

118  
203



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CATALIZADORES BIMETALICOS PLATA VANADIO  
SOPORTADOS EN DIOXIDO DE TITANIO: INTERACCIONES  
Y PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
MARCO ANTONIO POBLANO ORDOÑEZ



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE COPIA

## **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.

## CONTENIDO

Agradecimientos.	VI
Introducción	VII
<b>1. PREPARACION DE CATALIZADORES</b>	<b>1</b>
1.1 Técnicas de Preparación de Catalizadores	2
1.1.1 Catalizadores máscicos	2
1.1.2 Catalizadores soportados	2
1.1.3 Catalizadores soportados por precipitación	3
1.1.4 Catalizadores soportados por disprsnones coloidales	4
1.2 Propiedades Físicas y Su Control	5
1.3 Técnicas de Caracterización de Catalizadores	7
1.3.1 Difracción de rayos X	8
1.3.1.1 Ley de Bragg	9
1.3.2 Determinación de Areas Superficiales	12
1.3.3 Análisis Térmico	13
1.3.3.1 Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis Termogravimétrico (TGA)	13
<b>2. ESTUDIOS PREVIOS</b>	<b>17</b>
2.1 Oxidos de Titanio	17
2.1.1 Estudios y propiedades del dióxido de titanio	18
2.2 Oxidos de Vanadio	21
2.3 Sistema: $V_2O_5/TiO_2$	23
2.3.1 Estudios desarrollados	23
2.3.1.1 Método de preparación: Impregnación húmeda	23
2.3.1.2 Método de preparación: Impregnación incipiente	25
2.3.1.3 Método de preparación: Sol-Gel	26
2.3.2 Comportamiento y Propiedades Catalíticas del Sistema Vanadía /Titania	27
2.4 Sistema: $M-V_2O_5/Soporte$	27
2.4.1 Catalizador: $K-V_2O_5/TiO_2$	27
2.4.2 Catalizador: $Na-V_2O_5/TiO_2$	28
2.4.3 Catalizador: $P-Na-V_2O_5/TiO_2$	28

2.4.4 Catalizador: Ag- V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29
2.5 Oxidación Catalítica de Propileno	29
Simbología y Abreviaciones	31
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>32</b>
3.1 Definición de Monocapa y Generalidades	32
3.1.1 Requerimiento másico de plata y de vanadio	33
3.2 Descripción Experimental	35
3.2.1 Preparación de catalizadores soportados	36
3.2.2 Cuadro de muestras	39
3.2.3 Caracterización de catalizadores	40
3.2.3.1 Tratamiento térmico	40
3.2.3.2 Pruebas de difracción de rayos X (radiocristalografía)	41
3.2.3.3 Parámetros de red	41
3.2.3.4 Areas superficiales	42
3.3 Propiedades Catalíticas	43
<b>4. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>46</b>
4.1 Propiedades Físicoquímicas	46
4.1.1 Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA)	46
4.1.2 Difracción de rayos X	50
4.1.3 Parámetros de red	61
4.1.4 Area superficial (Sg)	62
4.2 Propiedades Catalíticas	64
4.2.1 Conversión porcentual (Xp %)	65
4.2.1.1 Catalizadores bimetalícos soportados	65
4.2.1.2 Catalizadores monometalícos soportados	70
4.2.2 Rendimiento	71
4.2.2.1 Catalizadores bimetalícos soportados	71
4.2.2.2 Catalizadores monometalícos soportados	78
4.2.3 Actividad Catalítica	80
4.2.3.1 Catalizadores bimetalícos soportados	81
4.2.4 Selectividad	83

<b>5. DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>88</b>
<b>5.1 Interacción y Propiedades Fisicoquímicas</b>	<b>88</b>
<b>5.1.1 Análisis térmico</b>	<b>88</b>
<b>5.1.2 Difracción de rayos X</b>	<b>91</b>
5.1.2.1 Catalizadores monometálicos Soportados	86
5.1.2.2 Catalizadores Bimetálicos Soportados	92
<b>5.1.2 Recapitulación de resultados de difracción de rayos X</b>	<b>95</b>
<b>5.1.3 Método BET</b>	<b>96</b>
5.1.3.1 Preparaciones Monometálicas	96
5.1.3.2 Preparaciones Bimetálicas	97
<b>5.2 Propiedades Catalíticas</b>	<b>98</b>
5.2.1 Efecto de la incorporación de plata	98
5.2.2 Efecto del método de preparación	99
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>100</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>102</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>144</b>
<b>APENDICES</b>	<b>145</b>

## INTRODUCCION

Actualmente, el constante desarrollo de la catálisis ha podido brindar a la industria una amplia gama de oportunidades dirigidas a la explotación de diversos campos de producción que anteriormente le habían sido negados. Así pues, podemos observar la aplicación de los procesos catalíticos en la fabricación de la mayoría de los combustibles, productos petroquímicos, y químicos. Hoy en día, la catálisis juega un papel vital en la biotecnología, área que actualmente emerge de los laboratorios de investigación y empieza a revolucionar diversos sectores de la industria de proceso con tecnologías de frontera. Por otro lado, la catálisis también permite abatir la contaminación del aire en las grandes urbes a través del desarrollo de convertidores catalíticos en los vehículos a gasolina y en las chimeneas de las plantas industriales. Por lo tanto, todo esto ha ocasionado una revolución tecnológica encaminada a proporcionar mayores rendimientos dentro de los diversos procesos industriales.

Lo anterior hace evidente que las industrias productoras de materiales catalíticos hagan inversiones extraordinarias enfocadas a la investigación, diseño, producción y mejora de catalizadores cada vez mas selectivos, menos vulnerables a su desactivación, y con un tremendo poder de comercialización.

