

100
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD A LA
ESTRUCTURA DE CATALIZADORES DE
 α -TRIOXIDO DE MOLIBDENO EN LA
OXIDACION DE N-BUTANOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

RODOLFO RUIZ TREJO



México, D. F.

1991

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ANALISIS DE SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA EN CATALIZADORES DE
 α -TRIOXIDO DE MOLIBDENO EN LA OXIDACION DE N-BUTANOL

<u>C O N T E N I D O</u>	<u>PAGINA</u>
GENERALIDADES.	4
- Generalidades.	4
- Objetivo.	6
INTRODUCCION.	7
- Estructura cristalina del catalizador.	7
- Oxidación de alcoholes. Estudios realizados sobre cristales reales, analizados con modelos de cristales ideales.	11
REPORTE EXPERIMENTAL.	34
- Antecedentes experimentales.	34
- Caracterización del catalizador.	36
ANALISIS DE SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA.	48
- Modelo de ajuste multivariable.	48
- Aplicación del modelo y resultados.	55
CONCLUSIONES.	58
ANEXO I :	
- Distribución de tamaños de partícula.	60
ANEXO II:	
- Programa basic de ajuste multivariable.	70
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	72

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA EN CATALIZADORES DE α-TRIOXIDO DE MOLIBDENO EN LA OXIDACIÓN DE N-BUTANOL

GENERALIDADES.

La sensibilidad a la estructura, en el sentido de que diferentes caras cristalinas poseen diferentes propiedades catalíticas, ha llegado a ser un nuevo concepto en las reacciones de deshidrogenación oxidativa, deshidratación y oxidación de hidrocarburos y sus derivados(1).

Gran parte de la investigación dirigida hacia aplicaciones industriales de la oxidación de productos orgánicos, está orientada al aumento de selectividad de formación de productos parciales de oxidación, sobre todo de aquellos de valor comercial. Esto es, existe un interés constante por el desarrollo de procesos que empleen catalizadores altamente selectivos. Actualmente, esta búsqueda se basa, hasta cierto punto, en métodos de prueba y error. De aquí derivan los esfuerzos actuales por lograr modelos teóricos que describan adecuadamente la interrelación entre, por una parte, la disposición de los átomos y sus electrones en la superficie del catalizador, y por otra parte, las especies adsorbidas.

La sensibilidad a la estructura, también referida como especificidad facial, o anisotropía catalítica, puede ser un factor importante en la catálisis de oxidación, y una nueva manera de identificar centros activos. Con esta idea en mente, diversos grupos de investigación han optado por el estudio de reacciones de

oxidación de alcoholes catalizadas por óxidos metálicos.

Tomando en cuenta investigaciones precedentes, entre las que se incluyen la oxidación de metanol(2). y oxidación de etanol(3), el laboratorio de Fluidización y Catálisis del departamento de Ing. Quím. de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, efectuó estudios relativos que se iniciaron con la oxidación del alcohol n-butílico (4).

El estudio realizado para la oxidación de n-butanol sobre cristales no soportados de alfa trióxido de molibdeno, $\alpha\text{-MoO}_3$, incluyó en su reporte final, resultados de la experimentación con una interpretación que constituyó una primera aproximación al fenómeno, cumpliendo satisfactoriamente su objetivo inicial: comprobar la existencia, o no, de la sensibilidad a la estructura para esta reacción.

Habiéndose identificado la sensibilidad a la estructura de este sistema catalítico, el análisis posterior del reporte evidenció la necesidad de una mayor precisión en la determinación estadística de las dimensiones del cristal promedio, representativo de cada lote o fracción de cristales empleados como catalizador, y la ulterior aplicación de estos datos al tratamiento matemático de los resultados de la experimentación cinética. Esta circunstancia había sido ya planteada y adelantada dentro de las conclusiones del mismo reporte (4). La caracterización morfológica de las diferentes fracciones de cristales, reveló, asimismo, la conveniencia de optar por un modelo matemático no simplificado en el número de caras cristalinas.

El presente trabajo se ha planteado con objeto de interpretar los resultados experimentales obtenidos anteriormente, a la luz de una caracterización más amplia de los cristales de $\alpha\text{-MoO}_3$ empleados como catalizador no soportado. Comprende este trabajo un estudio de los cortes cristalográficos que constituyen las caras expuestas del cristal, la determinación estadística de la distribución del tamaño de partícula de cada fracción de cristales, y la aplicación de un método de optimización matemática por mínimos cuadrados en tres dimensiones, a diferencia del informe anterior (4), en el cual se trabajó un modelo de dos dimensiones, el cual, desde luego, fué punto importante de partida. Finalmente, se reportan las conclusiones del análisis efectuado sobre los resultados obtenidos, en términos de la especificidad facial y la identificación de sitios activos.

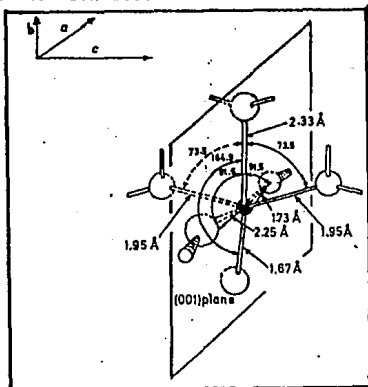
Las publicaciones anteriormente efectuadas, por algunos investigadores abocados a este tema, no siempre han coincidido en sus conclusiones y en ocasiones se registran resultados que presentan contraposiciones. Tal es el caso de la apreciación que sostiene que la sensibilidad a la estructura es resultado de la presencia de defectos en la superficie del catalizador, la cual se contrapone a los modelos ideales que parten de la descripción cristalográfica de una superficie lisa, es decir, sin defectos. Es también intención de este trabajo, confrontar la oxidación del n-butanol con ambas posturas y contribuir al debate sobre la interpretación del fenómeno de la sensibilidad a la estructura.

INTRODUCCION.

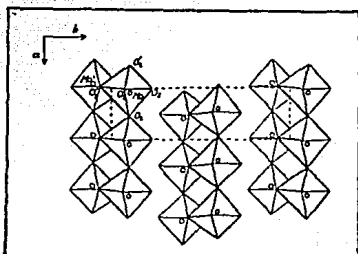
Estructura cristalina del catalizador.

La determinación de la estructura cristalina del $\alpha\text{-MoO}_3$ fue efectuada de manera independiente por Braekken (5) y Wooster (6), subsiguientes investigaciones realizadas por Anderson y Magneli (7) y por Kihlberg (8), han demostrado que el alfa trióxido de molibdeno cristaliza con cuatro unidades fórmula MoO_3 en la celda elemental ortorrómbica. Los átomos de molibdeno coordinan seis átomos de oxígeno para formar octaedros de hexaóxido de molibdeno, MoO_6 , los cuales están unidos en una dirección (c) por lados compartidos para formar filas a dos niveles, es decir, en forma de zig-zag. En una dirección (a), perpendicular a la anterior, las filas están mutuamente conectadas por esquinas para formar capas, las cuales se colocan una encima de otra sin tener átomos en común. Los octaedros se hallan distorsionados.

Tres de los seis átomos de oxígeno que rodean a cada átomo de molibdeno son comunes a tres octaedros de hexaóxido de molibdeno, otros dos de ellos pertenecen a dos octaedros y el sexto no es compartido. Para este último átomo de oxígeno no compartido, el enlace Mo-O es el más corto dentro del octaedro.

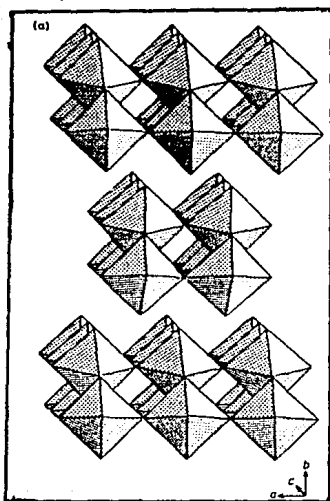


ESTRUCTURA OCTAEDRICA
DISTORSIONADA (18)



α -Trióxido de molibdeno visto a lo largo del plano $[ab]$, $[001]$. Los átomos de molibdeno (anillos pequeños) y los octaedros se indican por líneas gruesas. La extensión de la celda unitaria se indica por líneas punteadas. En las esquinas de los octaedros se encuentran átomos de oxígeno. (7)

A la derecha, tres capas superpuestas, en la dirección (b). Cada una de ellas con sus correspondientes dos niveles de octaedros de esquinas compartidas en la dirección (a), y de esquinas y aristas compartidas en la dirección (c). (18)



Las variaciones considerables en las distancias oxígeno-oxígeno, molibdeno-oxígeno y molibdeno-molibdeno dependen de la repulsión entre átomos de molibdeno adyacentes y de la superposición de capas durante la formación del cristal.

Los átomos de molibdeno tienen cuatro oxígenos vecinos cercanos a distancias de 1.67 Å a 1.95 Å, en tanto que las distancias de los dos oxígenos restantes que completan el octaedro, están tan lejos como 2.25 Å y 2.33 Å. Los cuatro oxígenos cercanos tienden a estar tetraédricamente arreglados al rededor del átomo metálico, dado que todos los ángulos O-Mo-O cambian, de los valores de 90° o 180°, los cuales caracterizan a los octaedros regulares, hacia el valor tetraédrico de 109.5°.

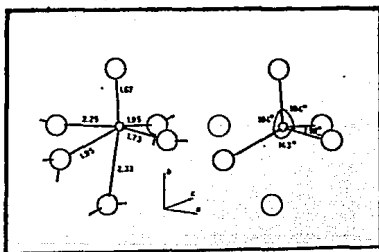
La estructura del MoO_3 evidentemente representa un estado transicional entre coordinación octaédrica y tetraédrica. Así, aunque usualmente vista como una estructura octaédrica, puede ser considerada alternativamente como construida de tetraedros de MoO_4 conectados por la compartición de dos esquinas de oxígenos con dos tetraedros vecinos para formar cadenas que corren en la dirección del eje c. Los cristales de MoO_3 usualmente crecen a lo largo con esta dirección como eje longitudinal.

Aunque la coordinación octaédrica parece ser más común, la coordinación tetraédrica ocurre frecuentemente en compuestos de oxígeno de molibdeno hexavalente, por ejemplo, en dimolibdatos y también en algunos óxidos de molibdeno reducidos.

Se han estudiado las especies gaseosas formadas por la sublimación de MoO_3 . Únicamente se observaron especies poliméricas, Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} , Mo_5O_{16} . A partir de

consideraciones, entre otras cosas, del pequeño valor del cambio de entalpia para la interconversión entre estos polímeros, se propusieron para ellos estructuras de anillos fruncidos, con los anillos comprendiendo tres, cuatro o cinco tetraedros de MoO_4 de esquinas compartidas.

La estructura de la fase sólida, así planteada, ahora da algún soporte a esta configuración propuesta para las especies poliméricas de la fase gaseosa, y también sugiere una explicación a las altas presiones de vapor del MoO_3 sólido. Como se describió anteriormente, la estructura puede ser considerada como construida de cadenas infinitas de MoO_4 tetraédrico con solamente enlaces más débiles operando entre las cadenas. Cuando una molécula escapa de la superficie del cristal, en la forma de un fragmento de tal cadena, únicamente un enlace "más" fuerte debe ser roto y la molécula puede tener la forma propuesta simplemente al cerrar un anillo.



Coordinación de átomos de oxígeno (esferas grandes) al rededor de átomos de molibdeno (esferas pequeñas) en MoO_3 . (8)

Oxidación de alcoholes. Estudios realizados sobre cristales reales, analizados con modelos de cristales ideales.

