

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Departamento de Química**

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES
VANADIO-TITANIO EN LA OXIDACIÓN
SELECTIVA DE METANOL**

**Tesis Doctoral
Lic. Laura Estefanía Briand
1993**

A MI FAMILIA Y A JORGE

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco muy especialmente a mis directores Dres. Horacio Thomas y Luis Gambaro por su invaluable apoyo y guía en la ejecución de esta tesis y en mi formación científica.

A todos mis compañeros del CINDECA, especialmente a la Sra. Graciela Valle por su colaboración en la ejecución de algunos análisis de caracterización. A los integrantes del Laboratorio de Electrónica, especialmente al Ing. Gustavo Reffi por su asesoramiento en computación.

A la Ing. Laura Cornaglia, perteneciente a Dpto. de Fisicoquímica de Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral, por llevar a cabo desinteresadamente y siempre con la mejor predisposición todos los análisis por XPS que se presentan en esta tesis.

A la Dra. Gloria Gonzalez por su colaboración en la discusión de los estudios cinéticos.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por otorgarme la beca doctoral que hizo posible la ejecución de esta tesis.

A los Ings. Juan O. Petunchi, Eduardo A. Lombardo y a mis amigos del Dpto de Fisicoquímica de la Facultad de Ingeniería Química de Santa Fé, porque gracias a ellos comencé a descubrir el mundo de la ciencia.

INDICE

CAPITULO I INTRODUCCION

1. PRODUCCION INDUSTRIAL DE FORMALDEHIDO.....	1
1.1. Procesos de obtención. Catalizadores industriales.....	2
1.1.1. Investigaciones realizadas acerca de los sistemas MoO ₃ -molibdatos de metales trivalentes.....	3
1.2. Estudios de sistemas catalíticos alternativos para la producción de formol.....	4
2. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LOS OXIDOS DE VANADIO.....	10
2.1. La estructura del V ₂ O ₅	10
2.2. La estructura del V ₆ O ₁₃	11
2.3. La estructura del V ₂ O ₄	13
2.4. Los sitios activos del V ₂ O ₅	14
3. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LOS CATALIZADORES V-Ti-O.....	14
4. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DEL TiO ₂	16

CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL

1. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.....	19
1.1. Aspectos generales.....	19
1.2. Preparación del V ₂ O ₅	20
1.3. Preparación de los catalizadores vanadio-titanio.....	20
2. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.....	21
2.1. Análisis químico de vanadio.....	21
2.2. Análisis colorimétrico.....	21

2.2.1. Preparación de soluciones patrones de V(V).....	22
2.2.2. Preparación de soluciones patrones de Ti(IV).....	23
2.2.3. Análisis de las muestras VT.....	24
2.3. Análisis cuantitativo por microsonda EDAX.....	24
2.4. Análisis cristalográfico por difracción de Rayos X.....	25
2.4.1. Análisis cualitativo.....	25
2.4.2. Análisis cuantitativo de TiO ₂ anatasa y rutilo por DRX.....	25
2.4.2.1. Método de calibración absoluta.....	26
2.4.2.2. Método del patrón interno.....	26
2.4.2.3. Método de Spurr y Myers.....	27
2.4.3. Análisis de los parámetros de red cristalina.....	28
2.4.4. Desarrollo de los planos cristalinos.....	29
2.5. Características texturales.....	29
2.6. Análisis por espectroscopía infrarroja.....	29
2.7. Espectroscopía de fotoionización de Rayos X.....	29
2.8. Análisis morfológico.....	30
2.9. Reducibilidad del sistema V ₂ O ₅ -TiO ₂	30
2.9.1. Introducción.....	30
2.9.2. Experimental.....	32
2.9.2.1. Descripción del equipo.....	32
2.9.2.2. Análisis por difracción de Rayos-X.....	33
2.9.2.3. Análisis infrarrojo.....	33
2.9.2.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido.....	33
3. EVALUACION CATALITICA.....	33
3.1. Descripción del equipo.....	33
3.2. Descripción del equipamiento de medida y control.....	34
3.3. Perfil de temperatura del horno.....	35

3.4. Calibración del caudalímetro.....	35
3.5. Condiciones de evaluación.....	36
3.6. Análisis cromatográfico.....	36
3.6.1. Análisis cromatográfico cualitativo.....	37
3.6.2. Análisis cromatográfico cuantitativo.....	38
3.6.2.1. Calibración de metanol.....	38
3.6.2.2. Calibración de formaldehído.....	38
3.6.2.3. Producción y análisis cuantitativo de dimetil eter.....	39
3.6.2.4. Calibración de formiato de metilo.....	40
3.6.2.5. Calibración de CO ₂	40
3.6.2.6. Calibración de CO.....	40
3.6.2.7. Análisis de metilal.....	41
3.6.2.8. Análisis de ácido fórmico.....	41
3.7. Espectrometría de masas.....	41
3.8. Metodología de la evaluación catalítica.....	42
4. MEDIDAS CINÉTICAS.....	43
4.1. Introducción.....	43
4.2. Experimental.....	45

CAPITULO III RESULTADOS

1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DEL SISTEMA VANADIO-TITANIO	47
1.1. Análisis cuantitativo de vanadio y titanio.....	47
1.2. Análisis por difracción de Rayos X.....	49
1.2.1. Catalizadores frescos.....	49
1.2.1.1. Análisis cualitativo.....	49
1.2.1.2. Análisis cuantitativo de anatasa y rutilo.....	49

1.2.1.2.1. Método de calibración absoluta.....	49
1.2.1.2.2. Método del patrón interno.....	50
1.2.1.2.3. Método de Spurr y Myers.....	51
1.2.1.3. Análisis de los parámetros de red cristalina.....	52
1.2.2. Catalizadores usados.....	55
1.2.2.1. Análisis cualitativo.....	55
1.2.2.2. Análisis cuantitativo.....	56
1.2.2.2.1 Método de calibración absoluta.....	56
1.2.2.2.2. Método de Spurr y Myers.....	57
1.2.2.3. Parámetros de red cristalina de los catalizadores usados.....	57
1.3. Análisis por espectroscopía infrarroja.....	61
1.3.1. Catalizadores frescos.....	61
1.3.2. Catalizadores usados.....	62
1.4. Análisis por espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X.....	65
1.4.1. Catalizadores frescos	65
1.4.1.1. Relación V/(V+Ti) másico vs. superficial.....	67
1.4.2. Catalizadores usados.....	67
1.5. Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido.....	68
1.5.1. Catalizadores frescos.....	68
1.5.2. Catalizadores usados.....	69
1.6. Características texturales (S_{BET}).....	69
1.7. Análisis por reducción a temperatura programada.....	70
1.7.1. Caracterización de los sólidos reducidos.....	70
1.7.2. Reducibilidad de las muestras usadas.....	74
2. ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES.....	77
3. RESULTADOS DEL ANALISIS CATALITICO DEL V_2O_5 Y LAS MUESTRAS VANADIO-TITANIO.....	79

3.1. Actividad y selectividad a temperatura constante y tiempo de contacto variable.....	80
3.2. Reacción a concentración variable de metanol.....	82
4. RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS CINETICOS.....	82
5. ACTIVIDAD CATALITICA DEL TiO_2	83
6. ACTIVIDAD CATALITICA DE UN CATALIZADOR INDUSTRIAL.....	83

CAPITULO IV DISCUSION DE RESULTADOS

1. INTRODUCCION.....	86
2. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS CATALIZADORES FRESCOS.....	86
3. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS CATALIZADORES USADOS.....	90
4. MEDIDAS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD.....	92
4.1. Actividad y selectividad del TiO_2	92
4.2. Cálculo del número de sitios.....	92
4.3. Pretratamiento.....	93
4.4. Resultados de actividad y selectividad.....	93
5. ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN FUNCION DE LA COMPOSICION SUPERFICIAL Y EL NUMERO DE SITIOS.....	95
6. FRECUENCIAS DE RECAMBIO (TF).....	96
7. REDUCIBILIDAD DE LOS CATALIZADORES.....	99
8. MECANISMO DE REACCION.....	100
8.1. Consideraciones acerca del mecanismo de reacción. Influencia de las variables operativas.....	100
8.2. El mecanismo y los sitios activos del V_2O_5 y V_6O_{13}	101
9. DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION. ECUACION DE ARRHENIUS.....	103

CAPITULO V CONCLUSIONES.....105

APENDICES

APENDICE II.....109

APENDICE III.....127

APENDICE IV.....156

REFERENCIAS.....166

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. PRODUCCION INDUSTRIAL DE FORMALDEHIDO

El formaldehído se produce industrialmente por oxidación de metanol, encontrándose aun en escala piloto su obtención por oxidación de hidrocarburos parafínicos del gas natural.

Se lo utiliza como materia prima en la fabricación de resinas termoresistentes, de urea formaldehído, fenol formaldehído, melamina formol y poliacetálicas. En la producción de las siguientes sustancias: 1-4 butanodiol, pentaeritritol, paraformaldehído, hexameten tetramina y metilen diisocianato [1].

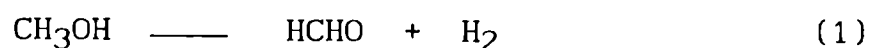
Los principales productores mundiales son Japón, USA y los países de Europa Oriental. Mientras que en nuestro país es obtenido por las empresas: Atanor S.A., Cía. Casco, Resinfor S.A. y Medindesa S.A. Aunque también se importa desde USA, España y Suiza (7 toneladas en 1991, por un monto de USS 56586).

1.1. Proceso de obtención. Catalizadores industriales

El proceso de obtención industrial consiste en hacer reaccionar una mezcla de aire y vapor de metanol (a una presión levemente superior a la atmosférica) sobre un catalizador y absorber el producto en agua [1].

Los catalizadores son a base de plata o de molibdato de hierro. Los primeros se presentan en forma de tela metálica o de cristales depositados o no sobre un soporte. Sobre este sistema el metanol sufre una deshidrogenación asociada a una oxidación parcial.

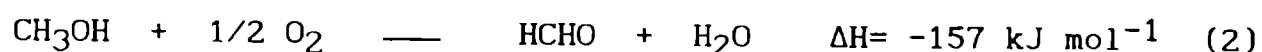
Las reacciones involucradas en el proceso son la oxidación parcial de metanol a formaldehído,



y la combustión de una fracción del hidrógeno en presencia de aire,



lo que en suma representa la oxidación parcial del metanol,



Paralelamente a las dos reacciones principales antes nombradas, se producen reacciones parásitas de combustión de metanol y de formol las que disminuyen el rendimiento global de la operación.

Este sistema catalítico es producido por las firmas Selden, Du Pont de Nemours, B.A.S.F, etc. Las condiciones operativas varían según el catalizador utilizado. Los primeros utilizan un exceso de metanol que reacciona a una temperatura de 400 a 550°C, y que se convierte en un 60 a 80% a producto. Los catalizadores de Du Pont trabajan a una temperatura entre 600 a 650 °C con una conversión de 75 a 85%. Los más recientes operan entre 680 y 720 °C, con conversiones del orden del 95 % y una selectividad del 90 % en formol, que presenta un contenido de 100 ppm en ácido fórmico.

El catalizador más utilizado es el de molibdato de hierro dopado o no, con compuestos de vanadio, cromo , cobalto, níquel, manganeso, etc. Estos sistemas catalíticos operan, en exceso de aire, entre 300 y 400°C según el promotor utilizado y aseguran una conversión casi completa del metanol, con un rendimiento global molar en formol de 90 a 95%. Se genera también ácido fórmico como producto minoritario.

1.1.1. Investigaciones realizadas acerca de los sistemas MoO_3 -molibdatos de metales trivalentes

Actualmente la mezcla de óxidos de Fe-Mo han reemplazado industrialmente al antiguo catalizador de Ag en la oxidación de metanol a formaldehído. Este sistema ha sido estudiado exhaustivamente por el grupo de Pernicone et al.

En uno de sus primeros trabajos [2] investigaron la actividad catalítica del MoO_3 puro y de mezclas de este óxido con molibdatos de metales trivalentes del tipo $\text{Me}^{\text{III}}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Me: Al, Cr, Fe, In y La). En el caso del MoO_3 y la mezcla $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, dedujeron que la actividad del catalizador en la reacción de oxidación de metanol estaba íntimamente relacionada con la acidez superficial y concluyeron que los sitios ácidos eran los sitios activos en la adsorción disociativa de metanol.

Mediante estudios acerca de la cinética de la oxidación de metanol [3] lograron establecer que la etapa determinante de la oxidación de metanol sobre MoO_3 y $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ era la desorción de los productos de reacción y que la presencia de Fe^{+3} aceleraría dicha etapa.

1.2. Estudios de sistemas catalíticos alternativos para la producción de formol

En la actualidad se encuentra en estudio el potencial uso de catalizadores a base de pentóxido de vanadio como una alternativa en la obtención de formaldehído a partir de metanol. De allí que se realicen intensas investigaciones científicas sobre ese sistema catalítico.

a) V_2O_5 puro

Baiker et al. [4] estudiaron la influencia de la morfología de las partículas del V_2O_5 en su reducibilidad, actividad y selectividad en la oxidación de metanol entre 227 y 427°C. Según los resultados de actividad y selectividad obtenidos con dos muestras de pentóxido, una de ellas de estructura laminar con elevado desarrollo del plano (010), y la otra compuesta por un aglomerado de cristales en forma de agujas (escasa contribución del plano (010)); pudieron establecer que la especie V=O del plano (010) no tenía un rol importante en la oxidación de metanol, ya que las muestras presentaban comportamientos similares. A pesar de que el V_2O_5 de estructura laminar era menos reducible que la muestra compuesta por aglomerados de pentóxido de vanadio, este hecho no afectaba la selectividad del sólido.

b) V_2O_5 soportado

En cuanto a la actividad catalítica del V_2O_5 soportado, Roozeboom et al. [5], estudiaron el comportamiento catalítico, frente a la oxidación parcial de metanol, del V_2O_5 puro y soportado en monocapa sobre γ - Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 y ZrO_2 . A bajas temperaturas observaron fundamentalmente dos procesos: (a) la deshidratación de metanol a dimetil eter y (b) la oxidación del reactivo a formaldehído y CO_2 en muy baja cantidad.

Bajo condiciones mas severas, tenía lugar: (c) la oxidación del eter y del formaldehído a CO y (d) la consecutiva oxidación del CO a CO_2 .

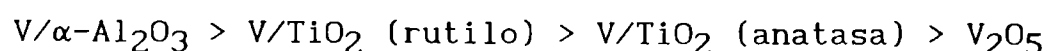
En el catalizador soportado sobre TiO_2 (óxido de propiedades ácidas) predominó la generación de formaldehído, mientras que los soportados sobre ZrO_2 y CeO_2 (óxidos de propiedades básicas) produjeron fundamentalmente CO_2 .

Este comportamiento se explicó sobre la base del modelo de Ai, quien propuso que la oxidación parcial de metanol a formaldehído se producía por adsorción del reactivo en forma de alcoholato en los sitios de características ácidas. Mientras que en aquellos sitios de propiedades básicas donde se generaría CO_2 , el metanol se adsorbería como un formiato.

También correlacionaron la actividad y selectividad de los sólidos en función de su reducibilidad. Establecieron que cuanto menor era la reducibilidad de los catalizadores mayor era la selectividad que presentaban a los productos de oxidación parcial. En contraste con este comportamiento, encontraron que la relación anterior era inversa cuando se estudiaba la actividad catalítica. Así los sólidos más activos eran también los más reducibles. La reducibilidad de los catalizadores estaba influenciada por el tipo de soporte utilizado, y consecuentemente con las interacciones catalizador-soporte.

A. J. Van Hengstum et al. [6] investigaron el efecto del soporte, su estructura cristalina y la presencia de impurezas, en la actividad catalítica del V_2O_5 soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 anatasa, rutilo y mezclas de ambas estructuras (dopados con silicio, aluminio, fósforo y potasio).

Como en el caso anterior concluyeron que la reducibilidad de los sólidos estaba fuertemente influenciada por el tipo, estructura cristalina y las impurezas de los soportes, según puede observarse en el siguiente orden de reducibilidad:



En cuanto a la influencia de la estructura cristalina del soporte sobre la actividad y selectividad de los catalizadores, observaron que el V/TiO_2 (rutilo) presentaba mayor actividad que el V/TiO_2 (anatasa) pero menor rendimiento a formaldehído.

Aunque ambos soportes contenían trazas de Si y Al, estas impurezas no parecían afectar la actividad catalítica.

Sin embargo la presencia de otras impurezas como P y K, que afectaban la acidez superficial, tenían un claro efecto sobre la reducibilidad y el comportamiento catalítico.

También en este caso concluyeron que la reducibilidad y la actividad de

los sólidos eran paralelas, mientras que el máximo rendimiento a formaldehído corría antiparalelo con esa propiedad.

c) V_2O_5 modificado (mezcla de óxidos, promotores)

Malinski et al. [7] investigaron la actividad catalítica de las mezclas de óxidos V_2O_5 -NiO, V_2O_5 - Fe_2O_3 y V_2O_5 - Co_3O_4 y observaron que la adición de pequeñas cantidades de NiO, Fe_2O_3 y Co_3O_4 al pentóxido de vanadio producía un significativo aumento de la selectividad a formaldehído.

Los estudios espectroscópicos de los cambios estructurales sufridos por los catalizadores usados demostraron que el enlace V=O estaba directamente involucrado en el mecanismo de reacción. Observaron por ejemplo, que desaparecía la señal infrarroja del doble enlace en el catalizador V-Co usado y que disminuía la intensidad de la banda, en el caso del V-Ni.

Monti et al. [8] estudiaron la acción promotora del K_2SO_4 sobre la actividad catalítica del V_2O_5 no soportado, utilizando la oxidación de metanol como reacción test. Observaron que la selectividad a formaldehído en los catalizadores promovidos era mayor que en el pentóxido de vanadio puro, mientras que la actividad era apreciablemente menor. Por otro lado, el incremento en la reducibilidad de los sólidos con la adición de K_2SO_4 , indicaba un debilitamiento del enlace V=O por acción del promotor.

El V_2O_5 - K_2SO_4 constituye una excepción al hecho generalizado de que los catalizadores poco reducibles son moderadamente activos pero muy selectivos. Este comportamiento podría deberse a que el debilitamiento del enlace V=O, no solo incrementa la velocidad de la etapa de reducción del mecanismo de óxido-reducción, sino que también causa la disminución del calor de reacción de la reoxidación de la superficie del sólido. Lo que en suma disminuiría la velocidad de reacción de todo el proceso de oxidación de metanol.

Satsuma et al. [9] investigaron el efecto de la adición de MoO_3 , WO_3 , P_2O_5 y SnO_2 sobre la actividad y selectividad del V_2O_5 en la oxidación selectiva de benceno.

Determinaron que la concentración de sitios redox (cuantificados mediante la técnica NARP) de los sólidos promovidos era mayor que en el pentóxido puro. Este hecho fue atribuido a: (1) a bajos contenidos del promotor se formarían especies V=O en otros planos de la fase cristalina de

V_2O_5 , y (2) a elevados contenidos de promotor, se formarían especies superficiales $Mo=O$, $W=O$ y $Sn=O$, que actuarían como sitios redox.

El análisis de los resultados a la luz de la velocidad de formación de productos (moles de benceno convertidos en productos por unidad de tiempo y área superficial del catalizador) y de la frecuencia de recambio (velocidad de reacción referida a la concentración de sitios redox), permitieron deducir que el incremento de la actividad de los catalizadores promovidos se debía únicamente al incremento de la concentración de sitios redox. Mientras que la frecuencia de recambio del producto mayoritario (anhídrido maleico) disminuía con el aumento del contenido superficial del promotor. Este comportamiento indicaría que se ha producido una disminución de la actividad de los sitios por debilitamiento del enlace $V=O$.

A elevados contenidos de promotor, concluyeron que las especies $Mo=O$, $W=O$ y $Sn=O$ contribuían a la combustión del reactivo en forma más significativa que los $V=O$.

Explicaron globalmente el efecto del agregado de MoO_3 , WO_3 , P_2O_5 y SnO_2 en la oxidación de benceno sobre V_2O_5 , considerando la electronegatividad de los iones involucrados: aquellos iones (Mo^{+6} , P^{+5} , W^{+6}) más electronegativos que el V^{+5} , atraerían las cargas negativas de las especies $V=O$ vecinas, lo que provocaría una disminución de la deslocalización electrónica y consecuentemente de la energía del enlace. Este debilitamiento del enlace $V=O$, disminuye su actividad, aumentando su selectividad a los productos de oxidación parcial.

M. Ai [10] investigó la relación entre el comportamiento catalítico y las propiedades ácido-base de los siguientes sistemas MoO_3-TiO_2 , MoO_3-SnO_2 , $MoO_3-Fe_2O_3$, $MoO_2-P_2O_5$, $V_2O_5-MoO_3$, SnO_2-K_2O , $Co_2O_4-K_2O$, y de los óxidos por separado.

Observaron que el metanol se oxidaba a formaldehído sobre óxidos ácidos como V_2O_5 , MoO_3 o WO_3 , y que se obtenía CO_2 cuando los óxidos eran relativamente básicos como TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO , NiO o Co_3O_4 . Era evidente que se podía obtener formaldehído solamente al utilizar óxidos de propiedades ácidas. También corroboraron este comportamiento en las mezclas de óxidos.

Propusieron un mecanismo de reacción considerando que debido al hecho de que la molécula de metanol tiene carácter aceptor y dador de electrones, ya

que contiene un átomo de oxígeno con elevada electronegatividad: $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$, es capaz de interactuar tanto con sitios ácidos como básicos de un óxido metálico. Por lo tanto, cuando el metanol se adsorbe y activa sobre sitios ácidos, como un alcoholato, se genera formaldehído y cuando interactúa con los sitios básicos como formiato, se oxida a CO_2 .

d) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ coprecipitados

Aunque la oxidación de metanol sobre los catalizadores compuestos por vanadio, produce formaldehído como producto principal, Forzatti et al. [11] demostraron que otro de los productos importantes es el formiato de metilo. Esta sustancia, que resulta ser intermediaria en la producción de formamidas, ácido fórmico, ácido acético, etc.; se genera por oxidación de metanol sobre catalizadores V-Ti coprecipitados con bajo contenido de vanadio. Según los datos de actividad de catalizadores máxicos con relaciones atómicas V/Ti entre 0,0 y 0,0625, propusieron el siguiente mecanismo de reacción: (a) primeramente el metanol se oxidaría a formaldehído; (b) el aldehído sería la especie intermediaria en la formación de formiato de metilo; (c) a bajas temperaturas y tiempos de contacto, se generaba metilal $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$, probablemente por condensación de metanol y formaldehído; (d) a temperaturas y caudales elevados observaron la aparición de CO y ácido fórmico.

La selectividad a formaldehído aumentaba al elevar el contenido de vanadio, mientras que la selectividad a formiato de metilo era óptima a bajos contenidos de vanadio. Utilizando los datos de la caracterización de los sólidos y los estudios realizados en un reactor de pulsos, establecieron que aquellos con bajo contenido de vanadio estaban constituidos solo por soluciones sólidas de V^{+4} en TiO_2 anatasa, y exhibían propiedades oxidantes y carácter ácido. Mientras que los catalizadores con elevado contenido de vanadio (V/Ti r.a. > 0.0625), presentaban una fase de V_2O_5 y solo propiedad oxidante. Con lo cual parecería ser que la selectividad a formiato de metilo estaba asociada con el carácter bifuncional (ácido-oxidante) de los catalizadores, con un elevado contenido de vanadio superficial, con una elevado área superficial y/o con la presencia de TiO_2 anatasa.

Posteriormente Forzatti et al. [12] profundizaron la caracterización de los catalizadores coprecipitados V-Ti con baja relación atómica V/Ti y

verificaron la formación de soluciones sólidas de V^{+4} en anatasa. Los estudios por difracción de rayos X demostraron que las muestras estaban constituidas por una fase bien cristalizada de anatasa, que presentaba una pequeña pero significativa expansión del eje c de la celda unidad. Mientras que el vanadio se encontraba como V^{+4} y trazas de V^{+5} , a pesar de que las muestras habían sido calcinadas en aire a alta temperatura.

e) Estudios cinéticos

Uno de los primeros autores que estudiaron la cinética de la oxidación de metanol sobre V_2O_5 puro fueron Bhattacharyya et al [13]. Estos autores interpretaron los datos cinéticos a la luz del mecanismo propuesto por Mars y Van Krevelen que está constituido por dos etapas: (1) la reacción del oxígeno adsorbido en el catalizador con el reactivo que se encuentra en la fase gaseosa, y (2) la regeneración de la superficie del sólido por adsorción de oxígeno gaseoso.

Mann et al. [14] trabajaron sobre el comportamiento catalítico del sistema $V_2O_5-MoO_3$ en la oxidación de metanol. Lograron obtener el máximo rendimiento a formaldehído (100 % de selectividad) y un 99 % de conversión, a 466 °C y 8 % de metanol en la corriente de alimentación.

Por medio de medidas cinéticas establecieron que se cumplía el mecanismo de óxido-reducción en dos etapas propuesto por Mars y Van Krevelen.

D. C. Agarwal et al. [15] realizaron estudios cinéticos sobre la oxidación de metanol catalizada por $V_2O_5-K_2SO_4$ soportado sobre sílica gel.

Encontraron que el catalizador que presentaba una selectividad cercana al 100% a formaldehído era el que estaba compuesto por 10% V_2O_5 y 20% K_2SO_4 .

Dedujeron una expresión cinética teniendo en cuenta que se producía la reducción del catalizador por acción del metanol y su simultánea reoxidación por medio del oxígeno gaseoso, es decir que las medidas cinéticas se ajustaban a un mecanismo del tipo Mars y Van Krevelen.

2. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LOS OXIDOS DE VANADIO

2.1. La estructura del V_2O_5

Segun los estudios cristalográficos realizados por A. Andersson [16], la estructura del pentóxido de vanadio está constituida por bipirámides triangulares VO_5 distorsionadas, que comparten sus bordes formando cadenas en zigzag a lo largo del plano (001) y que se encuentran entrecruzados en el plano (100) (figs.1 y 2).

El V_2O_5 tiene tres clases diferentes de átomos de oxígeno, mientras que todos los átomos de vanadio presentan entornos equivalentes. En la Tabla 1 se presenta la longitud de los enlaces V-O y la distribución de carga alrededor de cada átomo.

TABLA 1 Longitud de los enlaces V-O y distribución de carga alrededor de los átomos del pentóxido de vanadio.

ENLACE	distancia ° (Å)	s (e ⁻) del V	s (e ⁻)		
			O(1)	O(2)	O(3)
V-O(1)	1,585	1,93	1,93		
V-O(1)	2,785	0,04	0,04		
V-O(2)	2,021	0,48		0,48	
V-O(2)	1,878	0,76		0,76	
V-O(2)	1,878	0,76		0,76	
V-O(3)	1,780	1,04			2 x 1,04
		$\Sigma= 5,00$	$\Sigma= 1,97$	$\Sigma= 2,00$	$\Sigma= 2,07$

s(e⁻) : deslocalización de electrones

Según se observa la valencia del vanadio es 5,00 lo que está de acuerdo con el valor teórico. También se observa que el O(3) está más negativamente cargado que el O(1) y el O(2). El O(1) y el O(3) están

Fig. 1 Estructura de bipiramides triangulares del V_2O_5 . Los círculos representan átomos de oxígeno.

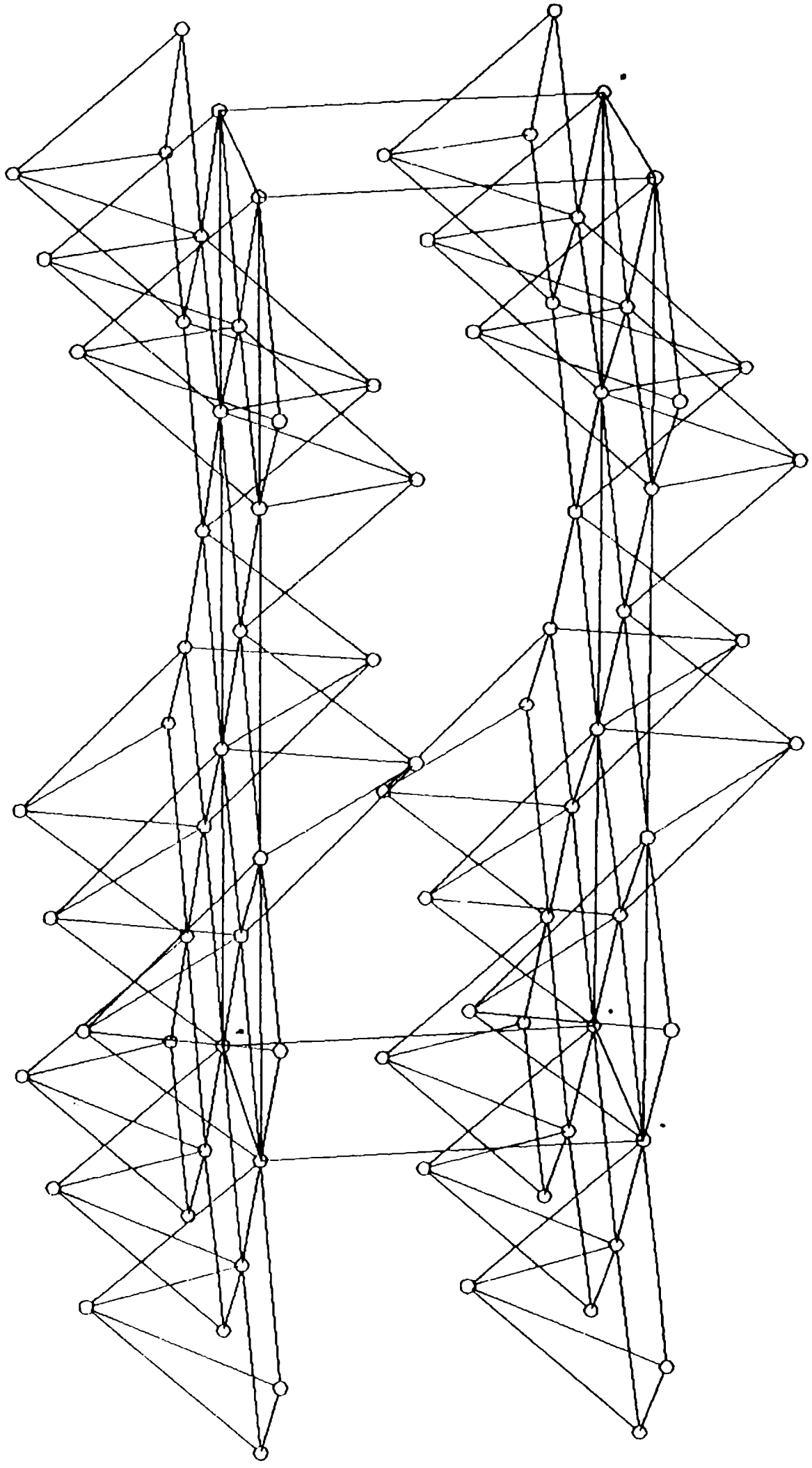
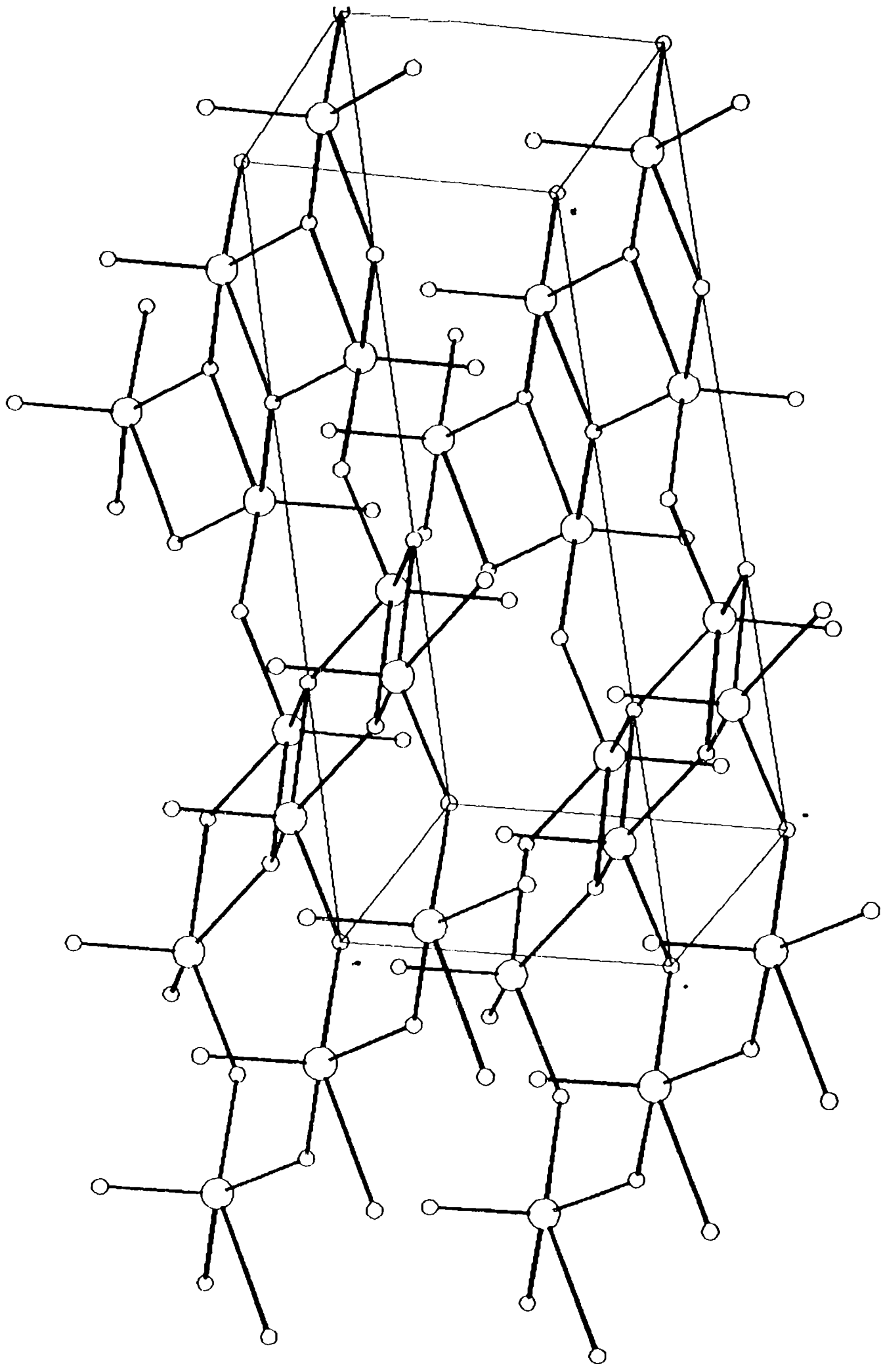


Fig. 2 Estructura del V_2O_5 indicando los enlaces V-O. Los círculos pequeños representan átomos de oxígeno y los grandes, a los átomos de vanadio.



doblemente coordinados mientras que el O(2) está triplemente coordinado.

La longitud de los enlaces V-O en la superficie del V_2O_5 pueden considerarse aproximadamente igual a los máxicos, ya que los iones V^{+5} superficiales no pueden donar más electrones porque se encuentran en el máximo estado de oxidación. El resto de los aniones están enlazados a la red y no pueden cambiar sus posiciones relativas al vanadio. En la Tabla 2 se observan las distribuciones de carga de los átomos en la superficie.

TABLA 2 Distribución de carga superficial e intensidad de los enlaces V-O del V_2O_5 .

ENLACE	PLANO	distancia ° (Å)	$\Sigma s(e^-)$ del V	$\Sigma s(e^-)$ del O (intens. del enlace)
V-O(2)	100	2,021	5	0,48
V-O(3)	100	1,780	5	1,04
V-O(1)	010	1,585	5	1,93
V-O(1)	010	2,785	5	0,04
V-O(2)	001	1,878	5	0,76

Según se observa en la tabla, existen dos tipos de átomos O(1) en el plano (010). El 50% de estos átomos están doblemente enlazados, mientras que el resto tiene una carga de 0,04 electrones lo que indica que están débilmente enlazados.

2.2. La estructura del V_6O_{13}

La estructura del V_6O_{13} está compuesta por octaedros deformados que se encuentran compartiendo bordes y esquinas (fig.3).

Este óxido presenta tres átomos de vanadio y siete átomos de oxígeno que son diferentes entre sí. El estudio teórico de la distribución de cargas [16] arrojó los valores que se presentan en la Tabla 3.

Fig. 3 Estructura octahedrica del V_6O_{13} indicando los enlaces V-O. Los círculos pequeños representan átomos de oxígeno y los grandes, a los átomos de vanadio.

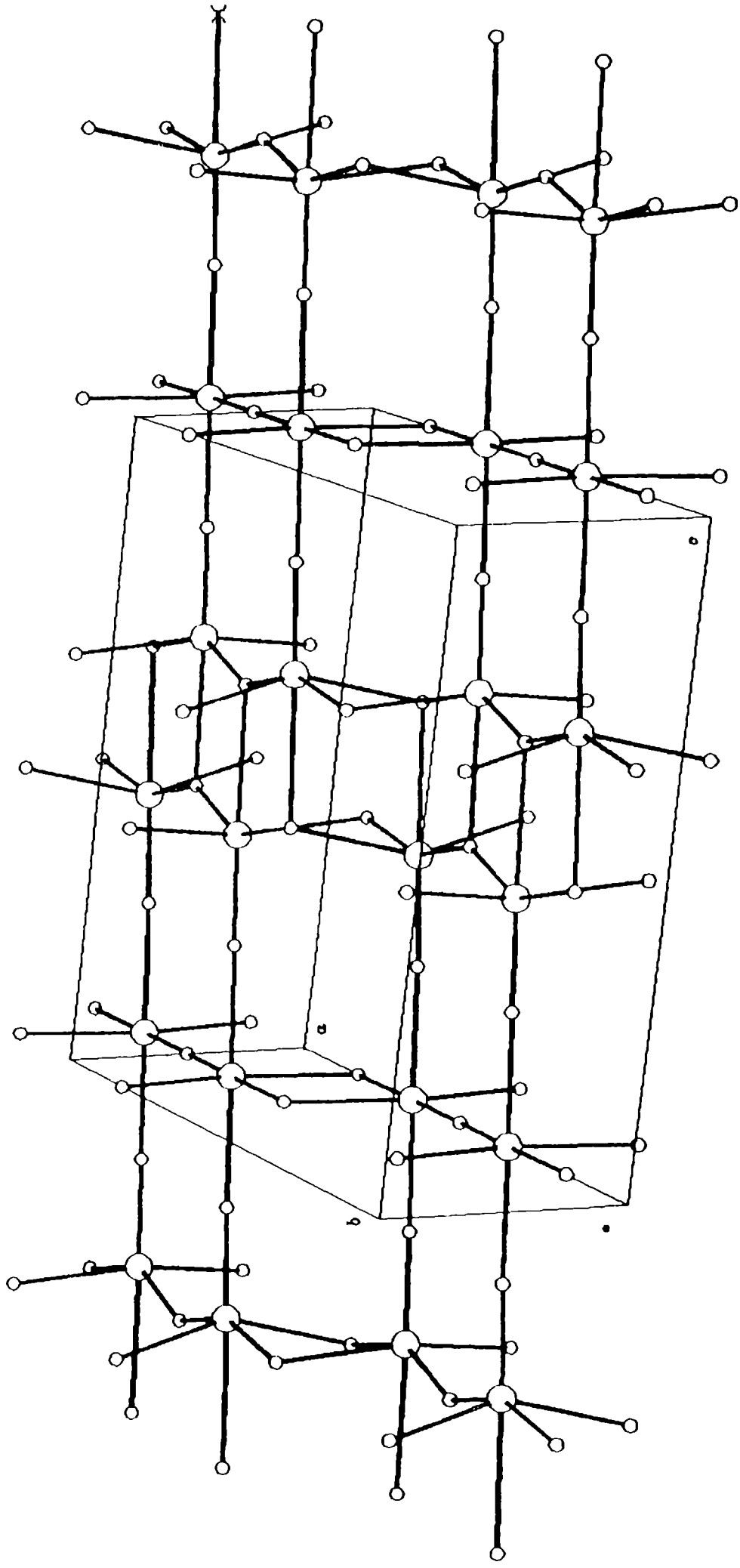


TABLA 3 Longitud de los enlaces V-O y distribución de carga alrededor de los átomos del V_6O_{13} .

ENLACE	distancia (Å)	s (e^-) del V	s (e^-)							
			O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	
V(1)-O(1)	1,876	0,76	0,76							
V(1)-O(1)	1,876	0,76	0,76							
V(1)-O(1)	2,064	0,42	0,42							
V(1)-O(4)	1,766	1,08				2 x 1,08				
V(1)-O(5)	1,964	0,58					0,58			
V(1)-O(6)	1,993	0,53							0,53	
$\Sigma V(1) = 4,13$										
V(2)-O(2)	1,902	0,70		0,70						
V(2)-O(2)	1,902	0,70		0,70						
V(2)-O(3)	2,084	0,39			0,39					
V(2)-O(5)	1,655	1,54					1,54			
V(2)-O(7)	1,761	1,10								1,10
V(2)-O(7)	2,277	0,21								0,21
$\Sigma V(2) = 4,65$										
V(3)-O(2)	1,981	0,55		0,55						
V(3)-O(3)	1,919	0,66			0,66					
V(3)-O(3)	1,919	0,66			0,66					
V(3)-O(3)	2,261	0,22			0,22					
V(3)-O(6)	1,641	1,61							1,61	
V(3)-O(7)	1,928	0,65								0,65
$\Sigma V(3) = 4,36$										

$$\Sigma O = \quad 1,94 \quad 1,95 \quad 1,95 \quad 2,17 \quad 2,12 \quad 2,14 \quad 1,96$$

Según estos valores se puede concluir que el V(2) presenta más carácter de V^{+5} que el V(1) y el V(3).

A diferencia del pentóxido de vanadio, la intensidad de los enlaces V-O de la superficie del V_6O_{13} difieren considerablemente con los máxicos. Esto se debe a que los átomos de vanadio no se encuentran en su máximo estado de oxidación, por lo tanto pueden ceder electrones a las especies de oxígeno, produciendo un acortamiento de los enlaces V-O superficiales. La valencia formal del vanadio es de +5, con excepción del V(3) unido al O(6), que presenta una valencia entre +4,74 y +5,00. En el plano (001), el O(5) y el O(6), que tienen valencias formales de -1,89 y -2,25 respectivamente, están doblemente enlazados. En el plano (100), el V(1)-O(4) tiene carácter de doble enlace. Según se cree, los sitios V(1)-O(1), V(3)-O(2) y V(3)-O(7), están cubiertos por una elevada concentración de grupos OH^- .

2.3. La estructura del V_2O_4

El V_2O_4 presenta una estructura similar a la del rutilo, que se puede describir como octaedros VO_6 unidos por los bordes formando hileras, las que a su vez se conectan unas a otras al compartir las esquinas. Los estudios teóricos realizados sobre este óxido, indican que todos los átomos de oxígeno presentan una valencia de -1,96 y el vanadio de +3,92.

Las opiniones a cerca de la actividad del V_2O_4 son contradictorias. Algunos estiman que este óxido no es catalíticamente activo en aquellas reacciones que involucran hidrocarburos aromáticos. Esto se puede explicar considerando los principales planos superficiales del óxido, que son tanto el (100), (010), como el (001). El plano (001) no presenta oxígenos doblemente enlazados, mientras que en los planos (100) y (010), los dobles enlaces no se encuentran perpendiculares a la superficie, lo que representa un importante impedimento estérico. Sin embargo la actividad del V_2O_4 puede atribuirse a la presencia de los planos (110) que tienen oxígenos doblemente enlazados perpendiculares a la superficie. Posiblemente las discrepancias existentes en cuanto a la actividad del V_2O_4 , se deben a las distintas técnicas de preparación [16].

2.4. Los sitios activos del V_2O_5

Está aceptado generalmente que los dobles enlaces V=O(1), en el plano (010), son los responsables de la actividad del V_2O_5 en las reacciones de oxidación catalítica y que la energía de dichos enlaces puede correlacionarse con la actividad del sólido. Estudios espectroscópicos realizados por IR, demostraron que los enlaces V=O participaban en el intercambio de O^{18} entre CO_2 y V_2O_5 . También revelaron que el CO, SO_2 y el C_2H_4 se adsorbían en dichos sitios.

Por ejemplo, Tarama et al. al estudiar la oxidación de benceno a anhídrido maleico, establecieron que la intensidad del enlace V=O era un factor determinante en la actividad catalítica del pentóxido de vanadio y del $V_2O_5 - MoO_3$. También se demostró que este óxido, necesita una reducción apreciable a V_2O_4 y V_6O_{13} , para que se transforme en activo y selectivo. Este hecho se explica si se analiza a la luz de los cálculos teóricos realizados por A. Andersson [16] y los datos de concentración de dobles enlaces V=O obtenidos por medio de la técnica de pulsos rectangulares [17]. Según estos estudios, la concentración de especies V=O en el V_2O_5 es de $8,10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ con una energía de enlace de 300 kJ. Mientras que el V_6O_{13} presenta un total de especies activas de $15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ con energías de enlace que van de 323 a 384 kJ.

Baiker et al. [18] concluyeron que las especies V=O eran los sitios activos a temperaturas elevadas (573 K). Mientras que a bajas temperaturas los sitios más activos eran los defectos de la estructura cristalina donde el oxígeno presentaba una energía de activación menor que en el vanadilo.

3. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LOS CATALIZADORES V-Ti-O

Las diferentes fases encontradas en los catalizadores V-Ti-O dependen fundamentalmente de la relación atómica V/Ti y de la técnica de preparación. Entre las fases se pueden nombrar principalmente TiO_2 anatasa, TiO_2 rutilo, V_2O_5 , óxidos de vanadio de menor estado de oxidación, y soluciones sólidas de V^{+4} en TiO_2 anatasa o rutilo [12].

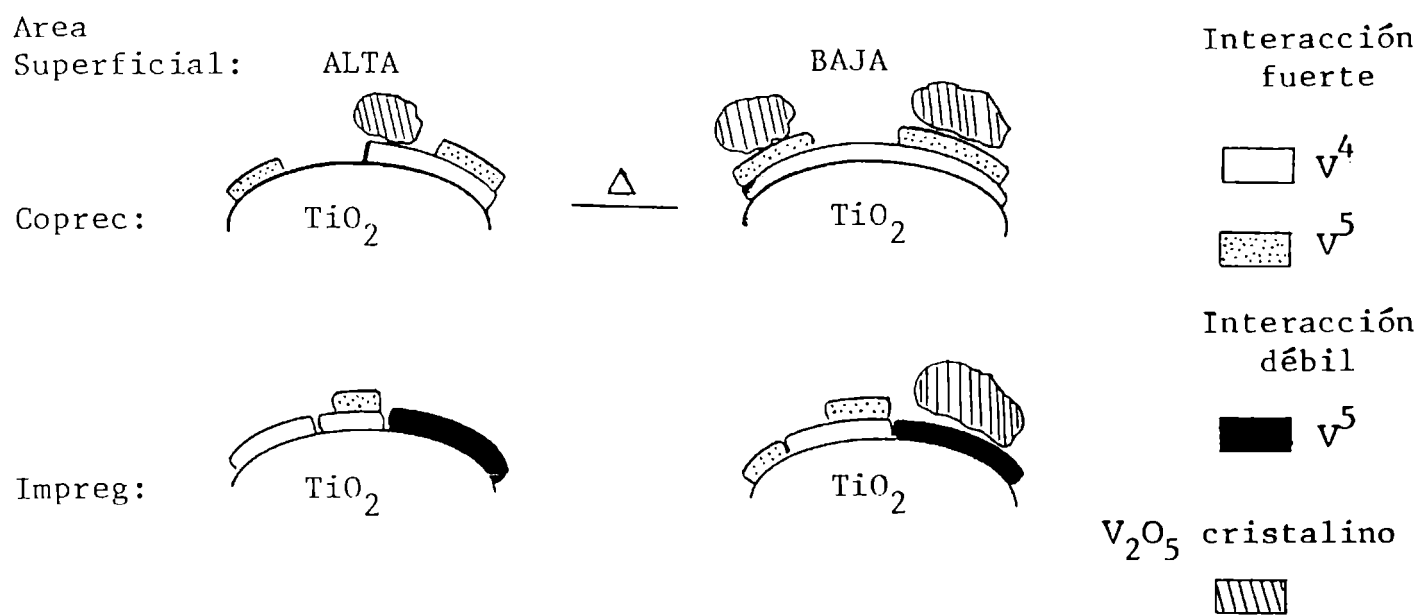
Los catalizadores vanadio-titanio preparados por coprecipitación de los óxidos a partir de una solución clorhídrica llevada a pH 6 con hidróxido de amonio y posteriormente calcinados a 500 °C, presentaron la fase $V_xTi_{1-x}O_2$

producida por una reacción en estado sólido entre el vanadio y TiO_2 (rutilo) [19]. La disminución de los parámetros de red del TiO_2 indica que parte del Ti^{+4} del rutilo ha sido sustituido por iones V^{+4} de menor tamaño [20].

Busca et al. [21], encontraron que los catalizadores de baja relación atómica V/Ti obtenidos por coprecipitación y calcinados a 350°C y 700°C , presentaban una pequeña pero significativa expansión de la celda unidad a lo largo del eje c del TiO_2 anatasa, al incrementarse la relación atómica V/Ti.

Por medio de estudios espectroscópicos (UV-VIS, ESR, DRX) concluyeron que se había formado una solución sólida de vanadio en TiO_2 anatasa.

Cavani et al [22,23] estudiaron catalizadores V-Ti-O preparados mediante diferentes técnicas (coprecipitación, impregnación, secado instantáneo, grafting). Los análisis químicos indicaron la presencia de tres clases de vanadio además de la fase V_2O_5 : a) V^{+4} y V^{+5} que interactuaban fuertemente con la superficie del titanio y b) la especie V^{+5} de interacción débil. Las distintas proporciones de estas tres especies estaban fuertemente influenciadas por la técnica de preparación. Los catalizadores preparados por coprecipitación presentaron la mayor concentración de especies de vanadio de interacción fuerte con el TiO_2 . Estas especies formarían enlaces Ti-O-V estabilizando al V^{+4} de la primera monocapa. Esquemáticamente la superficie de los catalizadores coprecipitados de baja superficie, estaría representada por:



Cole et al. [24] estudiaron el efecto promotor del TiO_2 (anatasa, rutilo y brookita) sobre distintas mezclas $\text{V}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2$ obtenidas por molienda

mecánica de los óxidos y homogeneizada por suspensión en acetona. Mediante análisis termogravimétrico observaron que las mezclas binarias V_2O_5 -anatasa o brookita, sufrían gradualmente la transformación del TiO_2 a rutilo entre 600 y 700 °C. Cualquiera fuera el sistema investigado concluyeron que la concentración óptima de pentóxido de vanadio para que se produjera dicha transformación, estaba entre 10-15 % en moles. Estas mezclas también presentaron la máxima actividad catalítica en la oxidación de o-xileno. Parece probable que en tal rango de concentración se produzca el máximo contacto entre las partículas de los óxidos, generándose a su vez la mayor dispersión de las partículas de vanadio en el TiO_2 .

El dióxido de titanio no solo actuaba como soporte, aumentando el área superficial del pentóxido de vanadio, sino que también comprobaron espectroscópicamente que debilitaba el enlace $V=O$, sobre todo a temperaturas elevadas.

M. Ai [25] estudió el rol de los sitios ácidos y básicos de los sólidos V_2O_5 - TiO_2 en su actividad catalítica. El agregado de pentóxido de vanadio, de características netamente ácidas, varía significativamente las propiedades ácido-base del TiO_2 . Así es que los catalizadores con concentraciones de vanadio menores a 10 átomos %, presentaban características básicas. Los sólidos con más de 20 átomos % de V, eran ácidos. Comprobaron que los catalizadores TiO_2 - V_2O_5 básicos, eran menos activos en la oxidación de reactivos básicos como el butadieno que en la oxidación de reactivos ácidos como el ácido acético. Mientras que los catalizadores ácidos (ricos en V_2O_5) presentaban el comportamiento opuesto. A medida que las propiedades ácidas de los catalizadores disminuyen y que aumentan las básicas, también disminuye la contribución de los sitios ácidos implicados en la oxidación catalítica, mientras que aumenta la activación del oxígeno que se produce en los sitios básicos (O^{2-}) superficiales y la movilidad de oxígeno de los sitios.

4. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DEL TiO_2

El dióxido de titanio presenta tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, con las siguientes características [26]:

TABLA 4 Características de los óxidos de titanio.

FORMA	SIMETRIA	DIMENSIONES DE LA CELDA UNIDAD (Å)	DENSIDAD
Brookita	ortorrómbica	a = 9,18 b = 5,48 c = 5,14	4,126
Anatasa	tetragonal	a = 3,78 c = 9,51	3,892
Rutilo	tetragonal	a = 4,59 c = 2,96	4,249

La anatasa (fig.4) es estable a bajas temperaturas, mientras que el rutilo (fig.5) puede obtenerse a partir de la primera mediante una transformación irreversible a temperaturas mayores de 800 °C. Sin embargo, existen sustancias como el V_2O_4 , que catalizan esta reacción reconstructiva y permiten llevarla a cabo a menor temperatura. La transformación anatasa-rutilo presenta una relación topotáctica, ya que se pueden correlacionar la orientación de la fase producto con la de la fase original [26].

El dióxido de titanio posee un débil carácter ácido ya que es capaz de protonar a la trimetilamina, pero no al amoníaco o la piridina. Por otro lado la formación de bicarbonato superficial al adsorber CO_2 indica la presencia de grupos oxhidrilo de carácter básico. Sin embargo, la superficie del TiO_2 en contacto con una atmósfera acuosa presenta sitios ácidos (adsorbe NaOH) y básicos (adsorbe H_3PO_4).

El TiO_2 es catalíticamente activo en la deshidratación y deshidrogenación de alcohol, y en la oxidación de hidrocarburos e hidrógeno, aunque en general tiene una escasa actividad catalítica [27].

Fig. 4 Estructura del TiO_2 anatasa. Los círculos pequeños representan átomos de oxígeno y los grandes, a los átomos de titanio.

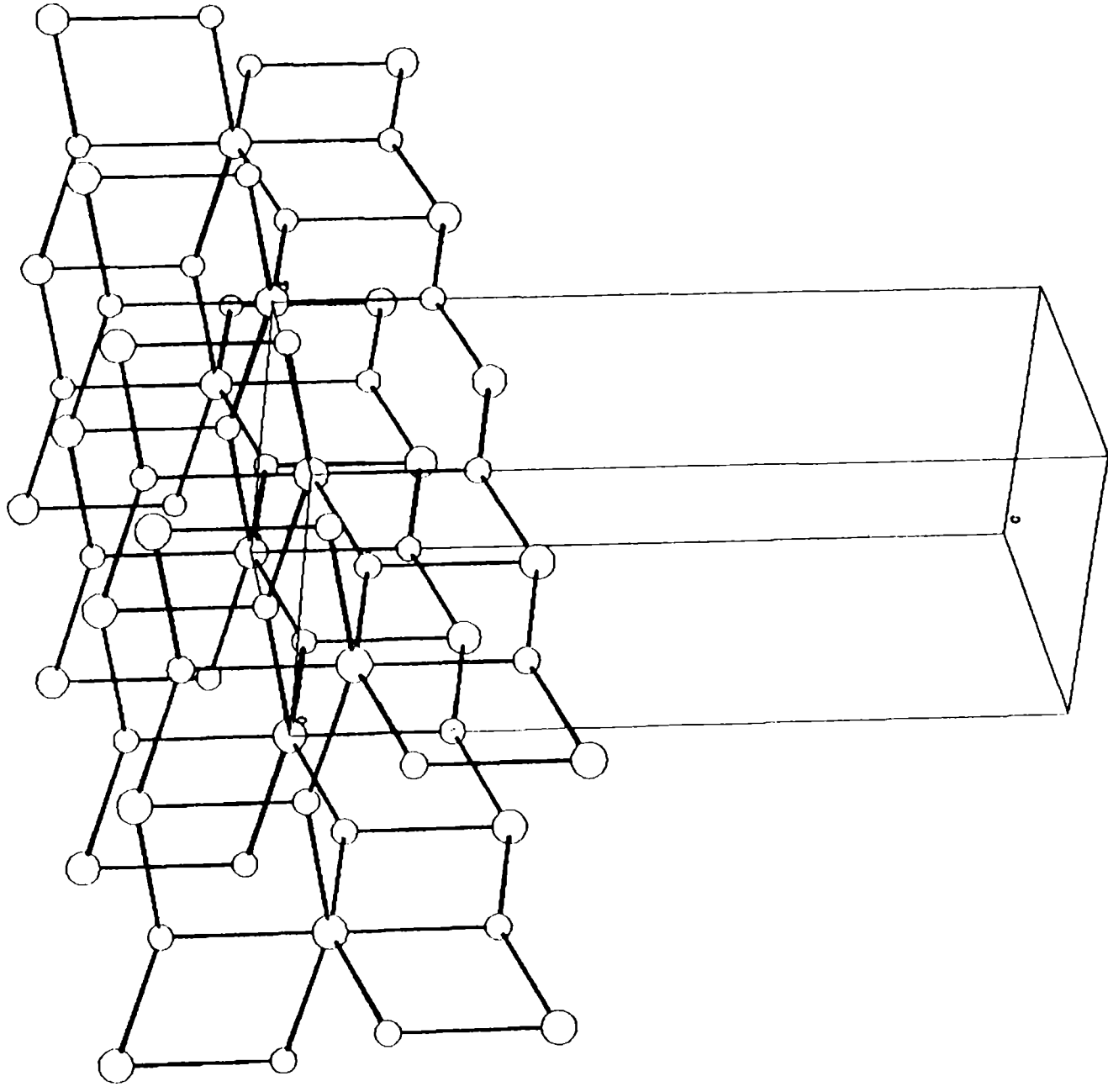
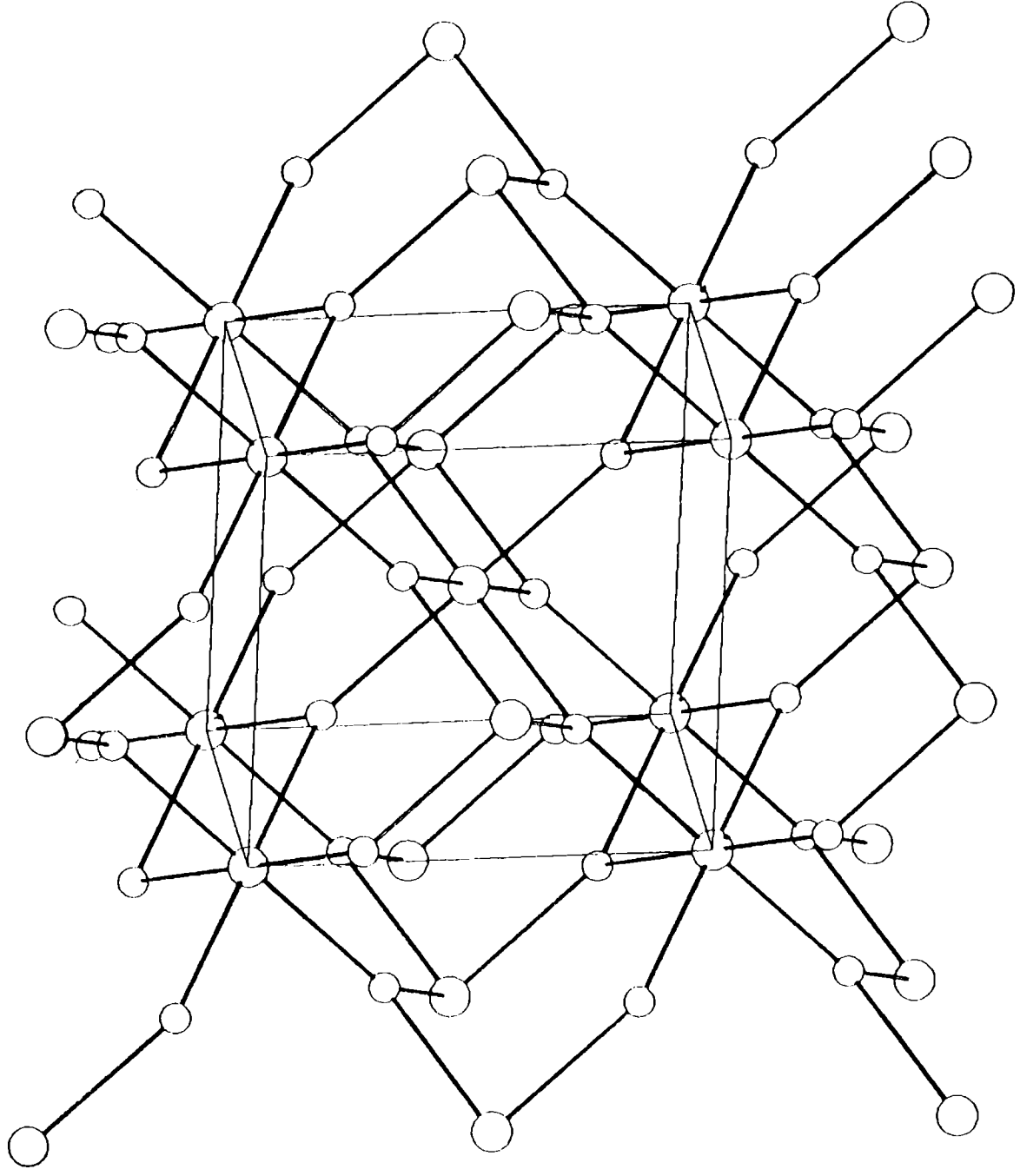


Fig. 5 Estructura del TiO_2 rutilo. Los círculos pequeños representan átomos de titanio y los grandes, a los átomos de oxígeno.



CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

1. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

1.1. Aspectos generales

Existen diversos métodos utilizados para preparar los catalizadores vanadio-titanio másicos y soportados.

Los másicos se obtienen comunmente por precipitación [20], a partir de una solución clorhídrica de TiCl_4 y VOCl_3 (preparada por disolución de VO_3NH_4 en HCl concentrado), que puede contener también V (IV) producido por la acción oxidante del cloruro. A esta solución se le adiciona NH_4OH hasta un pH de aproximadamente 7. El precursor obtenido se filtra, lava, seca y calcina para eliminar cloruro de amonio.

En esta metodología, llamada coprecipitación, se pueden encontrar dos variantes:

- a) La precipitación se lleva a cabo en un solo paso, por agregado de hidróxido de amonio hasta pH 6.
- b) O bien, se realiza en dos etapas. Se inicia la precipitación llevando el pH a 2 y luego se ajusta la acidez de la mezcla reaccionante con NH_4OH hasta pH 5,7.

Esta última técnica genera sólidos VTiO con elevada concentración de anatasa y baja en rutilo, mientras que la precipitación en una única etapa, conduce a catalizadores de elevado contenido de rutilo y de mayor superficie específica.

Las metodologías utilizadas para preparar catalizadores soportados sobre TiO_2 son dos fundamentalmente: impregnación a seco o por inundación y adsorción (grafting) [22].

El TiO_2 que se utiliza como soporte, se prepara por precipitación con NH_4OH a partir de una solución clorhídrica de TiCl_4 .

La impregnación del soporte se realiza con una solución acuosa de V(IV) y ácido oxálico (H_2ox), compuesta fundamentalmente por dos especies complejas $\text{VO}(\text{Hox})_2$ y $\text{VO}(\text{Hox})^-$ [28], o bien con una solución de NH_4VO_3 en ebullición. Luego de la impregnación, los catalizadores se secan y calcinan.

En el caso de la impregnación a seco, el soporte se pone en contacto con la cantidad de solución necesaria para llenar el volumen de poros.

A diferencia del método por inundación, en el que se utiliza un exceso de

solución.

En el método de adsorción se pone en contacto el TiO_2 superficialmente hidroxilado (preparado por goteo de pequeñas cantidades de agua sobre TiO_2 caliente) con una solución de VOCl_3 en benceno, tolueno o dioxano; o bien con una corriente gaseosa de algún compuesto de la sustancia a soportar. Posteriormente la solución se filtra, seca y calcina.

Estas técnicas se utilizan sobre todo para preparar catalizadores con una monocapa de vanadio, con el fin de estudiar las interacciones vanadio-soporte.

1.2. Preparación del V_2O_5

En el presente trabajo la preparación de pentóxido de vanadio puro involucró las siguientes etapas:

- a). Se disolvió NH_4VO_3 (Mallinckrodt AR), en HCl (Merck PA) concentrado bajo continua agitación, para obtener cloruro de vanadilo VOCl_3 .
- b). A partir de dicha solución se precipitó el V_2O_5 con NH_4OH concentrado (Merck PA), se centrifugó y se lavó con agua destilada hasta eliminación de cloruro.
- c). El sólido se secó a 120°C y se calcinó a 550°C durante 96 hrs.

1.3. Preparación de los catalizadores vanadio-titanio

Se sintetizaron cinco catalizadores $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ con relaciones vanadio-titanio que oscilaron entre 9 y 0,1. Estos sólidos se denominaron VT10, VT20, VT50, VT80 y VT90.

Todos se prepararon por coprecipitación de los óxidos en las siguientes etapas:

- a). Se preparó in situ una solución de VOCl_3 , por disolución de una cantidad determinada de NH_4VO_3 (Mallinckrodt AR) en HCl (Merck PA) concentrado, bajo agitación.
- b). Paralelamente se preparó una solución de TiOCl_2 por hidrólisis de TiCl_4 (Carlo Erba RPE).
- c). Se mezclaron las cantidades adecuadas de ambas soluciones e inmediatamente se comenzó la coprecipitación de los óxidos con hidróxido de amonio concentrado (Merck PA), bajo continua agitación y enfriamiento.

- d). La operación culminó cuando se alcanzó un pH 6.
- e). El precipitado se filtró y lavó con agua destilada, para eliminar el NH_4Cl generado en la neutralización.
- f). El sólido se secó a 120°C y posteriormente se calcinó a 550°C durante 96 hrs. Todos los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en recipientes de cuarzo o platino para evitar la formación de bronces (contaminación de la estructura con átomos extraños como Na).

2. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

Todos los catalizadores se analizaron químicamente para establecer su composición real y se caracterizaron fisicoquímicamente por medio de diferentes técnicas que se describirán a continuación.

También fueron caracterizados los catalizadores luego de ser evaluados catalíticamente, con el fin de detectar posibles alteraciones de su estructura, morfología, estados de oxidación, etc.

Los resultados se presentan en el Capítulo III.

2.1. ANALISIS QUIMICO DE VANADIO

Mediante el análisis químico de los catalizadores se determinó la concentración total de vanadio.

La técnica [29] consiste en disolver en caliente una cantidad conocida de muestra en ácido sulfúrico concentrado. La solución límpida obtenida contiene iones vanadio (V) y una pequeña cantidad de V(IV), que puede provenir en parte del sólido original o del ataque con el ácido sulfúrico.

Ambos iones se dosaron por separado. La cuantificación del vanadio (IV) se realizó valorándolo por óxido-reducción con permanganato de potasio.

Mientras que el vanadio (V) se tituló con Fe(II) (sal de Mohr), en presencia de difenilamina sulfonato de sodio como indicador.

2.2. ANALISIS COLORIMETRICO

Por análisis colorimétrico se cuantificó el titanio presente en las muestras VT y a su vez se verificaron los valores de concentración de vanadio obtenidos en 2.1.

Tanto el V(V) como el Ti(IV) reaccionan con peróxido de hidrógeno para dar los complejos $\text{VO}_2(\text{OH})_3$ y H_4TiO_5 (o $\text{H}_2\text{TiO}_2(\text{SO}_2)_2$). El complejo de vanadio presenta dos máximos de absorción en 290 y 460 nm y el de titanio en 410 nm [30].

Cuando los peróxidos de vanadio y titanio están juntos, cada uno de los compuestos tiene una cierta absorción en la longitud de onda del máximo del otro, de manera que se interfieren mutuamente [31,32].

Según la Ley de Beer la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la solución:

$$A = K C$$

En este caso a cada longitud de onda existen dos especies absorbentes, por lo tanto:

$$\lambda = 410 \text{ nm} \quad A_1 = K_{\text{Ti}_1} C_{\text{Ti}} + K_{\text{V}_1} C_{\text{V}} \quad (1)$$

$$\lambda = 460 \text{ nm} \quad A_2 = K_{\text{Ti}_2} C_{\text{Ti}} + K_{\text{V}_2} C_{\text{V}} \quad (2)$$

C_{V} = concentración de V en ppm

C_{Ti} = concentración de Ti en ppm

A_1 = absorbancia de la muestra VT a 410 nm

A_2 = absorbancia de la muestra VT a 460 nm

K_{Ti_1} = absortividad del titanio a 410 nm

K_{Ti_2} = absortividad del titanio a 460 nm

K_{V_1} = absortividad del vanadio a 410 nm

K_{V_2} = absortividad del vanadio a 460 nm

Las constantes K se determinaron graficando A vs. C (a las dos longitudes de onda), utilizando soluciones patrones de cada uno de los componentes puros, como se detallará a continuación.

2.2.1. Preparación de soluciones patrones de V(V)

Las soluciones patrones de vanadio (V) se prepararon disolviendo en caliente una masa conocida de NH_4VO_3 (Mallinckrodt AR) en ácido sulfúrico concentrado, y llevando a 50 ml con agua destilada. A partir de esta solución madre se prepararon otras de distinta concentración, las que se trataron con H_2O_2 3% p/v en un medio de acidez controlada [29]. A cada una de ellas se le midió la absorbancia a 410 y 460 nm, en un equipo VARIAN Super Scan 3 (Apéndice II, sección II.1, Tabla II.1.1). Se obtuvieron las rectas de la fig.6 que responden a las siguientes ecuaciones calculadas por cuadrados mínimos:

$$\lambda = 410 \text{ nm} \quad A_{Vp1} = 4,00 \cdot 10^{-3} C_{Vp} + (- 4,00 \cdot 10^{-3}) \quad (3)$$

$$\lambda = 460 \text{ nm} \quad A_{Vp2} = 5,00 \cdot 10^{-3} C_{Vp} + (- 3,60 \cdot 10^{-2}) \quad (4)$$

A_{Vp1} = absorbancia del vanadio en una solución patrón a 410 nm

A_{Vp2} = absorbancia del vanadio en una solución patrón a 460 nm

C_{Vp} = concentración del vanadio en una solución patrón

2.2.2. Preparación de soluciones patrones de Ti(IV)

Se preparó una solución madre a partir de TiO_2 (Carlo Erba, 99% de pureza), disuelto en ácido sulfúrico y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en caliente. De esta se obtuvieron las soluciones patrones que se trataron con H_2O_2 , como en el caso anterior [29].

Posteriormente se determinó la absorbancia de cada una de las soluciones a 410 y 460 nm, obteniéndose los valores graficados en la fig.7 (Apéndice II, sección II.1, Tabla II.1.2). Según puede observarse se produce una desviación positiva a la Ley de Beer para concentraciones mayores de 100 ppm. En el rango lineal, las rectas responden a las siguientes ecuaciones calculadas por cuadrados mínimos:

$$\lambda = 410 \text{ nm} \quad A_{Tip1} = 1,40 \cdot 10^{-2} C_{Tip} + 1,60 \cdot 10^{-2} \quad (5)$$

$$\lambda = 460 \text{ nm} \quad A_{Tip2} = 8,00 \cdot 10^{-3} C_{Tip} + 1,30 \cdot 10^{-2} \quad (6)$$

Fig. 6 Análisis colorimétrico de vanadio : gráficos de Absorbancia versus concentración de vanadio en soluciones patrones.