El alcance de lo expuesto anteriormente se logra, entre otros factores, mediante un conocimiento de las estructuras, tanto de los sitios catalíticos que intervienen en una reacción química en cuestión, como en la de los soportes empleados y la interacción de éstos con los sitios catalíticos con los reactantes. Este conocimiento no se concreta al catalizador en sí, sino que comprende conocerlo en el ambiente mismo de la reacción para conocer todos aquellos parámetros que intervienen en el fenómeno catalítico. Esto ha provocado la profusión de equipos y técnicas muy sofisticadas, en su mayoría de tipo espectroscópico, para conocer en detalle a nivel microscópico la composición íntima de los catalizadores.

La aplicación de algunas de las técnicas noveles que se han estado desarrollando tanto en la fabricación de catalizadores (impregnación húmeda, método sol-gel, etc.) como en la caracterización de los mismos (rayos X, Análisis de superficies, etc.), forman parte de uno de los puntos más importantes en esta tesis.

Nuestro trabajo presenta como punto de partida la serie de investigaciones hechas para uno de los sistemas más estudiados hasta ahora; el sistema  $V_2O_5/TiO_2$

en los límites de la monocapa. Dicho sistema se caracteriza no sólo por las interacciones y fenómenos que tienen lugar entre la vanadía ( $V_2O_5$ ) y la titanía ( $TiO_2$ : como anatasa o rutilo), sino también por su notable comportamiento catalítico.

Es importante destacar que los catalizadores basados en vanadía y titanía presentan una alta actividad y selectividad en diversos procesos de importancia industrial. Dentro de estos procesos podemos citar la oxidación de *o*-xileno, naftaleno, butadieno, y la amonólisis oxidativa de varios hidrocarburos aromáticos. Los sistemas vanadía y titanía también presentan un óptimo comportamiento en el proceso de reducción selectiva catalítica (SCR, p.s.i.) del NO con  $NH_3$  en presencia de  $O_2$ .

Tanto la generación del sistema bimetalítico de  $Ag-V_2O_5/TiO_2$  (anatasa) como el estudio de la serie de fenómenos e interacciones que provee la incorporación de la plata al sistema monometalítico de vanadía/titanía (en los límites de la monocapa de vanadía), constituyen la parte medular de nuestro trabajo encaminado a la generación de óxidos bimetalíticos de plata y vanadio soportados como especies cristalinas.

El trabajar el sistema catalítico bimetalítico soportado a condiciones de la monocapa de vanadía, sugiere que la concentración disponible del pentóxido de vanadio será baja. Esta limitante nos permite plantear la posibilidad de poder generar óxidos bimetalíticos de plata y de vanadio con una proporción alta de plata y una baja de vanadio. Por lo tanto, los requerimientos másicos de los constituyentes del catalizador bimetalítico soportado serán aquellos que garanticen la formación de vanadato de plata:  $Ag_3VO_4$ . El diseño experimental nos permitirá comprobar el planteamiento anterior.

El estudio del sistema bimetalítico generado ( $Ag - V_2O_5/TiO_2$ ), se complementa con el efecto que marca el tratamiento térmico y la técnica de preparación en medio ácido y básico en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los materiales en cuestión.

Por último, probaremos los catalizadores resultantes en la reacción de oxidación de propileno, para tratar de recabar información relacionada con las propiedades catalíticas de los materiales preparados.

# CAPITULO 1

---

## PREPARACION DE CATALIZADORES

No podemos comenzar esta primera parte del capítulo, sin hacer referencia a lo que es catálisis; por tal motivo, diremos pues que la catálisis se encarga del estudio del fenómeno que se suscita en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador. Un catalizador procura un camino alterno al proceso de transformación química, provocando una modificación en la velocidad de reacción. Esta velocidad puede ser positiva o negativa (comparada con la velocidad que se observaría en el sistema reaccionante sin la adición del material llamado catalizador). En el caso de un sistema complejo de reacción, la acción catalítica puede ser selectiva hacia alguna de las etapas elementales de la misma trayendo como consecuencia un mayor porcentaje del producto deseado.

Varios autores han elaborado distintas definiciones de catalizador; desafortunadamente varios de estos autores han caído en el error de restringir dicho concepto en un marco puramente práctico. Preferimos una definición de catalizador más general, por lo que definimos a un catalizador como una **sustancia que incrementa la velocidad de un sistema químico alcanzando el equilibrio sin sufrir cambio alguno en el mismo**<sup>1</sup>.

Podríamos continuar esta parte del capítulo hablando sobre conceptos o teorías sobre catálisis; sin embargo, es preciso mencionar un tema casi tan importantes como el concepto mismo de catalizador: la preparación de catalizadores y cuanto se refiere a las operaciones que atañen a la generación del material catalítico. Por lo tanto, presentaremos un panorama general sobre la preparación de dichos materiales y los efectos que causa la técnica de preparación sobre las propiedades físicas y químicas de los mismos.

Debido a las muy variadas operaciones necesarias para preparar un catalizador, es posible establecer la siguiente clasificación:

- **Catalizadores máscicos y soportes**
- **Catalizadores Impregnados sobre soportes con forma definida**
- **Catalizadores mezclados - Impregnados ( aglomerados ).**

---

1. No debemos olvidar que una de las principales acciones de los catalizadores es el de proveer caminos nuevos y rápidos para reducir la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar productos.

## **1.1 TECNICAS DE PREPARACION DE CATALIZADORES Y SOPORTES.**

Los métodos y técnicas experimentales para preparar catalizadores son particularmente importantes. La composición química no es suficiente para determinar las propiedades químicas ( actividad del material ) y físicas. Por tanto, el diseño del catalizador comienza desde la elección del método de preparación. Para empezar hay que distinguir a los catalizadores másicos o sea los catalizadores en los cuales todo el material constituye al catalizador y los catalizadores soportados es decir aquellos en los cuales la especie activa está dispersa en un material llamado soporte o portador, el cual generalmente presenta una área superficial alta.

### **1.1.1 Catalizadores Másicos.**

Este tipo de catalizadores se prepara por lo general mediante una precipitación o por la formación de geles a partir de una mezcla simple de componentes.

