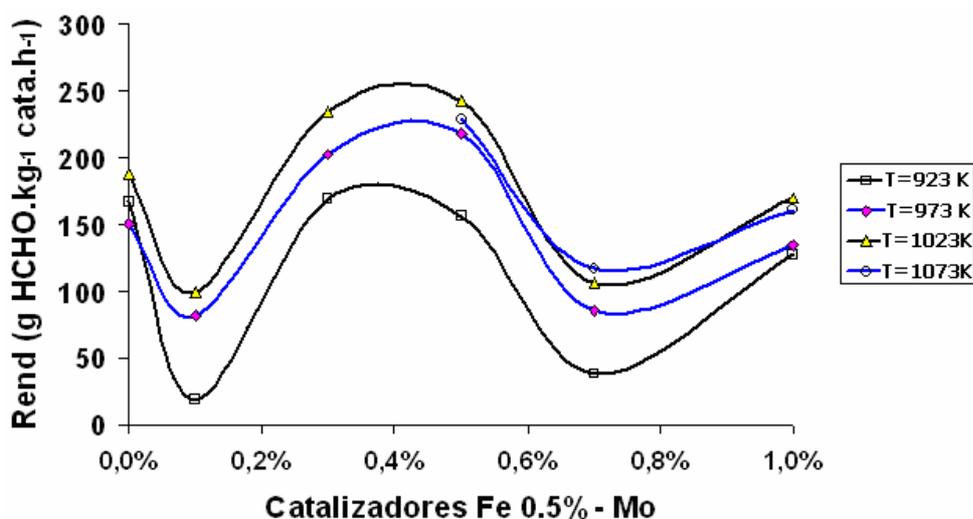
Ahora, respecto al rendimiento, el valor máximo para los catalizadores de hierro soportados sobre titanía lo presenta el soporte (catalizador 1Ti) a la temperatura de 1073 K, cuyo valor es de sólo  $69,7 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ , mientras que para los catalizadores 2FeTi y 4FeTi, los rendimientos son inferiores alcanzando los valores de 18,9 y 19,4  $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente a 973 K, y producen mayor cantidad de CO y CO<sub>2</sub>.

Por el lado de los catalizadores soportados sobre sílice, los rendimientos de formaldehído son superiores a los valores observados con titanía. Se observa para los catalizadores de hierro sobre sílice, que el mejor comportamiento es para el catalizador 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>) con valores máximos de 167,0 y 187,0  $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$  a 923 y 1023 K, respectivamente. Esto indica valores de 240 % y 268 % respectivamente más alto en rendimiento que el soporte de titanía de 69,7  $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$  a 1073 K.

Los mejores rendimientos de formaldehído para los catalizadores de la serie combinada de hierro y molibdeno soportado sobre sílice, se presentan en 4FM (Fe 0,5%-Mo 0,5%), 3FM (Fe 0,5%-Mo 0,3%) y 1FM (Fe 0,5%-Mo 0%), con valores máximos a 1023 K de 242,0; 234,0 y 187,0;

respectivamente. Esto indica que los rendimientos de los catalizadores 4FM y 3FM, son un 130% y 125% respectivamente más altos que el correspondiente al catalizador de Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>.

En conclusión, se puede establecer que los catalizadores 4FM y 3FM, son los mejores catalizadores en rendimiento de formaldehído. Y, para establecer la temperatura más apropiada para obtener el mejor rendimiento, se presenta en la figura 5.22, la relación de los rendimientos para las temperaturas de mayor productividad de formaldehído, que están en el intervalo entre 923 y 1073 K, en función del tipo de catalizador de la serie hierro-molibdeno. De la figura 5.22, se deduce que la mejor temperatura para un máximo rendimiento de los catalizadores 3FM y 4FM corresponde a 1023 K, lo que indica también que existe una carga óptima para el molibdeno.



**Figura 5.22** Relación de rendimientos y temperaturas de reacción en función del tipo de catalizador de hierro-molibdeno soportado sobre sílice.

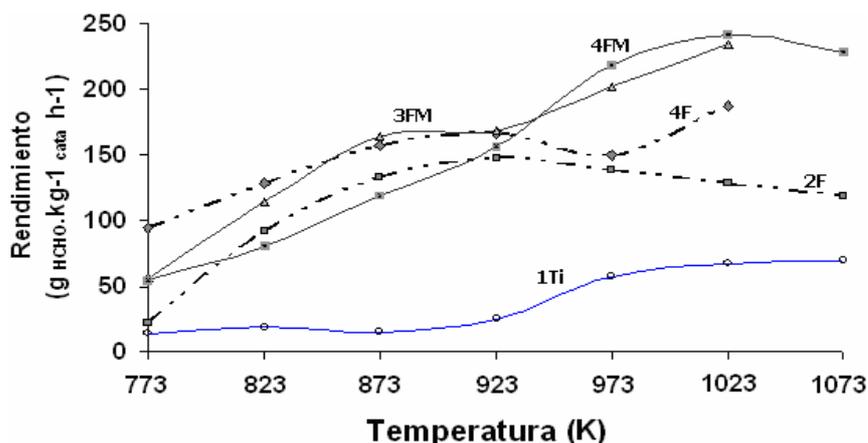
Por otra parte, con relación a la variable de productividad espacio temporal denominada STY que está dada en  $g_{HCHO} \cdot kg^{-1}_{cata} \cdot h^{-1}$ , presentada en la literatura, equivalente al rendimiento expresado en las mismas unidades de  $g_{HCHO} \cdot kg^{-1}_{cata} \cdot h^{-1}$ , permite comparar los resultados de actividad catalítica de las diferentes series de catalizadores presentados en este trabajo, en especial los de mayor rendimiento en formaldehído. Es una información de gran importancia para comparar los resultados con los más destacados de los investigadores que han venido trabajando esta reacción y que están relacionados en el estado del arte del capítulo 2 de este estudio. En la tabla 5.20, se presenta la productividad STY para los catalizadores 2F, 4F, 3FM, 4FM y 1Ti que

corresponden a los catalizadores que reportan los más altos rendimientos de las tres (3) series analizadas.

**Tabla 5.20** Productividad STY para los catalizadores de mayor rendimiento en la reacción MSO.

Temperatura (K)	Productividad STY ( $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ cata} \cdot \text{h}^{-1}$ )				
	Cata 2F	Cata 4F	Cata 3FM	Cata 4FM	Cata 1Ti
773	22,6	94,4	56,4	53,9	14,3
823	91,9	128,0	114,0	80,7	18,9
873	133,0	157,0	164,0	119,0	15,3
923	148,0	167,0	169,0	156,0	25,7
973	139,0	150,0	202,0	218,0	56,8
1023	128,0	187,0	234,0	242,0	67,0
1073	119,0	NE	NE	228,0	69,7

Se observa que las mejores productividades están dadas por el catalizador 4FM ( $\text{Fe}0,5\%-\text{Mo}0,5\%$ ) con valores de 242,0 y 218,0 ( $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ cata} \cdot \text{h}^{-1}$ ) a 1023 K y 973 K, respectivamente. Y, el catalizador 3FM ( $\text{Fe}0,5\%-\text{Mo}0,3\%$ ) es el que reporta mejores resultados de productividad en el intervalo de 873 a 923 K, con valores de 164,0 y 169,0  $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ cata} \cdot \text{h}^{-1}$ . Para el intervalo de 773 a 823 K, es el catalizador 4F ( $\text{Fe}0,5\%/\text{SiO}_2$ ) el que reporta mayor productividad, con valores de 94,4 y 128,0  $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ cata} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 5.23** Productividad STY de los catalizadores de mayor rendimiento de las series soportadas sobre sílice y titanía.