(A) ABSORBANCIA en 410 nm
(B) ABSORBANCIA en 460 nm

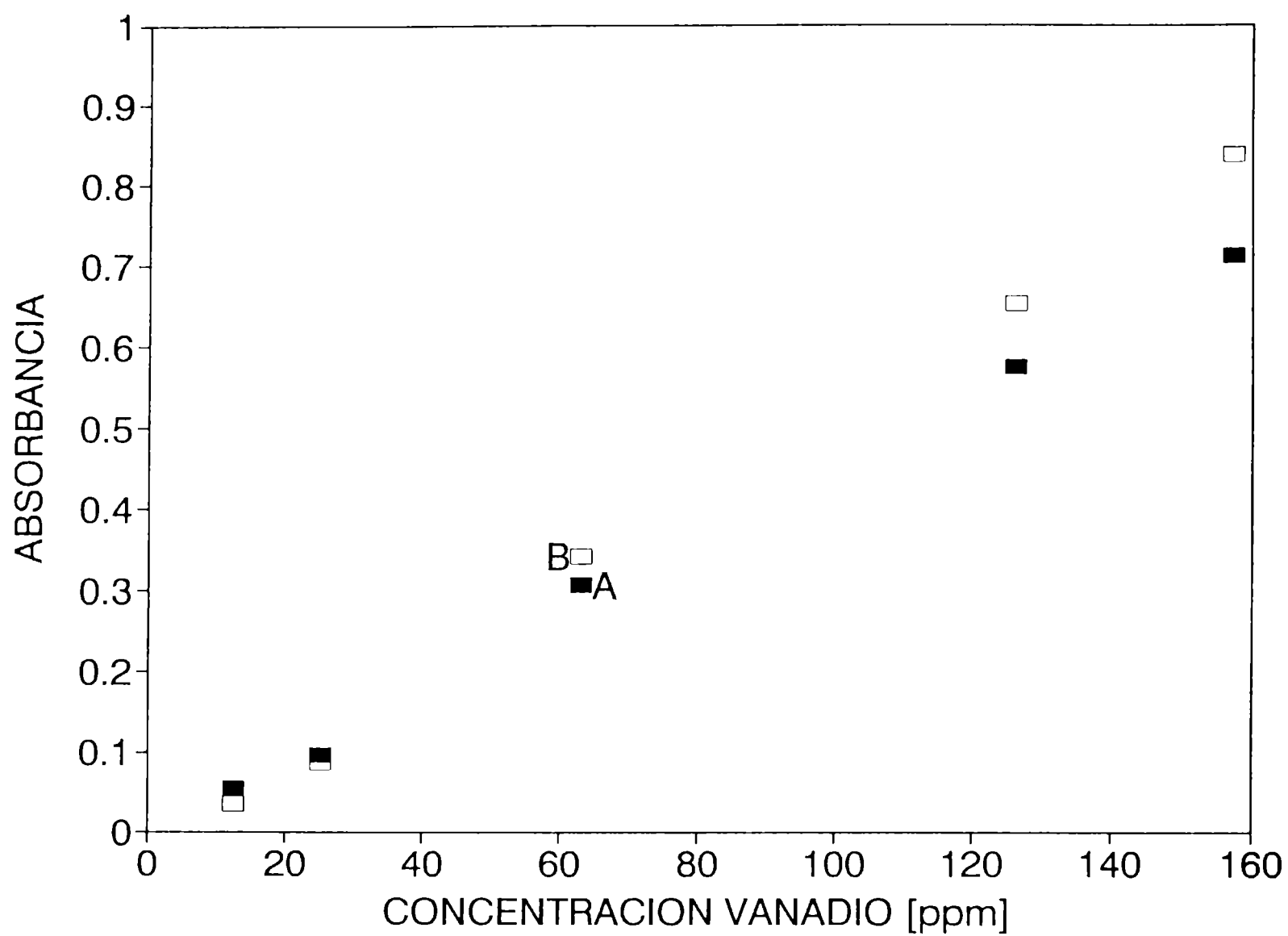
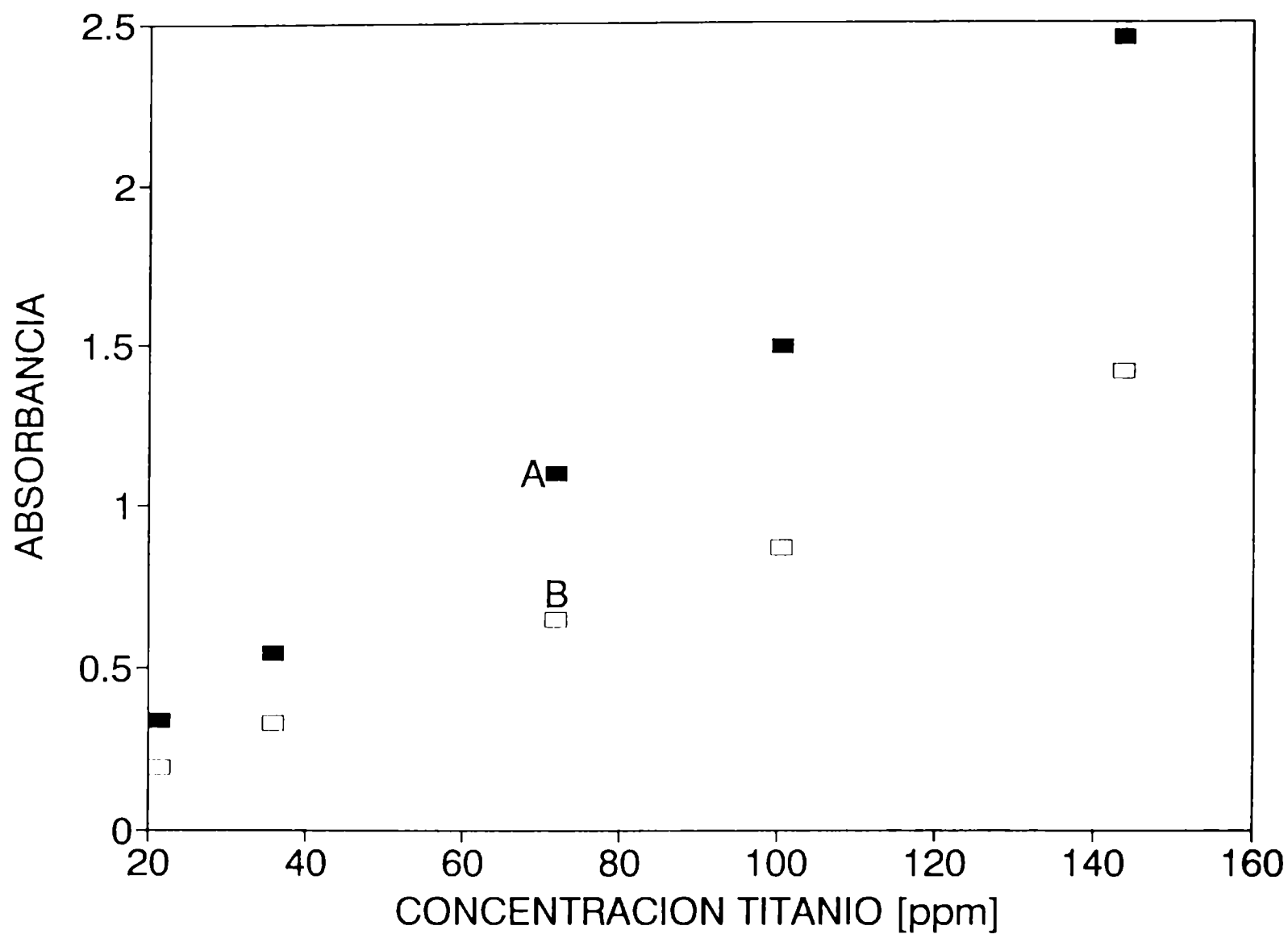


Fig. 7 Análisis colorimétrico de titanio: gráficos de Absorbancia versus concentración de titanio en soluciones patrones.

(A) ABSORBANCIA en 410 nm
(B) ABSORBANCIA en 460 nm



$A_{Ti p_1}$ = absorbancia del titanio en una solución patrón a 410 nm

$A_{Ti p_2}$ = absorbancia del titanio en una solución patrón a 460 nm

$C_{Ti p}$ = concentración del titanio en una solución patrón

2.2.3. Análisis de las muestras VT

De las ecuaciones (3), (4), (5) y (6) se deducen los valores de las absorbancias del vanadio y el titanio a 410 y 460 nm:

$$K_{Ti_1} = 1,40 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{Ti_2} = 8,00 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{V_1} = 4,00 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{V_2} = 5,00 \cdot 10^{-3}$$

Con las ecuaciones (1) y (2) y los datos de absorbancia, se obtienen las expresiones para el cálculo de las concentraciones de vanadio y titanio en las muestras que contienen ambos elementos:

$$C_V = \frac{1,75 A_2 - A_1}{4,75 \cdot 10^{-3}} \quad (7)$$

$$C_{Ti} = \frac{A_1 - 4 \cdot 10^{-3} C_V}{1,40 \cdot 10^{-2}} \quad (8)$$

Las muestras VT10, VT20, VT50, VT80 y VT90, se disolvieron en caliente en H_2SO_4 concentrado y se llevaron a 100 ml con agua destilada. A partir de las mismas se prepararon soluciones de los peróxidos de V(V) y Ti(IV) y se midieron sus absorbancias y se calcularon las respectivas concentraciones.

2.3. ANALISIS CUANTITATIVO POR MICROSONDA EDAX

Los sólidos VT se analizaron cuantitativamente por microscopía

electrónica de barrido, utilizando un microscopio Philips SEM 505. La técnica [33] consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones que al chocar inelásticamente con la superficie genera rayos X. La distancia que viajan los electrones en el interior de la muestra depende del peso y número atómico de los átomos que la componen y de la energía del haz. En general, los electrones se distribuyen en forma hemisférica en el interior del sólido.

El análisis requirió una calibración previa que se realizó con mezclas sintéticas de concentraciones conocidas de V_2O_5 y TiO_2 (anatasa y rutilo).

Tanto los patrones como las muestras VT, previamente homogeneizadas, se recubrieron con una delgada capa de oro (por técnica sputtering), a fin de evitar que se dañara por calentamiento o que se cargara negativamente produciendo la deflexión del haz de electrones incidente.

2.4. ANALISIS CRISTALOGRAFICO POR DIFRACCION DE RAYOS X

El análisis cristalográfico se realizó en un difractómetro Philips Pw 1390, equipado con una fuente de $Cu\alpha$ y filtro de Ni.

2.4.1. Análisis cualitativo

Por medio de este análisis se determinaron las fases presentes en los catalizadores frescos y usados. A tal fin se realizaron los espectros de difracción de las muestras entre los ángulos $2\theta = 5^\circ$ y 60° , bajo las siguientes condiciones operativas del difractómetro: voltaje, 40 kV; corriente, 20 mA; velocidad del goniómetro, $1^\circ/\text{min}$; rango, 2000 c/s; constante de tiempo, 2; velocidad de la carta, $1^\circ/\text{min}$; slit $1^\circ/0,1^\circ/1^\circ$.

Luego se compararon cualitativamente los ángulos de máxima difracción obtenidos en el diagrama de las muestras, con los datos que se encuentran en la bibliografía [34, 35].

2.4.2. Análisis cuantitativo de TiO_2 anatasa y rutilo por DRX

Este análisis se realizó con el objetivo de establecer el porcentaje de TiO_2 como anatasa y rutilo en los catalizadores VT. El mismo se llevó a cabo por medio de tres técnicas diferentes: calibración absoluta, utilizando

intensidades relativas (patrón interno) y por el método de Spurr y Myers.

2.4.2.1. Método de calibración absoluta

La técnica se fundamenta en que la cantidad de una fase cristalina en una mezcla es proporcional al área bajo la curva de cualquiera de sus picos de difracción de rayos X [36].

A los efectos de construir las curvas de calibración que relacionaran la concentración de TiO_2 anatasa o rutilo con el área de las señales de DRX, se prepararon muestras de distintos % p/p de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ anatasa y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ rutilo. De cada una de ellas se cuantificaron las señales de mayor intensidad con la metodología que se describe en detalle en el Apéndice II.2.2.

A partir de los datos obtenidos con esta metodología (Apéndice II, sección II.2., Tabla II.2.1.1.) se establecieron por regresión lineal realizada con el programa QUATTRO PRO (versión 4,0), las expresiones de las rectas involucradas en cada caso:

$$\text{AREA ANATASA } (2\theta = 25,4^\circ) = 12,76 \times (\% \text{ P/P ANATASA}) + (- 54,31) \quad (9)$$

$$\text{AREA RUTILO } (2\theta = 27,5^\circ) = 24,73 \times (\% \text{ P/P RUTILO}) + 9,81 \quad (10)$$

Con estas ecuaciones se calcularon los porcentajes de anatasa y rutilo en las muestras frescas y luego de usadas en la reacción de oxidación parcial de metanol. En todos los casos se consideraron las áreas de las mismas señales de anatasa y rutilo que en los patrones.

2.4.2.2. Método del patrón interno

En este método se utilizaron los mismos patrones pero se consideró al pentóxido de vanadio como un patrón interno. Se realizaron los espectros de difracción de rayos-X de los patrones y en los mismos se calcularon las relaciones de intensidades entre la anatasa y el V_2O_5 , considerándose las señales ubicadas en $2\theta = 20,3^\circ$ para el V_2O_5 y $2\theta = 25,4^\circ$ para la anatasa.

En la Tabla II.2.1.2. del Apéndice II (sección II.2.) se presentan los resultados.

La regresión lineal de los datos dio la siguiente expresión:

$$\frac{\text{INT. ANATASA}}{\text{INT. V}_2\text{O}_5} \times 100 = 204,21 \times \frac{\% \text{ P/P ANATASA}}{\% \text{ P/P V}_2\text{O}_5} + (-3,84) \quad (11)$$

2.4.2.3. Método de Spurr y Myers

Los porcentajes de anatasa y rutilo también se determinaron por el método propuesto por R. A. Spurr y H. Myers [37].

Los autores establecieron una ecuación que permite el cálculo de la fracción en peso de anatasa (x_A) en una mezcla ternaria, si se conoce la relación entre las intensidades de la señal de la fase rutilo I_R , ubicada en $2\theta = 27,5^\circ$ y de la anatasa I_A , ubicada en $2\theta = 25,4^\circ$:

$$x_A = \frac{1}{1 + 1,265 I_R/I_A} \quad (12)$$

Cuando la fracción en peso de anatasa es menor o igual a 0,2 se utiliza la función:

$$x_A = \frac{1}{1 + 1,47 I_R/I_A} \quad (13)$$

Se consideró que las expresiones deducidas por Spurr y Myers eran aplicables en nuestro caso porque la relación entre el máximo de la señal más intensa de la anatasa y del rutilo en una muestra, es independiente de las características del difractómetro utilizado. Por otra parte, las funciones responden a la ecuación de la recta que relaciona el cociente de intensidades nombrada y la fracción en peso de anatasa. La validez de estas consideraciones se verificó calculando con la ecuación (12) la fracción de anatasa presente en una muestra de anatasa y rutilo preparada en el laboratorio. Esta muestra estaba compuesta por un 25,2 % P/P de anatasa y 74,8 % P/P de rutilo, es decir que la fracción real de anatasa era $x_A = 0,25$. La relación de intensidades, calculada en el espectro de DRX, era

$I_R/I_A = 2,69$. Según la ecuación (1) la fracción teórica de anatasa es $x_A = 0,23$. Este valor indica que el error relativo porcentual involucrado en el cálculo es de 8 %.

2.4.3. Análisis de los parámetros de red cristalina

La determinación de los parámetros de red cristalina se basa en la medida de los ángulos a los que se produce un máximo de intensidad de los rayos X difractados por una muestra en polvo.

Estos ángulos están relacionados con la distancia entre los planos cristalinos a través de la ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta$$

λ = longitud de onda de los rayos X incidentes

d = distancia entre los planos cristalinos

θ = ángulo de difracción

Los parámetros de red de un cristal, es decir, las dimensiones de su celda unidad, pueden obtenerse a partir de medidas de varios "d" si se conoce el sistema cristalino de la sustancia en estudio y los índices de Miller de los planos correspondientes.

El TiO_2 anatasa y rutilo, cristaliza en el sistema tetragonal ($a = b \neq c$ y todos los ángulos rectos) y el V_2O_5 en el sistema ortorrómbico ($a \neq b \neq c$ y todos los ángulos de 90°). Las relaciones entre las distancias interplanares y las dimensiones de la celda unidad son:

$$\text{tetragonal} \quad d^{-2} = (h^2 + k^2) a^{-2} + l^2 c^{-2} \quad (14)$$

$$\text{ortorrómbico} \quad d^{-2} = h^2 a^{-2} + k^2 b^{-2} + l^2 c^{-2} \quad (15)$$

h, k, l : índices de Miller del plano considerado

a, b, c : parámetros de red

La técnica se detalla en el Apéndice II.2.2.

2.4.4. Desarrollo de los planos cristalinos

Se calcularon los factores morfológicos "f" , estudiado por Ziolkowski y Janas [38], que representan una medida semicuantitativa de la contribución de los planos a la superficie externa de las partículas (Apéndice II.2.3.).

Con excepción del catalizador VT80, los factores calculados no se corresponden con los de la anatasa ni el rutilo puros. Esto indicaría que la presencia de V_2O_5 podría inducir el crecimiento preferencial de algunos planos cristalinos.

2.5. CARACTERISTICAS TEXTURALES

Se determinó la superficie específica de los sólidos frescos por el método BET a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a $-195^\circ C$, con un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100 D.

Todas las determinaciones se realizaron con 3,50 gr de muestra y los valores que se presentan en el Capítulo III son un promedio de dos ensayos.

2.6. ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Este estudio se realizó con el objetivo de identificar los óxidos de vanadio y titanio presentes en los catalizadores frescos y usados, y fundamentalmente establecer la frecuencia de los enlaces V=O y V-O-V.

Los espectros se realizaron en un equipo BRUKER IFS 66 con transformada de Fourier, en un rango de 500 a 4000 cm^{-1} .

Las muestras se prepararon moliendo aproximadamente 1 mg de muestra con 100 mg de KBr en un mortero de agata y comprimiéndolas en una pastilla.

El análisis de los espectros se realizó con los datos disponibles en la literatura [35, 39, 40, 41] y que se detallan en el Apéndice II.8.

2.7. ESPECTROSCOPIA DE FOTOIONIZACION DE RAXOS X

Por medio de este estudio se identificaron las especies presentes en la superficie de los sólidos frescos y usados, se estableció su estado de oxidación y la relación V/Ti superficial.

El análisis superficial de los catalizadores se llevó a cabo por espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X, en un equipo Electron Spectrometer Shimadzu ESCA 750 conectado a una computadora ESCAPAC 760 para la acumulación y procesamiento de los datos.

El equipo posee una fuente de Rayos X con ánodo de magnesio, radiación Mg $k\alpha$ 1251,6 eV. y una repetitividad de 0.2 eV. en la energía de enlace. La presión de trabajo es de 10^{-8} torr y se utiliza como energía de enlace de referencia a la del C1s (284,6 eV).

2.8. ANALISIS MORFOLOGICO

Mediante un microscopio electrónico de barrido Philips SEM 505, se estudió la morfología de las partículas de los catalizadores antes y después del test catalítico.

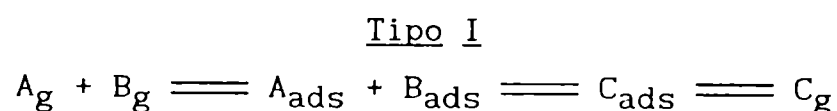
Las muestras se trataron de la misma forma que se describiera en 2.3.

2.9. REDUCIBILIDAD DEL SISTEMA V2O5-TiO2

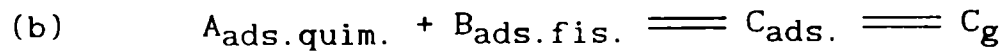
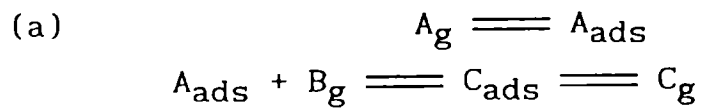
2.9.1. Introducción

Los sistemas V_2O_5 y $V_2O_5-TiO_2$, como así también otros óxidos de metales de transición, catalizan las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos. Estos procesos se llevan a cabo según el mecanismo propuesto por Mars y Van Krevelen, Eley-Rideal o bien por el de Langmuir-Hinshelwood [13].

El mecanismo de una reacción simple $A + B = C$, que se produce en las siguientes etapas: (1) adsorción de reactivos, (2) reacción en la superficie de un catalizador y (3) desorción de los productos; se puede clasificar en dos tipos básicos:



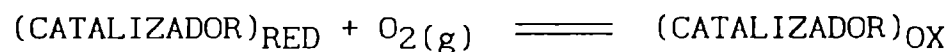
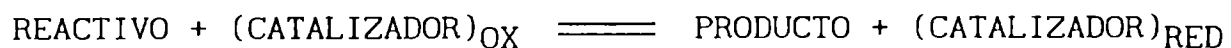
Tipo II



El primer tipo de reacciones, en el cual todos los componentes de la reacción pasan a través de una etapa de quimisorción, se denominan reacciones de Langmuir-Hinshelwood.

En el segundo tipo de reacciones, llamadas de Eley-Rideal, uno de los reactivos adsorbido químicamente en la superficie del catalizador reacciona con el otro que permanece en la fase gaseosa o que se encuentra débilmente adsorbido.

El mecanismo de Mars y Van Krevelen establece que la oxidación selectiva de hidrocarburos se produce en las siguientes etapas:



En el mecanismo de Mars y Van Krevelen, el hidrocarburo adsorbido en la superficie del sólido, reacciona con los átomos de oxígeno (iones óxido) de la red cristalina del catalizador.

La diferencia más importante entre este mecanismo y los de Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal radica en que estos últimos ignoran la interacción catalizador-hidrocarburo y sugieren que las moléculas o átomos adsorbidos (no los de la red) reaccionan con el hidrocarburo que se encuentra en la fase gaseosa.

En los casos en que se lleva a cabo el mecanismo de Mars y Van Krevelen, es importante conocer la facilidad con que se produce la remoción de los iones óxido del sólido (propiedad denominada comunmente reducibilidad) para poder explicar el comportamiento de un dado catalizador.

En esta sección se estudia la reducibilidad del pentóxido de vanadio puro, la influencia del agregado de TiO_2 y las modificaciones estructurales y morfológicas producidas en los sólidos reducidos.

2.9.2. Experimental

Como primera etapa del estudio se realizaron las reducciones a temperatura programada entre 100°C y 600°C de todas las muestras.

Luego se hicieron ensayos deteniendo la reducción a las temperaturas correspondientes a cada uno de los picos de los termogramas y se caracterizaron las fases presentes por distintas técnicas espectroscópicas (DRX, FTIR, SEM).

2.9.2.1. Descripción del equipo

En la fig.8 se muestra el diagrama de flujo del equipo donde se realizaron las reducciones descritas. El caudal de la mezcla de alimentación (N₂-H₂) y la concentración de hidrógeno pueden variarse en forma independiente. La mezcla de hidrógeno (10%) y nitrógeno se seca pasando a través de una columna rellena con tamiz molecular 5A que se encuentra antes del reactor. La corriente gaseosa que sale del reactor circula por una trampa enfriada con aire líquido, antes de pasar por el detector catarmétrico (Gow Mac).

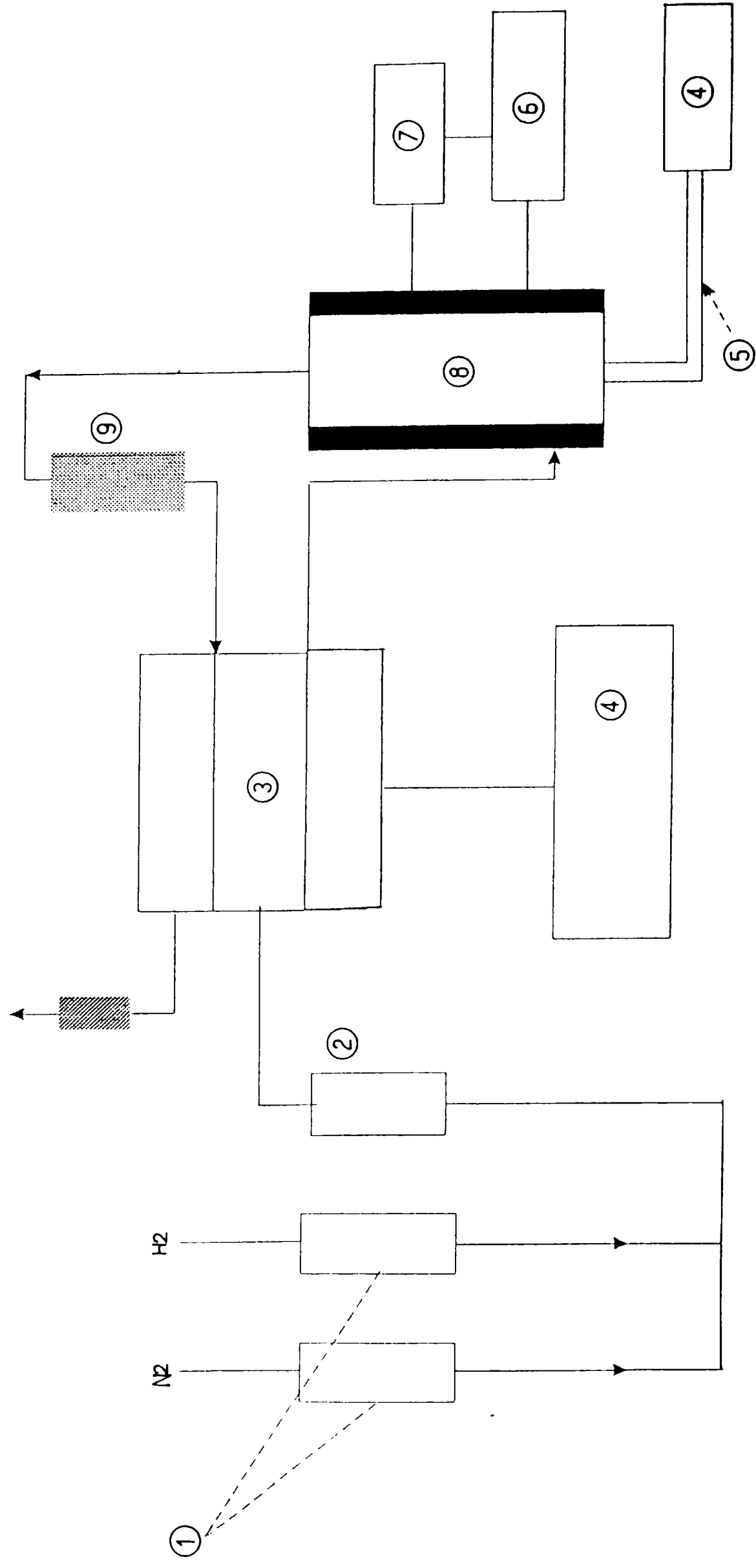
Las variables operativas, caudal de la mezcla, concentración de H₂, cantidad de muestra y velocidad de calentamiento se ajustaron según el criterio sugerido por Monti y Baiker [42], quienes definieron el número característico K,

$$K = \frac{S_o}{V^* C_o} \quad (16)$$

Este número, que relaciona la cantidad de muestra (S_o), el caudal de la mezcla (V*) y la concentración de hidrógeno (C_o), se ajustó en K = 83,0 seg para una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Este valor se encuentra entre los límites propuestos (55 < K < 140 s) para obtener una reducción óptima [42].

En nuestro caso, las muestras VT se redujeron en una corriente gaseosa de 10% de H₂ en N₂, con un caudal total de 55 cm³/min y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Fig. 8 Equipo utilizado en los análisis por reducción a temperatura programada. (1) Controladores y medidores de caudal, (2) tamiz molecular, (3) detector catorométrico, (4) registrador, (5) termocupla, (6) controlador, (7) fuente, (8) reactor, (9) trampa de aire líquido.



2.9.2.2. Análisis por difracción de Rayos-X. Los espectros de difracción de Rayos X de las muestras se realizaron entre $15^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ en el equipo Philips Pw 1390 descrito en la sección 2.4.

2.9.2.3. Análisis infrarrojo. Las muestras se analizaron por espectroscopía infrarroja mediante un equipo FTIR Bruker IFS 66.

Las señales de DRX e IR se identificaron según los datos espectroscópicos publicados por Frederickson et al [40], Fabbri et al [39], Théobald [41] y ASTM [34] para el V_2O_5 y sus óxidos reducidos. El análisis detallado permitió identificar las fases que estaban presentes en las muestras frescas y reducidas. Además se estableció que las fases de TiO_2 no sufrían modificaciones.

2.9.2.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido. Las muestras reducidas se analizaron con un microscopio electrónico Philips SEM 505. Para su mejor comparación todas se han analizado con el mismo aumento (x 2000).

3. EVALUACION CATALITICA

3.1. Descripción del equipo

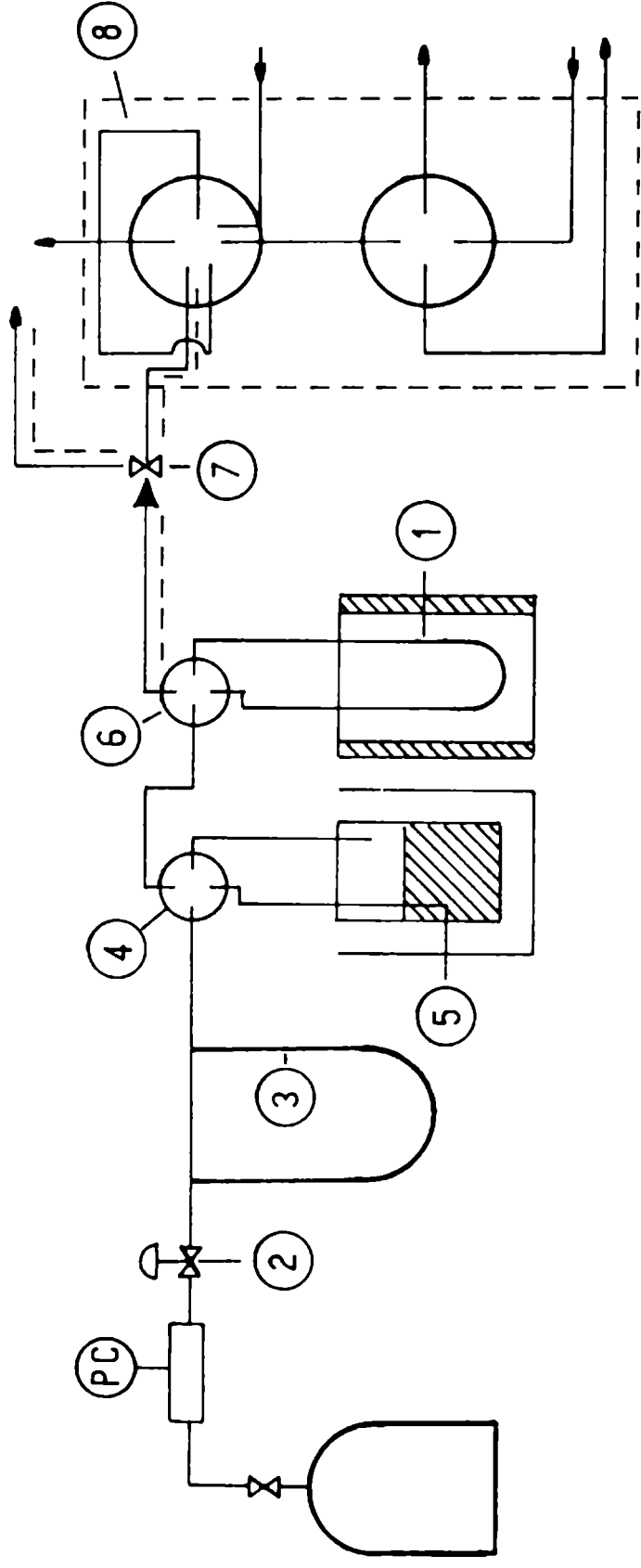
La figura 9 muestra el diagrama de flujo del equipo utilizado en los estudios de oxidación de metanol.

El reactor (1) está formado por un tubo en U de vidrio Pyrex, calefaccionado por medio de un horno eléctrico cilíndrico, debidamente aislado.

El control de temperatura se realiza con una termocupla de chromel-alumel colocada en una pequeña hendidura practicada en el reactor y que a su vez sostiene internamente la lana de cuarzo que sirve de base al lecho catalítico. La termocupla se encuentra conectada al controlador y programador de temperatura.

La corriente de aire del cilindro pasa a través de un regulador de presión (PC). El caudal se ajusta con una válvula aguja (2) y se mide en (3). Luego atraviesa una válvula de cuatro vías (4) que permite la

Fig. 2 Equipo utilizado en la evaluación catalítica. (1) Reactor, (PC) controlador de presión, (2) válvula aguja, (3) caudalímetro, (4) llave de cuatro vías, (5) saturador, (6) llave de tres vías, (7) llave de cuatro vías, (8) sistema cromatográfico y (----) cañería calefaccionada.



circulación del gas por un saturador que contiene metanol (5) y que está sumergido en un termostato, o bien que el aire se dirija directamente hacia el reactor.

De allí la corriente de aire saturada en metanol circula por una llave de cuatro vías (6) que permite el pasaje de gas por el reactor o hacia la próxima llave. La corriente continúa por otra llave (7), desde la cual se puede enviar el gas a un sistema cromatográfico (8), a una celda catarométrica o a un espectrómetro de masas.

Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo equipado con dos columnas una columna de Porapak T (diam.int.: 3mm, long.: 3m) y otra de zeolita 5A (diam.int.:3mm, long.: 2m). El mismo se encuentra conectado en serie con un adquisidor de datos y una PC XT.

El muestreo se realizó con un sistema constituido por una válvula de seis vías con un loop de volumen perfectamente conocido. A ella llega la corriente de gas (desde el reactor o directamente desde el saturador) que llena el loop o bien se ventea. La muestra gaseosa es barrida por el carrier (helio) hacia una segunda válvula de cuatro vías, que la envía a la columna de Porapak T o de zeolita. Las columnas están dispuestas de forma tal que mientras una se utiliza para analizar la corriente gaseosa, la otra actúa como referencia.

Las cañerías, conecciones y llaves por las que circula metanol o los productos de reacción se construyeron de acero inoxidable o vidrio para evitar problemas de corrosión.

La línea punteada indica las zonas que se mantuvieron calefaccionadas a 120°C para evitar condensaciones de reactivos o productos.

Antes de utilizar este equipo en las evaluaciones catalíticas, se verificó que no se producían reacciones en fase homogénea. Con este propósito se realizaron ensayos haciendo circular la mezcla reaccionante en el rango de temperaturas de reacción, sin el uso de un catalizador. En ningún caso se detectaron productos de reacción.

3.2. Descripción del equipamiento de medida y control

a) Controlador y programador de temperatura. Este equipo fue enteramente desarrollado en el Laboratorio de Electrónica del CINDECA.

Permite realizar ensayos isotérmicos o ejecutar un programa de

calentamiento con rampas lineales, cuyas pendientes y rango de temperatura pueden ser elegidas por el operador. Durante el desarrollo del programa es posible observar la temperatura de consigna y la del horno.

b) Adquisidor de datos (interfase semiinteligente). Convierte las señales analógicas del cromatógrafo, en digitales. Permite que el operador seleccione la velocidad de recepción de muestras, como así también la pendiente que deben superar los datos para que sean o no adquiridos.

c) Computadora. Se utilizó una computadora PC XT para procesar y archivar los datos experimentales. Desde la misma es posible dirigir la adquisición de los datos y observar el desarrollo de un cromatograma.

Mediante un programa de integración, desarrollado en el CINDECA, se obtuvieron las características y el área de los picos cromatográficos. El procesamiento final de los datos se realizó con el programa y QUATTRO PRO (versión 4,0).

3.3. Perfil de temperatura del horno

Este ensayo se realizó con el objetivo de establecer la zona isotérmica del horno en donde se ubicaría el lecho catalítico.

Se llevó a cabo introduciendo una termocupla (envainada con un tubo de vidrio) paralela al eje del horno y midiendo la temperatura real a lo largo del mismo, para una determinada temperatura de consigna.

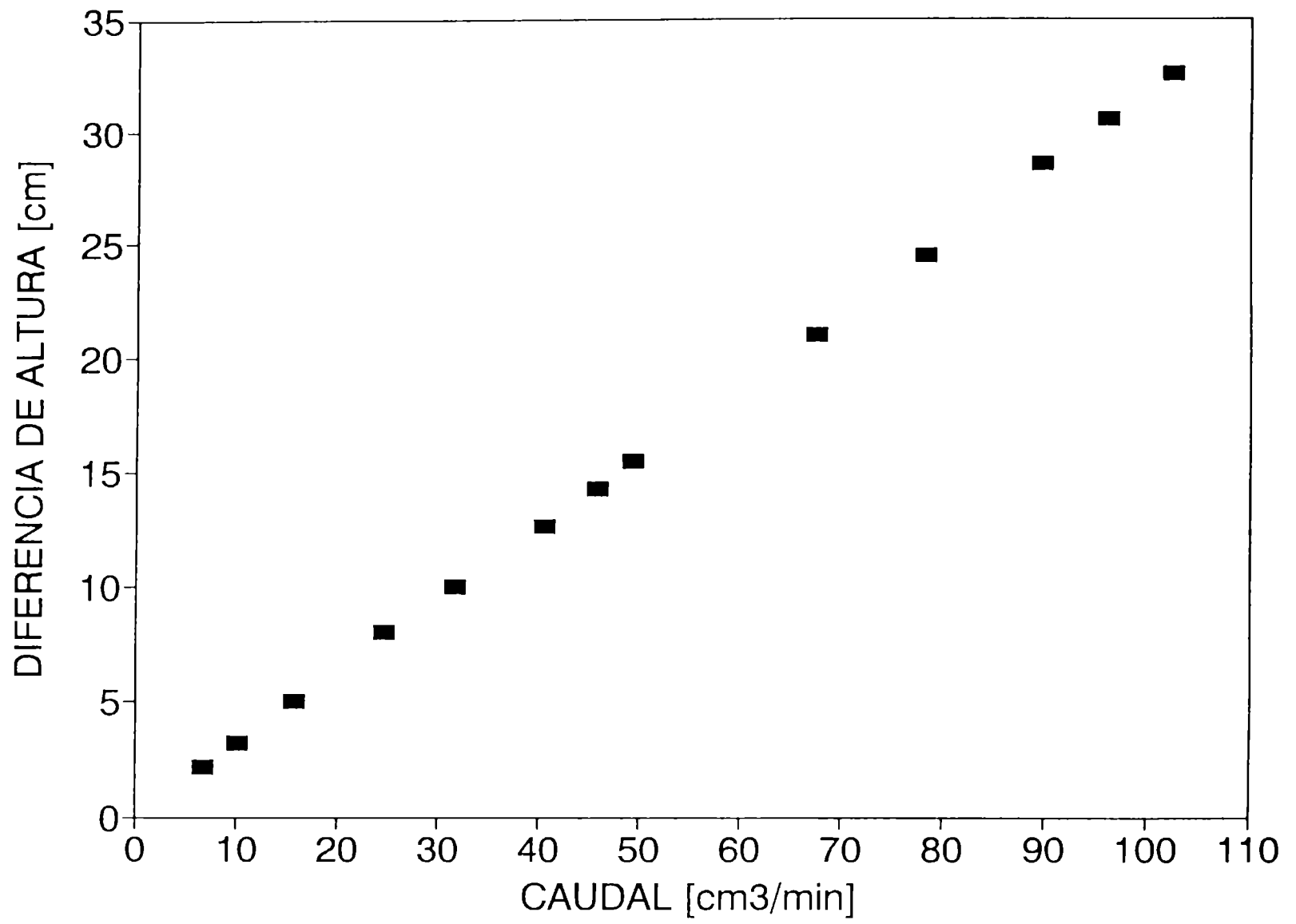
Los valores obtenidos se encuentran en el Apéndice II.3.

3.4. Calibración del caudalímetro

El equipo consta de un caudalímetro de rama en U que fue calibrado contra un caudalímetro de burbuja para establecer la diferencia de altura de las ramas de líquido para un determinado caudal (ver Apéndice II.4). Se estableció el rango de medida entre 6 y 100 cm³/min.

Los datos experimentales permitieron obtener la recta de la fig 10, cuya regresión lineal dio:

Fig. 10 Calibración del caudalímetro.



$$Y = 3,16 \cdot 10^{-1} X + (-5,50 \cdot 10^{-2}) \quad (17)$$

Y = diferencia de altura (cm)

X = caudal (cm³/min)

3.5. Condiciones de evaluación

En todas las experiencias se utilizaron aproximadamente 200 y 600 mg de catalizador en forma de polvo, que constituyeron un lecho de 0,4 cm³.

La corriente de alimentación estuvo constituida por un 5 a 10 moles de metanol MERCK PA (99,6% de pureza) por 100 moles de aire de tipo cromatográfico (99,99% de pureza). Esta corriente se secó en un serpentín relleno con silicagel, especialmente apta para la deshidratación de alcoholes, antes de su llegada al reactor. Se aseguró así que el agua no afectara la actividad del catalizador.

Se trabajó en el rango de 180 a 350°C, a presión atmosférica y a un caudal de la corriente de metanol-aire que se varió entre 30 y 70 cm³/min.

3.6. Análisis cromatográfico

La oxidación de metanol sobre pentóxido de vanadio puro (VT0) y los distintos catalizadores VT (VT10, VT20, VT50, VT80, VT90), generó formaldehído HCHO, formiato de metilo CH₃OOCH y CO como productos mayoritarios. Registrándose también aunque en pequeñas cantidades: dimetil eter (CH₃)₂O, CO₂, metilal (CH₃O)₂CH₂ y solo en un caso ácido fórmico H₂CO₂.

El CO y CO₂ se analizaron con una columna de zeolitas 5A (Linde Chrom. Grade) preparada en el laboratorio.

El resto de los productos (excepto el ácido fórmico), se analizaron en una columna de Porapak T (Waters Ass.), también preparada en el laboratorio.

Con el objetivo de analizar el ácido fórmico, se sintetizó otro relleno cromatográfico apto para resolver mezclas de ácidos orgánicos según se detallará más adelante.

3.6.1. Análisis cromatográfico cualitativo

A los efectos de identificar los componentes de la mezcla de productos, se establecieron los tiempos de retención de cada una de las sustancias puras. Por lo tanto se estudiaron las condiciones cromatográficas (temperatura de columna, caudal del carrier, temperatura y corriente del detector), bajo las cuales se lograba el cromatograma óptimo para todas las sustancias involucradas en la reacción.

Las condiciones operativas óptimas se presentan a continuación:

T columna Zeolita 5A: 50°C

T columna Porapak T: 140°C

Detector: conductividad térmica (TCD)

T detector: 170°C

Corriente del filamento: 120 mA

Caudal del gas portador (He): 20 cm³/min

Bajo estas condiciones, se obtuvieron los siguientes tiempos de retención para los diferentes patrones empleados:

SUSTANCIA	ORIGEN	TIEMPO DE RETENCION (SEG)
CO	Matheson, 99% de pureza	356
AIRE	cromatográfico 99,99%	102
CO ₂	Matheson 99%	153
HCHO	Merck 37%	375
(CH ₃) ₂ O	sintetizado in situ	545
H ₂ O		798
CH ₃ OH	Merck 99.6%	1033
CH ₃ OOCH	Carlo Erba 97%	1779
(CH ₃ O) ₂ CH ₂	(*)	2410

(*) Esta droga fue sintetizada por el laboratorio de Química Orgánica Superior de la Univ. Nacional de La Plata.

3.6.2. Análisis cromatográfico cuantitativo

El análisis cuantitativo de las sustancias antes nombradas se realizó por el método de calibración absoluta [43].

Las curvas de calibrado se expresaron como micromoles de la sust. i vs. área de la señal cromatográfica.

3.6.2.1. Calibración de metanol

Se prepararon soluciones de distintas concentraciones de metanol Merck 99,6% en etanol absoluto, inyectándose 5 µl de cada una de ellas. Los valores de área son un promedio de más de tres medidas (los datos se presentan en el Apéndice II, sección II.5., Tabla II.5.1.).

La curva de calibración (fig.11) responde a la siguiente expresión obtenida por regresión lineal (R cuadrado = 0,998):

$$Y = 8,19 \cdot 10^8 X + (- 3,73 \cdot 10^5) \quad (18)$$

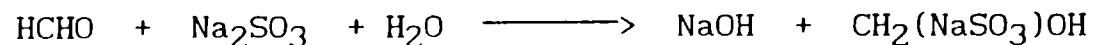
Y = área [mV seg]

X = moles

3.6.2.2. Calibración de formaldehído

El formol no se comercializa como una droga pura, sino en soluciones de 32 a 37% p/v, estabilizadas con metanol para evitar que polimericen fundamentalmente a paraformaldehído. A partir de esta droga se prepararon soluciones de HCHO en metanol y cada una de ellas se valoraron por el método del sulfito de sodio.

Esta metodología [44,45], que no es interferida por la presencia de alcoholes, se fundamenta en la liberación cuantitativa de hidróxido de sodio cuando el formaldehído y el sulfito de sodio reaccionan para dar un producto de adición:



El hidróxido se valoró con un ácido de concentración conocida, en presencia de timolftaleína como indicador.

Como en el caso anterior se obtuvieron las áreas de las señales cromatográficas por inyección de las soluciones antes preparadas (Apéndice II, sección II.5, Tabla II.5.2).

La curva de calibración (fig.12) responde a la siguiente ecuación obtenida por regresión lineal (R cuadrado = 0,985):

$$Y = 5,30 \cdot 10^8 X + (-1,27 \cdot 10^5) \quad (19)$$

$$Y = \text{área [mV seg]}$$

$$X = \text{moles}$$

3.6.2.3. Producción y análisis cuantitativo de dimetil eter

Debido a que no se disponía de cilindros de este gas, fue necesario sintetizarlo en el laboratorio por deshidratación de metanol sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en corriente de nitrógeno. La fundamentación teórica y la técnica utilizada se presenta en la sección II.5.3. del Apéndice II.

La curva de calibración (fig. 13) obtenida muestra cierta desviación negativa para más de $3,6 \cdot 10^{-6}$ moles del éter (Tabla II.5.4.). La linealización entre $1,57 \cdot 10^{-7}$ y $3,60 \cdot 10^{-6}$ moles es (R cuadrado = 0,982):

$$Y = 1,29 \cdot 10^9 X + (-61,32) \quad (20)$$

$$Y = \text{área [mV seg]}$$

$$X = \text{moles}$$

3.6.2.4. Calibración de formiato de metilo

Se prepararon soluciones de distintas concentraciones de formiato de metilo Carlo Erba en alcohol etílico absoluto.

Se inyectaron 5 μ l de cada una de las soluciones y se obtuvieron los cromatogramas correspondientes (Apéndice II, sección II.5, Tabla II.5.5).

La curva de calibración (fig. 14) responde a la siguiente ecuación (R cuadrado = 0,996):

$$Y = 5,10 \cdot 10^8 X + (-92,39) \quad (21)$$

Y = área [mV seg]

X = moles

3.6.2.5. Calibración de CO₂

La calibración se realizó inyectado en la columna de zeolitas 5A, distintos volúmenes de CO₂ Matheson de 99% de pureza (Apéndice II, sección II.5, Tabla II.5.6). La regresión lineal de la curva de calibración (fig. 15) que representa los moles de CO₂ vs. los números de cuentas, resultó ser (R cuadrado = 0,979):

$$Y = 9,04 \cdot 10^8 X + (-1,06 \cdot 10^2) \quad (22)$$

Y = área [mV seg]

X = moles

3.6.2.6. Calibración de CO

Esta calibración se realizó utilizando CO Matheson 99 %, con el procedimiento descrito antes. Los datos se presentan en el Apéndice II, sección II.5, Tabla II.5.7 y en la fig. 16. De la regresión lineal de los datos se obtuvo la siguiente expresión (R cuadrado = 0,999):

$$Y = 3,54 \cdot 10^8 X + (-33,88) \quad (23)$$

X = moles

Y = área [mV seg]

Fig. 11 Análisis cromatográfico cuantitativo: curva de calibración del metanol.

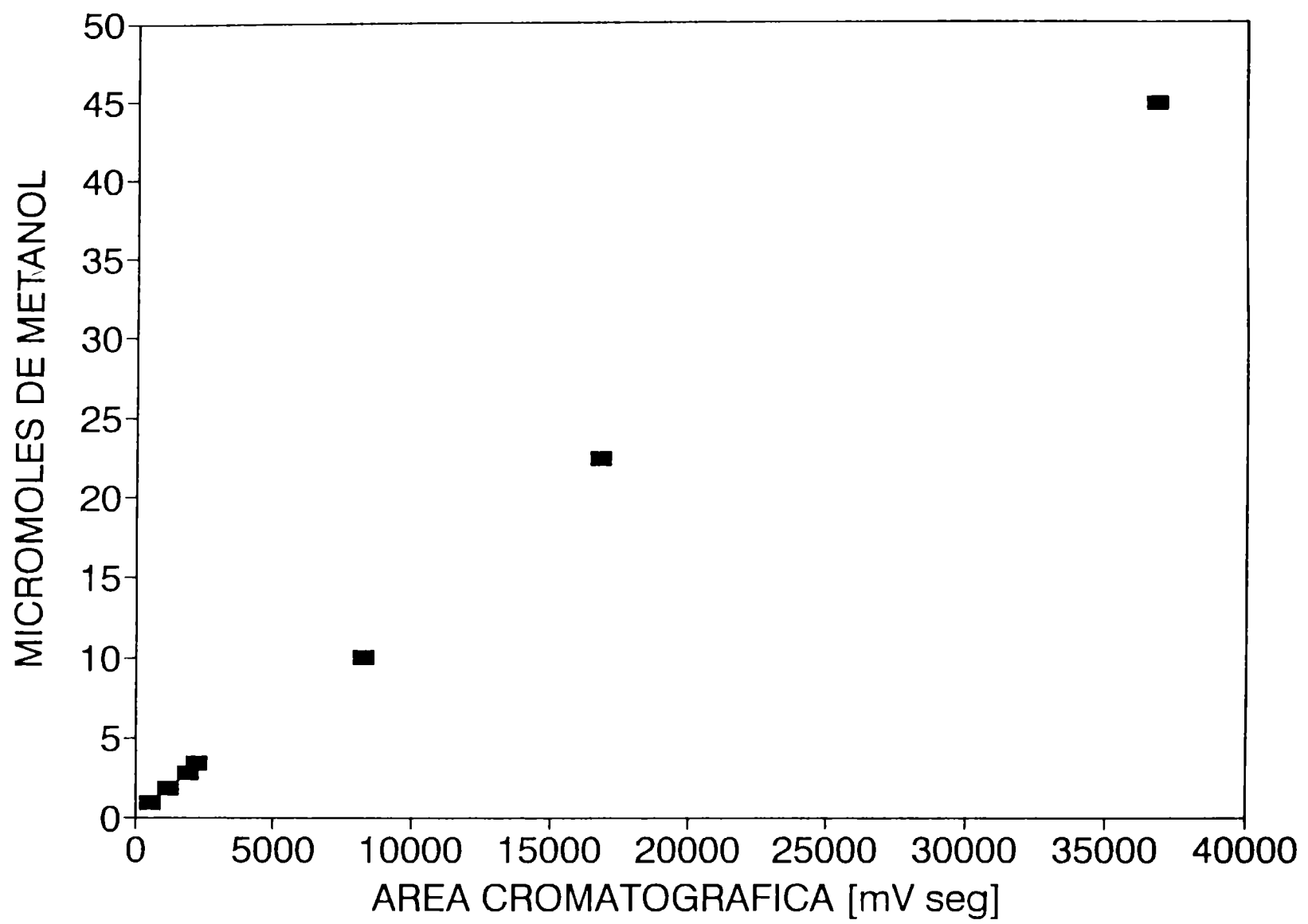


Fig. 12 Análisis cromatográfico cuantitativo : curva de calibración del formaldehído.

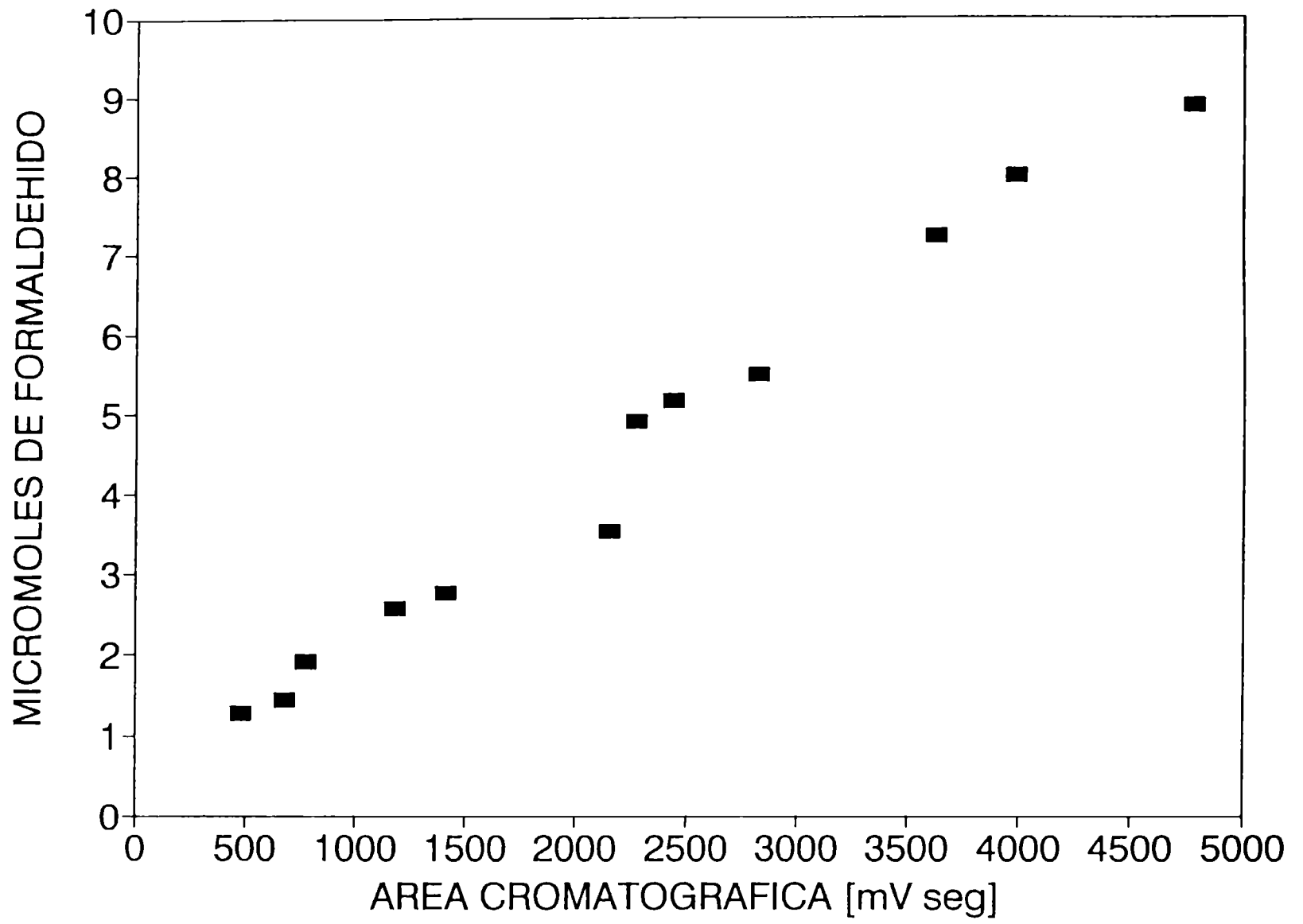


Fig. 13 Análisis cromatográfico cuantitativo: curva de calibración del dimetil eter.

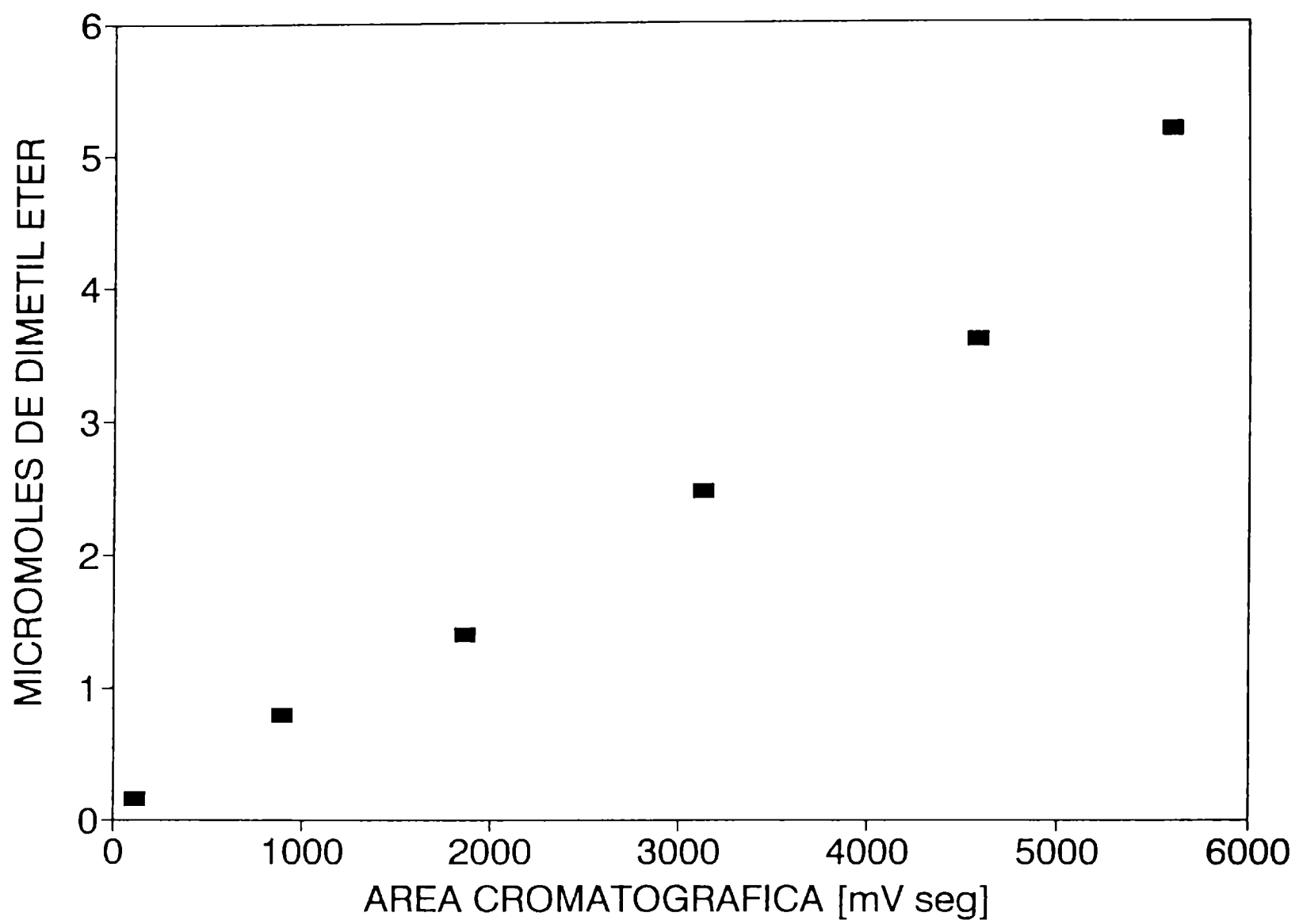


Fig. 14 Análisis cromatográfico cuantitativo: curva de calibración del formiato de metilo.

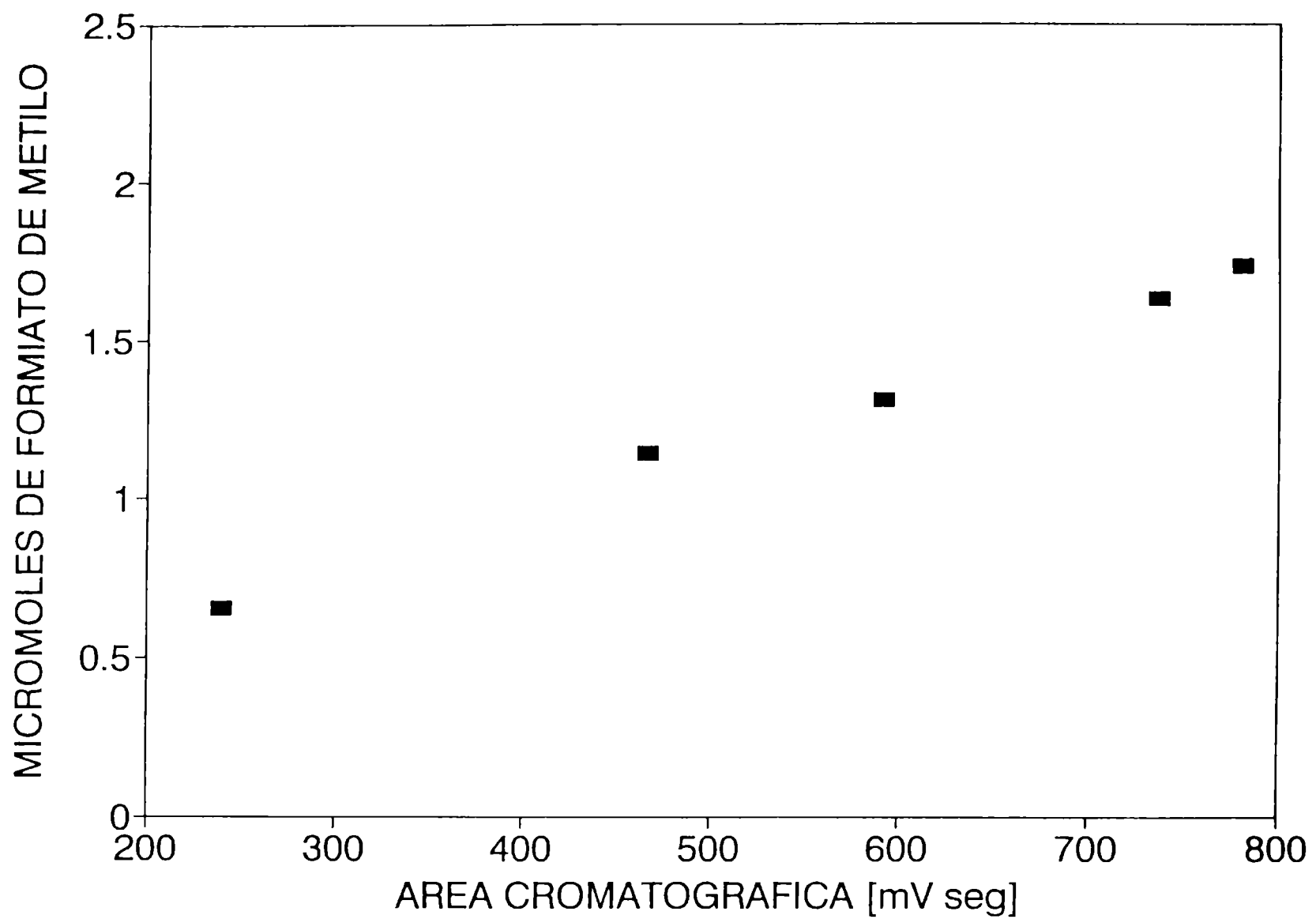


Fig. 15 Análisis cromatográfico cuantitativo: curva de calibración del dióxido de carbono.

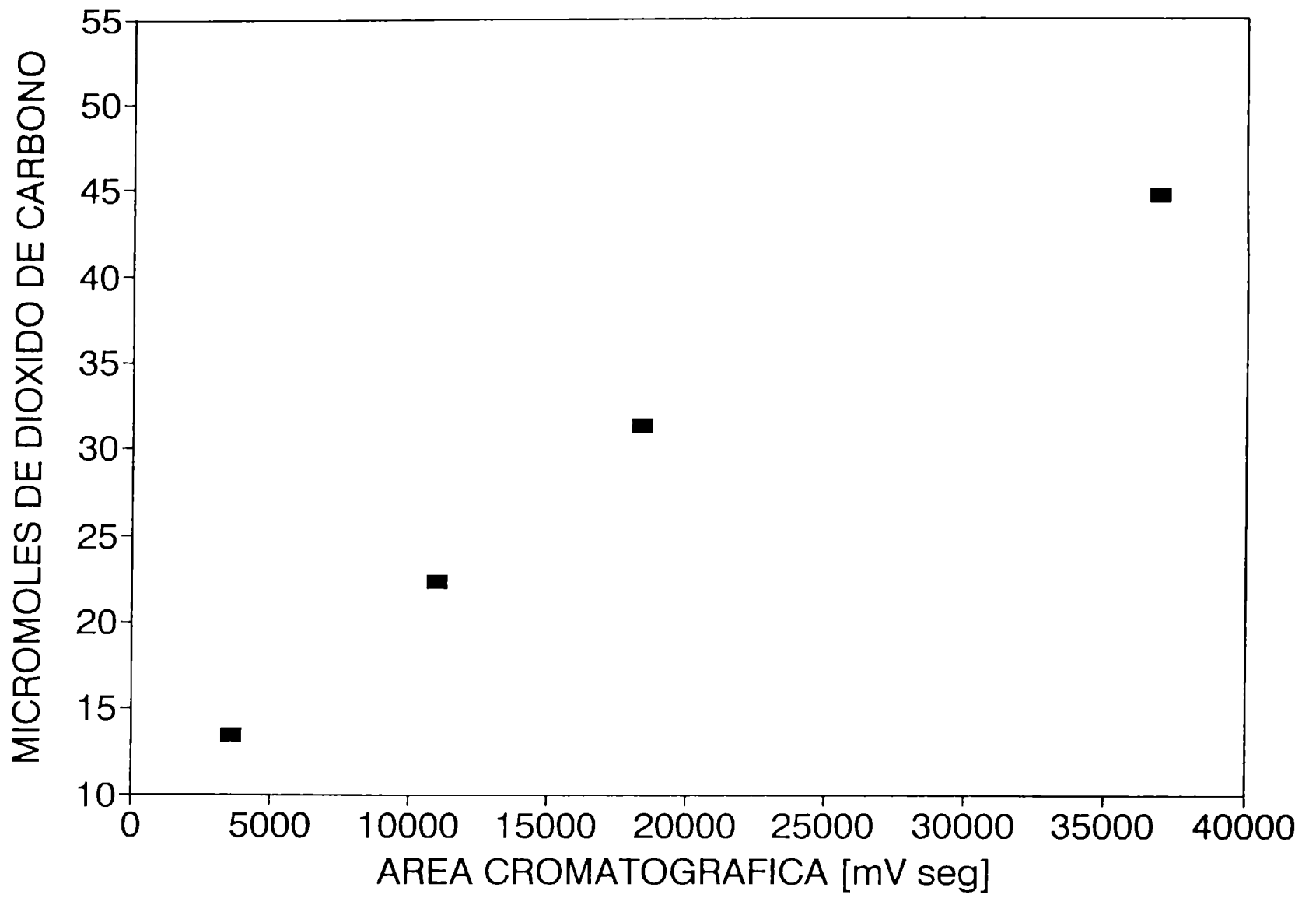
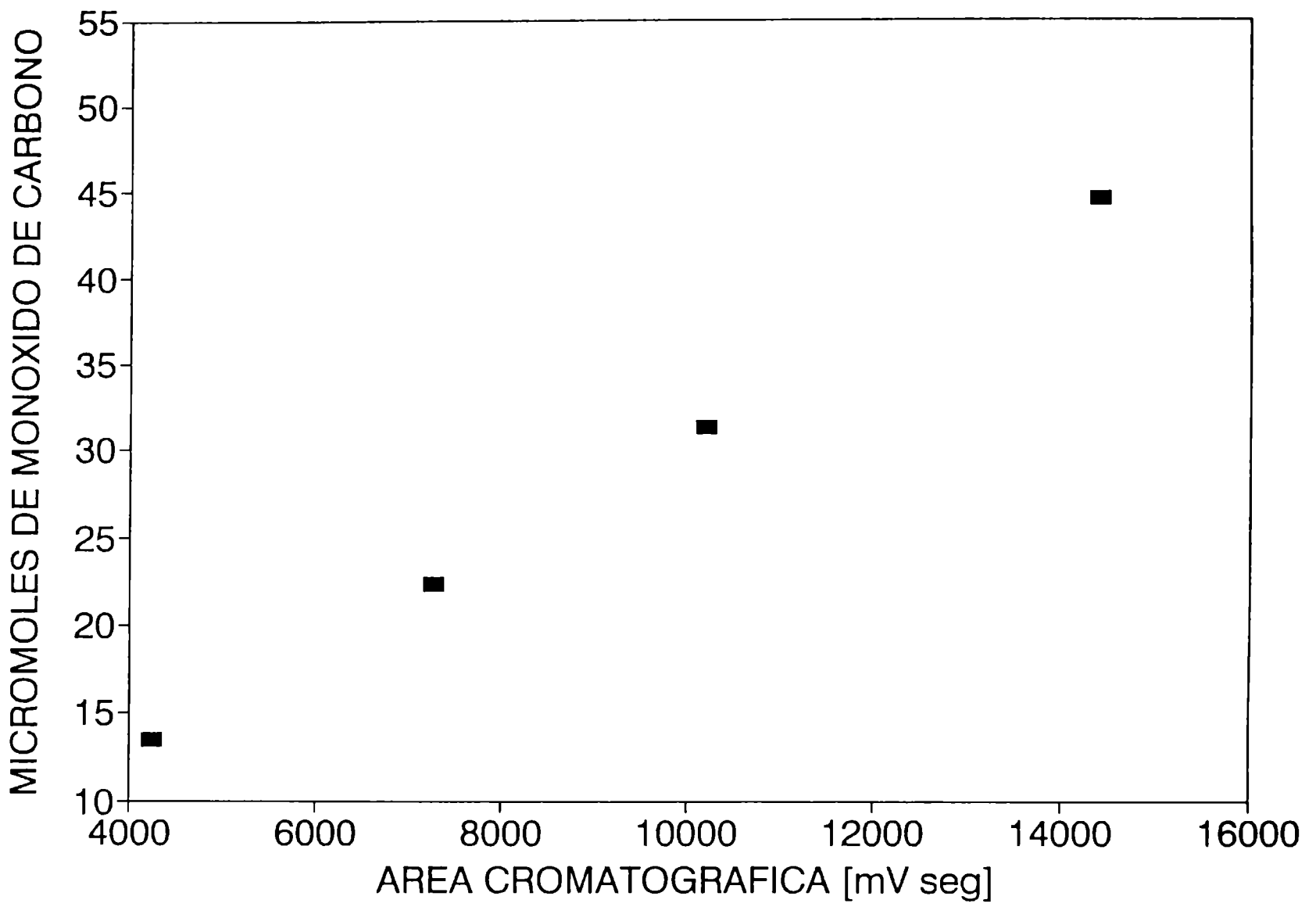


Fig. 16 Análisis cromatográfico cuantitativo: curva de calibración del monóxido de carbono.



3.6.2.7. Análisis de metilal

La oxidación de metanol sobre los catalizadores VT generó metilal $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$, un producto que no se encontró al estudiar el V_2O_5 . Esta sustancia fue identificada por espectrometría de masas, ya que presenta un esquema de ruptura característico (Apéndice II, sección II.7). También se analizó por cromatografía gaseosa, como el resto de las sustancias hasta aquí nombradas.

No fue posible realizar una curva de calibrado porque no se disponía de tal sustancia, por lo tanto, la cuantificación de la misma se llevó a cabo por balance de masa.

3.6.2.8. Análisis de ácido fórmico

Esta sustancia se detectó por espectrometría de masas, únicamente en la corriente de productos de la muestra VT10.

El ácido fórmico es una especie que se adsorbe irreversiblemente en las columnas de Porapak T, por lo tanto, fue necesario preparar un nuevo relleno cromatográfico apto para resolver mezclas de ácidos orgánicos. El mismo consta de un soporte de Chromosorb W AW impregnado con ácido fosfórico y silicona (ver técnica de preparación en Apéndice II, sección II.6).

Sin embargo se pudo comprobar que este relleno no daba buenos resultados cuando se analizaba una mezcla de productos y reactivos (metanol, formaldehído, dimetil éter, etc), por lo tanto se decidió descartarlo.

Ante la imposibilidad de analizar cromatográficamente al ácido fórmico, se lo cuantificó por volumetría ácido-base. Se hizo burbujear la corriente de productos en agua destilada durante un tiempo determinado y luego se valoró con NaOH de concentración conocida.

3.7. Espectrometría de masas

Esta técnica se utilizó como herramienta complementaria en la identificación de los productos de reacción.

El espectrómetro de masas (Balzers QMG 112 A) se conectó al venteo del

equipo de flujo o a la salida del cromatógrafo, según se analizara toda la corriente de productos o solo una sustancia.

Los análisis se realizaron bajo las siguientes condiciones: rango de masa/carga, 0-200; presión residual, 10^{-8} mb; presión de trabajo, 10^{-6} mb; velocidad de barrido, 1 uma/seg; rango de medida, 10^{-10} - 10^{-14} Å; definición del pico, 15 datos/uma y corriente del filamento, 1 mA.

Las sustancias se identificaron con los esquemas de ruptura de la literatura (Apéndice II, sección II.7) [46, 47].