**Precipitación:** Mediante este método es posible obtener materiales sólidos muy porosos y como consecuencia con una área superficial grande. En general, este método consiste en adicionar un agente precipitante a las soluciones acuosas de los componentes deseados. Con frecuencia, los pasos subsecuentes en el proceso son:

- a. lavado
- b. secado
- c. calcinación y activación ( opcional ).

Un caso especial de la precipitación es la formación de un precipitado coloidal que se gelifica. Los pasos en el procedimiento son esencialmente los mismos que se utilizan para la precipitación.

Es importante mencionar que muchos de los soportes (Alumina, Silica, Titanio, Zirconia, etc.) utilizados para portar especies activas, se preparan por este método. Así se consiguen áreas superficiales grandes y otras propiedades que discutiremos mas adelante en el diseño de un catalizador.

### **1.1.2 Catalizadores Soportados.**

El procurar catalizadores soportados no sólo radica en el hecho de dispersar especies activas sobre entidades que presentan áreas superficiales altas (y favorecer así aspectos físicos del catalizador) sino que también se busca estabilizar al material catalítico contra aglomeraciones o coalescencias. Por otra parte, adicionarle un soporte

al sistema favorece una resistencia contra el envenenamiento. En este caso, el soporte puede ser útil para disminuir el depósito de carbón sobre los centros activos. Otro aspecto de la adición de soportes, es la disminución tanto de la densidad del catalizador como del costo de fabricación del mismo. La disminución en las caídas de presión y el aumento de la resistencia mecánica del material catalítico se favorecen.

**Impregnación:** Los pasos correspondientes son:

- a. Eliminar el aire del soporte por medio de vacío (opcional)
- b. Poner en contacto el soporte con la solución impregnante
- c. Eliminar el exceso de solución
- d. Secado
- e. Calcinación y activación.

En este momento, es preciso señalar que la impregnación se lleva a cabo según dos procedimientos:

**A. Impregnación Húmeda:** La cantidad de agua en la que se disuelve la especie activa es indistinta.

**B. Impregnación Incipiente (seca):** La cantidad de agua en la que se disuelve la especie activa es mínima.

Debemos resaltar que la naturaleza del soporte es un parámetro que puede afectar la actividad y la selectividad del catalizador, razón por lo cual debemos procurar interacciones a nivel atómico entre las especies soportadas y el mismo soporte.

### 1.1.3. Catalizadores Soportados (Precipitación).

La preparación de catalizadores soportados con altas áreas y una buena actividad dependen en gran medida de la dispersión de las especies activas. Por lo tanto, la dispersión de un óxido metálico; como especie activa, sobre cualquier soporte acarreará una notable disminución del área superficial del mismo (tomando en cuenta que el material catalítico ya ha sido tratado térmicamente). Por tal motivo, se han desarrollado las técnicas de coprecipitación y gelación, mediante las cuales podemos garantizar áreas superficiales altas y una buena dispersión de la(s) especie(s) activa(s). La tabla 1.1 presenta ejemplos de catalizadores coprecipitados en soportes:

**Tabla 1.1 Catalizadores coprecipitados en Soportes**

<i>Metales - Óxidos</i>	<i>Soportes en Solución o como Coloides</i>
Níquel	$Al_2O_3$
Cobalto	$SiO_2$
Cobre	$Cr_2O$
Plata	$CaO_2$
Oro	$Pr_2O_3$
Platino	$Nd_2O_3$
Rutenio	$MgO$
Paladio	$CaO$
Rodio	$SrO$
Iridio	$BaO$
Osmio	$ZrO_2$
Cerio	$TiO_2$
Manganeso	$LaO_2$
<i>Mezcla de óxidos o compuestos</i>	<i>Soportes en suspensión</i>
Crómitos metálicos	Kieselguhr
Molibdatos metálicos	Arcillas
Tungstenatos metálicos	$MgO$
Aluminatos metálicos	$CaO$
Manganatos metálicos	$SiO_2$
Vanadatos metálicos	$Al_2O_3 \cdot H_2O$
Ferratos metálicos	Carbón
Ceratos metálicos	Zeolitas
Estanatos metálicos	Antimonatos metálicos
Arsenatos metálicos	

#### 1.1.4 Catalizadores Soportados por Dispersiones Coloidales.

Ahora, mostraremos catalizadores que pueden ser preparados por medio de dispersiones coloidales y sus características.

Debemos decir que los catalizadores preparados a través de dispersiones coloidales son ligeramente menos reactivos que aquellos preparados por coprecipitación. Además, las partículas coloidales son más grandes que las partículas de las sales coprecipitadas. Sin embargo, esto genera un tamaño de poro más grande que las preparaciones por coprecipitado. Los coloides se preparan convencionalmente con algún agente estabilizador del tipo: sulfatos alcalinos o un medio ácido derivado de un ácido nítrico o clorhídrico, que en general, es difícil eliminar totalmente. Como

podemos ver, la preparación de catalizadores por este método requiere de mucho control en la preparación y control de las variables. Sin embargo es posible producir muchos soles compatibles tanto como material catalítico o como soporte. Esto lo presentamos en la tabla 1.2, la cual no debe ser tomada como instructivo de preparación de catalizadores soportados.