La figura 5.23, muestra las diferentes tendencias de productividad de formaldehído en el intervalo de temperatura entre 773 y 1073 K. Se observa que el catalizador 1Ti, no es adecuado para su uso en la reacción de oxidación de metano para obtener formaldehído.

**5.5.3.6 Análisis de estabilidad de los catalizadores de hierro soportados sobre sílice**

Sobre la base de los resultados de actividad catalítica es recomendable realizar los estudios de estabilidad del catalizador TOS (time on stream). Los resultados del estudio de estabilidad, se presentan en la tabla 5.21.

**Tabla 5.21** Ensayo de estabilidad del catalizador Fe 0,5% soportado sobre sílice.

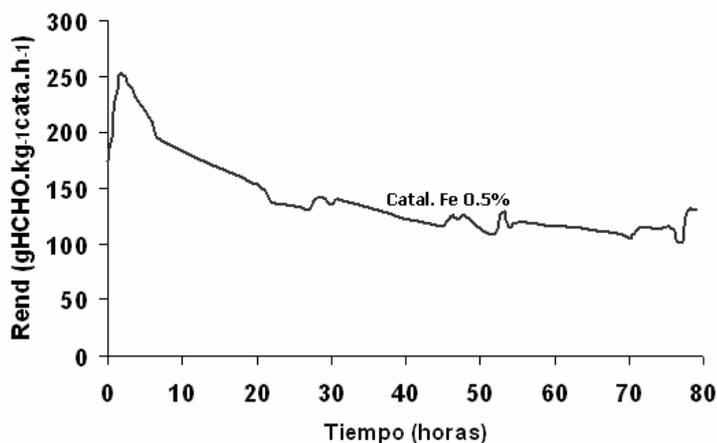
Ensayo No.	Temperatura (K)	Tiempo (horas)	Milimoles HCHO x 10 <sup>5</sup>	Rendimiento (g HCHO·kg <sup>-1</sup> cata·h <sup>-1</sup> )
1	973	0,0	2,88	174,0
2	973	1,5	4,27	<b>251,0</b>
3	973	3,0	4,05	241,0
4	973	4,0	3,82	228,0
5	973	5,0	3,67	219,0
6	973	6,0	3,57	209,0
7	973	7,0	3,31	194,0
8	973	20,5	2,54	151,0
9	973	22,0	2,34	138,0
10	973	24,0	2,29	134,0
11	973	26,0	2,24	132,0
12	973	27,0	2,19	130,0
13	973	28,0	2,33	141,0
14	973	29,0	2,36	141,0
15	973	30,0	2,28	135,0
16	973	31,0	2,35	139,0
17	973	44,5	2,00	116,0
18	973	46,0	2,14	126,0
19	973	47,0	2,08	122,0
20	973	48,0	2,14	125,0
21	973	50,0	1,93	114,0
22	973	52,0	1,85	109,0
23	973	53,0	2,19	130,0
24	973	54,0	1,95	114,0
25	973	55,0	2,01	119,0
26	973	68,5	1,86	110,0
27	973	70,0	1,80	105,0
28	973	71,0	1,90	112,0
29	973	72,0	1,94	115,0
30	973	74,0	1,90	113,0
31	973	75,0	1,95	115,0
32	973	76,0	1,93	113,0
33	973	77,0	1,69	100,0
34	973	78,0	2,25	130,0
35	973	79,0	2,21	130,0

El estudio de estabilidad se realiza con el catalizador de hierro de mejores resultados en la producción de formaldehído, es decir el catalizador de Fe 0,5% soportado sobre sílice. Esta selección permite confirmar la dependencia de la estabilidad directamente al metal de hierro sin interferencias del molibdeno. Por otra parte, se realiza el ensayo a la temperatura de 973 K, la

cual corresponde al punto medio del intervalo de temperatura donde se obtiene el mejor comportamiento de rendimiento de formaldehído (% mol) con valores de 0,40 % mol a 923 K y de 0,45 % mol a 1023 K. De igual manera se tienen los valores máximos de rendimiento en 167,0 y 187,0 ( $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ ) en 923 y 1023 K, respectivamente.

El catalizador de hierro soportado sobre sílice presenta una buena estabilidad a partir de las veinte (20) horas de reacción con una producción de formaldehído alrededor de  $120,0 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ . Este valor permanece por un tiempo de 80 horas sin dejar de producir formaldehído.

De la figura 5.24, se observa que al inicio de la reacción hay un incremento en la productividad, lográndose un máximo a las 1,5 horas y luego decae. Este máximo muy posiblemente se debe a un rearrreglo de la superficie del catalizador.



**Figura 5.24** Análisis de estabilidad del catalizador 4F (Fe 0,5%/SiO<sub>2</sub>).

#### 5.5.4 Comparación resultados de actividad catalítica con la referencia bibliográfica

Los resultados obtenidos con los catalizadores de hierro y/o hierro-molibdeno preparados por el método sol-gel, y soportados sobre la sílice, son aceptables si los comparamos con los mejores resultados reportados por una gran mayoría de las investigaciones realizadas sobre la reacción de oxidación del metano hasta formaldehído y que se encuentran relacionadas en la tabla 5.22.