3.8. Metodología de la evaluación catalítica

La evaluación catalítica del pentóxido de vanadio puro y los catalizadores VT, se llevó a cabo bajo el siguiente procedimiento:

- 1). Pretratamiento térmico: los catalizadores se sometieron a cinco ciclos de calentamiento a 500 °C, enfriamiento hasta la temperatura ambiente en atmósfera de aire y reacción con mezcla de metanol-aire.
- 2). Una vez concluido el pretratamiento, se hicieron reaccionar en corriente de metanol-aire. Desde las primeras horas de reacción se evaluó el comportamiento del catalizador para establecer la llegada a un estado estacionario, que en general se alcanzó a las 100 horas de reacción.
- 3). Concluida la evaluación, los sólidos se enfriaron hasta temperatura ambiente en la corriente de alimentación.

La actividad catalítica se estudió analizando la conversión de reactivo y la selectividad a productos que presentaron los catalizadores a determinada temperatura de reacción, tiempo de residencia (Apéndice II, sección II.9.) y composición de la mezcla metanol-aire.

La conversión (X) se calculó según:

$$X = \frac{\text{moles de metanol convertidos}}{\text{moles de metanol alimentados}} \cdot 100$$

$$X = \frac{n^{\circ} - n}{n^{\circ}} 100 \quad (24)$$

siendo,

n° = moles de metanol en la corriente de alimentación metanol-aire.

n = moles de metanol en la corriente de productos (metanol que no reaccionó).

Mientras que la selectividad (S) a productos se definió según:

$$S = \frac{\text{moles de metanol convertidos al producto } i}{\text{moles de metanol convertidos}} 100$$

$$S = \frac{n_i}{n^{\circ} - n} 100 \quad (25)$$

n_i = moles de producto i .

4. MEDIDAS CINÉTICAS

Se realizaron medidas cinéticas con el objetivo de establecer el orden de reacción global de las reacciones químicas que se producen en los catalizadores vanadio-titanio. A partir de esta determinación se calculó la constante de velocidad específica global del proceso y se pudo representar la ecuación de Arrhenius.

4.1. Introducción

En nuestro caso se trabaja con un flujo continuo de reactivos en un reactor tubular de tipo flujo pistón en donde todas las moléculas tienen el mismo tiempo de residencia y la concentración de los reactivos varía a lo largo del mismo.

En aquellos reactores que trabajan con flujo pistón a volumen y presión constantes y en condiciones no diferenciales, la conversión de reactivo se relaciona con la concentración según la siguiente expresión [48]:

$$\frac{dx}{d\tau_0} = k (A_0)^{\alpha-1} \left(\frac{1-x}{1+\epsilon x} \right)^\alpha \quad (26)$$

x = conversión

τ_0 = tiempo de residencia de la mezcla de reacción

k = constante de velocidad específica

A_0 = concentración de reactivo a la entrada del reactor

α = orden de reacción

ϵ = este factor se define para una reacción simple del tipo

$aA + bB \longrightarrow cC + dD$, como $(c + d - a - b)$.

La expresión integrada de la ecuación (26) para $\alpha \neq 1$, resulta ser:

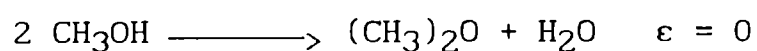
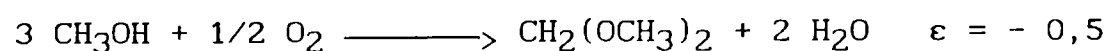
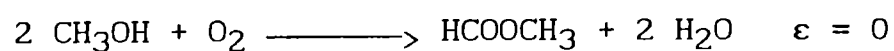
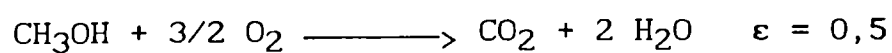
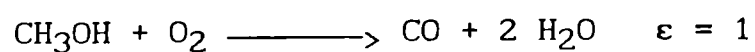
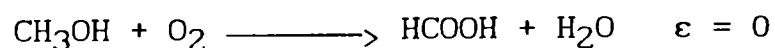
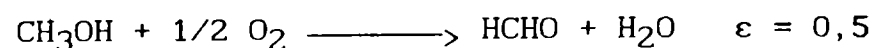
$$\frac{1}{(\alpha - 1)} \left[\frac{(1 + \epsilon x)^\alpha}{(1 - x)^{\alpha-1}} - \alpha \epsilon \left(-\frac{1}{\epsilon} \left(\frac{(1 - x)^2}{1 + \epsilon x} + 2 \left(-\frac{x}{\epsilon} + \frac{\epsilon + 1}{\epsilon^2} \log (1 + \epsilon x) \right) \right) \right) \right] = k (A_0)^{\alpha-1} \tau_0 \quad (27)$$

En el caso particular de que el orden de la reacción sea $\alpha = 1$, la expresión integrada de la ecuación (26) resulta ser:

$$- \epsilon x - (1 + \epsilon) \log (1 - x) = k \tau_0 \quad (28)$$

El factor " ϵ " para un sistema de reacciones simultáneas donde se generan varios productos con distintas selectividades, se expresó como la sumatoria del producto de la selectividad por el valor del factor " ϵ " para cada una de las sustancias.

El sistema de reacciones que se producen en la oxidación parcial de metanol y sus respectivos " ϵ ", son los siguientes:



4.2. Experimental

Las medidas cinéticas se realizaron en el equipo descrito en la sección 2.9.2.1. y bajo las siguientes condiciones: masa de catalizador, 50 mg; caudal de mezcla metanol-aire, 30 cm³/min; tiempo de contacto de la corriente de alimentación, 0,8 seg; temperatura de reacción, 150 °C y 200°C; concentraciones variables de metanol en aire entre 6 y 13 moles de metanol por 100 moles de aire.

En estas condiciones se estudió la conversión de metanol y la producción de formaldehído en función de la concentración del reactivo de los catalizadores V₂O₅, VT20 y VT90.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DEL SISTEMA VANADIO-TITANIO

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los sólidos antes y después de la evaluación catalítica (V_2O_5 y VT frescos y usados).

También se presentan los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores en la oxidación parcial de metanol.

1.1. ANALISIS CUANTITATIVO DE VANADIO Y TITANIO

La concentración total de vanadio y titanio en las muestras se determinó por análisis químico, colorimétrico y por microsonda EDAX. Estas técnicas se describieron en el capítulo anterior.

En el Apéndice III (TABLA III.1) se presentan los datos de absorbancia y concentración en % P/P de V_2O_5 y TiO_2 correspondientes al análisis colorimétrico.

En el siguiente cuadro se resumen los resultados obtenidos en los distintos análisis realizados sobre los catalizadores V_2O_5 - TiO_2 :

TABLA 5 Resumen de los datos del análisis cuantitativo de vanadio y titanio por análisis químico, espectroscopía UV-VIS y Edax, en los catalizadores vanadio-titanio.

MUESTRA	ESPECIE	A. QUIMICO	% P/P	
			ESPECTR. UV-VIS	EDAX
VT10	V_2O_5	91,4	92,0	90,0
	TiO_2	8,7*	23,2	9,9

VT20	V_2O_5	81,4	87,1	87,0
	TiO_2	18,6*	15,0	13,1
VT50	V_2O_5	61,4	59,6	57,6
	TiO_2	38,6*	42,8	42,4
VT80	V_2O_5	30,2	29,1	27,9
	TiO_2	69,8*	74,2	7,2
VT90	V_2O_5	9,8	18,9	14,2
	TiO_2	90,2*	90,6	85,8

(* valor obtenido por diferencia del 100%)

Las diferencias entre los resultados obtenidos por los tres métodos para una misma especie, no superan el 5%, excepto en la cuantificación por espectroscopía UV-VIS de TiO_2 y V_2O_5 en las muestras VT10 y VT90 respectivamente. En ese caso, uno de los componentes de la mezcla a analizar se encuentra en gran exceso por lo tanto su absorbancia interfiere marcadamente en la del otro. En esas condiciones el análisis colorimétrico presenta un elevado error para el componente minoritario.

Los resultados indican que tanto el análisis químico como por microsonda EDAX, son igualmente aplicables en la cuantificación de V_2O_5 y TiO_2 en el sistema vanadio-titanio. Mientras que el análisis colorimétrico no es recomendable en el caso de que la concentración del componente minoritario sea del orden de 10% P/P o menores.

1.2. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X

1.2.1. Catalizadores frescos

1.2.1.1. Análisis cualitativo

El análisis de la posición y distancia interplanar de las líneas de los espectros de DRX, permitió establecer que todas las muestras VT (excepto la VT0, compuesta únicamente por V_2O_5) presentan las fases V_2O_5 ortorrómbico y TiO_2 como anatasa y rutilo, bien cristalizadas (Apéndice III, sección III.2, Tablas III.2.1, III.2.2., III.2.3, III.2.4 y III.2.5., III.2.6.).

En las figuras 17 y 18 se presentan los espectros de DRX de los catalizadores VT10 y VT90 que son representativos de todas las muestras.

1.2.1.2. Análisis cuantitativo de anatasa y rutilo

La determinación de las concentraciones de las fases TiO_2 anatasa y TiO_2 rutilo se realizó mediante tres técnicas diferentes: calibración absoluta, utilizando intensidades relativas (patrón interno) y por el método de Spurr y Myers, cuyos fundamentos se presentaron en la sección 2.4.2. del capítulo anterior.

1.2.1.2.1. Método de calibración absoluta

Como se describiera en el capítulo anterior (sección 2.4.2.1.), se prepararon mezclas de concentración conocida de anatasa- V_2O_5 y rutilo- V_2O_5 . En las mismas se determinaron las áreas de las señales de difracción de Rayos-X más intensas de la anatasa y del rutilo, ubicadas en $2\theta = 25,4^\circ$ y $27,5^\circ$ respectivamente. A partir de estos datos se obtuvieron por regresión lineal las curvas de calibrado que permitieron calcular los porcentajes de anatasa y rutilo en las muestras frescas y luego de usadas en la reacción de oxidación parcial de metanol. Los resultados obtenidos en las muestras frescas se presentan en la Tabla 6.

Fig. 17 Espectro de difracción de rayos X del catalizador VT10 fresco.

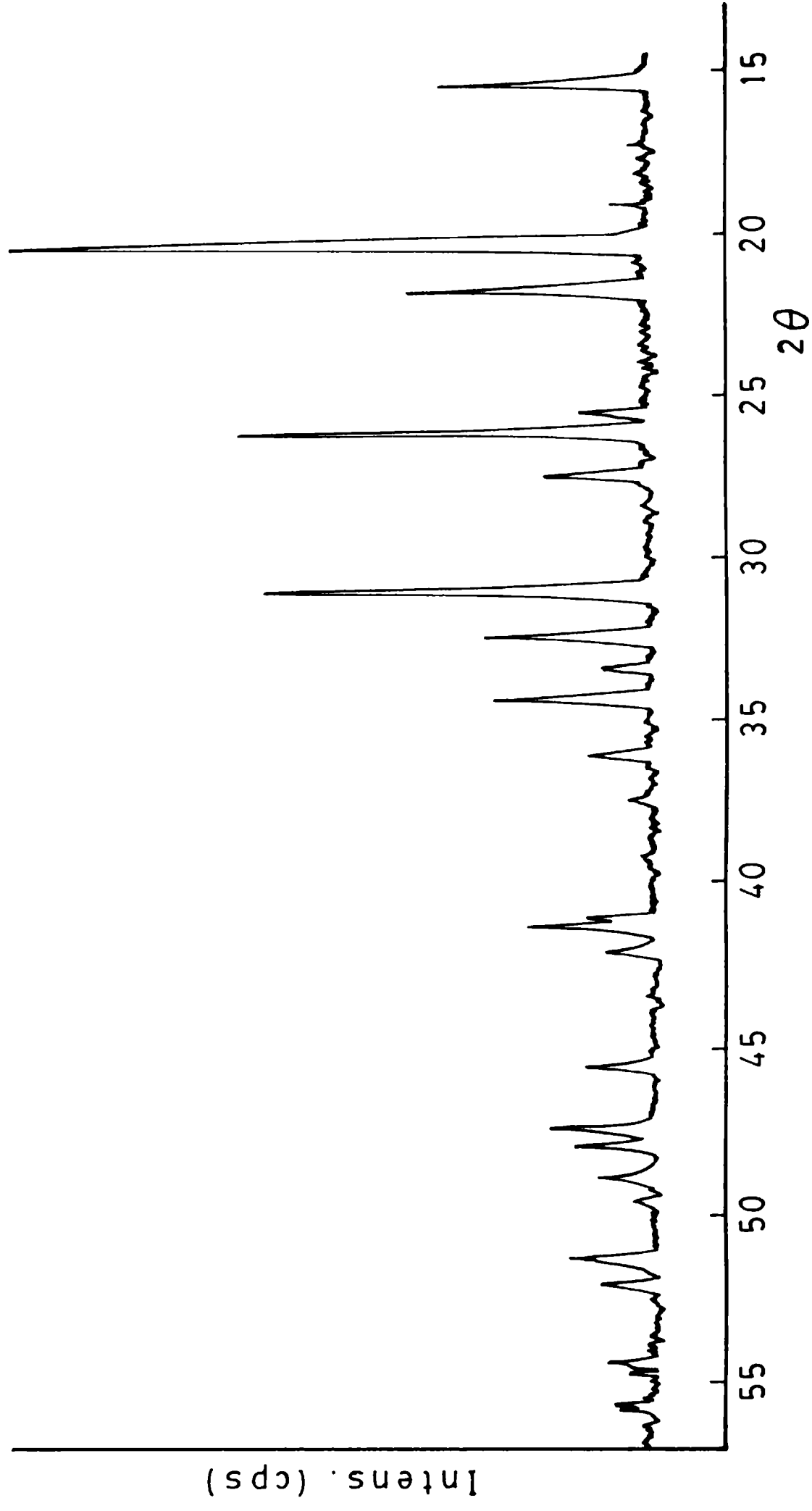


Fig. 18 Espectro de difracción de rayos X del catalizador VT90 fresco.

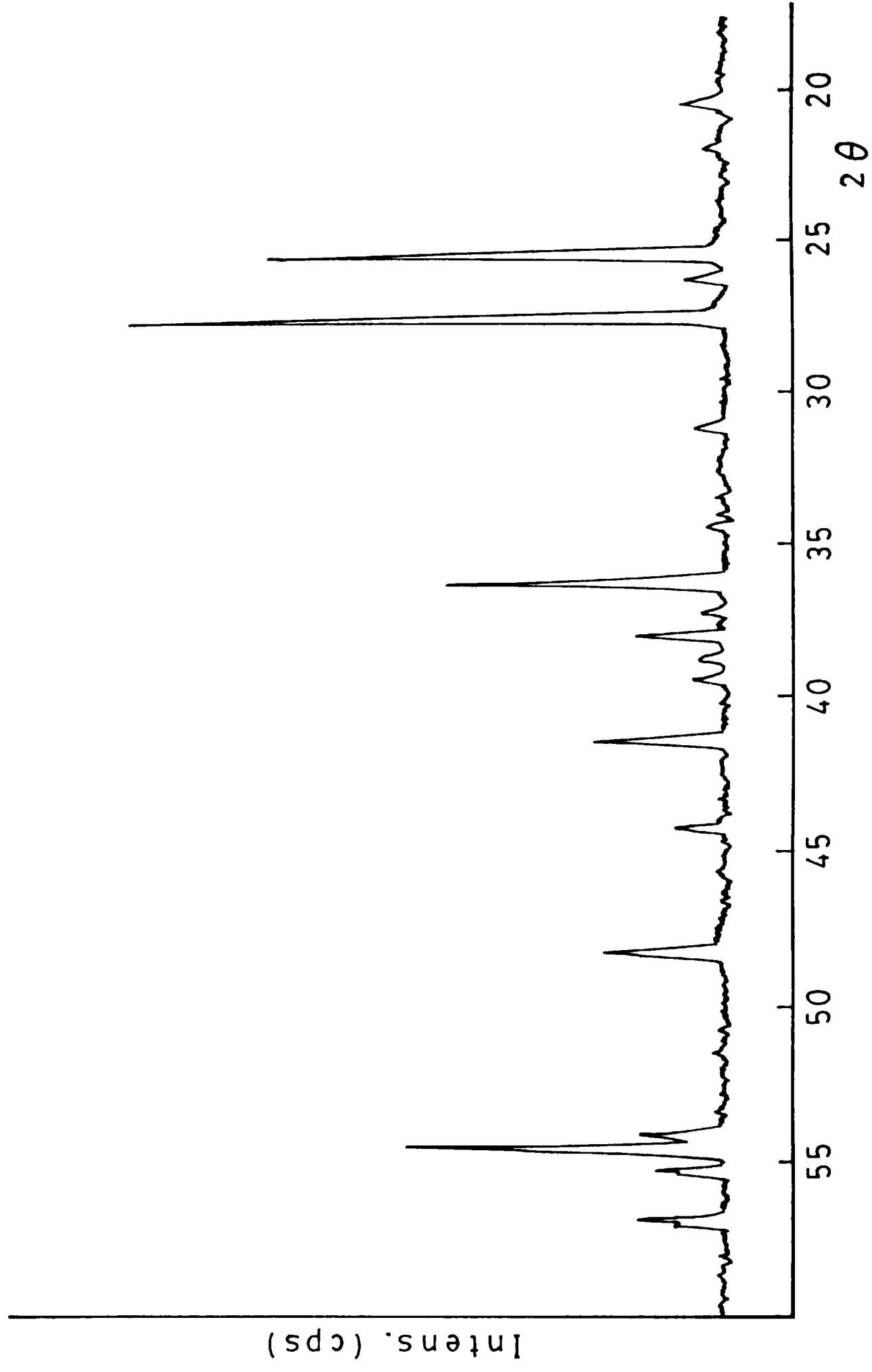


TABLA 6 Porcentajes en peso de anatasa y rutilo en las muestras VT frescas por el método de calibración absoluta.

<u>MUESTRA</u>	<u>AREA</u>		<u>% P/P</u>	
	<u>ANATASA</u>	<u>RUTILO</u>	<u>ANATASA</u>	<u>RUTILO</u>
VT10	5,24	385,21	4,7	15,2
VT20	60,21	96,72	9,0	3,5
VT50	642,52	62,74	54,6	2,1
VT80	834,40	150,76	69,7	5,7
VT90	463,52	689,10	40,6	27,5

1.2.1.2.2. Método del patrón interno

En este método se consideró al pentóxido de vanadio como un patrón interno de los patrones anatasa- V_2O_5 .

Se realizaron los espectros de difracción de Rayos-X de los patrones compuestos por anatasa y V_2O_5 , y en los mismos se calcularon las relaciones de intensidades entre la señal de $2\theta = 25,4^\circ$ correspondiente a la fase TiO_2 anatasa y la señal de $2\theta = 20,3^\circ$ correspondiente al V_2O_5 .

En la Tabla 7 se presentan las relaciones de intensidades de las fases anatasa y V_2O_5 de las muestras VT frescas (calculadas a partir de los datos del Apéndice III.2, Tablas III.2.1, III.2.2., III.2.3, III.2.4 y III.2.5.); la relación de porcentajes en peso de anatasa y V_2O_5 calculadas con la curva de calibrado presentada en el capítulo II (sección 2.4.2.2.); el porcentaje en peso de V_2O_5 determinado por EDAX; el porcentaje en peso de anatasa y el porcentaje en peso de rutilo obtenido por diferencia del 100%.

TABLA 7 Porcentajes en peso de anatasa y rutilo en las muestras VT frescas por el método del patrón interno.

<u>MUESTRA</u>	$\frac{\text{I. ANATASA}}{\text{I. V}_2\text{O}_5} \cdot 100$	$\frac{\% \text{ P/P ANATASA}}{\% \text{ P/P V}_2\text{O}_5}$	% P/P V ₂ O ₅	% P/P AN.	%P/P RU.
VT10	10,0	0,07	90,0	6,1	3,8
VT20	5,0	0,04	86,9	3,8	9,4
VT50	185,5	0,93	57,6	53,4	—
VT80	250,6	1,25	27,9	34,8	37,2
VT90	966,7	4,75	14,2	67,5	18,3

1.2.1.2.3. Método de Spurr y Myers

En la Tabla 8 se presentan los resultados de la cuantificación de anatasa y rutilo en las muestras frescas.

TABLA 8 Relación de intensidades de rutilo y anatasa, fracción en peso de anatasa y porcentajes en peso de anatasa y rutilo en las muestras VT frescas calculadas por el método de Spurr y Myers.

<u>MUESTRA</u>	$\frac{\text{I. RUTILO}}{\text{I. ANATASA}}$	x_A	<u>% P/P ANATASA</u>	<u>% P/P RUTILO</u>
VT10	1,70	0,32	3,1	6,8
VT20	6,40	0,10	1,3	11,9
VT50	0,09	0,90	38,0	4,3

VT80	0,07	0,92	66,2	5,8
VT90	1,30	0,38	32,5	53,3

Según se observa en las Tablas 6, 7 y 8 los resultados de la cuantificación de anatasa y rutilo no son satisfactorios ya que no se encuentra coincidencia en los datos obtenidos por los distintos métodos. Este hecho podría atribuirse a que los factores morfológicos de los catalizadores no coinciden con los del V_2O_5 y TiO_2 puros.

1.2.1.3. Análisis de los parámetros de red cristalina

Se determinaron los parámetros de red de los catalizadores VT frescos y se compararon con patrones.

Los sólidos utilizados como patrones se obtuvieron en las mismas condiciones de precipitación que los catalizadores VT:

- TiO_2 anatasa: obtenido en el laboratorio por precipitación en medio básico a partir de $TiCl_4$, secado a $120^\circ C$ y calcinado a $350^\circ C$.

- TiO_2 rutilo: obtenido a partir del anterior por calcinación a $1000^\circ C$ durante 5 horas.

En la siguiente tabla se presentan los parámetros de los patrones:

TABLA 9 Parámetros de red de anatasa y rutilo patrones comparados con los datos de bibliografía.

<u>MUESTRA</u>	<u>PATRONES</u>		<u>BIBLIOGRAFIA</u>	
	a_o (Å)	c_o (Å)	a_o (Å)	c_o (Å)
RUTILO	$4,590 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2,967 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	4,594	2,958
ANATASA	$3,791 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$9,79 \pm 6 \cdot 10^{-2}$	3,783	9,510

Con los valores correspondientes a los patrones se calcularon los volúmenes de celda cristalina ($V = a_o b_o c_o$).

TABLA 10 Volúmenes de celda de anatasa y rutilo patrones.

<u>MUESTRA</u>	<u>Vcelda</u> (Å ³)
RUTILO	62,51 ± 5 10 ⁻²
ANATASA	140,7 ± 1,0

En la siguiente tabla se presentan los parámetros de red de los catalizadores frescos:

TABLA 11 Parámetros de red de los catalizadores VT frescos.

<u>MUESTRA</u>	<u>FASE</u>	<u>a_o</u> (Å)	<u>c_o</u> (Å)
VT10	rutilo	4,586 ± 3 10 ⁻³	2,971 ± 7 10 ⁻³
	anatasa	3,736 ± 4 10 ⁻³	9,544 ± 5 10 ⁻³
VT20	rutilo	4,68 ± 2 10 ⁻²	2,92 ± 2 10 ⁻²
	anatasa	3,780 ± 5 10 ⁻³	8,947 ± 5 10 ⁻³
VT50	rutilo	4,583 ± 7 10 ⁻³	2,958 ± 1 10 ⁻³
	anatasa	3,777 ± 2 10 ⁻³	9,504 ± 3 10 ⁻³
VT80	rutilo	4,6361 ± 5 10 ⁻⁴	2,933 ± 1 10 ⁻³
	anatasa	3,769 ± 1 10 ⁻³	9,385 ± 9 10 ⁻³

VT90	rutilo	$4,59630 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$22,9600 \pm 7 \cdot 10^{-4}$
	anatasa	$3,770 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$9,529 \pm 2 \cdot 10^{-3}$

Con los valores de a_0 y c_0 se calcularon los volúmenes de celda

TABLA 12 Volúmenes de celda cristalina de los catalizadores VT frescos.

<u>MUESTRA</u>	<u>FASE</u>	<u>VOL. CELDA</u> (Å^3)
VT10	rutilo	$62,5 \pm 0,3$
	anatasa	$133,2 \pm 0,3$
VT20	rutilo	$64,0 \pm 0,8$
	anatasa	$127,8 \pm 0,4$
VT50	rutilo	$62,1 \pm 0,2$
	anatasa	$135,6 \pm 0,2$
VT80	rutilo	$63,01 \pm 0,03$
	anatasa	$133,3 \pm 0,2$
VT90	rutilo	$62,52 \pm 0,01$
	anatasa	$136,66 \pm 0,05$

Los volúmenes de celda de la fase TiO_2 anatasa de las muestras vanadio-titanio son menores que los de la anatasa patrón, observándose que el parámetro c_0 es el que presenta la mayor variación. Esto es razonable si

se considera que la anatasa está formada por varias unidades de átomos de titanio y oxígeno dispuestos tetragonalmente que se encuentran apilados a lo largo del eje c (fig. 4).

Debido a que esta fase solamente puede haber sido afectada por átomos de V(V) (r.a. = 0,59 Å) o de V(IV) (r.a. = 0,63 Å), ambos de menor radio atómico que el titanio (r.a. = 0,68 Å), se deduce que la contracción de la celda se debe a la sustitución de un átomo de titanio por uno de vanadio, generando una solución sólida de tipo sustitucional.

En el caso de los volúmenes de celda del TiO₂ rutilo, se observa que en las muestras VT20 y VT80 hay un incremento con respecto al volumen del rutilo patrón, en la VT50 se ha producido una disminución, en la VT90 no se observó variación y en el caso de la VT10, no es posible establecer si hubo modificaciones debido al elevado error de la medida. Estos datos señalan la formación de soluciones sólidas que pueden ser de tipo sustitucional o intersticial.

Este último tipo, se genera cuando un átomo más pequeño que los de la fase considerada se introduce en los intersticios de ésta, produciendo una ligera distorsión. La adición intersticial siempre está acompañada por un incremento del volumen de celda.

1.2.2. Catalizadores usados

1.2.2.1. Análisis cualitativo

Mediante el análisis de los catalizadores usados por difracción de rayos X, se determinó que los mismos experimentaron una reducción parcial del V₂O₅ a óxidos de vanadio (IV) y estados de oxidación intermedios (como es el caso del V₆O₁₃), durante la oxidación selectiva de metanol.

En los catalizadores VT10 y VT20 se produjo la total transformación de la fase anatasa en rutilo. También se identificaron las fases V₂O₅ y V₂O₄. La presencia de este último óxido puede haber favorecido la transformación de fase del TiO₂ [49].

En el Apéndice III, sección III.3 (Tablas III.3.1, III.3.2., III.3.3, III.3.4, III.3.5. y III.3.6.) se presenta el análisis detallado de las señales y en el ítem 3.3.2. (Tabla 22) se resumen las fases identificadas.

En las figuras 45 a 49 se presentan los espectros de DRX de todos los catalizadores usados.

1.2.2.2. Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo de anatasa y rutilo en los catalizadores usados se llevó a cabo por el método de calibración absoluta y el de Spurr y Myers. En este caso no se puede aplicar el método del patrón interno porque no se conoce el porcentaje en peso de vanadio como V_2O_5 en las muestras usadas.

1.2.2.2.1 Método de calibración absoluta

TABLA 13 Porcentajes en peso de anatasa y rutilo en los catalizadores usados por el método de calibración absoluta.

<u>MUESTRA</u>	<u>AREA</u>		<u>% P/P</u>	
	<u>ANATASA</u>	<u>RUTILO</u>	<u>ANATASA</u>	<u>RUTILO</u>
VT10	—	108,39	—	4,0
VT20	—	527,21	—	20,9
VT50	794,83	—	66,6	—
VT80	1022,11	28,85	84,4	0,8
VT90	313,77	608,89	28,8	24,2

1.2.2.2.2. Método de Spurr y Myers

Como se mencionara en el ítem 3.2.2.1., las muestras VT10 y VT20 usadas no presentaron señales correspondientes a la fase anatasa, mientras que en el catalizador VT50 usado no se identificaron señales de la fase rutilo por lo tanto en ninguno de esos casos fue posible aplicar el método de Spurr y Myers.

En la siguiente tabla se presentan los porcentajes en peso de anatasa y rutilo en las muestras VT80 y VT90 usadas:

TABLA 14 Porcentajes en peso de anatasa y rutilo en los catalizadores usados por el método de Spurr y Myers.

<u>MUESTRA</u>	$\frac{\text{I. RUTILO}}{\text{I. ANATASA}}$	x_A	<u>% P/P ANATASA</u>	<u>% P/P RUTILO</u>
VT80	0,03	0,96	69,4	2,6
VT90	1,00	0,44	37,8	47,9

1.2.2.3. Parámetros de red cristalina de los catalizadores usados

Se estudiaron los parámetros de red de los catalizadores usados con el fin de compararlos con los de las muestras frescas y establecer posibles modificaciones.

En las muestras usadas se determinaron los parámetros de red de la fase anatasa y rutilo. También se estableció la distancia interplanar de la fase V_2O_4 , no siendo posible el cálculo de los parámetros de red debido a que no se cuenta con los índices de Miller correspondientes a esta fase.

Las distancias interplanares obtenidas para la fase V_2O_4 en el catalizador V_2O_5 usado se utilizaron como patrones. Las mismas se detallan en la siguiente tabla.

TABLA 15 Distancias interplanares del V_2O_4 en el catalizador V_2O_5 usado.

<u>ANGULO (2θ)</u>	<u>DISTANCIA INTERPLANAR ($\overset{\circ}{\text{A}}$)</u>
27,91	$3,1965 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
37,11	$2,4225 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
44,69	$2,028 \pm 1 \cdot 10^{-3}$

Las muestras presentaron los siguientes parámetros:

TABLA 16 Parámetros de red de anatasa y rutilo de los catalizadores VT usados.

<u>MUESTRA</u>	<u>FASE</u>	<u>PARAMETROS DE RED ($\overset{\circ}{\text{A}}$)</u>	
		a_o	c_o
VT10	rutilo	$4,5898 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$2,953 \pm 3 \cdot 10^{-4}$
	anatasa	—	—
VT20	rutilo	$4,564 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2,9467 \pm 4 \cdot 10^{-4}$
	anatasa	—	—
VT50	rutilo	—	—
	anatasa	$3,785 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$9,472 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
VT80	rutilo	(*)	(*)
	anatasa	$3,7723 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$9,510 \pm 2 \cdot 10^{-3}$

VT90	rutilo	$4,587 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$2,955 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
	anatasa	$3,7780 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$99,372 \pm 2 \cdot 10^{-3}$

En la muestra VT80 usada no fue posible calcular los parámetros de red de la fase rutilo (*) debido a que solo aparece la señal del plano (110) ubicada en $2\theta = 27,54^\circ$, de la cual se determinó que la distancia interplanar era $3,239 \pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Con los datos a_0 y c_0 se calcularon los volúmenes de celda de rutilo y anatasa.

TABLA 17 Volúmenes de celda de las fases anatasa y rutilo de los catalizadores usados comparados con los de los catalizadores frescos.

<u>VOL. CELDA (Å^3)</u>			
<u>MUESTRA</u>	<u>FASE</u>	<u>MUESTRA FRESCA</u>	<u>MUESTRA USADA</u>
VT10	rutilo	$62,5 \pm 0,3$	$62,20 \pm 1 \cdot 10^{-2}$
	anatasa	$133,2 \pm 0,3$	—
VT20	rutilo	$64,0 \pm 0,8$	$61,40 \pm 3 \cdot 10^{-2}$
	anatasa	$127,8 \pm 0,4$	—
VT50	rutilo	$62,1 \pm 0,2$	—
	anatasa	$135,6 \pm 0,2$	$135,70 \pm 9 \cdot 10^{-2}$
VT80	rutilo	$63,01 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	—
	anatasa	$133,3 \pm 0,2$	$133,3 \pm 0,2$

VT90	rutilo	$62,52 \pm 10^{-1}$	$62,17 \pm 7 \cdot 10^{-2}$
	anatasa	$136,66 \pm 5 \cdot 10^{-2}$	$133,77 \pm 5 \cdot 10^{-2}$

TABLA 18 Comparación de los parámetros de red de los óxidos de vanadio reducido de los catalizadores usados, con los del catalizador V_2O_5 usado y los de bibliografía.

<u>MUESTRA</u>	<u>FASE</u>	<u>ANGULO (2θ)</u>	<u>DISTANCIA INTERPLANAR (A)</u>		
			<u>EXPERIMENTAL</u>	<u>V_2O_5 usado</u>	<u>BIBLIOGRAFIA</u>
VT10	V_2O_4	27,9	$3,2445 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$3,1965 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	3,200
VT20	V_2O_4	44,5	$2,036 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$2,028 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	2,028
VT50	$VO_2(B)$	44,6	$2,030 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2,028 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	2,028
VT80	V_2O_4	37,1	$2,4255 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$2,4225 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	2,427
VT90	V_2O_4	37,0	$2,4260 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$2,4225 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	2,427

Como puede verse en la Tabla 17, los catalizadores usados sufren una contracción tanto del volumen de celda del rutilo como de la anatasa. En los casos de la fase rutilo del catalizador VT20 usado y de la fase anatasa del catalizador VT90 usado la contracción es aún más acentuada que en los catalizadores frescos.

Este hecho puede deberse a que a medida que se reduce el V^{+5} a V^{+4} durante la reacción de oxidación selectiva de metanol y por acción de la temperatura, se produzca una sustitución más extensa de los átomos de titanio por los de vanadio.

En cuanto a la fase de V_2O_4 de los catalizadores usados (Tabla 18) se observa un incremento de la distancia interplanar con respecto al V_2O_4 patrón, producido por la sustitución de un átomo de V^{+4} por uno de titanio

de mayor radio atómico.

En el caso de la muestra VT50 usada, se presenta la distancia interplanar de la única señal [hkl= (511),(601)] de la fase VO₂(B) que se identificó en esa muestra. Como en el caso del V₂O₄, también se observó un incremento con respecto a la distancia interplanar del VO₂(B) que se encuentra en la bibliografía [34].

1.3. ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

1.1. Catalizadores frescos

Los espectros IR de los catalizadores frescos comparados con los usados se presentan en las figuras 19 a 24. En la siguiente Tabla nro. 19, se detallan las frecuencias de las señales correspondientes al estiramiento del doble enlace (V=O)³⁺ y de los V-O-V correspondientes al pentóxido de vanadio [35]. La banda ancha e intensa ubicada entre 470 y 600 cm⁻¹, comprende las señales debidas a vibraciones de la red del pentóxido de vanadio y del titanio.

TABLA 19 Frecuencia de las señales infrarrojas correspondientes a los enlaces V=O y V-O-V, de los catalizadores frescos.

<u>MUESTRA</u>	<u>V=O (cm⁻¹)</u>	<u>V-O-V (cm⁻¹)</u>
V ₂ O ₅	1021	814
VT10	1019	812
VT20	1021	820
VT50	1023	811
VT80	1031	—
VT90	1030	—

Fig. 19 Espectro de infrarrojo del catalizador V_2O_5 : (A) fresco y (B) usado.

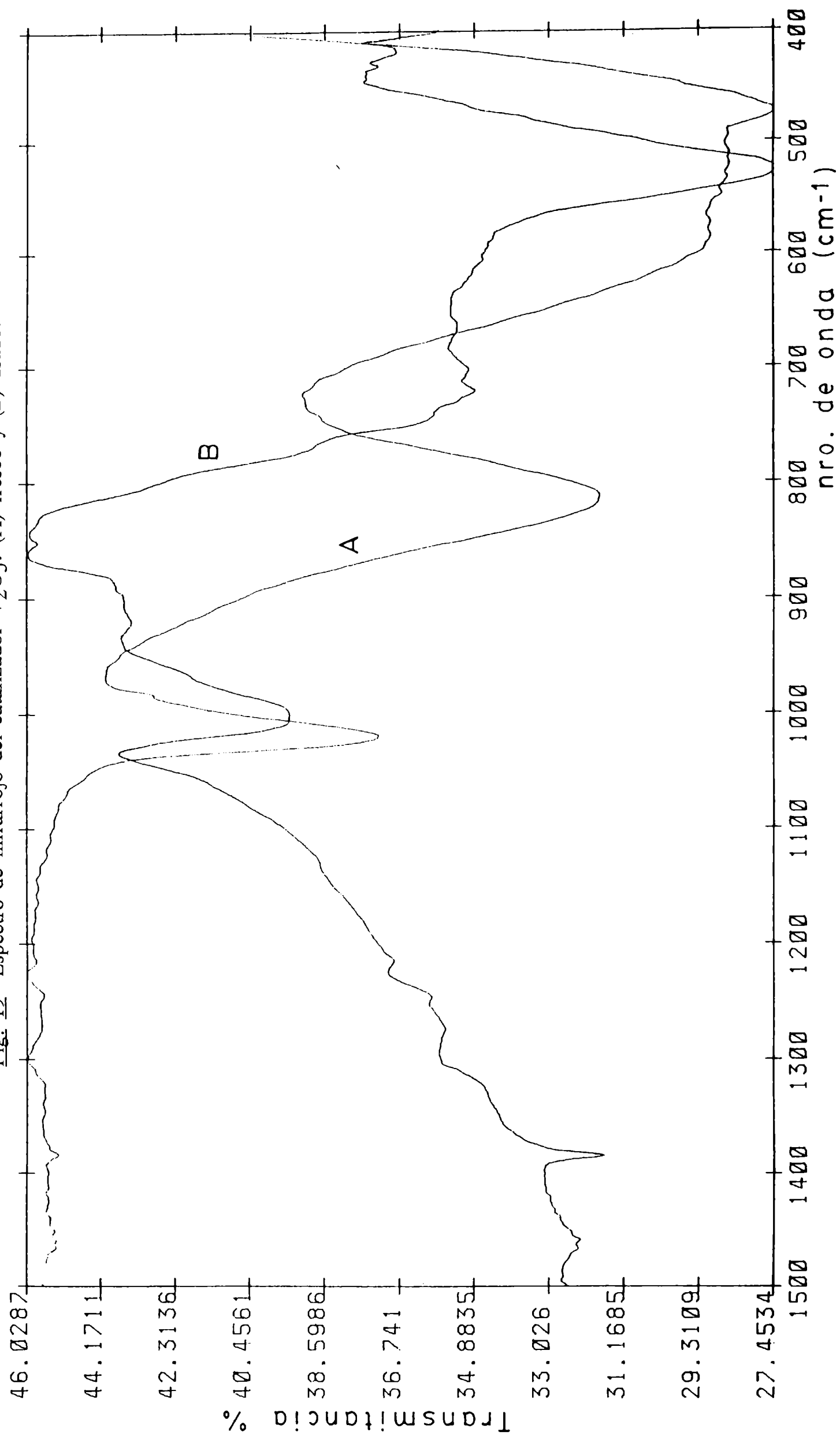


Fig.20 Espectro de infrarrojo del catalizador VT10: (A) fresco y (B) usado.

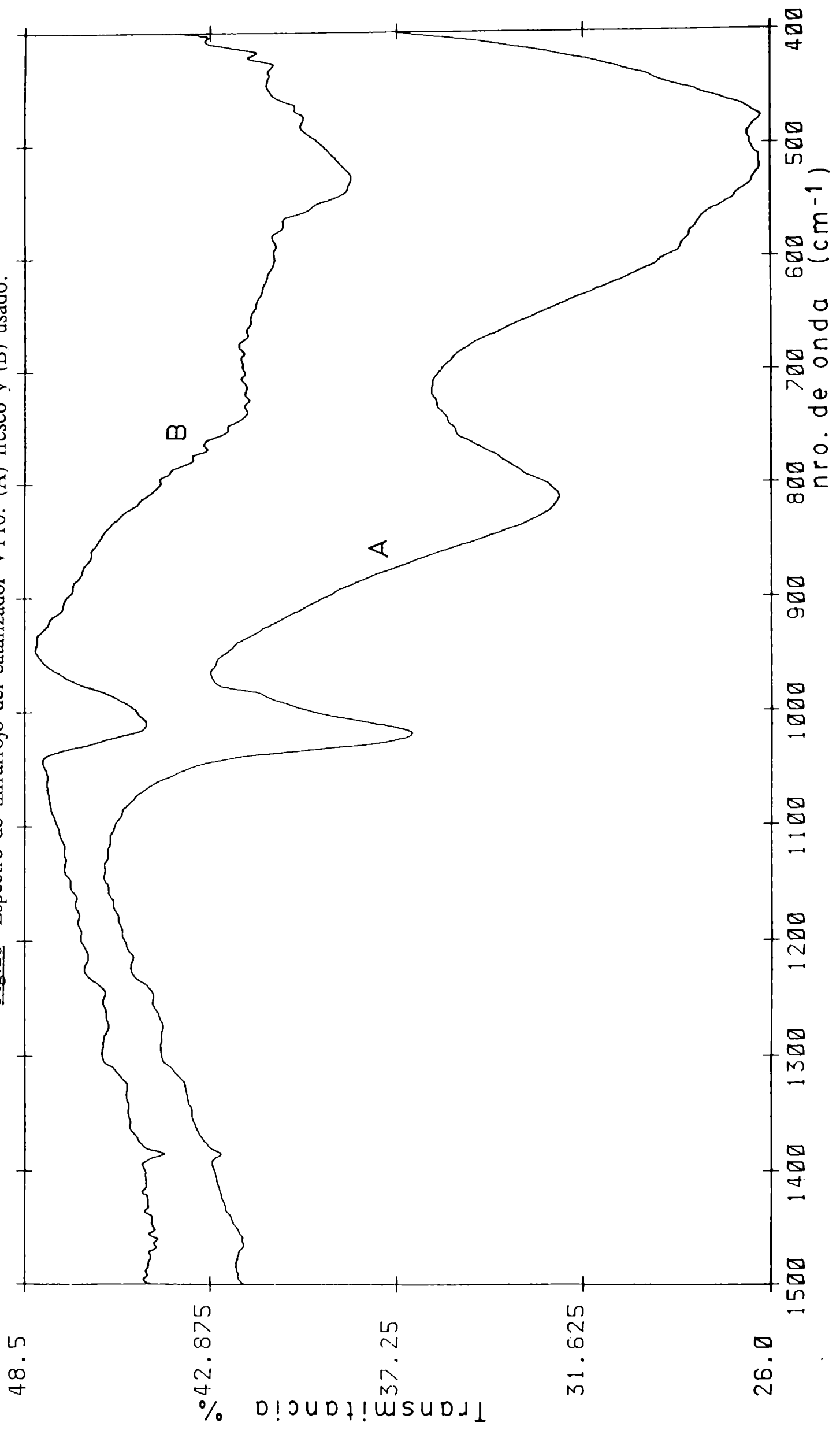


Fig.21 Espectro de infrarrojo del catalizador VT20: (A) fresco y (B) usado.

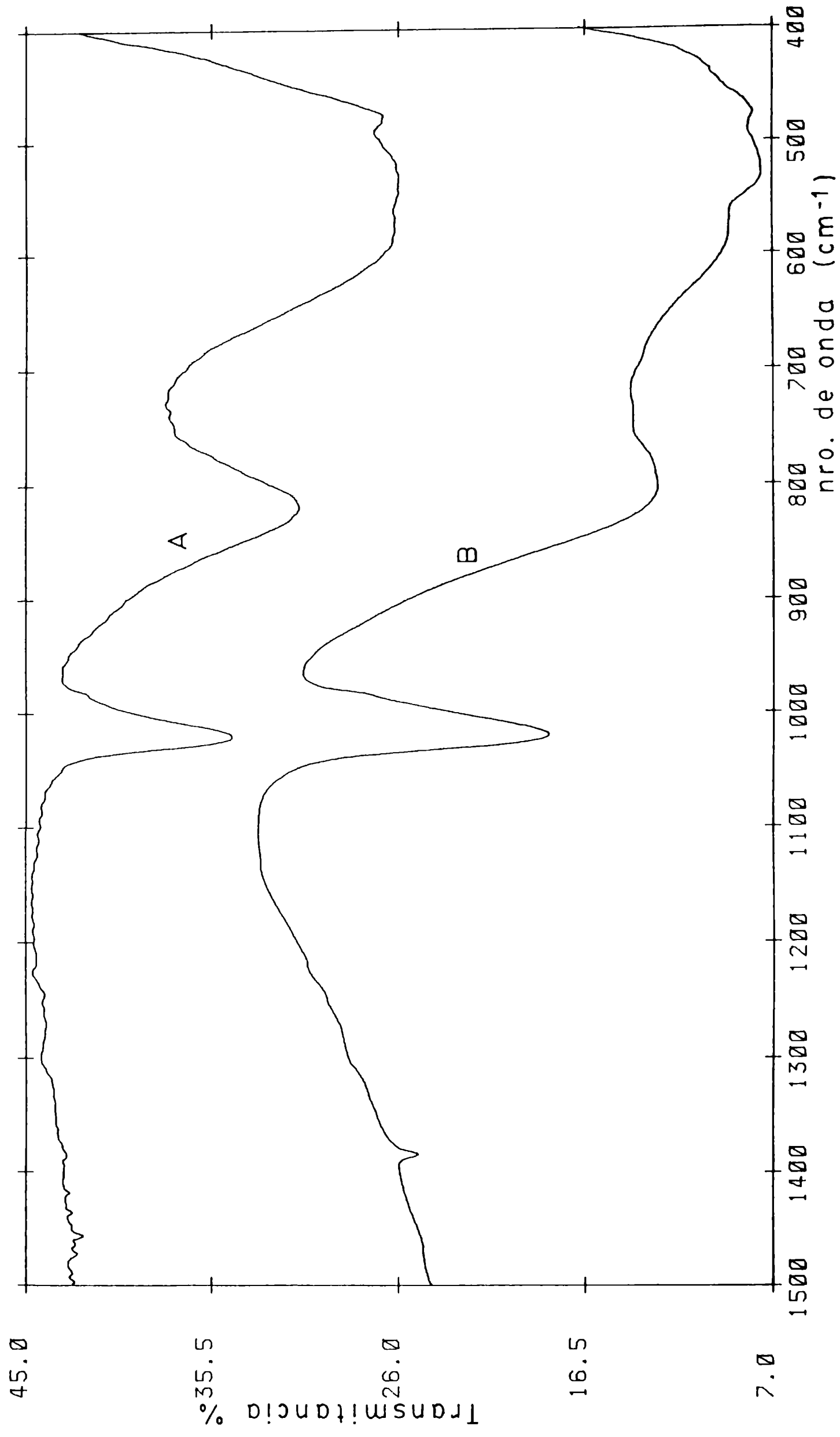


Fig.22 Espectro de infrarrojo del catalizador VT50: (A) fresco y (B) usado.

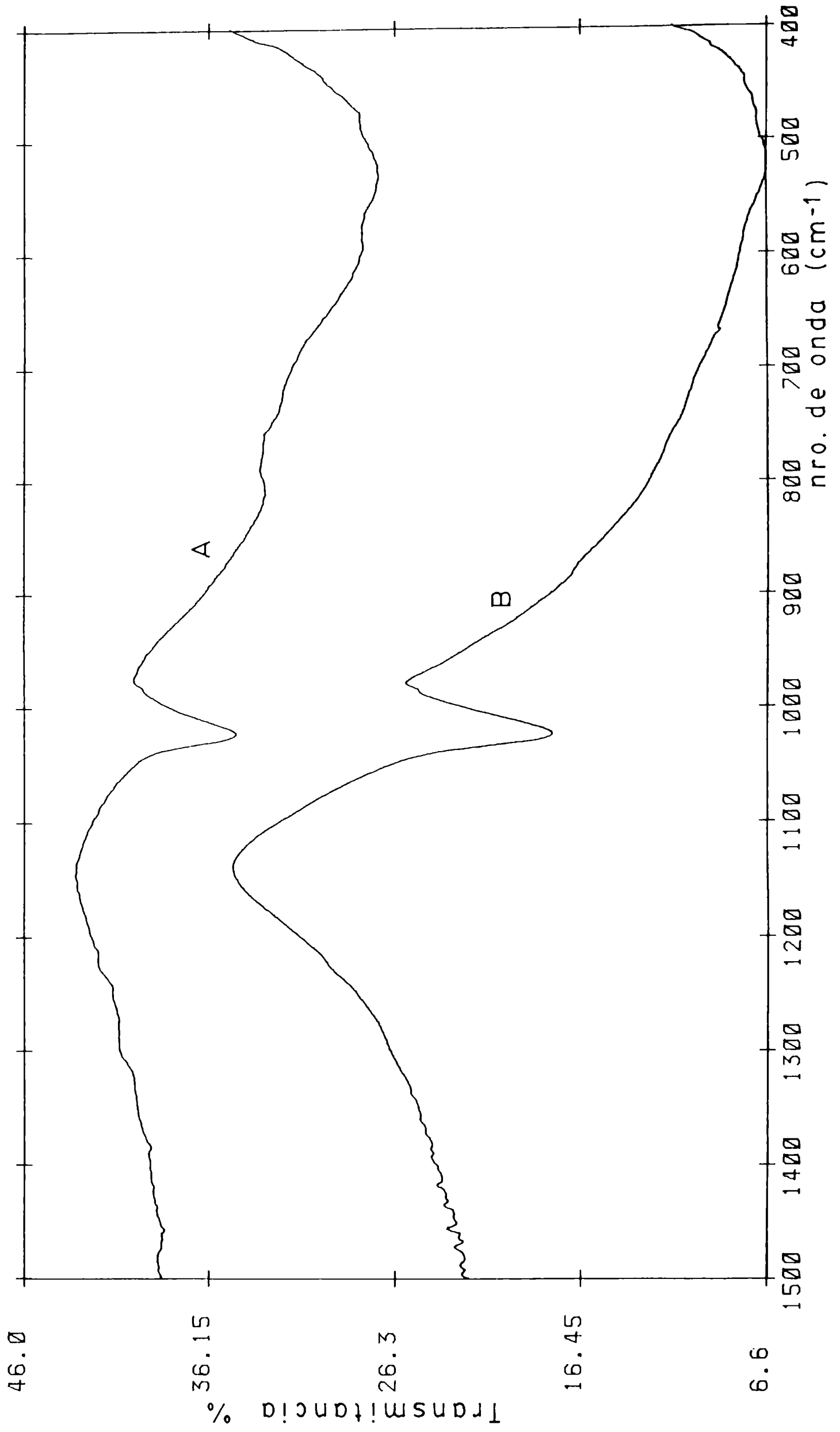


Fig.23 Espectro de infrarrojo del catalizador VT80: (A) fresco y (B) usado.

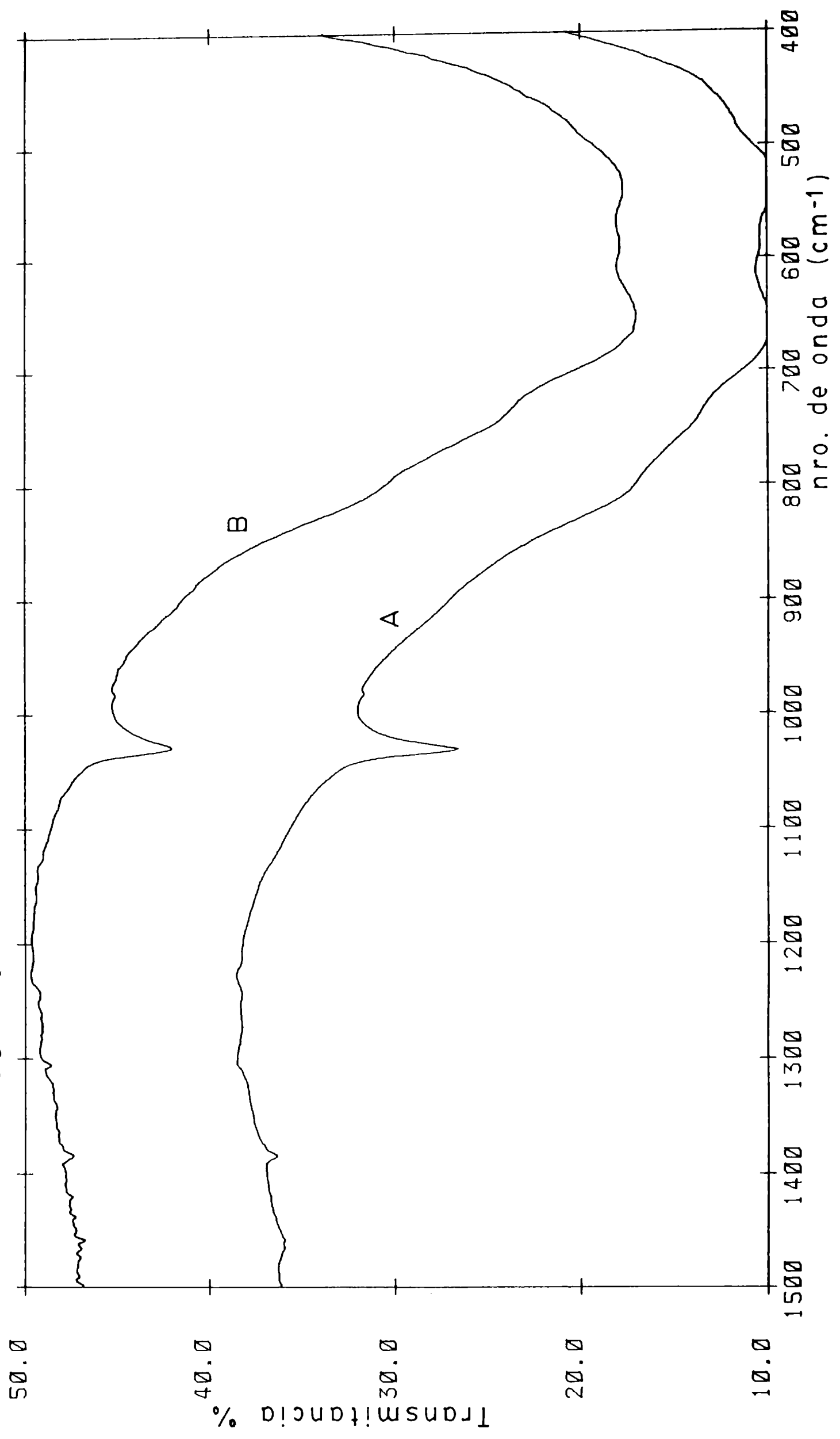
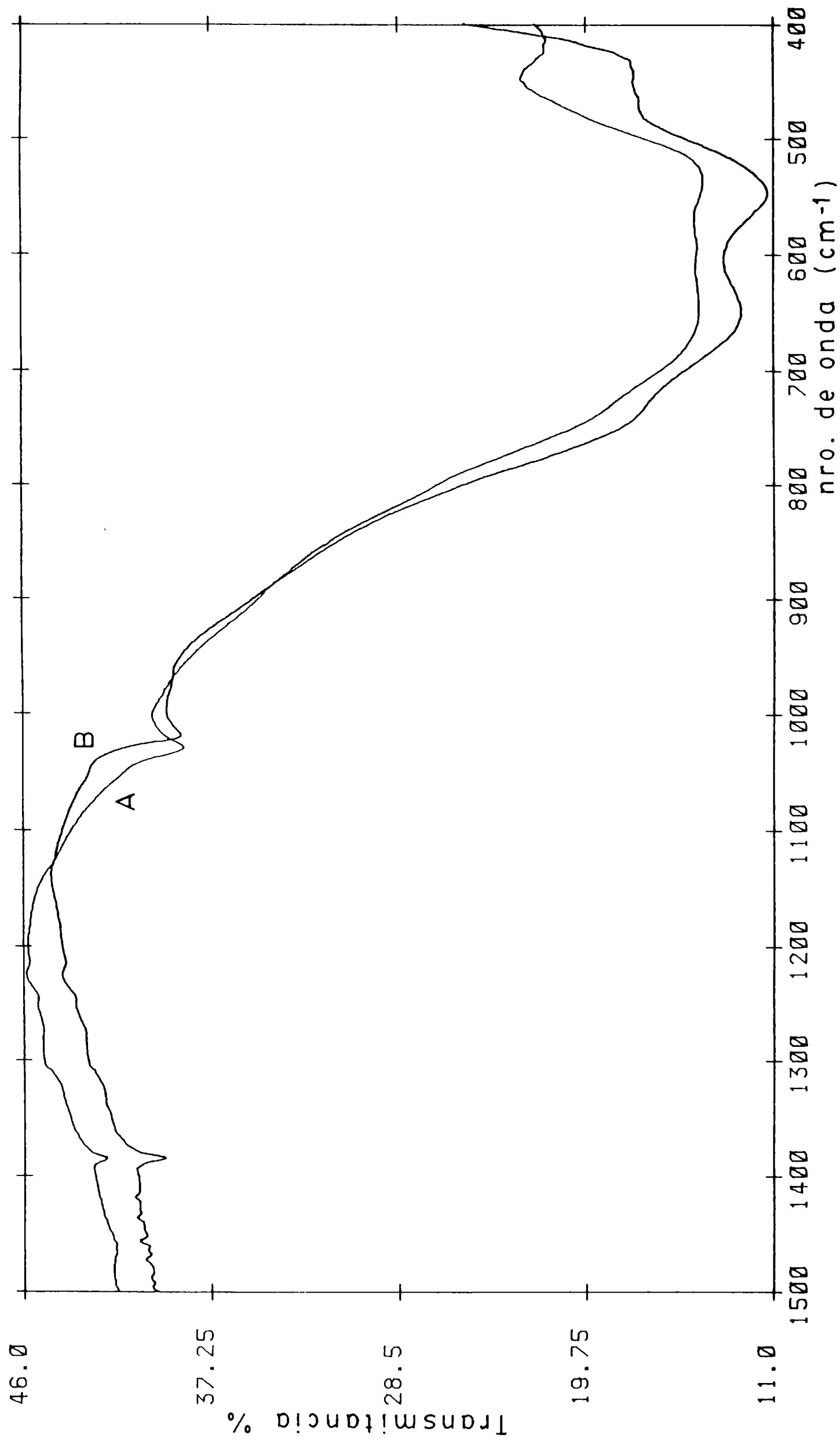


Fig.24 Espectro de infrarrojo del catalizador VT90: (A) fresco y (B) usado.



El desplazamiento de la banda del enlace V=O hacia frecuencias mayores a medida que aumenta el contenido de TiO_2 , indica un acortamiento del enlace con el consecuente aumento de su energía [50].

1.3.2. Catalizadores usados

El análisis de la muestra V_2O_5 usada, corroboró los resultados de DRX. En la siguiente tabla, se detallan las bandas identificadas en el espectro infrarrojo:

TABLA 20 Bandas del espectro IR del catalizador V_2O_5 usado.

<u>FRECUENCIA</u> (cm^{-1})	<u>ASIGNACION</u>	<u>ESPECIE</u>
1001	vibración V=O	V_2O_4 [50]
968	—	V_2O_5 [35]
922	vibración V-O	$\text{VO}_2(\text{B})$ [41]
885	—	V_2O_4 [39], V_6O_{13} [35]
852	—	V_2O_4 [39], V_6O_{13} [35]
721	—	$\text{VO}_2(\text{B})$ [41]
530	—	V_2O_4 [39,35]
419	vibraciones de red	[35]

Las bandas a 922 y 721 cm^{-1} se corresponden con las reportadas por Théobald para la fase $\text{VO}_2(\text{B})$ monoclinica. No se encontraron señales de $\text{VO}_2(\text{A})$, publicadas por el mismo autor. La señales que se encuentran en 885 y 852 cm^{-1} , pueden pertenecer tanto a la fase V_2O_4 como V_6O_{13} .

Los catalizadores que contenían titanio presentaron las siguientes señales:

TABLA 21 Bandas del espectro IR de los catalizadores V_2O_5 - TiO_2 usados.

<u>MUESTRA</u>	<u>FRECUENCIA</u> (cm^{-1})	<u>ESPECIE</u>
<u>VT10</u>	1009	V=O [50]
	726	V_2O_4 [40]
	530	V_2O_4 [35,39], Rutilo [lab]
	476	V_2O_5 [35,39]
	429	$VO_2(A)$ [41]
	420	vibraciones de red [35]
<u>VT20</u>	1021	V_2O_5 [39,40,35], V_2O_4 [40]
	805	V_2O_4 [39]
	576	Anatasa [lab]
	530	V_2O_4 [39,35], Rutilo [lab]
	478	V_2O_5 [39,35]
<u>VT50</u>	1023	V_2O_5 [35,39]
	812	V_2O_5 [35], V_2O_4 [39]
	528	Anatasa o Rutilo [lab]
<u>VT80</u>	1030	V_2O_5 [35]
	657	TiO_2 [35]
	537	$VO_2(B)$ [41], Anatasa [lab]
<u>VT90</u>	1018	V_2O_5 [35,39,40], V_2O_4 [40]
	650	TiO_2 [35]
	549	$VO_2(B)$ [41], Anatasa [lab]
	436	$VO_2(A)$ [41]

[lab] : asignados a partir de los espectros de anatasa y rutilo realizados en el laboratorio.

La señal de 429 cm^{-1} en el VT10 usado, podría corresponder a la fase tetragonal $\text{VO}_2(\text{A})$ o bien a las vibraciones de la red de los óxidos de vanadio. Además es incierta la presencia de $\text{VO}_2(\text{A})$ en el sólido, según lo explicado al final de esta sección.

Al comparar las frecuencias de la banda de $\text{V}=\text{O}$ de los catalizadores frescos y usados, se observa que estos últimos presentan valores menores. Esto es razonable si tenemos en cuenta que en las muestras usadas se ha producido la disminución del estado de oxidación promedio del vanadio, debilitándose consecuentemente los dobles enlaces $\text{V}=\text{O}$.

Teniendo en cuenta aquellos resultados coincidentes obtenidos por DRX e IR y las fases que se identificaron inequívocamente por DRX, se pueden establecer las fases mayoritarias que se encuentran en los catalizadores usados:

TABLA 22 Fases mayoritarias de vanadio y titanio presentes en los catalizadores usados.

<u>MUESTRA</u>	<u>FASES MAYORITARIAS</u>
V_2O_5	V_2O_4 , $\text{VO}_2(\text{A})$ y $\text{VO}_2(\text{B})$
VT10	V_2O_5 , V_2O_4 y RUTILO
VT20	V_2O_5 , V_2O_4 y RUTILO
VT50	V_2O_5 y ANATASA
VT80	V_2O_5 , ANATASA y RUTILO
VT90	ANATASA y RUTILO

Esta tabla no excluye el hecho de que las muestras contengan otros óxidos reducidos de vanadio, cuya identificación en el espectro de difracción sea dudoso porque la señal es coincidente con otras fases o bien porque se encuentra en baja concentración.

1.4. ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

1.4.1. Catalizadores frescos

En el espectro del V_2O_5 fresco (fig.25) se observan las señales de $V_{2p3/2}$, $V_{2p1/2}$ (aprox. 524,6 ev), O_{1s} y el satélite del O_{1s} superpuesto a la señal de $V_{2p1/2}$. La posición y forma del pico de $V_{2p3/2}$ (BE 516,8 ev) indicó que el vanadio superficial se encontraba como V^{+5} .

Los espectros de las muestras VT10, VT20, VT50, VT80 y VT90 presentaron las señales características de vanadio y titanio: O_{1s} , $V_{2p1/2}$ acoplada a la señal del satélite del O_{1s} , $V_{2p3/2}$ (señal más intensa del V), $Ti_{2p1/2}$, $Ti_{2p3/2}$ (señal más intensa del Ti). En la figura 26 se presenta el espectro del catalizador VT10 fresco que es representativo del resto de las muestras.

La señal asimétrica del O_{1s} se deconvolucionó (fig. 27) en dos componentes: una señal intensa debida al oxígeno de la red (O) y otra de menor intensidad y mayor energía de enlace, debida a especies oxigenadas adsorbidas (O_{ads}).

Las energías de enlace e intensidades de las señales $V_{2p3/2}$ y $Ti_{2p1/2}$ permitieron establecer que los catalizadores VT frescos presentan V(V) y Ti(IV) superficiales.

Las energías de enlace de las señales más importantes y los porcentajes de vanadio y titanio superficiales de los catalizadores frescos se detallan en la Tabla 23. En la misma también se informan las energías de enlace de $V_{2p3/2}$ y $Ti_{2p3/2}$ de bibliografía.

En el Apéndice III (Tabla III.4.1.) se presentan las relaciones de % de área vanadio (total)/% área titanio y la metodología de cálculo de los porcentajes de estos elementos.

Fig. 25 Espectro XPS del catalizador V_2O_5 fresco.

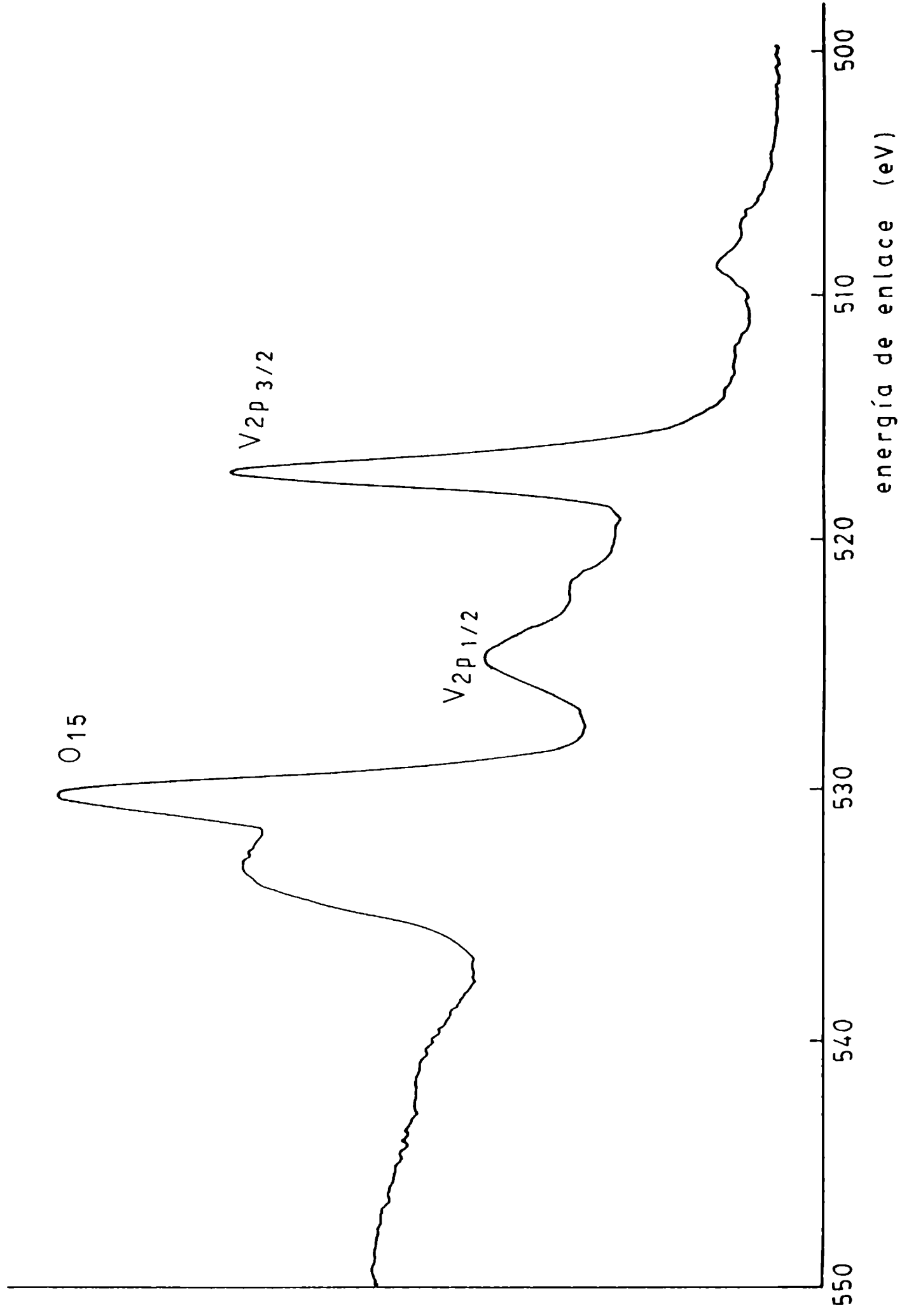


Fig. 26 Espectro XPS del catalizador VT10 fresco.

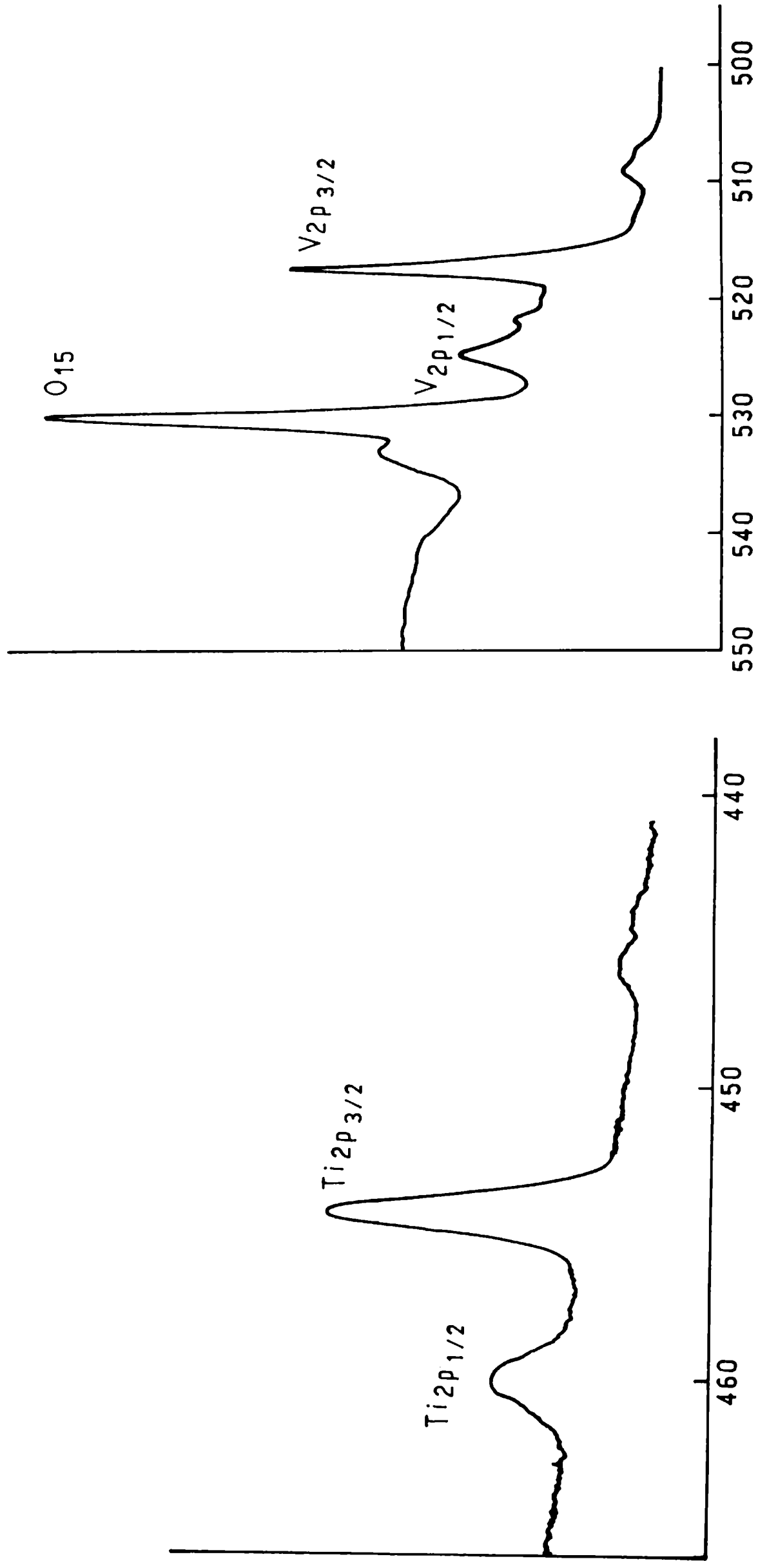


Fig 27 Deconvolución de la señal del oxígeno O_{1s} de un espectro de XPS.

