

## SECCION B : INGENIERIA QUIMICA

### SINTESIS, CARACTERIZACION Y ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS CATALIZADORES Fe-Mo-Sb

A. Garrido-Schaeffer <sup>a</sup>, M. Otiniano-Cáceres <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ing. Química, Av. Venezuela s/n, Lima 1, Perú.

<sup>b</sup>Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Departamento de Química y Física, San Marcos 351, Lima 18, Perú.

**Abstract :** It has been prepared six multiphasic masic catalysts of the Fe-Mo-Sb system, which were characterized by X-ray diffracton, Mossbauer Spectroscopy, BET and scanning electronic microscopy. All catalysts were tested in the reaction of oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde. The catalyst  $Fe_2(MoO_4)_3 + \alpha-Sb_2O_4$  was showed the highest yield and selectivity to acetaldehyde following by  $FeSbO_4$  of all prepared catalysts.

**Key words:** Multiphasic catalysts, Fe-Mo-Sb catalysts, Oxidative dehydrogenation of ethanol, Selective oxidation of ethanol, Acetaldehyde.

**Resumen :** Se han preparado seis catalizadores másicos multifásicos del sistema Fe-Mo-Sb, los cuales fueron caracterizados por difracción de Rayos X, espectroscopia Mossbauer, B E T y microscopia electrónica de barrido. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etanol hacia acetaldehído. El catalizador  $Fe_2(MoO_4)_3 + \alpha-Sb_2O_4$  fue el que presentó el más alto rendimiento y selectividad hacia acetaldehído, seguido por el  $FeSbO_4$  de todos los catalizadores preparados.

**Palabras Clave :** Catalizadores multifásicos, Catalizadores Fe-Mo-Sb, Deshidrogenación oxidativa del etanol, Oxidación selectiva del etanol, Acetaldehído.

#### INTRODUCCION

Los catalizadores másicos multifásicos están constituidos por dos ó más fases, donde cada una de las fases juega un papel activo en la reacción, lo que se denomina la cooperación entre las fases. En este tipo de catalizadores, al menos una de ellas posee alguna actividad catalítica, mientras que las otras fases tienen un efecto complementario beneficioso.

Los catalizadores multifásicos másicos son muy activos y utilizados en las reacciones de oxidación selectiva y en deshidrogenaciones oxidativas, pero presentan dificultades para su caracterización por su complejidad y dificultad de explicar la contribución de cada fase al rendimiento catalítico total [12].

Entre los sistemas de catalizadores multifásicos conocidos tenemos el sistema de molibdatos de bismuto que tiene la forma  $M_x^{2+} M_y^{3+} Bi_z Mo_w O_n$  donde  $M^{2+}$  se refiere a  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ó  $Mg^{2+}$ , y  $M^{3+}$  se tiene a  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc.

Las principales fases presentes en los catalizadores de este sistema son  $M^{2+}MoO_4$ ,  $M_2^{3+}(MoO_4)_3$ ,  $Bi_2MoO_6$  y  $Bi_{12}Mo_3O_{12}$ .

Otro sistema interesante es el que contiene Sb (U-Sb, Fe-Sb, Sn-Sb, V-Sb, etc.) donde el catalizador para que sea activo y selectivo debe contener un alto contenido de Sb. En este sistema se caracteriza por tener una fase separada del  $Sb_2O_4$  adicionado a otra fase como el  $FeSbO_4$ ,  $USb_3O_{10}$  y  $VSbO_4$  ó una solución sólida  $Sb_x Sn_{1-x} O_2$  [12].

Los catalizadores de Fe-Mo que son utilizados en la oxidación de metanol a formaldehído, constituyen otro sistema muy estudiado. Los catalizadores más eficientes de este sistema deben contener necesariamente las dos fases  $Fe_2(MoO_4)_3$  y  $MoO_3$ . Otros catalizadores que contienen molibdeno y que han sido estudiados son Co-Mo, Ni-Mo, Mg-Mo y Cd-Mo. Al parecer la presencia de un "exceso" de  $MoO_3$  es una condición obligatoria para que el catalizador sea eficiente.

<sup>b</sup>E-Mail : manuelotin@hotmail.com

## COOPERACION ENTRE FASES

Se le denomina cooperación entre las fases al fenómeno que se da al ponerse en contacto dos o más fases óxidos, cada una de ellas tiene un rol activo y diferente en la reacción pero que se complementan finalmente. Es así que al menos una de las fases es la activa, la cual denominaremos la fase A, y las otras fases B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, etc. tienen un efecto complementario y beneficioso para la actividad catalítica.

Los mecanismos propuestos [12] para explicar la denominada cooperación entre fases son los siguientes:

- 1) El rol de la fase B es incrementar la dispersión de la fase A. Es el caso del SiO<sub>2</sub> que es ampliamente utilizado en la preparación de catalizadores de oxidación multicomponentes.
- 2) La fase B reacciona con la fase A para formar una nueva fase AB ó una solución sólida la cual es más activa y selectiva que los componentes individuales. Es el caso del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que reacciona con el MoO<sub>3</sub> y forma compuestos de Bi-Mo-O.
- 3) La fase B cubre parcial ó totalmente a la fase A o viceversa para formar capas contaminadas las cuales son más activas y selectivas que las fases individuales. Un caso conocido es el sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>, en el cual se considera que el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cubre espontáneamente al TiO<sub>2</sub> en reacciones de oxidación selectiva.
- 4) Formación de límites entre fases coherentes estructuralmente entre B y A. Esta hipótesis ha sido utilizada por algunos investigadores para explicar la cooperación entre fases. La parte débil de esta hipótesis es que no existe evidencia experimental que la sustente.
- 5) Las fases B y A cooperan de acuerdo a un mecanismo bifuncional. En este tipo de mecanismo un producto intermedio formado en una de las fases se desorbe de esta y es adsorbida en la otra fase donde es transformada en el producto final
- 6) La fase B envía especies móviles las cuales modifican el comportamiento de la fase A. Este es el caso que se presenta cuando las fases no contaminadas de A y B están sólo en contacto físico. Una de las posibilidades que ha sido estudiada en los últimos años es el llamado mecanismo de control remoto. Tal mecanismo consiste en que la fase B emite especies móviles de