**Tabla 5.22** Reportes de actividad catalítica de investigadores para la reacción MSO.

Autor	Catalizador	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
R.G. Herman	0,5-2,0%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	T= 873 K P= 0,1 MPa GHSV=144000 L.kg <sup>-1</sup> cata.h <sup>-1</sup>	Conv CH <sub>4</sub> =4,3-6,2 %mol Sel. HCHO = 10,8-16,3 %mol STY=542 - 1179 g <sub>HCHO</sub> .kg <sub>cata</sub> h <sup>-1</sup>	[7]
M.A. Bañares	(0,8%V)V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	T= 873 K t residencia CH <sub>4</sub> =2g h mol <sup>-1</sup>	Conv. CH <sub>4</sub> =13,9 %mol Sel. HCHO ≤ 20%	[8]
A. de Lucas	Óxidos tungsteno/SiO <sub>2</sub> (W entre 0,8-15,8%)	T= 923 K W/F= 7,41 g.h.mol <sup>-1</sup> CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =5,3	Conv. CH <sub>4</sub> ≤7,0 %mol Sel. HCHO máx. 18,7%mol	[9]
	W=11,9%		Máx. STY=28,0 g <sub>HCHO</sub> .kg <sub>cata</sub> h <sup>-1</sup>	
X. Zhang	12%Mo/ZrO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =10/1/3 P= 5 MPa T= 623 K	Conv. CH <sub>4</sub> =1,6 %mol Sel. HCHO 90,0 %mol	[10]
	8%Mo/ZrO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =10/1/3 P= 5 MPa T= 623 K	Conv. CH <sub>4</sub> =1,5 %mol Sel. HCHO 75,3 %mol	
		CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =10/1/3 P= 5 MPa T= 653 K	Conv. CH <sub>4</sub> =3,3 %mol Sel. HCHO 53,5 %mol	
A. Erdohelyi	Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	T=860-923 K Oxidante=O <sub>2</sub> .	Conv máx CH <sub>4</sub> =4,6 %mol Sel. HCHO 10,6 %mol STY=72,0 g <sub>HCHO</sub> .kg <sub>cata</sub> h <sup>-1</sup>	[11]
T. Kobayashi	Fe(10)/SiO <sub>2</sub> (10)= Fe/Si .100	T= 873 K P= 0,1 MPa CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =95/5	Conv máx CH <sub>4</sub> =1,75 %mol Sel. HCHO 2,0 %mol	[12]
	Fe(0,03)		Conv CH <sub>4</sub> =0,47 %mol Sel. HCHO máx 60,0 %mol STY=14,5 g <sub>HCHO</sub> .kg <sub>cata</sub> h <sup>-1</sup>	
C. Guerrero	Fe 0,5-Mo 0,3	T= 1023 K P= 0,1 MPa GHSV=60000.h <sup>-1</sup>	Conv CH <sub>4</sub> =4,0 %mol Sel. HCHO 13,4 %mol STY=234,0 g <sub>HCHO</sub> .kg <sub>cata</sub> h <sup>-1</sup>	Presente trabajo.
	Fe 0,5-Mo 0,5		Conv CH <sub>4</sub> =3,7 %mol Sel. HCHO 14,6 %mol STY=242,0 g <sub>HCHO</sub> .kg <sub>cata</sub> h <sup>-1</sup>	

Se reconoce que los trabajos realizados por R.G. Herman et al [7], en donde se observan conversiones de metano de 4,3 hasta 6,2 mol%, selectividades de HCHO entre 10,8 hasta 16,3 mol% y productividades STY entre 542 hasta 1179 g<sub>HCHO</sub>.kg<sup>-1</sup> cata.h<sup>-1</sup>, para catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 0,5-2,0% soportados sobre sílice, con condiciones de operación de P=0,1 MPa, GHSV=144000 (L.kg<sup>-1</sup> cata h<sup>-1</sup>) y T=873 K, son significativamente superiores en productividad a los resultados del presente estudio.

Los catalizadores soportados sobre sílice y preparados por el método sol-gel en las condiciones propuestas en el presente estudio, son una buena alternativa para buscar incrementar la productividad del formaldehído en la oxidación selectiva del metano. De otra parte, es importante

considerar la modificación de las fases activas soportadas sobre la sílice, por ejemplo con especies de óxidos de vanadio para evaluar la importancia del método de preparación sol-gel en las características del catalizador, ya que la dispersión metálica de especies activas de vanadio dentro de la estructura polimérica de la sílice puede conducir a mejorar los resultados.

### **CONCLUSIONES**

Los catalizadores metálicos soportados sobre sílice son más activos en la producción de formaldehído que los catalizadores de hierro soportados sobre titania. El máximo rendimiento se presenta con el catalizador 4FM (Fe 0,5% - Mo 0,5%), con un valor de  $242,0 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$  a 1023 K. Mientras que la serie soportada sobre titania, el máximo rendimiento está dado por el catalizadores 1Ti (soporte de  $\text{TiO}_2$ ) con  $69,7 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$  a 1073 K.

El soporte de sílice presenta un rendimiento máximo de  $68,3 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$  a una temperatura de 1073 K, ligeramente inferior al del soporte de  $\text{TiO}_2$ .

El mejor rendimiento de formaldehído para los catalizadores de hierro soportados sobre sílice corresponde al catalizador de Fe 0,5%/  $\text{SiO}_2$ , con máximos de 167,0 y 187,0  $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$  a 923 y 1023 K, respectivamente.

Para los catalizadores de hierro–molibdeno soportados sobre sílice, los catalizadores 3FM (Fe 0,5% - Mo 0,3%) y 4FM (Fe 0,5% - Mo 0,5%) son los mejores en rendimiento de formaldehído con valores máximos de 234,0 y 242,0  $\text{g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$  a 1023 K, respectivamente.

Los catalizadores de hierro sobre titania presentan mayores conversiones de metano que los catalizadores soportados sobre sílice. Los valores son de 5,70% mol y 5,67% mol a 973 K para los catalizadores 2FeTi (Fe0,5%/TiO<sub>2</sub>) y 4FeTi (Fe0,5%/TiO<sub>2</sub>), respectivamente. Estos dos catalizadores son grandes activantes del oxígeno, ya que se presenta consumo total de oxígeno a partir de 1023 K. Pero el soporte de titania no es adecuado para la reacción de MSO.

## **CAPITULO 5: ACTIVIDAD CATALITICA**

La mayor conversión de metano para los catalizadores de hierro soportados sobre sílice, la presenta el catalizador 3F (Fe 0,3%/SiO<sub>2</sub>) con 4,58% mol a 1073 K, pero con valores bajos de selectividad de formaldehído. La solución para obtener buenas conversiones con valores intermedios de selectividad, la ofrece los catalizadores 2F (Fe0,1%/SiO<sub>2</sub>) y 4F (Fe0,5%/SiO<sub>2</sub>) con conversiones de 4,37% mol a 1073 K y 3,36 % mol a 923 K, respectivamente. El parámetro de rendimiento expresado en % mol que relaciona selectividad y conversión, indica que el mejor comportamiento combinado lo presenta el catalizador 4F con valores de 0,40 %mol a 923 K y 0,45 %mol a 1023 K.

Para la serie de catalizadores de hierro–molibdeno soportados sobre sílice, las máximas conversiones de metano las presentan los catalizadores 3FM, 4FM y 1FM con valores de 4,07% mol a 973 K; 3,36% mol a 1023 K y 3,36% mol a 923 K, respectivamente.

La temperatura para la máxima conversión de metano dada por el catalizador 3FM, es de 1023 K.

La estabilidad de los catalizadores de hierro soportados sobre sílice permanece constante alrededor  $120,0 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ , a partir de veinte (20) horas de reacción y se mantiene hasta 80 horas. Al inicio del ensayo se presenta un máximo de rendimiento en  $251,0 \text{ g}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ .

La comparación de los resultados de actividad catalítica con los encontrados en otras investigaciones, permite establecer que los catalizadores de hierro–molibdeno soportados sobre sílice y preparados por el método sol-gel, son una alternativa importante en la dispersión de fases metálicas para mejorar el rendimiento del formaldehído en la oxidación directa de metano.

**REFERENCIAS.**

- [1] X. Zhang, D. He, Q. Zhang, Q. Ye, B. Xu, Q. Zhu. *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 107.
- [2] Y. Nguyen, A. Roger. “Etude préliminaire de l’oxydation partielle catalytique du méthane en formaldéhyde ». Rapport de stage. ULP 2004.
- [3] M. Albert, B. Coto García, Ch. Kuhnert, R. Peschla and G. Maurer. “Vapor-liquid equilibrium of aqueous solutions formaldehyde and methanol”. *AIChE Journal*, Vol. 46, No. 8 (2000) 1676-1687.
- [4] M. Albert, B. Coto García, C. Kreiter and G. Maurer. “Vapor-liquid and chemical equilibria of formaldehyde-water mixtures”. *AIChE Journal*, Vol. 45, No. 9 (1999) 2024-2033.
- [5] Ch. Kuhnert, M. Albert, S. Breyer, I. Hahnenstein, H. Hasse and G. Maurer. “Phase equilibrium in formaldehyde containing mixtures: experimental results for fluid phase equilibria and comparison with predictions”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45, 5155-5164.
- [6] M. Maiwald, H. H. Fischer, M. Ott, R. Peschla, Ch. Kuhnert, C.G. Kreiter, G. Maurer and H. Hasse. “Quantitative NMR spectroscopy of complex liquid mixtures: methods and results for chemical equilibria in formaldehyde-water-methanol at temperatures up to 383 K”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 259-266.
- [7] R.G. Herman, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C. Wang, H. Hu, I.E. Wachs and M. Bhasin. *Catalysis Today*, 37(1997)1.
- [8] M.A. Bañares, L.J. Alemany, M. Lopez-Granados, M. Faraldos, J.L. Fierro. *Catalysis Today* 33(1997)73.
- [9] A. De Lucas, J.L. Valverde, P. Canizares, L. Rodriguez. *Applied Catalysis A: General* 184(1999)143.
- [10] X. Zhang, D. He, Q. Zhang, Q. Ye, Q. Zhu. *Journal of Natural Gas Chemistry* 11(2002)15.
- [11] A. Erdohelyi, K. Fodor, R. Németh, A. Hanez, A. Oszko. *Journal of Catalysis* 199, 328 (2001).
- [12] T. Kobayashi, N. Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura, M. Haruta. *Catalysis Today* 32(1996)171-175.

## **CAPÍTULO 6**

### **RESULTADOS, CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS**

## **6.1 RESULTADOS**

- El método sol-gel utilizado para la preparación de los catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de metano, permite obtener materiales homogéneos en su composición, con las especies activas de óxidos de hierro y molibdeno integrados en el soporte de la sílice.
- El proceso de la adición de ácido nítrico en la preparación de los materiales facilita una lenta formación de las redes del polímero de sílice consiguiéndose una estructura amorfa de gran área superficial, lo cual facilita no sólo la incorporación de las especies activas de Fe y Mo sino también la posibilidad de conseguir una alta dispersión y evitar así la formación de especies aisladas de los óxidos metálicos.
- El soporte de titanía no ofrece las mismas condiciones de la sílice para conseguir una buena dispersión metálica, ya que la titanía forma desde el comienzo de la preparación un sólido denso que tiene tendencia a la formación de una estructura cristalina, dando como resultado áreas superficiales muy pequeñas que no permiten la dispersión de las especies metálicas.
- El área BET de los catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub> es mayor que la del soporte de sílice. El catalizador 2F (Fe 0,1%) presenta la mayor área (1129m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) de esta serie. De otra parte, el área superficial disminuye a medida que se incrementa la carga del metal, pero siempre es mayor que la del soporte de sílice (659m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), indicando que la inserción de la especie de Fe ayuda incrementando el área superficial.
- Para los catalizadores de Fe-Mo/SiO<sub>2</sub> la mayor área la presenta el catalizadores 3FM (879 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), valor inferior a los presentados por los catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub> , indicando que la incorporación de los dos metales disminuye el área. Y, cuando las cargas de los metales son mayores de 0.5% wt, hay mayor posibilidad de formación de especies aisladas.
- El análisis MEB proporciona una información similar de la morfología de superficie para los catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub> y Fe-Mo/SiO<sub>2</sub> , estos presentan aglomerados amorfos de diferentes tamaños sin observarse estructuras definidas de especies aisladas de los metales, lo cual

## **CAPITULO 6: RESULTADOS, CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS**

indica que las especies activas se encuentran inmersas dentro del soporte. Aspecto muy diferente para los catalizadores soportados sobre titania, que presentan estructuras definidas correspondientes a los cristales de la anatasa ( $\text{TiO}_2$ ).

- El análisis MET confirma la homogeneidad de los materiales para los catalizadores de  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  y en el caso de los  $\text{Fe-Mo}/\text{SiO}_2$  cuando la carga de Mo no es mayor de 0,5% se consigue la homogeneidad establecida por la incorporación de las especies metálicas altamente dispersas en la matriz del soporte. Para los catalizadores soportados sobre titania, se presenta excesiva aglomeración del material dando lugar a estructuras cristalinas que son confirmadas por el análisis DRX.
- La técnica de DRX indica que efectivamente los materiales preparados por el método sol-gel para los catalizadores soportados sobre sílice son estructuras amorfas y no hay formación de estructuras cristalinas, indicando una inserción con alta dispersión de las especies metálicas de Fe y Mo. Mientras que los materiales soportados sobre  $\text{TiO}_2$  presentan una estructura cristalina de la anatasa tanto para el soporte como para los catalizadores con hierro.
- La técnica TPR permite confirmar que los catalizadores de  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  y de  $\text{Fe-Mo}/\text{SiO}_2$  son homogéneos en su composición y no hay presencia de especies metálicas aisladas de Fe y Mo, ya que no se presentan picos de reducibilidad por el consumo de hidrógeno, sino que se observa un consumo bajo a lo largo del intervalo de temperatura, indicando un proceso continuo de reducción sobre la superficie del catalizador por las especies aisladas de los óxidos metálicos y por el soporte de la sílice. Mientras que los catalizadores de  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  presentan especies reducibles de Fe y Ti, lo que implica que no hay buena dispersión metálica del promotor ni existe una estructura amorfa para el soporte.
- La técnica XPS, permite establecer la homogeneidad del material para los catalizadores  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  ya que la composición en superficie resulta ser igual a la del bulk, mientras que catalizadores  $\text{Fe-Mo}/\text{SiO}_2$  con cargas mayores de 0,5% Mo muestran composición diferente indicando una baja homogeneidad por formación de especies aisladas de los metales. En los catalizadores  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ , el Fe no se inserta dentro del soporte, ya que las energías de enlace del  $\text{Fe}2p_{3/2}$  presentes en los catalizadores  $2\text{FeTi}$  en 710.6 e.v y para el  $4\text{FeTi}$  en 711,3 eV,

## **CAPITULO 6: RESULTADOS, CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS**

corresponden al valor de 711,0 eV del Fe (III) del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por tanto, el Fe está como óxido pero mezclado con el TiO<sub>2</sub>. Este último está confirmado por los dos picos: Ti2p3/2 con energía de enlace de 459,0 eV y el pico de Ti 2P1/2 con energía = 464,4 eV (2FeTi) y 464,5 eV para FeTi.