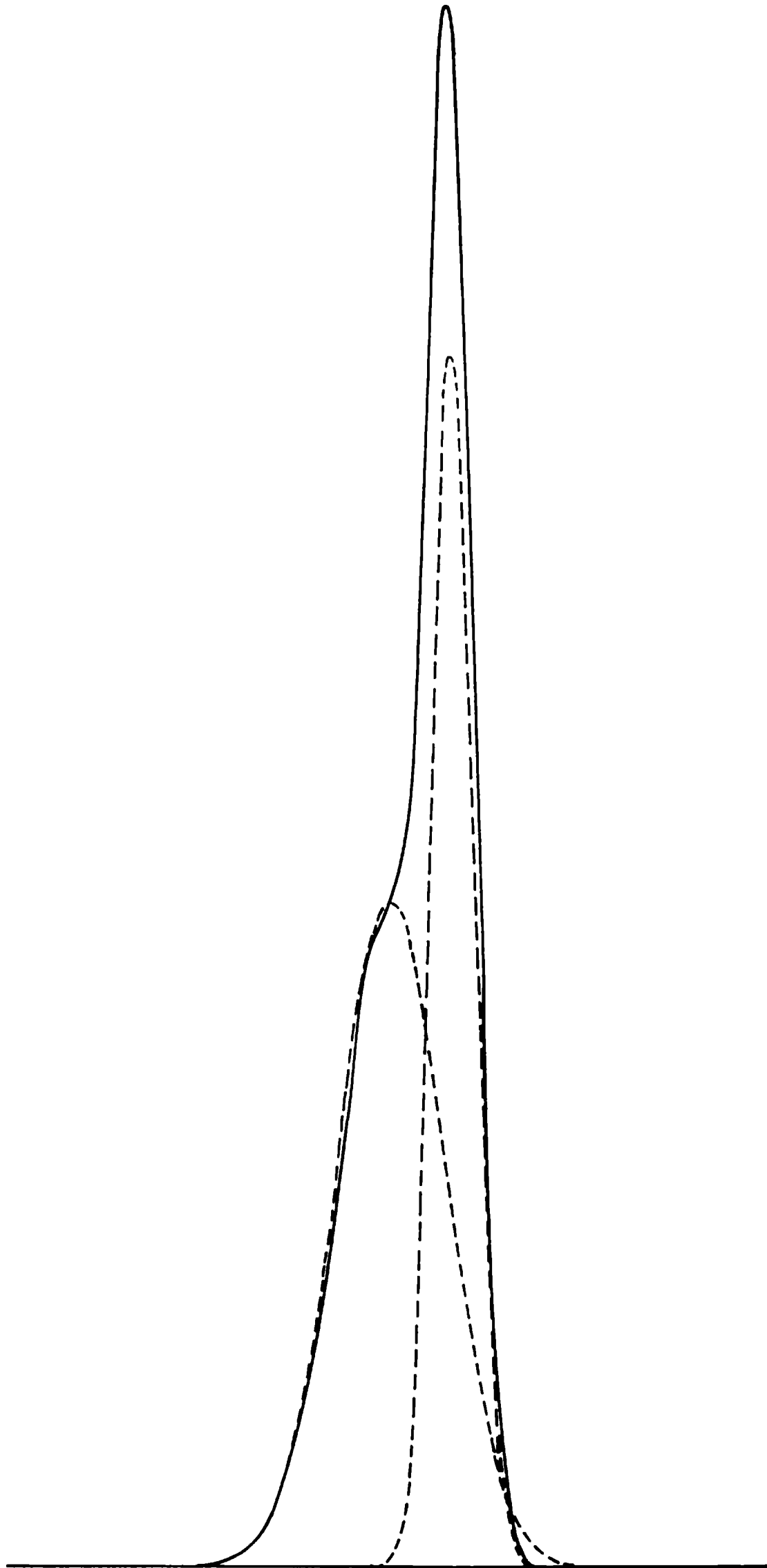


TABLA 23 Análisis superficial (XPS) de los catalizadores frescos.

CATALIZADOR	V _{2p3/2}	Ti _{2p3/2}	O _{1s}	O _{1s} ads	% V	% Ti	V/(V+Ti)
V ₂ O ₅	516,8	—	529,2	533,2	100	—	1,0
VT10	516,5	457,6	529,2	531,8	82	18	0,8
VT20	516,6	457,8	530,0	533,2	84	16	0,8
VT50	516,5	457,8	530,9	533,1	38	62	0,4
VT80	516,6	458,3	530,2	532,7	39	61	0,4
VT90	516,7	458,2	530,1	532,7	28	72	0,3
V ₂ O ₅	516,6	—	529,6	531,8	—	—	—(*)
TiO ₂	—	458,5	529,6	532,2	—	—	—(*)
V ₂ O ₅ +TiO ₂ sinterizado a 1100°C	516,5	457,8	529,6	531,6	—	—	—(*)

(*) Datos publicados por L. Andersson [51].

Estos valores de energía de enlace coinciden con los establecidos por L. Andersson, quien obtuvo la señal del Ti_{2p3/2} a 457,8 ev, al estudiar mezclas de V₂O₅+TiO₂ sinterizadas a 1100°C. A esta temperatura intermedia entre los puntos de fusión de ambos óxidos (V₂O₅, 690°C y TiO₂, 1830°C), se disuelve parte del TiO₂ en el V₂O₅ fundido generando una solución sólida.

El desplazamiento en aproximadamente 1 eV de la energía de enlace del Ti_{2p3/2} en las muestras VT80 y 90, puede deberse a la disolución de parte

del óxido de vanadio en el TiO_2 con la consecuente formación de una solución sólida [51].

1.4.1.1. Relación $V/(V+Ti)$ másico vs. superficial

Se calculó el área de la señal $\text{Ti}_{2p3/2}$ y a su vez se deconvolucionaron las señales ($V_{2p1/2}$ + O satélite + $V_{2p3/2}$), para obtener el área del $V_{2p3/2}$.

Finalmente se calculó la relación $V^{+5}/(V^{+5} + Ti^{+4})$ superficial. Utilizando los datos de Edax, se calculó esa relación en la masa.

Con estos datos se obtuvo el gráfico $V/V+Ti$ superficial vs. $V/V+Ti$ másico (fig. 28). En el mismo se observa que en la región de composiciones $0 < (V/(V+Ti)) < 0,4$ la concentración superficial de vanadio es mayor que la que cabría esperar de un comportamiento aditivo de las fases V_2O_5 y TiO_2 . Por el contrario, en la región de composiciones ricas en vanadio $0,4 < V/(V+Ti) < 1,0$ se observa un ligero empobrecimiento de la superficie de vanadio con respecto a la esperada en un comportamiento aditivo.

1.4.2. Catalizadores usados

En el espectro del catalizador V_2O_5 usado (fig.29) se observó el ensanchamiento de la señal de $V_{2p3/2}$. Su deconvolución (fig. 30) indicó la presencia de dos señales ubicadas a 516,8 ev y 515,4 ev, que corresponden a V^{+5} y V^{+4} [51]. Mediante la relación entre las áreas de ambas señales (% área V^{+5} / % área V^{+4}) se calcularon los porcentajes de ambos iones.

Los catalizadores usados que contienen titanio también presentaron la señal de $V_{2p3/2}$ formada por dos señales correspondientes a V^{+5} y V^{+4} . En ningún caso se observó que el titanio modificara su estado de oxidación.

El análisis de los catalizadores VT10 y VT20 indicó que su superficie estaba constituida únicamente por vanadio, no observándose la presencia de titanio. Mientras que en el resto de las muestras se produjo un aumento de la concentración de vanadio superficial.

En la Tabla 24 se muestran las energías de enlace correspondientes a V^{+5} y V^{+4} y titanio; los porcentajes de titanio, vanadio total, V^{+5} y V^{+4} y la dispersión superficial.

Fig. 29 Espectro XPS del catalizador V_2O_5 usado.

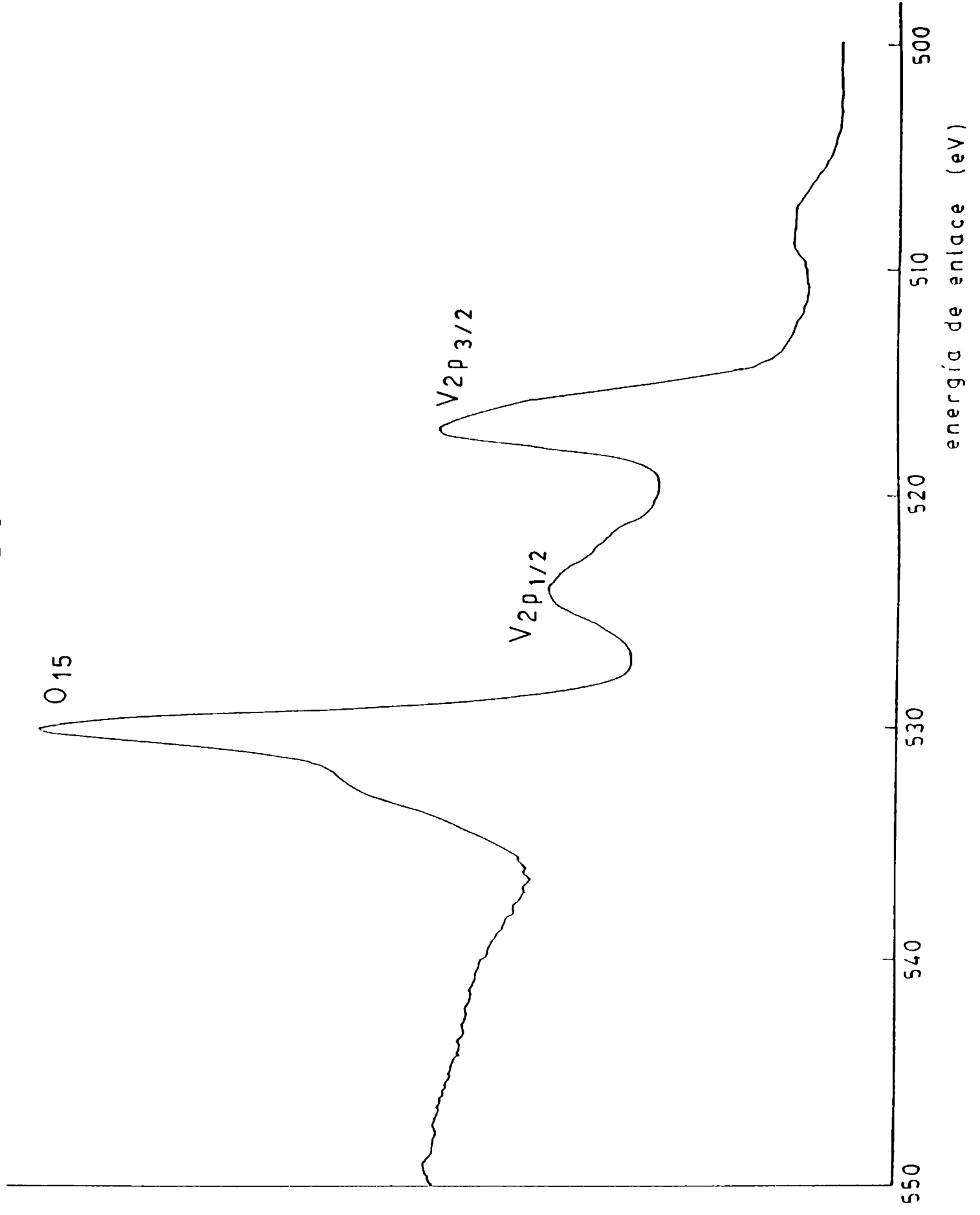
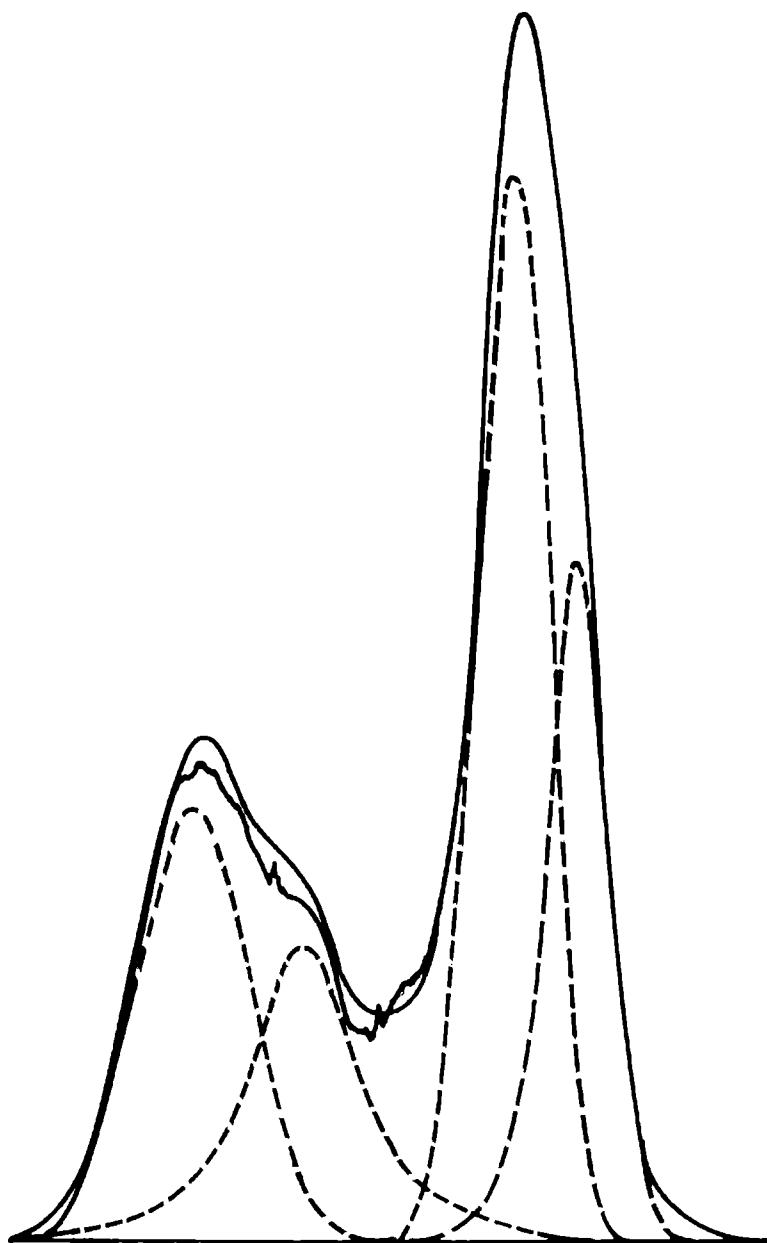


Fig. 30 Deconvolución de la señal del vanadio $V_{2p_{3/2}}$ de un espectro de XPS.



En la Tabla III.4.2. del Apéndice III.4. se presentan las relaciones de % de área vanadio(total) / % área titanio y % área V⁺⁵ / % área V⁺⁴, a partir de las cuales se calcularon los porcentajes presentados en la tabla siguiente.

TABLA 24 Análisis superficial (XPS) de los catalizadores usados

	<u>V205</u>	<u>VT10</u>	<u>VT20</u>	<u>VT50</u>	<u>VT80</u>	<u>VT90</u>
<u>BE VANADIO (V) [ev]</u>	516,8	516,4	517,0	516,9	516,3	516,7
<u>BE VANADIO (IV) [ev]</u>	515,4	515,2	515,6	515,5	515,0	515,4
<u>BE TITANIO [ev]</u>	—	—	—	458,5	458,3	458,3
<u>% VANADIO TOTAL</u>	100	100	100	57	36	51
<u>% TITANIO</u>	—	—	—	43	64	49
<u>% VANADIO (V)</u>	62	82	78	87	83	63
<u>% VANADIO (IV)</u>	38	18	22	13	17	37
<u>V/(V+Ti)</u>	1,0	1,0	1,0	0,6	0,4	0,5

1.5. ANALISIS MORFOLOGICO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

1.5.1. Catalizadores frescos

En las fotografías se observan las imágenes del V₂O₅ y de los sólidos VT, obtenidas por microscopía electrónica (aumento= x 2000, escala = 10μ).

Las muestras presentan partículas en forma de placas y agujas, que se caracterizan por un alto contenido de V₂O₅ y otras de aspecto granular que pertenecen al TiO₂.

1.5.2. Catalizadores usados

En las fotografías se observa la morfología de las partículas de los catalizadores usados.

Una vez usados en la reacción, los catalizadores modificaron completamente su morfología. Las placas y agujas que presentaban inicialmente se escinden en fracciones más pequeñas. Esto podría deberse a que en algunos catalizadores usados se produjo una disminución de la intensidad del plano (010) de la fase de V_2O_5 , mientras que en otros desapareció dicha señal.

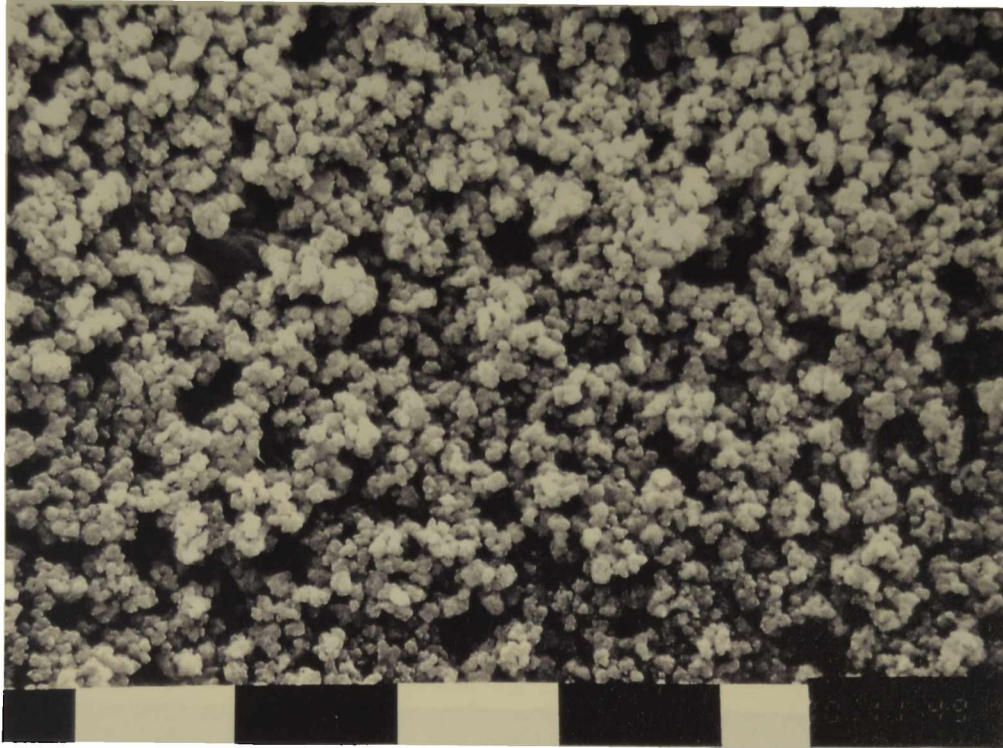
1.6. CARACTERISTICAS TEXTURALES (S_{BET})

Los catalizadores presentan una superficie específica baja, según puede observarse en la siguiente tabla:

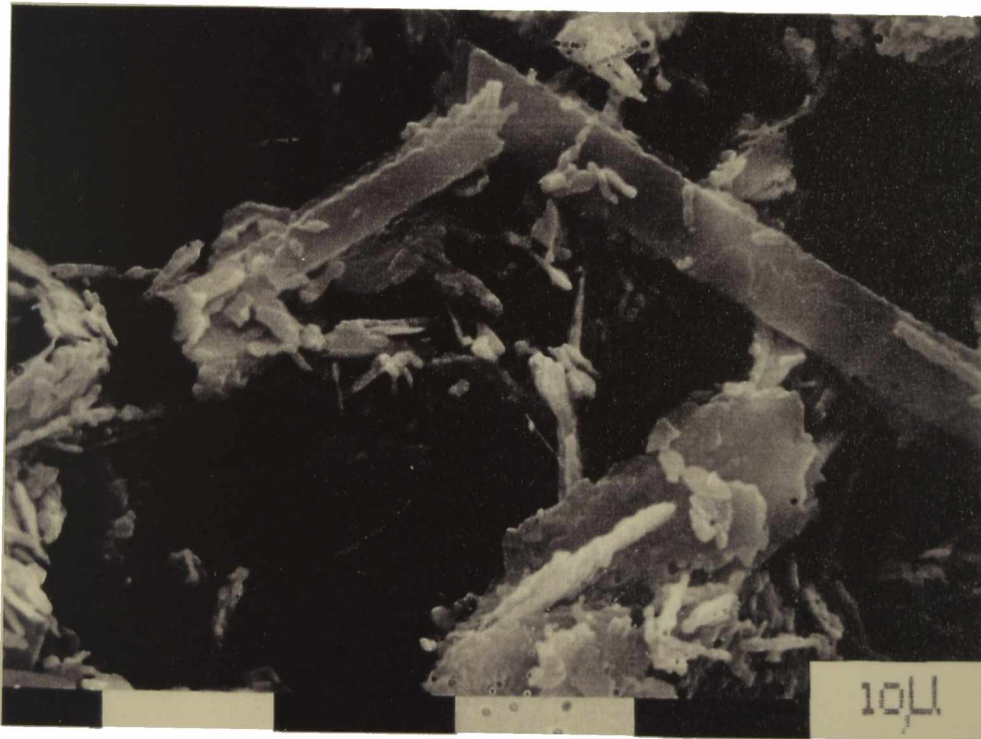
TABLA 25 Superficie específica S_{BET} de los catalizadores frescos.

MUESTRA	S_{BET} (m ² /g)
V_2O_5	2,6
VT10	1,6
VT20	2,2
VT50	9,4
VT80	5,3
VT90	4,6

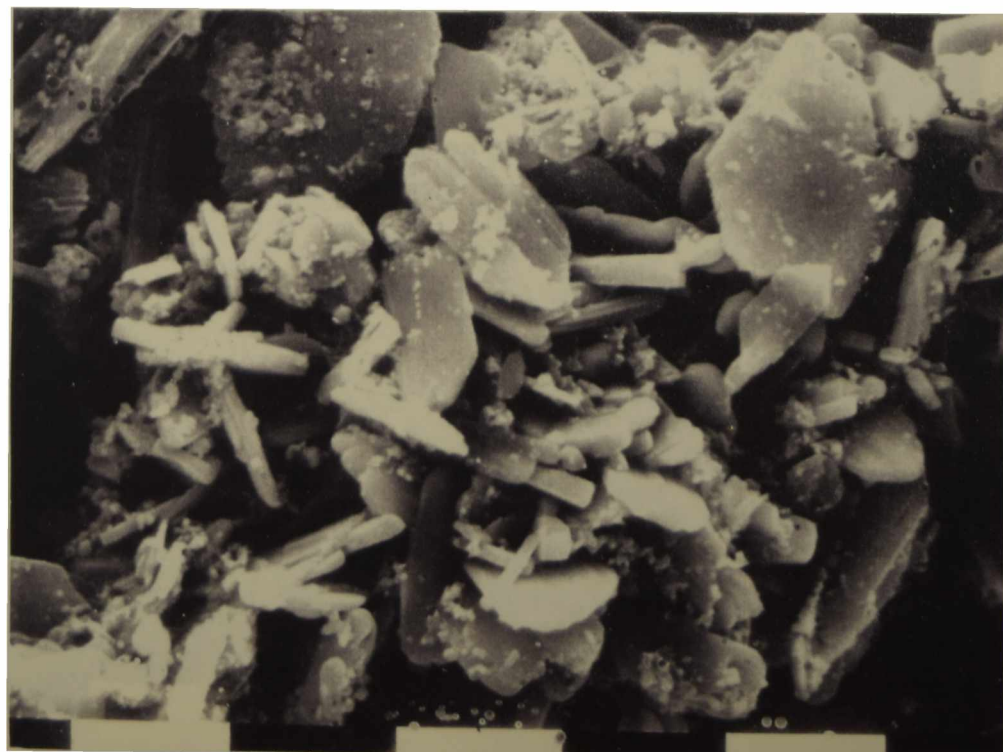
FOTOGRAFIAS del análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los catalizadores frescos. Aumento: x 2000, escala: 10 μ .



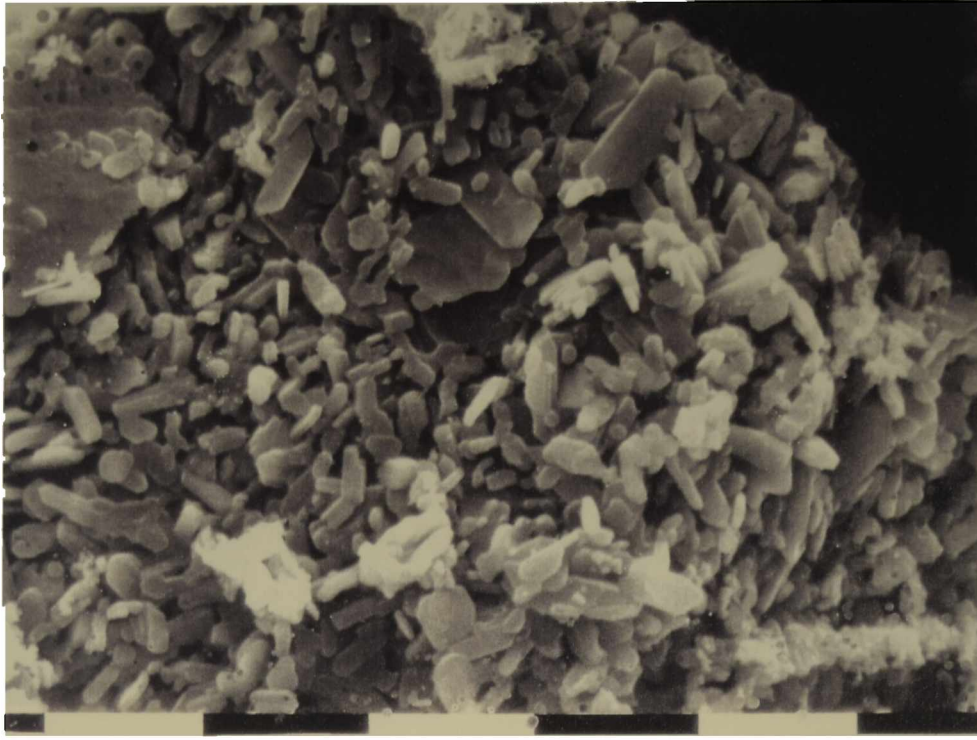
TiO₂ ANATASA



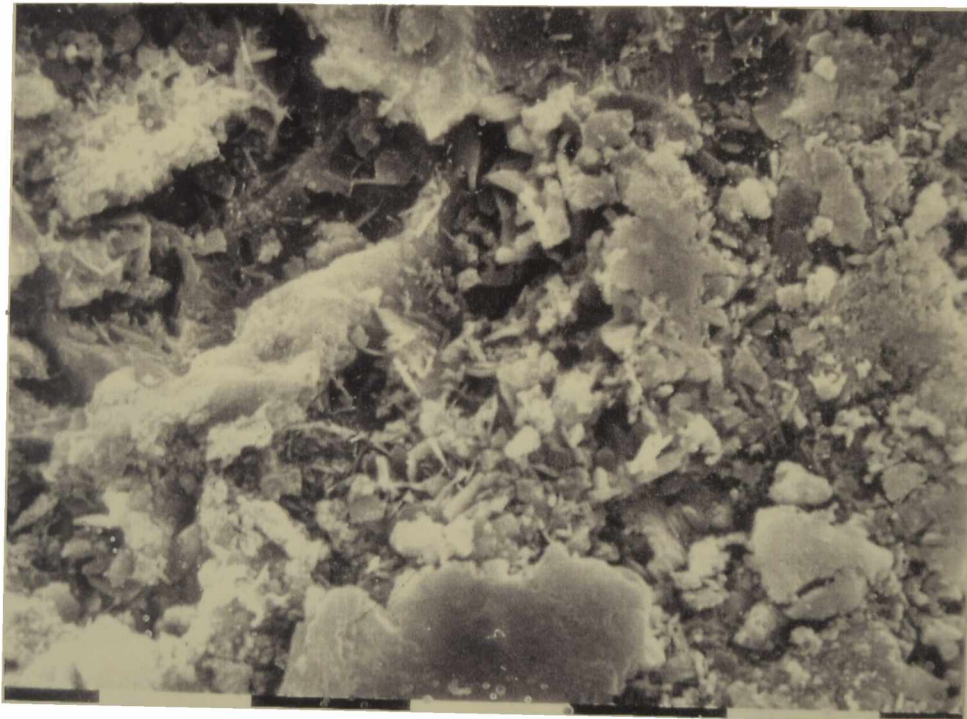
V₂O₅ FRESCO



VT10 FRESCO



VT20 FRESCO



VT50 FRESCO



VT80 FRESCO

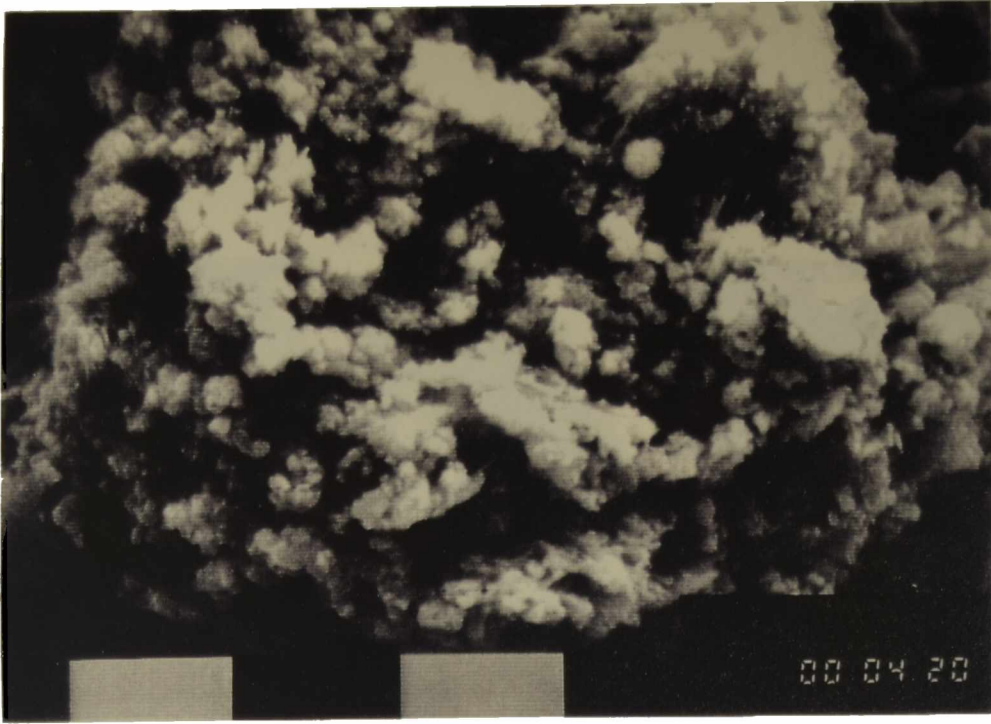


VT90 FRESCO

FOTOGRAFIAS del análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los catalizadores usados. Aumento: x 2000, escala: 10 μ .



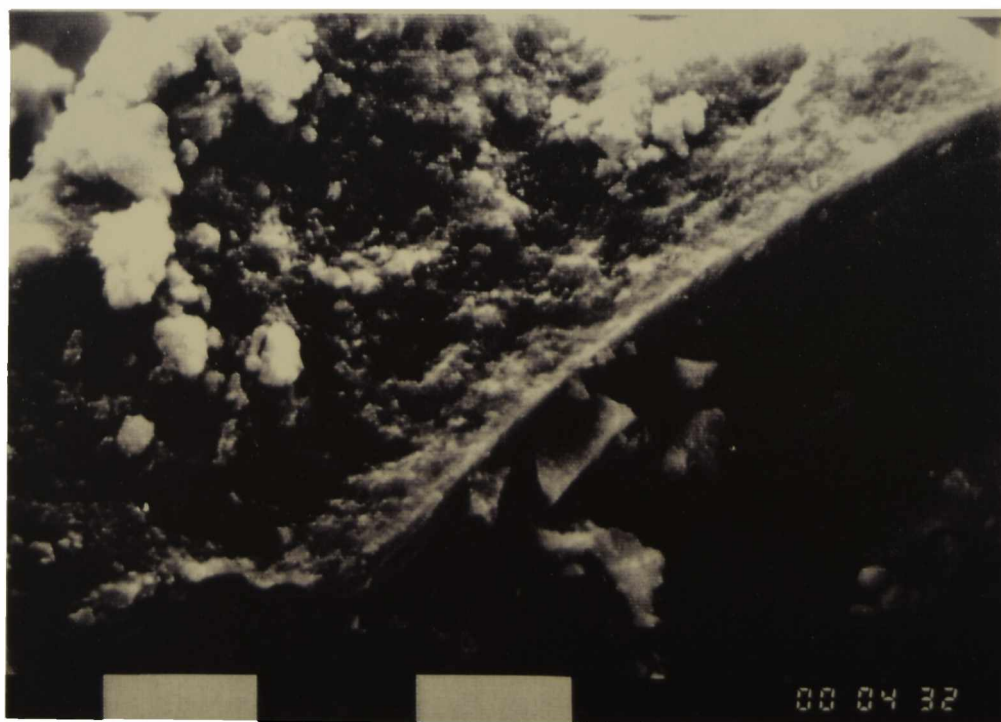
V₂O₅ USADO



VT10 USADO



VT20 USADO



VT50 USADO



VT80 USADO



VT90 USADO

1.7. ANALISIS POR REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Como primera etapa del estudio se realizaron las reducciones a temperatura programada entre 100°C y 600°C de todas las muestras. Los diagramas obtenidos se muestran en la fig. 31. En este rango de temperatura no se produce la reducción del TiO₂ anatasa o rutilo. La señal que se observa en el diagrama G de la fig. 31 corresponde a la deshidroxilación del TiO₂.

Luego se hicieron ensayos deteniendo la reducción a las temperaturas correspondientes a cada uno de los picos de los termogramas y se caracterizaron las fases presentes por distintas técnicas espectroscópicas.

1.7.1. Caracterización de los sólidos reducidos

Análisis por difracción de Rayos X Los espectros de difracción de Rayos X de los sólidos reducidos se realizaron entre $15^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$. Los mismos se muestran en las figs. 32 a 37; y en el Apéndice III.5. (secciones III.5.1., III.5.2., III.5.3., III.5.4., III.5.5., III.5.6.) se presenta el análisis detallado de las señales de difracción.

En la fig. 38, se comparan las contribuciones de los planos (010), (101) y (400) del pentóxido de vanadio en las muestras frescas.

Análisis infrarrojo En las figuras 39 a 44, se presentan los espectros comparados de las muestras frescas con sus correspondientes reducidas. En la Tabla 26 se muestran las posiciones de las bandas de infrarrojo de los enlaces V=O y V-O-V en función de la temperatura de reducción. En algunos casos (indicados con un guión) dichas bandas no fueron detectadas.

Fig. 31 Diagramas de reducción a temperatura programada (TPR): (A) V_2O_5 , (B) VT10, (C) VT20, (D) VT50, (E) VT80, (F) VT90 y (G) TiO_2 .

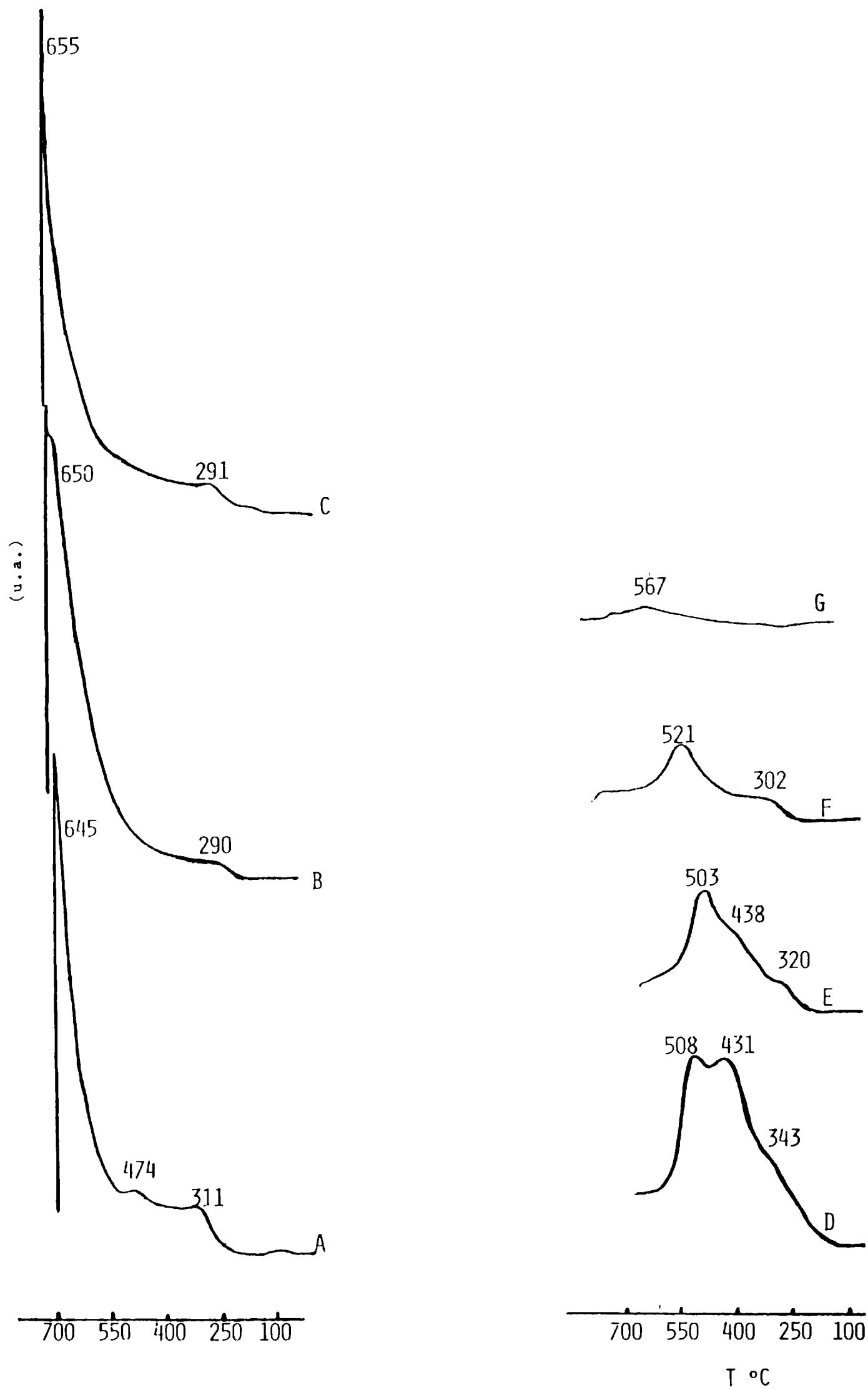


Fig. 32 Diagramas de difracción de rayos X de la muestra V_2O_5 reducida a: (A) 311°C (4000 cps), (B) 474°C y (C) 645°C .

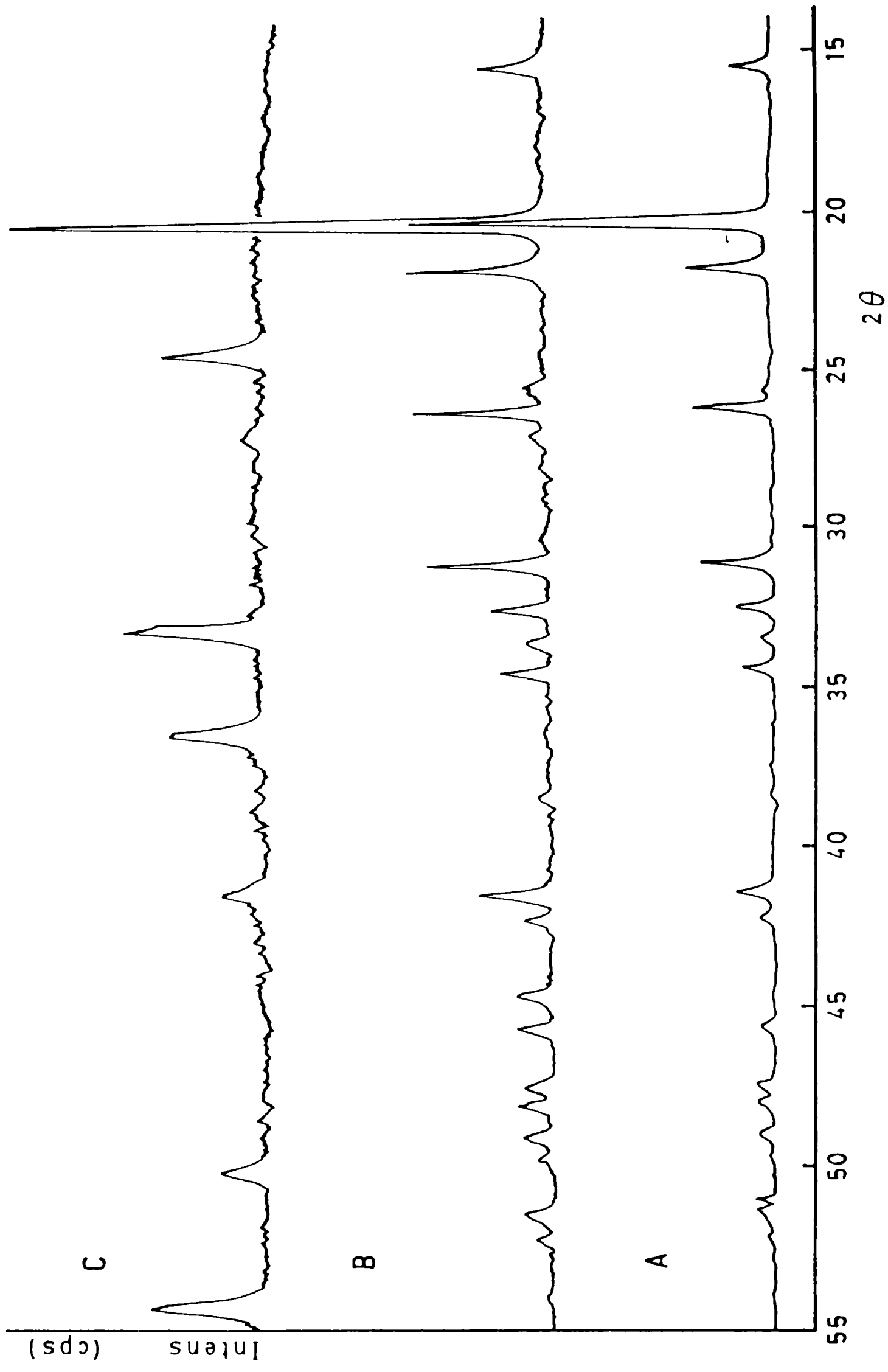


Fig. 33 Diagramas de difracción de rayos X de la muestra VT10 reducida a: (A) 290°C y (B) 650°C.

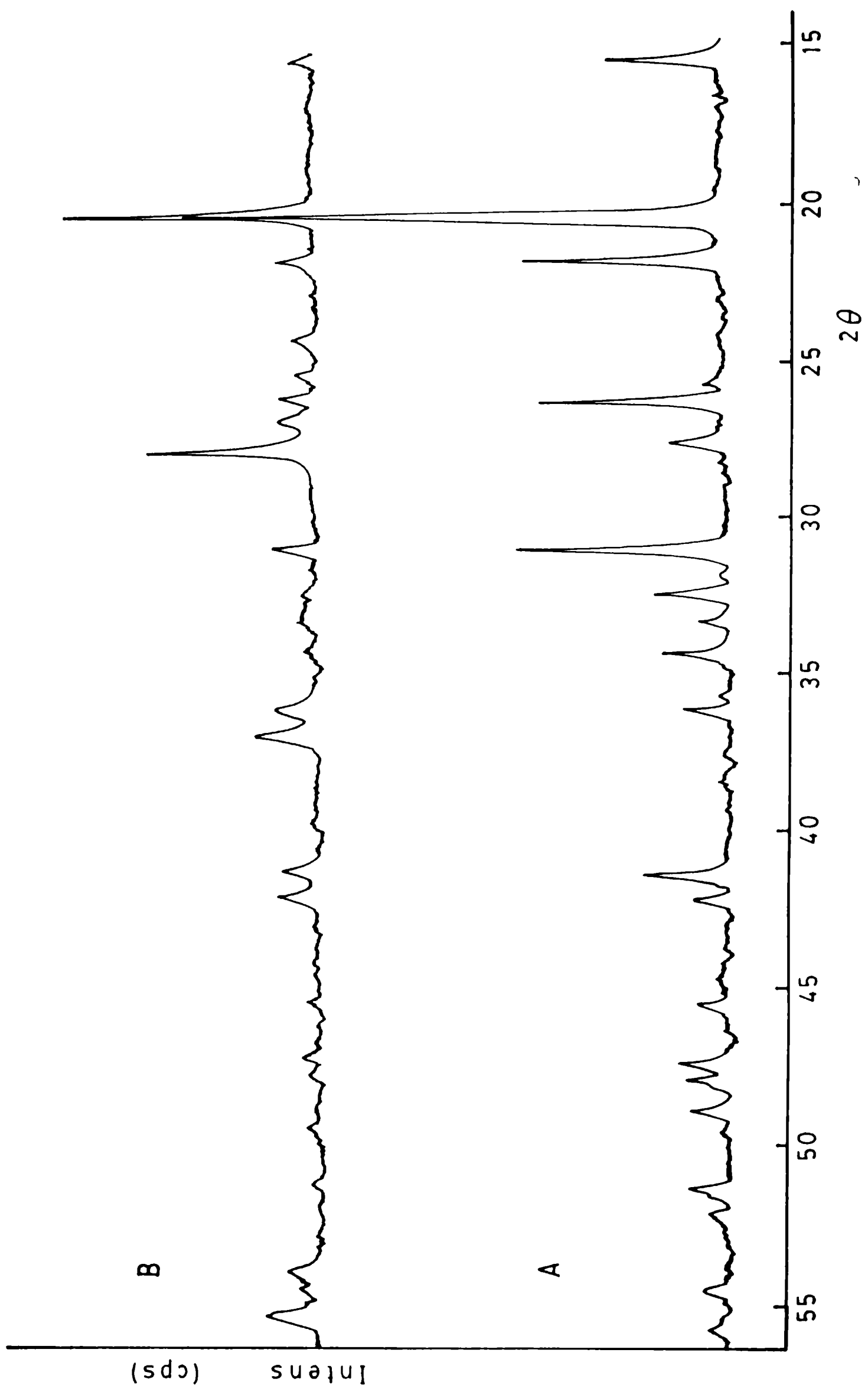


Fig. 34 Diagramas de difracción de rayos X de la muestra VT20 reducida a: (A) 291°C y (B) 655°C.

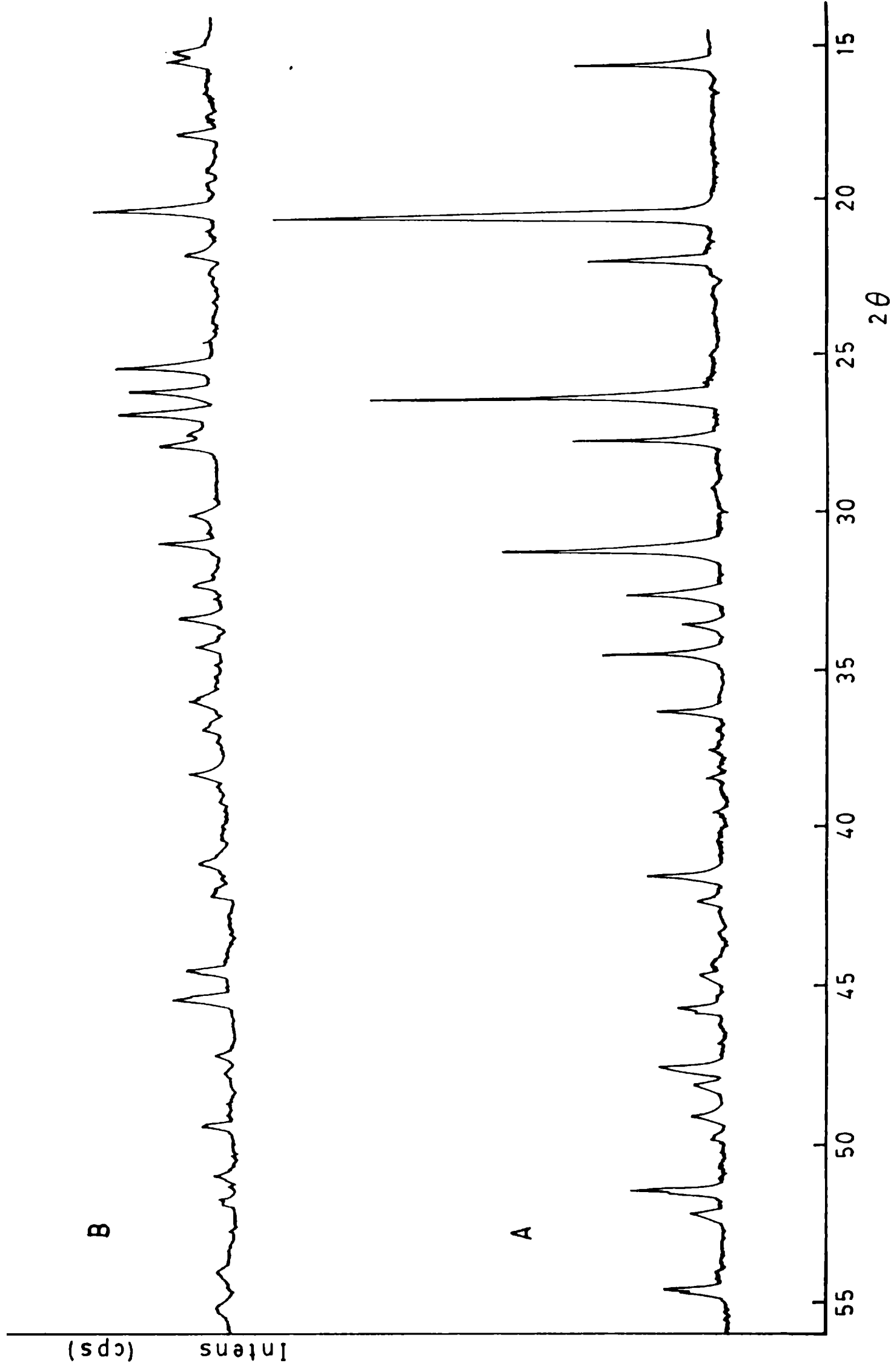


Fig 35 Diagramas de difracción de rayos X de la muestra VT50 reducida a: (A) 343°C, (B) 431°C y (C) 508°C.

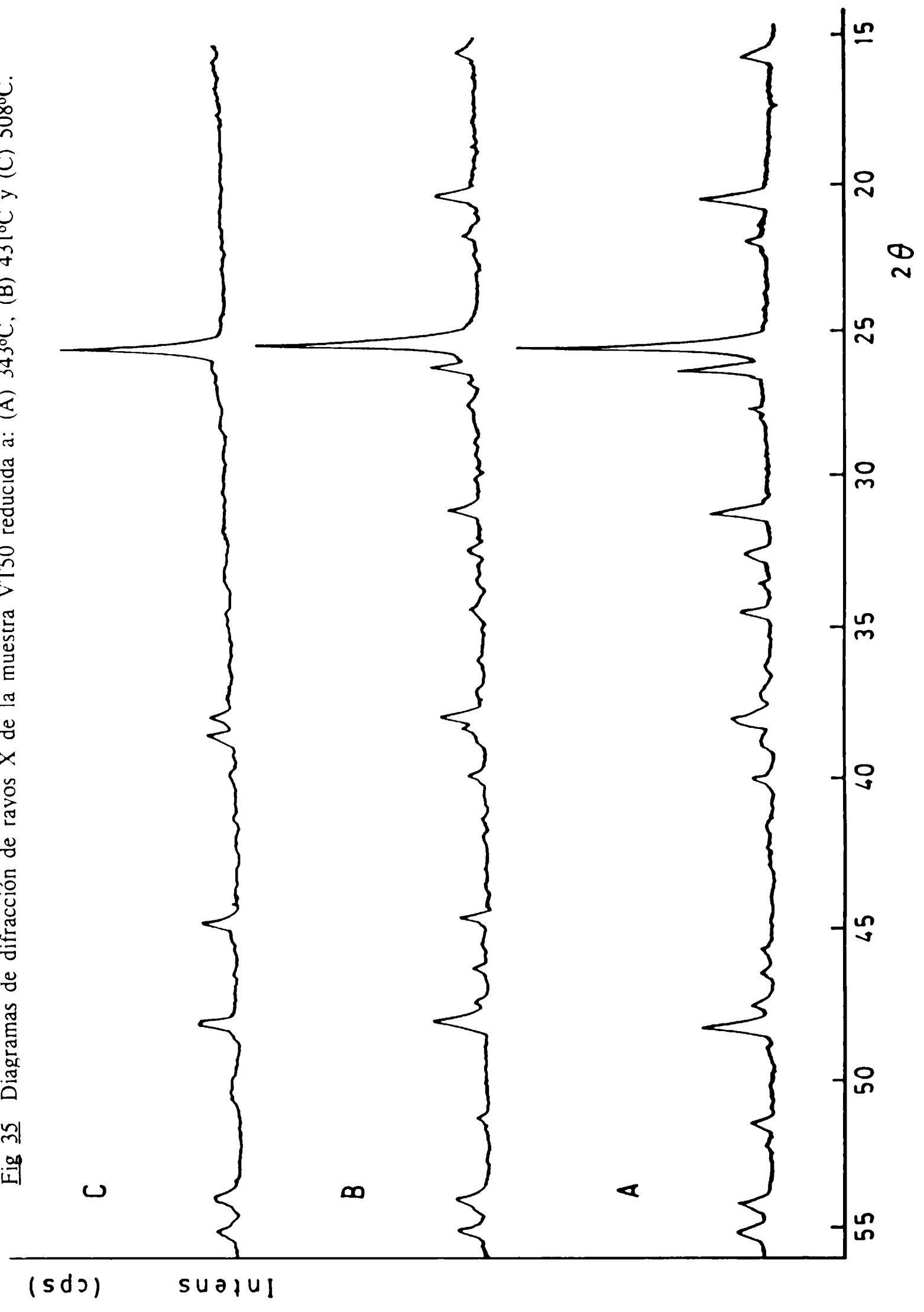


Fig 36 Diagramas de difracción de rayos X de la muestra VT80 reducida a: (A) 320°C, (B) 438°C y (C) 503°C.

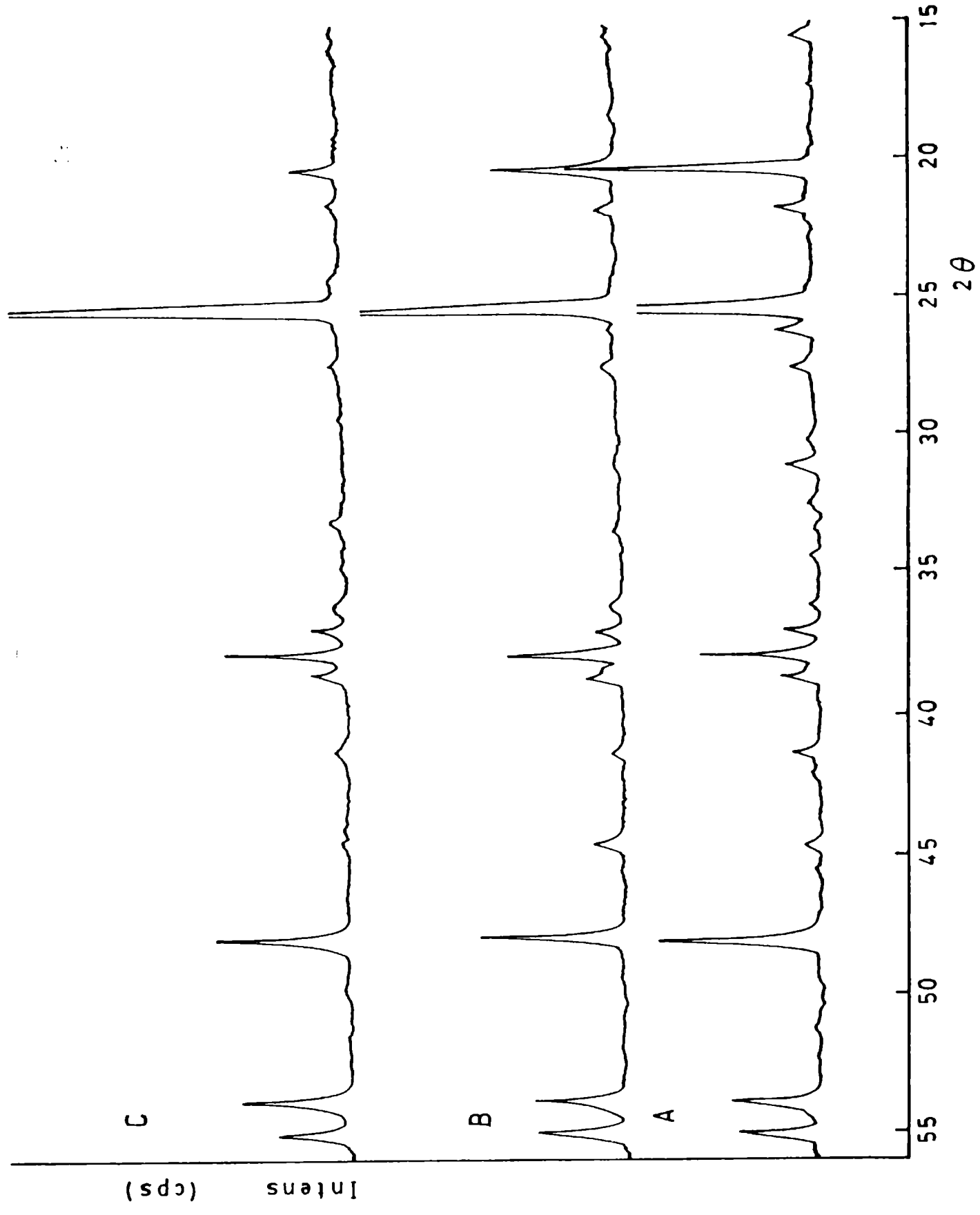


TABLA 26 Bandas infrarrojas de los enlaces V=O y V-O-V, en las muestras frescas y en las distintas etapas de reducción.

<u>MUESTRA</u>	<u>TEMP. (°C)</u>	<u>FRECUENCIA [cm⁻¹]</u>	
		<u>V=O</u>	<u>V-O-V</u>
V205	FRESCA	1021	816
	311	1019	810
	474	1016	815
	645	—	—
VT10	FRESCA	1021	815
	290	1021	815
	650	1012	—
VT20	FRESCA	1023	820
	291	1019	819
	655	1014	811
VT50	FRESCA	1023	810
	343	1014	815
	431	999	—
	508	1001	—
VT80	FRESCA	1031	809
	320	1031	—
	438	1003	—
	503	1000	—
VT90	FRESCA	1031	—
	302	1029	—
	521	1012	—

Fig 37 Diagramas de difracción de rayos X de la muestra VT90 reducida a: (A) 302°C y (B) 521°C.

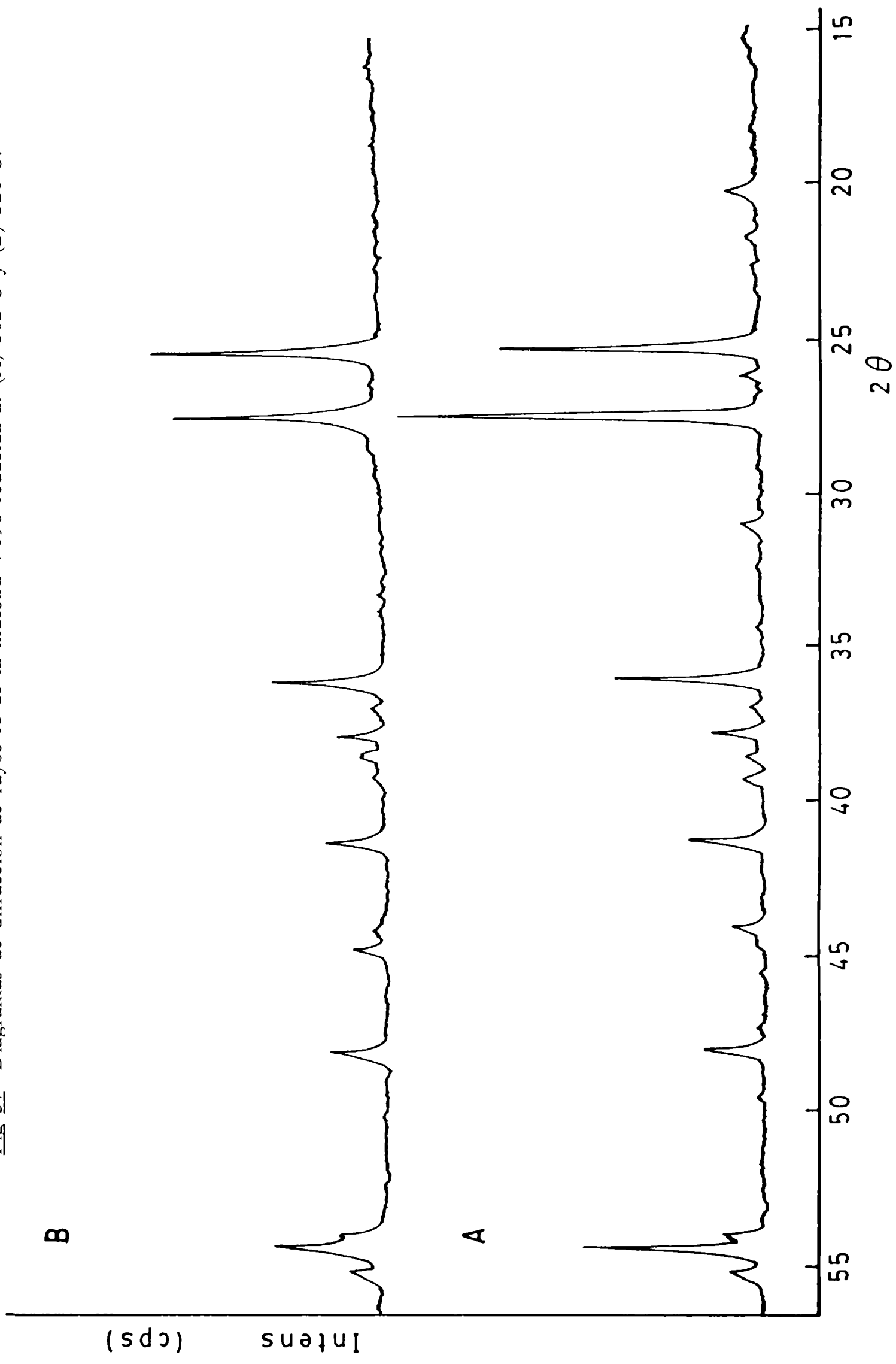


Fig 38 Comparación de las intensidades de las líneas de difracción de rayos X de los planos (001), (110) y (400) de la fase V_2O_5 de los catalizadores: (A) VT10, (B) VT20, (C) VT50, (D) VT80 y (E) VT90. Planos: a= (001), b= (110) y c= (400)

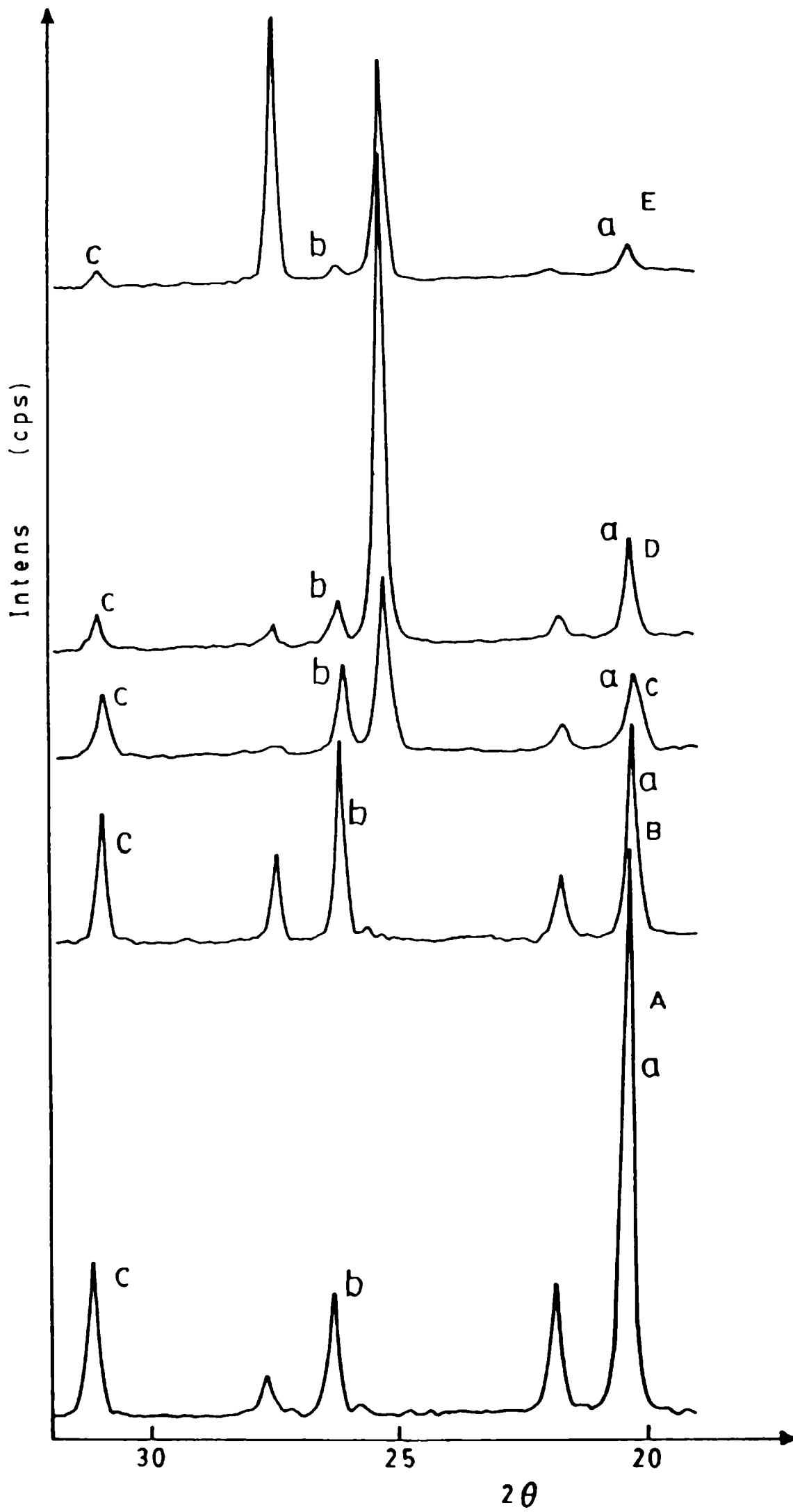


Fig. 39 Espectros de infrarrojo de la muestra V_2O_5 : (A) fresca, y reducida a (B) 311°C, (C) 474°C y (D) 645°C.

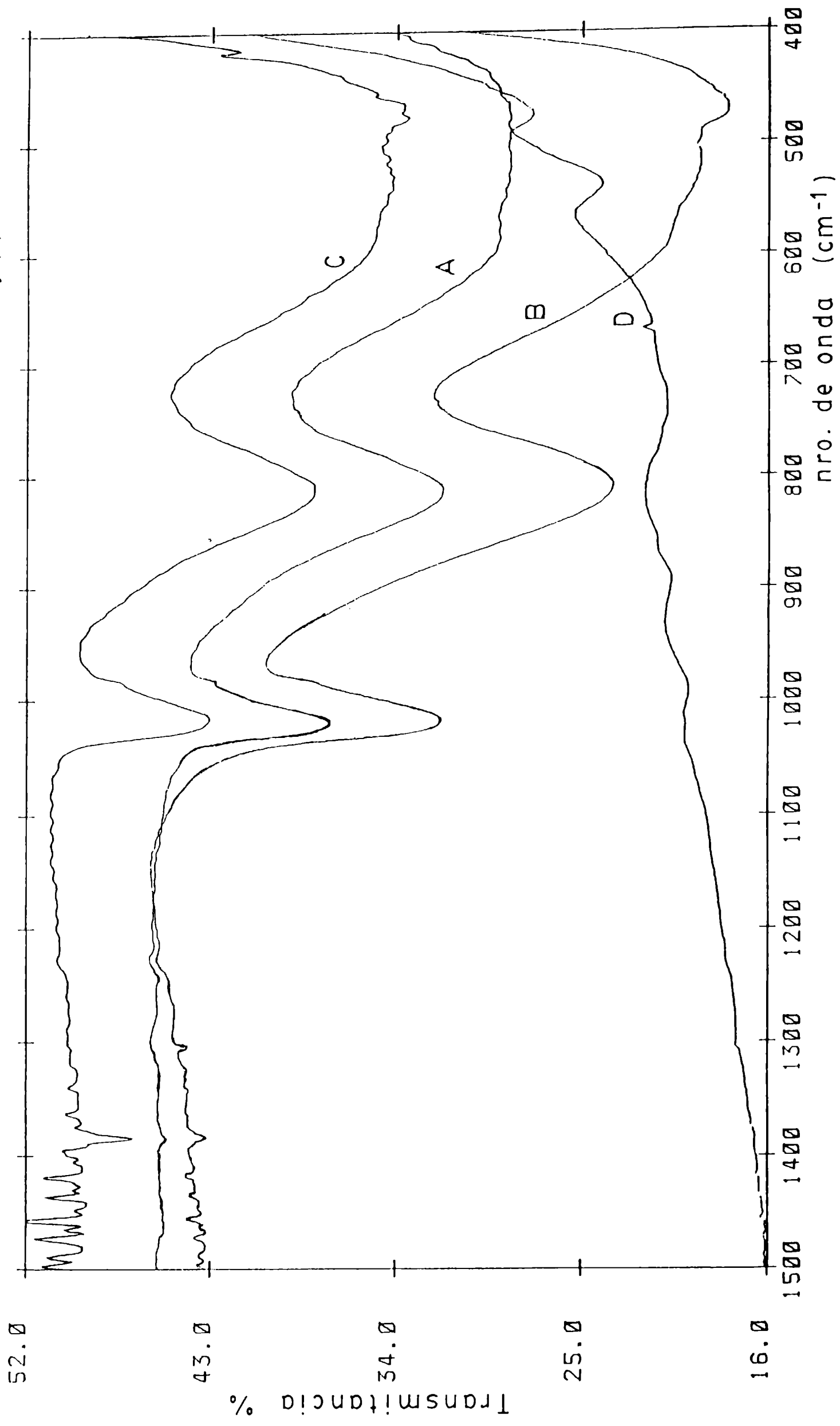


Fig. 40 Espectros de infrarrojo de la muestra VT10: (A) fresca, y reducida a (B) 290°C y (C) 650°C.

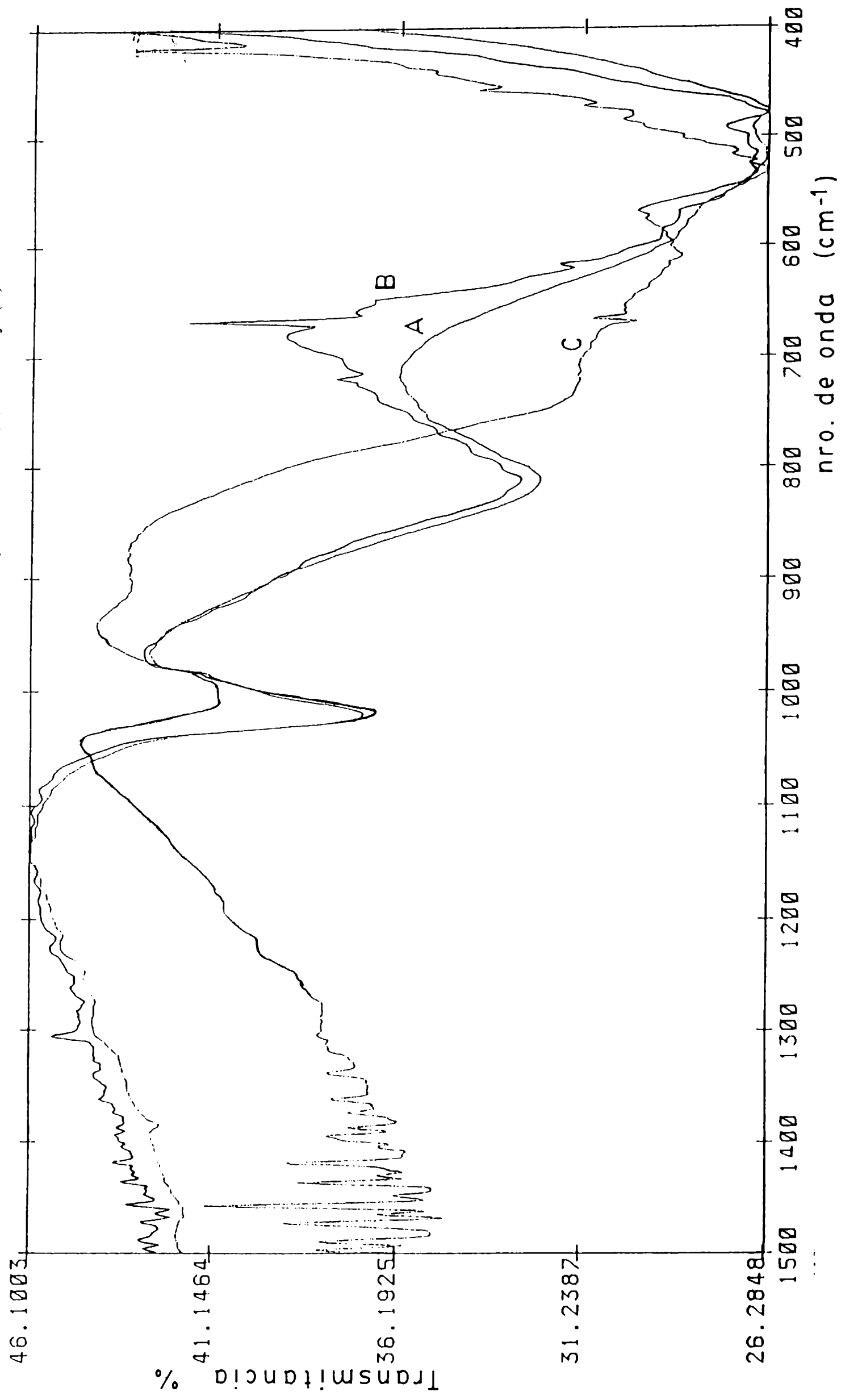


Fig. 41 Espectros de infrarrojo de la muestra VT20: (A) fresca, y reducida a (B) 291°C y (C) 655°C.