**Tabla 1.2 Materiales Catalíticos y Soportes Coloidales**

<i>Catalizador</i>	<i>Coloides disponibles</i>
Metales	SiO <sub>2</sub>
Ni, Co, Pt, Pd, Cu, y otros	TiO <sub>2</sub>
Oxidos	ZrO <sub>2</sub>
Mn, Cu, Co, y otros	CeO <sub>2</sub>
Mezcla de óxidos o compuestos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cromitos	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Molibdatos	MgO (CO <sub>2</sub> )
Tungstenatos	CaO (CO <sub>2</sub> )
Heteropoly ácidos, y otros	BaO (CO <sub>2</sub> )

## 1.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y SU CONTROL.

Son seis las características físicas más importantes en los catalizadores y en los soportes, que deben controlarse para garantizar un buen funcionamiento de los catalizadores (o soportes preparados). Es evidente que estas propiedades se relacionan entre sí, por lo que deben de ser consideradas desde el momento mismo del diseño del material catalítico, con el fin de obtener resultados óptimos. Sin embargo, cuando preparamos catalizadores nos encontramos ante la necesidad de sacrificar una o más de sus características físicas o químicas, dependiendo de las disposiciones técnicas y condiciones de operación a las cuales sea sometido el material. Así pues, las características físicas que deben ser controladas son 1) *resistencia*, 2) *densidad*, 3) *volumen total de poro*, 4) *tamaño de poro*, 5) *tamaño de partícula*, y 6) *forma de partícula*.

La resistencia es generalmente el primer factor que se debe tomar en cuenta según el tipo de operación a la cual será sometido. Si el catalizador es usado en un lecho fijo, la resistencia debe ser tal que pueda soportar el contacto de un flujo líquido o gaseoso, vibraciones o vaivenes que puedan generarse por el movimiento del flujo al que sea sometido. Por el contrario, si el catalizador fuera usado en sistema de mezclado (slurry), la resistencia del material debe ser ahora suficiente como para resistir

la abrasión entre las partículas, contra las paredes del reactor y contra todos los aditamentos del mismo.

Ahora bien, si pensamos en un sistema de mezclado (slurry) en el cual se requiera que el catalizador esté en suspensión por agitación mecánica o gaseosa; indudablemente que aquí la densidad del material estaría jugando un papel muy importante. Lo anterior implica, que la densidad debe ser ( como muestra seca ), del orden de 0.2 o 0.3g/ml.

Casos como los anteriores, se podrían seguir describiendo con el fin de ejemplificar la importancia de las propiedades citadas; sin embargo, debemos considerar que todo proyecto (y por ende el diseño de materiales) debe cimentar sus bases también en uno de los aspectos más importantes, este es sin duda el aspecto económico ( *esta condición no se debe hacer extensiva en el caso de la investigación* ). Por tanto; y teniendo en cuenta que todas las características físicas citadas están íntimamente relacionadas, en esta sección estableceremos esquemas con los cuales podemos interrelacionar y validar la interrelación de dichas características, con miras a buscar puntos óptimos en el diseño de los materiales catalíticos y de soporte<sup>2</sup>.

La figura 1.1 un triángulo en el que se resume: **la resistencia, el tamaño de poro, y el volumen de poro**. El propósito de este diagrama es el de mostrar que un incremento en la resistencia implica una disminución de las dos características antes mencionadas. Así mismo, el incremento del volumen de poro, se reflejará en la disminución de la resistencia y el tamaño de poro. Entonces, los parámetros a optimizar son el tamaño y el volumen de poro con las implicaciones que esto acarrea:

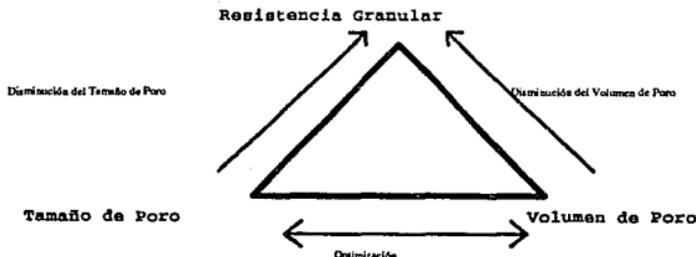


Figura 1.1 Interrelación entre las Características Físicas de un Catalizador o Soporte: Resistencia Granular, Tamaño de Poro y Volumen de Poro.

2. Debemos tener en mente que en muchos casos no podemos ajustar las características fisicoquímicas óptimas, sino hasta después de que las pruebas en planta hayan sido hechas.

En la Figura 1.2 se presenta de igual manera, un triángulo equilátero, en el cual se considera ahora la Resistencia Granular, el Volumen de Poro y la Densidad. Por tanto, las consideraciones correspondientes a dicha figura se traducen análogamente al de la figura anterior:

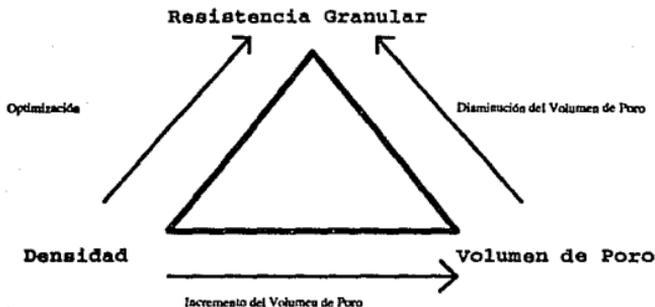


Figura 1.2 Interrelación de las Características Físicas de un Catalizador o Soporte: Resistencia Granular, Densidad y Volumen de Poro.

Se recomienda consultar la bibliografía correspondiente a este capítulo para entender aspectos más específicos sobre las consideraciones y las técnicas citadas (Ref.1.1).

### 1.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

En la sección anterior, hemos citado las características físicas más relevantes que deben de tomarse en cuenta cuando hay que diseñar un material catalítico. Sin embargo, este punto es sólo el comienzo de la creciente y fuerte demanda de la producción y diseño de catalizadores con características químicas y físicas definidas, según los requerimientos de la industria o de la ciencia misma.

Por tal motivo, la investigación dentro de la catálisis ha tenido que apoyarse en métodos y técnicas que le permitan obtener información del material catalítico tanto en su aspecto macroscópico y como en el microscópico, con el fin de eliminar el empirismo que en épocas pasadas se empleó para su desarrollo.