- La espectroscopia Mössbauer realizada para el catalizador 4F (Fe 0,5%) indica la alta homogeneidad del material y su alta dispersión dentro del soporte de la sílice en forma de la especie de Fe<sup>+3</sup> en posición tetraédrica.
- El valor de velocidad espacial del gas (GHSV) más adecuado para la mezcla de los gases de reacción es de 60.000 h<sup>-1</sup>, ya que presenta los más altos valores de rendimiento de formaldehído en todo el intervalo de temperatura estudiado.
- Los catalizadores soportados sobre sílice son más activos en la producción de HCHO que los soportados sobre titania. La mayor conversión de metano para los materiales de hierro soportados sobre sílice, lo presenta el catalizador Fe 0,3% con 4,58% mol a 1073 K, pero baja selectividad. Por tal razón, la solución intermedia la ofrecen los catalizadores Fe 0,1% y Fe 0,5% con conversiones de 4,37% mol a 1073 K y 3,36% mol a 923 K, respectivamente. Para la serie de Fe y Mo sobre sílice, las máximas conversiones de metano las reportan los catalizadores Fe0,5%-Mo0,3%, Fe0,5%-Mo0,5% y Fe0,5%-Mo0% con valores de 4,07% mol a 973 K; 3,36% mol a 1023 K y 3,36% mol a 923 K, respectivamente.
- En términos de productividad espacio tiempo STY, los catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub> que reportan mejores resultados se tienen para Fe 0,1% y Fe 0,5% a 923 K, con valores de 148,0 y 167,0 g<sub>HCHO</sub>·kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>·h<sup>-1</sup>, respectivamente. Presentan selectividad de formaldehído de 13,7 y 11,9% mol y conversión de metano de 2,5 y 3,4% mol, respectivamente. Para los catalizadores de Fe–Mo soportados sobre sílice, los mejores resultados a 1023 K, los presentan los catalizadores de Fe0,5%-Mo0,3% y Fe0,5%-Mo0,5% con valores de 234,0 y 242,0 (g<sub>HCHO</sub>·kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>·h<sup>-1</sup>), respectivamente.
- El ensayo de estabilidad del catalizador Fe0,5%/SiO<sub>2</sub> presenta una producción constante alrededor de 120,0 g<sub>HCHO</sub>·kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>·h<sup>-1</sup>, a partir de 20 horas de reacción y hasta 80 horas que dura el ensayo.

## **CAPITULO 6: RESULTADOS, CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS**

- Los resultados obtenidos con los catalizadores Fe0,5%-Mo0,3% y Fe0,5%-Mo0,5% a 1023 K (234,0 y 242,0  $\text{g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$ , respectivamente), son excelentes respecto a los reportados por una gran mayoría de investigaciones, donde se destacan Liu et al que produjo 17,44  $\text{g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$ , con el catalizador de MoO<sub>3</sub>/Cab-O-Sil a 594 °C, GHSV=4387 L.kg<sup>-1</sup> cat. h<sup>-1</sup> y mezcla CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O con presiones parciales de 75/280/260 torr; Lee and Ng que produjo 20,1  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{cat}\cdot\text{h}^{-1}$  con catalizador 1,7% MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> a 600 °C, P = 0.1 MPa, mezcla CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O/He = 1/4/2, GHSV= 4800 L.kg<sup>-1</sup> cat.h<sup>-1</sup>; Sun et al que produjo 10,8  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{cat}\cdot\text{h}^{-1}$  con catalizador 2% MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> a 595 °C, P= ambiente, mezcla CH<sub>4</sub>/aire = 1.5/1, GHSV= 70000 L.kg<sup>-1</sup> cat h<sup>-1</sup> y con catalizador 2% MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> a 665 °C con las mismas condiciones produjo 39,7  $\text{g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$ ; Herman et al que produjo 37,9  $\text{g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$  con catalizador 2% MoO<sub>3</sub>/Cab-O-Si (EH-5) a 630 °C, P= 0.1MPa, mezcla CH<sub>4</sub>/aire = 1.5/1 y GHSV= 70000 L.kg<sup>-1</sup> cat .h<sup>-1</sup>; A. de Lucas et al produjeron 28,0  $\text{g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$ , con catalizador 11,9% W/SiO<sub>2</sub> precipitada a 650 °C, mezcla CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 5,3 y W/F= 7,41g. h. mol<sup>-1</sup>; Kobayashi et al produjeron 14,5  $\text{g}_{\text{HCHO}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$  con catalizador Fe (0,03% atom)/SiO<sub>2</sub>.
- Es importante reconocer que los trabajos realizados por Herman et al con catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con cargas entre 0,5–2% soportados sobre sílice (Cab – O –Sil) utilizados en la reacción de oxidación de metano, presentan valores de productividad significativamente superiores que los obtenidos en el presente estudio con los catalizadores de Fe–Mo soportados sobre sílice preparados por el método sol–gel.
- La producción de formaldehído a nivel de la superficie del catalizador está controlada por el tiempo corto de permanencia de los gases, dado por la velocidad espacial GHSV que es evaluada en el intervalo entre 20.000 y 78.600 h<sup>-1</sup>, siendo el valor de 60.000 h<sup>-1</sup>, el más favorable. La permanencia de los gases en la superficie del catalizador es corta, para evitar la oxidación total del metano hasta CO<sub>2</sub> y agua que está favorecida termodinámicamente, ya que es la reacción que tiene el valor más negativo de ΔG en comparación con la reacción de obtención de formaldehído, además el calor desprendido de las dos reacciones que son exotérmicas, puede coadyuvar a la oxidación posterior del formaldehído hasta CO<sub>2</sub> y agua.

## **CAPITULO 6: RESULTADOS, CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS**

- En los ensayos de actividad catalítica realizados en reactores diferenciales, como en este estudio, se utilizan cantidades pequeñas del catalizador en lecho empacado, con el fin de reducir el efecto por los fenómenos de transporte que inciden sobre los productos de la reacción.