La sensibilidad a la estructura, fenómeno bien conocido para las reacciones catalizadas por metales, ha sido recientemente estudiada en la catálisis de oxidación. Particularmente, las reacciones de oxidación de alcoholes han sido abordadas inicialmente por dos grupos:

- Oxidación catalítica de alcoholes en cristales "grandes", listones, de $\alpha\text{-MoO}_3$ (.5-5 mm). Tatibouet y Germain (2,3).
- Oxidación catalítica de alcoholes en micro-cristales, (5-40 μm), de $\alpha\text{-MoO}_3$ soportado en grafito. Volta (13).

A partir de estos trabajos, se ha venido acumulando información adicional, como lo es la oxidación de isopropanol sobre el trióxido de molibdeno ortorrómbico (9). Es de hacer notar, que paralelamente se ha desarrollado el estudio de la oxidación alílica sobre $\alpha\text{-MoO}_3$, y en especial, los trabajos de Volta (10), Ziolkowsky (11), y Haber, Bruckman y Grabowski (12) en relación a la oxidación de propeno. No obstante esta aclaración, restringiremos nuestra discusión alrededor de la oxidación de alcoholes.

Oxidación de metanol.

a) Experimentación efectuada en el Laboratoire de Catalyse Organique, Université Claude Bernard Lyon I., France (2).

La oxidación de metanol se llevó a cabo sobre cristales con forma de listones de $\alpha\text{-Mo}_3$ no soportados, obtenidos por



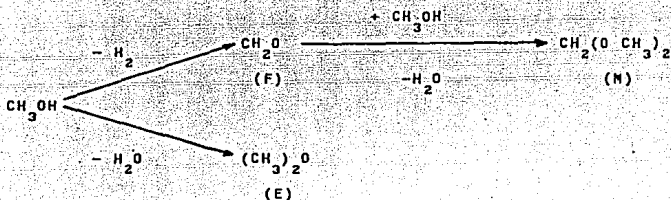
CRISTALES DE ALFA-TRIOXIDO DE MOLIBDENO
(X100) (J.H.TATIBOUET) (2,3)



MICRO-CRISTALES DE α -MoO₃ SOPORTADOS
EN GRAFITO (J.C.VOLTA)(13)

condensación lenta de vapores sublimados en corriente de oxígeno a 800°C , y separados en fracciones de diferentes tamaños por tamizado (2). Todas las pruebas fueron realizadas en un reactor isotérmico de flujo continuo bajo condiciones de estado estable. La mezcla de reacción consistió de una corriente de metanol-helio-oxígeno.

A bajos niveles de conversión, formaldehído (F) y su acetal, metilal (M), y dimetil éter (E) son los productos de reacción:



Los resultados son como sigue. Las selectividades iniciales muestran grandes cambios con los porcentajes de áreas de las caras cristalinas expuestas.

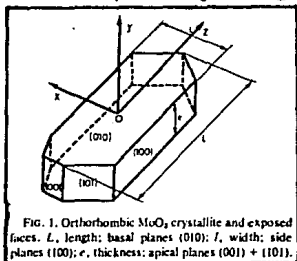


FIG. 1. Orthorhombic MoO_3 crystallite and exposed faces. L , length; basal planes (010); l , width; side planes (100); e , thickness; apical planes (001) + (101).

CRISTAL DE $\alpha\text{-Mo}_3$ Y SUS CARAS EXPUESTAS (2)

Las selectividades claramente siguen las tendencias de los porcentajes respectivos de cara basal (010), lateral (100) y, apical [(001)+(101)]. Esto se refleja en los resultados reportados en las siguientes tablas (2,3).

CATALIZADOR	AREA DE LAS CARAS		
	x _b (basal)	x _l (lateral)	x _a (apical)
S ₁	69.0	27.6	3.4
S ₂	77.6	19.4	3.0
S ₃	86.6	11.6	1.8
S ₄	90.3	8.0	1.7

Listones de
 α -MoO₃ no
soportados(2,3).

CATALIZADOR	SELECTIVIDADES		
	x _{S_F}	x _{S_M}	x _{S_E}
S ₁	65.0	27.1	7.9
S ₂	76.7	15.7	7.6
S ₃	83.7	11.0	5.3
S ₄	89.0	8.0	3.0

(2,3)
 α -MoO₃ no soportado
MeOH / He / O₂

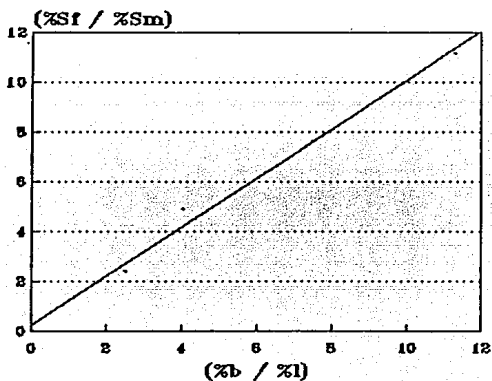
Los cambios de selectividad con respecto a los cambios de la relación de áreas de las caras cristalinas confirman la selectividad a la estructura y conducen a la siguiente gráfica (2,3).

CATALIZADOR	(%b / %l)	(%S _f / %S _m)
I	2.5	2.399
II	4.0	4.885
III	7.47	7.609
IV	11.29	11.125

$\alpha\text{-MoO}_3$

(2,3)

RELACION DE SELECTIVIDADES VS. RELACION DE AREAS



— pendiente = 1.01

f para formaldehido
m para metilal

Asumiendo tres tipos de caras (1): basal(010), lateral(100), y apical(001), la actividad intrínseca A_x del cristal para el producto x esta dada por:

$$A_x = \%b A_x^b + \%l A_x^l + \%a A_x^a$$

donde los símbolos %b, %l, %a son las contribuciones relativas de las tres caras al área superficial total: $\%b + \%l + \%a = 100$. Los símbolos A_x^b , A_x^l , A_x^a , son las actividades intrínsecas de las caras b, l, a, para el producto X.

La actividad total por unidad de área superficial para los productos X, Y, Z, será la suma correspondiente.

$$A = A_x + A_y + A_z$$

Bajo condiciones de experimentación fijas, los valores de actividad intrínseca de cada cara cristalina hacia un producto particular son constantes, pero los valores %b, %l, %a varían de acuerdo a la preparación del catalizador. Así, n muestras de catalizador conducirán a n ecuaciones con la forma,

$$A_x = \%b A_x^b + \%l A_x^l + \%a A_x^a$$

El proceso se repite para cada producto de reacción X, Y, Z, obteniéndose la matriz de actividades intrínsecas que caracteriza completamente la especificidad de las caras cristalinas. Así también, se obtienen resultados más precisos si se usan valores relativos, esto es selectividades en vez de actividades. Las selectividades son por de finición $S_x = A_x/A$; $S_y = A_y/A$; $S_z = A_z/A$; por tanto, las relaciones de selectividades serán:

$$\left(\frac{S_x}{S_y} \right) = \left(\frac{A_x}{A_y} \right) = \left(\frac{\%b A_x^b + \%l A_x^l + \%a A_x^a}{\%b A_y^b + \%l A_y^l + \%a A_y^a} \right)$$

Esta ecuación puede ser simplificada para los cristales "grandes" con forma de listones, en donde $\%a \ll \%b$, y, $\%a \ll \%l$. Por otra parte, si calculamos valores de actividad intrínseca relativa, podremos describir convenientemente la especificidad de las caras, esto se hace tomando arbitrariamente cualquiera de los parámetros A_x^i como unidad. El ajuste de los datos experimentales se realiza mediante una optimización por mínimos cuadrados (1). La descripción detallada del empleo de este método se presentará en páginas posteriores en el capítulo IV.

Así, para la oxidación de metanol sobre cristales con forma de listón de $\alpha\text{-MoO}_3$ no soportados, tendremos las siguientes actividades relativas, calculadas mediante el procedimiento detallado anteriormente (2,3).

PRODUCTO	ACTIVIDAD FACIAL		
	A^b	A^l	A^a
Formaldehído	1	0	1
Metilal	0	1	0
Dimetil éter	0	0	2.5

MoOH/Re/O_2 (2,3)
 $\alpha\text{-MoO}_3$ no soportado

Estas actividades relativas indican que el formaldehído se produce en las caras basal y apical, pero no en la cara lateral, mientras que el metilal únicamente se obtiene en la cara lateral y el dimetil éter en la cara apical.

Los resultados muestran que la sensibilidad a la estructura de la oxidación de metanol sobre cristales no soportados de alfa trióxido de molibdeno se debe a la especificidad catalítica de las diferentes caras expuestas.

A partir de la estructura conocida del $\alpha\text{-MoO}_3$, se infiere que la cara basal (010), es portadora de centros activos para la deshidrogenación (grupos Mo=O), mientras que la cara lateral (100), presenta los mismos grupos, más sitios activos que son ácidos de Lewis, en los cuales se presenta la deshidratación. El formaldehído se produce en la cara (010) por deshidrogenación oxidativa; la formación del acetal, la cual requiere centros deshidrogenantes y deshidratantes, tiene lugar en la cara (100), que se considera bifuncional.

b) Oxidación de metanol sobre microcristales de $\alpha\text{-MoO}_3$ soportado en grafito (13). La preparación de estos catalizadores se efectúa por oxi-hidrólisis de compuestos de intercalación de MoCl_5 - grafito, el tamaño del cristal es función de la temperatura (420 - 496°C) y del tiempo de calentamiento (6-61 Hr.)

Volta y Germain (13) han considerado que la principal diferencia entre los cristales "pequeños", soportados en grafito, y los cristales "grandes", con forma de listones no soportados previamente empleados, es la proporción de área de cara apical (%), que en el caso de los micro-cristales alcanza hasta 20%, frente a menos del 4% de la superficie total en el caso de los

crisales con forma de listones. La experimentación, para la oxidación de metanol sobre micro-crisales de $\alpha\text{-MoO}_3$ soportados en grafito(13), arrojó los siguientes resultados:

MUESTRA	AREAS DE LAS CARAS		
	%b (010)	%l (100)	%a (001)+(101)
420-6	85	10	5
420-61	76	16	8
471-6	61	18	21
496-6	64	18	18
496-61	55	28	17

Las muestras se designan por la temperatura y el tiempo de reacción.

$\alpha\text{-MoO}_3$ / graf.
(13)

La oxidación se realizó tanto en presencia de oxígeno gas, como en ausencia del mismo. Para la primer prueba, la alimentación consistió de una mezcla metanol/helio/oxígeno (13).

MUESTRA	SELECTIVIDADES		
	% S _F	% S _M	% S _L
420-6	77.7	7.5	14.8
420-61	76.7	14.4	8.9
471-6	71.4	12.0	16.6
496-6	77.4	12.4	10.2
496-91	78.1	12.1	9.8

OXIDACION DE METANOL
 $\alpha\text{-MoO}_3$ / grafito
MeOH/He/O₂ (13)

El tratamiento de estos datos mediante el modelo de actividades relativas intrínsecas expuesto en páginas anteriores, conduce a las siguientes actividades relativas intrínsecas (13):

PRODUCTO	ACTIVIDAD FACIAL		
	A ^b (basal)	A ^l (lateral)	A ^a (apical)
Formaldehído (F)	1	0	1.7
Metilal (M)	0	0.9	0
Dimetil éter (E)	0	0	1.1

$\alpha\text{-MoO}_3/\text{grafito}$ $\text{MeOH}/\text{He}/\text{O}_2$ (13)

Estos valores de actividad relativa calculados, concuerdan bastante bien con los encontrados para los cristales con forma de listón no soportados del $\alpha\text{-MoO}_3$, con dos discrepancias:

- El valor mayor de A_F^a (1.7) se explica por el hecho de que en los cristales grandes (listones) el porcentaje de cara apical es menor de 4%, y su actividad para formaldehído fue enmascarada por la actividad de la cara basal.