En esta tesis, solamente analizaremos las técnicas que nos permitieron determinar las propiedades fisicoquímicas de los Catalizadores de Oxidos Bimetálicos

Soportados que preparamos y probamos. Estas son: **Difracción de Rayos - X, Area superficial, Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico.**

### 1.3.1 Difracción de Rayos - X.

No podemos comenzar a discutir los Principios de la Radiocristalografía, sin antes exponer las características y propiedades de los Rayos X.

Así pues, se ha convenido llamar Rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda  $\lambda$  es tal que  $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ). La radiación X se produce, generalmente, bombardeando materia con electrones de alta energía o con rayos X. Hay tres tipos de fenómenos con los que se puede generar Rayos X:

1. Por colisiones de electrones de alta energía con un sólido. Se obtiene radiación de varias longitudes de onda ( radiación blanca ).
2. Por excitación de átomos utilizando electrones con energías discretas; la radiación obtenida es radiación característica.
3. Excitando átomos mediante Rayos X. La radiación obtenida también es característica.

La producción de Rayos X, según el punto 2, se utiliza para estudiar la difracción de éstos, mientras que el punto 3 sirve de base para los estudios por fluorescencia.

Sólo se presentan en este trabajo de tesis, los métodos basados en el punto 2, es decir, cuando se expulsa uno de los electrones de las capas internas y se llena la vacancia con un electrón libre. Los rayos X secundarios son en este caso, característicos del material absorbente. Por lo tanto, la radiación característica se debe a un rearrreglo de los electrones orbitales del elemento del ánodo; reordenamiento necesario después de la expulsión de uno o de más electrones en el proceso de excitación. En la figura 1.3, presentamos las transiciones más importantes.

El estado de equilibrio del átomo determina el tipo de radiación ( K, L, M, etc. ), es decir, que la expulsión de un electrón K deja al átomo inestable y altamente energético  $K^+$ . La transferencia de un electrón de la capa L, reduce entonces el estado energético de  $K^+$  a  $L^+$  y el exceso ( $K^+ - L^+$ ) se emite como radiación K. Este es el principio de los tubos de Rayos X.

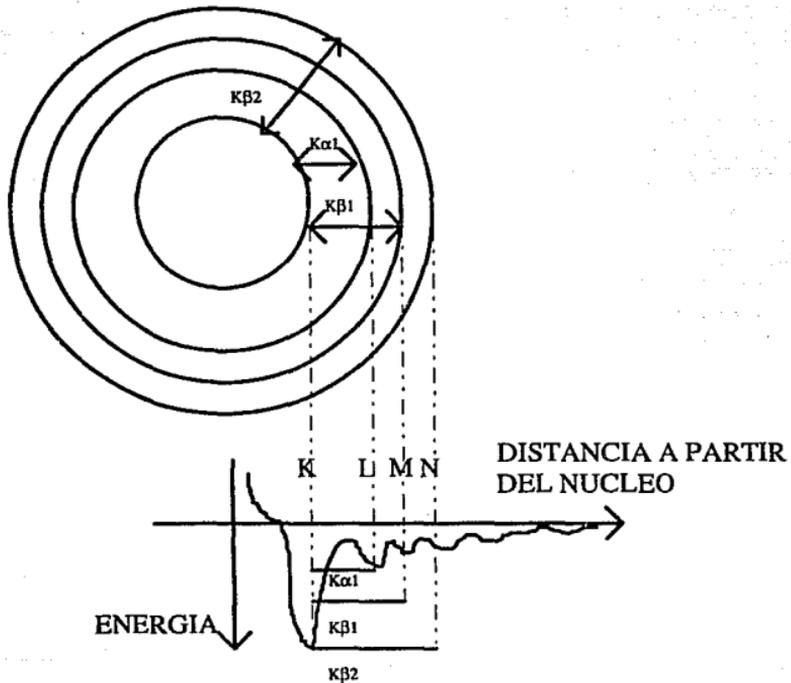


Figura 1.3 Intensidad Relativa y Probabilidad de Transición (X-Ray Diffraction Proc. Ref.(2)).

### 1.3.1.1. Ley de Bragg.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal (experimento de Laue), Bragg, W.L. propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos, interfieren de manera aditiva, como se muestra en la figura 1.4.

Consideraciones básicas de la ley de Bragg:

1. La dispersión es elástica, o sea que la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión (dispersión coherente).

- Los planos paralelos son equidistantes.
- Las distancias interreticulares (o interplanar) son  $d$ . (Estos planos se deben confundir con los planos de las caras de la muestra ya que los rayos X atraviesan la superficie.)

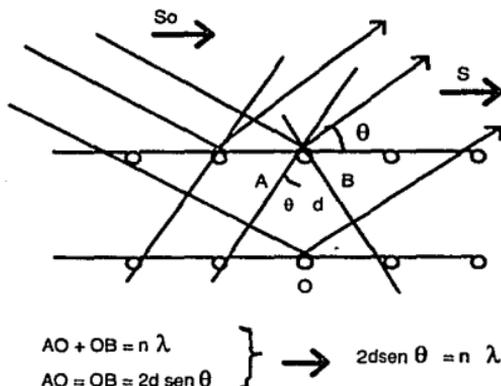


Figura 1.4 Demostración de la Ley de Bragg.

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es  $2 \cdot d \cdot \operatorname{sen} \theta$ , en donde  $\theta$  es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Por otro lado, una interferencia aditiva se produce sólo cuando dicha diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$ . Así, la condición de interferencia aditiva para un haz incidente queda condensada en la relación siguiente:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg y es el fundamento de la radiocristalografía; muestra como se pueden evaluar las distancias interplanares de los cristales haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada.

Correcciones y aspectos a resaltar en la ley de Bragg:

- Aunque se suponga que cada plano actúa como un espejo, sólo para algunos valores de  $\theta$  se suman las reflexiones de todos los planos paralelos para dar un haz reflejado (difractado) intenso.