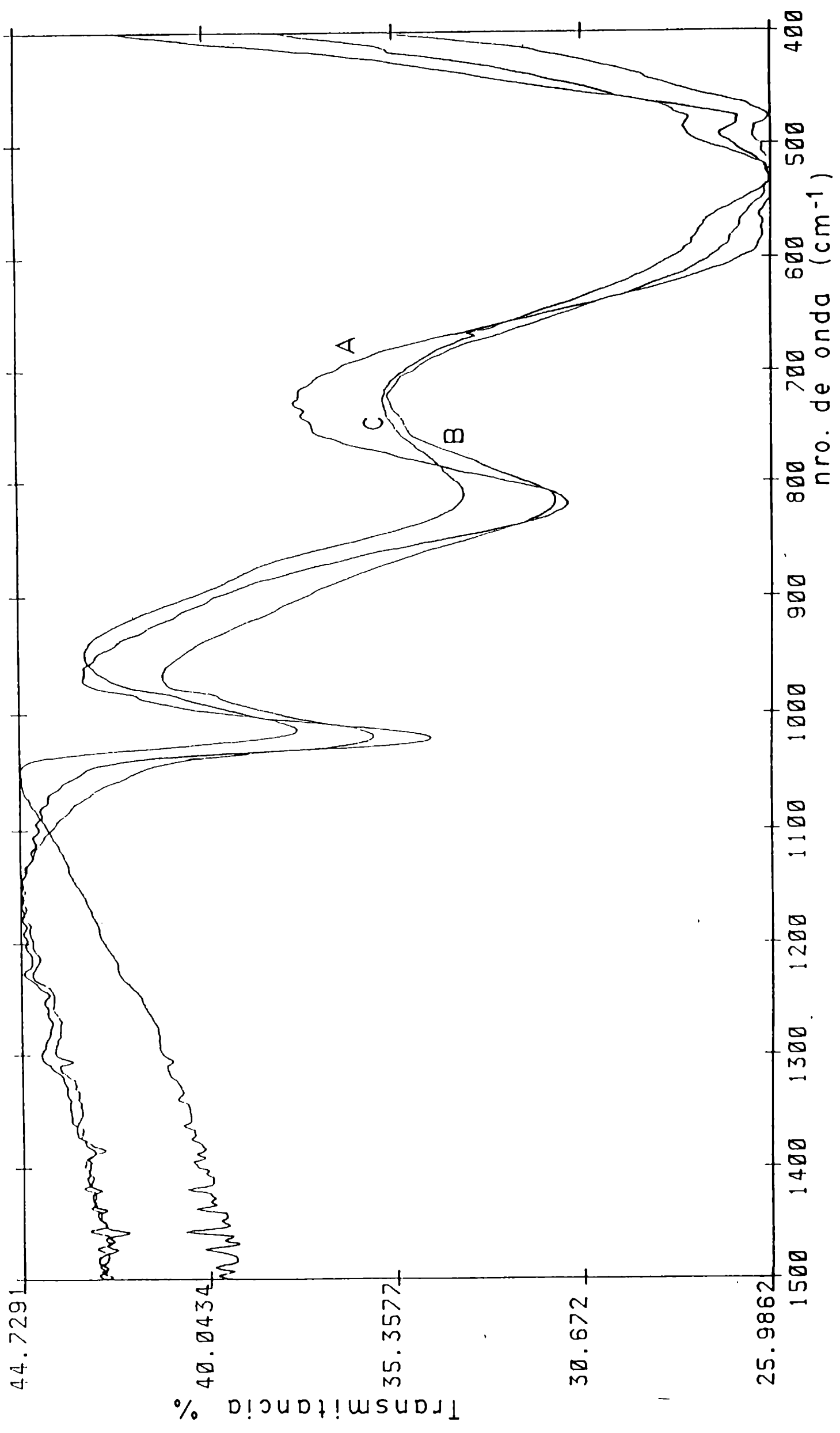


Fig. 42 Espectros de infrarrojo de la muestra VT50: (A) fresca, (B) 343°C, (C) 431°C y (D) 508°C.

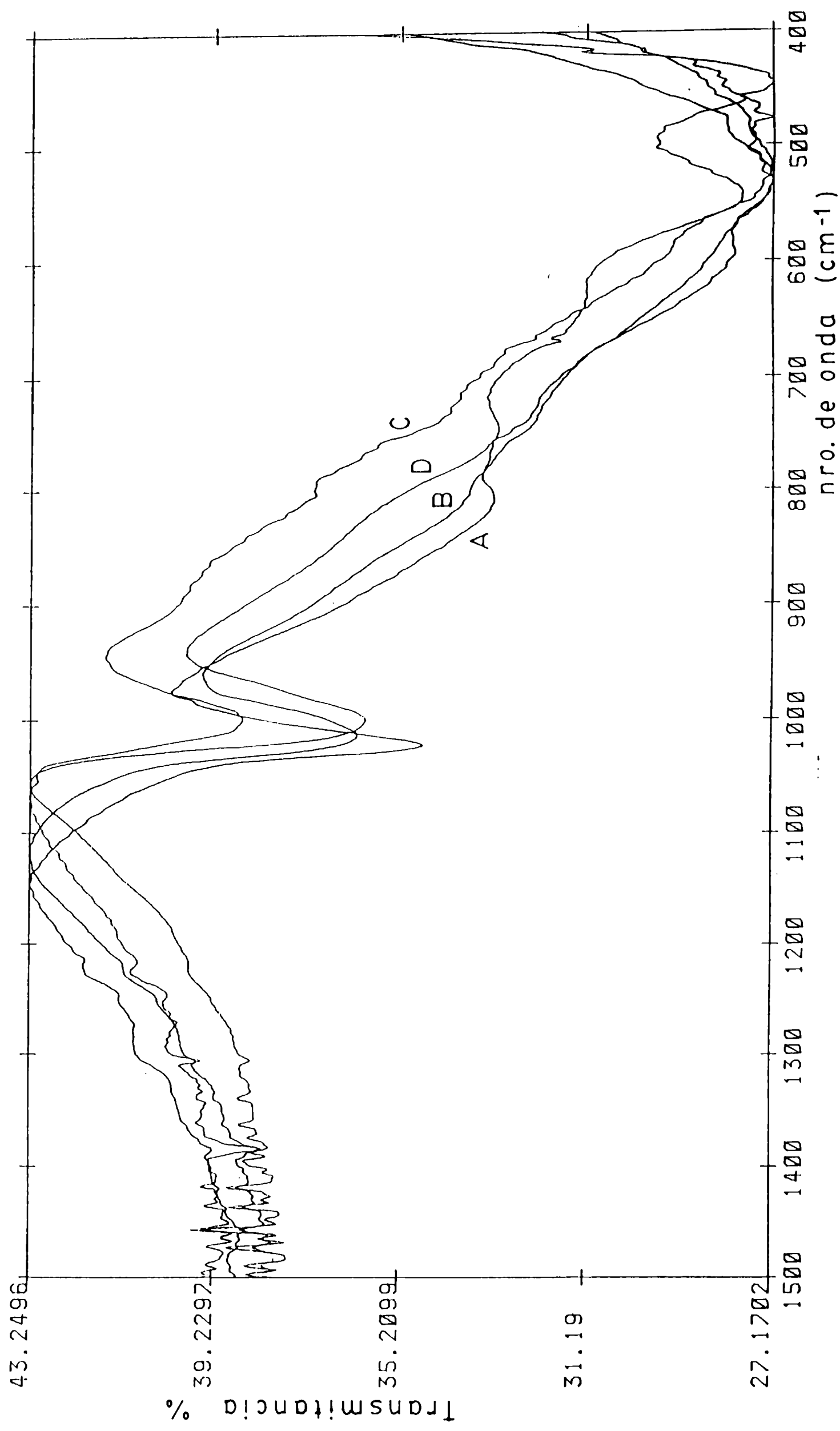


Fig. 43 Espectros de infrarrojo de la muestra VT80: (A) fresca, (B) 320°C, (C) 438°C y (D) 503°C.

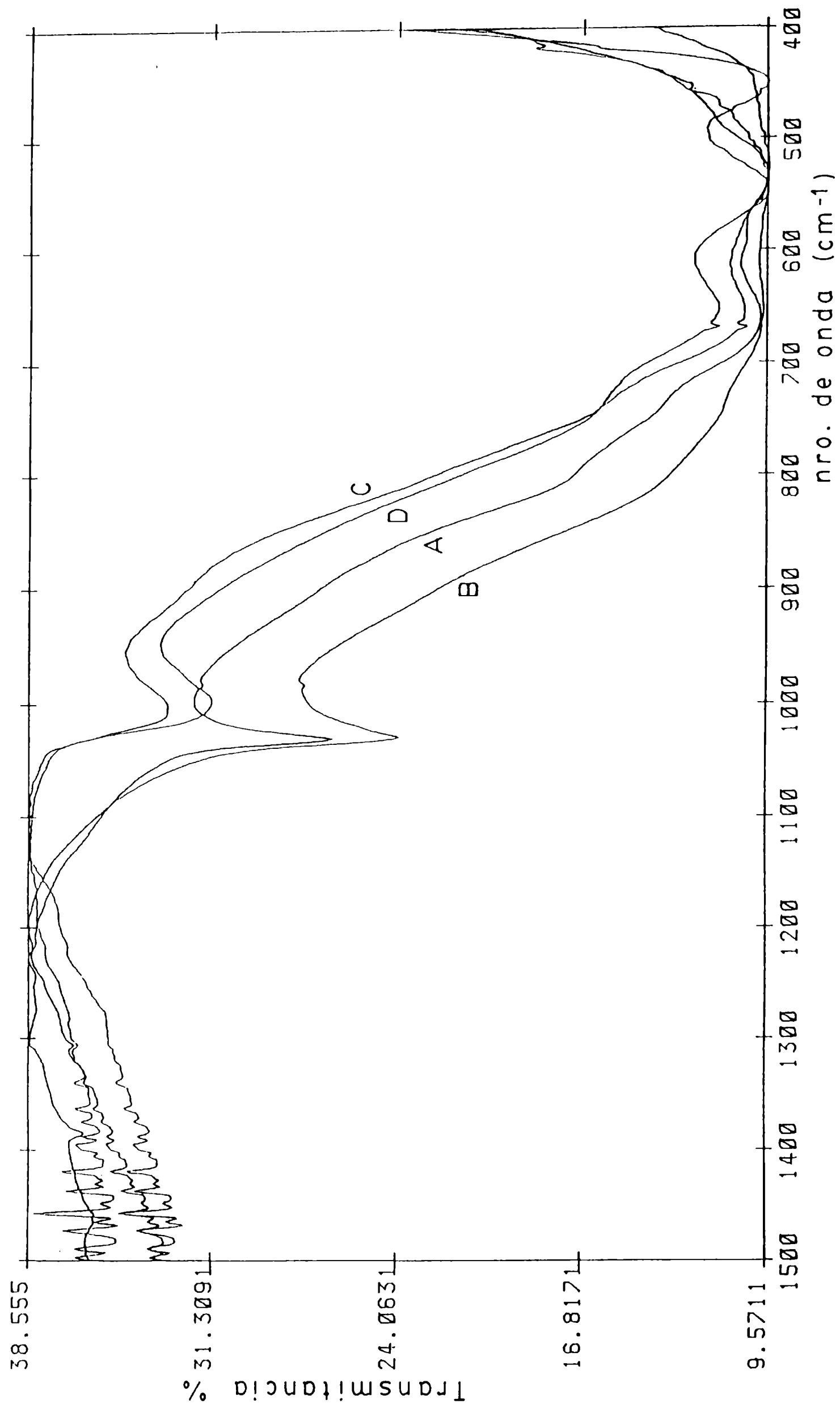
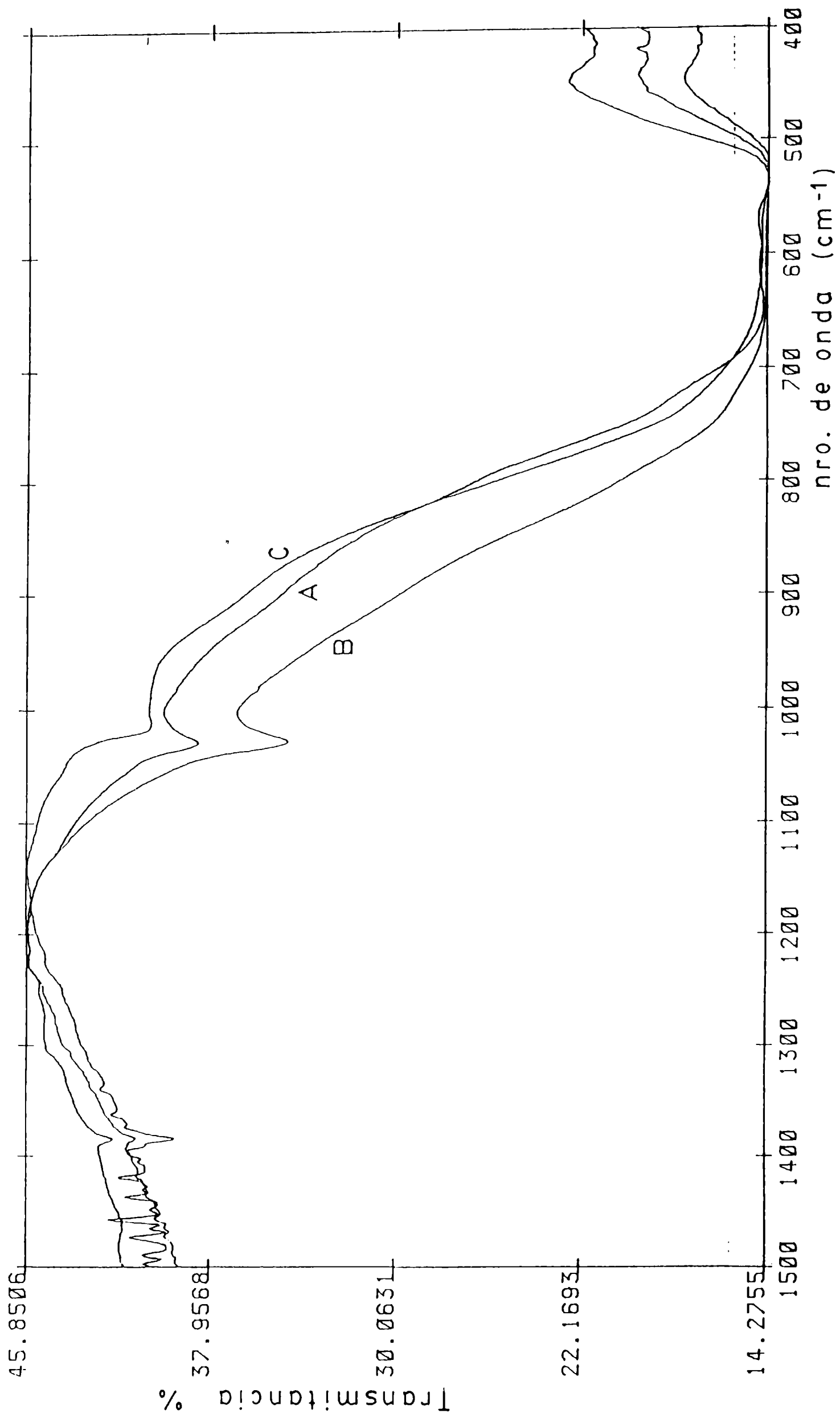


Fig. 44 Espectros de infrarrojo de la muestra VT90: (A) fresca, y reducida a (B) 302°C y (C) 521°C.



El análisis detallado de los resultados de los análisis de difracción de Rayos-X e infrarrojo, permitió identificar las fases que estaban presentes en las muestras frescas y reducidas.

Además se estableció que las fases de TiO_2 no sufrían modificaciones. En la Tabla 27, se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 27 Fases identificadas por difracción de Rayos X e infrarrojo, en las muestras frescas y reducidas.

<u>MUESTRA</u>	<u>FRESCA</u>	<u>TEMPERATURA DE REDUCCION ($^{\circ}C$)</u>		
		<u>I₁</u>	<u>I₂</u>	<u>I₃</u>
		311 $^{\circ}C$	474 $^{\circ}C$	645 $^{\circ}C$
V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	$V_2O_5, VO_2(B)$	V_2O_3
		290 $^{\circ}C$	—	650 $^{\circ}C$
VT10	V_2O_5	V_2O_5	—	V_2O_5, V_2O_4
		291 $^{\circ}C$	—	655 $^{\circ}C$
VT20	V_2O_5	V_2O_5	—	V_2O_5, V_6O_{13}
		343 $^{\circ}C$	431 $^{\circ}C$	508 $^{\circ}C$
VT50	V_2O_5	V_2O_5	$V_2O_5, V_2O_4, V_6O_{13}$ amorfo	$VO_2(B), V_2O_4$ amorfo
		320 $^{\circ}C$	438 $^{\circ}C$	503 $^{\circ}C$
VT80	V_2O_5	V_2O_5	$V_2O_5, VO_2(B)$	V_2O_5

302 °C

521 °C

VT90

V₂O₅V₂O₅V₆O₁₃

Análisis por microscopía electrónica En las fotografías se observan los resultados obtenidos en el análisis microscópico de los sólidos reducidos. Para su mejor comparación todas se han analizado con el mismo aumento (x 2000).

Análisis de las muestras reducidas por microsonda EDAX En la siguiente Tabla se muestran los resultados comparados del análisis realizado con la microsonda en las muestras frescas y su correspondiente reducida:

TABLA 28 Análisis de los contenidos de vanadio y titanio (expresados como V₂O₅ y TiO₂) por microscopía electrónica de los catalizadores reducidos por TPR.

<u>MUESTRA</u>	<u>ESTADO</u>	<u>% P/P V₂O₅</u>	<u>%P/P TiO₂</u>
	fresca	90,0	10,0
VT10	red. 290°C	93,6	6,4
	fresca	86,9	13,1
VT20	red. 291°C	84,8	15,1 (*)
		92,5	7,5 (*)
		63,3	36,7 (*1)
	fresca	57,6	42,4
VT50	red. 343°C	60,0	40,0
	red. 431°C	76,6	23,4
		54,1	45,9
	fresca	27,9	72,0
VT80	red. 320°C	26,9	73,1
	red. 438°C	29,8	70,1

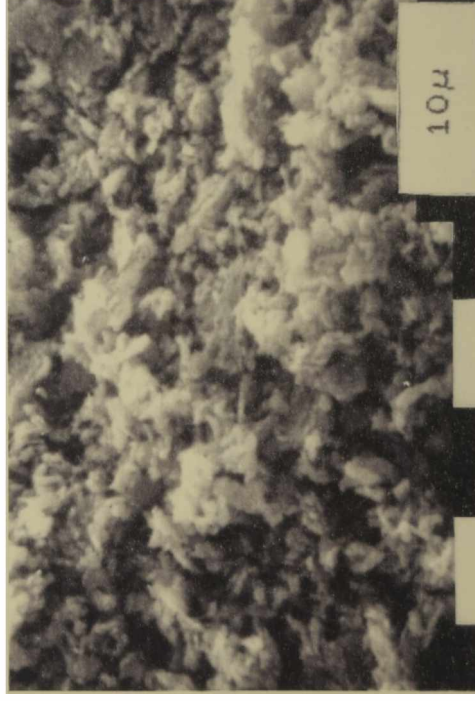
FOTOGRAFIAS del análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los sólidos reducidos por TPR. Aumento: x 2000, escala: 10 μ .

(1) Morfología del V₂O₅ reducido en cada etapa del análisis por TPR.

(1.A) 311^oC



(1.B) 474^oC



(1.C) 655^oC

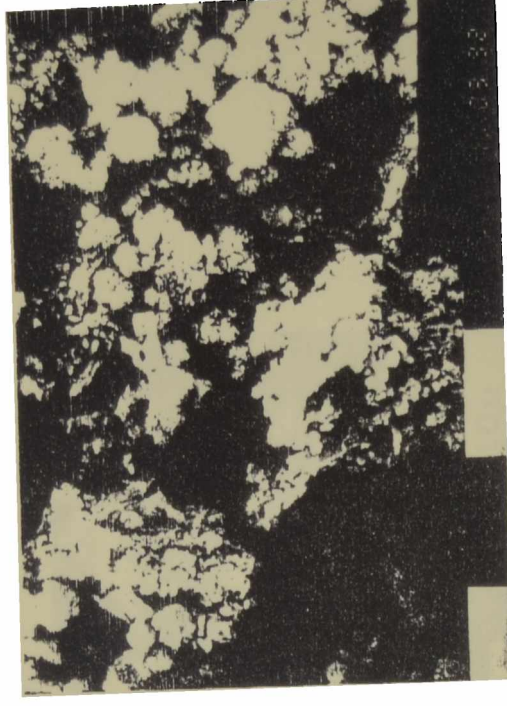


(2) Morfología del VT10 reducido en cada etapa del análisis por TPR.

(2.A) 2900°C

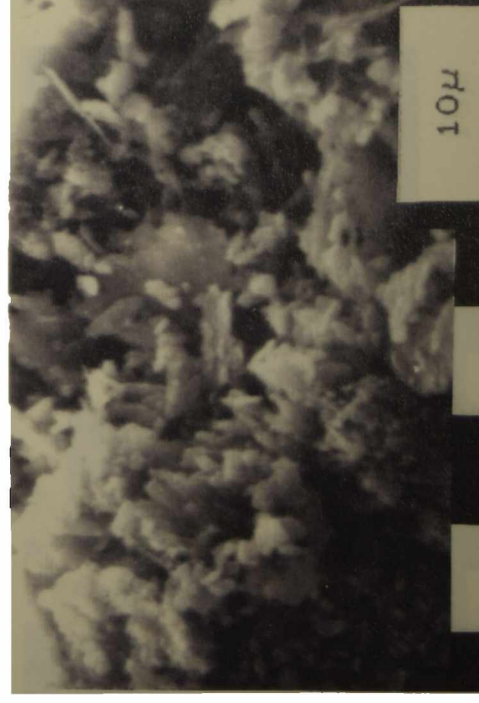


(2.B) 6500°C



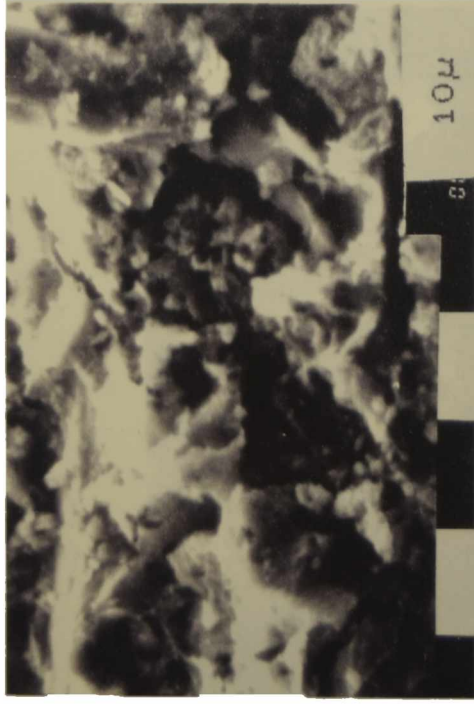
(3) Morfología del VT20 reducido en cada etapa del análisis por TPR.

(3.A) 2910°C

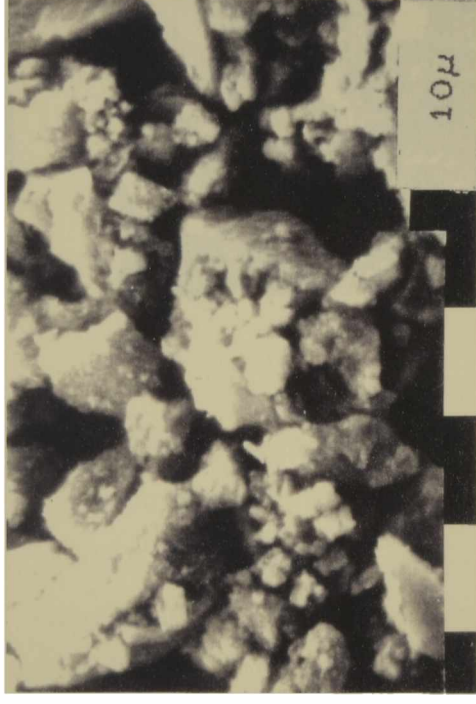


(4) Morfología del VT50 reducido en cada etapa del análisis por TPR.

(4.A) 343°C



(4.B) 431°C

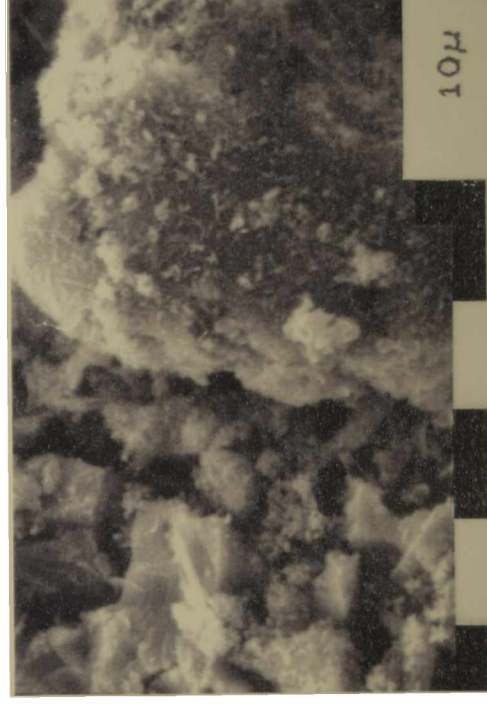


(5) Morfología del VT80 reducido en cada etapa del análisis por TPR.

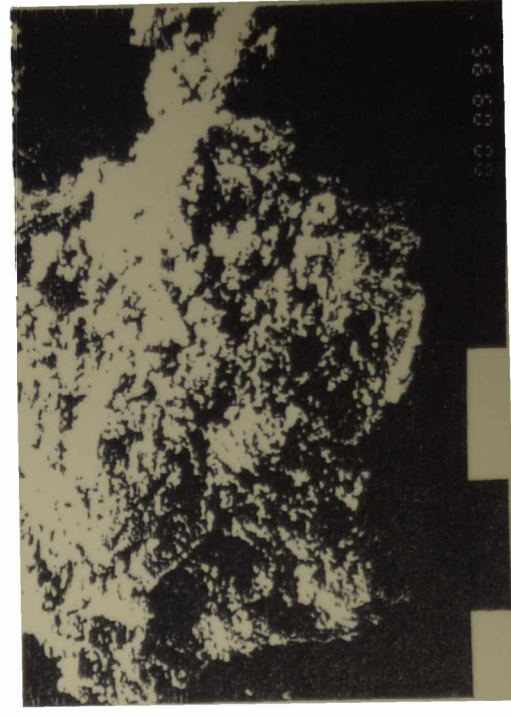
(5.A) 320°C



(5.B) 438°C

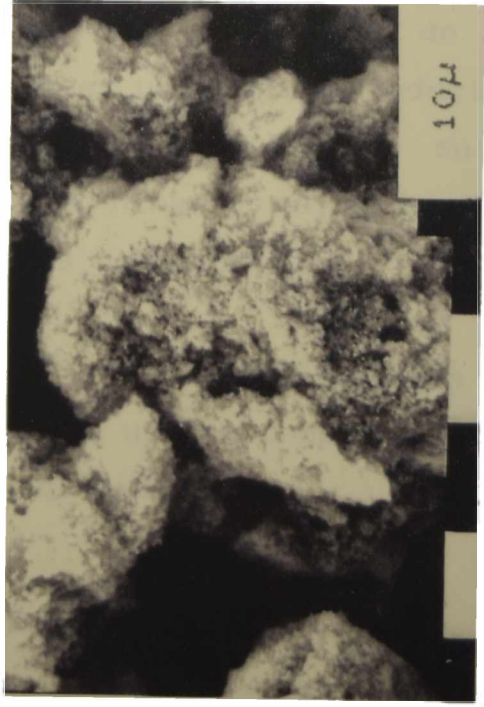


(5.C) 503°C



(6) Morfología del VT90 reducido en cada etapa del análisis por TPR.

(6.A) 302°C



(6.B) 521°C



	fresca	14,2	85,8
VT90	red. 302°C	12,7	87,3

(*) medida realizada sobre partículas en forma de gránulos

(*1) medida realizada sobre partículas en forma de placas

En las muestras VT10, VT50, VT80 y VT90 resultantes de la primera temperatura de reducción, no se producen modificaciones en las concentraciones de pentóxido de vanadio y dióxido de titanio con respecto a las muestras frescas. Todas sus partículas, independientemente de su forma, presentan la misma concentración.

Sin embargo, las muestras VT20 y la VT50 reducidas a 290°C y 431°C, resultaron ser no homogéneas. Por lo tanto, presentaron zonas con distintas concentraciones de vanadio y titanio. Excepcionalmente en el caso de la VT20, se observó que algunas partículas en forma de gránulos presentaban mayor concentración de vanadio, mientras que otras en forma de placas tenían un mayor contenido de titanio.

1.7.2. Reducibilidad de las muestras usadas Al comparar los catalizadores vanadio-titanio usados y los sólidos reducidos en el análisis por TPR, se encuentran coincidencias en los resultados de las caracterizaciones por DRX y FTIR, aun en la posición del doble enlace V=O. Esto indica que tanto en el sólido expuesto a una atmósfera de H₂-N₂ como de CH₃OH-aire, se ha producido un proceso de reducción (remoción de oxígeno) de la misma o similar magnitud, lo que permitiría asignar a cada uno de los catalizadores usados una temperatura de reducción característica con el objetivo de establecer un orden de reducibilidad.

Esto sin embargo, no fue posible en el caso del catalizador V₂O₅, puesto que no existe ninguna coincidencia entre el catalizador usado y alguno de los sólidos reducidos.

En las figuras 45 a 49, se observan los espectros de difracción de rayos X de los catalizadores usados comparado con el de la muestra reducida con la cual presentan coincidencias.

Fig. 45 Espectros de difracción de rayos X del catalizador VT10 usado (A) y reducido a 290°C (B).

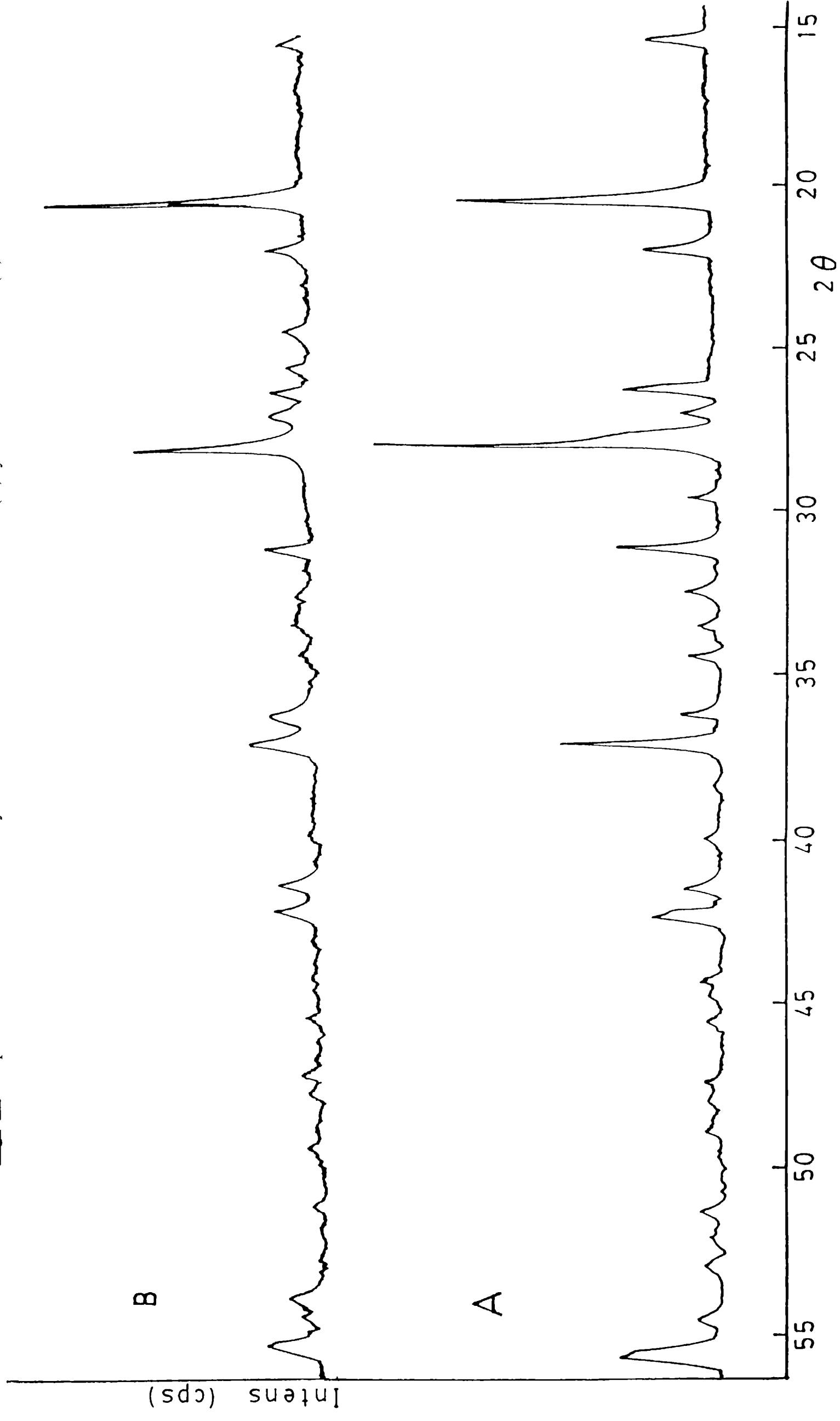


Fig. 46 Espectros de difracción de rayos X del catalizador VT20 usado (A) y reducido a 291°C (B).

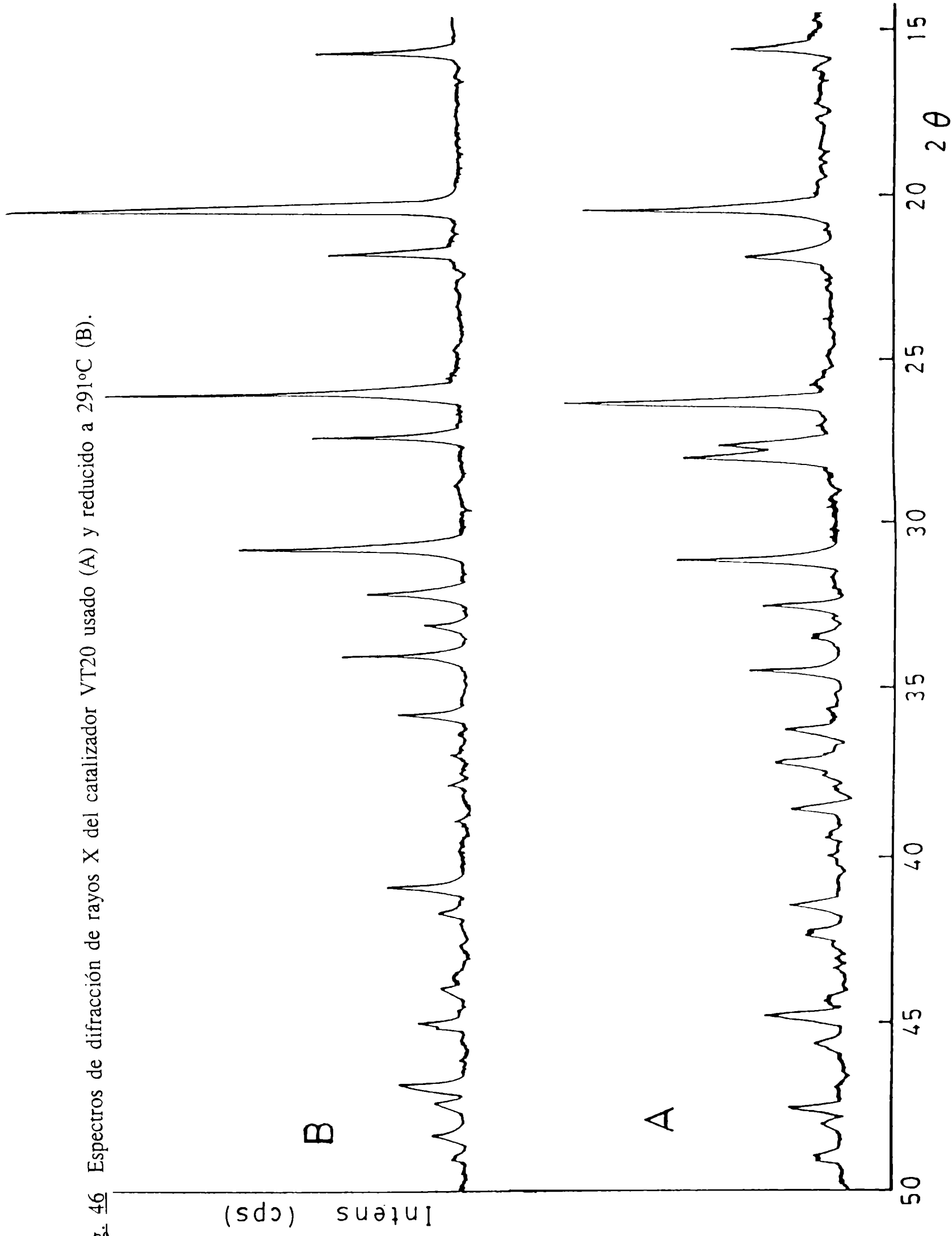


Fig. 47 Espectros de difracción de rayos X del catalizador VT50 usado (A) y reducido a 343°C (B).

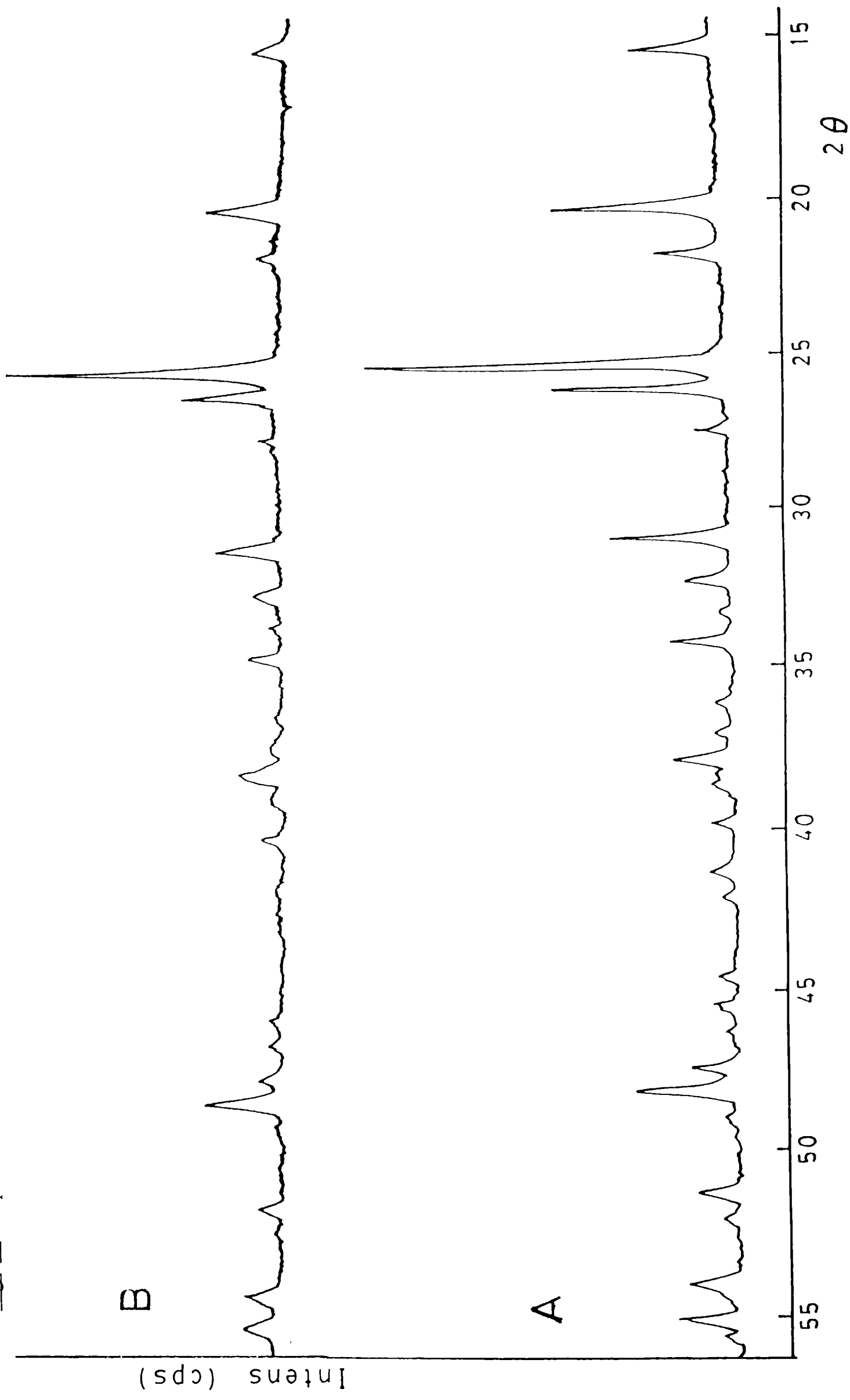
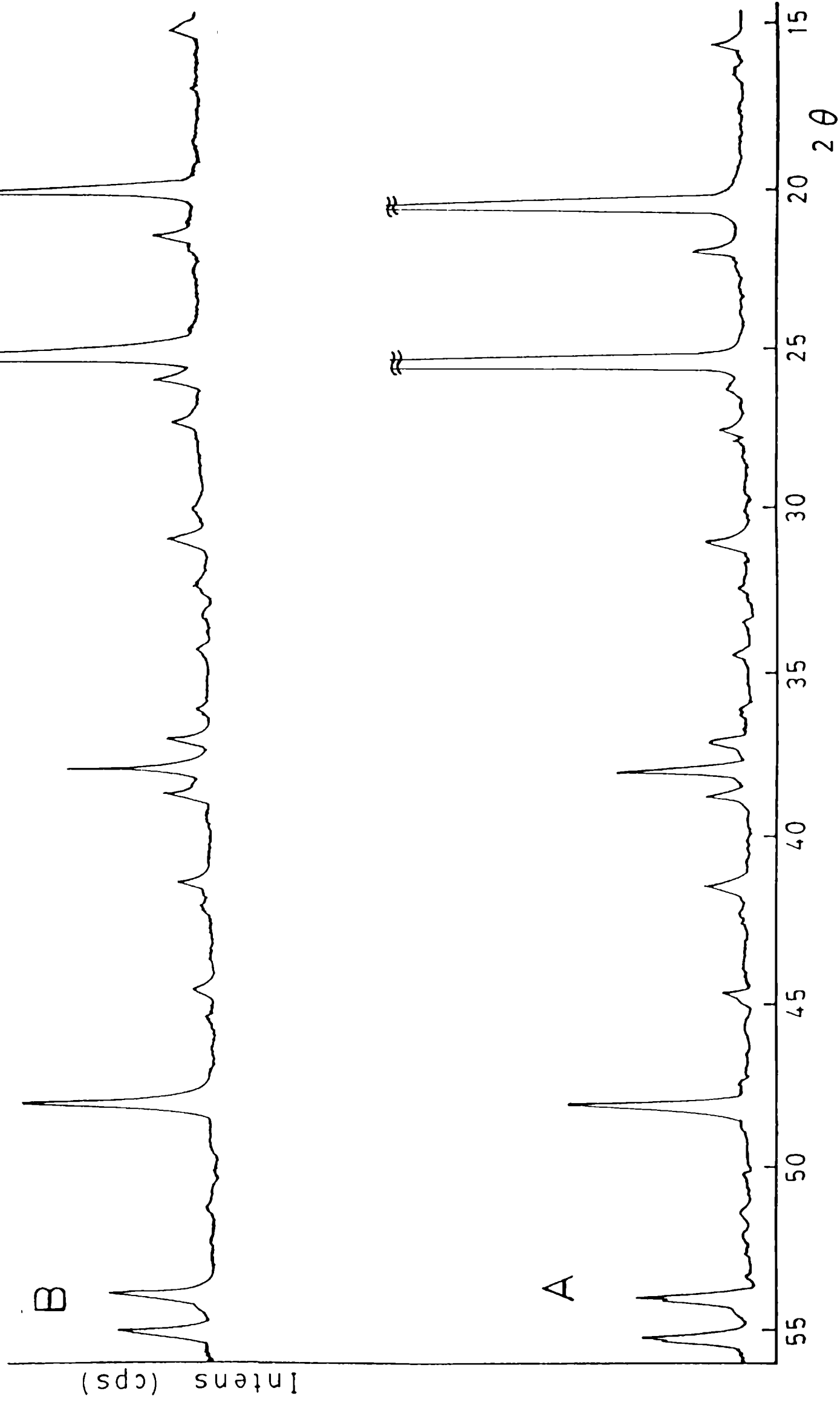


Fig. 48 Espectros de difracción de rayos X del catalizador VT80 usado (A) y reducido a 320°C (B).



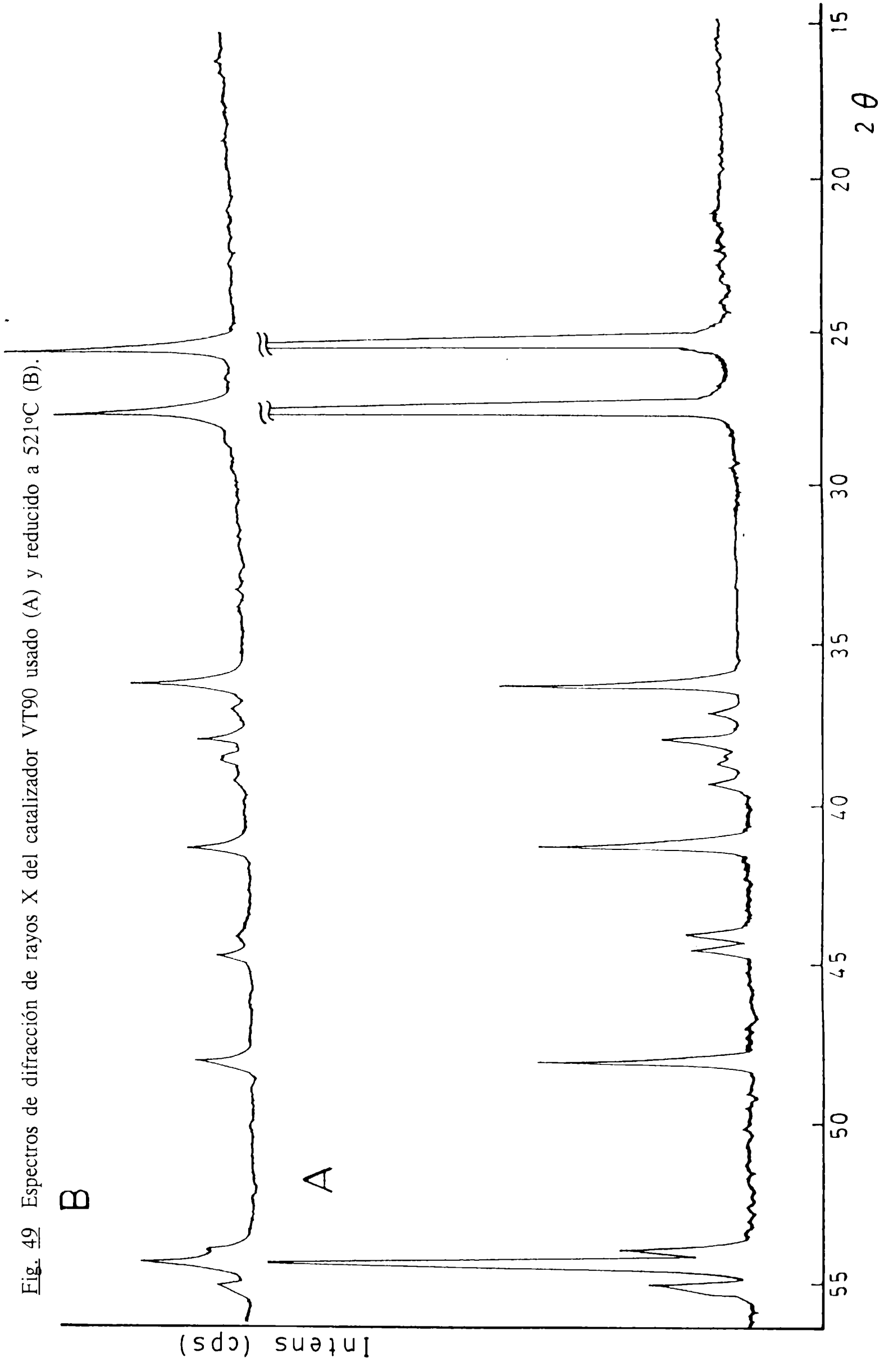


Fig. 49 Espectros de difracción de rayos X del catalizador VT90 usado (A) y reducido a 521°C (B).

En el caso del catalizador VT10 usado, se observó que sus características cristalográficas y el espectro infrarrojo eran coincidentes con los de la muestra VT10 reducida a 290°C. Lo mismo se observó entre el catalizador VT20 usado y la muestra reducida a 291°C; la muestra VT50 usada y reducida a 343°C; la VT80 usada y reducida a 320°C, y el catalizador VT90 usado y el sólido resultante de la reducción a 521°C.

En la Tabla 29 se muestra la intensidad de las principales señales de difracción de rayos X, que son comunes a los catalizadores usados y al sólido reducido con el que presenta coincidencia.

TABLA 29 Intensidad de las principales señales de difracción de Rayos X, que son comunes a los catalizadores usados y a los sólidos reducidos.

<u>MUESTRA</u>	<u>POSICION (2θ)</u>	<u>FASE</u>	<u>INTENSIDAD RELATIVA</u>	
			<u>MUESTRA USADA</u>	<u>MUESTRA REDUCIDA</u>
VT10	4,35°	V ₂ O ₅	75	100
	3,19°	V ₂ O ₄	100	93
	2,87°	V ₂ O ₅	31	27
	2,42°	V ₂ O ₄ /V ₂ O ₅	50	38
	1,60°	V ₂ O ₄	31	30
VT20	5,71°	V ₂ O ₅	36	31
	4,35	V ₂ O ₅	87	100
	4,05°	V ₂ O ₅	33	27
	3,38°	V ₂ O ₅	100	78
	3,23°	RUTILO	42	32
	2,86°	V ₂ O ₅	59	50
	2,60°	V ₂ O ₅	34	27
VT50	3,52°	ANATASA	100	100
	3,40°	V ₂ O ₅	35	35
	4,39°	V ₂ O ₅	36	27
	2,88°	V ₂ O ₅	22	23
	1,89°	V ₂ O ₅	26	28

VT80	4,35°	V ₂ O ₅	66	46
	3,50°	ANATASA	100	100
	2,37°	ANATASA	17	19
	1,89°	ANATASA	24	25
	1,70°	ANATASA	15	14
VT90	3,52°	ANATASA	100	100
	3,25°	RUTILO	100	90
	2,49°	RUTILO	33	49
	2,03°	V ₂ O ₄	8	14
	2,19°	RUTILO	29	27
	1,89°	ANATASA	30	24
	1,69°	RUTILO	74	27

En la Tabla 30 se muestra la frecuencia infrarroja de la especie V=O de los catalizadores usados y del sólido reducido con el que presenta coincidencia.

TABLA 30 Frecuencia infrarroja del doble enlace V=O de los catalizadores usados y del sólido reducido con el que presenta coincidencia.

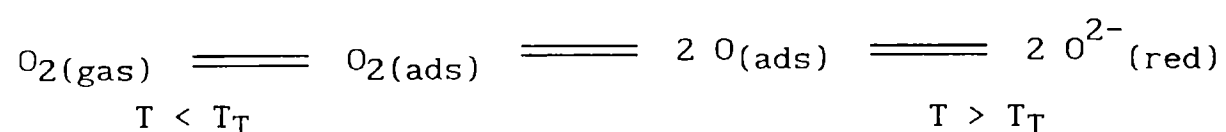
FRECUENCIA INFRARROJA [cm⁻¹]

<u>MUESTRA</u>	<u>MUESTRA USADA</u>	<u>MUESTRA REDUCIDA</u>
VT10	1009	1012
VT20	1021	1020
VT50	1023	1014
VT80	1030	1031
VT90	1018	1012

2. ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

Los óxidos de los metales de transición tienen tendencia a perder oxígeno lo cual genera defectos (vacancias, desviación de la estequiometría) en la superficie y en la capa más cercana de la red cristalina.

La concentración de dichas vacancias depende de la temperatura y composición de la fase gaseosa. A temperaturas menores que la temperatura de Tamman (T_T) de los óxidos, la difusión de estos defectos hacia el interior del cristal es pequeña. A mayores temperaturas, la movilidad aumenta, pudiéndose alcanzar un equilibrio entre la masa, la superficie del óxido y el oxígeno de la fase gaseosa. Este proceso se puede describir según:



También los reactivos que participan en la reacción catalítica interactúan dinámicamente con el sólido. Esto genera una serie de fenómenos tales como el desplazamiento del equilibrio de los defectos tanto en la masa como en la superficie del sólido, el ordenamiento de vacancias y la reconstrucción de la superficie, la formación de nuevas fases, etc. Todos estos fenómenos presentan gran influencia en las propiedades catalíticas [52].

Por lo tanto, debido al dinamismo que presentan los óxidos de los metales de transición con la fase gaseosa que los rodea es importante someterlas a un tratamiento de activación capaz de estabilizar su estructura y así obtener resultados reproducibles en los ensayos realizados a través del tiempo.

En nuestro caso, el tratamiento de activación se realizó en las siguientes etapas:

1). El catalizador se calentó en aire a 500°C durante dos horas. Luego se redujo la temperatura a 230°C y se inició la reacción con una relación metanol-aire de 10%. Se estudió la evolución de la conversión de metanol y la producción de formaldehído en función del tiempo hasta llegar al estado estacionario.

II). Idem (I).

III). Calentamiento en mezcla de alimentación (metanol-aire) a 350°C, durante tres horas, disminución de la temperatura a 230°C y estudio de la evolución de la actividad catalítica como se describiera en el ítem I.

IV). Se repite el ciclo I tres veces más.

En las figs. 50 a 55 se observa la evolución de la conversión de metanol y la producción de formaldehído en el V_2O_5 después de cada uno de los tratamientos térmicos.

Después de los ciclos I y II se produjo la oxidación total del metanol (100% de conversión) con una elevada generación de CO_2 . Esto se prolongó durante las primeras 20 horas de reacción hasta la caída abrupta de la conversión y el comienzo de la producción de formaldehído y dimetil eter. El estado estacionario se alcanzó después de 30 horas de reacción con una conversión de metanol que no superó el 16 % (figs. 50 y 51).

Luego del calentamiento en mezcla de alimentación (ciclo III), el catalizador presentó el mismo comportamiento, solo que aumentó la conversión en el estado estacionario, alcanzándose un 23% (fig. 52).

Luego de un nuevo ciclo, la reacción comenzó con un 16 % de conversión, observándose una escasa generación de CO_2 . El estado estacionario se alcanzó después de las 20 horas y no superó el valor de conversión inicial (fig. 53).

El catalizador se comportó como en los casos anteriores después de dos ciclos más, con la diferencia de que en el estado estacionario la conversión fue de 22 % (figs. 54 y 55).

Ante los resultados obtenidos se decidió someter a todas las muestras a por lo menos cinco ciclos de calentamientos a 500°C en atmósfera de aire, ya que después de los mismos se observó que se reproducía el comportamiento del catalizador.

Fig. 50 Evolución de la conversión de metanol en función del tiempo de reacción luego de realizado el ciclo (I) del pretratamiento en el V_2O_5 . Símbolos: \square conversión de metanol % y $+$ moles de formaldehído.

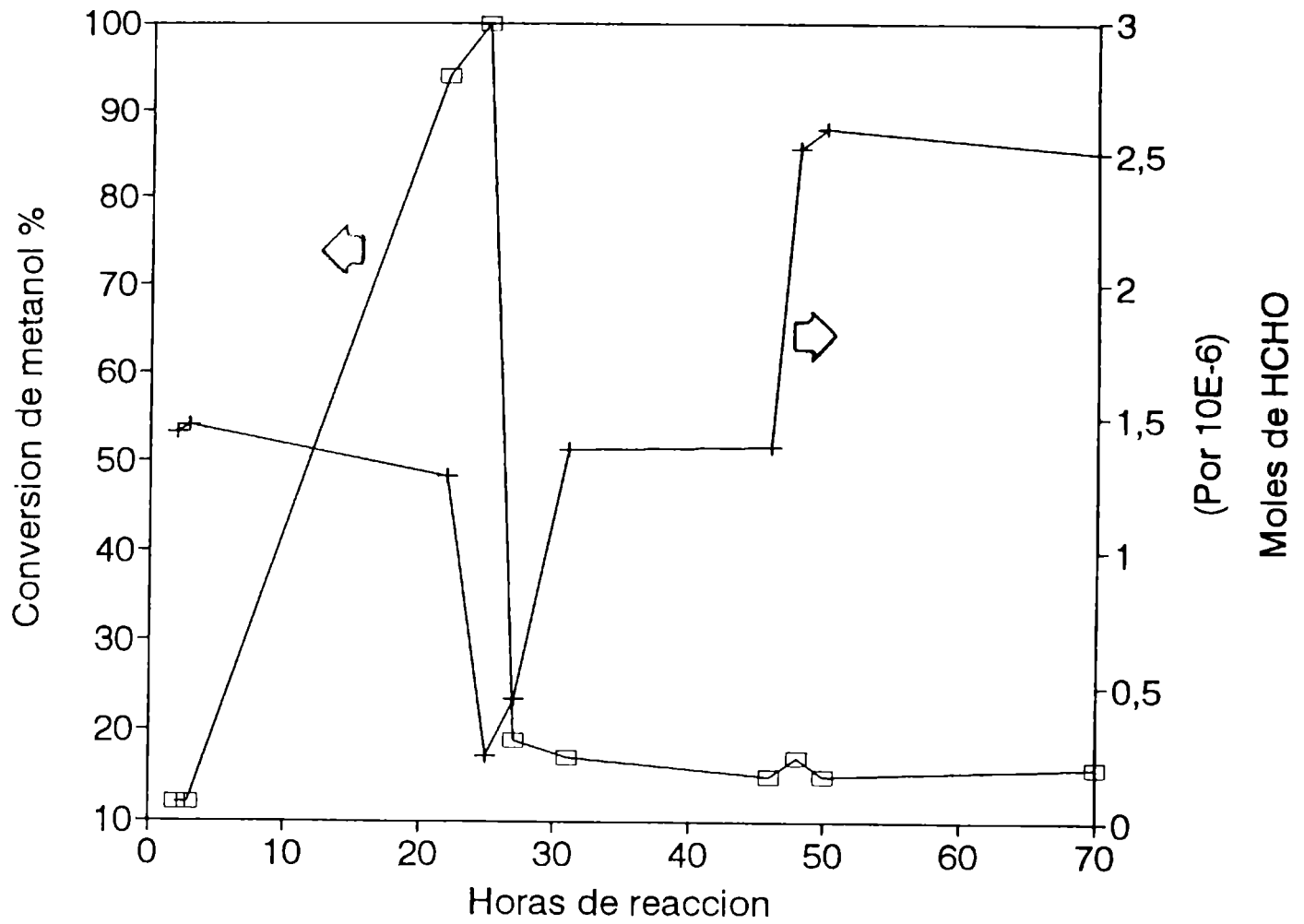


Fig. 51 Idem luego del ciclo (II). Símbolos: ídem fig. 50.

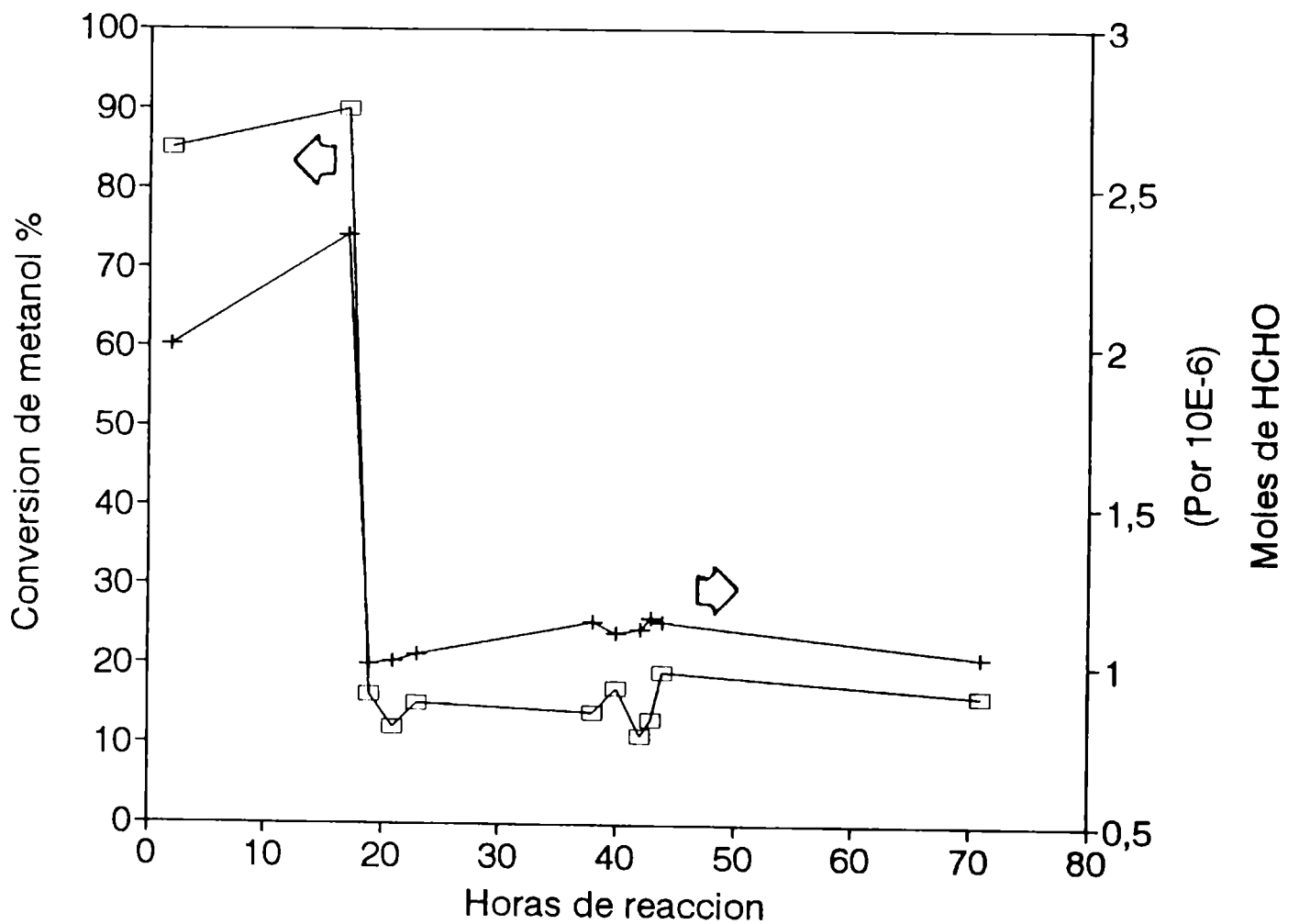


Fig. 52 Evolución de la conversión de metanol en función del tiempo de reacción luego del calentamiento en mezcla de alimentación metanol-aire a 350°C [ciclo (II)]. Símbolos: ídem fig. 50.

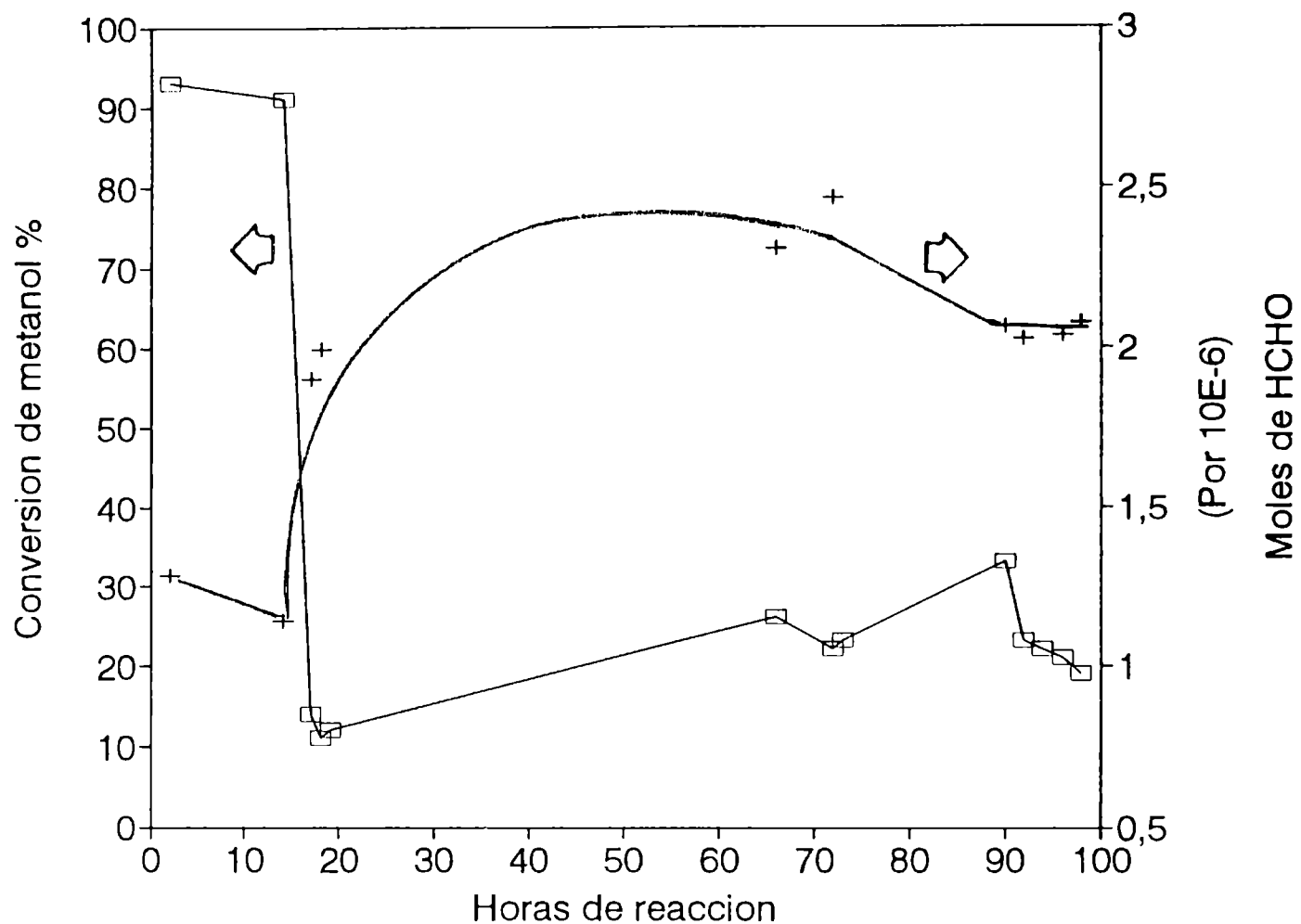


Fig. 53 Evolución de la conversión de metanol en función del tiempo de reacción luego de realizado el ciclo (IV) del pretratamiento. Símbolos: ídem fig. 50.

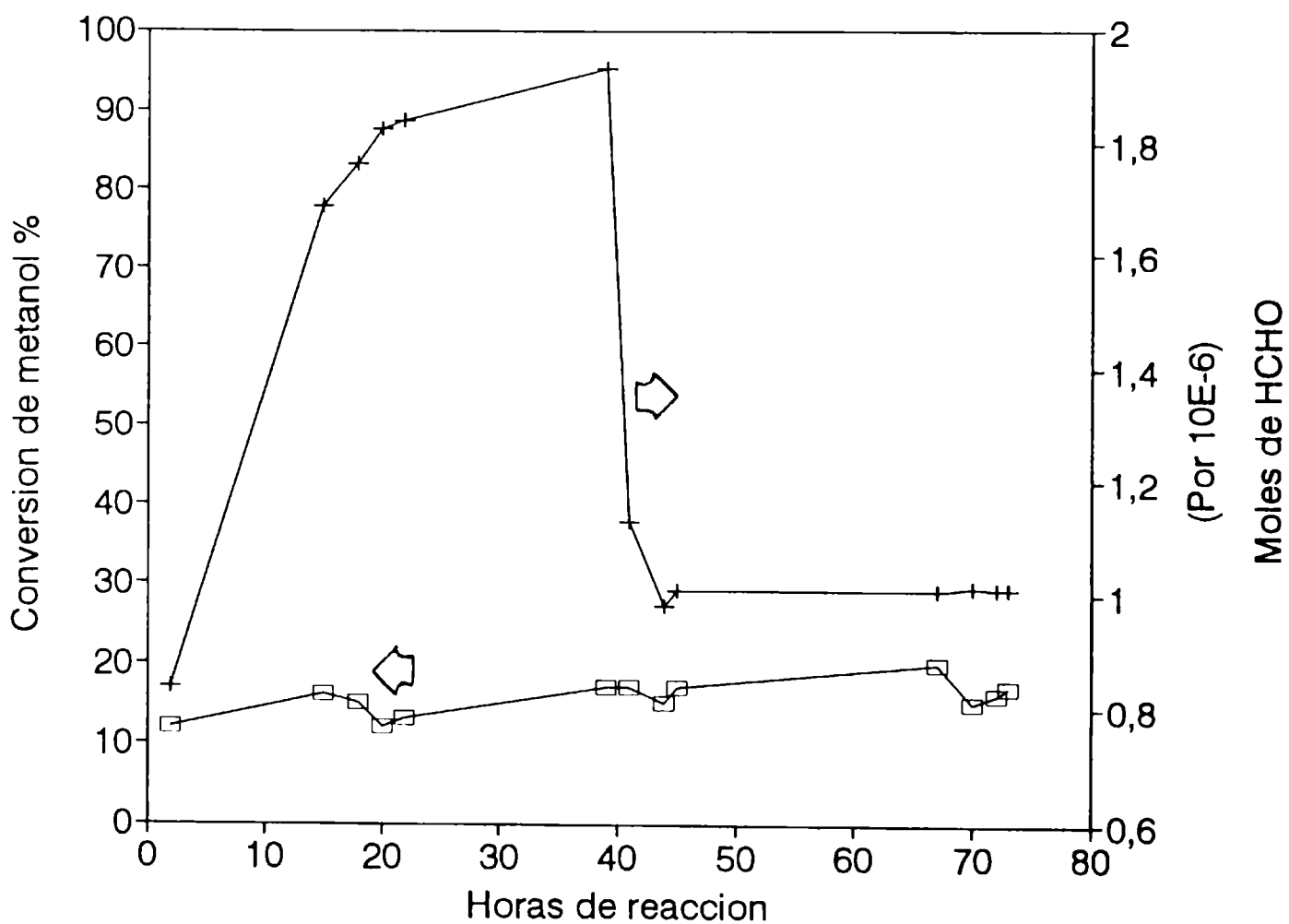


Fig. 54 Evolución de la conversión de metanol en función del tiempo de reacción luego de realizado el ciclo (V) del pretratamiento. Símbolos: ídem fig. 50.