- El menor valor de A_E^a (1.1 en lugar de 2.5), tiene el mismo origen, subestimación de 4%, área de cara apical, en los cristales "grandes" con forma de listones.

La reacción de metanol en ausencia de oxígeno fue examinada, la alimentación consistió de una mezcla metanol-helio. Los productos obtenidos fueron metilal (M), y dimetil-éter (E). Las selectividades obtenidas fueron (13):

CATALIZADOR	%S _M	%S _E
	420-6	38.2
420-61	38.6	61.4
471-6	45.9	54.1
496-6	45.6	54.4
496-61	50.5	49.5

MeOH/He
 $\alpha\text{-Mo}_3\text{O}$ (13)

El tratamiento de estos datos mediante el procedimiento desarrollado en páginas anteriores conduce al siguiente conjunto de actividades intrínsecas relativas:

PRODUCTO	ACTIVIDAD FACIAL			
	A ^b	A ^l	A ^a	
Formaldehído (F)	0	0	0	
Metilal (M)	0	0	1.2	MeOH/He (13)
Dimetil-éter (E)	0	0.45	1	α -MeO ₃ /grafito

Estas actividades relativas indican que, en tanto el formaldehído no es producto de la reacción, el metilal se produce en la cara apical, y el dimetil-éter lo hace tanto en la cara lateral como en la apical.

A partir de las actividades relativas, tanto para la oxidación de metanol en presencia de oxígeno, como las respectivas para la oxidación en ausencia de oxígeno, las siguientes conclusiones han sido consideradas (13).

- El formaldehído se forma en las caras basal (010) y apical, en presencia de gas oxígeno; no se produce formaldehído en ausencia de oxígeno.

- El metilal se forma en la cara lateral (100) en presencia de gas oxígeno, y en la cara apical en ausencia de oxígeno.

- El dimetil-éter se forma en las caras apicales en presencia de oxígeno gaseoso, y en las caras lateral y apical en ausencia de oxígeno.

Si recordamos que el formaldehído es el producto de deshidrogenación oxidativa, el dimetil-éter el producto de deshidratación, y el metilal, $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$, es un producto

bifuncional, se han presentado las siguientes conclusiones (13).

- La cara basal (010) presenta sitios deshidrogenantes, activos únicamente en presencia de oxígeno gaseoso.

- La cara lateral (100) es bifuncional en presencia de oxígeno, y solamente presenta sitios deshidratantes en ausencia de O_2 gaseoso.

- La cara apical es bifuncional con, o sin, oxígeno gaseoso.

Oxidación de etanol.(2,3)

a) Oxidación en cristales "grandes", con forma de listones no soportados de $\alpha-MoO_3$, preparados por condensación, se utilizaron tres de las fracciones empleadas anteriormente para la oxidación del metanol, más un cuarto lote preparado por molienda. Las corridas de prueba se realizaron a bajas conversiones y se efectuaron corridas en presencia de oxígeno y en ausencia de él.

Los productos obtenidos fueron acetaldehído (deshidrogenación oxidativa), dietil-éter, y etileno (deshidratación).

Las características de las fracciones, lotes, de cristales con forma de listón, no soportados de $\alpha-MoO_3$ empleadas son (2,3):

CATALIZADOR	% AREA DE LAS CARAS EXPUESTAS		
	b(010)	l(100)	a[(001)+(101)]
S ₁	69.0	27.5	3.5
S ₂	77.5	19.5	3.0
S ₃	86.5	11.5	2.0
B(molida)	50±10	30±10	20±10

$\alpha-MoO_3$
no soportado

(2,3).

Las selectividades relativas, son las siguientes (2,3):

CATALIZADOR	SELECTIVIDADES		
	CH_3CHO	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	C_2H_4
S ₁	99.1	0	0.9
S ₂	97.4	0	2.6
S ₃	96.1	0	3.9
B(molida)	97.4	2.0	0.6

$\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$
(2,3)

CATALIZADOR	SELECTIVIDADES		
	CH_3CHO	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	C_2H_4
S ₁	25.4	73.7	0.9
S ₂	29.1	69.4	1.5
S ₃	34.8	64.0	1.2
B(molida)	92.1	6.3	1.6

$\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O}$
(2,3)

Bajo la presencia de gas oxígeno, el producto principal fue el aldehído (96-99 %): no se encontró diferencia significativa entre las selectividades de las cuatro muestras de $\alpha\text{-MoO}_3$, es decir, bajo estas condiciones la oxidación de etanol no es sensible a la estructura.

Por otra parte, en ausencia de oxígeno, se observaron grandes variaciones de selectividad respecto a las variaciones de tamaño de cristal, indicando grandes diferencias de especificidad entre las distintas caras del cristal, es decir, la reacción es sensible a la estructura. La selectividad del etileno es baja y no se intentó correlación para este producto. Para este último caso,

las actividades intrínsecas relativas calculadas mediante el procedimiento desarrollado en páginas anteriores, son las siguientes(2,3):

PRODUCTO	ACTIVIDAD FACIAL			
	A ^b (basal)	A ^l (lateral)	A ^a (lateral)	
Acetaldehído	1	0	44	α -MoO ₃
Dietil-éter	0	25	0	EtOH/He

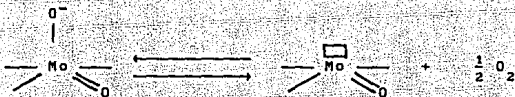
Como se puede ver en estas actividades relativas, la deshidratación a éter se efectúa en la cara lateral (100), mientras que la deshidrogenación tiene lugar en las caras basal (010) y apical. La actividad deshidratante en la cara (100) es casi completamente suprimida por la presencia de oxígeno, de aquí que se presente la alta selectividad al acetaldehído.

Tatiboust, Volta y Germain (1,2,3,10,13) han considerado que, a partir de la estructura del alfa-trióxido de molibdeno, es posible establecer modelos teóricos de las caras (010) y (100). Para la cara (010) tendremos una superficie con los oxígenos de enlaces Mo = O sobresaliendo del plano. En la cara (100) tendremos oxígenos no saturados sobresaliendo de la superficie. Para este caso, una estructura estabilizada puede resultar a partir de dos situaciones:

(1) deslocalización de enlaces Mo = O del plano,



(2) o, pérdida de oxígeno, produciendo vacancias aniónicas (reducción).



Los centros activos para la deshidrogenación pueden ser identificados con los Mo = O sobresalientes, o con los grupos $\text{O}^- \text{--- Mo} \text{--- O}^-$, y los centros deshidratantes con las vacancias aniónicas (ácidos de Lewis).

En presencia de oxígeno, existen centros deshidrogenantes en las caras (010) y (100), la selectividad para el acetaldehído es alta. En la ausencia de oxígeno, la cara (100) se reduce y se forman centros de deshidratación; la selectividad para el éter se incrementa.

Los átomos de hidrógeno abstraídos en los centros de deshidrogenación migran en la masa sólida, y forman, en ausencia de O_2 , un "bronce", H_xMoO_3 , mientras que los átomos de hidrógeno abstraídos de los centros (100), son convertidos en agua por el oxígeno lábil presente en esta cara (reducción). En presencia de O_2 , este último proceso puede producir agua de ambos tipos de hidrógeno, el removido en los centros (010) que migran hacia la cara (100) y el removido en esta misma cara.

En suma, se propone que la deshidrogenación oxidativa de etanol a acetaldehído en $\alpha\text{-MoO}_3$ involucra distintos centros activos para:

- (1) abstracción de H de EtOH [caras (010), (100)]
- (2) oxidación de H a H_2O [cara (100)]

(3) adsorción de O_2 [cara (100)]

b) Oxidación de etanol (13).

La oxidación de etanol se efectuó sobre microcristales de $\alpha\text{-MoO}_3$, soportados en grafito. Se realizaron pruebas en presencia de oxígeno y en ausencia de él. Los productos de reacción fueron acetaldehído (A), dietil-éter (E), y etileno.

Los cristales empleados fueron los mismos utilizados para la oxidación de metanol y los valores de proporción de área superficial, son los que ahí se especificaron(13). Para el primer caso, presencia de oxígeno, la alimentación consistió de la mezcla etanol/helio/oxígeno. Las selectividades obtenidas son (13):

CATALIZADOR	SELECTIVIDADES		
	S_A	S_E	$S_{C_2H_4}$
420-6	96.4	1.6	2.0
420-61	96.1	2.4	1.5
471-6	91.4	5.8	2.8
496-6	92.0	4.6	3.4
496-61	93.0	4.5	2.5

Los catalizado-
res se designa-
ron de acuerdo
a la temperatu-
ra y tiempo de
preparación.

$\alpha\text{-MoO}_3$ soportado en grafito. EtOH/He/ O_2 (13)

A pesar de los altos valores de selectividad del acetaldehído, se aprecia que los cambios de selectividad del éter parecen ir paralelos a los porcentajes de las caras apicales (%a). Los cambios de selectividad del etileno fueron pequeños y no claramente correlacionados con los porcentajes faciales. Esto es consistente con las observaciones previas (2,3) en $\alpha\text{-MoO}_3$ no soportado, para el sistema reaccionante (EtOH/He/ O_2): en aquellos cristales con una pequeña proporción de cara apical, %a < 4%, no se detectó dietil-éter. Más aun, la formación de éter fue

confinada a las caras apicales en el caso de metanol.

Los valores relativos de actividad intrínseca, obtenidos mediante el desarrollo presentado en páginas anteriores, son (13):

PRODUCTO	ACTIVIDAD FACIAL		
	A ^b (basal)	A ^l (lateral)	A ^a (lateral)
Acetaldehído	0.6	1	1
Diétil-éter	0	0	0.2

α -MoO₃ soportado en grafito
EtOH / He / O₂

El acetaldehído se forma en todas las caras cristalinas con velocidades similares: la deshidrogenación oxidativa en presencia de gas O₂, muestra nula sensibilidad a la estructura. La deshidratación es sensible a la estructura.

En ausencia de oxígeno, alimentación EtOH/He, los cambios de selectividad del aldehído y del éter son mayores que en presencia de oxígeno; la selectividad del etileno continúa siendo pequeña y no se intentó correlación para este producto (13).

CATALIZADOR	SELECTIVIDADES		
	S _A	S _E	S _{C₂H₄}
420-6	88.6	9.7	1.7
420-61	86.1	11.2	2.6
471-6	84.0	14.0	2.0
496-6	85.2	13.1	1.7
496-61	79.0	19.4	1.6

α -MoO₃ / grafito
EtOH / He (13)

Para las actividades relativas intrínsecas correspondientes, obtenidas mediante el desarrollo expuesto en páginas anteriores.

tenemos:

PRODUCTO	ACTIVIDAD FACIAL		
	A ^b (basal)	A ^l (lateral)	A ^a (apical)
Acetaldehído	0.12	0	1
Diétil-éter	0	0.93	0.19

$\alpha\text{-MoO}_3$ / grafito EtOH / He (13)

Así, en presencia de oxígeno gaseoso, el acetaldehído se forma en todas las caras con velocidades similares, mientras que el éter se forma solamente en las caras apicales únicamente. En ausencia de O_2 , la formación de acetaldehído en las caras basal y lateral decrece fuertemente, apareciendo la formación de éter en la cara lateral.

Comparación de resultados para Oxidn. Metanol - Oxidn. Etanol.

Como en el caso del metanol, en la oxidación del etanol la cara basal (010) es monofuncional (deshidrogenación) y mucho más activa en presencia de oxígeno gaseoso. La cara lateral (100) deshidrogena en presencia de O_2 , y deshidrata en ausencia de O_2 ; la cara apical es bifuncional con o sin O_2 .