oxígeno las cuales crean o regeneran los sitios activos y selectivos en la fase A. Los casos más conocidos son los sistemas de MoO<sub>3</sub>+α-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub> + BiPO<sub>4</sub>, etc.

## MECANISMO DE CONTROL REMOTO.

Se define como el fenómeno por el cual las especies móviles de oxígeno emitidas por una fase B crea o regenera los sitios activos y selectivos en la fase activa A. El mecanismo de control remoto asume que algunos óxidos, descritos como "donadores de oxígeno derramante" son hábiles para activar el oxígeno molecular transformándolo en especies móviles activas llamadas "oxígeno derramante" (O<sub>so</sub>). Este migra sobre la superficie del otro óxido llamado "Aceptor de oxígeno derramante", donde crea y/o regenera los sitios activos en las reacciones de oxidación selectiva. Como resultado las mezclas de las fases donadoras yceptoras muestran un mejor comportamiento catalítico que aquellas mismas fases pero solas, que se da en mejoras en rendimiento y selectividad para los productos parcialmente oxigenados y un mejor tiempo de vida del catalizador. Es el caso del Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que es inerte en diversas reacciones y que produce oxígeno derramante por el siguiente proceso de dos etapas: (i) disociación del oxígeno y (ii) la migración de los iones oxígeno. Al Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se le denomina la fase donadora, que si se une a otros óxidos como MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub> que son fases activas y que son a su vez fasesceptoras ya que contienen los centros catalíticos necesarios para la oxidación selectiva.

El mecanismo de control remoto ha sido propuesto para explicar los efectos cooperativos que se suceden en los catalizadores multifásicos para las reacciones de oxidación selectiva y deshidrogenaciones oxidativas.

El mecanismo de control remoto puede actuar de dos maneras:

- a) Creando nuevos sitios activos catalíticos que suceden cuando las especies migrantes reaccionan con la superficie de la fase aceptora para crear dichos sitios activos.
- b) Regeneración de los sitios catalíticos desactivados durante la catálisis. Los catalizadores se pueden desactivar debido al depósito de elementos contaminantes tales como el coque o la descomposición de la fase activa como resultado de la reducción del catalizador. En este caso el

oxígeno derramante cumple tres roles principales: (i) elimina el coque depositado, (ii) reoxida el óxido reducido y (iii) inhibe la descomposición de la fase activa.

Las fases donadoras se caracterizan por su habilidad de disociar el oxígeno gaseoso en iones del oxígeno como por ejemplo el  $O^{2-}$ . Desde que la disociación involucra la transferencia de electrones de la fase donadora a las moléculas de oxígeno, se puede esperar que las propiedades donadoras sean función del potencial redox del catión metálico en el donador. Tomando como referencia al  $MoO_3$  que es considerada como una excelente fase aceptora [12], se tiene que los siguientes óxidos son considerados muy buenos donadores  $TeO_2$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $SnO_2$ ,  $FeSbO_4$ ,  $Fe_2(MoO_4)_3$  y otros molibdatos.

La fase aceptora deberá ser un óxido que tenga una adecuada propiedad ácida y poseer átomos disponibles en la superficie hábiles para absorber a los reactantes. Al igual que con las fases donadoras una escala para las fasesceptoras tomándose como referencia al  $Sb_2O_4$ , como excelente donador, los siguientes óxidos se consideran muy buenas fasesceptoras  $MoO_3$ ,  $TeO_2$ ,  $Fe_2(MoO_4)_3$ ,  $SnO_2$ ,  $FeSbO_4$ , etc.

#### CATALIZADORES DE Fe-Mo-Sb :

##### $Fe_2(MoO_4)_3 + \alpha-Sb_2O_4$ (Mezcla mecánica)

Este catalizador ha sido ensayado en la deshidrogenación oxidativa del n-buteno a butadieno [8], en la reacción de oxidación selectiva del isobuteno a metacroleína [6] y en la deshidrogenación oxidativa del etanol a acetaldehído con muy buenos resultados [1], alcanzando una conversión del 87 % y una selectividad del 90 %.

#### OXIDO MIXTO

En el trabajo de Delmon [1] se preparó este catalizador, el cual alcanza en la deshidrogenación oxidativa del etanol excelentes resultados alcanzando una conversión del 96.7 % y una selectividad hacia acetaldehído del 93 %. Ante tales resultados este catalizador fue escogido para ser preparado y evaluado catalíticamente en la reacción a temperaturas menores con la finalidad de observar su comportamiento.

##### $MoO_3 + \alpha-Sb_2O_4$

La mezcla mecánica de tales óxidos ha sido ensayada en las reacciones de deshidratación del N-etilformamida [14], en la oxidación del isobuteno a metacroleína [6] y en la deshidratación y deshidrogenación del 2-butanol a buteno y metiletilcetona [15]. Sin embargo, de este catalizador no se tiene referencias que hayan sido ensayadas en la oxidación parcial del etanol a acetaldehído, por lo que tal catalizador fue considerado. Sin embargo, para este catalizador se propuso preparar tres catalizadores del mismo sistema Mo-Sb, variando el método de preparación con la finalidad de lograr un mayor contacto íntimo entre las fases. Los tres métodos de preparación propuestos fueron los siguientes:

- 1) Por mezcla mecánica de sus óxidos.
- 2) Por el método de preparación de los citratos.
- 3) Por el método de coprecipitación.