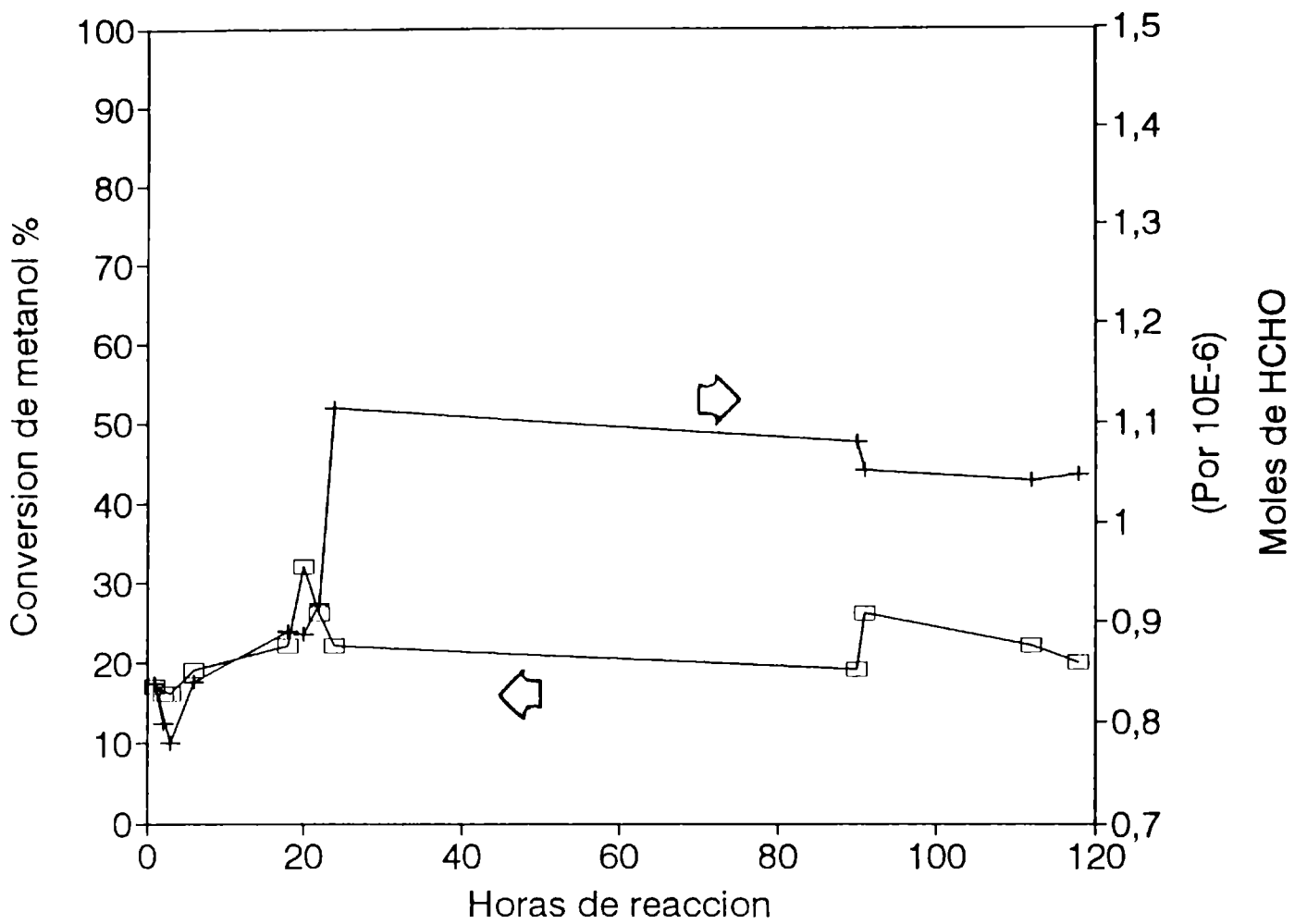
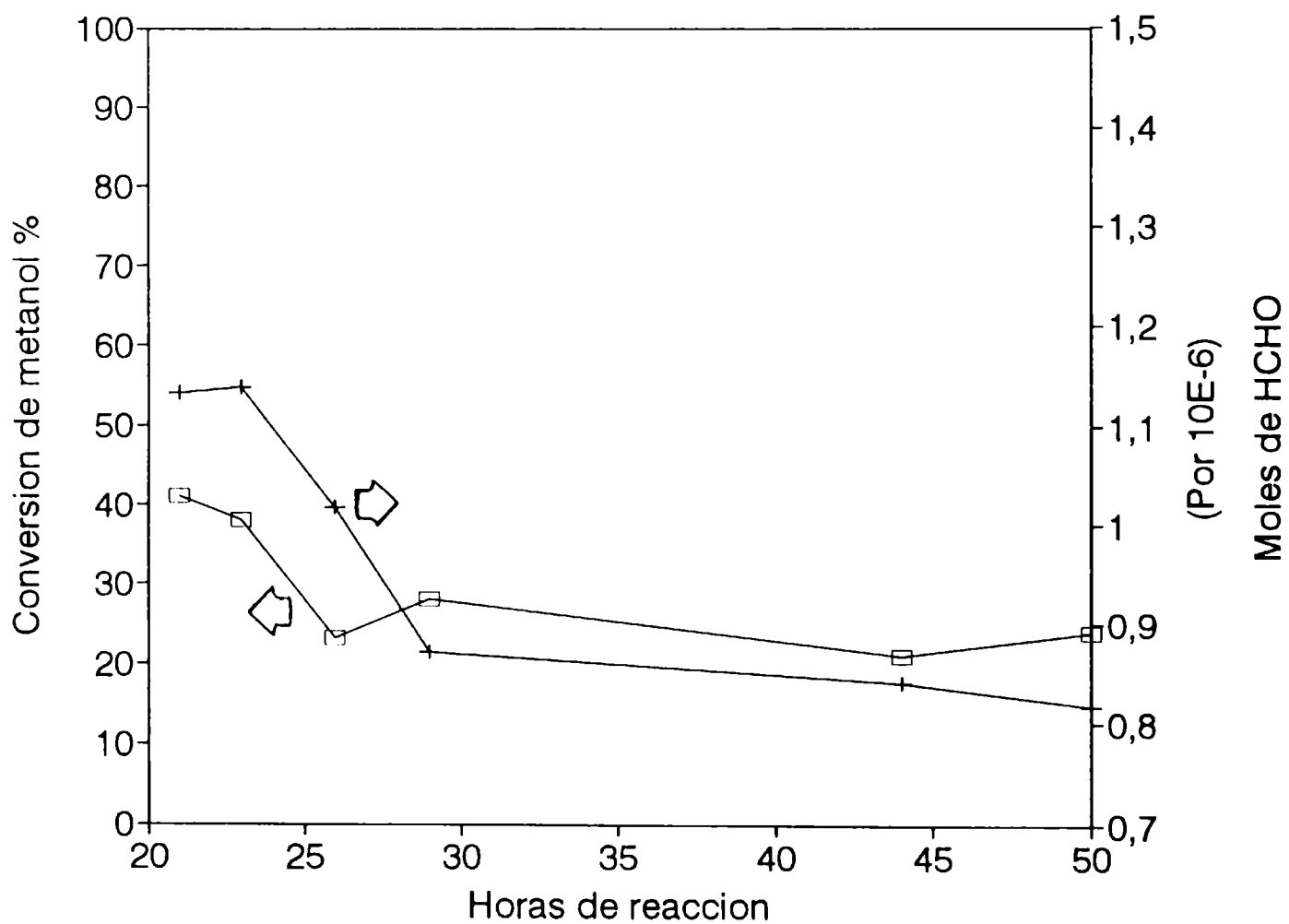


Fig. 55 Evolución de la conversión de metanol en función del tiempo de reacción luego de realizado el ciclo (VI) del pretratamiento. Símbolos: ídem fig. 50.



3. RESULTADOS DEL ANALISIS CATALITICO DEL V₂O₅ Y LAS MUESTRAS VANADIO-TITANIO

Los datos de conversión de metanol y selectividad a productos que se presentan en este ítem, corresponden al estado estacionario y se obtuvieron en las siguientes condiciones de reacción: concentración de reactivo en la corriente de alimentación, 10 moles de metanol en 100 moles de aire; presión, 1 atm; caudal de la corr. de alimentación, 30 cm³/min; tiempo de contacto, 30 seg y temperatura de reacción en el rango de 180 a 350°C.

Los resultados de la oxidación parcial de metanol sobre V₂O₅ se presentan en la fig. 56. A 200°C, la conversión de metanol no superó el 5 %, aunque la selectividad a formaldehído fue elevada (86 %). A 250°C se alcanzó un 41 % de conversión de reactivo y se produjeron HCHO, (CH₃)₂O y CO₂. Entre 250°C y 300°C, la selectividad a HCHO se mantuvo en un 75 %. A mayor temperatura comenzó a aumentar la selectividad a CO a expensas de la de formaldehído.

Solo a temperaturas menores de 275°C se produjo dimetil eter con una selectividad que no superó el 12%.

El catalizador VT10 (fig. 57) presentó a 200°C una conversión de metanol no mayor al 1%. Entre 220 y 265°C presentó una elevada conversión y selectividad a formaldehído (HCHO) y formiato de metilo (HCOOCH₃). En ese rango de temperatura de reacción los productos minoritarios fueron dimetil eter, CO₂ y CO. A 280°C convirtió el 100% de reactivo, con una producción de 89% de CO.

Solo en esta muestra se observó la producción de ácido fórmico a 220°C, con una selectividad de 6%.

En el caso del catalizador VT20 (fig. 58), el rango de mayor actividad y selectividad a productos de oxidación parcial fue similar al de la muestra VT10. A bajas temperaturas (200-220°C) no se generó formiato de metilo, siendo el HCHO y metilal los productos mayoritarios. A partir de los 220°C se produjeron formaldehído, formiato de metilo y metilal; y a temperaturas superiores a los 280°C, el catalizador convirtió totalmente el metanol principalmente a CO.

Fig. 56 Oxidación selectiva de metanol sobre V_2O_5 en función de la temperatura de reacción, a tiempo de contacto [0,8 seg] y concentración de metanol en aire [10 moles CH_3OH /aire %] constantes. Símbolos: \square conversión % de metanol, $+$ selectividad % a $HCHO$, \blacksquare S % a $(CH_3)_2O$, Δ S % a CO_2 y \times S % a CO .

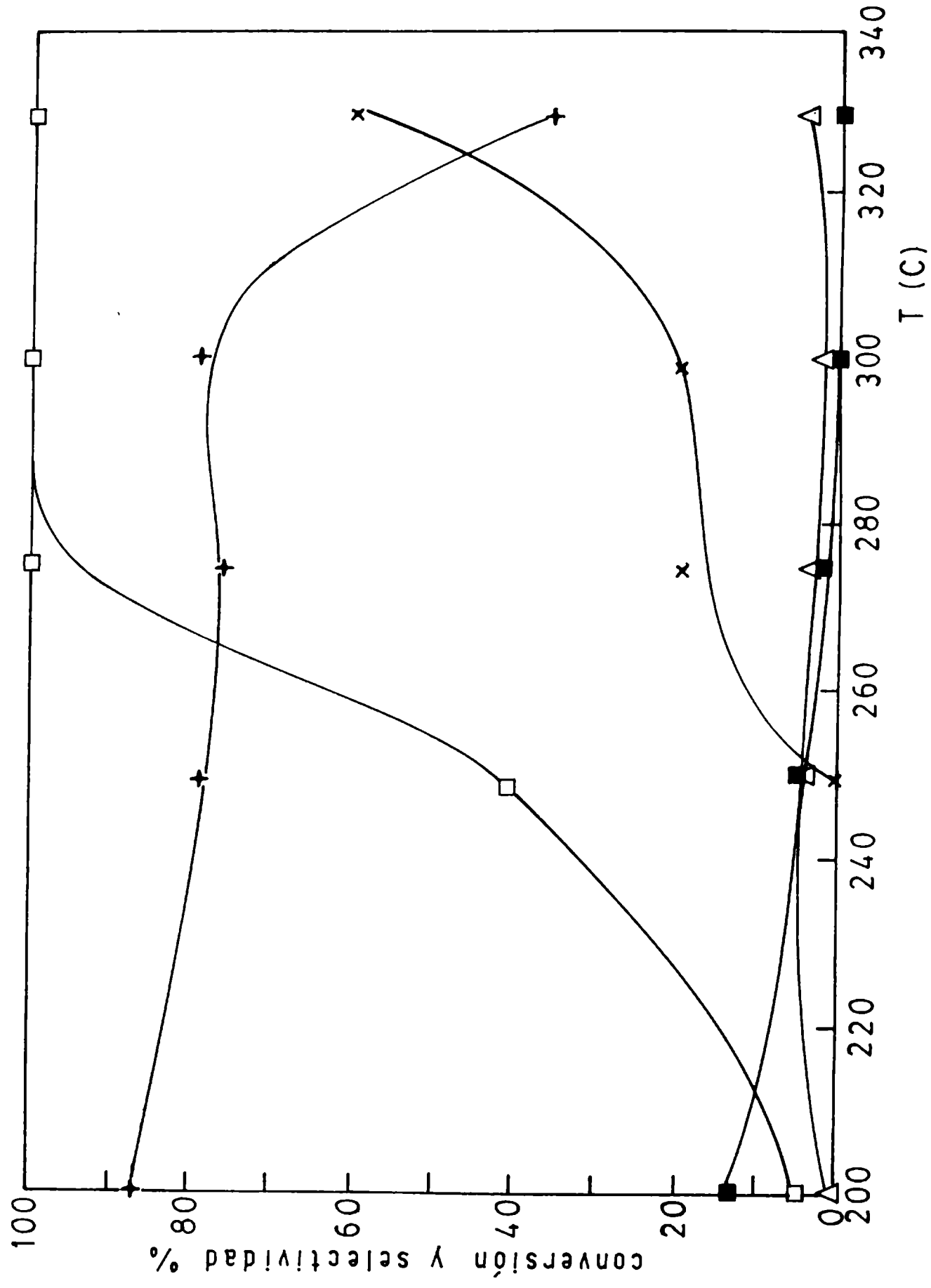


Fig. 57 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT10 en función de la temperatura de reacción, a tiempo de contacto [0,8 seg] y concentración de metanol en aire [10 moles CH₃OH/aire %] constantes. Símbolos: □ conversión % de metanol, + selectividad % a formaldehído, ■ S % a dimetil eter, ▽ S % a formiato de metilo, ● S % a metilal, * S % a ácido fórmico, Δ S % a CO₂ y ✕ S % a CO.

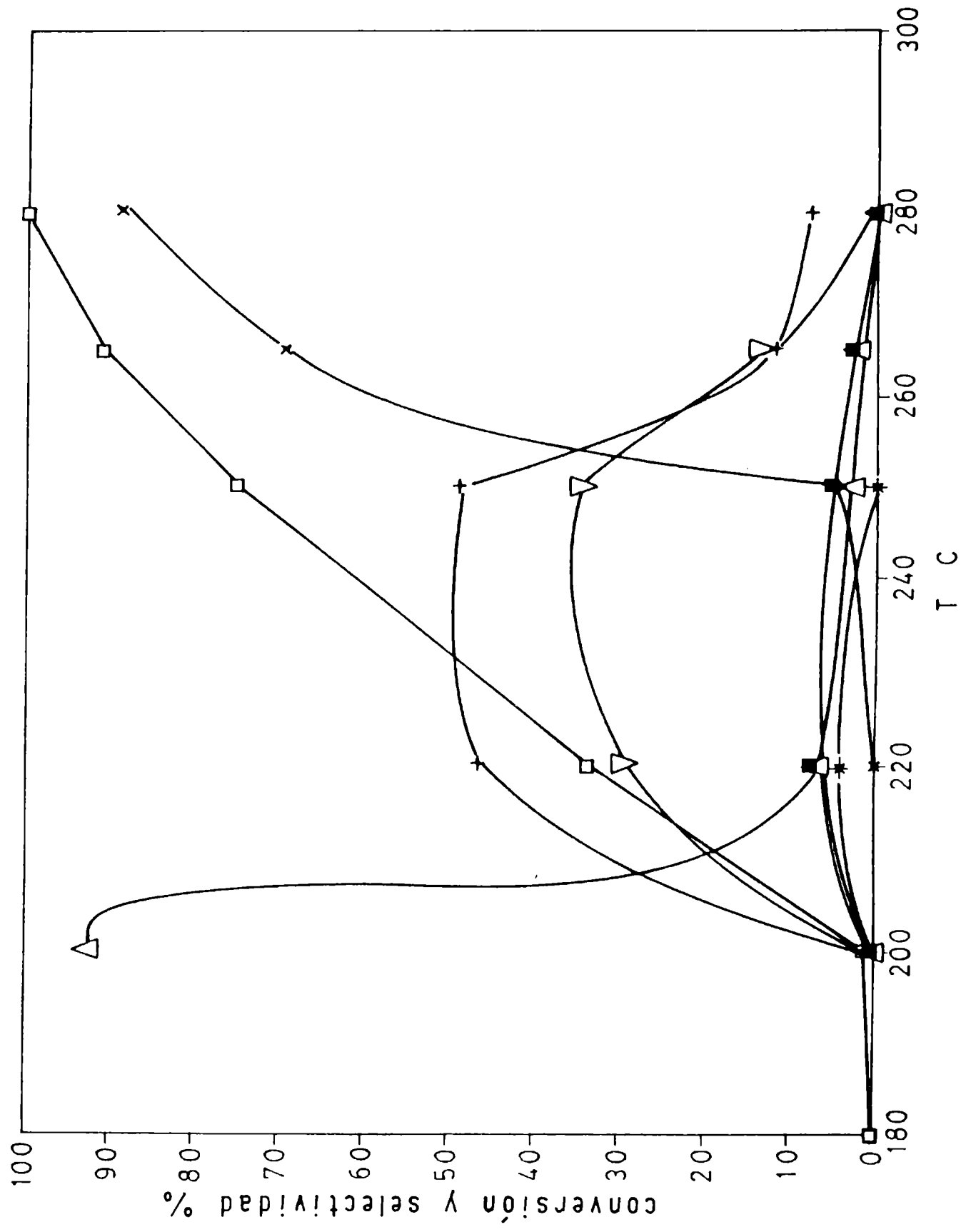


Fig. 58 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT20 en función de la temperatura de reacción, a tiempo de contacto [0,8 seg] y concentración de metanol en aire [10 moles CH₃OH/aire %] constantes. Símbolos idem fig. 57.

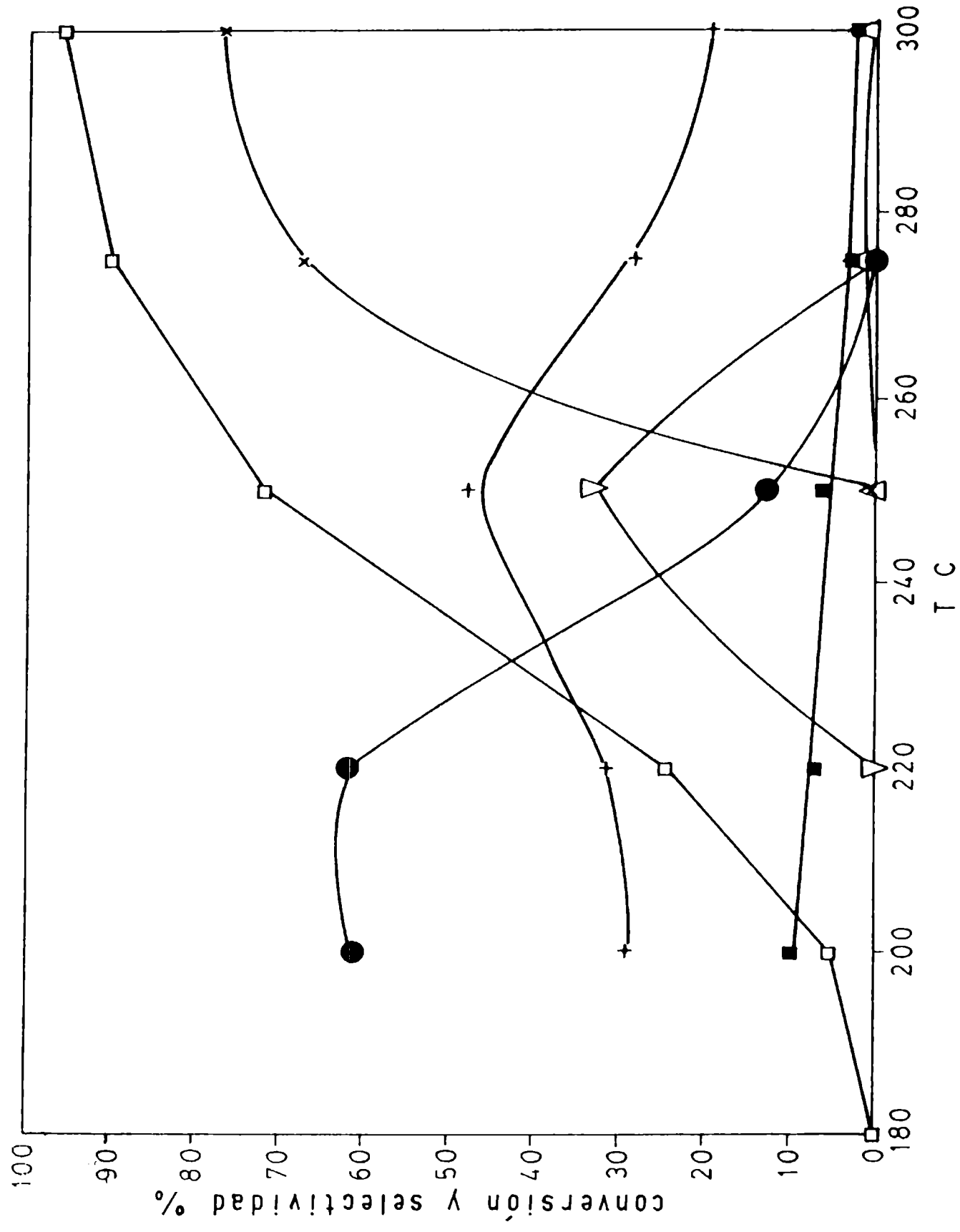


Fig. 59 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT50 en función de la temperatura de reacción, a tiempo de contacto [0,8 seg] y concentración de metanol en aire [10 moles CH₃OH/aire %] constantes. Símbolos idem fig. 57.

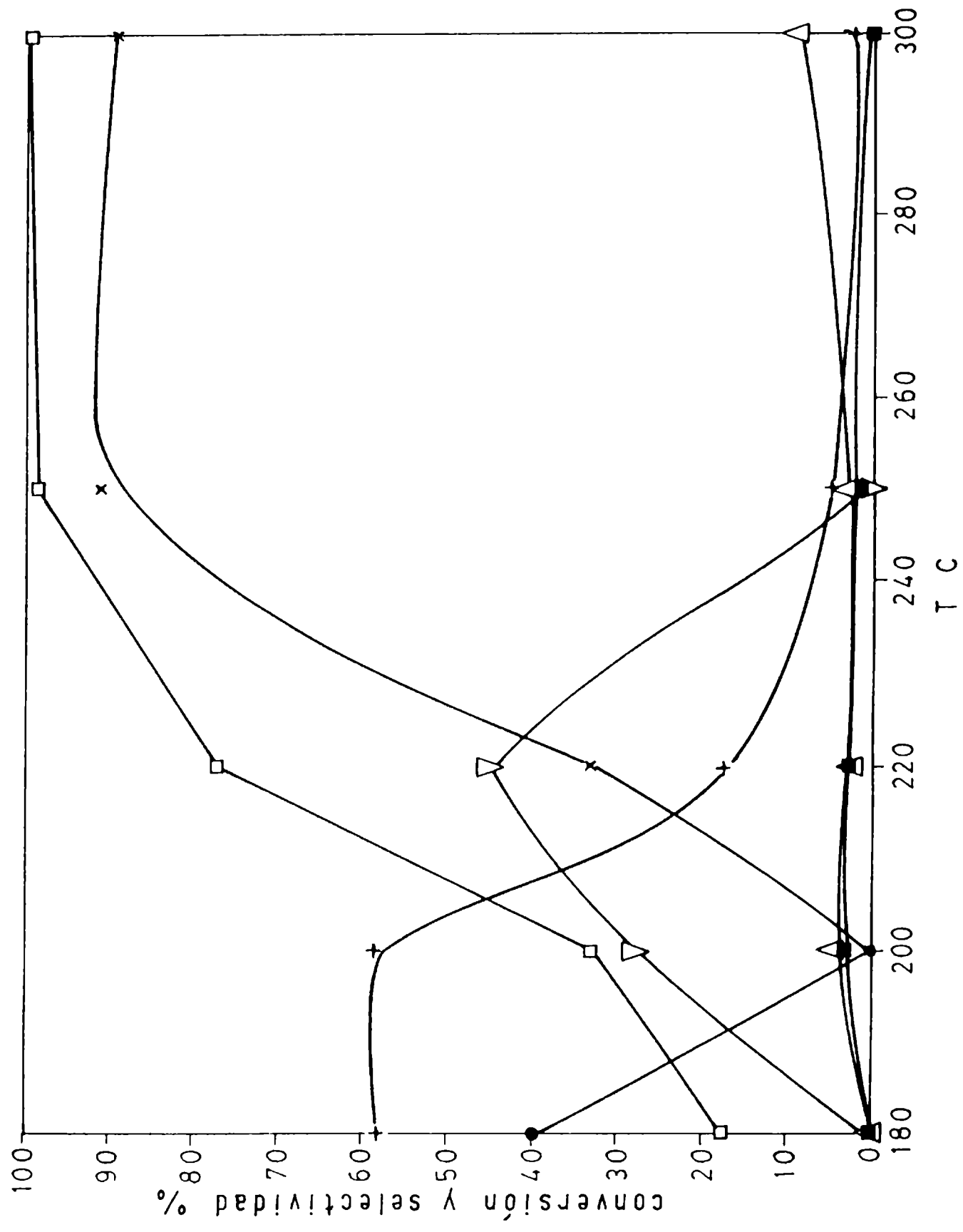


Fig. 60 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT80 en función de la temperatura de reacción, a tiempo de contacto [0,8 seg] y concentración de metanol en aire [10 moles CH₃OH/aire %] constantes. Símbolos idem fig. 57.

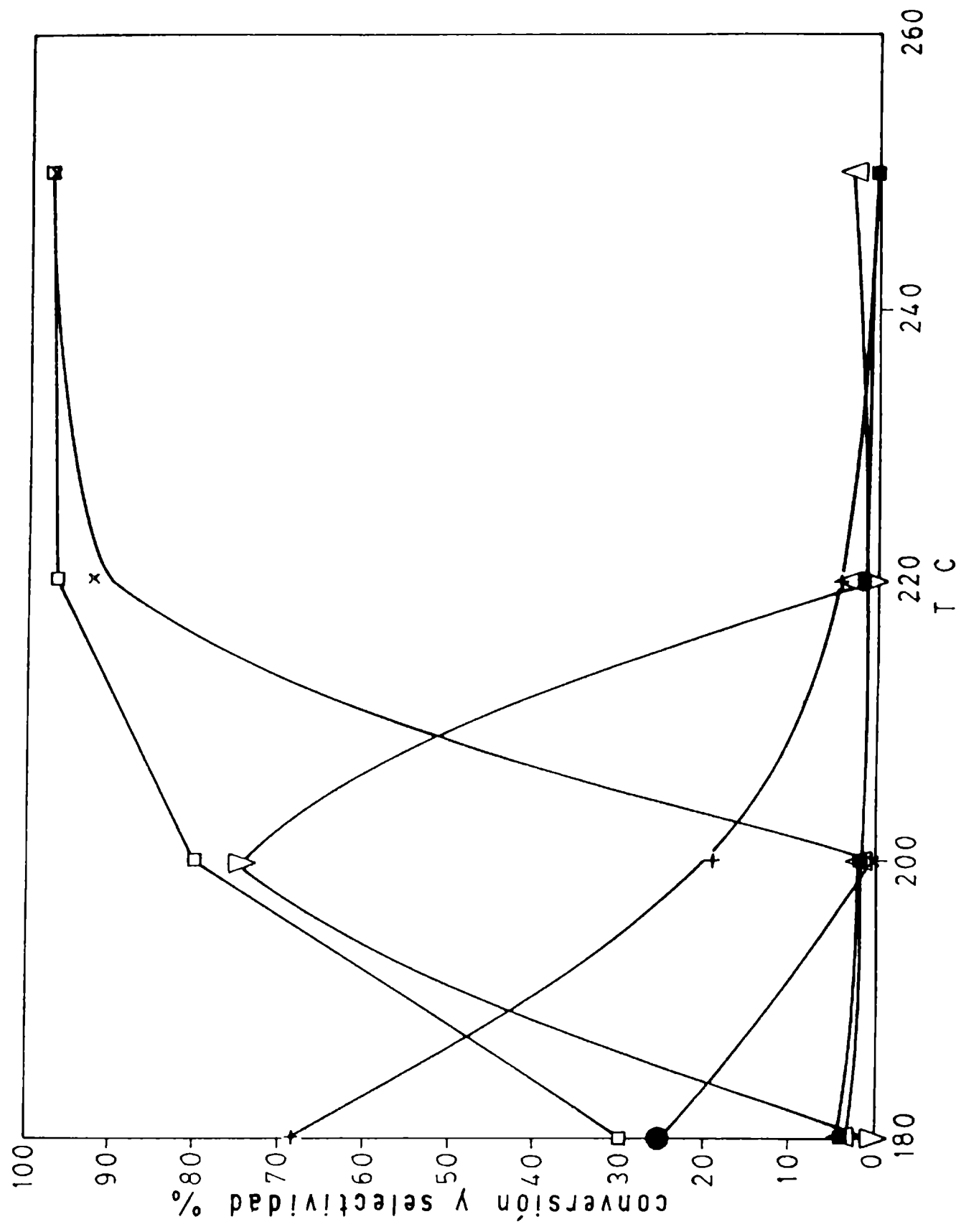
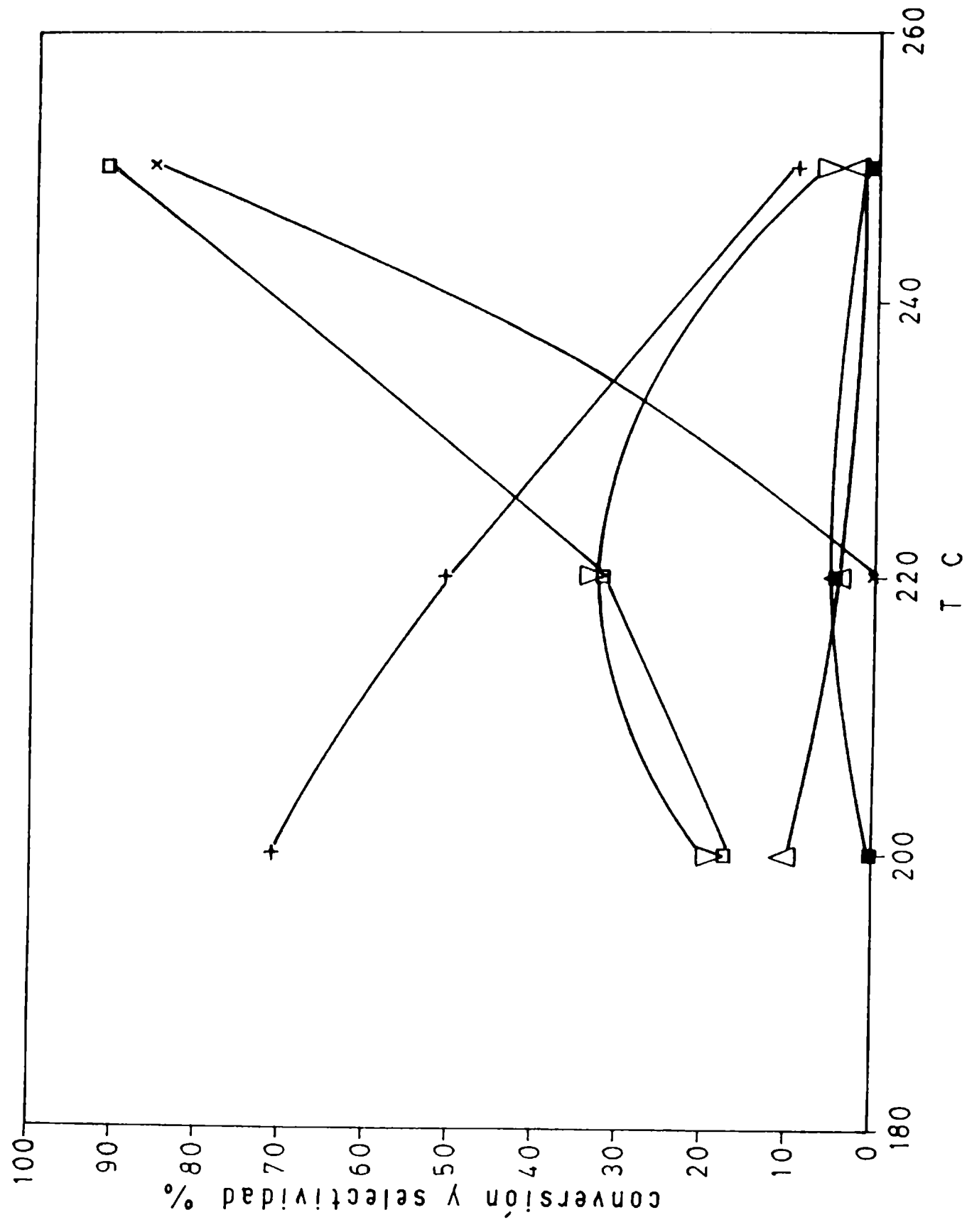


Fig. 61 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT90 en función de la temperatura de reacción, a tiempo de contacto [0,8 seg] y concentración de metanol en aire [10 moles CH₃OH/aire %] constantes. Símbolos idem fig. 57.



A diferencia de los catalizadores VT10 y VT20, las muestras VT50, VT80 y VT90 (figs. 59, 60 y 61), presentaron actividad y convirtieron el 100% de metanol a CO a temperaturas levemente inferiores.

El catalizador VT50 comenzó a convertir metanol a 180°C, con un 58% de selectividad a formaldehído y 40% a metilal. Entre los 200°C y 250°C, no se observó la generación de metilal y los productos mayoritarios pasaron a ser el formaldehído, formiato de metilo y CO. A partir de los 250°C, el catalizador convirtió todo el metanol a CO.

La muestra VT80 tuvo un comportamiento similar a la anterior. Aunque se destaca que a partir de los 220°C es selectiva únicamente a monóxido de carbono.

El catalizador VT90 convirtió un 17% de metanol a formaldehído y formiato de metilo a 200°C. Estos productos se mantuvieron como los mayoritarios hasta aproximadamente los 240°C. A partir de esta temperatura, se produjo principalmente CO. A diferencia de las muestras VT50 y VT80, no generó metilal.

Tanto en el caso del V_2O_5 , los catalizadores que contenían titanio, produjeron dimetil eter y CO_2 con selectividades bajas y constantes, prácticamente inalteradas por la temperatura o la producción del resto de los productos.

3.1. Actividad y selectividad a temperatura constante y tiempo de contacto variable

Los catalizadores también se analizaron catalíticamente manteniendo la temperatura de reacción constante y variando el tiempo de contacto de la mezcla de alimentación metanol-aire. Estos estudios permitieron no solo establecer la influencia del tiempo de contacto en la actividad y selectividad, sino también realizar algunas consideraciones acerca del mecanismo involucrado en la reacción de oxidación parcial de metanol.

En la Tabla 31 se comparan los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores V_2O_5 , VT20 y VT90 a temperatura constante y tiempos de contacto variables. En las figuras 62, 63 y 64 se presentan los resultados de las muestras VT50, VT80 y VT90.

Fig. 62 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT50 en función del tiempo de contacto de la mezcla de alimentación, a temperatura de reacción [200°C] y concentración de metanol en aire [10 moles CH₃OH/aire %] constantes. Símbolos: ídem fig. 57.

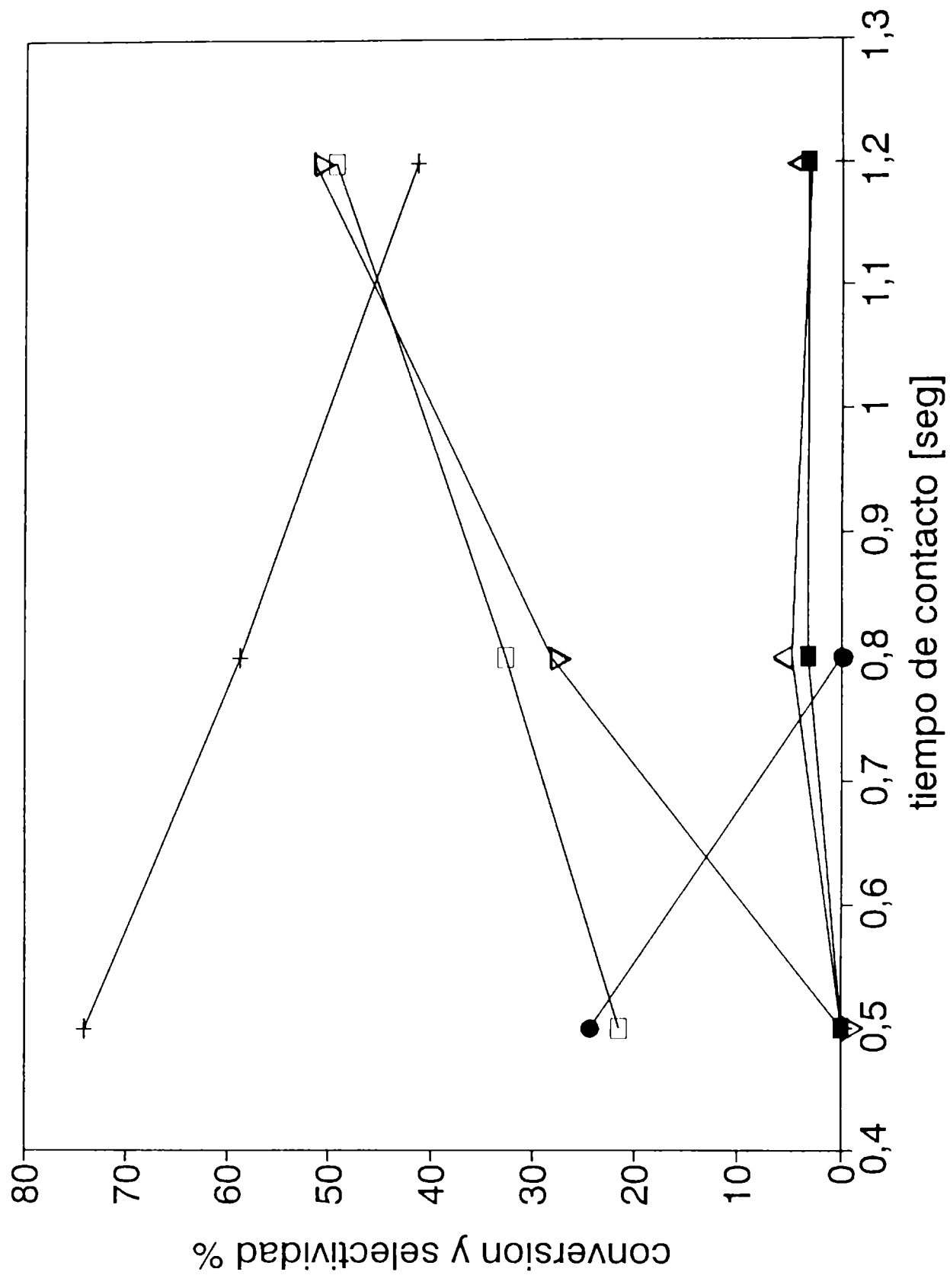


Fig. 63 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT80 en función del tiempo de contacto de la mezcla de alimentación, temperatura de reacción [200°C] y concentración de metanol en aire [10 moles CH₃OH/aire %] constantes. Símbolos: ídem fig. 57.

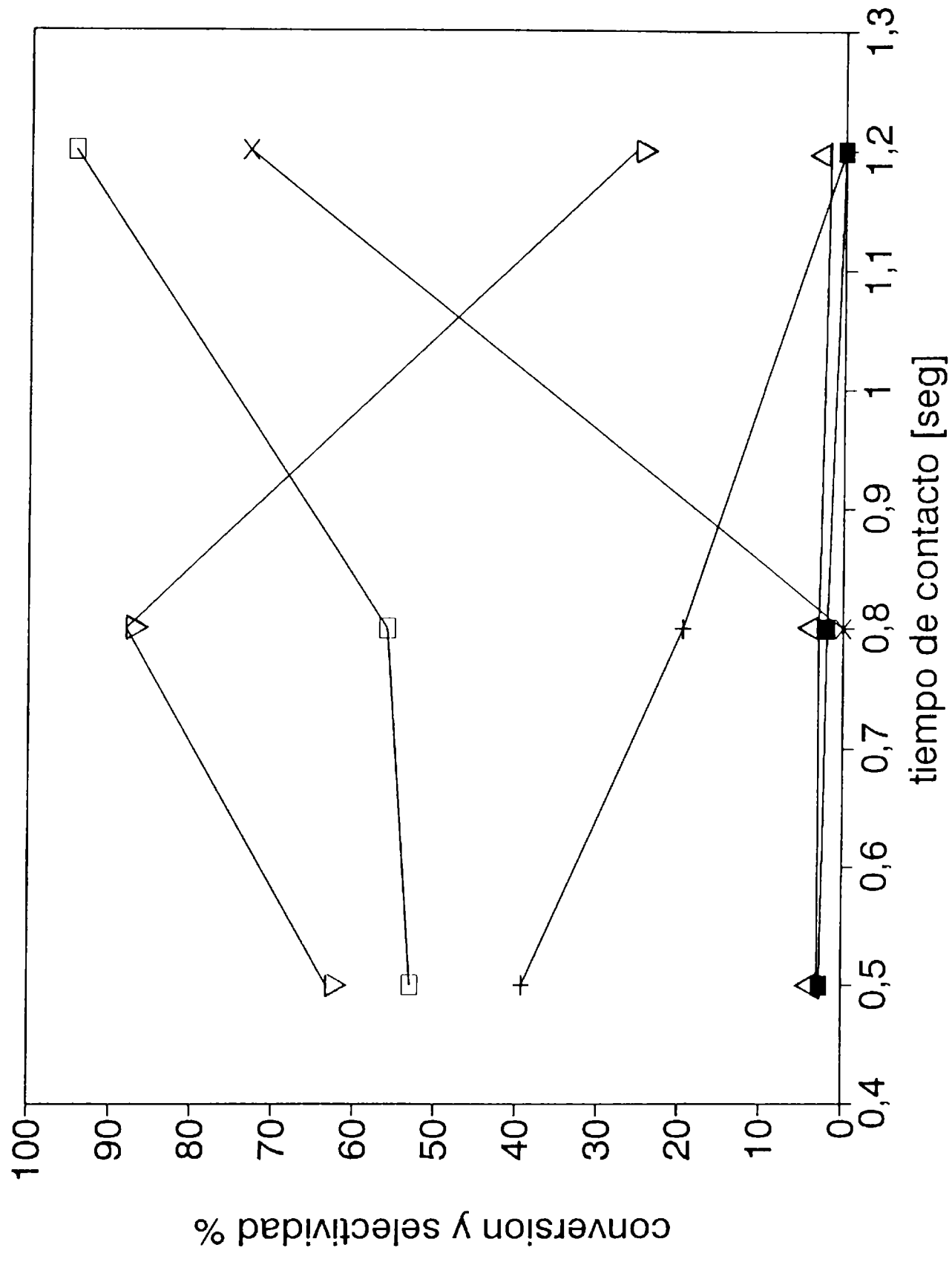


Fig. 64 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT90 en función del tiempo de contacto de la mezcla de alimentación, a temperatura de reacción [200°C] y concentración de metanol en aire [10 moles CH₃OH/aire %] constantes. Símbolos: ídem fig. 57.

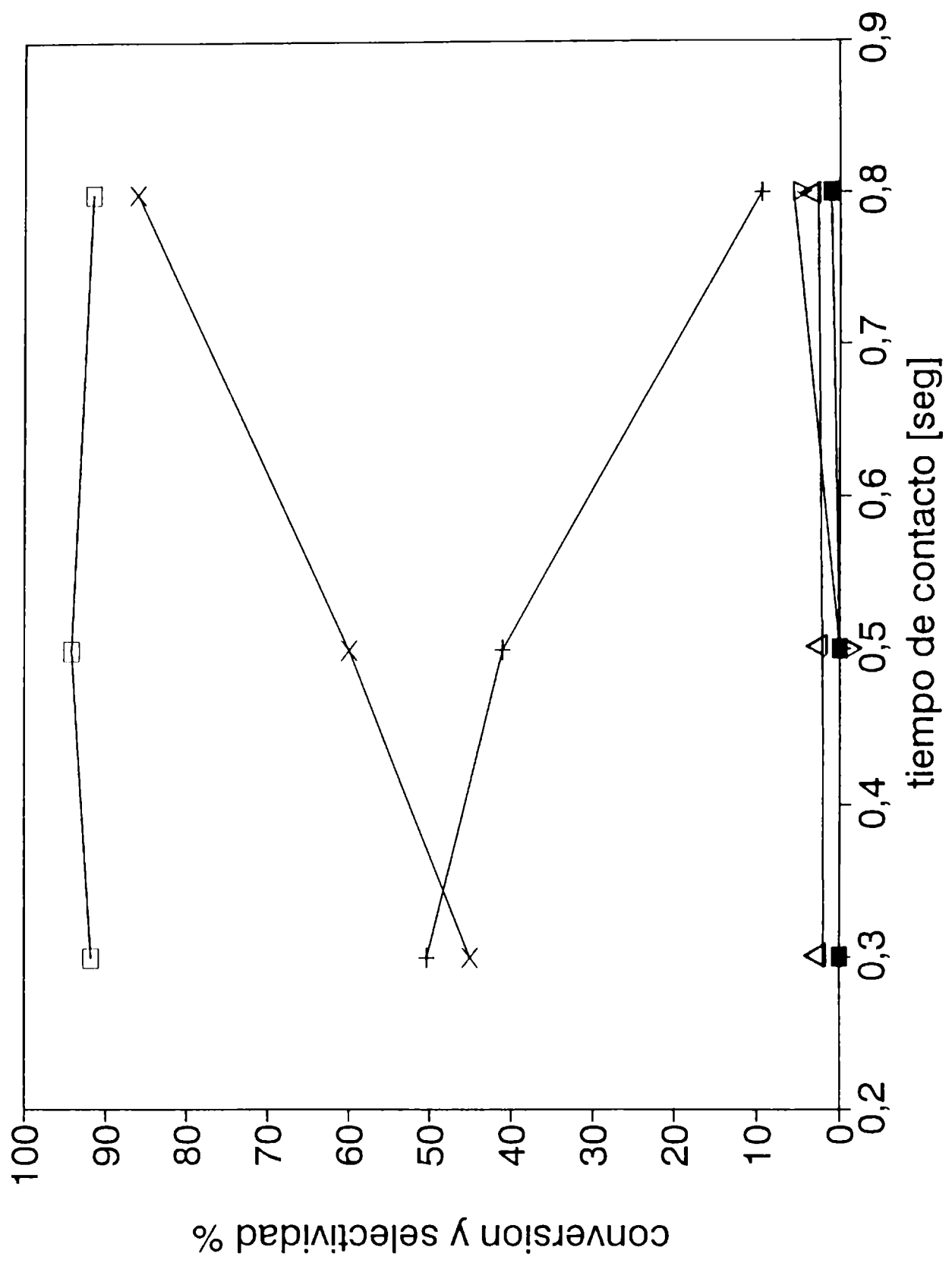


TABLA 31 Comparación de los datos de conversión de metanol (X %) y selectividades porcentuales a productos de las muestras V₂O₅, VT20 y VT90 a temperatura constante y distintos tiempos de contacto de la mezcla de alimentación.

<u>CATAL.</u>	<u>TEMP.</u> °C	<u>t_c</u>	<u>X %</u>	<u>SELECTIVIDAD %</u>						
				<u>HCHO</u>	<u>(CH₃)₂O</u>	<u>F.MET.</u>	<u>METILAL</u>	<u>CO</u>	<u>CO₂</u>	
V ₂ O ₅	200	0,5	—	—	—	—	—	—	—	
		0,8	4	86	12	—	—	—	1	
	250	0,5	20	91	5	—	—	—	11	
		(*) 0,8	41	79	4	—	—	—	5	
	275	0,5	46	95	4	—	—	—	5	
		0,8	100	75	2	—	—	19	3	
	VT20	220	0,8	24	31	7	—	62	—	—
			1,2	50	32	7	44	14	—	—
250		0,8	72	48	6	33	13	—	—	
		1,2	79	44	8	48	—	2	—	
VT90	220	0,8	32	51	4	33	—	—	4	
		1,2	41	41	4	46	—	—	3	

El balance másico de los datos indicados con (*) presenta un error relativo del 14%. El hecho de que la sumatoria de las selectividades se encuentre muy por debajo del 100% podría deberse a la producción de alguna sustancia que hasta el momento no había sido detectada.

3.2. Reacción a concentración variable de metanol

En la siguiente tabla se presentan los resultados de conversión de metanol y selectividades a productos que presentó el V_2O_5 a un tiempo de contacto de 0,8 seg, $275^\circ C$ y diferentes porcentajes molares de metanol en aire (5 y 10%).

TABLA 32 Comparación de conversiones y selectividades a 0,8 seg, $275^\circ C$ y diferentes presiones parciales de metanol.

relación molar aire-metanol	conversión %	SELECTIVIDAD %			
		CH_2O	$(CH_3)_2O$	CO_2	CO
10%	100	78	3	3	15
5%	88	85	3	3	8

4. RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS CINETICOS

Se realizaron medidas de conversión de metanol a distintas concentraciones de metanol en aire, con el objetivo de establecer el orden de reacción, según se describiera en el sección 4 del capítulo II.

En la figura 65 se presentan los resultados obtenidos con el catalizador V_2O_5 . En la misma se observa que la conversión de metanol es independiente de la concentración de metanol en aire y por lo tanto la pendiente de la recta es cero. Este valor corresponde al exponente $\alpha-1$ de la ecuación 26, por lo tanto el orden de reacción es $\alpha = 1$.

En el caso del catalizador VT90 (fig. 66), la conversión de metanol disminuye con el aumento de la concentración de reactivo, obteniéndose una recta de pendiente -1,9, que según lo expresado más arriba corresponde a un orden de reacción $\alpha = - 1$.

El mismo comportamiento se observa en el caso del catalizador VT20 (fig. 67), para el cual se calculó un orden $\alpha = 0,6$.

Fig. 65 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador V_2O_5 en función de la concentración de metanol en aire, a tiempo de contacto [0,8 seg] y temperatura [150°C] constantes. Símbolos: ídem fig. 57.

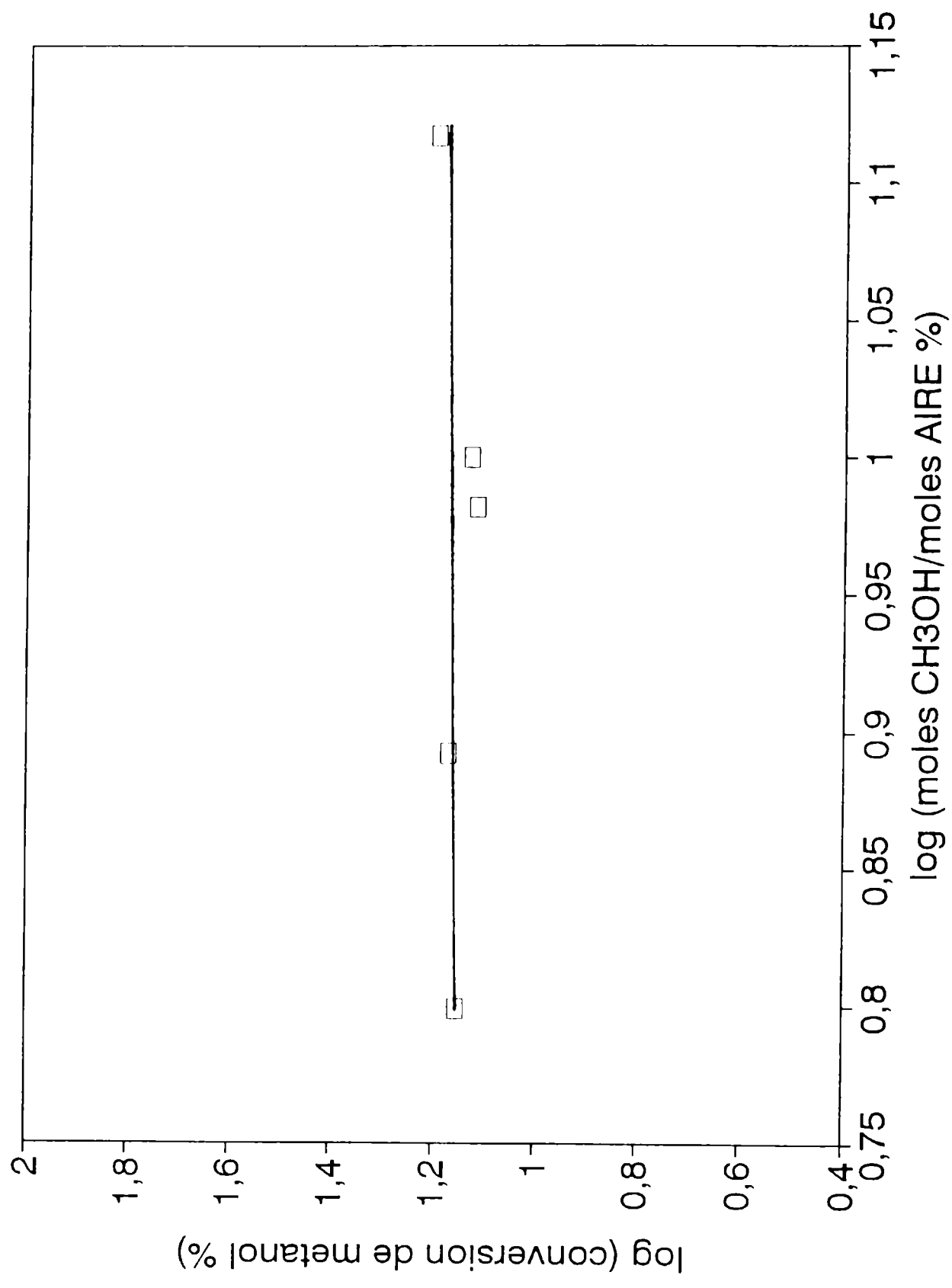


Fig. 66 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT90 en función de la concentración de metanol en aire, a tiempo de contacto [0,8 seg] y temperatura [200°C] constantes. Símbolos: ídem fig. 57.

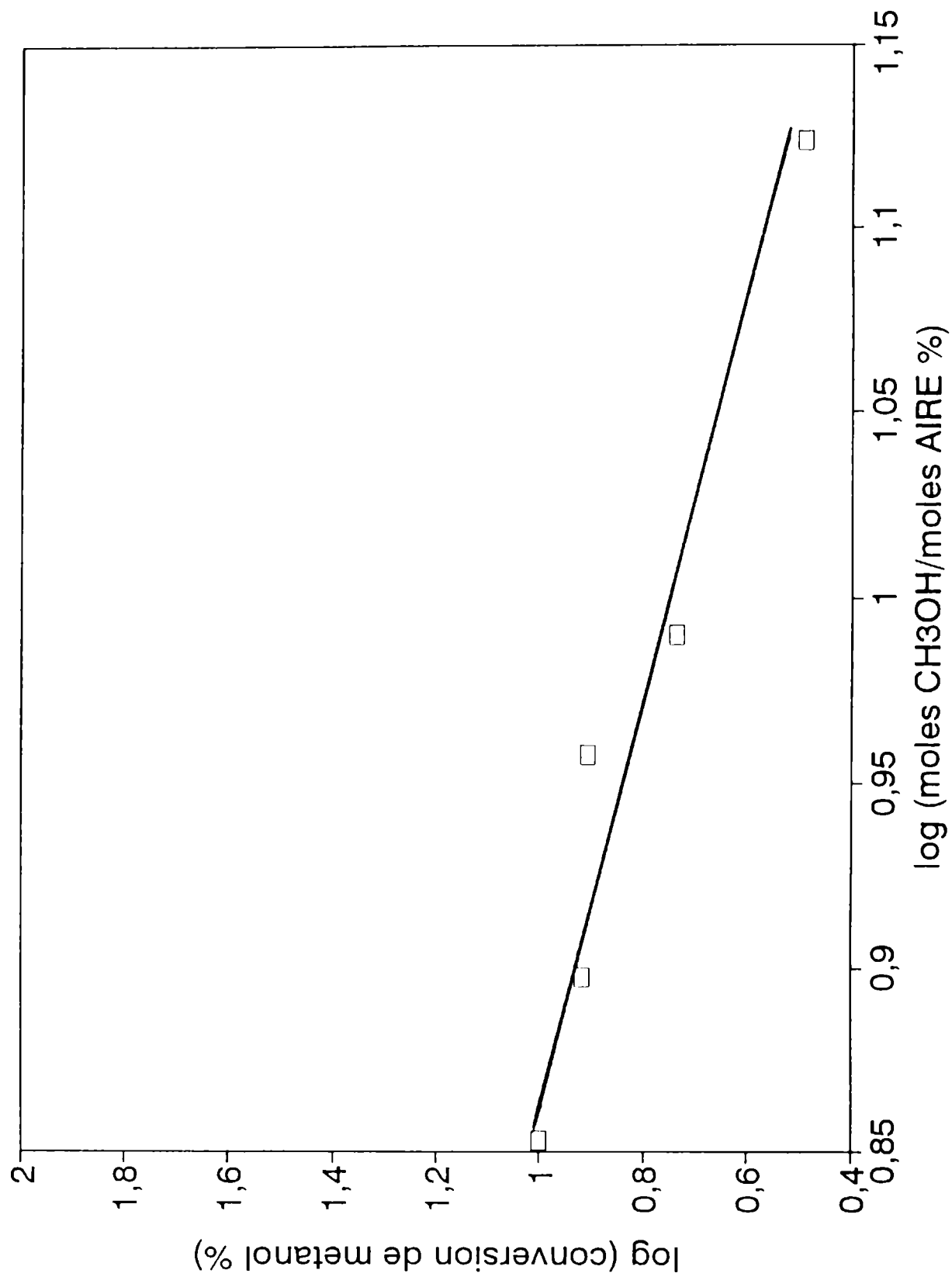
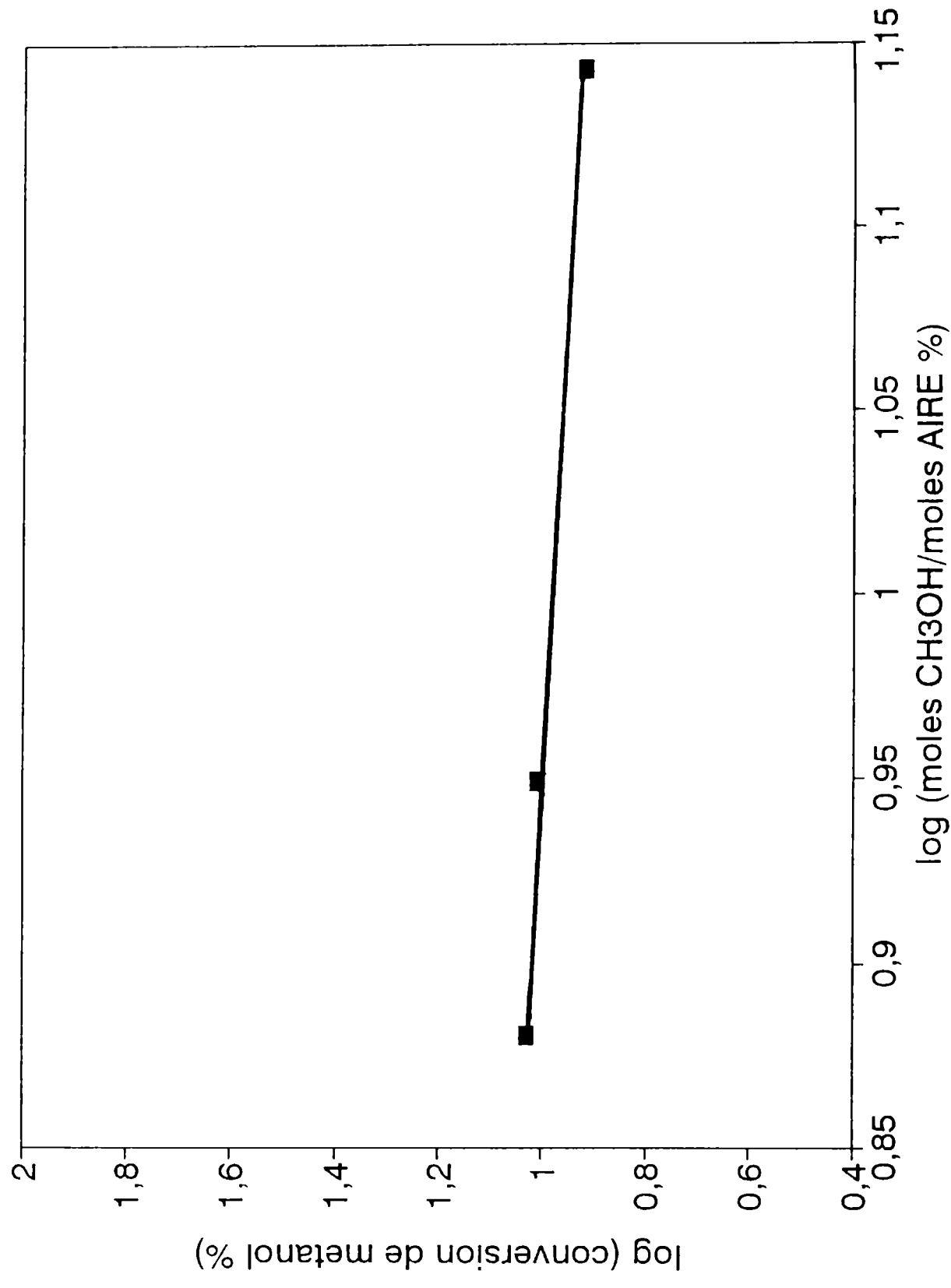


Fig. 67 Oxidación selectiva de metanol sobre el catalizador VT20 en función de la concentración de metanol en aire, a tiempo de contacto [0,8 seg] y temperatura [150°C] constantes. Símbolos: ídem fig. 57.



5. ACTIVIDAD CATALITICA DEL TiO₂

El estudio de la actividad catalítica del TiO₂ puro se realizó con el objetivo de establecer si estaba involucrado directamente en el proceso de oxidación selectiva de metanol.

Se utilizaron 500 mg de TiO₂ comercial (Carlo Erba), compuesto por un 92 % de la fase anatasa y 8% de rutilo. Esta muestra se sometió al mismo tratamiento en aire que el resto de los catalizadores, y se hizo reaccionar con una mezcla de alimentación de 10% de metanol en aire a un caudal de 30 cm³/min. La temperatura de reacción se varió entre 200 y 300°C.

Entre 200 y 250°C, se detectó una conversión no mayor del 2% de metanol a CO₂. La actividad del dióxido de titanio se incrementó notablemente a los 300°C. A esta temperatura convirtió el 100% de metanol a 18% de CO₂ y 80% de CO.

6. ACTIVIDAD CATALITICA DE UN CATALIZADOR INDUSTRIAL

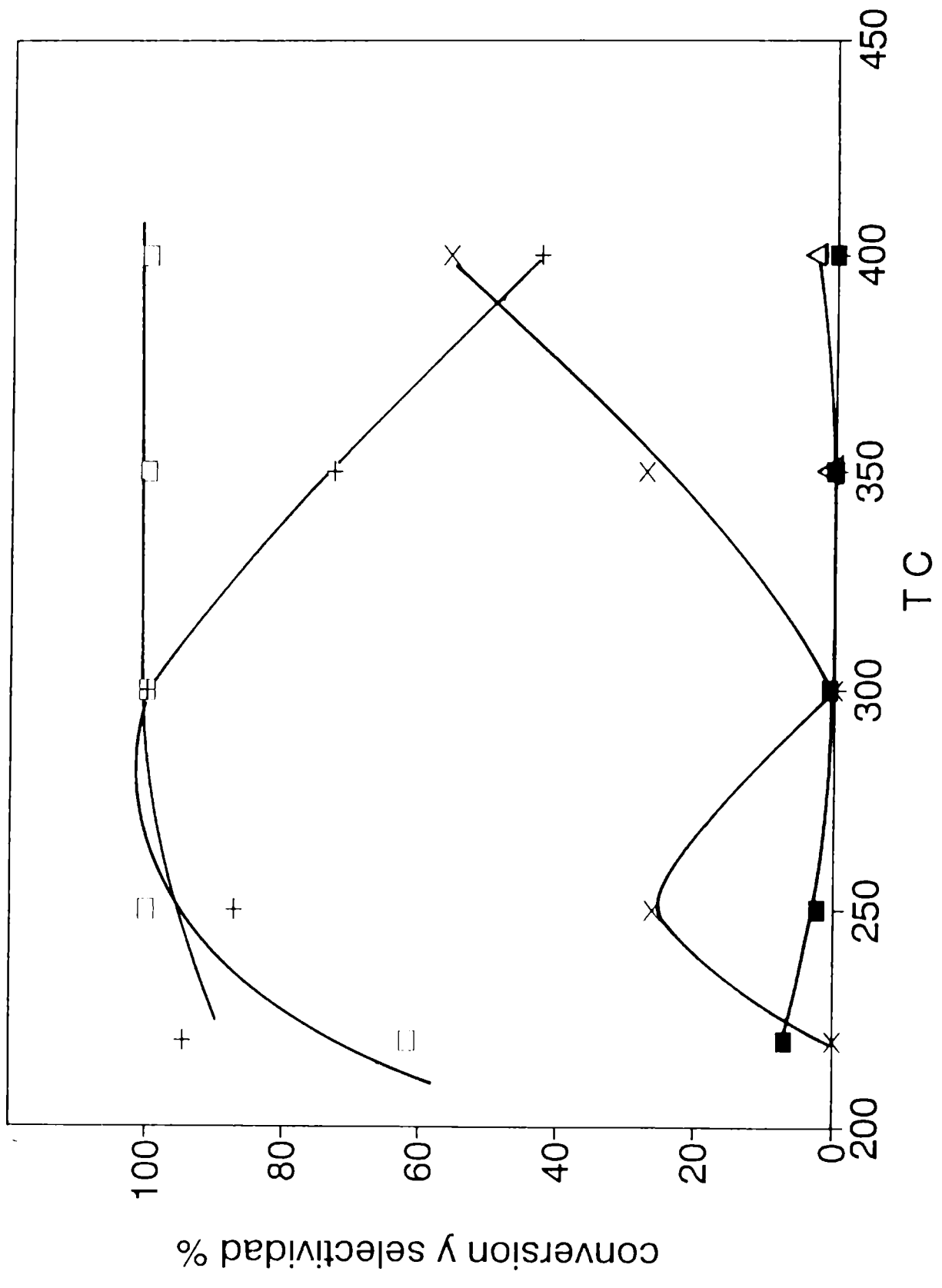
Se estudió la actividad catalítica de una muestra de un catalizador que se utiliza industrialmente para producir formaldehído a partir de metanol-aire. Este catalizador, provisto por H. Topsoe, es del tipo hierro-molibdeno.

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en las muestras vanadio-titanio: concentración molar de metanol/aire, 10%; caudal de la mezcla de alimentación, 30 cm³/min; rango de temperatura de reacción, 100-400°C; masa de catalizador, 530 mg en forma de polvo.

Los datos de conversión de metanol y selectividad a productos se muestran en la fig. 68. En la misma se observa que hasta 150°C no hubo reacción. A partir de los 220°C y hasta los 400°C, se produjo una elevada conversión de metanol a formaldehído y CO fundamentalmente. Como se observara en los catalizadores vanadio-titanio, los productos minoritarios fueron dimetil eter y CO₂. El catalizador presentó un funcionamiento óptimo a 300°C, puesto que convirtió el 100% de metanol a formaldehído.

La comparación entre la actividad del catalizador industrial y los vanadio-titanio, indica claramente que estos últimos no podrían utilizarse industrialmente para producir formaldehído.

Fig. 68 Oxidación selectiva de metanol sobre un catalizador industrial. Símbolos: ídem fig. 57.



El titanio no incrementa la selectividad del V_2O_5 a HCHO, sin embargo parece activar la generación de formiato de metilo que es un intermediario importante en producción de formamidas, ácido fórmico, etc [1].

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

1. INTRODUCCION

La caracterización de los sistemas vanadio-titanio, antes y después de su evaluación catalítica, se realizó por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, reducción a temperatura programada y microscopía electrónica, según se describiera en los capítulos anteriores.

Dada la complejidad de los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de metanol sobre el sistema nombrado, se utilizaron varios criterios para analizarlos con el objetivo de establecer relaciones entre sus propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico.

En las siguientes secciones se realiza una discusión unificadora de los resultados obtenidos.

2. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS CATALIZADORES FRESCOS

Mediante el análisis por DRX se estableció que todos los catalizadores frescos estaban constituidos por fases bien cristalizadas de V_2O_5 y TiO_2 anatasa y rutilo.

El estudio de los parámetros de red permitió establecer la presencia de soluciones sólidas generadas por la incorporación de átomos de vanadio en la red del TiO_2 anatasa.

El análisis por espectroscopía infrarroja presentó dos bandas importantes que corresponden a los enlaces V-O-V y V=O del V_2O_5 , observándose el desplazamiento de esta última hacia mayores frecuencias con el aumento de la concentración de titanio.

Morfológicamente las muestras V_2O_5 , VT10 y VT20 frescas, presentan partículas en forma de placas y agujas, que corresponden al plano (010) de la fase V_2O_5 [4]. En los catalizadores VT50, VT80 y VT90 frescos se observan pequeñas agujas sobre gránulos de gran tamaño de TiO_2 .

En el Capítulo III, se presentó la variación del consumo de hidrógeno en función de la temperatura para las distintas muestras. En la misma se observa que la reducción de los sistemas V-Ti se inicia a temperaturas menores (VT10, VT20) o similares al V_2O_5 (VT80, VT90), excepto la VT50 cuya temperatura es superior (difieren en más de $30^\circ C$).

Los sólidos resultantes de esta primera etapa de reducción son cristalográficamente idénticos a las muestras frescas. En ambos casos la fase mayoritaria es el V_2O_5 . Por otra parte, la señal de infrarrojo del doble enlace V=O no varía su posición ni intensidad con respecto a la de la muestra fresca (Tabla 26, Cap. III), sin embargo se ensancha levemente. La banda de IR correspondiente a las cadenas poliméricas V-O-V, situada aproximadamente a 820 cm^{-1} , no presenta modificaciones (figs. 39 a 44, espectros A y B, Cap. III), lo que indicaría que los átomos de oxígeno de los enlaces V-O-V no se reducen a bajas temperaturas.

Desde el punto de vista morfológico, las muestras V_2O_5 , VT10 y VT20 reducidas no tienen diferencias con respecto a las muestras frescas (fotografías 1A, 2A y 3A, Cap. III). Presentan formaciones de placas y agujas, lo que está de acuerdo con el hecho de que la señal más importante de XRD, corresponde al plano (010) del V_2O_5 [4].

La fase cristalográficamente más importante en las muestras con mayor concentración de titanio (VT50, VT80, VT90) tanto frescas como resultantes de la primera reducción, es la anatasa; siendo escasa la cantidad de pentóxido de vanadio. Como consecuencia, no presentan formaciones de placas sino aglomeraciones de pequeñas agujas que corresponden al pentóxido de vanadio y otras de aspecto granular, características del TiO_2 (fotografías 4A, 5A y 6A, Cap. III).

El hecho de que no hubiera cambios morfológicos importantes en la primera reducción quedó demostrado en la escasa variación que sufrieron las superficies específicas de los sólidos. Por ejemplo la muestra VT80 que tenía $6,0\text{ m}^2/\text{gr}$, varió a $7\text{ m}^2/\text{gr}$.