De acuerdo a los resultados, la sensibilidad a la estructura de la oxidación de alcoholes en $\alpha\text{-MoO}_3$ observada en cristales no soportados, se encuentra también en microcristales soportados en grafito; las discrepancias entre los dos tipos se deben a la subestimación de las caras apicales en los cristales "grandes", no soportados, con forma de listones.

Es posible interpretar la sensibilidad a la estructura, aquí

identificada, con la especificidad catalítica facial, la cual se correlaciona con la estructura cristalina.

Generalización y Resumen.

Las conclusiones cualitativas que han sido planteadas (13) respecto al fenómeno de la sensibilidad a la estructura y la posible ubicación de centros activos, en la oxidación de alcoholes sobre alfa-trióxido de molibdeno, son:

- La cara basal (010) es específica para la deshidrogenación oxidativa de alcohol a aldehído, y su actividad deshidratante es nula. La cara lateral (100) es bifuncional, es decir, cataliza simultáneamente deshidrogenación y deshidratación.

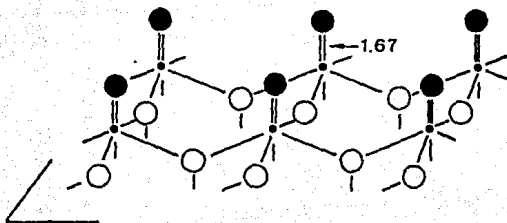
- La sensibilidad a la estructura obviamente varía con la estructura del reactivo. (La oxidación del metanol en presencia de O_2 es sensible a la estructura; la oxidación del etanol no lo es.)

- Cuando el oxígeno se suprime de la alimentación (condiciones reductoras), la actividad deshidrogenante de las caras (010) y (100) desaparece; se mantiene la actividad deshidratante de la cara (100). La mayoría de los productos de reacción provienen de la cara apical.

- No se elaboran conclusiones sobre la ubicación de centros activos en la cara apical, pues no se cuenta con una descripción adecuada de su estructura superficial. Únicamente se menciona su alta actividad intrínseca.

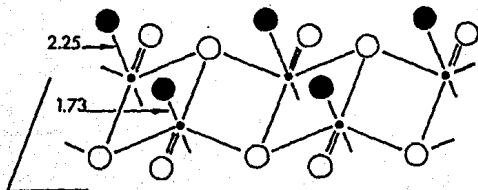
Estructura Superficial y Mecanismo de Reacción.

La cara basal (010) corresponde a un plano hendido estable,



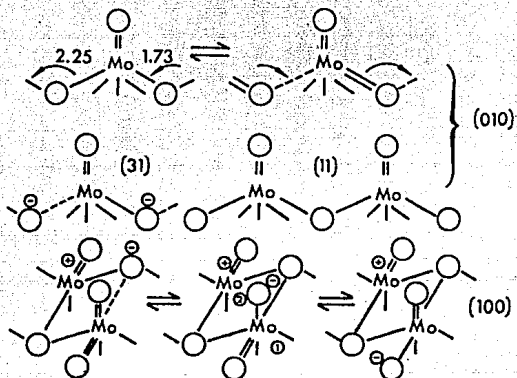
El enlace Mo-O que sobresale del plano, se describe como un doble enlace (1.67 Å); las longitudes de enlace Mo-O para los oxígenos "del plano", son diferentes entre sí (1.73, 1.95, 2.25 Å).

La cara lateral (100) consta de oxígenos sobresaliendo del plano, oxígenos "lábilés" con longitud de enlace Mo-O de 1.73 y 2.25 Å.



Como fuera demostrado por Trifiro (14) para molibdatos empleados como catalizadores, grupos oxo Mo=O son identificados como centros activos para la deshidrogenación, la cual se llevará

a efecto, para los alcoholes, en un grupo dioxo. Tales grupos pueden formarse en ambas caras:



Cada grupo oxo Mo=O abstrae un átomo H de la molécula orgánica, un grupo dioxo convierte el alcohol a aldehído. La evidencia indica que el paso determinante es la ruptura del enlace C-H. Se detectaron grupos metoxi (para el caso del metanol) por estudios de infrarrojo, pero no grupos OH (15). La difusión de los átomos H abstraídos a través del sólido se detecta por la observación de un compuesto $H_x MoO_3$ cuando CH_3OH reacciona en ausencia de O_2 .

La conversión final de $2H$ a H_2O puede tener lugar en sitios superficiales localizados en otras fases, y los grupos Mo=O son

regenerados sin pérdida de oxígeno de la fase activa.

Los centros activos deshidratantes son identificados como sitios ácido-base según el concepto de Lewis, formados en los Mo coordinativamente insaturados. Estos sitios no existen en la cara (010), monofuncional. El proceso bifuncional de conversión de metanol a acetal en la cara (100) es consecuencia de la asociación cercana, en esta cara, de ambos tipos de sitios.

Cuando estos mecanismos son aplicados a la reacción de etanol, los procesos de deshidrogenación son más rápidos (enlace C-H más débil) y operan en ambas caras: la sensibilidad a la estructura se desvanece, y el acetaldehído es el único producto.

Por el contrario, si el proceso de deshidrogenación llega a ser muy lento, en ausencia de oxígeno, el proceso de deshidratación en la cara (100) da el éter. La sensibilidad a la estructura se restablece para el etanol.

Sensibilidad a la estructura y defectos superficiales.

En relación a los estudios efectuados sobre catálisis en metales soportados Boudart (16) señalaba que, si se encuentra que las velocidades específicas de reacción son marcadamente diferentes en dos diferentes preparaciones de catalizadores, es más importante que nunca definir si esta diferencia realmente significa que la reacción bajo estudio es sensible a la estructura, o, si puede ser adjudicada a artefactos, interacción soporte-metal, reducción incompleta de metal, u otras causas.

Por otra parte, A. Miyamoto ha encontrado especificidad

facial y puede relacionarla a defectos superficiales, para varias reacciones en catalizadores de óxido de vanadio (15).

En el caso del $\alpha\text{-MoO}_3$, se ha sugerido en varias ocasiones, considerar la posibilidad de que la sensibilidad a la estructura sea causada por diversos tipos de defectos superficiales. Se ha considerado que los sitios activos pudieran estar localizados en las aristas de escalones y, o, de terrazas superficiales.

Un estudio de la superficie de cristales de $\alpha\text{-MoO}_3$ obtenidos por condensación de vapores sublimados, ha sido efectuado por Domínguez, Guzmán y García (17). Empleando difracción de electrones de baja energía y microdifracción concluyen que los cristales de $\alpha\text{-MoO}_3$ poseen una delgada capa superficial formada por celdas incompletas, identificando escalones de diferentes alturas a lo largo del eje b, por lo menos. Afirman que los sitios superficiales, asociados con tales arreglos superficiales, podrían ser más bien diferentes de aquellos derivados de asumir superficies lisas. Por tanto, las propiedades catalíticas serán dependientes de la distribución estadística de tales arreglos y escalones superficiales. De igual forma, encuentran evidencia de zonas amorfas y de series homólogas de estructuras compartidas basadas en MoO_3 . Sin embargo, consideran, que estos últimos defectos podrían haber sido causados por el efecto térmico de la irradiación electrónica.

REPORTE EXPERIMENTAL.

Antecedentes Experimentales.

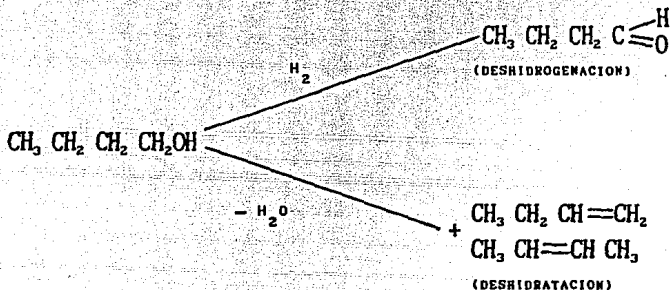
Los detalles de la experimentación y equipo empleado en nuestro laboratorio, han sido descritos ampliamente (4), aquí únicamente se hará mención de los procedimientos generales efectuados.

El catalizador fué preparado por el método de condensación lenta de vapores a partir de una corriente de aire saturada con trióxido de molibdeno sublimado a 770°C . Por este procedimiento se obtuvieron dos lotes de cristales. Estos lotes corresponden, el primero, a una zona de condensación situada a la salida de la cámara de condensación, y el segundo lote corresponde al obtenido a partir del material original que no sublima y recristaliza, o bien, sublima y condensa de inmediato, prácticamente en el mismo sitio. A partir de estos lotes se efectuó una separación mecánica por tamizado, resultando las diferentes fracciones de cristales a emplearse como catalizadores.

Las pruebas cinéticas se efectuaron en un reactor isotérmico de lecho fijo y flujo continuo, operando a estado estacionario. La alimentación consistió de una corriente de aire seco saturado con n-butanol a 35°C (2.2 % mol de n-butanol). La temperatura de reacción que se estudia en el presente trabajo es de 270°C . Las corrientes de entrada y de salida fueron muestreadas por

cromatografía de gases, empleando una columna de Porapak-Q.

A bajas conversiones, los productos obtenidos fueron butiraldehído, como producto de deshidrogenación, y una mezcla de butenos, como producto de deshidratación. No se detectó la presencia de CO_2 al burbujear la corriente de salida en solución saturada de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.



Se obtuvo la selectividad inicial graficando los rendimientos individuales de cada producto, como una función de la conversión, la selectividad inicial será la pendiente en el origen de esta curva. Los resultados experimentales reportados (4) son:

SELECTIVIDADES	CATALIZADORES			
	I	II	III	IV
Saldehído %	81.1	86.5	61.2	71.9
Salgueno %	18.9	13.5	38.8	28.1

T = 270°C

A los resultados experimentales se les aplicó una optimización por mínimos cuadrados, partiendo de un modelo matemático simplificado (4). La simplificación se efectuó tomando como base que la aportación de la cara apical al área total es despreciable, es decir, $\% a \ll \% b$, y $\% a \ll \% l$.

Hasta aquí los resultados experimentales reportados con anterioridad (4), y que constituyen datos antecedentes para el presente informe.

Caracterización del Catalizador.

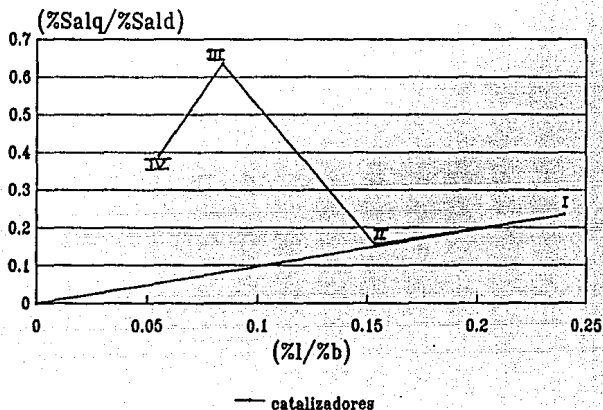
Con los resultados reportados (4), podemos elaborar una gráfica de relación de selectividades ($\%S_{alq} / \%S_{ald}$) vs. relación de aportación de áreas ($\%l / \%b$).