##### $FeSbO_4$

El óxido de hierro y antimonio ha sido utilizado en la amoxidación del propano a acrilonitrilo [3], en la oxidación del isobuteno a metacroleína [4], presenta una alta actividad y selectividad en la deshidrogenación oxidativa del n-buteno a butadieno [7] y en la deshidrogenación oxidativa del etanol [1] con una conversión del 17 % y una selectividad del 58.5 %. En dicho trabajo el catalizador  $FeSbO_4$  fue preparado por el método de los citratos, por lo que se propuso preparar el mismo catalizador por otro método de preparación distinto propuesto por Kerwin [3].

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### PREPARACION DE LOS CATALIZADORES :

##### $Fe_2(MoO_4)_3 + \alpha-Sb_2O_4$ (mezcla mecánica).

El  $Fe_2(MoO_4)_3$  se preparó disolviendo nitrato férrico en una solución acuosa de ácido cítrico a la cual se añadió hexamolibdato de amonio. Luego dicha solución se colocó en un baño maría, hasta evaporar todo el ácido quedando un sólido. Posteriormente el sólido obtenido fue calcinado a 500 °C durante 20 horas. Mientras que el óxido  $Sb_2O_4$  se obtuvo

por calcinación del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  por 20 horas a 500 °C. El catalizador final se preparó por medio de una mezcla mecánica de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  y de  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , en partes iguales por peso, mediante la dispersión y agitación en alcohol etílico de 99% de pureza.

#### **Oxido Mixto.**

Se preparó a partir de la disolución de nitrato férrico en una solución acuosa de ácido nítrico, a la cual se le agregó una solución acuosa de hexamolibdato de amonio. El triclorigenato de antimonio fue disuelto en ácido clorhídrico concentrado y se le agregó a la solución preparada previamente. Posteriormente se le agregó ácido cítrico y se continuó agitando para luego dejar la solución en reposo por 48 horas. Después se colocó la solución en un baño maría, hasta que la solución se volvió viscosa, se retiró del baño maría obteniéndose un sólido que se le colocó en una estufa a 100 °C durante 8 horas. Por último el sólido obtenido se le dejó calcinar a 500 °C por 20 horas.

#### **$\text{FeSbO}_4$**

Se preparó a partir de nitrato férrico, el cual fue calentado a 60 °C hasta que el nitrato se disolvió en su propia agua de cristalización. Se añadió  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y la mezcla fue calentada a 80 °C y a su vez agitada. La solución resultante fue luego neutralizada con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , filtrada y secada a 110 °C por 24 horas. El sólido obtenido fue luego calcinado por 20 horas a 500 °C, y posteriormente por 2 horas a 900 °C.

#### **$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ por mezcla mecánica.**

El  $\text{MoO}_3$  se obtuvo por calcinación del hexamolibdato de amonio a 500 °C por 20 horas en una mufla. El óxido  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  fue obtenido por calcinación de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  por 20 horas a 500 °C. La mezcla mecánica de ambos óxidos se realizó pesando en partes iguales ambos óxidos y mediante la dispersión y agitación en alcohol etílico de 99% de pureza.

#### **$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ por coprecipitación.**

El catalizador se preparó a partir de una solución en la que se disolvió  $\text{SbCl}_3$  en ácido clorhídrico concentrado. En una segunda solución se agregó hexamolibdato de amonio en agua destilada y ácido clorhídrico concentra-

do. Las dos soluciones se juntaron y se mezclaron dando un precipitado blanco, el cual luego fue secado en estufa, obteniéndose un sólido que posteriormente fue calcinado a 500 °C por 20 horas en una mufla.

#### **$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ por método de los citratos.**

Se disolvió  $\text{SbCl}_3$  en ácido clorhídrico concentrado. Se preparó otra solución disolviendo hexamolibdato de amonio en agua destilada y ácido cítrico. Las dos disoluciones se juntaron y dieron un precipitado de color verde, el cual fue secado en la estufa y posteriormente el sólido obtenido fue calcinado a 500 °C por 20 horas en una mufla.

#### **CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS.**

Los catalizadores preparados anteriormente fueron caracterizados por las siguientes técnicas :

##### **Difracción de Rayos X.**

La determinación de las fases se hicieron en un difractor marca TUR - M62 perteneciente al Laboratorio del Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET).

##### **Espectroscopía Mossbauer.**

Se realizó a temperatura ambiente utilizando una fuente de  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  en el modo convencional de transmisión en el Laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias Físicas de la U.N.M.S.M., utilizando para la desconvolución de la señal el programa Normos Mossbauer Fitting.

##### **Espectroscopía de Absorción Atómica.**

Las muestras fueron analizadas en un equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer 3100, perteneciente al Laboratorio de Química Analítica del Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET).

##### **Area Superficial BET.**

Se determinaron en un equipo automático Micromeritics ASAP-2000, conectado a una estación de control, con almacenamiento y procesamiento de datos, y se hicieron en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid (España).