### **6.2 CONCLUSIONES**

- Los catalizadores de hierro y de hierro-molibdeno soportados sobre sílice son activos a la reacción de oxidación de metano para producir de forma directa formaldehído como producto principal. La producción de formaldehído se presenta en todo el intervalo de temperatura estudiado de 673 hasta 1023 K, incluyendo para algunos casos la temperatura de 1073 K.
- Aún cuando termodinámicamente, en todo el intervalo de temperatura estudiado, las reacciones de oxidación total del metano hasta CO<sub>2</sub> y agua están más favorecidas que la reacción deseada de formación de formaldehído, el intervalo de temperatura más adecuado para la producción de formaldehído en la reacción de oxidación selectiva de metano, está entre 923 y 1073 K, siendo la temperatura de 1023 K la de máximo rendimiento para los catalizadores Fe<sub>0,5%</sub>-Mo<sub>0,3%</sub> y Fe<sub>0,5%</sub>-Mo<sub>0,5%</sub> con valores de 234,0 y 242,0 g<sub>HCHO</sub>.kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>.h<sup>-1</sup>, respectivamente.
- El catalizador que presenta mayor conversión de metano es el de Fe<sub>0,5%</sub>-Mo<sub>0,3%</sub> a 973 K, con un valor de 4,07% mol.
- Es importante resaltar que la innovación de utilizar el método sol-gel para insertar especies activas de óxidos metálicos en la matriz de sílice, logra obtener una alta dispersión homogénea de estas especies en el soporte.
- En el método sol-gel, la adición de ácido nítrico es fundamental para conseguir la alta dispersión de las especies activas, ya que evita la precipitación y formación de especies aisladas.

## **CAPITULO 6: RESULTADOS, CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS**

- La hipótesis de trabajo planteada si se cumple, ya que efectivamente la dispersión del Fe y el Mo en la matriz de sílice en los materiales preparados por el método sol-gel, tiene efecto promotor en la reacción de oxidación del metano hasta formaldehído, ya que se obtienen mejores resultados en productividad de formaldehído que los catalizadores de Fe y Mo soportados sobre sílice sin una gran dispersión de las fases activas.
- El molibdeno en un determinado porcentaje (0,3-0,5%) presenta un efecto sinérgico con el hierro en los catalizadores soportados sobre sílice para la producción de formaldehído en la reacción de oxidación del metano, ya que la productividad es superior en el caso de Fe-Mo que comparativamente con el mejor de los catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub> que corresponde al catalizador de Fe0,5%. Por ejemplo el catalizador Fe0,5%-Mo0,5% presenta una productividad de 218,0 g<sub>HCHO</sub>.kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>.h<sup>-1</sup>, a 973 K, mientras que para el catalizador Fe0,5% es de 150,0 g<sub>HCHO</sub>.kg<sup>-1</sup><sub>cata</sub>.h<sup>-1</sup> a 973 K.
- El soporte de titanía no es adecuado para la reacción MSO.

### **6.3 RECOMENDACIONES**

- La conversión de metano en las reacciones de oxidación selectiva normalmente es baja por las condiciones termodinámicas establecidas de oxidación controlada, donde la relación molar de CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> es 7,5/1, lo cual indica de acuerdo con las estequiometrías de las reacciones primarias que hay siempre excedente de gas metano en la reacción. Por tanto, se sugiere adelantar una evaluación con recirculación del gas en el sistema de reacción.
- De acuerdo con los valores de productividad reportados en los trabajos de Herman et al, con catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportados sobre sílice amorfa, Cab-O-Sil (EH-5) Área=380m<sup>2</sup>/g, se recomienda preparar catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> integrados en el soporte sílice por el método sol-gel, con el fin de conseguir dispersar el óxido de Vanadio dentro de la matriz del soporte y comparar los resultados de las actividades catalíticas en las mismas condiciones de operación realizadas en este trabajo.

## **CAPITULO 6: RESULTADOS, CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS**

- Adelantar un estudio económico incluyendo costos de inversión y consumo energético, que permita establecer los valores mínimos de conversión de metano, selectividad y productividad de formaldehído, que determine la viabilidad del proceso de oxidación selectiva del metano.
- Estandarizar la técnica de preparación de los catalizadores soportados sobre sílice, con el propósito de asegurar la homogeneidad del material respecto a la inserción de las especies metálicas dentro de la estructura amorfa de la sílice. Esto requiere de adelantar una investigación que considere las diferentes variables que afectan la preparación del material como: relación TEOS/Acido oxálico/Agua, temperatura y tiempo de gelificación, temperatura de calcinación, pH del medio, sales de los promotores, entre otros.
- Realizar el estudio de estabilidad de los catalizadores de Fe–Mo soportados sobre sílice, con el fin de comparar los resultados con los obtenidos para el catalizador de Fe<sub>0,5%</sub>/SiO<sub>2</sub>.
- Realizar el estudio de la reacción de oxidación para determinar el TOF que relaciona la reactividad de los catalizadores respecto de los sitios activos, lo cual es muy importante en la reacción de oxidación selectiva de metano hasta formaldehído que depende de la dispersión de las especies activas de hierro y molibdeno sobre la superficie del soporte de la sílice.

### **6.4 PERSPECTIVAS**

- Los resultados de esta investigación proporcionan una innovación en la preparación de materiales que requieren de una alta integración de especies metálicas activas para ser utilizadas como promotores en reacciones específicas con catálisis química.
- El método de preparación vía sol–gel proyecta su aplicación a otras especies metálicas o de óxidos metálicos diferentes a los de Fe y Mo para integrarlas con dispersión hasta el grado molecular en soportes de sílice.

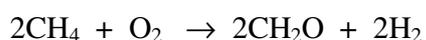
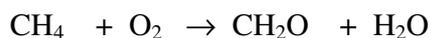
## **ANEXO A**

# **ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LAS REACCIONES PARA MSO**

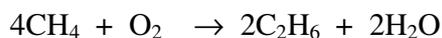
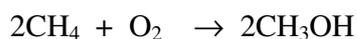
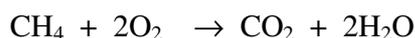
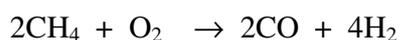
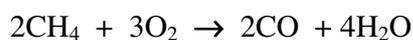
### ***A.1. Análisis Termodinámico.***

Las posibles reacciones que se dan lugar en la reacción de oxidación del metano, son las siguientes:

#### ***Síntesis de Formaldehído*** (Reacciones deseadas)

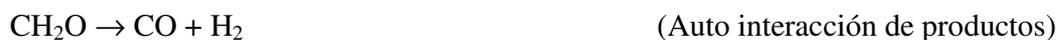


#### ***Reacciones competitivas*** (Reacciones primarias – Interacciones cruzadas)

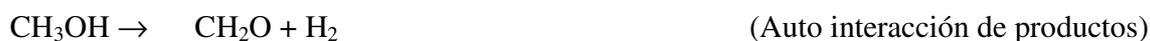
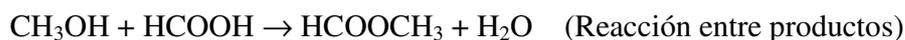


#### ***Reacciones de productos***

##### *Formaldehído*



##### *Metanol*





*Otros*



Las reacciones posibles son evaluadas en primer lugar a partir de las propiedades termodinámicas para los diferentes elementos y compuestos que participan en las reacciones identificadas, ellos son: hidrógeno, oxígeno, agua, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, formaldehído, etano, metanol, ácido fórmico, formiato de metilo, dimetil éter, entre otros. En la tabla A.1, se presentan las propiedades termodinámicas como calor específico a presión constante en fase de vapor, entalpía estándar de formación, energía estándar formación y la entropía estándar de formación.