CATALIZADOR	($\%l / \%b$)	($\%S_{alq} / \%S_{ald}$)
I	0.2397	0.2330
II	0.1536	0.1561
III	0.0837	0.6340
IV	0.0551	0.3908

$\alpha\text{-MoO}_3$

(4)

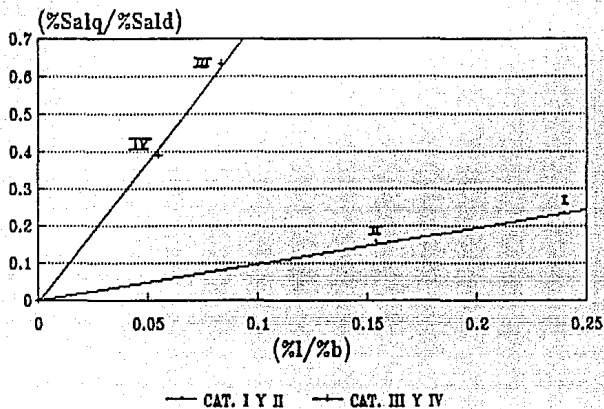
RELACION DE SELECTIVIDADES VS. RELACION DE AREAS



l = lateral; b = basal

Esta gráfica aparentemente irregular, sugiere que pudiera existir una tendencia en el comportamiento para las muestras I y II, por una parte, y una tendencia diferente en el comportamiento de las muestras III y IV. Esta observación, aunada a la diferencia de orden de magnitud que existe entre las muestras I y II respecto a las muestras III y IV, posiblemente originada por su diferente origen en la cámara de sublimación-condensación, evidencia la necesidad de aplicar un análisis posterior que tome en cuenta estas diferencias.

RELACION DE SELECTIVIDADES VS. RELACION DE AREAS



l = lateral; b = basal

EN ESTA GRAFICA SE MUESTRA LA
TENDENCIA DE LAS MUESTRAS I Y II POR
UNA PARTE, Y LA TENDENCIA DE LAS
MUESTRAS III Y IV, QUE ES DIFERENTE.

Por otra parte, como se especifica en el reporte(4), la medición de los cristales fué una primera aproximación y se menciona la urgencia de una medición de mayor precisión. Por ello, en el presente trabajo se procederá a efectuar un estudio más detallado, como una continuación de la interpretación de los resultados experimentales ya reportados.

En cristales mayores que los correspondientes a las muestra IV, se presentan importantes defectos de crecimiento, originados posiblemente por la estructura en capas del cristal. En algunos casos los cristales no pueden considerarse ya como listones, sino que llegan a ser verdaderas láminas con defectos tales como apilamiento de capas que podrían considerarse cristales independientes que en los extremos presentan escalonamientos apicales y deformaciones mecánicas (curvatura); longitudinalmente se presentan canales y grandes escalonamientos; lateralmente se presentan los mismos defectos, todo esto hace muy difícil una caracterización morfológica de estos cristales.

CRISTALES DE $\alpha\text{-MoO}_3$. LAS RAYAS (SOMBRAS) LONGITUDINALES SON DIFERENCIAS DE NIVEL QUE REVELAN LA PRESENCIA DE ESCALONES, CONSTITUIDOS POR CAPAS INCOMPLETAS QUE SE DEPOSITAN UNA SOBRE OTRA DURANTE LA CRISTALIZACION.



LA PRESENCIA DE CAPAS SUPERPUESTAS EN LOS CRISTALES DE $\alpha\text{-MoO}_3$ SE MANIFIESTA EN DEFORMACIONES MECANICAS Y "DESHILACHAMIENTO" TANTO EN LOS EXTREMOS COMO A LO LARGO DE LOS CRISTALES.



Los cristales empleados como catalizador, fueron sometidos a difracción de rayos X, encontrándose que se trata del $\alpha\text{-MoO}_3$ orthorrómbico. Esto fué confirmado por microscopía electrónica.

Las pruebas de microscopía electrónica se llevaron a cabo en el Laboratorio de Materia Condensada del Instituto de Física de la UNAM. Los equipos empleados fueron el microscopio electrónico JEOL2010 y el microscopio JEOL4000 de Ultra Alta Resolución.

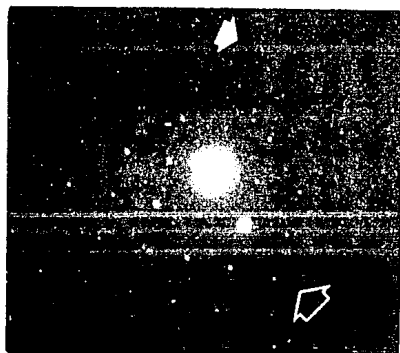
Las muestras de $\alpha\text{-MoO}_3$ fueron molidas en un mortero de ágata y suspendidas en agua destilada, se agitaron en baño de ultra sonido durante cinco minutos en cada caso. Se montaron en rejillas de cobre de 200 mesh, cubiertas con una película de carbón amorfo.

El microscopio electrónico de ultra alta resolución está equipado con una pieza polar con coeficiente de aberración esférica de $C_s = 1.0$ mm, aplicándose las técnicas de observación de campo claro, difracción electrónica de área selecta y microscopía de ultra alta resolución en transmisión (500,000 aumentos en negativo y hasta 4 amplificaciones adicionales en ampliación fotográfica). Así, básicamente se tiene un material orthorrómbico con parámetros de celda unitaria: $a = 3.94 \text{ \AA}$; $b = 13.69 \text{ \AA}$; $c = 3.67 \text{ \AA}$. Las distancias interplanares

obtenidas concuerdan en un 95% con las tablas de la ASTM (tarjeta 35-609).

	a	b	c
I.F. UNAM	3.94	13.69	3.67
Kihlberg (8)	3.96	13.85	3.69
ASTM (35-609)	3.96	13.85	3.69 UNIDADES Å

En algunos casos aislados se detectaron evidencias de dos redes con diferente orientaciones y diferente parámetros de red, lo que muestra que existe la posibilidad de presencia de otros óxidos diferentes al $\alpha\text{-MoO}_3$. Con el objeto de corroborar que no se estaban induciendo defectos en la red como resultado de la exposición de la muestra al haz electrónico, se hicieron exposiciones de hasta 12 minutos a 100 KV, sin observar cambios significativos en el patrón de difracción. Igualmente se muestra una imagen de ultra alta resolución obtenida a 500,000 aumentos.



PATRON DE DIFRACCION DE AREA SELECTA
DONDE SE APRECIAN DOS REDES CRISTALINAS
DIFERENTES.

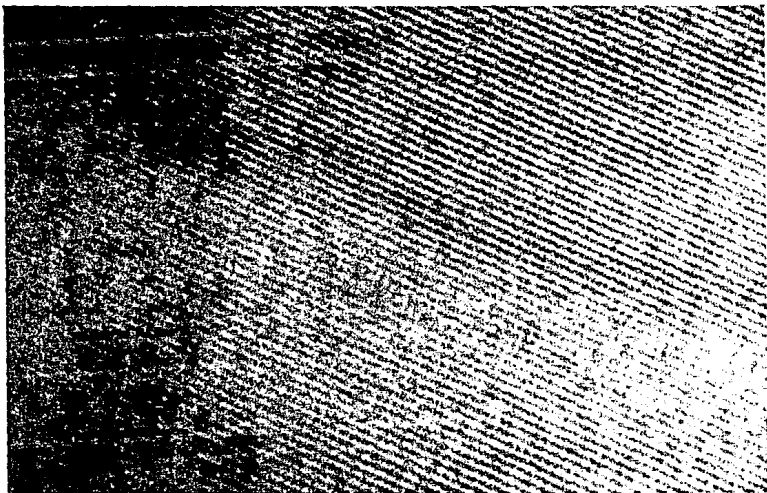


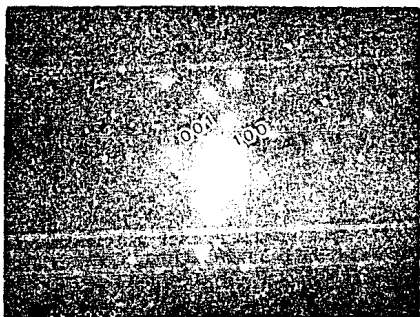
IMAGEN DE ULTRA ALTA RESOLUCION, LA DIFERENCIA
EN CLAROSCUROS PUEDE ESTAR RELACIONADA CON LA
PRESENCIA DE DESNIVELES SUPERFICIALES.

CRISTALES DE TRIOXIDO DE
MOLIBDENO CORRESPONDIENTES
A LA MUESTRA II, MOSTRANDO
ESCALONAMIENTOS.





CONJUNTO DE CRISTALES DE α TRIOXIDO DE MOLIBDENO



PATRON DE DIFRACCION ELECTRONICA DE UN CRISTAL
DE TRIOXIDO DE MOLIBDENO. LAS FLECHAS INDICAN
LAS REFLEXIONES PROHIBIDAS (001) Y (100)

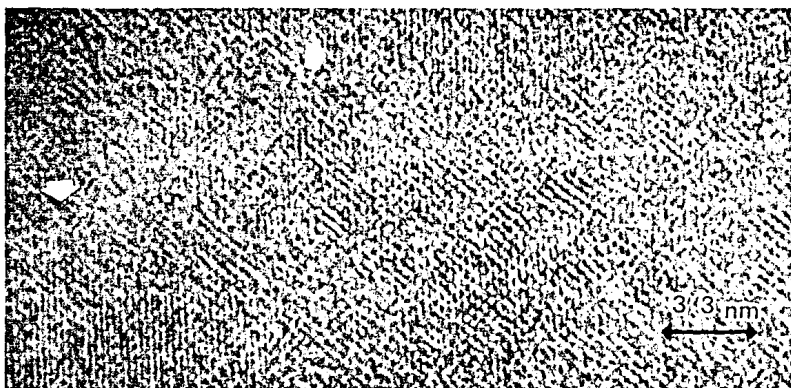


IMAGEN DE ULTRA ALTA RESOLUCION MOSTRANDO
ZONAS DONDE SE APRECIA DISMINUCION EN LA
CRISTALINIDAD

puediendo observarse zonas donde se pierde el orden cristalino. Aún no se puede afirmar que sea intrínseco de la muestra y este efecto puede ser originado por la irradiación electrónica a 400 KV. Como se trata de imágenes de potencial proyectado, se puede inferir que estos detalles provienen en general del volumen aunque no se puede descartar la posibilidad de que existan también en la superficie.

El patrón de difracción electrónica de uno de los cristales muestra las reflexiones débiles (001) y (100) correspondientes a reflexiones prohibidas, es decir, reflexiones que en un cristal perfecto con celdas unitarias completas no deben aparecer. Lo anterior es indicio de que en los cristales hay planos cristalinos semiocupados(17).

La descripción del hábito cristalino y la determinación estadística de las dimensiones del cristal promedio, representativo de cada fracción se realizó por medición directa en pantalla y en fotografía por microscopía electrónica de barrido. Con base en estas observaciones se aproximó el modelo de hábito cristalino a un paralelepípedo rectangular. La siguiente tabla muestra un resumen de los datos obtenidos.

MUESTRA	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	AREA		
				%b	%l	%a
				(basal)	(lateral)	(apical)
I	0.0726	0.0126	0.0059	64.42	30.32	5.27
II	0.1787	0.0267	0.0080	74.45	22.24	3.32
III	3.7590	0.0729	0.0168	80.95	18.69	0.36
IV	4.2290	0.2058	0.0257	88.43	11.03	0.54



CRISTALES DE $\alpha\text{-MoO}_3$ CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA I



CRISTALES DE $\alpha\text{-MoO}_3$ CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA II

Como se puede observar, las muestras consisten de cristales pequeños (muestras I y II) y cristales grandes (muestras III y IV). Se puede apreciar claramente que la contribución de la cara apical a la superficie total es sustancialmente mayor en los cristales pequeños. Esta característica nos permitirá analizar de manera distinta el comportamiento de los cristales pequeños (muestras I y II).



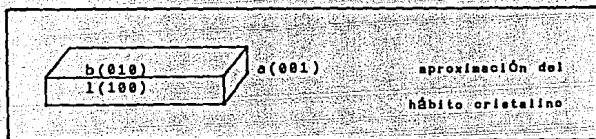
CRISTALES CON FORMA DE LISTONES DE $\alpha\text{-MoO}_3$

Es conveniente resumir que la superficie de los cristales de las diferentes muestras empleadas como catalizador, no corresponde a la de una superficie lisa, sino que esta superficie es rugosa como cabría esperar, cuenta con defectos como son vacancias atómicas, celdas incompletas, y escalones formados por capas superpuestas incompletas. Defectos que mediante las técnicas empleadas no fue posible cuantificar.