##### **Microscopía electrónica de barrido.**

Se hicieron en el Microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Phillips 505 perteneciente a la Facultad de Geología, Minas y Geografía de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

## ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Los seis catalizadores preparados fueron sometidos a la evaluación catalítica en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etanol hacia acetaldehído a las siguientes condiciones:

- La alimentación fue de etanol al 99.99 % de pureza.
- La reacción se hizo a presión atmosférica.
- El tiempo de recolección de las muestras fue de 1 hora en todos los ensayos catalíticos.
- La relación molar  $O_2$  / etanol fue de 0.5 y se mantuvo constante para todas los ensayos catalíticos.

A los catalizadores  $Fe_2(MoO_4)_3 + Sb_2O_4$  y Óxido mixto se les hicieron los ensayos a tres niveles de temperatura (250, 300 y 350 °C) para estudiar la relación entre actividad catalítica y la temperatura.

Los siguientes cuatro catalizadores tanto el  $MoO_3 + Sb_2O_4$  preparados por los tres métodos así como el  $FeSbO_4$  fueron ensayados a la temperatura de 350 °C, con el objetivo de estudiar el comportamiento de dichas fases en la reacción.

Las muestras líquidas producto de las reacciones fueron analizadas en el cromatógrafo de gases modelo HP 5890 Serie II marca Hewlett Packard con detector FID, perteneciente al Laboratorio de Análisis de la Sección Química de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

## DISCUSION DE RESULTADOS

En la **tabla 1** se muestran las fases obtenidas para los diferentes catalizadores preparados, identificadas para cada catalizador por medio de la Difracción de rayos. No se encontró la presencia de otras fases distintas o de fases contaminantes en ningún caso.

Inicialmente se realizó la síntesis de una mezcla mecánica de  $Fe_2(MoO_4)_3$  y  $Sb_2O_4$ , en la cual se obtuvo las fases esperadas, debido a que se prepararon por separado, a partir de sus sales precursoras. Se descarta la presencia de  $MoO_3$  y de óxidos de hierro que podrían haber aparecido durante la calcinación en la preparación de los óxidos mencionados.

Debido a los buenos resultados de

actividad, atribuidos a la cooperación entre las fases, se intentó llegar a una mayor homogeneidad entre los óxidos mencionados, por lo que se preparó el catalizador denominado **óxido mixto**, en el que las sales precursoras de ambos óxidos, se colocaron en solución de modo que al momento de la calcinación se formasen las fases deseadas ( $Fe_2(MoO_4)_3$  y  $Sb_2O_4$ ) en un contacto mucho más íntimo. Sin embargo, las fases que se formaron finalmente fueron  $FeSbO_4$ ,  $MoO_3$  y  $Sb_2O_4$  sin la presencia de otras fases contaminantes.

Por los resultados arriba mencionados se decide estudiar el comportamiento de las fases obtenidas. Así, el  $FeSbO_4$  que está referenciado como un donador de oxígeno [12], en la literatura encontrada tiene una alta selectividad en la deshidrogenación oxidante del etanol [15], por lo que fue considerado en nuestras experiencias.

Si bien las referencias encontradas explican el comportamiento catalítico por una sinergia entre los óxidos de Mo-Sb [10], no se han encontrado menciones en la literatura para la actividad de estos óxidos en la reacción en estudio. Por lo que se prepararon mezclas de dichos óxidos por diferentes métodos, con lo cual se pretendió graduar el contacto íntimo entre las fases óxidos formadas, basados en que dicho contacto sería menos íntimo en la **mezcla mecánica** que en los catalizadores sintetizados por el **método de los citratos** y estos últimos menos que los preparados por **coprecipitación**.

Las microfotografías obtenidas para el catalizador **mezcla mecánica** se muestran en la **figura 1**. En esta se puede observar que los cristales del  $Fe_2(MoO_4)_3$  son los que tienen la forma de una "rosa abierta" [12]. Mientras que los cristales del  $Sb_2O_4$ , que están en menor proporción, se puede observar que no tiene una forma definida.

Las microfotografías tomadas para el **óxido mixto (figura 2)** fueron comparadas con las reportadas en la literatura [12]. Se puede identificar los cristales característicos del  $MoO_3$  que tienen una forma alargada [10] mientras que los cristales del  $Sb_2O_4$ , que está en menor proporción y que no tienen una forma cristalina definida. No se tiene referencia de la forma que adoptan los cristales del  $FeSbO_4$ .

El espectro Mössbauer del catalizador **mezcla mecánica** ( $Fe_2(MoO_4)_3 + Sb_2O_4$ ), se muestra en la **figura 3**. En dicha ilustración se observa, un sitio de  $Fe^{3+}$  claramente

**Tabla 1.** Fases identificadas por difracción de rayos X, para cada catalizador preparado

CATALIZADOR	FASES PRESENTES
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$
Oxido mixto	$\text{FeSbO}_4$ $\text{MoO}_3$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$
$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ (mezcla mecánica)	$\text{MoO}_3$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$
$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ (coprecipitación)	$\text{MoO}_3$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$
$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ (citratos)	$\text{MoO}_3$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$
$\text{FeSbO}_4$	$\text{FeSbO}_4$

**Tabla 2.** Areas superficiales B.E.T. de los catalizadores preparados.

CATALIZADOR	AREA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$	0.7378
Oxido Mixto	0.6800
$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ (mezcla mecánica)	1.1218
$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ (coprecipitación)	0.6230
$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ (citratos)	2.7306
$\text{FeSbO}_4$	3.4895

**Tabla 3.** Comparación de la actividad de los catalizadores preparados.

Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento (%)	Selectividad (%)
Oxido Mixto	33.50	0.19	0.56
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$	41.26	18.71	45.35
$\text{FeSbO}_4$	45.80	13.04	28.47
$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ (mezcla mecánica)	35.00	1.69	4.82
$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ (citratos)	35.28	2.00	5.74
$\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ (coprecipitación)	36.10	2.95	8.16