Estos resultados indican que la primera señal de TPR involucra una reducción solo a nivel superficial con la consecuente modificación de la energía de una pequeña cantidad de V=O expuestos, lo que produce la deformación de la banda infrarroja.

Según se deduce de la Tabla 27 del Capítulo III, las muestras V_2O_5 , VT10 y VT20 presentan mayoritariamente fases reducidas de vanadio a aproximadamente 650°C . Sin embargo, las muestras VT50 y VT80 lo hacen a aproximadamente 430°C y la VT90 a 520°C . Este comportamiento indica que los sólidos con elevado contenido de titanio son más fácilmente reducibles puesto que es menor la energía necesaria para remover el oxígeno de la red cristalina del óxido.

Por otra parte, los sólidos que contienen titanio presentan óxidos de vanadio (IV) o bien mezcla de vanadio (IV) y (V), pero en ningún caso se reducen a V_2O_3 como sucede con el pentóxido de vanadio puro.

A las temperaturas antes citadas, la señal de IR del enlace V=O se encuentra a menores frecuencias que la de los sólidos frescos y de la primera reducción. Este corrimiento indica que el doble enlace se debilita, lo cual es razonable si tenemos en cuenta que disminuye el estado de oxidación promedio del vanadio a medida que las muestras se reducen a mayores temperaturas. Por lo tanto, en las sólidos frescos hay enlaces V=O de mayor energía que los enlaces V=O de las muestras reducidas.

La señal infrarroja del V=O, también disminuye en intensidad lo que indicaría que ha disminuído la concentración de esas especies en los sólidos reducidos. Teniendo en cuenta que el plano (010) del V_2O_5 ($2\theta = 20,3^\circ$) contiene la mayor concentración de especies V=O de esa fase [16], la conclusión extraída de los espectros infrarrojos está de acuerdo con la disminución gradual de la intensidad de la señal del plano (010) que sufren todas las muestras a medida que aumenta la temperatura de reducción.

A partir de la segunda etapa de reducción comienzan a reaccionar también los iones óxido de las cadenas V-O-V, según se deduce de la disminución de la intensidad de la banda infrarroja de este enlace.

Morfológicamente, los sólidos pierden las formaciones de placas que parecen escindirse en fracciones mas pequeñas como puede verse en las fotografías 1B, 1C, 2B, 4B, 5B, 5C y 6B.

Según las evidencias experimentales, la reducibilidad de las mezclas de óxidos coprecipitados $V_2O_5-TiO_2$ está relacionada fundamentalmente con la estructura cristalina y la morfología de sus partículas.

En la primera etapa de la reducción se ven afectadas únicamente las especies V=O superficiales. El V_2O_5 y los sistemas $V_2O_5-TiO_2$ con baja concentración de Ti (VT10, VT20) presentan mayoritariamente fases reducidas a aproximadamente $650^\circ C$. Estas muestras tienen una elevada concentración de especies V=O cuyo entorno electrónico no parece influenciado por la presencia de titanio, ya que todos se reducen aproximadamente a la misma temperatura.

La situación es inversa en los sólidos con mayor contenido de Ti (VT50, VT80 y VT90).

En estos casos, en los que la concentración de titanio es elevada, es importante el efecto aceptor de electrones que ejerce sobre los dobles enlaces V=O. Como consecuencia estos enlaces se debilitan y se produce una disminución de la energía necesaria para la remoción de oxígeno, siendo estas muestras más fácilmente reducibles.

Como se destacara anteriormente, los catalizadores que contienen titanio en ningún caso se reducen totalmente a V_2O_3 , lo cual sería una evidencia de que el titanio estabiliza los óxidos de vanadio con estado de oxidación (IV) y mezcla de vanadio (IV) y (V). Esto podría deberse a la formación de soluciones sólidas entre el TiO_2 y esos óxidos, las cuales son más estables que las estructuras cristalinas.

Los análisis superficiales (XPS) del V_2O_5 fresco y de los catalizadores vanadio-titanio presentaron señales de $V_{2p3/2}$ (BE= 516,8 eV), $V_{2p1/2}$ (solapada al satélite del O 1s) y O 1s. La señal del $V_{2p3/2}$ apareció intensa y aguda, lo que indicó la presencia de vanadio solo como V^{+5} en la superficie de los sólidos. La energía de enlace de la señal de $Ti_{2p3/2}$ indicó que el estado de oxidación del titanio era (IV). El desplazamiento esta señal a mayores energías de enlace verificó la presencia de soluciones sólidas en la fase TiO_2 [51].

La comparación entre la concentración de vanadio másico y superficial (fig. 28, Cap. III), permitió establecer que los sólidos VT10, VT20 y VT50 presentan una concentración superficial de vanadio menor que la másica. Este hecho podría deberse a que durante la preparación se produjera en primer lugar la formación de núcleos de cristalización del componente mayoritario V_2O_5 , con la posterior coprecipitación del TiO_2 en la superficie de los mismos.

A diferencia de los anteriores, los sólidos VT80 y VT90 presentan una superficie enriquecida en vanadio. En este caso puede haberse producido durante la preparación una situación inversa a la explicada en el párrafo anterior.

A partir de los resultados de estos análisis se pueden concluir que a medida que aumenta la concentración de titanio en la serie de sólidos vanadio-titanio, se producen las siguientes modificaciones:

(1) Disminuye la concentración de V_2O_5 , por lo tanto es cada vez menor la contribución del plano (010) de esta fase en los espectros de DRX. Como este plano es el que contiene la mayor concentración de dobles enlaces $V=O$, se produce una disminución de la intensidad de la banda infrarroja correspondiente a esa fase.

(2) Con el aumento de la concentración de titanio se produce una mayor incorporación del vanadio en la celda de la fase TiO_2 anatasa, con el consiguiente incremento del volumen de celda (fig.69). Esta misma tendencia se observa en la variación de la frecuencia del doble enlace de la especie vanadilo. Teniendo en cuenta que la frecuencia del estiramiento del doble enlace es sensible a la variación de su esfera de coordinación y al estado de oxidación del vanadio, se podría suponer que cuanto mayor es la extensión de la solución sólida mayor será la energía del $V=O$.

(3) El aumento de la concentración de titanio modifica el entorno de la especie $V=O$ produciendo el desplazamiento de su banda infrarroja hacia frecuencias mayores (fig.70). Esto indica un acortamiento del doble enlace con el consecuente incremento de su energía.

(4) Los sólidos pierden gradualmente la morfología de placas bien desarrolladas características del plano (010), para constituirse en aglomerados de pequeñas agujas.

3. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS CATALIZADORES USADOS

Según los análisis por DRX y FTIR, el V_2O_5 usado (sometido a pretratamiento y reacción con metanol) estaba constituido por óxidos de vanadio reducido V_2O_4 , $VO_2(A)$, $VO_2(B)$ y/o V_6O_{13} , y V_2O_5 en pequeña cantidad (señal IR a 968 cm^{-1} w).

En el caso de los catalizadores VT10 y VT20 usados se observaron mayoritariamente las fases V_2O_5 , V_2O_4 y rutilo. Mientras que el catalizador VT50 presentó V_2O_5 y anatasa, en las muestras VT80 y VT90 se observaron V_2O_5 , anatasa y rutilo.

Los catalizadores usados presentan la banda infrarroja del doble enlace $V=O$ a frecuencias más bajas que los frescos.

Fig. 69 Variación del volumen de celda de la fase TiO_2 anatasa de los catalizadores frescos con la concentración de vanadio másico.

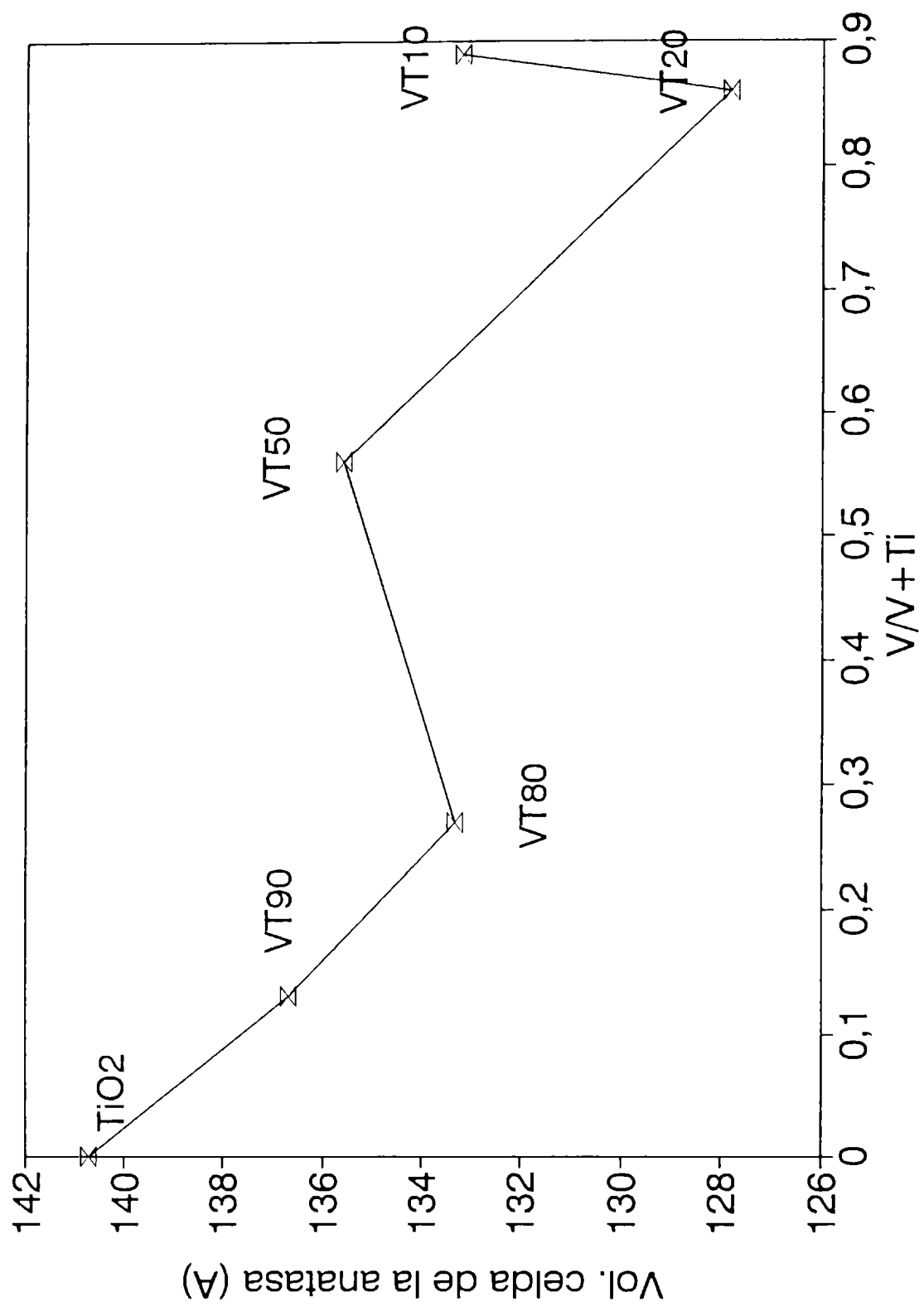
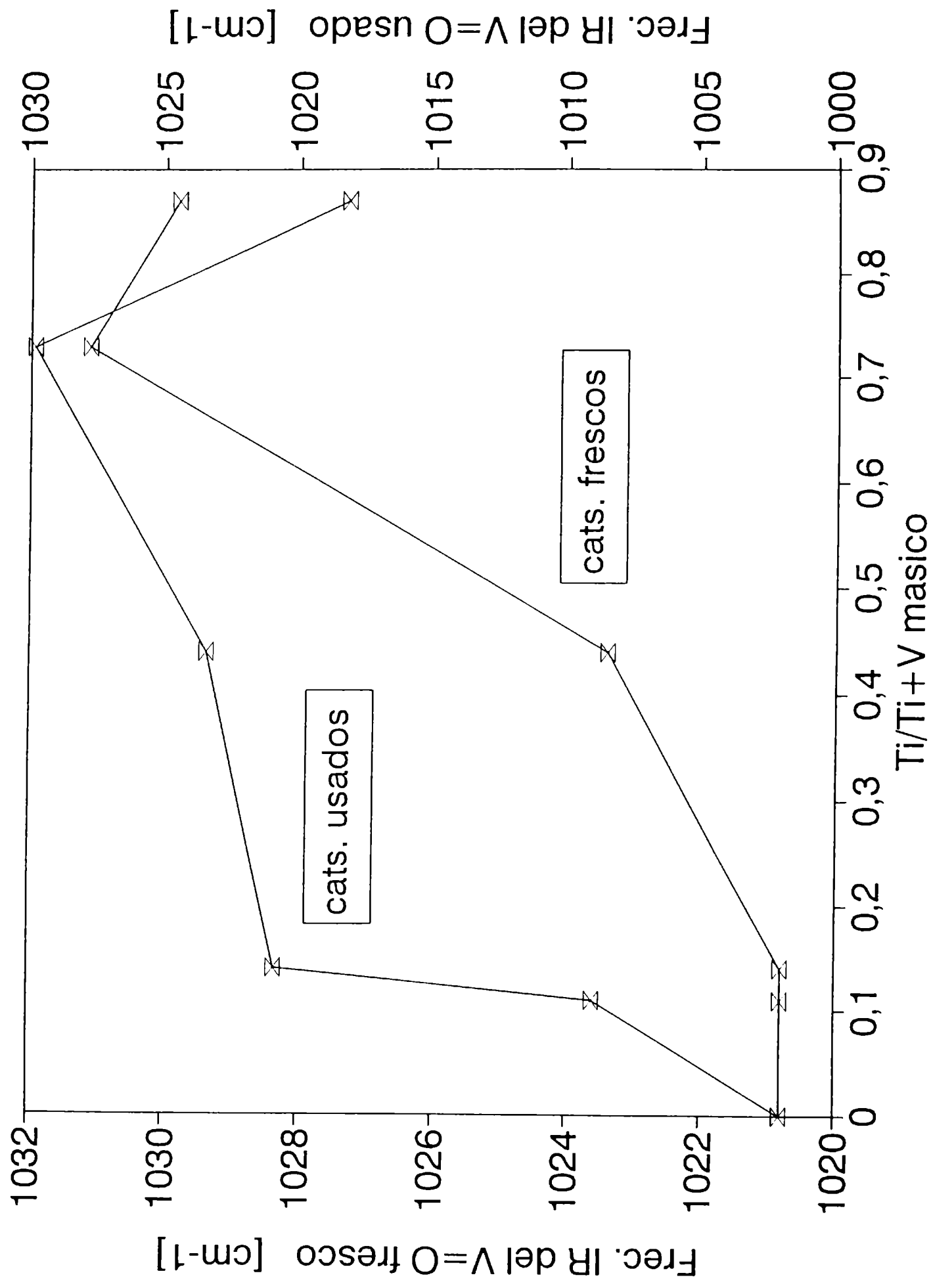


Fig. 70 Variación de la frecuencia infrarroja del doble enlace V=O en los catalizadores frescos y usados, en función del porcentaje másico de titanio.



Esto se debe a que como consecuencia de la disminución del estado de oxidación promedio del vanadio, se produce el debilitamiento de los dobles enlaces.

Como consecuencia de la reacción, los sólidos modifican su morfología, observándose que las placas y agujas que presentaban inicialmente se escinden en fracciones aun más pequeñas, lo que está de acuerdo con la disminución en la intensidad de la señal del plano (010) del V_2O_5 y las transformaciones de fases que se producen en los catalizadores durante la reacción.

Según el análisis superficial, el catalizador V_2O_5 usado tiene una relación $V^{+5}/V^{+4} = 1,60$ que corresponde a 61,5% de V^{+5} y 38,5% de V^{+4} . Teniendo en cuenta que el óxido V_6O_{13} tiene una relación $V^{+5}/V^{+4} = 0,49$, la relación obtenida indicaría que la superficie estaría formada por V_6O_{13} y especies V^{+5} , que no estarían formando una fase cristalina perfectamente ordenada de V_2O_5 puesto que esta fase no aparece en el espectro de DRX ni tampoco la señal de las vibraciones de red de V_2O_5 (820 cm^{-1})¹ en el espectro de infrarrojo.

El análisis superficial de los catalizadores que contienen titanio, permitió establecer que parte del vanadio se redujo a V^{+4} , que el titanio no sufrió alteraciones de su estado de oxidación y que en general se produjo un aumento de la concentración de vanadio.

En la siguiente tabla se comparan las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores frescos y usados.

TABLA 33 Comparación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores frescos y usados.

<u>Muestra</u>	<u>Temp.Reduccion</u> [$^{\circ}\text{C}$]	<u>V/V+Ti superficial</u>		<u>Frec. IR V=O [cm^{-1}]</u>	
		<u>fresco</u>	<u>usado</u>	<u>fresco</u>	<u>usado</u>
V_2O_5	—	1,0	1,0	1021	1001
VT10	290	0,8	1,0	1019	1009
VT20	291	0,8	1,0	1021	1021
VT50	343	0,6	0,6	1023	1023

VT80	320	0,4	0,4	1031	1030
VT90	521	0,3	0,5	1030	1018

4. MEDIDAS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD

4.1. Actividad y selectividad del TiO₂

Como se estableciera en el capítulo anterior el dióxido de titanio presenta actividad en la oxidación parcial de metanol a alrededor de los 300°C, produciendo únicamente CO y CO₂.

Por lo tanto, se podría decir que el titanio no es la especie activa en la oxidación selectiva de metanol a formaldehído, formiato de metilo, metilal y dimetil eter. Sin embargo, según los resultados presentados en las secciones anteriores, el titanio modifica las propiedades fisicoquímicas de la especie V=O, a la cual se le atribuye la actividad catalítica de los óxidos que contienen vanadio.

4.2. Cálculo del número de sitios

Las conclusiones a las que se arribaron en los estudios de quimisorción de oxígeno sobre V₂O₅ y los sistemas V₂O₅-TiO₂ realizados en nuestro laboratorio [53,54], permiten relacionar los sitios que participan en la quimisorción con los que están involucrados en la oxidación parcial de metanol. Las mismas se resumen a continuación:

(1) Solo el V₂O₅ participa en la quimisorción de oxígeno.

(2) En las isobaras de adsorción de oxígeno se observaron dos máximos a 250°C y 400°C respectivamente. El primero de ellos se atribuyó al proceso de quimisorción superficial.

(3) La cantidad adsorbida a 250°C dependía de la composición de la muestra y decrecía en el siguiente orden: VT80, VT50, VT10, VT20 y V₂O₅.

Fig. 70 Variación de la frecuencia infrarroja del doble enlace V=O en los catalizadores frescos y usados, en función del porcentaje másico de titanio.

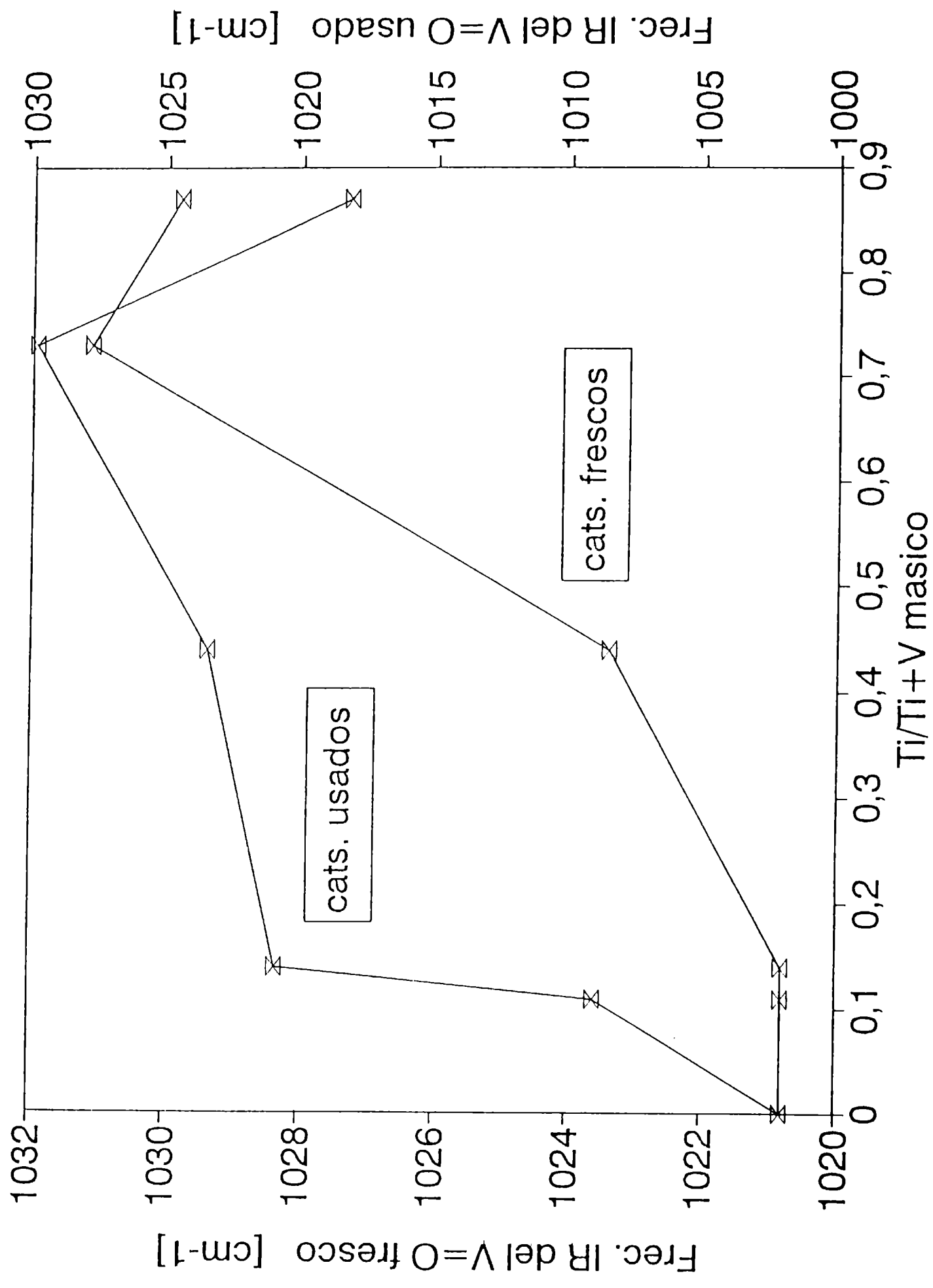
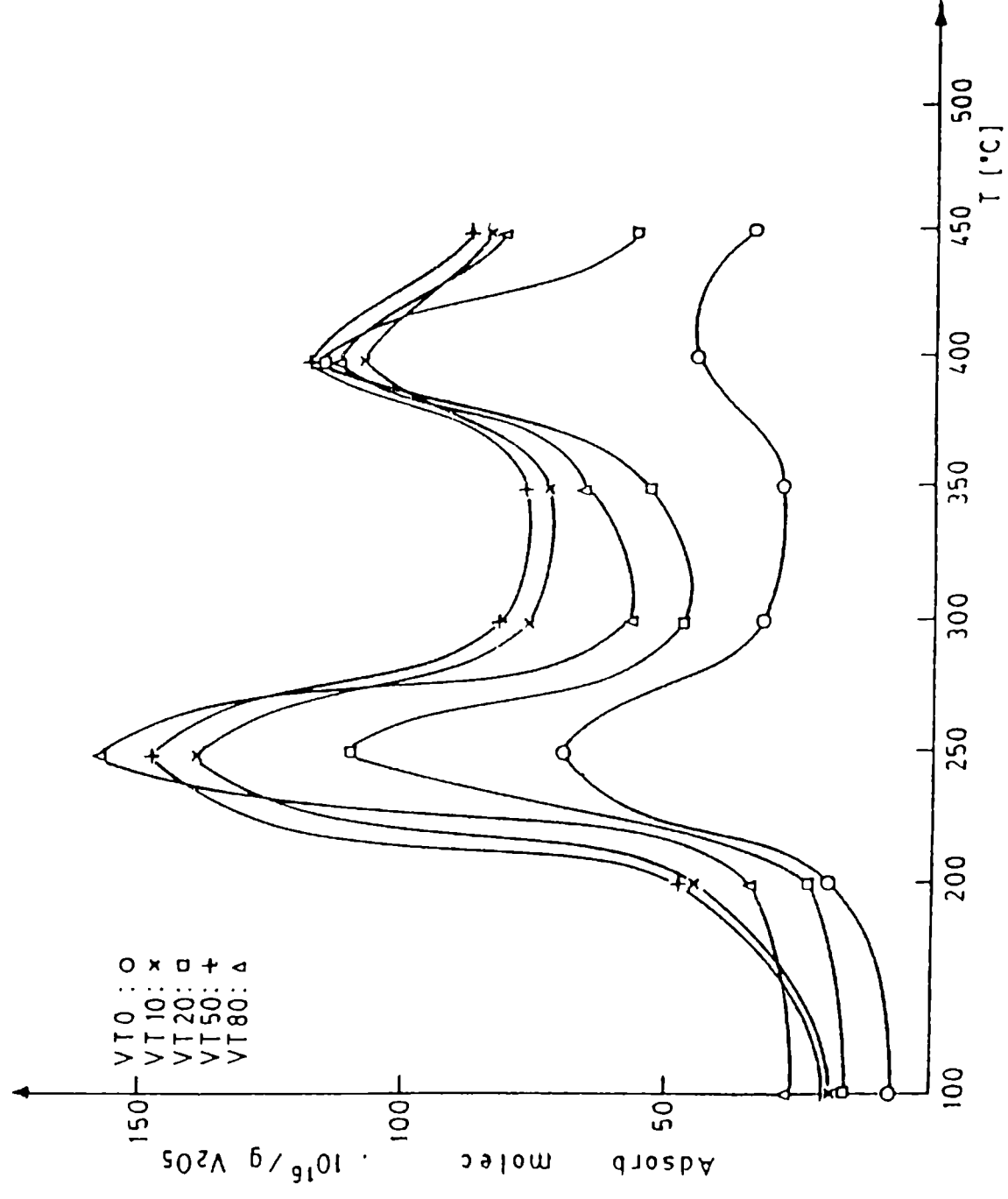


Fig. 71 Isobaras de adsorción de oxígeno sobre los catalizadores V_2O_5 , VT10, VT20, VT50 y VT80.



(4) La cinética de quimisorción de oxígeno indicó que entre 200 y 350°C se producen dos procesos diferentes y consecutivos de adsorción, que son el resultado de dos tipos de sitios energética y/o estructuralmente diferentes.

Como se estableció en la sección anterior, el TiO_2 no es activo en la oxidación selectiva de metanol y los catalizadores V_2O_5 y vanadio-titanio, son activos y selectivos a la oxidación parcial, entre 180 y 300°C. Además se propondrá en las secciones siguientes, la oxidación parcial de metanol sobre V_2O_5 se lleva a cabo en dos sitios de reacción que son estructuralmente diferentes. De acuerdo a estos hechos, podría pensarse que realmente los sitios involucrados en el proceso de quimisorción de O_2 son los mismos que participan en la adsorción y posterior oxidación parcial y/o total de metanol.

La concentración de sitios se calculó a partir de las isobaras de adsorción de oxígeno publicadas por Rey et al. [53] y que se reproducen en la fig.71.

A las temperaturas de reacción correspondientes a las conversiones de metanol consideradas, se determinaron las moléculas adsorbidas por gramo de V_2O_5 para cada uno de los catalizadores. El doble de este valor (una molécula de oxígeno se adsorbe disociativamente sobre dos sitios) expresado en moles por m^2 es la concentración de sitios. En el Apéndice IV, sección IV.1, se ejemplifica este cálculo para los catalizadores V_2O_5 y VT10.

4.3. Pretratamiento

Al comienzo de la estandarización (pretratamiento) del V_2O_5 (fase única), se observó una gran actividad del catalizador a la combustión total. Con los sucesivos pretratamientos, la muestra ganó selectividad a producto HCHO.

El aumento de la selectividad del catalizador podría relacionarse con las significativas modificaciones que se producen en la estructura del sólido.

4.4. Resultados de actividad y selectividad

Los catalizadores V_2O_5 , VT10 y VT20 comienzan a convertir metanol a temperaturas superiores a los 200°C y a temperaturas de alrededor de los 280°C convierten casi el 100% de metanol a CO.

Las muestras VT50, VT80 y VT90, son activas a una temperatura levemente menor (180°C) y también convierten el 100% a CO a menor temperatura que los anteriores (250°C). En estos rangos de temperaturas de reacción los productos mayoritarios fueron formaldehído, formiato de metilo y CO. A bajas temperaturas también se puede contar al metilal dentro de los productos mayoritarios de las muestras VT20, VT50 y VT80.

Los productos minoritarios fueron el dimetil eter y el CO₂, que se mantuvieron con selectividades bajas y constantes, prácticamente inalteradas con la variación de la temperatura o la producción del resto de los productos.

Solo en el caso de la muestra VT10 se detectó una pequeña cantidad de ácido fórmico a bajas temperaturas.

El análisis catalítico de las muestras también se realizó a temperatura constante y diferentes tiempos de contacto de la mezcla de alimentación. Independientemente del catalizador y la temperatura de reacción considerada, el aumento del tiempo de contacto de la mezcla metanol-aire favorece la conversión de metanol a productos y, con la excepción de la muestra VT20, provoca además la disminución de la selectividad a formaldehído. En el caso del catalizador VT20 la variación del caudal prácticamente no afecta la selectividad al aldehído, sin embargo se modifican las selectividades del formiato de metilo y del metilal. El aumento del tiempo de contacto produce un incremento importante de la selectividad del formiato de metilo a expensas de la disminución de la del metilal (Tabla 31, Cap. III). Este último comportamiento se observó también en la muestra VT50.

En los catalizadores VT80 y VT90, que no produjeron metilal, el aumento de la selectividad del formiato de metilo con la elevación del tiempo de contacto, se produjo a expensas de la disminución de la del HCHO. Se destaca que con la variación del tiempo de contacto se logró un 88% de selectividad a formiato de metilo a 56% de conversión en la muestra VT80.

En el caso del V₂O₅ a 275°C y de la VT90 a 250°C, donde los productos mayoritarios son formaldehído y CO, se observa claramente que el aumento del tiempo de contacto produce el incremento de la selectividad del CO a expensas de la del HCHO.

El dimetil eter y el CO₂, independientemente de la composición del catalizador y las variaciones en la temperatura y caudal de reacción, se mantienen siempre en selectividades bajas.

Los resultados expuestos indican claramente que la actividad y las selectividades a los distintos productos de la oxidación parcial de metanol pueden optimizarse variando la temperatura de reacción y/o el tiempo de contacto de la mezcla reaccionante.

Este comportamiento catalítico está de acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios de adsorción de metanol a tiempo de residencia infinita realizado por miembros de este grupo [55].

5. ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN FUNCION DE LA COMPOSICION SUPERFICIAL Y EL NUMERO DE SITIOS

En la Tabla 34 se comparan las temperaturas de reacción a las que los catalizadores alcanzan el 30%, 50% y 70% de conversión y las concentraciones de sitios de adsorción. En la misma se observa que en general la temperatura de reacción necesaria para convertir un porcentaje determinado de metanol a productos, disminuye paralelamente con la concentración de sitios. La misma tendencia se observa si comparamos las temperaturas con la dispersión superficial de vanadio de las muestras usadas (Tabla 33). Esta coincidencia en los resultados indica que la dispersión superficial de vanadio y los sitios de quimisorción de oxígeno están realmente vinculados entre sí. Se puede suponer entonces que a una determinada temperatura de reacción, solo una fracción del vanadio superficial sería activa y que esa fracción sería igual a la concentración de sitios de adsorción.

En las figs. 72, 73 y 74, se presentan las selectividades a HCHO; la suma de las selectividades a formiato de metilo, metilal y ácido fórmico expresada como S(OP) y la sumatoria de los dos términos anteriores en función de la concentración de sitios de adsorción, a 30, 50 y 70% de conversión. En estas gráficas se observa que independientemente de la conversión considerada, el V_2O_5 es el catalizador más selectivo a formaldehído.

Las muestras que contienen titanio, generan formiato de metilo y/o metilal a expensas de la selectividad al aldehído. La presencia de titanio no solo modifica la concentración de sitios, sino también alguna propiedad fisicoquímica que hace posible la generación de otros productos de oxidación parcial, además del formaldehído.

Fig.72 Influencia de la concentración de sitios de quimisorción de oxígeno sobre la selectividad de los catalizadores a productos de oxidación parcial a 30% de conversión. Símbolos: † selectividad a HCHO, * sumatoria de las selectividades a formiato de metilo, metilal y ácido fórmico, □ sumatoria de los dos términos anteriores.

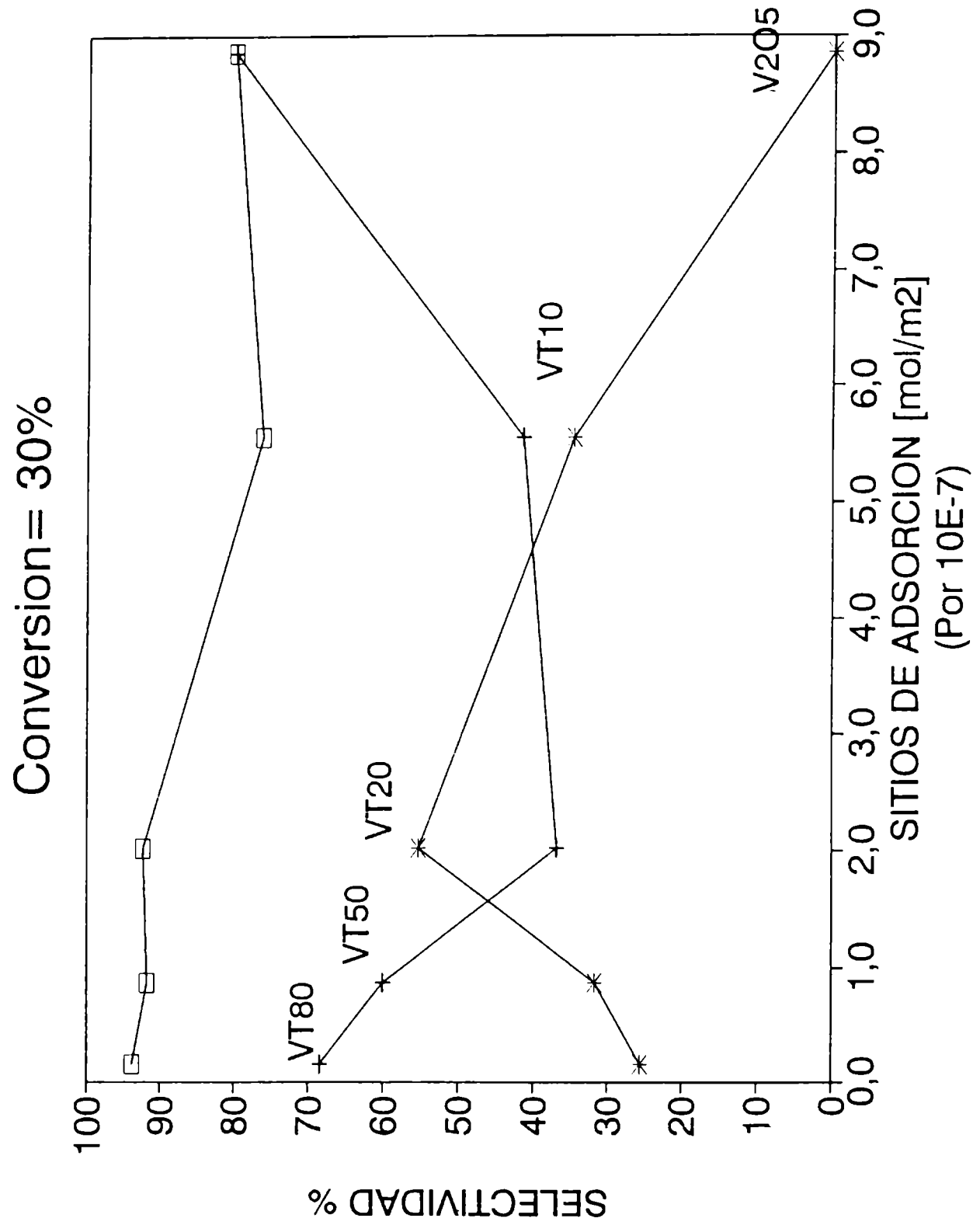


Fig.73 Influencia de la concentración de sitios de quimisorción de oxígeno sobre la selectividad de los catalizadores a productos de oxidación parcial a 50% de conversión. Símbolos: ídem fig. 72.

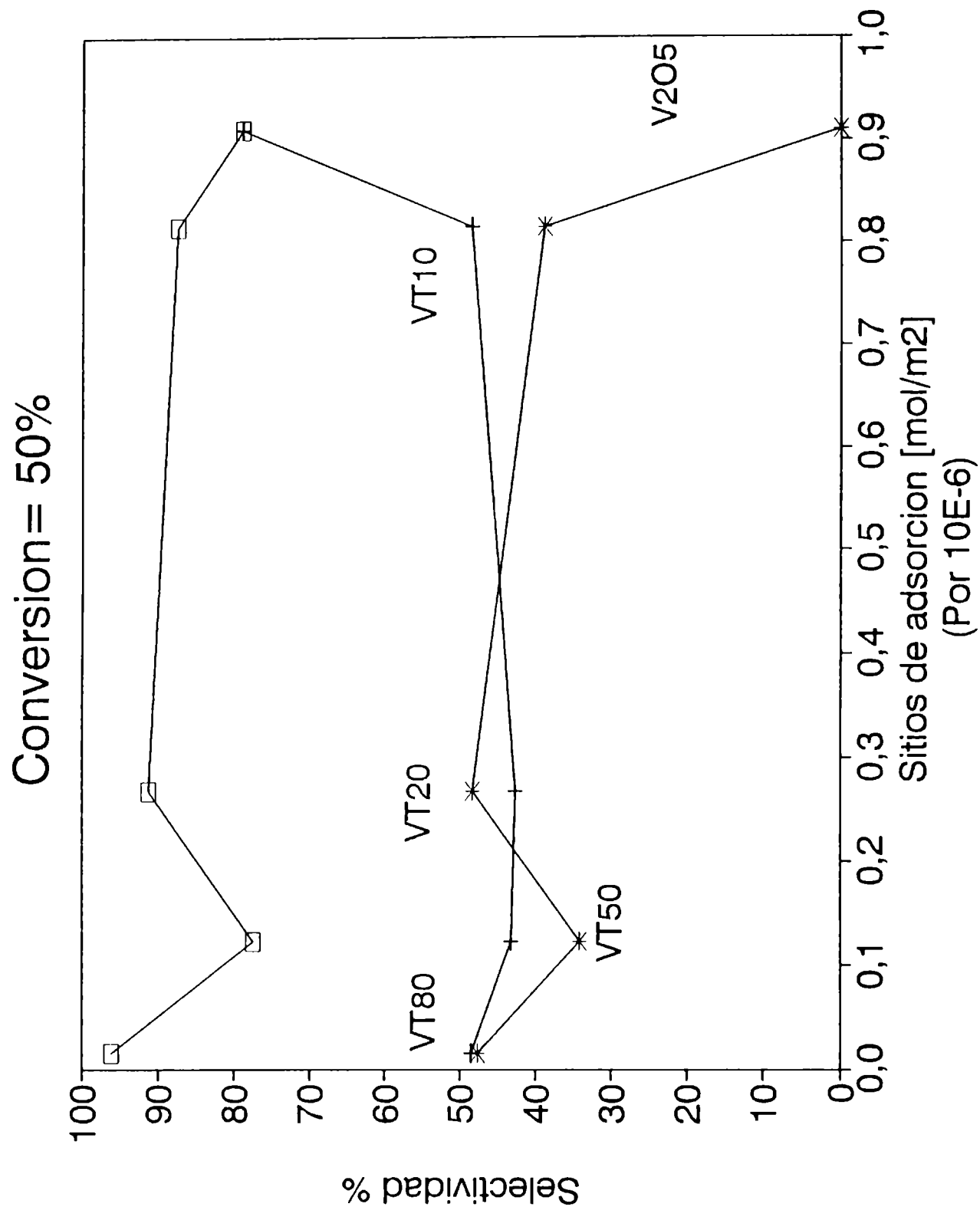
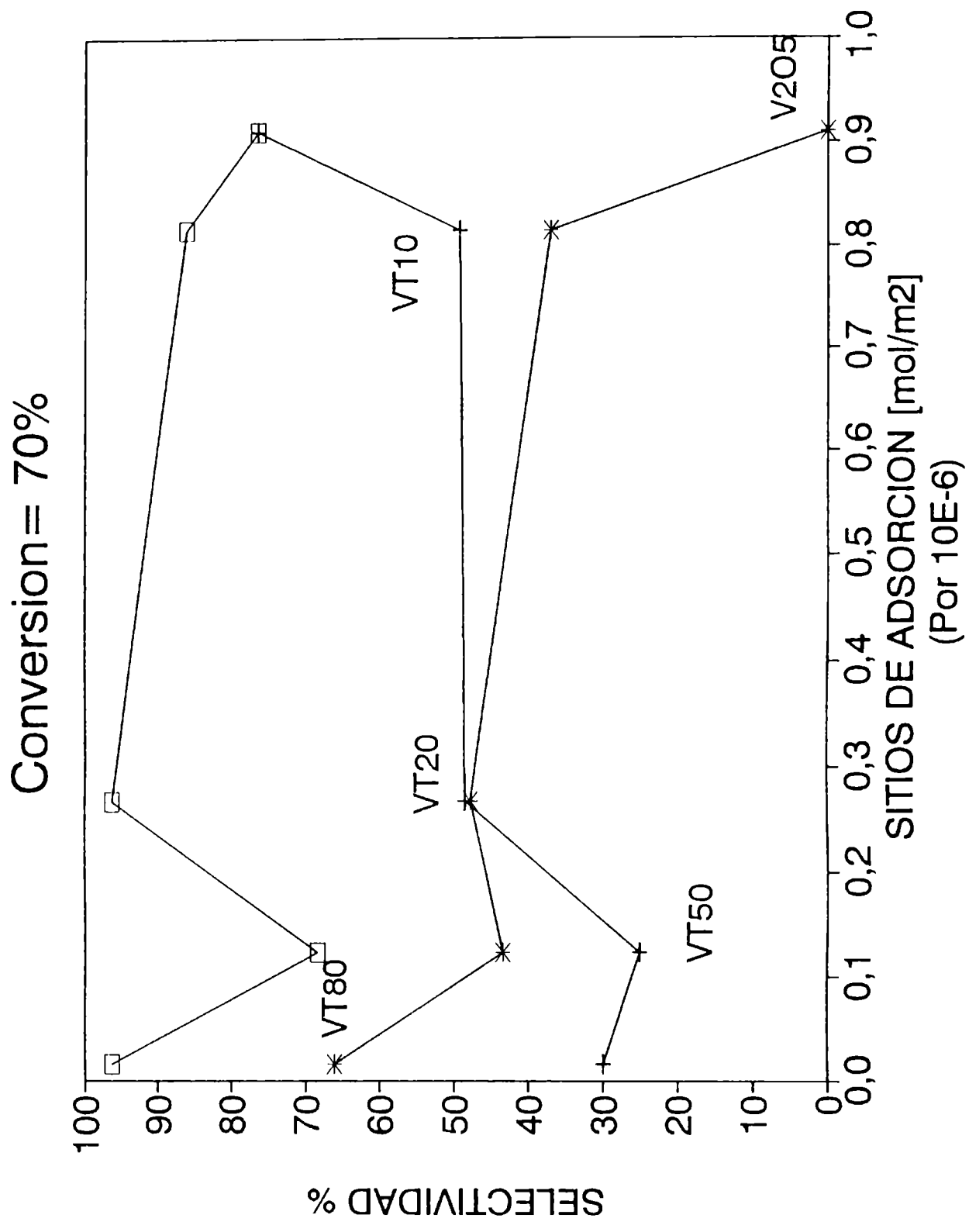


Fig.74 Influencia de la concentración de sitios de quimisorción de oxígeno sobre la selectividad de los catalizadores a productos de oxidación parcial a 70% de conversión. Símbolos: ídem fig. 72.



La selectividad a los distintos productos de oxidación parcial prácticamente no depende de la concentración de sitios que presenten los catalizadores, según se deduce de la relación proporcional que existe entre la sumatoria de las selectividades y las concentraciones de sitios.

TABLA 34 Temperaturas de reacción para 30%, 50% y 70% de conversión y sitios de adsorción de oxígeno.

MUESTRA	T ₁ [°C]	SITIOS	T ₂ [°C]	SITIOS	T ₃ [°C]	SITIOS
V ₂ O ₅	238	8,9 10 ⁻⁷	254	9,1 10 ⁻⁷	261	8,2 10 ⁻⁷
VT10	217	5,6 10 ⁻⁷	230	8,2 10 ⁻⁷	245	8,9 10 ⁻⁷
VT20	225	2,0 10 ⁻⁷	238	2,7 10 ⁻⁷	249	3,3 10 ⁻⁷
VT50	196	8,7 10 ⁻⁸	207	1,2 10 ⁻⁷	217	2,2 10 ⁻⁷
VT80	180	1,6 10 ⁻⁸	187	1,6 10 ⁻⁸	194	1,7 10 ⁻⁷
VT90	218	(*)	231	(*)	241	(*)

T₁ : temperatura de reacción para 30% de conversión

T₂ : temperatura de reacción para 50% de conversión

T₃ : temperatura de reacción para 70% de conversión

SITIOS [mol/m²]

(*) no hay datos

6. FRECUENCIAS DE RECAMBIO (TF)

En esta sección se discuten las frecuencias de recambio (turnover frequency TF) de los productos de oxidación parcial a conversión constante. La misma tiene como objetivo el estudio de la influencia de las propiedades fisicoquímicas de los sitios sobre la selectividad de los catalizadores.

La utilización de los TF permite expresar las velocidades de formación de cada uno de los productos por sitio activo, con lo cual se elimina la variación en el número de los mismos [9].

Las frecuencias de recambio se definieron como:

$$TF = \frac{\text{Velocidad de formación (mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})}{\text{Concentración de sitios (mol m}^{-2})} \quad (\text{s}^{-1})$$

La velocidad de formación de un producto es el cociente entre los moles generados de dicho producto a conversión constante, por área superficial del catalizador y tiempo de contacto de la mezcla reaccionante.

En el Apéndice IV, sección IV.2, se presenta el cálculo de las velocidades de formación y los TF.

En las Tablas 35, 36 y 37 se presentan los valores de TF del formaldehído, formiato de metilo, metilal, dimetil eter y CO₂ de los catalizadores a 30%, 50% y 70% de conversión, 10 moles % de metanol en aire y tiempo de contacto 0,8 seg.

TABLA 35 Frecuencias de recambio a 30% de conversión.

FRECUENCIAS DE RECAMBIO [seg⁻¹]

<u>MUESTRA</u>	<u>HCHO</u>	<u>F.METILO</u>	<u>METILAL</u>	<u>AC.FORMICO</u>	<u>DIM.ETER</u>	<u>CO₂</u>	<u>CO</u>
V ₂ O ₅	1,0	—	—	—	0,1	0,1	—
VT10	1,0	0,6	—	0,2	0,2	0,1	—
VT20	1,8	0,4	2,3	—	0,4	—	—
VT50	2,0	0,8	0,3	—	0,1	0,1	—
VT80	9,2	—	3,4	—	0,5	0,5	—

TABLA 36 Frecuencias de recambio a 50% de conversión.

FRECUENCIAS DE RECAMBIO [seg⁻¹]

<u>MUESTRA</u>	<u>HCHO</u>	<u>F.METILO</u>	<u>METILAL</u>	<u>AC.FORMICO</u>	<u>DIM.ETER</u>	<u>CO₂</u>	<u>CO</u>
V ₂ O ₅	1,6	—	—	—	0,1	0,1	0,1
VT10	1,3	0,9	—	0,1	0,2	0,1	—
VT20	2,6	1,4	1,6	—	0,4	—	—
VT50	1,7	1,3	—	—	0,1	0,2	0,4
VT80	10,9	7,6	3,1	—	0,5	0,3	—

TABLA 37 Frecuencias de recambio a 70% de conversión.

FRECUENCIAS DE RECAMBIO [seg⁻¹]

<u>MUESTRA</u>	<u>HCHO</u>	<u>F.METILO</u>	<u>METILAL</u>	<u>AC.FORMICO</u>	<u>DIM.ETER</u>	<u>CO₂</u>	<u>CO</u>
V ₂ O ₅	2,4	—	—	—	0,1	0,1	0,4
VT10	1,7	1,2	—	0,1	0,2	0,1	0,1
VT20	3,3	2,2	1,1	—	0,4	—	—
VT50	0,8	1,3	—	—	0,1	0,1	0,9
VT80	9,0	18,7	1,2	—	0,7	0,5	—

Es bien conocido que las especies V=O del V₂O₅ participan en la reacción de oxidación parcial de metanol sobre V₂O₅ y que la intensidad del doble enlace es un factor controlante en la actividad catalítica del óxido (Cap. I, sección 1.2.). En el caso de los catalizadores que contienen titanio, los valores de TF del formaldehído y de la sumatoria de formiato de metilo, metilal y ácido fórmico TF(OP), se incrementan a medida que aumenta la frecuencia infrarroja del doble enlace que es un parámetro indicativo del incremento de la energía del mismo (fig. 75, 76 y 77). Los TF del CO₂ y del dimetil eter se mantienen en valores muy bajos que no tienen variaciones con la frecuencia.

De acuerdo a esto podemos decir que la selectividad a los productos de oxidación parcial depende de la energía de los sitios de reacción y no de su concentración.

7. REDUCIBILIDAD DE LOS CATALIZADORES

En el capítulo anterior, se determinó el orden de reducibilidad de los catalizadores por comparación entre las propiedades fisicoquímicas de los sólidos resultantes de la reducción a temperatura programada y los catalizadores usados. De esta forma se estableció que las temperaturas de reducción aumentaban desde la muestra VT10 hacia la VT90, es decir, en el mismo sentido que la frecuencia infrarroja del V=O y los TF de los productos de oxidación parcial. Por lo cual, los catalizadores que presentan especies V=O con enlaces más fuertes y por eso menos lábiles, son también más selectivos a la oxidación parcial.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Boreskov [56] en sus estudios acerca de la relación entre la reactividad de los enlaces de las especies oxigenadas superficiales de los óxidos de los elementos del cuarto período y la oxidación de metanol.

Fig.75 Influencia de la frecuencia infrarroja del doble enlace $V=O$ sobre las frecuencias de recambio (TF) del HCHO, metilal, formiato de metilo, ácido fórmico, CO_2 y dimetil eter a 30% de conversión. Símbolos: + TF(HCHO), * TF (metilal + formiato de metilo + ácido fórmico), ▲ TF(CO_2) y ■ TF(dimetil eter).

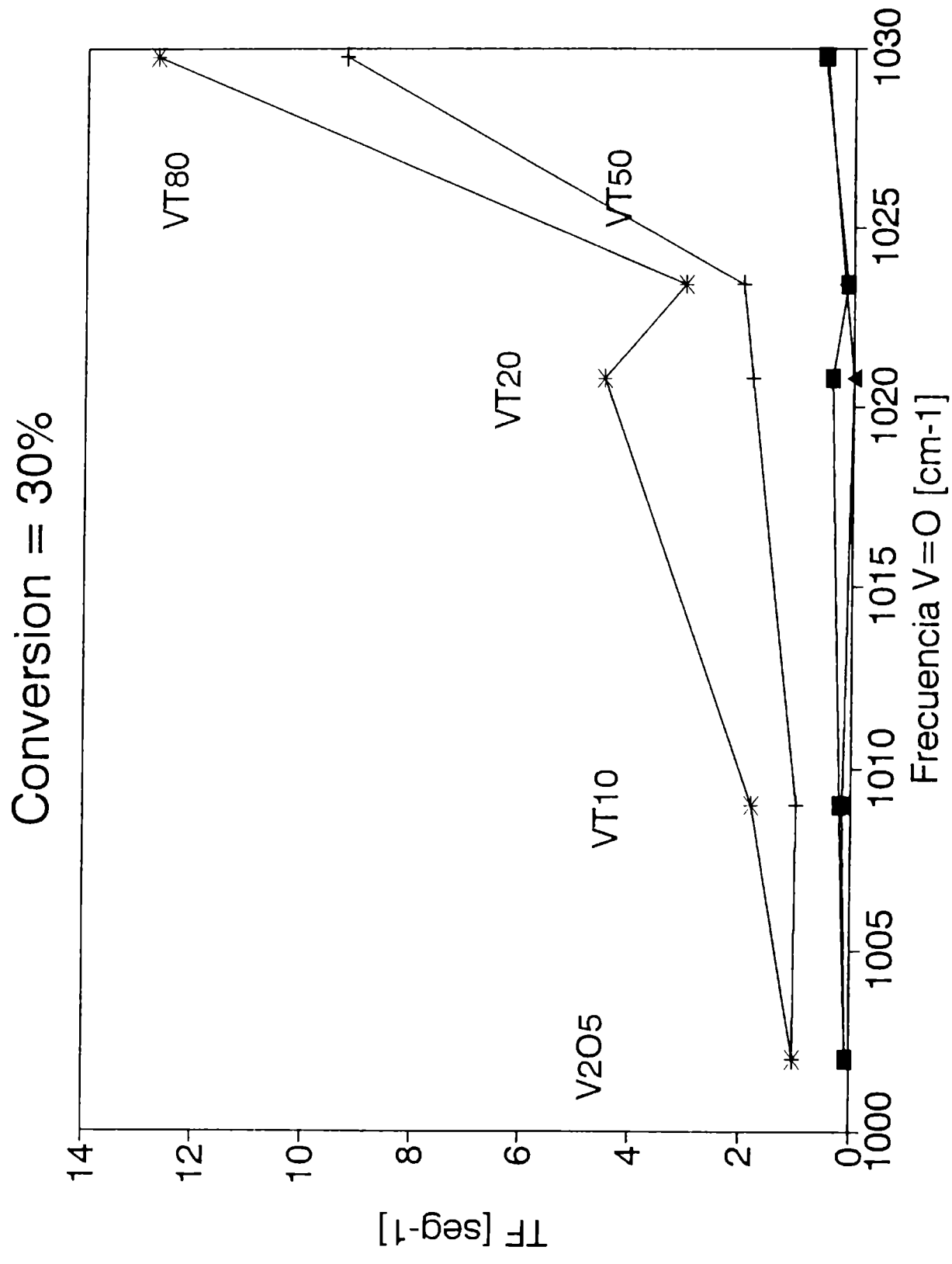


Fig.76 Influencia de la frecuencia infrarroja del doble enlace $V=O$ sobre las frecuencias de recambio (TF) del HCHO, metilal, formiato de metilo, ácido fórmico, CO_2 y dimetil eter a 50% de conversión. Símbolos: ídem fig. 75.

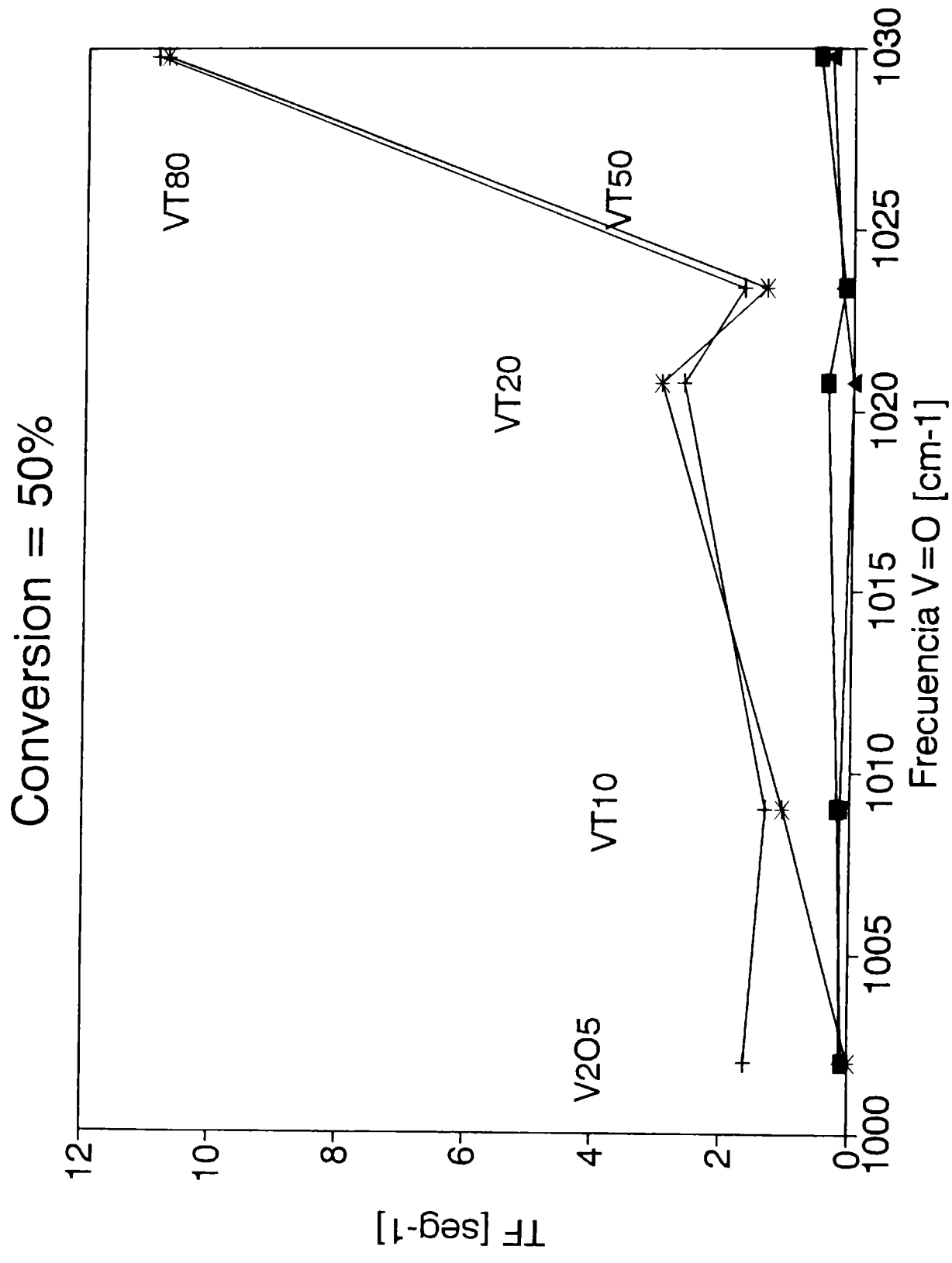
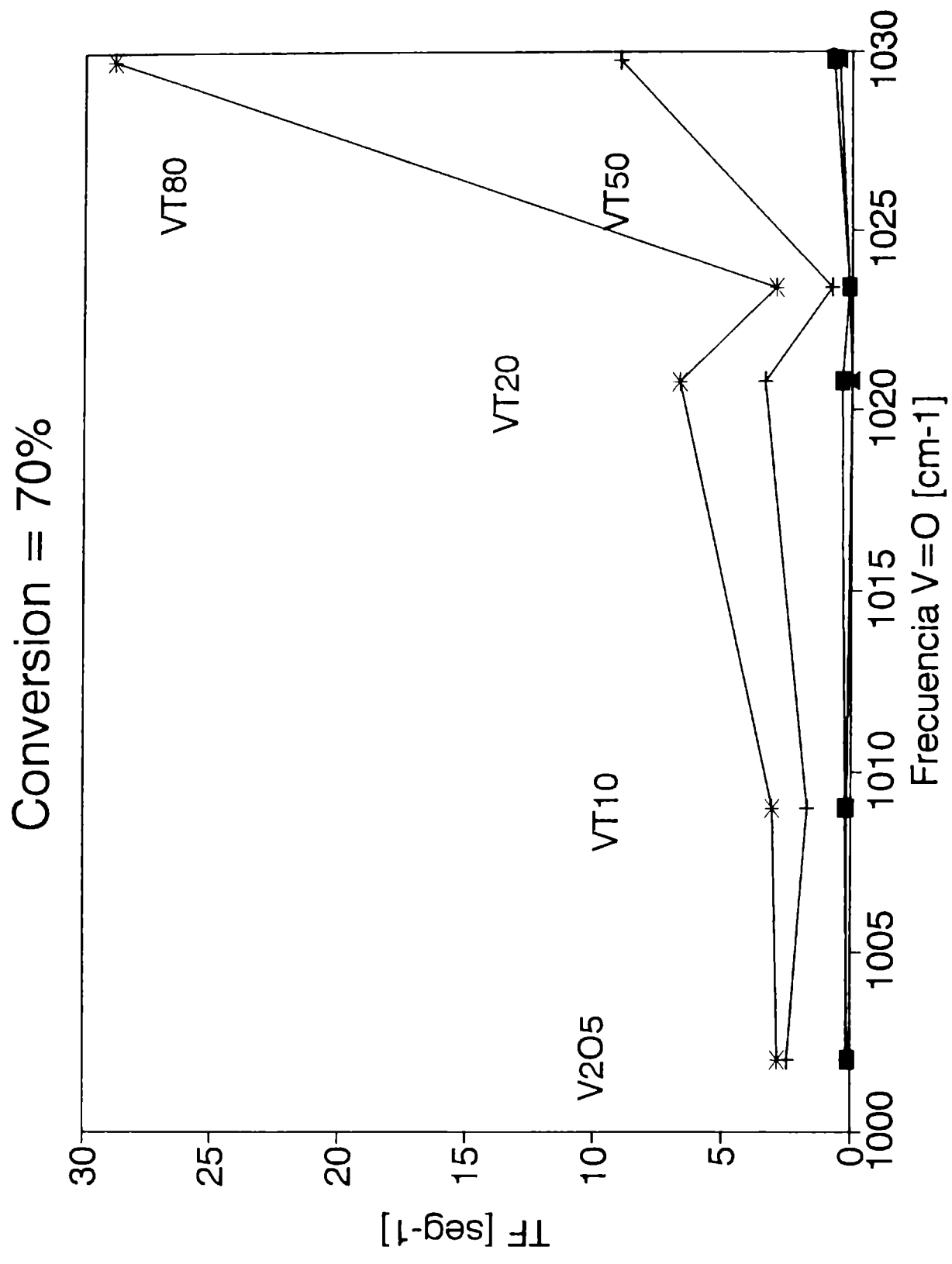


Fig.77 Influencia de la frecuencia infrarroja del doble enlace $V=O$ sobre las frecuencias de recambio (TF) del HCHO, metilal, formiato de metilo, ácido fórmico, CO_2 y dimetil eter a 70% de conversión. Símbolos: ídem fig. 75.



8. MECANISMO DE REACCION

8.1. Consideraciones acerca del mecanismo de reacción. Influencia de las variables operativas.

Los resultados de la evolución de la conversión y las selectividades de los productos con la variación del tiempo de contacto de la mezcla de alimentación metanol-aire, condujeron a algunas consideraciones acerca del mecanismo de reacción:

(a) El aumento del tiempo de contacto de la mezcla metanol-aire mejora la conversión de metanol independientemente del catalizador o de la temperatura de reacción.

(b) Cualquiera sea el catalizador vanadio-titanio considerado, el aumento del tiempo de contacto de la mezcla de alimentación produce una variación recíproca de las selectividades del formaldehído, formiato de metilo, metilal y CO. Sin embargo no afecta la producción de dimetil eter y CO₂, lo cual sugiere que estos productos se generan en etapas que son independientes de las de los productos mayoritarios.

Los resultados están de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto por Sambeth et al. para la oxidación parcial de metanol sobre los catalizadores vanadio-titanio [55]. Según estos autores el HCHO se generaría en una primera etapa de la reacción. Esta sustancia puede seguir uno de los siguientes caminos: (1) desorberse como tal, (2) oxidarse a CO, o bien, (3) continuar reaccionando en la superficie del catalizador para producir formiato de metilo y metilal.

En nuestro caso, es evidente que la elevación del tiempo de residencia del metanol en la superficie de los catalizadores favorece la etapa (3) puesto que se produce un aumento de la selectividad a los productos intermedios.

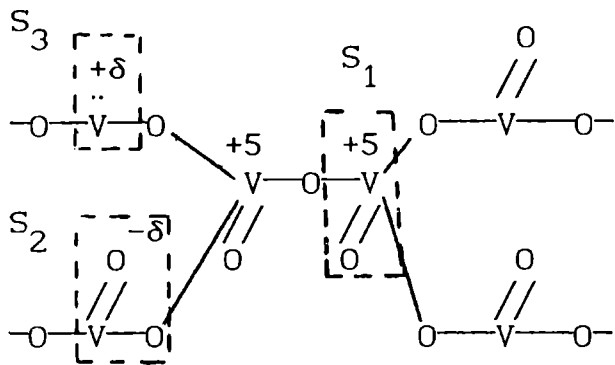
(c) A temperaturas de 250°C o superiores y/o largos tiempos de contacto, se produce un aumento de la selectividad a CO.

(d) El metilal se genera a bajas temperaturas ($\leq 250^{\circ}\text{C}$) y cortos tiempos de contacto.

8.2. El mecanismo y los sitios activos del V_2O_5 y V_6O_{13}

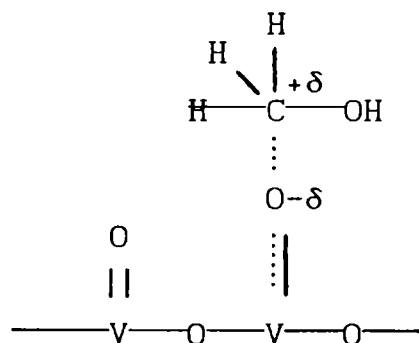
Según los estudios realizados por Ai acerca de la oxidación parcial de metanol sobre los óxidos de los metales de transición en general, el alcohol se adsorbería sobre sitios de características ácidas para generar HCHO, mientras que el CO_2 se produciría en sitios básicos de los óxidos [10].

Este mecanismo también se puede aplicar en el caso específico del pentóxido de vanadio, teniendo en cuenta que este óxido presenta los siguientes sitios:

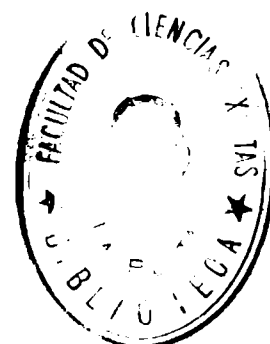


El sitio S_2 es netamente básico dado que los oxígenos superficiales doblemente enlazados presentan una densidad electrónica de -1,97 para el V_2O_5 y de -1,89 y -2,25 para el V_6O_{13} (fase mayoritaria identificada en el catalizador V_2O_5 usado), según lo expuesto en el Capítulo I, secciones 2.1. y 2.2..

En este sitio básico se produciría la adsorción del metanol a través del centro electrofílico situado sobre el átomo de carbono del alcohol:

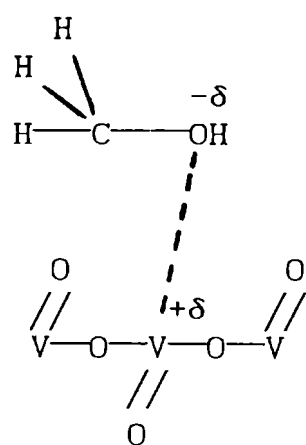


Finalmente se generará CO_2 a través de la sustracción de átomos de hidrógeno causada por los $V=O$ cercanos al sitio de adsorción.

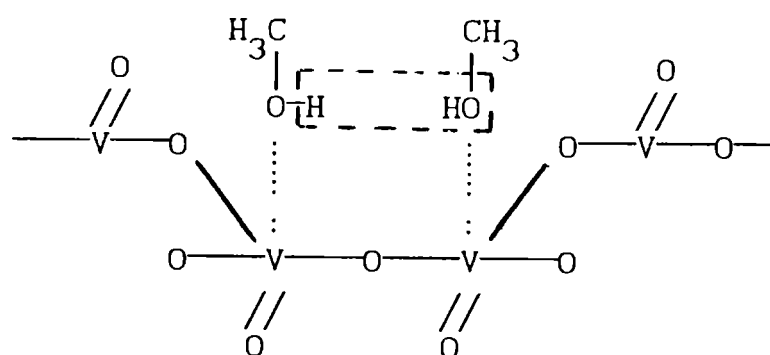


La densidad superficial del sitio S_3 (vacancias de oxígeno), de características ácidas, es muy pequeña dado que se está trabajando en una atmósfera rica en oxígeno, por lo que estaría permanentemente ocupado por iones óxido.

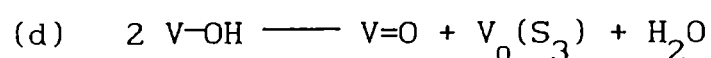
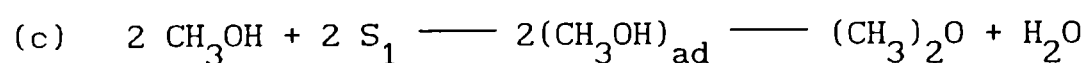
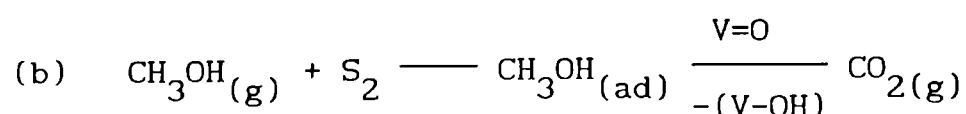
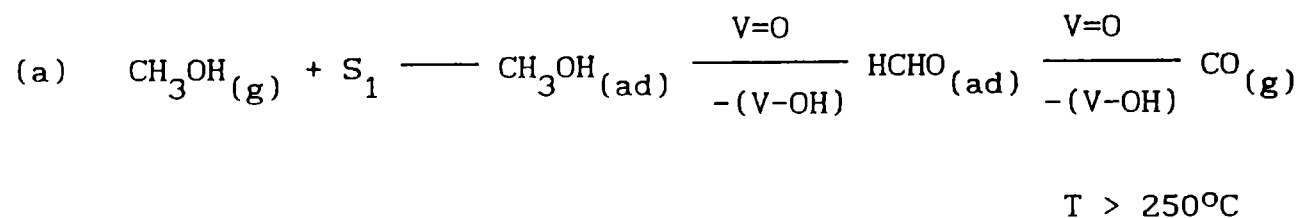
El sitio S_1 , existente tanto en el V_2O_5 como en el V_6O_{13} (Capítulo I, secciones 2.1. y 2.2.), es de carácter ácido, con una carga positiva cercana a +5. Allí se produciría la adsorción de metanol a través del átomo de oxígeno y la sustracción de átomos de hidrógeno por acción de especies vanádilo adyacentes, con la consecuente producción de HCHO. Esta etapa de la reacción podría estar favorecida a temperaturas superiores a 250°C, donde se observó un incremento en la producción de CO.



La formación del éter (deshidratación del metanol) se lleva a cabo también en los sitios S_1 , los que a bajas temperaturas presentarían menor poder oxidante. En estas condiciones, la oxidación es lo suficientemente lenta como para que una pequeña parte de las moléculas de metanol adsorbidas se deshidraten antes de oxidarse y se desorba el éter:



Se podría inferir entonces que la oxidación parcial de metanol se llevaría a cabo según el siguiente esquema de reacción:



donde S_1 , S_2 y S_3 corresponden a los distintos sitios que pueden estar presentes en las fases V_2O_5 y V_6O_{13} , y V_o a vacancias de oxígeno (según la nomenclatura de Kroger).

A temperaturas inferiores a 250°C y en presencia de titanio, El formaldehído adsorbido, producido en la etapa (a), continúa reaccionando para generar otros productos de oxidación parcial.

9. DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION. ECUACION DE ARRHENIUS

A partir del valores del orden de reacción (Cap. III, sección 4) y los de conversión de metanol en función de la temperatura de reacción (Cap. III, sección 3) del V_2O_5 , se calcularon las constantes de velocidad específica "k" mediante la ecuación que describe la velocidad de desaparición de un reactivo en un reactor de flujo tipo pistón (Cap. III, sección 4, ecuación (28)). Los valores obtenidos se presentan en el Apéndice IV, sección IV.3.

En la figura 78 donde se representan los datos de $\log k$ vs. $1/T$, se observa que el pentóxido de vanadio cumple con la ecuación de Arrhenius en dos rangos de temperatura. El primero de ellos, entre 200 y 250°C, con una energía de activación de 29 Kcal y el segundo, entre 250 y 270°C, con una energía de 67 Kcal.

La temperatura a la que se produce el cambio de pendiente (250°C) coincide con el inicio de la generación de CO, según se observó en las medidas de actividad y selectividad en condiciones integrales.