ANALISIS DE SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA.

Modelo de ajuste multivariable.

Con base en las observaciones efectuadas empleando microscopía electrónica de barrido sobre las diferentes fracciones de catalizador se determinó aproximar el hábito cristalino al de un paralelepípedo regular.



Asumiendo tres tipos de caras (1): basal(010), lateral(100), y apical(001), la actividad intrínseca A_x del cristal para el producto x esta dada por:

$$A_x = \%b A_x^b + \%l A_x^l + \%a A_x^a$$

donde los símbolos $\%b$, $\%l$, $\%a$ son las contribuciones relativas de las tres caras al área superficial total: $\%b + \%l + \%a = 100$. Los símbolos A_x^b , A_x^l , A_x^a , son las actividades intrínsecas de las caras b, l, a, para el producto X.

La actividad total por unidad de área superficial para los productos X, Y, Z, será la suma correspondiente,

$$A = A_x + A_y + A_z$$

Bajo condiciones de experimentación fijas, los valores de actividad intrínseca de cada cara cristalina hacia un producto

particular son constantes, pero los valores $\%b$, $\%l$, $\%a$ varían de acuerdo a la preparación del catalizador. Así, n muestras de catalizador conducirán a n ecuaciones con la forma,

$$A_x = \%b A_x^b + \%l A_x^l + \%a A_x^a$$

El proceso se repite para cada producto de reacción X, Y, Z, obteniéndose la matriz de actividades intrínsecas que caracteriza completamente la especificidad de las caras cristalinas. Así también, se obtienen resultados más precisos si se usan valores relativos, esto es selectividades en vez de actividades. Las selectividades son por de finición $S_x = A_x/A$; $S_y = A_y/A$; $S_z = A_z/A$; por tanto, las relaciones de selectividades serán:

$$\left(\begin{array}{c} S_x \\ S_y \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} A_x \\ A_y \end{array} \right) = \left(\frac{\%b A_x^b + \%l A_x^l + \%a A_x^a}{\%b A_y^b + \%l A_y^l + \%a A_y^a} \right)$$

Esta ecuación puede ser simplificada para los cristales "grandes" con forma de listones, donde $\%a \ll \%b$, y, $\%a \ll \%l$, lo cual frecuentemente conduce a gráficas lineales del tipo (S_x/S_y) vs. $(\%l/\%b)$. Por otra parte, si calculamos valores de actividad intrínseca relativa, podremos describir convenientemente la especificidad de las caras, esto se hace tomando arbitrariamente cualquiera de los parámetros A_x^l como unidad.

A manera de simplificación, la relación anterior puede ser dividida en numerador y denominador por cualquiera de los $\%l A_x^l$ términos. Así, por ejemplo,

$$\begin{pmatrix} S_x \\ S_y \end{pmatrix} = \frac{\left(\frac{a_b A^b}{a_b A^b} + \frac{a_l A^l}{a_b A^b} + \frac{a_a A^a}{a_b A^b} \right)}{\left(\frac{a_b A^b}{a_b A^b} + \frac{a_l A^l}{a_b A^b} + \frac{a_a A^a}{a_b A^b} \right)}$$

de tal forma que,

$$\begin{pmatrix} S_x \\ S_y \end{pmatrix} = \frac{\left(\frac{A^b}{A^b} + \frac{a_l A^l}{a_b A^b} + \frac{a_a A^a}{a_b A^b} \right)}{\left(1 + \frac{a_l A^l}{a_b A^b} + \frac{a_a A^a}{a_b A^b} \right)}$$

De esta manera obtenemos la relación de selectividades en función de los productos de las relaciones de áreas por relaciones de actividades específicas.

La optimización de los A_x^i valores es posible realizarlo aplicando un método de ajuste multivariable por mínimos cuadrados(1).

Como hemos visto, la relación de selectividades puede ser expresada como una función de las actividades específicas y de la relación de áreas de las caras expuestas por el corte cristalográfico. Esta función puede ser expresada de manera general:

$$Z = \frac{A + B X + C Y}{1 + D X + E Y}$$

donde, $X = (x_1 / x_b)$

$Y = (x_a / x_b)$

$Z = (S_x / S_y)$; donde x, y se refieren en este caso a los productos de la reacción.

$A, B, C, D, E =$ relaciones de actividades intrínsecas.

Debemos optimizar para las constantes A, B, C, D, E , de manera que,

$$Q = \Sigma (Z_{exp} - Z_{calc})^2$$

sea un mínimo. Esta condición, Q_{min} , se presenta cuando,

$$(\delta Q / \delta A) = 0 ; (\delta Q / \delta B) = 0 ; (\delta Q / \delta C) = 0$$

obteniéndose un sistema de tres ecuaciones simultáneas. lo cual permite calcular A, B, C y Q_{min} como una función de los parámetros D y E . Así, es posible calcular incrementando E (siendo fija D), los valores de A, B, C y, el valor de E correspondiente al mínimo de Q . Este cálculo deberá ser iterado después de incrementar D , lo cual conducirá a un nuevo valor Q_{min} , y así sucesivamente. Los valores finales serán aquellos correspondientes al mínimo de mínimos de Q , con valores positivos para A, B, C, D y E . Un valor negativo para estos parámetros indicará una reacción inversa, lo cual no es probable que ocurra bajo las condiciones cinéticas de la experimentación.

Como se ha mencionado, la condición de Q_{min} se presenta cuando: $(\delta Q / \delta A) = 0 ; (\delta Q / \delta B) = 0 ; (\delta Q / \delta C) = 0$ por tanto,

$$\left(\frac{\delta Q}{\delta A} \right) = \frac{\delta}{\delta A} \Sigma (Z_{exp} - Z_{calc})^2 = \frac{\delta}{\delta A} \Sigma \left(Z_{exp} - \frac{A + B X + C Y}{1 + D X + E Y} \right)^2$$

$$= 2 \Sigma \left(- \frac{1}{1 + D X + E Y} \right) \left(Z_{\text{exp}} - \frac{A + B X + C Y}{1 + D X + E Y} \right)$$

$$= 2 \Sigma \left(- \frac{Z_{\text{exp}}}{1 + D X + E Y} + \frac{A + B X + C Y}{(1 + D X + E Y)^2} \right) = 0$$

reordenando,

$$\Sigma \left(\frac{Z_{\text{exp}}}{1 + D X + E Y} \right) = \Sigma \left(\frac{A + B X + C Y}{(1 + D X + E Y)^2} \right) \quad (1)$$

De igual manera,

$$\left(\frac{\delta Q}{\delta B} \right) = \frac{\delta}{\delta B} \Sigma (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2 = \frac{\delta}{\delta B} \Sigma \left(Z_{\text{exp}} - \frac{A + B X + C Y}{1 + D X + E Y} \right)^2$$

$$= 2 \Sigma \left(- \frac{X}{1 + D X + E Y} \right) \left(Z_{\text{exp}} - \frac{A + B X + C Y}{1 + D X + E Y} \right)$$

$$= 2 \Sigma \left(- Z_{\text{exp}} \frac{X}{1 + D X + E Y} + \frac{X (A + B X + C Y)}{(1 + D X + E Y)^2} \right) = 0$$

reordenando,

$$\Sigma \left(Z_{\text{exp}} \frac{X}{1 + D X + E Y} \right) = \Sigma \left(\frac{X (A + B X + C Y)}{(1 + D X + E Y)^2} \right) \quad (2)$$

Asimismo,

$$\left(\frac{\delta Q}{\delta C} \right) = \frac{\delta}{\delta C} \Sigma (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2 = \frac{\delta}{\delta C} \Sigma \left(Z_{\text{exp}} - \frac{A + B X + C Y}{1 + D X + E Y} \right)^2$$

$$= 2 \Sigma \left(- \frac{Y}{1 + D X + E Y} \right) \left(Z_{\text{exp}} - \frac{A + B X + C Y}{1 + D X + E Y} \right)$$

$$= 2 \Sigma \left(- Z_{\text{exp}} \frac{Y}{1 + D X + E Y} + \frac{Y (A + B X + C Y)}{(1 + D X + E Y)^2} \right) = 0$$

reordenando,

$$\Sigma \left(Z_{\text{exp}} \frac{Y}{1 + D X + E Y} \right) = \Sigma \left(\frac{Y (A + B X + C Y)}{(1 + D X + E Y)^2} \right) \quad (3)$$

Las sumatorias se aplican para todo el conjunto de datos experimentales; introduciendo el subíndice "i", haremos $Z_{\text{exp}} = Z_i$ para cada X_i, Y_i .

Para la ecuación (1),

$$\begin{aligned} \Sigma \left(Z_i \frac{1}{1 + D X_i + E Y_i} \right) &= A \Sigma \frac{1}{(1 + D X_i + E Y_i)^2} \\ &+ B \Sigma \frac{X_i}{(1 + D X_i + E Y_i)^2} \\ &+ C \Sigma \frac{Y_i}{(1 + D X_i + E Y_i)^2} \end{aligned}$$

Si ahora definimos $K_i = 1 + D X_i + E Y_i$, obtendremos:

$$\Sigma \left(\frac{Z_i}{K_i} \right) = A \Sigma \left(\frac{1}{K_i^2} \right) + B \Sigma \left(\frac{X_i}{K_i^2} \right) + C \Sigma \left(\frac{Y_i}{K_i^2} \right) \quad (1')$$

Siguiendo el mismo procedimiento con la ecuación (2), tenemos:

$$\Sigma \left(\frac{Z_i X_i}{K_i} \right) = A \Sigma \left(\frac{X_i}{K_i^2} \right) + B \Sigma \left(\frac{X_i^2}{K_i^2} \right) + C \Sigma \left(\frac{X_i Y_i}{K_i^2} \right) \quad (2')$$

Para la ecuación 3, obtenemos:

$$\Sigma \left(\frac{Z_i Y_i}{K_i} \right) = A \Sigma \left(\frac{Y_i}{K_i^2} \right) + B \Sigma \left(\frac{X_i Y_i}{K_i^2} \right) + C \Sigma \left(\frac{Y_i^2}{K_i^2} \right) \quad (3')$$

Las ecuaciones (1'), (2') y (3') integran un sistema de ecuaciones simultáneas. Una vez calculadas las constantes A, B y C, se procederá a calcular el correspondiente valor de Q_{min} .

$$Q_{\min} = \Sigma (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2 = \Sigma (Z_i - \frac{A + B X + C Y}{1 + D X + E Y})^2$$

En el anexo se presenta un programa en lenguaje basic, que nos permite efectuar lo cálculos correspondientes.

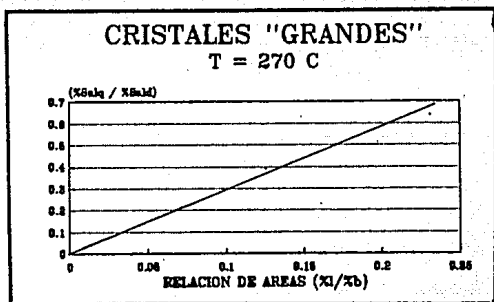


CONJUNTO DE CRISTALES DE α TRIOXIDO DE MOLIBDENO

RESULTADOS

Se ha mencionado anteriormente que en el caso de los cristales "grandes" con forma de listones tenemos que $\%a \ll \%b$ y que $\%a \ll \%l$, lo cual conduce, según datos experimentales, a gráficas lineales del tipo S_x/S_y contra $(\%l / \%b)$. Para los catalizadores III y IV, tenemos,

Catalizador	$\%S_{alq}$	$\%S_{ald}$	$(\%S_{alq}/\%S_{ald})$	$(\%l/\%b)$
III	38.8	61.2	0.634	0.231
IV	28.1	71.9	0.391	0.125



Esta gráfica muestra la relación de selectividades de alqueno (S_{alq}) a aldehído (S_{ald}) como una función de la relación de porcentaje de área lateral ($\%l$) a basal ($\%b$). La correlación lineal obtenida sugiere que el modelo simplificado que desprecia en este caso la contribución de la cara apical, por ser un porcentaje bajo del área total, es aproximadamente correcto.