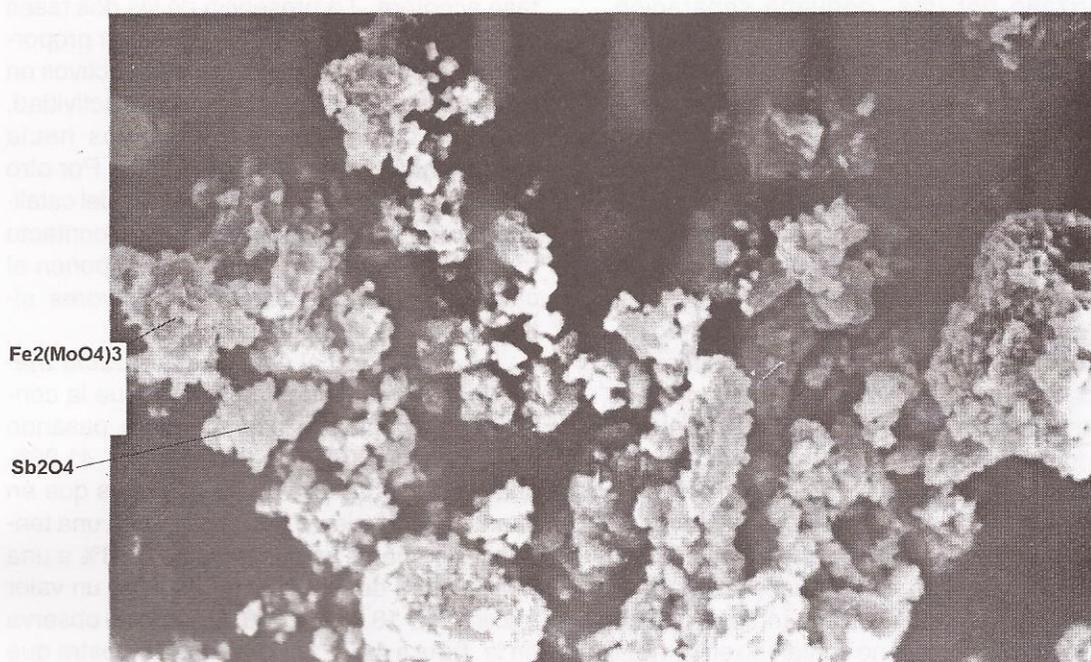


Figura 1. Microfotografía para el catalizador de mezcla mecánica.

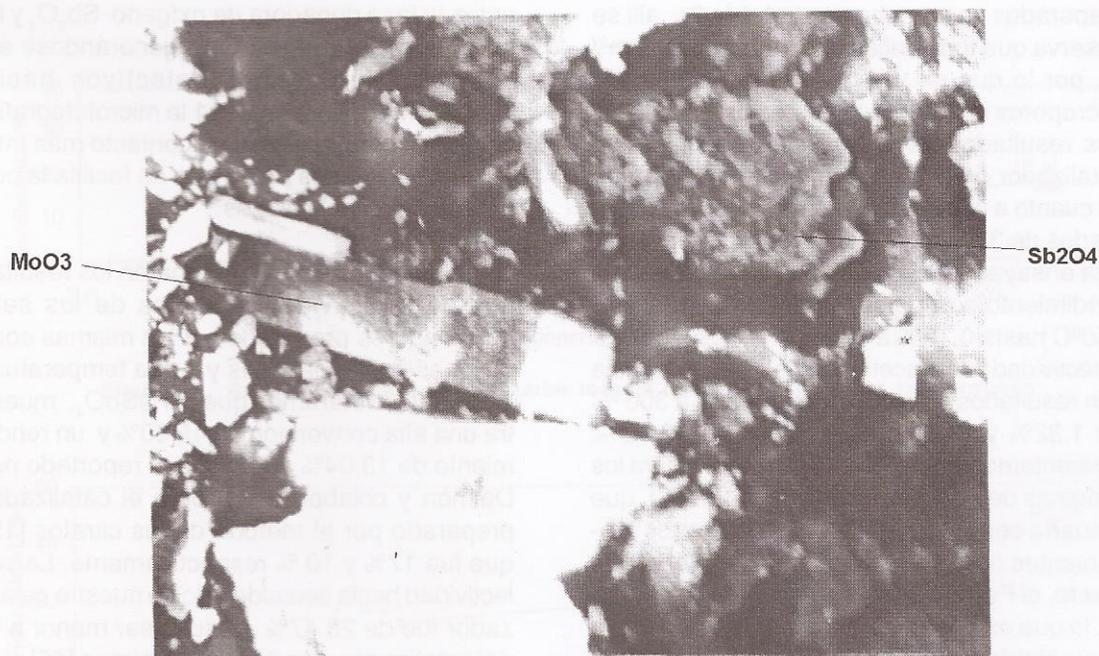


Figura 2. Microfotografía del óxido mixto.

definido por un doblete. Este doblete está caracterizado por una pequeña separación cuadrupolar ( $QS=0.171$  (2) mm/s); lo cual indica una ligera distorsión en la distribución de las cargas eléctricas en las vecindades inmediatas a estos sitios de Fe. Adicionalmente, se nota la presencia de una fase posiblemente espúrea en una fracción menor.