**Tabla A.1.** Propiedades termodinámicas de elementos y compuestos involucrados en la reacción MSO.

COMPUESTO	CALOR ESPECIFICO A PRESION CONSTANTE (fase Vapor) $C_p = A + (BT) + (CT^2) + (DT^3)$ T en K y $C_p$ en $\text{cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$				ENTALPÍA ESTANDAR FORMACION $\text{kcal. mol}^{-1}$	ENERGIA ESTANDAR FORMACION $\text{kcal. mol}^{-1}$	ENTROPIA ESTANDAR FORMACION $\text{kcal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
	(A)	(B)	(C)	(D)			
	$\Delta H_F$	$\Delta G_F$	$\Delta S_F$				
Hidrógeno	6.4830	2.215E-03	-3.298E-06	1.826E-09	0	0	0
Agua	7.7010	4.595E-04	2.521E-06	-8.590E-10	-57.8	-54.64	-0.010598692
Oxígeno	6.7130	-8.790E-07	4.170E-06	-2.544E-09	0	0	0
Dióxido de carbono	7.3730	-3.070E-03	6.662E-06	-3.037E-09	-26.42	-32.81	0.021432165
Monóxido de carbono	4.7280	1.754E-02	-1.338E-05	4.097E-09	-94.03	-94.26	0.000771424
Formaldehído	5.6070	7.540E-03	7.130E-06	-5.494E-09	-27.7	-26.27	-0.004796244
Acido fórmico	2.7980	3.243E-02	-2.009E-05	4.817E-09	-90.49	-83.89	-0.022136508
Metano	4.5980	1.245E-02	2.860E-06	-2.703E-09	-17.89	-12.15	-0.019252054
Metanol	5.0520	1.694E-02	6.179E-06	-6.811E-09	-48.08	-38.84	-0.030991112
Formiato de metilo	0.3420	6.449E-02	-4.656E-05	1.362E-08	-83.6	-71.03	-0.042159987
Dimetil éter	4.0640	4.277E-02	-1.250E-05	-4.580E-10	-43.99	-26.99	-0.057018279
Etano	1.2920	4.254E-02	-1.657E-05	2.081E-09	-20.24	-7.87	-0.041489183

En segundo lugar, en la tabla A.2, se presentan las propiedades termodinámicas para las diferentes reacciones que pueden resultar de la oxidación del metano. Estas propiedades son el entalpía estándar de reacción y la entropía estándar de reacción, las cuales permiten calcular los valores de las energías libres de Gibbs ( $\Delta G$ ).

**Tabla A. 2.** Propiedades termodinámicas de las reacciones potenciales en MSO

REACCION	CALOR ESPECIFICO A PRESION CONSTANTE (fase Vapor) $C_p = \Delta A + (\Delta B T) + (\Delta C T^2) + (\Delta D T^3)$ T en K y $C_p$ en $\text{cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$				ENTALPÍA ESTANDAR REACCIÓN $\text{kcal.mol}^{-1}$ $\Delta H_R$	ENTROPIA ESTANDAR REACCIÓN $\text{kcal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ $\Delta S_R$
	( $\Delta A$ )	( $\Delta B$ )	( $\Delta C$ )	( $\Delta D$ )		
<b>Síntesis de Formaldehído</b>						
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.9970	-0.0044	0.0000	0.0000	-67.6100	0.0039
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	4.1355	-0.0027	0.0000	0.0000	-9.8100	0.01446
<b>Reacciones Competitivas</b>						
$2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$	8.1075	-0.01459968	0.000002589	1.764E-09	-124.13	0.019486835
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	12.3845	-0.01108956	-4.879E-06	4.59E-09	-8.53	0.040684219
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.106	0.006010758	-1.9538E-05	1.017E-08	-191.74	-0.001173906
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	-2.9025	0.00449044	0.000001234	-2.836E-09	-30.19	-0.011739058
$2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CHOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.1685	0.020440819	-2.6684E-05	1.0477E-08	-130.4	-0.013483146
$4\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-3.5595	0.01809994	-2.1854E-05	7.9E-09	-42.26	-0.013583767
<b>Posibles reacciones de Productos</b>						
<i>Formaldehído</i>						
$2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CHOOH}$	-6.1655	0.02489044	-2.9305E-05	1.1583E-08	-62.79	-0.017340265
$2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	6.1105	-0.01015006	-3.2E-08	2.87E-09	-56.52	0.015629717
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.1090	0.0105	0.0000	0.0000	-124.1300	-0.0050
$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHOOCH}_3$	-10.872	0.04941	0.00006082	2.4608E-08	-28.2	-0.0325675
$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	8.2490	-0.0084	0.0000	0.0000	1.2800	0.0262
<i>Metanol</i>						
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CHOOCH} \rightarrow \text{CHOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.1930	0.0156	0.0000	0.0000	-2.8300	0.0004
$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.661	0.0093495	-2.2337E-05	1.2305E-08	-5.63	-0.005634748
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	7.0380	-0.0072	0.0000	0.0000	20.3800	0.0262
$2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	4.8995	-0.00894006	0.000001387	1.73E-09	-37.42	0.015596176
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHOOH} + \text{H}_2\text{O}$	-1.2660	0.0160	0.0000	0.0000	-100.2100	-0.0017
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	11.01	-0.01909012	0.000001355	4.6E-09	-93.94	0.031225893
$2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	5.0085	0.001520319	-2.0772E-05	1.3006E-08	-161.55	0.010565152
<i>Otros</i>						
$2\text{CHOOH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	6.2745	-0.01443006	0.000007146	-3.07E-10	-61.34	0.01230924
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-15.287	0.01558	0.000006113	-7.426E-09	-21.66	-0.052423277
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	-6.0015	0.02061044	-2.2127E-05	8.406E-09	-67.61	-0.020660741
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-2.1385	-0.00175506	0.000003734	-1.413E-09	-57.8	-0.010598692
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	14.523	-0.0093345	-8.613E-06	6.003E-09	49.27	0.051282911

Posteriormente se evalúan las energías de reacción ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ), correspondientes a las reacciones principales y secundarias, presentadas anteriormente en este mismo numeral. Los resultados de las energías libres  $\Delta G$ , se observan en la tabla A.3, donde para cada reacción se presentan los valores de  $\Delta G$  en el intervalo de temperatura entre 273 K y 973 K.