2. La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad y requiere de longitudes de onda  $\lambda < 2d$ .

En efecto:

$$\sin \theta = \lambda / 2d < 1, \text{ por lo tanto } \lambda < 2d$$

Si  $2d$  fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igual de pequeños y por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable.

3. Para obtener un diagrama de difracción con un cristal, se emplean los métodos siguientes:

O bien el haz incidente es policromático y siempre hay una longitud de onda que cumple con la ley de Bragg para un plano reticular dado (experimento de Laue).

O el haz es monocromático y el cristal (o los cristales), deben dar vueltas para que los distintos planos hagan el ángulo necesario de reflexión con el haz incidente. Este es el principio de los métodos de difracción más importantes utilizados hoy en día.

4. En la fórmula de la ley de Bragg, no hemos tomado en cuenta la refracción en el cristal; refracción que debe ser diferente de 1. La fórmula corregida es:

$$n\lambda = 2d \sin \theta [1 - (1 - r) / \sin^2 \theta]$$

en donde  $r$  es el índice de refracción. Esta pequeña corrección, sólo se toma en cuenta cuando cuando se efectúan medidas muy precisas, ya que es del orden de  $10^{-5}$ .

5. Finalmente, que la intensidad del haz difractado depende de:

- La intensidad y la longitud de onda del haz incidente.
- La estructura del cristal, es decir, del arreglo de los átomos en la celda unitaria; arreglo caracterizado que se conoce como "factor de estructura".
- El volumen de los cristales que difracten.
- El ángulo de difracción.
- La absorción de los rayos X por el cristal.
- El arreglo experimental utilizado.

La intensidad del haz difractado depende de otros factores, como lo son, entre otros, el factor atómico de dispersión y el coeficiente de absorción lineal.

Límites experimentales:

1. La identificación de compuestos; a través de la ley de Bragg, sólo funciona para especies cristalinas.
2. La concentración mínima para identificar compuestos es del 4.0%

3. Se debe procurar una buena exposición de los planos del compuesto cristalino para identificarlo plenamente (Principio la técnica de polvos).
4. La ley de Brag funciona para reflexiones elásticas.

### **1.3.2 Determinación de Áreas Superficiales.**

En principio un catalizador debe aumentar la velocidad de una reacción química sin que el material catalítico sea consumido; por lo tanto, el catalizador debe proporcionar una serie de pasos elementales que ligan a los reactivos con los productos. Este esquema simplificado del proceso catalítico, indica que dentro de las múltiples características necesarias de un catalizador sólido, están la de permitir la difusión de los reactivos hacia los centros de actividad catalítica y la del producto al exterior.

Lo anterior se refleja en las características superficiales del catalizador como: área superficial, volumen de poro, tamaño de poros, distribución de diámetro de poro, densidad real, etc.

La determinación del área superficial de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para estas medidas, está basada en el fenómeno de adsorción, y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmet y Teller, conocido como método BET<sup>3</sup>.

Como sabemos la variada intensidad con la que se adhieren a la superficie las moléculas adsorbidas (producto de las interacciones a nivel molecular que permiten la condensación de vapores), ha originado que se clasifique al fenómeno adsorptivo como físico o químico. Por lo tanto en este análisis el punto de partida del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre un sólido, en condiciones de equilibrio termodinámico. Por lo tanto, la forma particular de las isotermas resultantes a las condiciones impuestas de presión y temperatura, dependerán del fenómeno que tenga lugar en el proceso adsorptivo.

El modelo propuesto para el BET, es una consecuencia de una derivación cinética o estadística de la serie de resultados experimentales, por lo que la isoterma BET se ha definido de la siguiente manera:

---

3. La teoría BET se aplica al caso de la adsorción física en multicapas. El BET no es en realidad un método, sino una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción.

$$\frac{P/P_s}{V_a(1-P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_s}$$

donde  $V_a$ , es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$  en condiciones STP;  $V_m$  es el volumen a STP que se necesita de gas para cubrir la superficie del sólido con una monocapa completa;  $C$  es una constante que depende de la temperatura, y  $P_s$  es la presión de saturación del adsorbato. Estudios posteriores han confirmado que el valor de  $C$  depende tanto del valor del calor de adsorción de la primera capa como del calor de licuefacción del gas adsorbido (se ha comprobado que la forma de algunas isotermas dependen directamente del valor de  $C$ ).

A través del modelo BET la determinación del área superficial del sólido se hace mediante la siguiente ecuación:

$$A \text{ (m}^2 \text{ /gr)} = \sigma (A^0)^2 \cdot 10^{-20} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot V_m \text{ (ml/gr)} / 22.414 \cdot 10^3$$

Usando al nitrógeno como adsorbente, el modelo se reduce a:

$$A \text{ (m}^2 \text{ /gr)} = 4.35 / (\text{Pendiente} + \text{Ordenada al Origen}) \quad (\text{del modelo BET})$$

La distribución de tamaño de poros y demás pueden ser revisadas en la bibliografía utilizada para este capítulo.

La penetración de los poros del sólido por un líquido a temperatura ambiente, es la técnica alterna más utilizada, después del método BET.

### 1.3.3 Análisis Térmico.

#### 1.3.3.1 Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termico diferencial surge desde los primeros trabajos de LeChatelier<sup>4</sup>.

---

4. Este fue de los primeros en analizar la dependencia de la temperatura como una función del tiempo de calentamiento.

Tabla 1.3. Origen Físicoquímico de los Picos en las Curvas de DTA y DSC.