En la muestra del **óxido mixto**, que se presenta en la misma **figura 3**, se observa en cambio otro sitio de  $Fe^{3+}$  claramente diferente al anterior, caracterizado por una separación cuadrupolar grande ( $QS=0.720$ (2) mm/s), además de una fase  $Fe^{3+}$  similar a la predominante en la muestra del catalizador *mezcla mecánica*, en la forma de un doblete con ancho de línea grande.

Creemos que el mecanismo de reacción más probable implique una reducción del catalizador por el etanol, el cual es oxidado a acetaldehído, seguido por una reoxidación del catalizador por el oxígeno contenido en la mezcla reaccionante. El etanol puede reducir completamente los iones  $Fe^{+3}$  en el molibdato férrico a iones  $Fe^{+2}$  en la fase b del  $FeMoO_4$  con lo cual se facilita la salida de oxígeno para la oxidación selectiva, mientras que el oxígeno del proceso puede reoxidar el catalizador hasta restaurar completamente el  $Fe_2(MoO_4)_3$ .

Las áreas BET para los catalizadores preparados se muestran en la **tabla 2** y allí se observa que todas ellas son menores de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , por lo que se minimiza la posibilidad de microporos en los catalizadores preparados. Los resultados de la actividad catalítica del catalizador **óxido mixto** muestran que si bien en cuanto a conversión alcanza valores aproximados de 33 % a los tres niveles de temperatura ensayados. En cambio, los resultados de rendimiento son bajos pasando de 0.08 % a  $250^\circ\text{C}$  hasta 0.19% a  $350^\circ\text{C}$ . Respecto a la selectividad hacia acetaldehído es también baja con resultados de a  $250^\circ\text{C}$  de 0.23%, a  $300^\circ\text{C}$  de 1.32% y finalmente a  $350^\circ\text{C}$  de 0.56%. Aparentemente la fase catalítica activa para los sistemas de Fe-Mo-Sb sería el  $Fe_2(MoO_4)_3$  que actuaría como el aceptor de los oxígenos provenientes del óxido de antimonio. En el **óxido mixto**, el  $Fe_2(MoO_4)_3$  no se encuentra presente, lo que explicaría su baja selectividad hacia acetaldehído, pero si una alta conversión del etanol hacia productos de oxidación más profunda.

En el catalizador **óxido mixto** se nota, de acuerdo a la difracción de rayos X, una ma-

yor presencia de la fase  $MoO_3$  [12] que es una fase aceptora. La presencia de las dos fases donadoras  $FeSbO_4$  y  $Sb_2O_4$  en menor proporción en el catalizador generan sitios activos en la fase aceptora lo que explicaría su actividad, pero los cuales no son selectivos hacia acetaldehído sino a otros productos. Por otro lado se observa en la microfotografía del catalizador óxido mixto que no existe un contacto muy íntimo entre las fases que componen el catalizador que puedan generar mayores sitios selectivos hacia acetaldehído.

Respecto al catalizador **mezcla mecánica** los resultados muestran que la conversión aumenta con la temperatura, pasando de un valor de 30.09% a  $250^\circ\text{C}$  hasta 41.26% a la temperatura de  $350^\circ\text{C}$ . Mientras que en cuanto a rendimiento se nota también una tendencia creciente ya que pasa de 3.68% a una temperatura de reacción de  $250^\circ\text{C}$  a un valor máximo de 18.71% a  $350^\circ\text{C}$  como se observa en la **figura 4**. En la **figura 5** se muestra que este catalizador es bastante selectivo hacia acetaldehído alcanzando un valor máximo de 45.35 % a  $350^\circ\text{C}$ , valor menor que el reportado en la literatura, sin embargo hay que mencionar que la comparación no es exacta, ya que se trabaja a diferentes condiciones [15]. El aumento de la selectividad con la temperatura se atribuye a una mayor movilidad del oxígeno entre la fase donadora de oxígeno  $Sb_2O_4$  y la fase aceptora  $Fe_2(MoO_4)_3$  generándose en ésta última los sitios selectivos hacia acetaldehído. En la **figura 1** la microfotografía del catalizador muestra un contacto más íntimo entre las fases por lo que se facilita la cooperación entre las fases.

En la **tabla 3** se comparan los resultados de la actividad catalítica de los seis catalizadores preparados, a las mismas condiciones experimentales y a una temperatura de  $350^\circ\text{C}$ . Notaremos que el  $FeSbO_4$  muestra una alta conversión de 45.80% y un rendimiento de 13.04% superior a lo reportado por Delmon y colaboradores para el catalizador preparado por el método de los citratos [15] que fue 17% y 10 % respectivamente. La selectividad hacia acetaldehído de nuestro catalizador fue de 28.47% resulta ser menor a la del catalizador reportado por Delmon [15] que fue de 58.5%. Lo que nos refiere a que el catalizador preparado por el método propuesto resulta ser muy activo en la reacción y con un alto rendimiento.