**Tabla A.3** Valores de Energía libre de las reacciones potenciales de MSO

TEMPERATURA	ENERGÍA LIBRE DE REACCIÓN $\Delta G_R$ (kcal. mol <sup>-1</sup> )														
	273	323	373	423	473	523	573	623	673	723	773	823	873	923	973
<b>Síntesis de Formaldehído</b>															
CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> --> CH <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> O	-68.66	-68.86	-69.06	-69.26	-69.47	-69.67	-69.88	-70.09	-70.30	-70.51	-70.72	-70.93	-71.13	-71.34	-71.54
2CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> --> 2CH <sub>2</sub> O+2H <sub>2</sub>	-13.76	-14.48	-15.23	-16.00	-16.78	-17.58	-18.39	-19.21	-20.04	-20.87	-21.71	-22.56	-23.41	-24.26	-25.12
<b>Reacciones Competitivas</b>															
2CH <sub>4</sub> +3O <sub>2</sub> --> 2CO+4H <sub>2</sub> O	-129.45	-130.43	-131.43	-132.45	-133.49	-134.54	-135.60	-136.66	-137.72	-138.78	-139.85	-140.90	-141.96	-143.01	-144.05
2CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> --> 2CO+4H <sub>2</sub>	-19.65	-21.68	-23.78	-25.93	-28.12	-30.35	-32.61	-34.89	-37.19	-39.50	-41.83	-44.17	-46.51	-48.86	-51.22
CH <sub>4</sub> +2O <sub>2</sub> --> CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	-191.42	-191.36	-191.323	-191.30	-191.28	-191.28	-191.28	-191.28	-191.29	-191.30	-191.31	-191.32	-191.33	-191.33	-191.33
2CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> --> 2CH <sub>3</sub> OH	-26.98	-26.40	-25.80	-25.19	-24.58	-23.96	-23.35	-22.72	-22.10	-21.48	-20.86	-20.23	-19.61	-18.99	-18.36
2CH <sub>4</sub> +3O <sub>2</sub> --> 2CHOOH+2H <sub>2</sub> O	-126.72	-126.04	-125.37	-124.70	-124.03	-123.36	-122.70	-122.04	-121.38	-120.73	-120.08	-119.43	-118.78	-118.13	-117.49
4CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> --> 2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +2H <sub>2</sub> O	-38.55	-37.87	-37.20	-36.52	-35.85	-35.19	-34.53	-33.88	-33.23	-32.58	-31.94	-31.30	-30.67	-30.04	-29.40
<b>Posibles Reacciones de Productos</b>															
<i>Formaldehído</i>															
2CH <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> --> 2CHOOH	-58.05	-57.19	-56.32	-55.44	-54.56	-53.69	-52.82	-51.95	-51.08	-50.22	-49.36	-48.50	-47.65	-46.80	-45.95
2CH <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> --> 2CO+2H <sub>2</sub> O	-60.79	-61.57	-62.38	-63.20	-64.03	-64.87	-65.72	-66.57	-67.42	-68.27	-69.13	-69.98	-70.83	-71.67	-72.52
CH <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> --> CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	-122.76	-122.51	-122.27	-122.04	-121.82	-121.60	-121.39	-121.19	-120.99	-120.79	-120.59	-120.39	-120.19	-120.00	-119.80
2CH <sub>2</sub> O --> CHOOCH <sub>3</sub>	-19.31	-17.68	-16.05	-14.42	-12.80	-11.18	-9.57	-7.98	-6.39	-4.81	-3.24	-1.67	-0.11	1.44	2.98
CH <sub>2</sub> O --> CO+H <sub>2</sub>	-5.89	-7.20	-8.55	-9.93	-11.34	-12.77	-14.22	-15.68	-17.15	-18.63	-20.12	-21.61	-23.10	-24.60	-26.10

**Tabla A.3** Valores de Energía libre de las reacciones potenciales de MSO

TEMPERATURA	ENERGÍA LIBRE DE REACCIÓN $\Delta G_R$ (kcal. mol <sup>-1</sup> )														
	273	323	373	423	473	523	573	623	673	723	773	823	873	923	973
<i>Metanol</i>															
CH <sub>3</sub> OH+CHOOH --> CHOOCH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	-2.93	-2.95	-2.99	-3.05	-3.12	-3.20	-3.29	-3.39	-3.50	-3.62	-3.74	-3.86	-3.99	-4.12	-4.24
2CH <sub>3</sub> OH --> H <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	-4.09	-3.81	-3.55	-3.31	-3.08	-2.87	-2.66	-2.47	-2.28	-2.10	-1.92	-1.75	-1.58	-1.41	-1.24
CH <sub>3</sub> OH --> CH <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub>	13.22	11.91	10.57	9.20	7.80	6.39	4.96	3.52	2.07	0.61	-0.86	-2.33	-3.80	-5.28	-6.76
2CH <sub>3</sub> OH+O <sub>2</sub> -->2CH <sub>2</sub> O+2H <sub>2</sub> O	-41.68	-42.46	-43.26	-44.07	-44.88	-45.71	-46.54	-47.37	-48.20	-49.03	-49.86	-50.69	-51.52	-52.35	-53.17
CH <sub>3</sub> OH+O <sub>2</sub> --> CHOOH+H <sub>2</sub> O	-99.74	-99.65	-99.57	-99.51	-99.45	-99.40	-99.35	-99.32	-99.28	-99.25	-99.22	-99.20	-99.17	-99.15	-99.12
CH <sub>3</sub> OH+O <sub>2</sub> --> CO+2H <sub>2</sub> O	-102.47	-104.03	-105.63	-107.26	-108.91	-110.58	-112.25	-113.94	-115.62	-117.31	-118.99	-120.67	-122.35	-124.02	-125.69
2CH <sub>3</sub> OH+3O <sub>2</sub> -->2CO <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> O	-164.44	-164.97	-165.52	-166.10	-166.70	-167.31	-167.93	-168.56	-169.19	-169.82	-170.45	-171.09	-171.72	-172.35	-172.97
<i>Otros</i>															
2CHOOH+O <sub>2</sub> --> 2CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	-64.70	-65.32	-65.95	-66.60	-67.25	-67.91	-68.58	-69.24	-69.90	-70.57	-71.23	-71.89	-72.54	-73.20	-73.85
CO+2H <sub>2</sub> --> CH <sub>3</sub> OH	-7.34	-4.72	-2.02	0.74	3.54	6.39	9.26	12.17	15.09	18.03	20.98	23.94	26.90	29.88	32.85
2CO+O <sub>2</sub> -->2CO <sub>2</sub>	-61.97	-60.94	-59.89	-58.84	-57.79	-56.73	-55.68	-54.62	-53.57	-52.51	-51.46	-50.41	-49.37	-48.32	-47.28
2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> -->2H <sub>2</sub> O	-54.90	-54.37	-53.83	-53.26	-52.68	-52.09	-51.49	-50.88	-50.27	-49.64	-49.01	-48.37	-47.72	-47.07	-46.42
CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O -->CO+3H <sub>2</sub>	35.26	32.69	30.05	27.33	24.56	21.74	18.88	15.99	13.08	10.14	7.18	4.20	1.21	-1.79	-4.80