Fenómeno	Cambio de Entalpia	
	Endotérmico	Exotérmico
<i>Físico</i>		
Transición cristalina	x	
Fusión	x	
Vaporización	x	
Sublimación		x
Adsorción	x	
Desorción	x	
Absorción	Cambio en la línea base (no hay picos )	
Transición amorfa	x	
Transición de cristal líquido		x
<i>Químico</i>		
Químisorción	x	
Desolvación		x
Deshidratación		x
Descomposición		x
Degradación oxidativa	x	
Oxidación en atmósfera gaseosa	x	x
Reducción en atmósfera gaseosa	x	x
Reacción Redox		x
Reacción: estado sólido		x
Combustión		x
Polimerización		x
Pre-curing (resinas)		x
Reacciones catalíticas		x

Los avances tecnológicos (1952) permitieron la aplicación del DTA a la determinación de diagramas de fases, temperaturas de transición, y reacciones químicas, así como al análisis cualitativo de metales, óxidos, sales, cerámicas, vidrios, minerales, tierras, y alimentos.

Lo expuesto anteriormente se logra mediante el registro de cambios diferenciales de temperatura que caracterizan respuestas endotérmicas y exotérmicas dentro del sistema analizado. El desarrollo en sistemas electrónicos permitieron una determinación del  $\Delta T$  más preciso con lo que el DTA pasó de ser puramente cualitativo a cuantitativo.

**Tabla 1.4.** Propiedades Físicoquímicas de Catalizadores y Métodos de Medida más utilizados

PROPIEDAD	MÉTODO DE MEDIDA
- Composición química	- Métodos químicos clásicos. Fluorescencia. Activación Neutrónica. Espectrometría de emisión. Absorción atómica.
- Naturaleza y estructura de los compuestos químicos.	- Difracción de rayos- X. Difracción de electrones. RPE y RMN. Espectrometría I.R. y Raman. Espectrometría visible y U.V. Métodos magnéticos. DTA y TGA. Espectrometría Mossbauer.
- Textura del catalizador y/o del soporte. (Porosidad, Sg, distribución de poro, etc)	- Método BET. Porosimetría.
- Dispersión de agentes activos.	- Quimisorción Difracción de R- X Microscopía electrónica Microscopía electrónica de Barrido
- Calidad de la superficie activa.	- Cinética de superficie activa. Desorción flash. Calorimetría ( $\Delta H_{ads}$ ) RPE. Infrarrojo.
- Propiedades electrónicas	- RPE. Conductividad. Semiconductividad.

Las aplicaciones cuantitativas son el cimiento del Exploración Calorimétrica Diferencial (DSC)<sup>5</sup>. El tipo de información que se puede obtener de los DTA y DSC se presenta en la tabla 1.3.

El análisis termogravimétrico nos permite distinguir los fenómenos físicos o químicos que puedan presentarse durante el tratamiento térmico, mediante la respuesta de la pérdida o ganancia de peso en la muestra. Por lo tanto, el acoplamiento de estas dos técnicas nos permite precisar el tipo de interacciones o fenómenos que ocurran en un material dado cuando este se encuentra sometido a diferentes tratamientos térmicos.

La tabla 1.4, acumula propiedades fisicoquímicas de catalizadores y la serie métodos utilizados para la determinación de las mismas.

---

5. Differential Scanning Calorimetry. Utilizado para la determinación de parámetros termodinámicos producto del DTA.

## CAPITULO 2

---

### ESTUDIOS PREVIOS

Sin duda, el tipo de óxidos sólidos que forman los metales de transición son de los más interesantes debido a la gran variedad de propiedades (debidas a los electrones  $d$  externos o de valencia de los iones de dichos metales)<sup>1</sup> que presentan. Por lo tanto, debemos remitirnos específicamente a los estudios desarrollados (ref.2.1. C.N.R.Rao y G.V.Subba Rao: Transition Metal Oxides) para óxidos de los metales de transición. Esto nos permitira inferir fenómenos e interacciones que podrían propiciarse al conjuntar elementos o compuestos de esta misma clase. Este trabajo de tesis contempla la interacción de varios de estos compuestos (como óxidos metálicos o especies metálicas). Lo anterior hace necesaria la descripción de las características más relevantes de los materiales y promotores que serán utilizados en la preparación de los catalizadores que deseamos estudiar.

#### 2.1 OXIDOS DE TITANIO.

Los sistemas Ti-O han sido estudiados exhaustivamente desde hace muchos años, siendo De Vries y Roy (1954) los primeros en proponer un diagrama de fases para este sistema. Desde entonces, varios grupos de investigadores han contribuido en la caracterización de la amplia gama de óxidos del sistema titanio-oxígeno. Las fases más importantes de este sistema son las siguientes:  $Ti_6O$  ( reportado por Kornilov y Glazova [1964-1964] y caracterizada por Yamaguchi et.al [ 1966] ),  $TiO_3$  ( reportado por Kornilov y Glazova [1964-1964] y caracterizada por Jostsons y Malin [1968] ), el  $Ti_2O$  rombohédrico [1957-1966], y otros tantos que se resumen en el diagrama de fases reportado por Porter y Roy (ver ref.2.1).

Los óxidos de titanio muestran una amplia variedad de propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas; las cuales, dependen de la proporción atómica de oxígeno y

---

1. Sus propiedades ópticas, magnéticas, y eléctricas dependen del tipo de unión de estos óxidos (desde el puramente iónico hasta el puramente covalente) y de su naturaleza cristalina (que va desde una simetría cúbica hasta la triclínica).

titanio. Los tipos de estructura cristalina; en función del contenido atómico, se publican en la referencia antes descrita.

### 2.1.1 Estudio y Propiedades del Dióxido de Titanio.

La información correspondiente a para este sistema, se condensa en la tabla 2.1, donde se muestran las estructuras más importantes del  $\text{TiO}_2$ . La información recabada fue obtenida de la publicación de C.N.R.Rao y G.V.Subba Rao (Transition Metal Oxides).

Tabla 2.1. Óxidos de Titanio. Información recabada de la publicación: Transition Metal Oxides ( ref.2.1 ). Ver simbología y abreviaciones al final del capítulo.