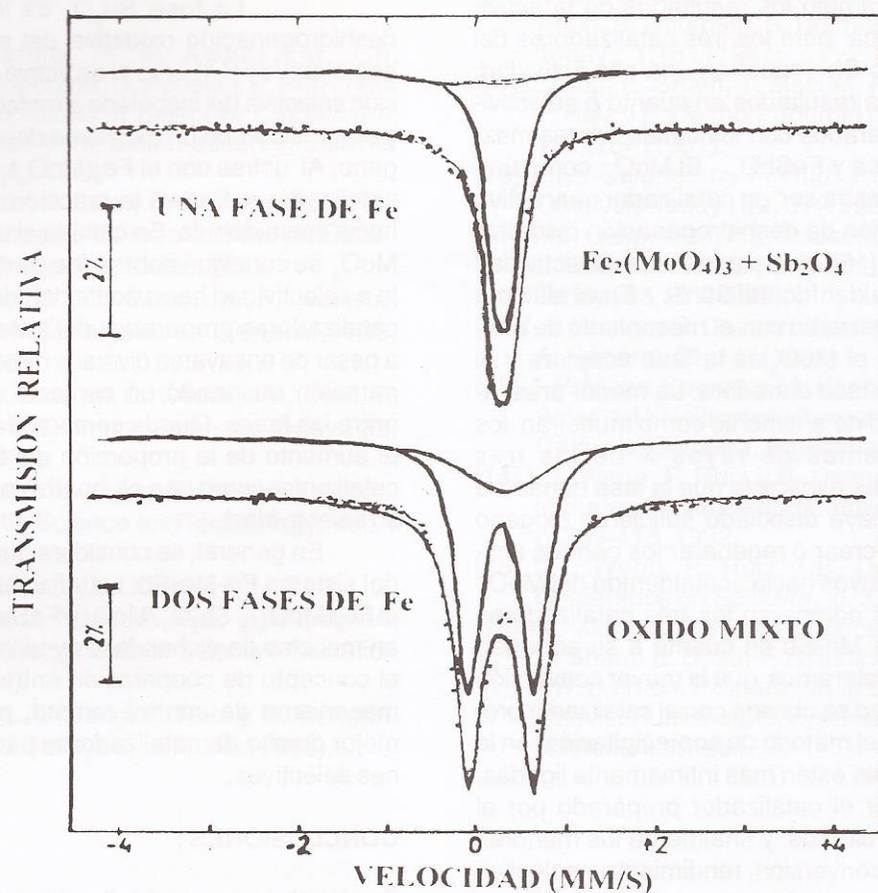


Figura 3: Espectro MOSSBAUER de los catalizadores mezcla mecánica y óxido mixto

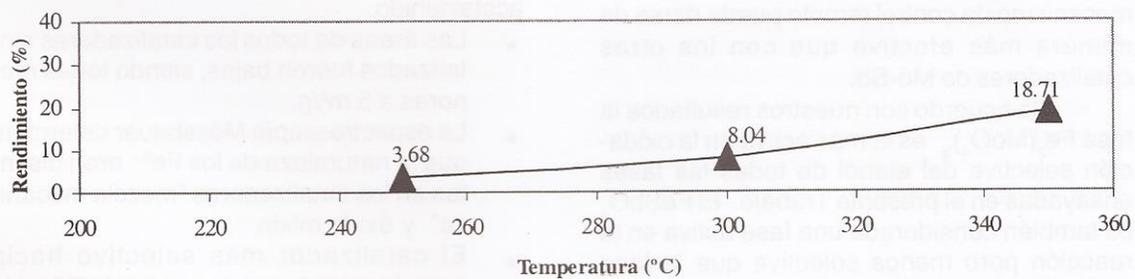


Figura 4: Rendimiento para el catalizador mezcla mecánica a distintas temperaturas

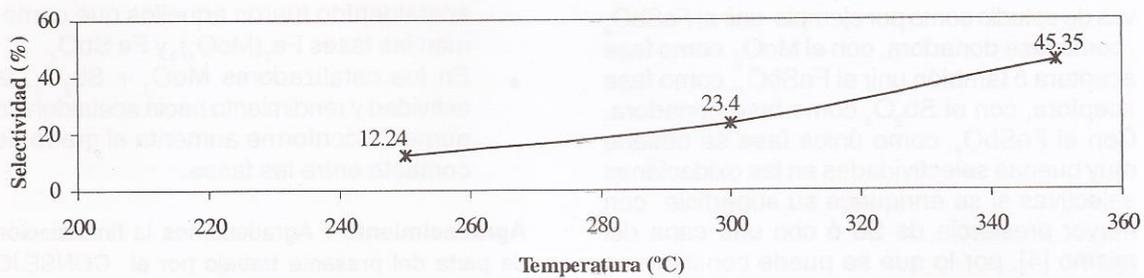


Figura 5: Selectividad para el catalizador mezcla mecánica a distintas temperaturas.

En cambio los resultados de la actividad catalítica para los tres catalizadores del sistema Mo-Sb muestran una alta actividad, pero pobres resultados en cuanto a selectividad comparados con los catalizadores mezcla mecánica y  $\text{FeSbO}_4$ . El  $\text{MoO}_3$  como única fase muestra ser un catalizador muy activo en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etanol [15] alcanzando una selectividad hacia acetaldehído del 90 %. En el sistema Mo-Sb de acuerdo con el mecanismo de control remoto el  $\text{MoO}_3$  es la fase aceptora y el  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  es la fase donadora. La menor presencia de óxido de antimonio como muestran los difractogramas de rayos X de los tres catalizadores explicaría que la fase donadora  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  no haya disociado suficiente oxígeno como para crear ó regenerar los centros activos y selectivos hacia acetaldehído del  $\text{MoO}_3$ .

Si se comparan los tres catalizadores del sistema Mo-Sb en cuanto a su actividad catalítica, notaremos que la mayor conversión y selectividad se obtiene con el catalizador preparado por el método de coprecipitación, en la cual las fases están más íntimamente ligadas, seguido por el catalizador preparado por el método de citratos y finalmente los menores valores de conversión, rendimiento y selectividad se dan con el catalizador preparado por mezcla mecánica. Esto se debe a que con el método de coprecipitación se logra un contacto más íntimo entre las fases con lo cual el mecanismo de control remoto puede darse de manera más efectiva que con los otros catalizadores de Mo-Sb.