En el caso de los cristales "pequeños", muestras I y II, las contribuciones del área de la cara apical al área total son ya del orden del 5%, no siendo posible el despreciar estos valores ya que en estudios previos con otros alcoholes (13) se ha encontrado una gran actividad en esta cara.

Catalizador	%S _{alq}	%S _{ald}	(%S _{alq} / %S _{ald})	%l/%b	%a/%b
I	18.9	81.1	0.233	0.47	0.08
II	13.5	86.5	0.156	0.30	0.04

De acuerdo al modelo de ajuste multivariable por mínimos cuadrados, los valores experimentales a utilizar, son:

Catalizador	Z _{exp}	X _i	Y _i
I	0.233	0.47	0.08
II	0.156	0.30	0.04

Temp. 270°C

La aplicación del modelo matemático a estos datos de los micro-cristales, da como resultado la siguiente matriz de actividades relativas intrínsecas:

PRODUCTO	ACTIVIDAD FACIAL		
	A ^b (basal)	A ^l (lateral)	A ^a (apical)
Butiraldehído	1.0	2	3
Buteno	0	0	0

Este resultado concuerda con trabajos previos con otros

alcoholes en cuanto a que la deshidrogenación del alcohol se presenta en las tres caras, siendo la cara apical la que presenta mayor actividad.

A continuación se comparan los valores calculados y experimentales de la relación de selectividades (S_{alq}/S_{ald}).

MUESTRA	%l / %b	%a / %b	(S _{alq} / S _{ald})	
			experimental	calculado
I	0.47	0.08	0.237	0.233
II	0.30	0.04	0.174	0.156

Los resultados de la simulación indican que el modelo establecido con valores de áreas porcentuales y las actividades relativas obtenidas, se ajusta razonablemente a los valores de relación de selectividades experimentales.

CONCLUSIONES.

- I Las fuertes diferencias de selectividad observadas entre las diferentes muestras de catalizador, confirman la sensibilidad a la estructura cristalina de la oxidación de n-butanol sobre cristales no soportados de $\alpha\text{-Mo}_3$.
- II El análisis matemático de los datos experimentales revela que en esta reacción, en presencia de oxígeno, la cara basal manifiesta un comportamiento monofuncional, en ella únicamente se efectúa deshidrogenación. La cara lateral es igualmente monofuncional, deshidrogenante, con el doble de actividad que la cara basal.
- III La cara apical exhibe una actividad mayor que las restantes caras, siendo esta el triple en relación a la actividad de la cara basal, para el caso de la deshidratación.
- IV La cara apical tiene un comportamiento bifuncional. En ella se presentan simultáneamente la deshidrogenación y la deshidratación. Esta última con la mayor actividad.
- V El modelo matemático de ajuste multivariable es muy sensible a los valores de las relaciones de áreas de las caras, para su aplicación se requiere la mayor precisión posible en la medición de estos datos.
- VI Es posible establecer una correlación entre los cortes cristalográficos expuestos en las caras basal y lateral y las diferencias de selectividades obtenidas.
- VII El trabajo de microscopía electrónica realizado sobre los

crisales indica que estos pueden tener defectos superficiales tales como planos cristalinos semioocupados y celdas unitarias incompletas.

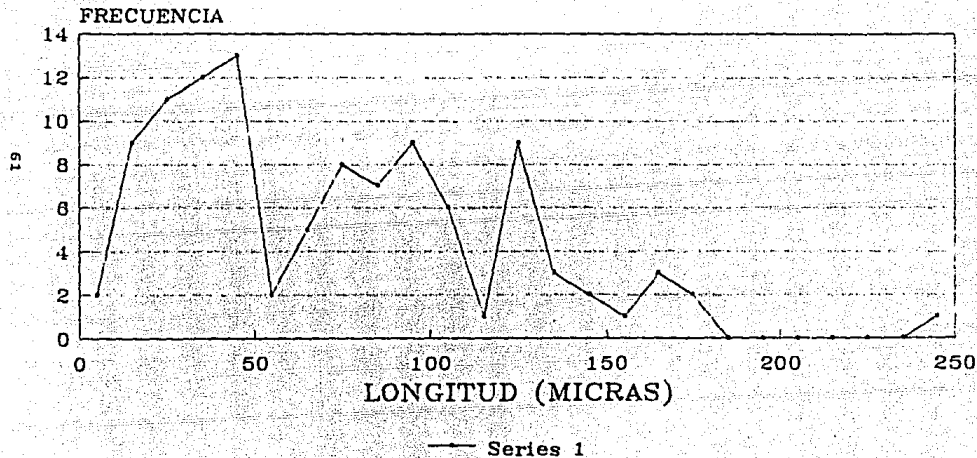
VIII En conclusión, la experimentación aquí desarrollada no aporta datos que permitan describir de una manera aproximada la superficie de los catalizadores empleados. Por lo que una experimentación posterior debe incorporar la no-idealidad de cada cara a los datos de selectividad que deben ser re-evaluados.

IX Es necesario desarrollar un modelo electrónico de estructura superficial que tome en cuenta la presencia de defectos superficiales. No obstante, el modelo ideal aquí analizado, que corresponde a una superficie lisa, parece brindar elementos que podrían contribuir a una posible explicación del fenómeno de la sensibilidad a la estructura cristalina.

ANEXO I

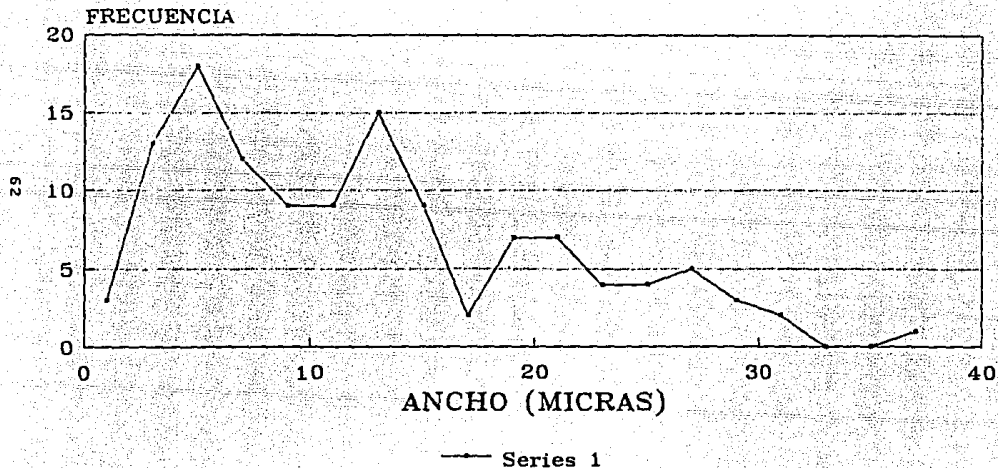
GRAFICAS DE DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULA PARA LOS CATALIZADORES DE TRIOXIDO DE MOLIBDENO EMPLEADOS