En el caso de los catalizadores vanadio-titanio no fue posible calcular las constantes de velocidad específica. Este se atribuye a que la ecuación antes mencionada no evalúa sistemas reaccionantes complejos como son los que se llevan a cabo en la oxidación parcial de metanol sobre los catalizadores vanadio-titanio. Por lo cual, el cálculo de parámetros cinéticos en este caso demandaría un estudio con mayor profundidad.

Sin embargo los datos de conversión de metanol a diferentes concentraciones de este reactivo (figs. 65, 66 y 67) brindan información acerca del mecanismo de reacción.

En la fig. 79 se presenta la variación de los moles de metanol convertido con la concentración de la mezcla metanol/aire de alimentación para los catalizadores V_2O_5 , VT20 y VT90.

En el caso del V_2O_5 , se observa que a medida que aumenta la concentración de reactivo mayor es la cantidad convertida. Este comportamiento está de acuerdo con el orden de reacción $\alpha=1$ que se obtuvo para este catalizador, porque indicaría, no solo que los moles de metanol alimentados no alcanzan a saturar los sitios activos, sino que además no habría restricciones superficiales para que se produzca la reacción.

Los catalizadores VT20 y VT90 presentan un comportamiento diferente al anterior. En el caso del VT90, los moles convertidos de metanol disminuyen pronunciadamente con el aumento de la concentración de reactivo, lo que podría atribuirse a un efecto inhibitorio ejercido por los productos de reacción.

En general, podría concluirse que la diferencia entre los órdenes de reacción presentados por el pentóxido de vanadio y los catalizadores $V_2O_5-TiO_2$ se debería a los productos de reacción. El V_2O_5 produce mayoritariamente HCHO, mientras que los catalizadores que contienen titanio generan formiato de metilo y metilal a partir del aldehído. Las etapas de producción de estas sustancias parecen controlar la velocidad de reacción del proceso.

Fig. 78 Ecuación de Arrhenius ($\log k$ vs $1/T$) para el V_2O_5 .

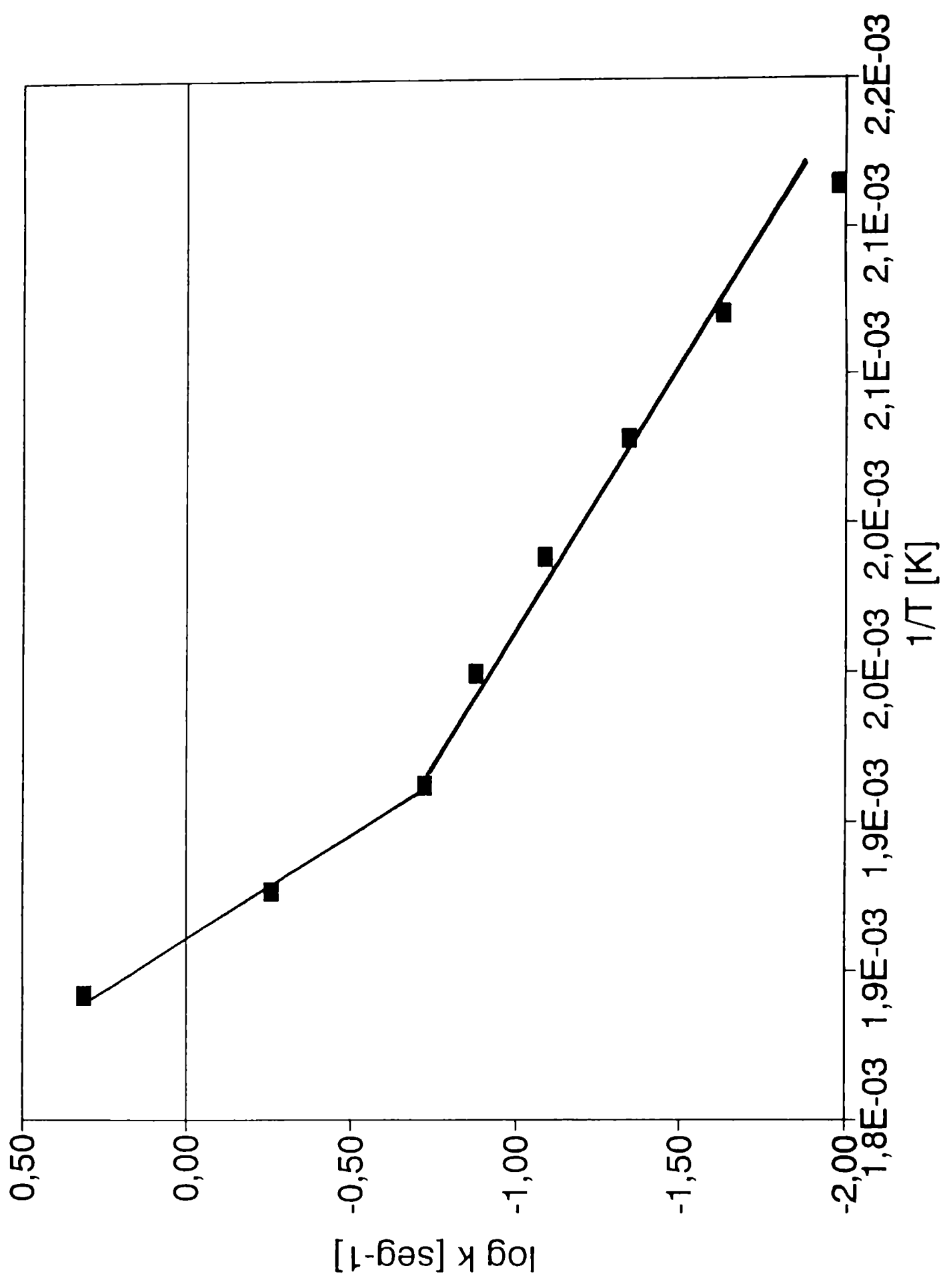
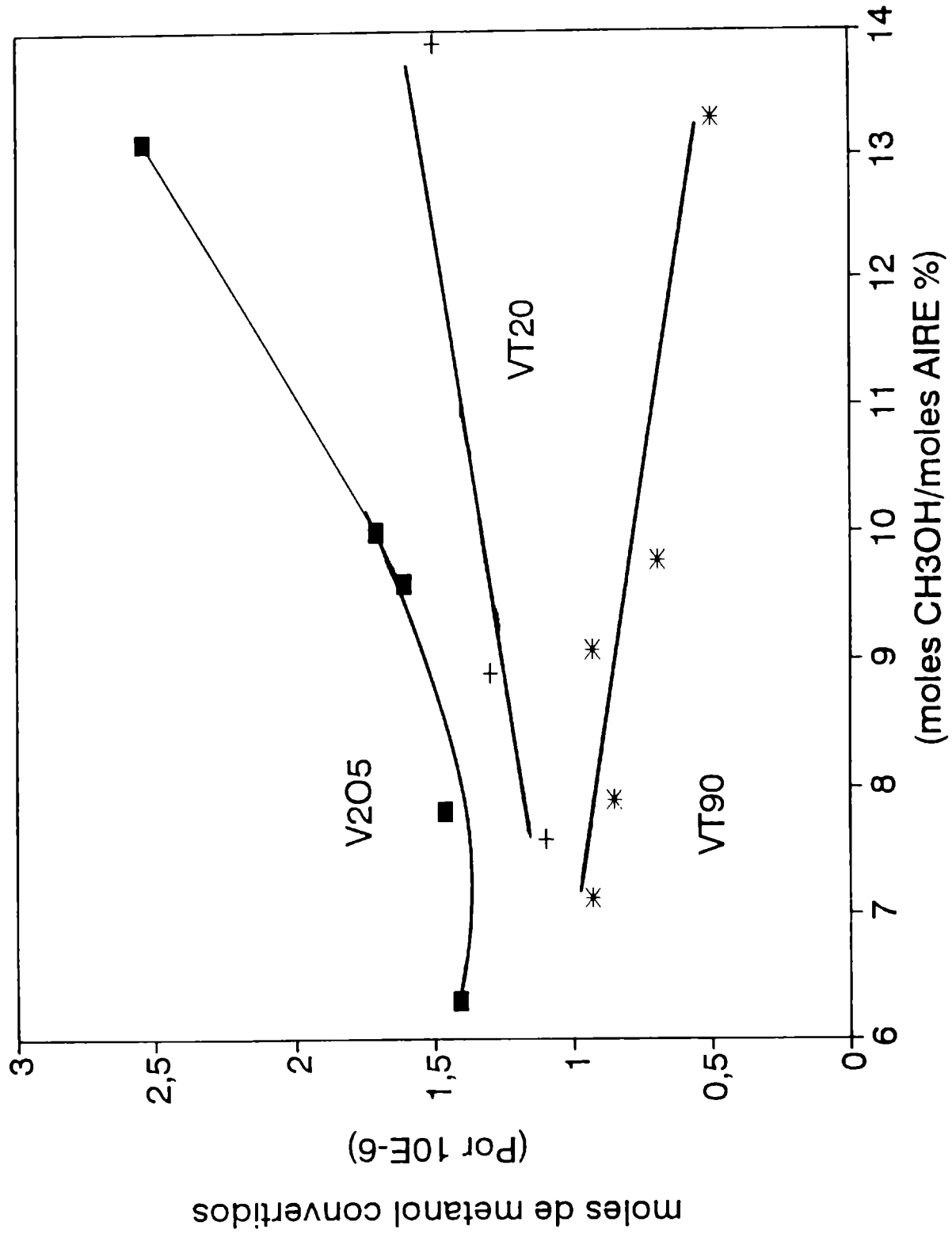


Fig. 79 Moles convertidos de metanol en función de la concentración molar de metanol en la mezcla de alimentación en condiciones diferenciales.



CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

La reacción de metanol en exceso de aire sobre V_2O_5 puro y coprecipitado con distintas concentraciones de TiO_2 , produce HCHO en una primera etapa. A partir de esta especie se genera CO en el caso del pentóxido de vanadio y formiato de metilo, metilal y ácido fórmico, en el caso de los catalizadores que contienen titanio.

En vista de que el TiO_2 solo ha mostrado actividad catalítica a productos de combustión (CO , CO_2) a altas temperaturas, se puede afirmar que solo las fases que contienen vanadio son activas en la oxidación selectiva de metanol en este tipo de sistema. Los óxidos de vanadio, V_2O_5 , V_6O_{13} y en menor proporción el V_2O_4 , presentan átomos de oxígeno doblemente enlazados a átomos de vanadio $V=O$ (especies vanadilo) a los que se atribuye la actividad catalítica de dichas fases en las reacciones de oxidación parcial y en la quimisorción de oxígeno sobre los catalizadores vanadio-titanio.

En nuestro caso los catalizadores usados presentan estas fases (fase bien cristalizada de V_2O_5 o bien V^{+5} superficial), con señales infrarrojas bien definidas de la especie vanadilo.

La actividad de dichos sitios puede entenderse si se considera que la reacción se lleva a cabo fundamentalmente a través de la adsorción de la molécula de metanol sobre el átomo de vanadio del $V=O$ que se encuentra perpendicular a la superficie, con los átomos de oxígeno dirigidos hacia la masa del sólido. Mientras que los átomos de oxígeno de estos dobles enlaces, que se encuentran dirigidos hacia afuera de la superficie, sustraen los átomos de hidrógeno del metanol adsorbido para generar formaldehído en una primera etapa. El HCHO adsorbido puede desorberse como tal, o bien puede continuar reaccionando para producir CO, formiato de metilo, metilal o ácido fórmico.

Según los resultados de la influencia del tiempo de contacto de la mezcla reaccionante sobre la actividad y selectividad y de la frecuencia infrarroja de las especies $V=O$ sobre las frecuencias de recambio, es posible establecer que cuanto mayor sea el tiempo de residencia de la molécula de metanol en la superficie y la energía de los sitios ($V=O$), mayor será la producción de sustancias de oxidación parcial del metanol: metilal, formiato de metilo a bajas temperaturas y CO a elevadas temperaturas ($T > 250^\circ C$).

Los estudios realizados en condiciones diferenciales permitieron establecer que la energía de activación de la etapa de oxidación parcial de metanol a formaldehído sobre V_2O_5 , es diferente a la requerida para oxidar el aldehído a CO en una etapa posterior.

Los catalizadores vanadio-titanio presentaron órdenes de reacción menores que el pentóxido, lo cual puede atribuirse a la complejidad del mecanismo de reacción que se lleva a cabo en este tipo de sistemas. En este caso, la generación de otros productos de oxidación selectiva a partir del formaldehído, parece retardar la velocidad de reacción.

APENDICES

CAPITULO II

APENDICE II

II.1. Análisis colorimétrico cuantitativo

TABLA II.1.1. Patrones de vanadio (V)

<u>CONCENTRACION DE</u> <u>VANADIO</u> C_{Vp} (ppm)	<u>ABSORBANCIA</u>	
	<u>410 nm</u> (A_{Vp1})	<u>460 nm</u> (A_{Vp2})
12,60	0,054	0,034
25,20	0,096	0,086
63,00	0,307	0,342
126,00	0,575	0,654
157,50	0,711	0,837

TABLA II.1.2. Patrones de titanio (IV)

<u>CONCENTRACION DE</u> <u>TITANIO</u> C_{Tip} (ppm)	<u>ABSORBANCIA</u>	
	<u>410 nm</u> (A_{Tip1})	<u>460 nm</u> (A_{Tip2})
21,57	0,335	0,190
35,95	0,540	0,326
71,90	1,096	0,649
100,66	1,493	0,867
143,80	2,450	1,415

II.2. Análisis cristalográfico por DRX

II.2.1. Análisis cuantitativo de anatasa y rutilo por DRX

II.2.1.1. Método de calibración absoluta

TABLA II.2.1.1. Muestras patrones de anatasa-V₂O₅ y rutilo-V₂O₅ utilizadas en la cuantificación de anatasa y rutilo en los catalizadores vanadio-titanio.

MUESTRA	% P/P ANATASA	AREA
PATRON 1	7,73	0,96
PATRON 2	13,88	259,82
PATRON 3	25,19	154,99
PATRON 4	68,69	840,20

MUESTRA	% P/P RUTILO	AREA
PATRON 5	5,62	236,61
PATRON 6	39,50	790,96
PATRON 7	67,10	1776,94

II.2.1.2. Método del patrón interno

TABLA II.2.1.2. Relaciones de intensidades de las fases anatasa-V₂O₅ de los patrones utilizados en la cuantificación de anatasa y rutilo en los catalizadores vanadio-titanio.

MUESTRA	$\frac{\% \text{ P/P anatasa}}{\% \text{ P/P V2O5}}$	$\frac{I \text{ anatasa}}{I \text{ V2O5}}$
PATRON 1	0,08	12,38
PATRON 2	0,16	30,56
PATRON 4	2,70	547,50

II.2.2. Medida de parámetros de red

Los parámetros de red se determinaron por difracción de rayos X en un equipo Phillips Pw 1390 (radiación $\text{CuK}\alpha$, filtro de Ni), conectado en serie a un adquisidor de datos y a una computadora AT286. El sistema permite analizar un determinado rango de grados del espectro de difracción de rayos X mediante barridos sucesivos y acumulativos que proporcionan una señal de DRX refinada. Los datos así adquiridos se pueden observar y archivar en la computadora, donde posteriormente se realizan los cálculos necesarios.

La técnica se lleva a cabo en las siguientes etapas:

(1) Se prepara la muestra en polvo como se realiza habitualmente para un análisis de DRX.

(2) Se obtiene el espectro de difracción entre $2\theta = 0^\circ$ y 60° , con lo cual se ajustan los parámetros operativos que permitan obtener un espectro óptimo. Las condiciones operativas óptimas fueron : (a) fuente de $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni; (b) diferencia de potencial de la fuente, 40 kV y corriente, 20 mA; (c) velocidad del goniómetro, $\Delta(2\theta) = 1^\circ/\text{min}$; (d) velocidad de la carta, 2 cm/min; (e) slit $1^\circ/0,1^\circ/1^\circ$.

(3) Con el espectro, se seleccionan los planos que se utilizarán para calcular los parámetros de red cristalina, en los que posteriormente se determinará la posición exacta del máximo del pico. Por ejemplo en el caso del rutilo patrón se utilizaron los planos (110) y (111) debido a su elevada intensidad.

(4) Cada una de las señales seleccionadas se analiza con el sistema descrito antes, por medio de cuatro barridos como mínimo. El número máximo depende de la intensidad de la señal considerada. Los barridos se realizan en las mismas condiciones operativas descritas antes, aunque a una menor velocidad del goniómetro, $\Delta(2\theta) = 0,01^\circ/\text{min}$.

Se genera un archivo en la computadora donde se encuentran los datos de ángulos 2θ y su intensidad.

(5) Una vez establecidos en los archivos los límites de los picos, la computadora calcula el área de los mismos, la ubicación de la intensidad máxima y la distancia interplanar "d".

(6) Con los datos de las distancias interplanares y los índices hkl de la bibliografía, para cada uno de los planos seleccionados, se calculan los parámetros a_0 , b_0 y c_0 en un sistema ortorrómbico, según la ecuación :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}$$

En los sistemas tetragonales (TiO_2 rutilo y anatasa), los parámetros a_0 y b_0 son iguales por lo tanto la ecuación anterior puede expresarse como:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}$$

Para resolver esta ecuación es necesario contar con los datos de por lo menos dos planos. En el caso de los sistemas ortorrómbicos, en los que a_0 , b_0 y c_0 son diferentes, se deben analizar tres planos de la fase en estudio.

(7) El rango de incertidumbre (ámbito de confianza) de los parámetros se calculó como el error relativo entre los valores calculados cuando se realiza solo un barrido y cuando se llevan a cabo por lo menos cuatro.

II.2.3. Cálculo de los factores morfológicos

El factor morfológico se calculó como el cociente entre la intensidad máxima de la señal del plano (101) para la anatasa o el (110) para el rutilo, y la intensidad máxima del resto de los planos cristalinos.

La intensidad de las señales se obtuvo como la altura máxima de los picos de los espectros de DRX.

Los factores de la anatasa comercial y el rutilo (preparado por calcinación de anatasa), se compararon con los de las muestras VT.

a) anatasa comercial Carlo Erba

<u>PLANO (hkl)</u>	<u>f (int.plano 101/int.plano i)</u>
101	1,00
103	0,09
004	0,22
112	0,10
200	0,29
105	0,18
211	0,18
213	0,06
204	0,14

b) rutilo preparado por calcinación de anatasa

<u>PLANO (hkl)</u>	<u>f (int.plano 110/int. plano i)</u>
110	1,00
101	0,44
111	0,22
210	0,11
211	0,62
220	0,19
002	0,10

<u>MUESTRA</u>	<u>ANATASA</u>	<u>f</u>	<u>RUTILO</u>	<u>f</u>
VT ₁₀	101	1,00	110	1,00
	200	1,03	101	0,83
	004	0,84	111	0,83
	213	1,00	211	0,73
VT ₂₀	101	1,00	110	1,00
			101	0,41
			211	0,46
			220	0,41
VT ₅₀	101			1,00
	004			0,39
	200			0,46
	105			0,36
	211			0,33
VT ₈₀	101			1,00
	103			0,10
	004			0,22
	112			0,11
	200			0,30
	105			0,19
	211			0,18
	204			0,16
VT ₉₀	101	1,00	110	1,00
	103	0,18	101	0,52
	004	0,30	111	0,29
	112	0,18	210	0,18
	105	0,74	211	0,20

II.3. Perfil de temperatura del horno

consigna/leída	<u>TEMPERATURA (°C)</u>		<u>LONGITUD (cm) en el horno</u>					
	9,00	12,00	13,00	15,00	16,00	19,00	23,00	29,00
99	106	103	—	—	—	96	88	45
200	212	209	193	186	191	186	159	—
301	301	295	291	281	287	—	—	—
501	514	494	485	489	487	417	—	—

II.4. Calibración del caudalímetro

<u>Caudal medido en caudalímetro</u> <u>de burbuja (cm³/min)</u>	<u>Diferencia de altura (cm)</u>
102,39	32,50
95,96	30,50
89,50	28,50
78,15	24,50
67,42	21,00
49,30	15,50
45,80	14,30
40,63	12,60
31,74	10,00
24,73	8,00
15,78	5,00
10,14	3,20
6,77	2,20

II.5. Calibraciones cromatográficas

TABLA II.5.1. Calibración de metanol

<u>Conc. CH₃OH (M)</u>	<u>Vol. inyectado (μl)</u>	<u>Moles</u>	<u>Area*</u>
0,176	5	8,80 10 ⁻⁷	513
0,440	4	1,76 10 ⁻⁶	1225
0,702	4	2,80 10 ⁻⁶	1921
0,835	4	3,34 10 ⁻⁶	2228
2,000	5	1,00 10 ⁻⁵	8284
4,468	5	2,23 10 ⁻⁵	16814
8,936	5	4,47 10 ⁻⁵	36731

TABLA II.5.2. Calibración de formaldehído

<u>Conc. HCHO (M)</u>	<u>Vol. iny. (μl)</u>	<u>Moles</u>	<u>Area*</u>
0,256	5	1,28 10 ⁻⁶	482
0,286	5	1,43 10 ⁻⁶	681
0,400	5	1,90 10 ⁻⁶	774
0,512	5	2,56 10 ⁻⁶	1180
0,550	5	2,74 10 ⁻⁶	1410
0,704	5	3,52 10 ⁻⁶	2150
1,098	4	4,88 10 ⁻⁶	2270
1,030	5	5,15 10 ⁻⁶	2440
1,098	5	5,49 10 ⁻⁶	2820
1,444	5	7,22 10 ⁻⁶	3620
1,596	5	7,98 10 ⁻⁶	3980
1,770	5	8,86 10 ⁻⁶	4780

La producción del éter se llevó a cabo deshidratando metanol (Merck PA) en corriente de nitrógeno para evitar productos de oxidación (CO, CO₂). Se utilizó γ -Al₂O₃ de bajo porcentaje de sodio (000-3Q AKZO CHEMIE KETJEN CATALYSIS).

Primeramente el catalizador se secó a 350 °C en corriente de aire. Luego se hizo reaccionar con una corriente de 9,4 % moles de CH₃OH en N₂, a distintas temperaturas (150 °C-250 °C), con lo que se obtuvieron distintas conversiones de metanol.

En todos los casos el único producto de reacción fue dimetil éter, según se pudo verificar por espectrometría de masas.

Las moles de éter generadas se calcularon como la mitad de las moles convertidas de metanol. Los datos obtenidos se presentan en la siguiente Tabla.

TABLA II.5.4. Calibración de dimetil éter

<u>T. reacc. (°C)</u>	<u>Moles CH₃OH</u>		<u>(CH₃)₂O</u>	
	<u>alimentación</u>	<u>convertidas</u>	<u>Moles</u>	<u>Area*</u>
150	1,31 10 ⁻⁵	3,14 10 ⁻⁷	1,57 10 ⁻⁷	112
180	1,35 10 ⁻⁵	1,57 10 ⁻⁶	7,87 10 ⁻⁷	900
192	1,38 10 ⁻⁵	2,77 10 ⁻⁶	1,39 10 ⁻⁶	1870
200	1,34 10 ⁻⁵	4,94 10 ⁻⁶	2,47 10 ⁻⁶	3130
215	1,32 10 ⁻⁵	7,21 10 ⁻⁶	3,60 10 ⁻⁶	4580
250	1,31 10 ⁻⁵	1,03 10 ⁻⁵	5,17 10 ⁻⁶	5590

TABLA II.5.5. Calibración de formiato de metilo

<u>Conc. CH₃COOH (M)</u>	<u>Vol. iny. (μl)</u>	<u>Moles</u>	<u>Area*</u>
0,108	6	6,53 10 ⁻⁷	240
0,229	5	1,14 10 ⁻⁶	467
0,261	5	1,31 10 ⁻⁶	592
0,327	5	1,63 10 ⁻⁶	737
0,346	5	1,73 10 ⁻⁶	781

TABLA II.5.6 Calibración de CO₂

<u>Vol. iny. (ml)</u>	<u>Moles a 298 K</u>	<u>Area*</u>
1,00	4,46 10 ⁻⁵	3,69 10 ⁴
0,70	3,13 10 ⁻⁵	1,84 10 ⁴
0,50	2,23 10 ⁻⁵	1,10 10 ⁴
0,30	1,34 10 ⁻⁵	3,59 10 ³

TABLA II.5.7. Calibración de CO

<u>Vol. iny. (ml)</u>	<u>Moles a 298 K</u>	<u>Area*</u>
1,00	4,46 10 ⁻⁵	1,44 10 ⁴
0,70	3,13 10 ⁻⁵	1,02 10 ⁴
0,50	2,23 10 ⁻⁵	7,27 10 ³
0,30	1,34 10 ⁻⁵	4,24 10 ³

(*) área promedio de cinco mediciones

11.6 Preparación de un relleno cromatográfico para análisis de ácidos orgánicos

La preparación del relleno cromatográfico para analizar ácidos orgánicos se realizó en las siguientes etapas:

(1) - Se pesaron 10 gr del soporte Chromosorb W AW, se le agregó 1 gota de H_3PO_4 , y se secó en un equipo Rotavapor hasta peso constante.

(2) - Se agregó silicona disuelta en cloroformo en un 10% del peso total, se volvió a evaporar el solvente y se secó en vacío ($60^\circ C$) hasta peso constante.

Finalmente se tamizó y se llenó una columna de acero inoxidable (long : 2m; id : 2mm). La misma se purgó a $150^\circ C$ en corriente de helio.

II.7. Espectrometría de masas

<u>SUSTANCIA</u>	<u>ESQUEMA DE RUPTURA</u>				
	<u>masa/carga (intensidad relativa)</u>				
H ₂ O	18(100)	17(23)	16(1)	2(0,7)	
CO	28(100)	17(5)	16(1)		
N ₂	28(100)	14(7)	29(1)		
O ₂	32(100)	16(11)			
CO ₂	44(100)	28(11)	16(9)	12(6)	
CH ₃ OH	31(100)	32(67)	29(65)	28(6)	
(CH ₃ O) ₂ CH ₂	45(100)	29(46)	75(44)	15(41)	31(13)
HCOOCH ₃	31(100)	29(63)	32(39)	60(28)	28(7)
HCHO	29(100)	30(89)	28(31)	14(4,4)	13(4,3)

II.8 Posiciones de los máximos de absorción e intensidades relativas de las señales infrarrojas de V₂O₃, V₂O₄, V₂O₅ y TiO₂

II.8.1. Datos reportados por Fabbri et al. [39] y Frederickson et al. [40] para los óxidos de vanadio.

<u>FASE</u>	<u>FRECUENCIA (intensidad) cm⁻¹</u>	
	<u>referencia [39]</u>	<u>ref. [40]</u>
V ₂ O ₃	995 vs	980 w
	860 vw	
	825 vw	
	800 vw	
	775 w	
	540 s	
V ₂ O ₄	1020 w	
	980 vs	980 w
	950 w	
	890 vw	880 s
	850 vw	850 m
	810 vw	
	710 vw	725 m
530 m		
V ₂ O ₅	1022 vs	1020 vs
	980 w	
	840 vs	830 vs
	665	
	610 vs	
	515	
	475 w	

II.8.2. Datos reportados por Andersson para V_2O_5 , V_6O_{13} , V_2O_4 y TiO_2 [35].

<u>FASE</u>	<u>FRECUENCIA (intensidad) cm^{-1}</u>
V_2O_5	1023 s
	968 w
	814 s
	590 s
	475 s
	379 m
	294 s
<hr/>	
V_6O_{13}	885 s
	855 s
	795 m
	680 m
	595 m
	525 m
	470 w
	400 m
380 m	
<hr/>	
V_2O_4 monoclínico	670 s
	527 m
	425 m
	356 m
	320 w
<hr/>	
TiO_2 rutilo	600-660 cm^{-1}

II.8.3. Señales de TiO_2 correspondientes a espectros realizados en el laboratorio.

TiO_2 anatasa	541-622 cm^{-1} 442 cm^{-1}
<hr/>	
TiO_2 rutilo	408,8 cm^{-1} 533,5 604,3

II.8.4. Datos reportados por Théobald para las fases $\text{VO}_2(\text{A})$ y $\text{VO}_2(\text{B})$ [41].

<u>FASE</u>	<u>FRECUENCIA (intensidad) cm^{-1}</u>
$\text{VO}_2(\text{A})$	940 vs 675 m 610 s 558 s 430 m
<hr/>	
$\text{VO}_2(\text{B})$ monoclínico	980 950 920 720 615 540

II.9. Cálculo del tiempo de contacto de la mezcla reaccionante

El tiempo de contacto (residencia) de la mezcla de alimentación metanol-aire se calculó según,

$$t_c = \frac{V_1 [\text{cm}^3]}{C [\text{cm}^3 \text{seg}^{-1}]} [\text{seg}]$$

donde V_1 es el volumen del lecho catalítico y C es el caudal de la mezcla metanol-aire expresada en $\text{cm}^3\text{seg}^{-1}$.

CAPITULO III

APENDICE III

TABLA III.1 Análisis colorimétrico

<u>CATALIZADORES</u>	<u>A₁</u>	<u>A₂</u>	<u>% P/P V₂O₅</u>	<u>% P/P TiO₂</u>
VT10	0,276	0,254	92,0	23,2
VT20	0,190	0,187	87,1	15,0
VT50	0,139	0,105	59,6	42,8
VT80	0,622	0,435	29,1	74,2
VT90	0,191	0,116	18,9	90,6

A₁ absorbanza en $\lambda = 410$ nm

A₂ : absorbanza en $\lambda = 460$ nm

% P/P : gramos de V₂O₅ o TiO₂ en 100 gramos de muestra

III.2. Análisis por DRX de los catalizadores frescos

TABLA III.2.1. Análisis DRX del catalizador V₂O₅ fresco

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,4	5,72	39	V ₂ O ₅
20,4	4,35	100	V ₂ O ₅
21,9	4,06	37	V ₂ O ₅
31,2	2,87	60	V ₂ O ₅
32,6	2,74	35	V ₂ O ₅
34,5	2,60	38	V ₂ O ₅
41,5	2,18	20	V ₂ O ₅
42,3	2,14	10	V ₂ O ₅
45,7	1,98	17	V ₂ O ₅
47,5	1,91	17	V ₂ O ₅
48,1	1,89	17	V ₂ O ₅
49,7	1,83	14	V ₂ O ₅
51,4	1,78	4	V ₂ O ₅
52,2	1,75	30	V ₂ O ₅
55,8	1,65	12	V ₂ O ₅
56,5	1,63	8	V ₂ O ₅
59,3	1,56	8	V ₂ O ₅

TABLA III.2.2. Análisis DRX del catalizador VT10 fresco

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u> ^o	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,9	5,75	33	V ₂ O ₅
20,4	4,35	100	V ₂ O ₅
21,8	4,07	37	V ₂ O ₅
25,5	3,49	10	ANATASA
26,2	3,40	64	V ₂ O ₅
27,5	3,24	17	RUTILO
31,0	2,88	60	V ₂ O ₅
32,4	2,76	26	V ₂ O ₅
33,4	2,68	7	V ₂ O ₅
34,4	2,60	25	V ₂ O ₅
36,1	2,49	9	RUTILO
37,5	2,40	4	ANATASA
41,3	2,18	20	V ₂ O ₅ /RUTILO
42,1	2,14	8	V ₂ O ₅
45,5	1,99	12	V ₂ O ₅
47,4	1,92	17	V ₂ O ₅
47,9	1,90	13	V ₂ O ₅ /ANATASA
48,9	1,86	10	V ₂ O ₅
51,2	1,78	14	V ₂ O ₅
52,1	1,75	9	V ₂ O ₅
54,4	1,68	8	RUTILO
59,1	1,56	5	V ₂ O ₅
61,1	1,51	8	V ₂ O ₅
62,1	1,49	12	ANATASA
62,3	1,49	8	V ₂ O ₅

TABLA III.2.3. Análisis DRX del catalizador VT20 fresco

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,4	5,75	37	V ₂ O ₅
20,3	4,37	100	V ₂ O ₅
21,7	4,09	28	V ₂ O ₅
25,6	3,48	5	ANATASA
26,1	3,41	85	V ₂ O ₅
27,5	3,24	32	RUTILO
31,1	2,87	48	V ₂ O ₅
32,2	2,78	24	V ₂ O ₅
33,4	2,68	8	V ₂ O ₅
34,3	2,61	27	V ₂ O ₅
36,1	2,49	17	RUTILO
37,4	2,40	4	ANATASA
41,3	2,18	18	V ₂ O ₅ /RUTILO
42,1	2,14	6	V ₂ O ₅
45,5	1,99	11	V ₂ O ₅
47,4	1,92	15	V ₂ O ₅
48,0	1,89	8	V ₂ O ₅ /ANATASA
48,9	1,86	7	V ₂ O ₅
51,2	1,78	21	V ₂ O ₅
52,0	1,76	8	V ₂ O ₅
54,4	1,68	16	RUTILO
55,6	1,65	9	V ₂ O ₅
56,6	1,62	9	RUTILO
58,5	1,58	4	RUTILO

TABLA III.2.4. Análisis DRX del catalizador VT50 fresco

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,4	5,75	26	V ₂ O ₅
20,4	4,35	52	V ₂ O ₅
21,8	4,07	14	V ₂ O ₅
25,4	3,49	100	ANATASA
26,2	3,40	45	V ₂ O ₅
27,5	3,24	9	RUTILO
31,1	2,87	34	V ₂ O ₅
32,5	2,76	13	V ₂ O ₅
34,4	2,60	16	V ₂ O ₅
36,1	2,49	5	RUTILO
37,0	2,43	6	ANATASA
37,9	2,37	17	ANATASA
38,6	2,33	4	ANATASA
41,4	2,18	6	V ₂ O ₅ /RUTILO
45,6	1,99	6	V ₂ O ₅
47,5	1,91	10	V ₂ O ₅
48,1	1,89	27	V ₂ O ₅ /ANATASA
49,0	1,86	3	V ₂ O ₅
51,3	1,78	13	V ₂ O ₅
54,0	1,70	14	ANATASA
55,1	1,66	15	ANATASA

TABLA III.2.5. Análisis DRX del catalizador VT80 fresco

<u>Angulo</u> (2θ)	<u>d</u> (\AA)	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,4	5,75	6	V ₂ O ₅
20,4	4,35	39	V ₂ O ₅
21,8	4,07	7	V ₂ O ₅
25,4	3,49	100	ANATASA
26,2	3,40	12	V ₂ O ₅
27,5	3,24	7	RUTILO
31,1	2,87	12	V ₂ O ₅
32,5	2,76	6	V ₂ O ₅
34,4	2,60	6	V ₂ O ₅
36,1	2,49	5	RUTILO
37,0	2,43	9	ANATASA
37,9	2,37	31	ANATASA
38,6	2,33	10	ANATASA
41,4	2,18	5	V ₂ O ₅ /RUTILO
48,1	1,89	41	V ₂ O ₅ /ANATASA
54,0	1,70	22	ANATASA
55,1	1,66	26	ANATASA
62,1	1,49	9	ANATASA
62,8	1,48	14	RUTILO

TABLA III.2.6. Análisis DRX del catalizador VT90 fresco

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,6	5,67	4	V ₂ O ₅
20,4	4,35	8	V ₂ O ₅
21,9	4,07	4	V ₂ O ₅
25,4	3,49	77	ANATASA
26,4	3,37	7	V ₂ O ₅
27,6	3,23	100	RUTILO
31,2	2,86	5	V ₂ O ₅
36,2	2,48	47	RUTILO
37,2	2,41	4	ANATASA
38,0	2,37	16	ANATASA
38,7	2,32	5	ANATASA
39,4	2,28	6	RUTILO
41,4	2,18	21	V ₂ O ₅ /RUTILO
44,2	2,05	8	RUTILO
48,2	1,89	20	V ₂ O ₅ /ANATASA
54,1	1,70	14	ANATASA
54,4	1,68	68	RUTILO
55,2	1,66	10	ANATASA
56,8	1,62	15	RUTILO

III.3. Análisis por DRX de los catalizadores usados

TABLA III.3.1. Análisis DRX del catalizador VTO usado

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
14,9	5,94	18	VO ₂ (A)
17,8	4,99	4	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B)
25,4	3,50	6	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), VO ₂ (A)
26,9	3,31	14	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄
27,8	3,20	100	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄
30,0	2,98	11	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), VO ₂ (A)
33,4	2,68	7	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), VO ₂ (A)
37,0	2,43	27	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄
38,4	2,34	3	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B)
39,8	2,26	7	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (B), VO ₂ (A)
42,2	2,14	11	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄
44,7	2,02	7	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
45,6	1,99	11	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), VO ₂ (A)
49,5	1,84	3	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), V ₂ O ₄
53,0	1,73	4	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
55,5	1,65	27	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), VO ₂ (A)
57,5	1,60	15	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)

TABLA III.3.2. Análisis DRX del catalizador VT10 usado

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,5	5,71	19	V ₂ O ₅
20,4	4,35	75	V ₂ O ₅
21,8	4,07	20	V ₂ O ₅
26,3	3,38	28	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
27,0	3,30	8	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃
27,7	3,22	31	RUTILO
27,9	3,19	100	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄
31,1	2,87	31	VO ₂ (B), V ₂ O ₅
32,5	2,75	11	V ₂ O ₅
33,5	2,67	9	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
34,5	2,60	11	V ₂ O ₅
36,3	2,47	12	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), RUTILO
37,1	2,42	50	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , ANATASA
39,9	2,26	5	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
41,5	2,17	12	V ₂ O ₅ , RUTILO
42,3	2,14	20	V ₂ O ₄ , V ₂ O ₅
45,5	1,99	6	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
47,3	1,92	9	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
51,4	1,78	6	V ₂ O ₅
52,0	1,76	5	VO ₂ (B), V ₂ O ₅
54,5	1,68	7	RUTILO
55,6	1,65	31	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B), ANAT.
57,6	1,60	10	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)

TABLA III.3.3. Análisis DRX del catalizador VT20 usado

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,5	5,71	36	V ₂ O ₅
20,4	4,35	87	V ₂ O ₅
21,9	4,05	33	V ₂ O ₅
26,3	3,38	100	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
27,6	3,23	42	RUTILO
28,0	3,18	55	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃
31,2	2,86	59	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
32,6	2,74	30	V ₂ O ₅
33,6	2,66	12	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
34,5	2,60	34	V ₂ O ₅
36,2	2,48	21	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), RUTILO
37,2	2,41	25	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , ANAT.
38,6	2,33	21	ANATASA, V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B)
41,4	2,18	21	RUTILO, V ₂ O ₅
42,2	2,14	17	V ₂ O ₄ , V ₂ O ₅
44,8	2,02	32	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
45,6	1,99	12	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A)
47,5	1,91	21	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
48,0	1,89	9	V ₂ O ₅ , ANATASA
49,0	1,86	12	V ₂ O ₄ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃

TABLA III.3.4. Análisis DRX del catalizador VT50 usado

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,4	5,79	16	V ₂ O ₅
20,3	4,39	36	V ₂ O ₅
21,7	4,09	12	V ₂ O ₅
25,3	3,52	100	ANATASA, VO ₂ (A) y (B), V ₆ O ₁₃
26,2	3,40	35	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
31,0	2,88	22	VO ₂ (B), V ₂ O ₅
32,4	2,76	10	V ₂ O ₅
34,3	2,61	15	V ₂ O ₅
37,9	2,37	17	VO ₂ (B), ANATASA
38,5	2,34	7	ANATASA, V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B)
39,9	2,26	7	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B), V ₂ O ₄
41,4	2,18	22	RUTILO, V ₂ O ₅
44,6	2,03	12	VO ₂ (B), V ₂ O ₄
47,3	1,92	6	VO ₂ (A), V ₂ O ₅
48,0	1,89	26	V ₂ O ₅ , ANATASA
51,2	1,78	9	V ₂ O ₅
54,0	1,70	12	VO ₂ (B), ANATASA
55,2	1,66	15	ANAT., V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A) y (B)

TABLA III.3.5. Análisis DRX del catalizador VT80 usado

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,5	5,71	5	V ₂ O ₅
20,4	4,35	66	V ₂ O ₅
21,9	4,05	9	V ₂ O ₅
25,4	3,50	100	ANATASA, VO ₂ (A), VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
26,3	3,39	7	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
27,6	3,23	3	RUTILO
27,9	3,19	2	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃
31,1	2,87	6	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
34,4	2,60	2	V ₂ O ₅
36,3	2,47	1	RUTILO, VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
37,1	2,42	5	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , ANAT.
38,0	2,37	17	ANATASA, VO ₂ (B)
38,7	2,32	5	ANATASA, V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B)
41,4	2,18	7	V ₂ O ₅ , RUTILO
42,2	2,14	1	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄
44,7	2,03	2	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
48,1	1,89	24	ANATASA
54,0	1,70	15	ANATASA, VO ₂ (B)
55,2	1,66	14	ANAT., VO ₂ (A) y (B), V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄

TABLA III.3.6. Análisis DRX del catalizador VT90 usado

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
25,3	3,52	100	ANAT. , VO ₂ (B) , VO ₂ (A) , V ₆ O ₁₃
27,4	3,25	100	RUTILO
36,1	2,49	33	RUTILO, VO ₂ (B) , V ₆ O ₁₃
36,9	2,43	4	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃
37,8	2,38	11	ANATASA, VO ₂ (B)
38,5	2,34	4	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B) , ANATASA
39,2	2,29	4	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B) , RUTILO
41,2	2,19	29	RUTILO, V ₂ O ₅
44,0	2,06	11	RUTILO
44,5	2,03	8	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
48,0	1,89	30	ANATASA
53,8	1,70	18	ANATASA, VO ₂ (B)
54,3	1,69	74	RUTILO
55,0	1,67	15	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A) y (B), ANAT.
56,6	1,62	22	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A) , RUTILO

III.4. Análisis por XPS de los catalizadores frescos y usados

Los porcentajes de vanadio total, vanadio (V), vanadio (IV) y titanio, se calcularon a partir de las relaciones de % área vanadio / % área titanio y % área V⁺⁵ / % área V⁺⁴ superficiales informados por la unidad de procesamiento del equipo ESCA (ESCAPAC 760 SHIMADZU). Además de estos datos se consideraron las relaciones, % V + % Ti = 1 y % V⁺⁵ +

TABLA III.4.1. Relaciones de % área vanadio / % área titanio superficial en los catalizadores frescos.

<u>CATALIZADORES</u>	<u>V/Ti SUPERFICIAL</u>
VT10	4,7
VT20	5,1
VT50	0,6
VT80	0,6
VT90	0,4

TABLA III.4.2 Relaciones de % área vanadio / % área titanio y % área V⁺⁵ / % área V⁺⁴ superficiales de los catalizadores usados.

<u>CATALIZADORES</u>	<u>% área V/% área Ti</u>	<u>% área V⁺⁵/ % área V⁺⁴</u>
V ₂ O ₅	—	1,6
VT10	—	4,4
VT20	—	3,6
VT50	1,3	6,5
VT80	0,6	4,8
VT90	1,1	1,7

III.5. Análisis por DRX de las fases presentes en los sólidos reducidos a temperatura programada

III.5.1. Reducción de pentóxido de vanadio en etapas

TABLA III.5.1.1. Reducción a 311 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,4	5,75	12	V ₂ O ₅
20,3	4,37	100	V ₂ O ₅
21,8	4,07	23	V ₂ O ₅
26,3	3,39	21	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
31,2	2,86	19	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
32,5	2,75	10	V ₂ O ₅
33,5	2,67	33	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
34,4	2,60	8	V ₂ O ₅
41,4	2,18	10	V ₂ O ₅
42,2	2,14	4	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄
45,6	1,99	4	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
47,4	1,92	5	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
48,0	1,89	4	V ₂ O ₅
48,9	1,86	4	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃

TABLA III.5.1.2. Reducción a 474 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u> ⁰	<u>I rel</u>	<u>Fase</u>
15,5	5,71	7	V ₂ O ₅
20,4	4,35	100	V ₂ O ₅
21,9	4,06	22	V ₂ O ₅
25,5	3,49	3	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A)
26,3	3,39	22	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
31,3	2,86	22	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
32,6	2,74	10	V ₂ O ₅
33,5	2,67	4	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
34,5	2,59	8	V ₂ O ₅
41,4	2,18	13	V ₂ O ₅
42,2	2,14	4	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄
44,6	2,03	6	VO ₂ (B), V ₂ O ₄
45,6	1,99	6	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
47,5	1,91	4	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
48,0	1,89	6	V ₂ O ₅
49,0	1,86	4	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
51,4	1,78	5	V ₂ O ₅

TABLA III.5.1.3. Reducción a 645 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u> ⁰	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
24,5	3,63	72	V ₂ O ₃
33,3	2,69	100	V ₂ O ₃
36,5	2,46	60	V ₂ O ₃
41,5	2,17	23	V ₂ O ₃
50,0	1,82	33	V ₂ O ₃
54,2	1,69	81	V ₂ O ₃

III.5.2. Reducción del catalizador VT10 en etapas

TABLA III.5.2.1. Reducción a 290 °C

Angulo (2θ)	d (Å)	I rel	Fase
15,4	5,75	17	V ₂ O ₅
20,4	4,35	100	V ₂ O ₅
21,8	4,07	29	V ₂ O ₅
25,7	3,46	3	V ₂ O ₅
26,3	3,39	28	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
27,6	3,23	8	RUTILO
31,1	2,87	32	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
32,5	2,75	11	V ₂ O ₅
33,4	2,68	5	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
34,4	2,60	10	V ₂ O ₅
35,7	2,51	2	VO ₂ (A)
36,2	2,48	7	VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃ , RUTILO
41,4	2,18	13	V ₂ O ₅ , RUTILO
42,2	2,14	5	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄
44,8	2,02	2	VO ₂ (B), V ₂ O ₄
45,6	1,99	5	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
47,5	1,91	8	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
48,0	1,89	7	ANATASA, V ₂ O ₅
49,0	1,86	6	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
51,3	1,78	6	V ₂ O ₅
52,2	1,75	4	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B), V ₂ O ₄
54,5	1,68	4	VO ₂ (B), ANATASA, RUTILO
55,8	1,65	3	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
59,1	1,56	4	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)

TABLA III.5.2.2. Reducción a 650 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,4	5,75	14	V ₂ O ₅
20,3	4,37	100	V ₂ O ₅
21,8	4,07	21	V ₂ O ₅
25,4	3,50	11	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B) ANATASA
26,2	3,39	20	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
26,8	3,32	20	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃
27,8	3,21	93	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄
30,2	2,96	9	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
31,1	2,87	27	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
32,5	2,75	11	V ₂ O ₅
33,1	2,70	14	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A)
33,4	2,68	12	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
34,4	2,60	9	V ₂ O ₅
36,2	2,47	23	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), RUTILO
37,0	2,42	37	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , ANATASA
41,3	2,18	20	V ₂ O ₅ , RUTILO
42,1	2,14	23	V ₂ O ₄ , V ₂ O ₅
45,5	1,99	9	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
47,3	1,92	12	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
54,0	1,70	20	VO ₂ (B), RUTILO, ANATASA
55,5	1,65	30	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B), ANATASA

III.5.3. Reducción del catalizador VT20 en etapas

TABLA III.5.3.1. Reducción a 291 °C

Angulo (2θ)	d (Å)	I rel.	Fase
15,6	5,67	31	V ₂ O ₅
20,5	4,33	100	V ₂ O ₅
22,0	4,04	27	V ₂ O ₅
26,4	3,73	78	V ₂ O ₅
27,7	3,22	32	RUTILO, V ₂ O ₄
31,2	2,86	50	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
32,6	2,74	21	V ₂ O ₅
33,6	2,66	10	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
34,5	2,60	27	V ₂ O ₅
36,3	2,47	16	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), RUTILO
41,4	2,18	18	RUTILO, V ₂ O ₅
42,4	2,13	6	V ₂ O ₄ , V ₂ O ₅
44,7	2,03	7	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
45,7	1,98	11	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
47,6	1,91	16	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
48,1	1,89	7	ANATASA, V ₂ O ₅
49,1	1,85	8	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B)
49,8	1,83	4	VO ₂ (A), VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
51,5	1,77	22	V ₂ O ₅
52,2	1,75	8	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B), V ₂ O ₄
54,6	1,68	14	ANATASA, RUTILO

TABLA III.5.3.2. Reducción a 655 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,0	5,90	26	V ₆ O ₁₃
15,3	5,79	36	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
17,7	5,01	31	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B)
20,2	4,39	100	V ₂ O ₅
21,7	4,09	28	V ₂ O ₅
25,3	3,52	77	V ₆ O ₁₃ , ANAT, VO ₂ (B)
26,0	3,42	67	V ₂ O ₅
26,7	3,34	77	V ₆ O ₁₃
27,4	3,25	20	RUTILO
27,7	3,22	41	V ₂ O ₄ , RUTILO
30,0	2,98	26	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
31,0	2,88	54	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
32,4	2,77	28	V ₂ O ₅
33,4	2,68	38	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A) y (B), V ₂ O ₃
34,3	2,61	26	V ₂ O ₅
36,0	2,49	28	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (B), RUTILO
37,0	2,43	18	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , ANATASA
38,4	2,34	28	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), ANATASA
41,2	2,19	26	RUTILO, V ₂ O ₅
42,2	2,14	13	V ₂ O ₄ , V ₂ O ₅
44,6	2,03	36	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
45,5	1,99	46	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
47,3	1,92	15	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
49,5	1,84	28	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
51,1	1,79	18	V ₂ O ₅
54,3	1,69	15	ANATASA, RUTILO, V ₂ O ₃ , VO ₂ (B)

III.5.4. Reducción del catalizador VT50 en etapas

TABLA III.5.4.1. Reducción a 343 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,6	5,68	13	V ₂ O ₅
20,5	4,33	26	V ₂ O ₅
21,9	4,05	7	V ₂ O ₅
25,6	3,48	100	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A)
26,4	3,37	35	VO ₂ (A)
27,7	3,22	6	V ₂ O ₄ , RUTILO
31,2	2,86	23	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
32,6	2,74	8	V ₂ O ₅
33,5	2,67	5	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
34,5	2,59	12	V ₂ O ₅
38,1	2,36	18	ANATASA, VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
38,9	2,31	7	RUTILO
40,0	2,25	8	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
47,6	1,91	8	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
48,3	1,88	28	ANATASA, V ₂ O ₅
51,1	1,77	8	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
54,2	1,69	13	RUTILO
55,1	1,66	13	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B), ANATASA

TABLA III.5.4.2. Reducción a 430 °C

Angulo (2θ)	d (Å)	I rel.	Fase
15,6	5,67	10	V ₂ O ₅
20,5	4,33	19	V ₂ O ₅
21,9	4,05	8	V ₂ O ₅
25,4	3,50	100	ANATASA, V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
26,3	3,38	19	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
31,1	2,87	14	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
34,5	2,59	7	V ₂ O ₅
38,0	2,37	21	ANATASA, VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
38,7	2,32	10	ANATASA, RUTILO
39,9	2,26	8	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
44,6	2,03	11	VO ₂ (B), V ₂ O ₄
46,4	1,96	7	VO ₂ (B)
47,4	1,92	5	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
48,1	1,89	25	ANATASA, V ₂ O ₅
51,3	1,78	5	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
54,1	1,69	15	RUTILO, VO ₂ (B)
55,1	1,67	15	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B), ANATASA

TABLA III.5.4.3. Reducción a 508 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
25,4	3,50	100	ANATASA, V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B)
37,9	2,37	17	ANATASA
38,5	2,34	17	ANATASA, VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
44,7	2,02	23	VO ₂ (B), V ₂ O ₄
48,1	1,89	27	ANATASA, V ₂ O ₅
54,0	1,70	19	ANATASA, RUTILO, VO ₂ (B), V ₂ O ₃
55,2	1,66	17	ANATASA, VO ₂ (B), VO ₂ (B), V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃

III.5.5. Reducción del catalizador VT80 en etapas

TABLA III.5.5.1. Reducción a 320 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,5	5,71	4	V ₂ O ₅
20,4	4,35	46	V ₂ O ₅
21,8	4,07	5	V ₂ O ₅
25,4	3,50	100	ANATASA, VO ₂ (A), VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
26,2	3,40	6	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
27,6	3,23	4	RUTILO
31,2	2,86	5	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
34,5	2,59	2	V ₂ O ₅
36,2	2,48	2	RUTILO, VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
37,0	2,43	6	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃
37,9	2,37	19	ANATASA, VO ₂ (B)
38,7	2,32	6	ANATASA, V ₆ O ₁₃
41,4	2,18	7	V ₂ O ₅ , RUTILO
44,7	2,03	3	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
48,1	1,89	25	ANATASA, V ₂ O ₅
53,9	1,70	14	RUTILO, ANATASA, VO ₂ (B)
55,0	1,67	13	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B), ANATASA

TABLA III.5.5.2. Reducción a 438 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
20,4	4,35	21	V ₂ O ₅
25,4	3,50	100	ANATASA, VO ₂ (A), VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
26,3	3,40	1	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
27,5	3,24	2	RUTILO
36,2	2,48	2	RUTILO, VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
37,2	2,42	5	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃
38,0	2,37	19	ANATASA, VO ₂ (B)
38,5	2,34	3	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), ANATASA
38,8	2,32	6	RUTILO
41,4	2,18	2	V ₂ O ₅ , RUTILO
44,7	2,03	5	VO ₂ (B), V ₂ O ₄
48,1	1,89	24	V ₂ O ₅ , ANATASA
54,0	1,70	15	RUTILO, ANATASA, VO ₂ (B)
55,2	1,66	15	V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄ , VO ₂ (A), VO ₂ (B), ANATASA

TABLA III.5.5.3. Reducción a 503 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
20,3	4,35	7	V ₂ O ₅
25,3	3,50	100	ANATASA, VO ₂ (A), VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
33,0	2,71	2	V ₂ O ₃
36,3	2,48	3	RUTILO, VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
37,0	2,43	5	V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄
37,8	2,38	19	ANATASA
38,5	2,34	5	VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃ , ANATASA
41,3	2,18	2	RUTILO, V ₂ O ₅
48,0	1,89	24	V ₂ O ₅ , ANATASA
54,9	1,67	17	RUTILO
55,0	1,66	14	ANATASA, VO ₂ (A), VO ₂ (B) V ₂ O ₅ , V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₄

III.5.6. Reducción del catalizador VT90 en etapas

TABLA III.5.6.1. Reducción a 302 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
15,5	5,71	3	V ₂ O ₅
20,3	4,37	9	V ₂ O ₅
25,3	3,52	70	ANATASA
26,2	3,40	5	V ₂ O ₅ , VO ₂ (A)
27,4	3,25	100	RUTILO
31,0	2,90	4	V ₂ O ₅ , VO ₂ (B)
36,0	2,50	40	RUTILO, VO ₂ (A), VO ₂ (B)
37,0	2,43	3	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃
37,8	2,38	14	ANATASA, VO ₂ (B)
38,5	2,33	4	ANATASA, VO ₂ (B)
39,2	2,30	5	RUTILO, VO ₂ (B)
41,2	2,19	21	RUTILO, V ₂ O ₅
44,0	2,06	8	RUTILO, VO ₂ (B)
48,0	1,89	17	ANATASA
53,9	1,70	11	ANATASA, VO ₂ (B)
54,3	1,69	51	RUTILO
55,0	1,67	9	ANATASA, VO ₂ (A), VO ₂ (B)

TABLA III.5.6.2. Reducción a 521 °C

<u>Angulo (2θ)</u>	<u>d (Å)</u>	<u>I rel.</u>	<u>Fase</u>
25,3	3,52	100	V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (B), ANATASA
27,4	3,25	90	RUTILO
36,2	2,48	49	RUTILO, VO ₂ (B), V ₆ O ₁₃
37,0	2,43	6	V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃
37,9	2,37	27	ANATASA, VO ₂ (B)
38,6	2,33	8	ANATASA, V ₆ O ₁₃
41,3	2,18	27	RUTILO, V ₂ O ₅
44,8	2,02	14	V ₂ O ₄ , VO ₂ (B)
48,1	1,89	24	V ₂ O ₅ , ANATASA
53,9	1,70	20	RUTILO, ANATASA, VO ₂ (B)
54,3	1,69	49	VO ₂ (B), RUTILO
55,1	1,66	15	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ , V ₆ O ₁₃ , VO ₂ (A), VO ₂ (B), ANATASA

CAPITULO IV

APENDICE IV

IV.1. Cálculo de la concentración de sitios a partir de las isobaras de quimisorción de oxígeno

IV.1.1. Concentración de sitios en el catalizador V₂O₅

Este catalizador alcanza un 50% de conversión a 254°C. Si se intercepta la isobara de quimisorción de oxígeno a esa temperatura se obtiene que se adsorben $6,87 \cdot 10^{17}$ moléculas de oxígeno por gramo de pentóxido de vanadio.

Debido a que una molécula de oxígeno se adsorbe disociativamente sobre dos sitios se establece que el número real de sitios es el doble de las moléculas adsorbidas.

Como la concentración de sitios se expresa por unidad de área superficial, se considera la superficie específica del catalizador:

$$1,37 \cdot 10^{18} \frac{\text{moléculas}}{\text{gr V}_2\text{O}_5} \cdot \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{\text{mol}}{\text{molec.}} \cdot \frac{100\% \text{ P/P}}{100} \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2,6} \frac{\text{gr}}{\text{m}^2}$$
$$8,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2$$

IV.1.2. Concentración de sitios en el catalizador VI10

A la temperatura en la cual el catalizador convierte un 50% de metanol (230°C) se adsorben $1,27 \cdot 10^{18}$ moléculas por gramo de pentóxido de vanadio, por lo tanto la concentración de sitios será:

$$1,27 \cdot 10^{18} \frac{\text{moléculas}}{\text{gr V}_2\text{O}_5} \cdot \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{\text{mol}}{\text{molec.}} \cdot \frac{89\% \text{ P/P}}{100} \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{4,6} \frac{\text{gr}}{\text{m}^2}$$
$$8,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2$$

IV.2. Cálculo de las frecuencias de recambio TF

Como se estableciera en el capítulo IV, sección 4.6, las frecuencias de recambio de los productos se expresan como:

$$TF = \frac{\text{Velocidad de formación (mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})}{\text{Concentración de sitios (mol m}^{-2})} \quad (\text{s}^{-1})$$

En este apéndice se ejemplificará el cálculo de las velocidades de formación.

IV.2.1. Velocidades de formación en el catalizador V₂O₅

Sabiendo que circularon por el reactor 30 cm³/min de una mezcla de 10 moles de metanol por 100 moles de aire, podemos establecer que el mismo se alimentó con 2,2 10⁻⁶ mol/seg de HCHOH. Debido a que se utilizaron 0,23 gr de V₂O₅ de 2,5 m²/gr de superficie, el valor antes calculado puede expresarse por unidad de área como 3,7 10⁻⁶ mol/m² seg.

A 50% de conversión, los moles de metanol que se transformaron en productos fueron 1,8 10⁻⁶ mol/m² seg.

En estas condiciones el catalizador produjo un 79% a HCHO; 6% a CO; 6% a CO₂ y 4% a dimetil eter, por lo tanto las velocidades de formación de cada uno de los productos son:

$$\begin{aligned} &1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol HCHO/m}^2 \text{ seg} \\ &1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol CO/m}^2 \text{ seg} \\ &1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol CO}_2\text{/m}^2 \text{ seg} \\ &6,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol eter/m}^2 \text{ seg} \end{aligned}$$

Dividiendo cada uno de estos valores por la concentración de sitios se obtienen los valores de TF:

$$\begin{aligned} &1,6 \text{ seg}^{-1} \text{ HCHO} \\ &0,1 \text{ seg}^{-1} \text{ CO} \\ &0,1 \text{ seg}^{-1} \text{ CO}_2 \\ &0,07 \text{ seg}^{-1} \text{ (CH}_3\text{)}_2\text{O} \end{aligned}$$

IV.2.2. En esta sección se presentan los valores de masa de catalizador y moles de metanol transformados a productos por unidad de tiempo y área, selectividades a productos y velocidades de formación de productos a 50% de conversión.

TABLA IV.2.2.1. Masa de los distintos catalizadores y moles de metanol transformados a productos por unidad de tiempo y área, a 50% de conversión.

<u>CATALIZADOR</u>	<u>MASA</u> [gr]	<u>MOLES HCHOH CONV.</u> [mol/m ² seg]
V ₂ O ₅	0,23	1,8 10 ⁻⁶
VT10	0,30	2,2 10 ⁻⁶
VT20	0,31	1,6 10 ⁻⁶
VT50	0,30	4,8 10 ⁻⁷
VT80	0,58	3,6 10 ⁻⁷
VT90	0,21	1,1 10 ⁻⁶

TABLA IV.2.2.2. Selectividades a productos a 50% de conversión.

<u>CATALIZADOR</u>	<u>SELECTIVIDADES %</u>						
	<u>HCHO</u>	<u>(CH₃)₂O</u>	<u>CO₂</u>	<u>CO</u>	<u>F.METILO</u>	<u>METILAL</u>	<u>AC. FORM.</u>
V ₂ O ₅	79	4	6	6	—	—	—
VT10	48	7	5	1	33	—	6
VT20	43	6	—	—	22	26	—
VT50	43	3	4	11	34	—	—
VT80	48	2	1	—	34	14	—
VT90	37	5	2	28	26	—	—

TABLA IV.2.2.3. Velocidades de formación de los productos a 50% de conversión.

<u>VELOCIDAD DE FORMACION</u> 10^{-7} [mol/m ² seg]							
<u>CATALIZADOR</u>	<u>HCHO</u>	<u>(CH₃)₂O</u>	<u>CO₂</u>	<u>CO</u>	<u>F.METILO</u>	<u>METILAL</u>	<u>AC. FORM.</u>
V ₂ O ₅	14,6	0,7	1,2	1,2	—	—	—
VT10	10,5	1,5	1,2	0,2	7,1	—	1,2
VT20	7,0	1,0	—	—	3,6	4,3	—
VT50	2,1	0,1	0,2	0,5	1,6	—	—
VT80	1,8	0,0	0,0	—	1,2	0,5	—
VT90	3,8	0,6	0,2	3,0	2,8	—	—

IV.2.3. En esta sección se presentan las selectividades y las velocidades de formación de productos a 30% de conversión.

TABLA IV.2.3.1. Selectividades a productos a 30% de conversión.

<u>SELECTIVIDADES</u>							
<u>CATALIZADOR</u>	<u>HCHO</u>	<u>(CH₃)₂O</u>	<u>CO₂</u>	<u>CO</u>	<u>F.METILO</u>	<u>METILAL</u>	<u>AC. FORM.</u>
V ₂ O ₅	80	6	6	—	—	—	—
VT10	41	8	6	—	28	—	7
VT20	37	8	—	—	8	48	—
VT50	60	3	4	—	23	8	—
VT80	68	4	4	—	—	25	—
VT90	54	5	5	—	34	—	—

TABLA IV.2.3.2. Velocidades de formación de los productos a 30% de conversión.

<u>VELOCIDAD DE FORMACION</u> 10^{-7} [mol/m ² seg]							
<u>CATALIZADOR</u>	<u>HCHO</u>	<u>(CH₃)₂O</u>	<u>CO₂</u>	<u>CO</u>	<u>F.METILO</u>	<u>METILAL</u>	<u>AC. FORM.</u>
V ₂ O ₅	8,9	0,6	0,6	—	—	—	—
VT10	5,4	1,0	0,8	—	3,6	—	0,9
VT20	3,7	0,8	—	—	0,8	4,7	—
VT50	1,7	0,0	0,1	—	0,7	0,2	—
VT80	1,5	0,0	0,0	—	—	0,6	—
VT90	3,4	0,3	0,3	—	2,1	—	—

IV.2.4. En esta sección se presentan las selectividades y las velocidades de formación de productos a 70% de conversión.

TABLA IV.2.4.1. Selectividades a productos a 70% de conversión.

<u>CATALIZADOR</u>	<u>SELECTIVIDADES %</u>						
	<u>HCHO</u>	<u>(CH₃)₂O</u>	<u>CO₂</u>	<u>CO</u>	<u>F.METILO</u>	<u>METILAL</u>	<u>AC. FORM.</u>
V ₂ O ₅	77	3	4	12	—	—	—
VT10	49	5	4	3	35	—	2
VT20	48	5	—	—	32	15	—
VT50	25	2	3	28	43	—	—
VT80	30	2	1	—	62	4	—
VT90	25	4	2	55	17	—	—

TABLA IV.2.4.2. Velocidades de formación de los productos a 70% de conversión.

<u>VELOCIDAD DE FORMACION</u> 10^{-7} [mol/m ² seg]							
<u>CATALIZADOR</u>	<u>HCHO</u>	<u>(CH₃)₂O</u>	<u>CO₂</u>	<u>CO</u>	<u>F. METILO</u>	<u>METILAL</u>	<u>AC. FORM.</u>
V ₂ O ₅	19,8	0,8	1,1	3,2	—	—	—
VT10	14,9	1,6	1,2	0,9	1,0	—	0,7
VT20	1,1	1,2	—	—	7,5	3,5	—
VT50	1,7	0,2	0,2	1,9	2,9	—	—
VT80	1,5	0,2	0,0	—	3,2	0,2	—
VT90	3,6	0,6	0,3	8,1	2,5	—	—

IV.3. Cálculo de las constantes de velocidad específica "k" de la oxidación parcial de metanol sobre V₂O₅

Los valores de constantes de velocidad específica se calcularon mediante la ecuación (28) presentada en el Capítulo II:

$$k = \frac{-\epsilon x - (1 + \epsilon) \log (1 - x)}{\tau_0}$$

donde,

τ_0 = tiempo de residencia de la mezcla de reacción = 0,8 seg

ϵ = sumatoria de los productos de las selectividades de las sustancias generadas (a la temperatura considerada), por la variación en el número de moles = $\Sigma (S_{HCHO} 0,5 + S_{CO} 1 + S_{CO_2} 0,5 + S_{eter} 0)$

x = conversión de metanol

En la siguiente Tabla se presentan los valores de temperatura de reacción, las conversiones de reactivo correspondientes a dichas temperaturas, el valor de ϵ y las constantes de velocidad específica.

TABLA IV.3.1. Constantes de velocidad específica del V₂O₅.

<u>TEMPERATURA [°C]</u>	<u>CONVERSION</u>	ϵ	<u>k [seg⁻¹]</u>
200	4	0,44	1,0 10 ⁻²
210	9	0,46	2,3 10 ⁻²
220	16	0,46	4,6 10 ⁻²
230	24	0,45	8,2 10 ⁻²
240	33	0,44	1,3 10 ⁻¹
250	41	0,42	1,9 10 ⁻¹
260	71	0,54	5,5 10 ⁻¹
270	96	0,59	2,0

REFERENCIAS

- [1] Wigg, V. T., "Catalyst Handbook", Wolfe Publishing Ltd. England (1989).
- [2] Pernicone, N., Liberti, G. y Ersini, L., Fourth International Congress on Catalysis, Moscow, 1968. Preprint of the paper.
- [3] Pernicone, N., Lazzerin, F., Liberti, G. y Lanzavecchia, G., J. Catal. 14, 391 (1969).
- [4] Baiker, A., Monti, D., J. Catal. 91, 361 (1985).
- [5] Roozeboom, F., Cordingley, P. y Gellings, P., J. Catal. 68, 464 (1981).
- [6] Van Hengstum, A., Van Ommen, J. y Gellings, P., Int. Congr. Catal. [Proc.] 4, 297 (1985).
- [7] Malinski, R., Masamichi, A. y Echigoya, E., J. Catal. 44, 101 (1976).
- [8] Monti, D., Armin, R. y Baiker, A., J. Catal. 93, 360 (1985).
- [9] Satsuma, A., Okada, F., Hattori, A., Miyamoto, A., Appl. Catal. 72, 295 (1991).
- [10] Ai, M., J. Catal. 54, 426 (1978).
- [11] Forzatti, P., Tronconi, E., y Busca, G., Catal. Today 1, 209 (1987).
- [12] Cristiani, C., Forzatti, P., J. of Catal. 116, 586 (1989).
- [13] Bhattacharyya, S. K., Janakiram, K. y Ganguly, N. D., J. Catal. 8, 128 (1967).
- [14] Mann, R., Dosi, M., J. Catal. 28, 282 (1973).
- [15] Agarwal, D., Nigam, P. y Srivastava, R., J. Catal. 55, 1 (1978).
- [16] Andersson, A., J. Solid State Chem. 42, 263 (1982).
- [17] Miyamoto, A., Hattori, A. y Murakami, Y., J. Solid State Chem. 47, 373 (1983).
- [18] Baiker, A., Dollenmeier, P., He, R. y Wokaun, A., J. Catal. 100, 345 (1986).
- [19] Fierro, J., Arrua, L., Lopez Nieto, J. y Kremenec, G., Appl. Catal. 37, 323 (1988).

- [20] Slinkard, W., DeGroot, P., J. of Catal. 68, 423 (1981).
- [21] Busca, G., Tittarelli, P., Tronconi, E. y Forzatti, P., J. of Catal 67, 91 (1987).
- [22] Cavani, F., Genti, G., Parrinello, F. y Trifiro, F., Stud. Surf. Sci. Catal. 31, 227 (1987).
- [23] Cavani, F, Foresti, E, Parrinello, F y Trifiro, F, Appl. Catal., 39, 311 (1988).
- [24] Cole, D., Cullis, C. y Hucknall, D., J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 72, 2185 (1976).
- [25] Ai, Mamoru, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1328 (1976).
- [26] Shannon, R. y Pask, J., Am. Mineral. 49, 1707 (1964).
- [27] Anderson, J. R., "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, (1975), pg. 56.
- [28] Selbin, J., Chem. Reviews 65, 153 (1965).
- [29] Charlot, G, "Chimie analytique quantitative", Masson et Cie, (1974).
- [30] "Tables of spectrophotometric absorption data of compounds used for the colorimetric determination of elements", International Union of Pure and Applied Chemistry, London (1963).
- [31] Weissler, A., Ind. and Eng. Chem., analytical edition 17, nro. 11, 695 (1945).
- [32] Weissler, A., Ind. and Eng. Chem., analytical edition 17, nro. 12, 775 (1945).
- [33] Goldstein, J. y Muldoon, J., "Practical scanning electron microscopy. Electron and ion microprobe analysis", Plenum Press, (1977).
- [34] "ASTM Powder Diffraction File", Joint Commitee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, (1974).

- [35] Andersson, A., J. of Catal. 76, 144 (1982).
- [36] Klug, H. y Alexander, L., "X-Ray diffraction procedures", J. Wiley & sons, 6ta. ed., cap. 7 (1970).
- [37] R. A. Spurr y H. Myers, An. Chem. 29, 760 (1957).
- [38] Ziolkowski, J y Janas, J., J. of Catal. 81, 298 (1983).
- [39] Fabbri, G., Baraldi, P., An. Chem. 44, 1325 (1972).
- [40] Frederickson, L., Hausen, D., An. Chem. 35, 818 (1963).
- [41] Théobald, F., Revue Roumaine de Chimie 23, 6, 887 (1978)
- [42] Monti, D. y Baiker, A., J. Catal. 83, 323 (1983).
- [43] Mc Nair, H., "Cromatografía de gases", Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, USA (1981).
- [44] Walker, F., "Formaldehyde", Reinhold publishing corporation, (1944).
- [45] Siggia, S., "Quantitative organic analysis via functional groups", (1944).
- [46] McLafferty, F., "Interpretación de los espectros de masas", Reverté, (1969).
- [47] Robinson, J., "Handbook of Spectroscopy", vol. 2, CRC Press (1974).
- [48] Carberry, J. J., "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, (1976).
- [49] Rey, L., Martino, R., Gambaro, L y Thomas, H., Rev. Latinoam. Ing. Quim., Quim. Apl. 16, 231 (1986).
- [50] C. G. Barraclough, J. Lewis and R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 3552 (1951).
- [51] Andersson, Lars S., J. of Chem. Society, Faraday Trans. I 75, 1356 (1979).
- [52] Bielanski, A., Haber, J., "Oxygen in Catalysis", Marcel Dekker, Inc.
- [53] Rey, L., Martino, R., Gambaro, L. y Thomas, H., Adsorp. Sci. Technol.

5, 280 (1988).

[54] Quaranta, N., Gambaro, L. y Thomas, H., J. Catal. 107, 503 (1987).

[55] Sambeth, J., Gambaro, L. y Thomas, H., "Study of Hall effect on V_2O_5 . Influence of CH_3OH ", enviado para publicar.

[56] Boreskov, G. K., Popovsky, V. V. y Sazonov, V. A., Fourth International Congress on Catalysis, Moscow (1968).

[57] "Advances in catalysis and related subjects", Pines, H., Academic Press, vol. 16 (1966).