De acuerdo con nuestros resultados la fase  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  es la más activa en la oxidación selectiva del etanol de todas las fases ensayadas en el presente Trabajo. El  $\text{FeSbO}_4$  es también considerada una fase activa en la reacción pero menos selectiva que la fase molibdato. Este óxido se ha encontrado que puede actuar como una fase donadora como una fase aceptora dependiendo del óxido con el que este unido. Por lo que se abre alternativas de estudio como por ejemplo unir el  $\text{FeSbO}_4$ , como fase donadora, con el  $\text{MoO}_3$  como fase aceptora ó también unir el  $\text{FeSbO}_4$ , como fase aceptora, con el  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  como fase donadora. Con el  $\text{FeSbO}_4$  como única fase se obtiene muy buenas selectividades en las oxidaciones selectivas si se enriquece su superficie con mayor presencia de Sb ó con una capa del mismo [4], por lo que se puede constituir en otra alternativa para mejorar la actividad de este catalizador.

La fase  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  es inerte en la deshidrogenación oxidativa del etanol hacia acetaldehído [14] pero si es activa en la oxidación selectiva del isobuteno a metacroleína [12] y es considerado un excelente donador de oxígeno. Al unirse con el  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  se logra un catalizador activo en la reacción y selectivo hacia acetaldehído. En cambio al unirse con el  $\text{MoO}_3$  se consigue pobres resultados en cuanto a selectividad hacia acetaldehído en los tres catalizadores preparados del sistema Mo-Sb, a pesar de ensayarse diversos métodos de preparación buscando un contacto más íntimo entre las fases. Queda como tarea pendiente el aumento de la proporción del  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  en el catalizador como una alternativa para mejorar su selectividad.

En general, se considera que los óxidos del sistema Fe-Mo-Sb estudiados como son el  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{FeSbO}_4$  al unirse en mezclas de dichas fases y utilizando tanto el concepto de cooperación entre fases y de mecanismo de control remoto, permiten un mejor diseño de catalizadores para oxidaciones selectivas.

## CONCLUSIONES :

Se sintetizaron seis catalizadores basados en óxidos de Hierro, Molibdeno y Antimonio, los cuales se mostraron activos en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etanol a acetaldehído.

- Las áreas de todos los catalizadores sintetizados fueron bajas, siendo todas menores a  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- La espectroscopía Mössbauer determinó que la naturaleza de los  $\text{Fe}^{3+}$  eran distintas en los catalizadores "mezcla mecánica" y óxido mixto
- El catalizador más selectivo hacia acetaldehído fue el denominado "Mezcla mecánica"  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$  con una selectividad del 45,35 % a 623 K (350°C).
- Los catalizadores más selectivos hacia acetaldehído fueron aquellos que contenían las fases  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{FeSbO}_4$ .
- En los catalizadores  $\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ , la actividad y rendimiento hacia acetaldehído aumenta conforme aumenta el grado de contacto entre las fases.

**Agradecimiento :** Agradecemos la financiación de parte del presente trabajo por el CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DEL PERU (CONCYTEC).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Castillo, P. A. Awasarkar, Ch. Papadopoulou, D. Acosta y P. Ruiz. *New Developments in Selective Oxidation II*, V. Cortes y Vic Bellon editores, Elsevier Science, 1994.
- [2] R. Castillo, P. Ruiz y B. Delmon. Actas del XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Concepción, Chile, 1994.
- [3] M. Bowker, C. Bicknell, P. Kerwin. *Applied Catalysis A: General*, **136**, 205(1996).
- [4] S.R.G. Carrazan, L. Cadus, Ph. Dieu, P. Ruiz y B. Delmon. *Catalysis Today*, **32**, 311 (1996).
- [5] L.T. Weng, Y.L. Xiong, P. Ruiz y B. Delmon. *Catalytic Science and Technology*, Vol. 1 (1991).
- [6] L.E. Cadus, Y.L. Xiong, F.J. Gotor, D. Acosta, J. Naud, P. Ruiz y B. Delmon. *New Developments in Selective Oxidation II* (1994).
- [7] F. Quiu, L.T. Weng, P. Ruiz y B. Delmon. *Applied Catalysis*, **47**, 115 (1989).
- [8] P. Ruiz, B. Zhou, M. Remy, T. Machej, F. Aoun, B. Doumain, B. Delmon. *Catalysis Today*, **1**, 181 (1987).
- [9] B. Zhou, E. Sham, T. Machej, P. Bertrand, P. Ruiz y B. Delmon. *Journal of Catalysis*, **132**, 157 (1991).
- [10] E.M. Gaigneaux, P. Ruiz y B. Delmon. *Catalysis Today*, **32**, 37(1996).
- [11] E.M. Gaigneaux, P.E. Tsiakaras, D. Herla, L. Ghenne, P. Ruiz y B. Delmon. *Catalysis Today*, **33**, 151(1997).
- [12] L.T. Weng y B. Delmon. *Applied Catalysis A: General*, **81**, 141(1992).
- [13] A.P. Vieira Soares y M. Farinha Portela. Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba, Argentina, 1996.
- [14] L.T. Weng, P. Ruiz y B. Delmon. *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 72, p. 399-413, 1992.
- [15] L.T. Weng, P. Ruiz y B. Delmon. *2<sup>nd</sup> Conference on Spillover*, p. 37-48, 1989.
- [16] Y.L. Xiong, L.T. Weng, B. Zhou, B. Yasse, E. Sham, L. Daza, F. Gillambias, P. Ruiz y B. Delmon. *Preparation of Catalysts V*. Elsevier Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1991.