DISTRIBUCION DE LONGITUD MUESTRA I



DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA

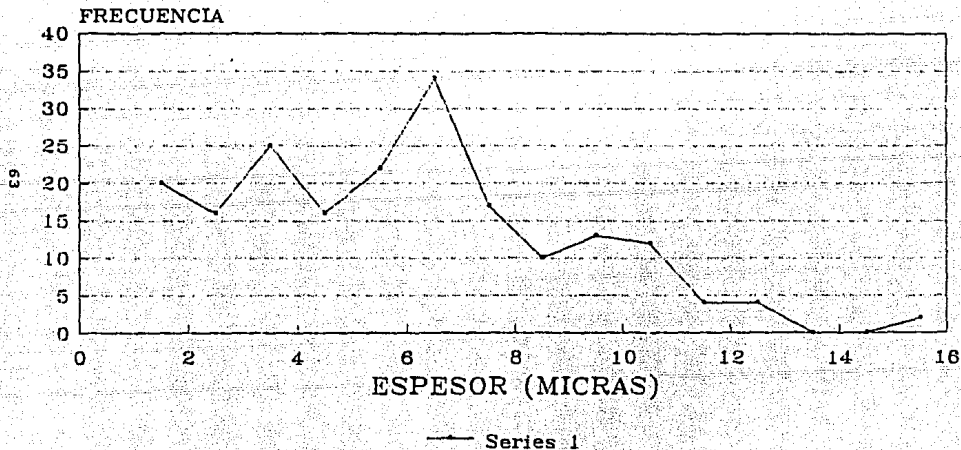
DISTRIBUCION DE ANCHURA MUESTRA I



DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA

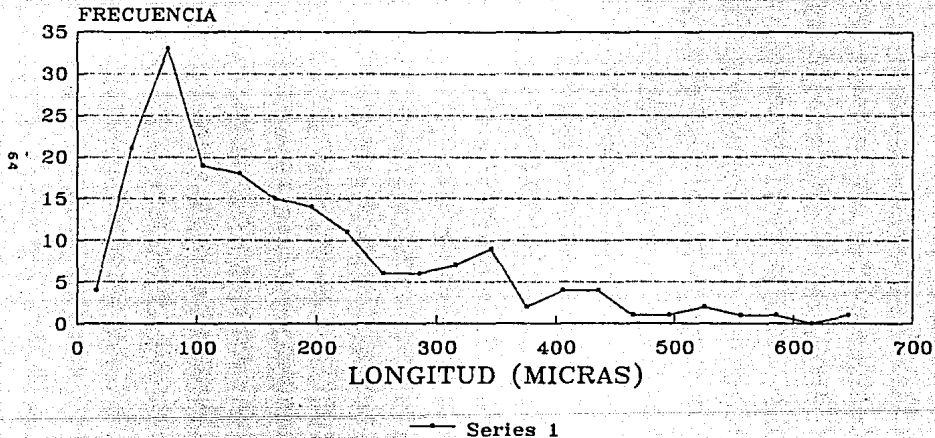
DISTRIBUCION DE ESPESOR

MUESTRA I



DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA

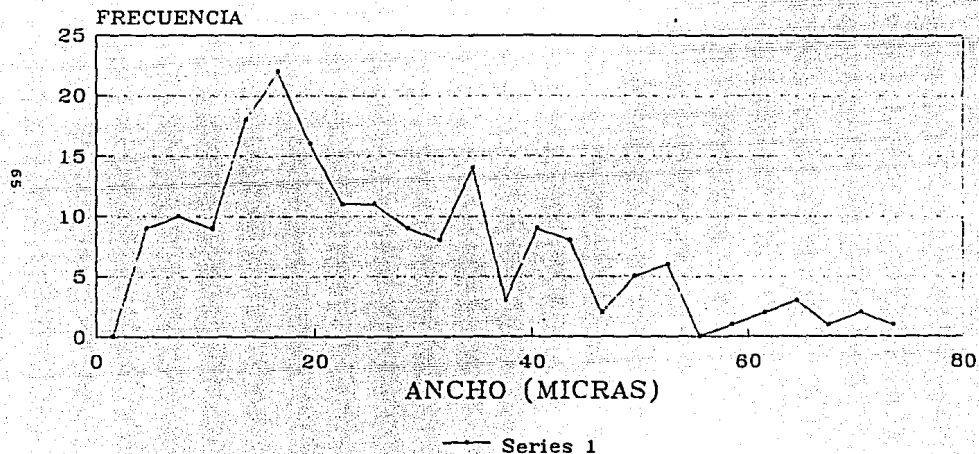
DISTRIBUCION DE LONGITUD MUESTRA II



DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA

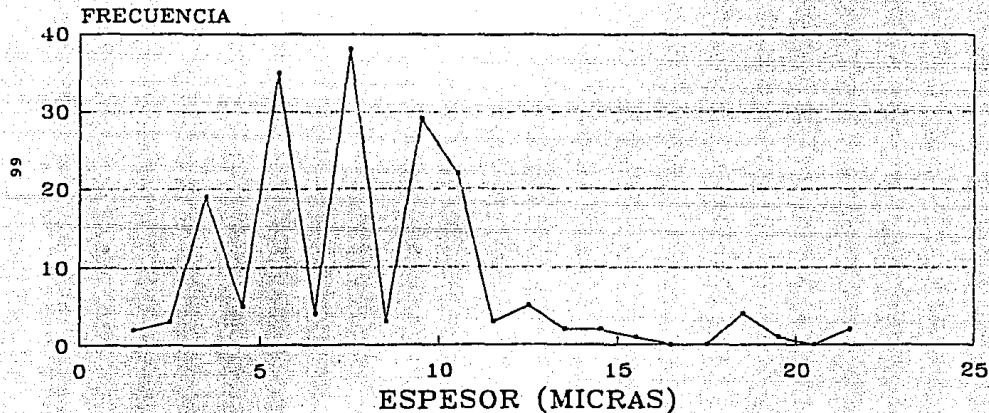
DISTRIBUCION DE ANCHURA

MUESTRA II



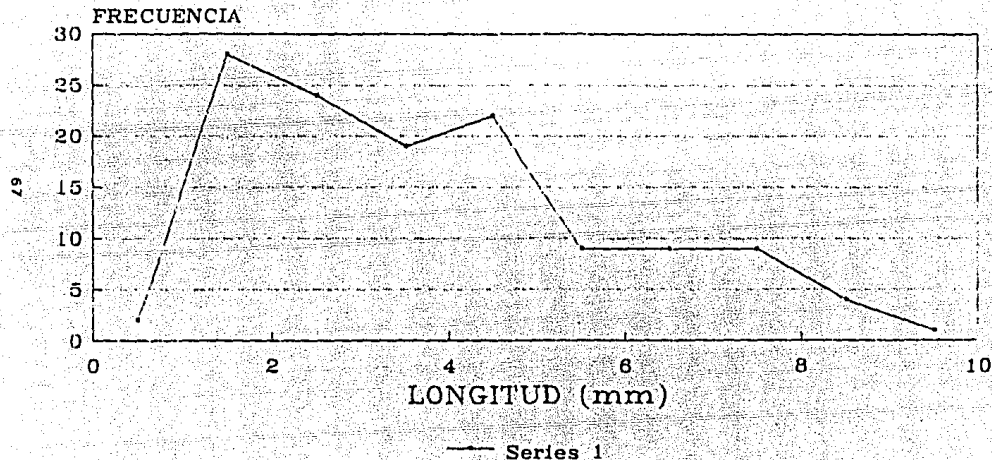
DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA

DISTRIBUCION DE ESPESOR MUESTRA II



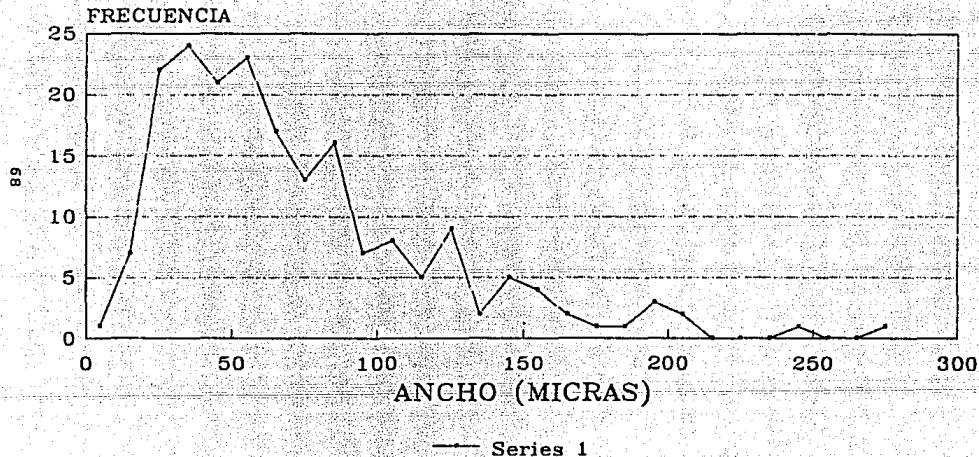
DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA

DISTRIBUCION DE LONGITUD MUESTRA III



DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA

DISTRIBUCION DE ANCHURA MUESTRA III



.DISTRIBUCION DE TAMANO DE PARTICULA

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

A N E X O I I

PROGRAMA BASIC PARA ANALISIS DE
SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA CRISTALINA

```

10 REM ##### ANALISIS DE SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA POR MINIMOS #####
20 REM ##### CUADRADOS CON CINCO VARIABLES #####
30 REM ##### This program increments E and D values automatically #####
40 REM ##### and prints the minimum final values. #####
50 DIM X(20),Y(20),Z(20)
60 LET I=1
70 PRINT
80 PRINT "Fecha- ";:INPUT " ";FECH
90 PRINT "Temp- ";:INPUT " ";TEMP
100 PRINT :REM ##### CAPTURA DE DATOS #####
110 PRINT "ENTRE X(I), Y(I), Z(I) ";:PRINT
120 PRINT "OPRIMA RETURN CUANDO TERMINE";:PRINT
130 PRINT "DESPUES DEL ULTIMO DATO INTRODUZCA 999,999,999";:PRINT
140 PRINT "I= ";I;:INPUT " ";X(I),Y(I),Z(I)
150 IF X(I)-999 THEN GOTO 170
160 LET I=I+1 ; GOTO 140
170 LET N=I-1
180 PRINT "imprimo datos iniciales?";:INPUT " ";SIONO
190 IF SIONO=0 THEN GOTO 270
200 IF SIONO>1 THEN GOTO 270
210 IF SIONO<1 THEN GOTO 270
220 LPRINT "Fecha ***** ";FECH,"Temp - ";TEMP;" C"
230 LPRINT " x(i)";" y(i)";" z(i)"
240 FOR I=1 TO N
250 LPRINT X(I);" ";Y(I);" ";Z(I)
260 NEXT I
270 REM ##### INICIAMOS LAS SUMATORIAS #####
280 PRINT"what is the actual D-limit?";:INPUT " ";DLIM
290 PRINT"tell me the present D-increment";:INPUT " ";DINC
300 PRINT"specify the actual E-limit";:INPUT " ";ELIM
310 PRINT"now specify the E-increment";:INPUT " ";EINC
320 D=0
330 E=0
340 PRINT:PRINT "D= ";D,"E= ";E
350 LET G1=0;LET G2=0;LET G3=0
360 LET H1=0;LET H2=0;LET H3=0
370 LET J1=0;LET J2=0;LET J3=0
380 LET M1=0;LET M2=0;LET M3=0
390 FOR I=1 TO N
400 LET K=1+D*X(I)+E*Y(I)
410 M1=M1+Z(I)/K
420 M2=M2+Z(I)*X(I)/K
430 M3=M3+Z(I)*Y(I)/K
440 G1=G1+1/K^2
450 G2=G2+X(I)/K^2
460 G3=G3+Y(I)/K^2
470 H1=H1+X(I)/K^2
480 H2=H2+(X(I)/K)^2
490 H3=H3+X(I)*Y(I)/K^2
500 J1=J1+Y(I)/K^2
510 J2=J2+X(I)*Y(I)/K^2
520 J3=J3+(Y(I)/K)^2
530 NEXT I
540 REM ##### CALCULO DE LAS ECUACIONES SIMULTANEAS #####

```

```

550 LET DIS=G1*H2*J3+H1*J2*G3+J1*G2*H3-J1*H2*G3-G1*J2*H3-H1*G2*J3
560 LET A=(H1*H2*J3+H1*J2*H3+J1*H2*H3-J1*H2*H3-H1*J2*H3-H1*H2*J3)/DIS
570 LET B=(G1*H2*J3+H1*J2*G3+J1*G2*H3-J1*H2*G3-G1*J2*H3-H1*G2*J3)/DIS
580 LET C=(G1*H2*H3+H1*H2*G3+H1*G2*H3-H1*H2*G3-G1*H2*H3-H1*G2*H3)/DIS
590 REM ##### CALCULO DE Q #####
600 LET S1=0
610 FOR I=1 TO N
620 LET K1=1+D*X(I)+E*Y(I)
630 LET K2=A+B*X(I)+C*Y(I)
640 LET S1=S1+(Z(I)-K2/K1)^2
650 NEXT I
660 LET Q=S1
670 IF A<0 THEN GOTO 730
680 IF B<0 THEN GOTO 730
690 IF C<0 THEN GOTO 730
700 IF Q>QMIN THEN GOTO 730
710 LET QMIN=Q
720 LET AMIN=A;LET BMIN=B;LET CMIN=C;LET DMIN=D;LET EMIN=E
730 LET E=E+EINC
740 IF E > ELIM THEN GOTO 760
750 GOTO 340
760 PRINT "##### Qmin= ";QMIN;"      D= ";DMIN;"      E= ";EMIN
770 PRINT "A= ";AMIN;"      B= ";BMIN;"      C= ";CMIN
780 LPRINT "##### Qmin= ";QMIN;"      D= ";DMIN;"      E= ";EMIN
790 LPRINT "A= ";AMIN;"      B= ";BMIN;"      C= ";CMIN
800 D=D+DINC
810 IF D > DLIM THEN GOTO 830
820 GOTO 330
830 LPRINT "end of calculation"

```

REFERENCIAS

1. Volta, J.C. and Tatibouet, J.M., J. Catal. 93, 467-470 (1985)
2. Tatibouet, J.M. and Germain, J.E., J. Catal. 72, 375 (1981)
3. Tatibouet, J.M. and Germain, J.E., J. Chem. Research (S) 268 (1981)
4. Espinosa V., Octavio, Tesis (IQ), UNAM, Fac. Quím., México (1989)
5. Bråkken, H., Z. Krist. 78, 484 (1931)
6. Wooster, Nora, Z. Krist. 80, 504 (1931)
7. Andersson, G., and Magneli, A., Acta Chem. Scand. 4, 793 (1950)
8. Kihlberg, L., Arkiv Kemi 21, 375 (1963)
9. Abon, M., Mingot, B., Maseadir, J., and Volta, J.C., New Developments in Selective Oxidation-Preprints. G. Centi and F. Trifiro (Eds.) 1989 Univ. Bologna, Italy.
10. Volta, J.C., Tatibouet, J.M., J. Catal. 93, 467-470 (1985)
11. Ziolkovski, J., J. Catal. 84, 317 (1983).
12. Brückman, K., Grabowski, R., Haber, J., Mazurkiewicz, A., Sloczynski, J. and Wiltowski, T., J. Catal. 104, 71 (1987)
13. Tatibouet, J.M., Germain, J.E., Volta, J.C., J. Catal. 82, 240 (1983)
14. Trifiro, F., Notarbartolo, I. Paquon, J. Catal. 22, 324 (1971)
15. Germain, J.E., Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces (1986) Elsevier Science Publishers, Amsterdam; p. 355
16. Boudart, M., "Advances in Catalysis", Vol. 20, p. 153 Academic Press, N.Y.

17. Dominguez, J.M., Guzmán, O., J. Catal. 103, 200(1987)

18. McCarron III, E. M., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986.