Oxido y descripción del estudio	Datos	Notas y observaciones
<p><math>\text{TiO}_2</math> ( <i>anatasa</i> ) Estructura cristalina y estudios de rayos-X</p>	<p>T= 298 °K; Tetragonal: grupo espacial, I4/amd.: Z=4: a= 3.7845±0.0001 Å. c= 9.5134±0.0004 Å. TEC. (300-945°K) (1/°C): II<sup>o</sup>: 7.380×10<sup>-6</sup>+ 6.620×10<sup>-9</sup>+ 1.717 ×10<sup>-11</sup> t<sup>2</sup>; I<sup>o</sup>: 3.533×10<sup>-6</sup>+ 5.610 ×10<sup>-9</sup> t + 4.315×10<sup>-12</sup> t<sup>2</sup>, donde t es la temperatura en °C.</p>	<p>Debe tener cuidado al aplicar los modelos en el punto de transición: la variación relativa de los valores del TEC están referidos en términos de las distancias interplanares.</p>
<p>Cinética de la transformación de anatasa a rutilo y propiedades térmicas</p>	<p>La rápida de transformación de anatasa pura es exponencial; energía de activación es ~ 90Kcal/mol. La transiciones inevitablemente y lenta alrededor de 880°K. Es extremadamente rápida arriba de 1000°K y esta acompañada de un decremento ~ 8% de decremento en el volumen de celda unitaria. ΔH es ~-2.8 Kcal/mol ( exotérmico). Impurezas o especies impregnadas normalmente estabilizan modificaciones en la anatasa; tanto la T<sub>f</sub> como la energía de activación son más altos en estos materiales dopados comparados con el rutilo puro.</p>	<p>La irreversible transformación de anatasa a rutilo es reconstructiva e involucra cambios en la coordinación secundaria. El tamaño de partícula, el tamaño de cristal y el volumen de la celda unitaria parecen incrementar prioritariamente la transformación. Las impurezas parecen afectar a través de la creación de vacancias aniónicas o intersticiales catiónicas en la estabilización de la fase anatasa.</p>

## Oxidos de Titanio. Continuación.

Oxido y descripción del estudio	Datos	Notas y observaciones
Propiedades magnéticas de la anatasa.	$\chi = 0.24 \times 10^{-6}$ emu/g ( esencialmente independiente de la temperatura).	No hay un valor muy preciso, por la presencia de impurezas; las variaciones de la $\chi$ con la temperatura se explica en base a la presencia de iones $Ti^{+3}$ en las muestras de anatasa.
TiO <sub>2</sub> ( brookita )	T = 298 °K Ortorómbica; grupo espacial, P <sub>cah</sub> ; Z= 8; a= 9.25±0.03 Å; b= 5.46±0.02Å; c=5.16±0.01 Å.	
Estructura cristalina		
Cinética de transición brookita-rutilo y propiedades térmicas.	La transición es irreversible dependiendo del tiempo y la temperatura; abajo de 990°K, la transición es extremadamente lenta. Arriba de 990°K, la ley de rapidez de primer orden. Energía y entropía de activación son: - 60 kcal/mol y 18 cal/mol K ( a 1070°K), respectivamente. DTA muestran picos exotérmicos a 1020°K; el DH es - (100-75) cal/mol.	Los datos concernientes a la brookita se presentan en la referencia. La entalpia de transición es pequeña comparada con la transición anatasa a rutilo. Esto indica que la transformación polimórfica puede no ser de tipo reconstructiva sino que solamente una modificación de tipo orden-desorden como la aplicada a las transiciones difusionales en sólidos.
TiO <sub>2</sub> ( a alta presión )		
Estructura cristalina y transformación a rutilo	Ortorómbico; grupo espacial, P <sub>ban</sub> : Z=4; a= 4.529 Å; b= 5.464Å; c= 4.905 Å. Esta fase es formada del rutilo a - 330 Kbar de presión a temperaturas normales; se revierte a rutilo calentando a 720 - 870 °K. Abajo del límite de 80 kbar es necesario estabilizar ésta forma a alta presión con respecto al rutilo.	La fase a alta presión fue reportada en dos trabajos; bajo diferentes condiciones experimentales aparentemente son idénticas. Como se esperaba la fase a alta presión es más densa que el rutilo y puede ser retenida sin cambios en condiciones normales de temperatura y presión. Después se sofocó por un período de tiempo indefinido. La anatasa es metastable con respecto al rutilo en la forma de alta presión. Los límites de reactividad ya han sido reportados.
TiO <sub>2</sub> ( rutilo )	T= 298 °K Tetragonal; grupo espacial, P <sub>42</sub> mmm Z=2; a= 4.5941±0.0001 Å. c= 2.9589±0.0001 Å.	Aplique los modelos con mucho cuidado para altas temperaturas. Ligerá anisotropía en el TEC es
Estructura cristalina y estudios de R-X.		

## Oxidos de Titanio. Continuación.

Oxido y descripción del estudio	Datos	Notas y observaciones
Propiedades dieléctricas, magnéticas y ópticas.	<p>TEC. (303-923 °K)(1°C): <math>l l^{\circ}</math>: <math>8.816 \times 10^6 + 3.653 \times 10^{-9} t + 6.329 \times 10^{-12} t^2</math>; <math>l^{\circ}</math>: <math>7.249 \times 10^{-6} + 2.198 \times 10^{-9} t + 1.298 \times 10^{-12} t^2</math>, donde <math>t</math> es la temperatura en °C. Los estudios de R-X a presión alta indican cambios de volumen (V/V<sub>0</sub>) de 0.91 a 102 kbar y 0.94 a 158 kbar de presión.</p> <p><math>c = (0.067 \pm 0.0015) \times 10^{-6}</math> emu/g para un cristal simple de alta pureza de rutilo y temperatura independiente en el intervalo de 55 - 372 °K; anisotropía despreciable.</p> <p>La estequiometría del rutilo muestra absorción.</p> <p>continúa en la región del IR pero la muestra reducida exhibe un aspecto de absorción libre y bandas características (a 0.75 o 1.18 eV) dependiendo de la resistividad de la muestra o del grado de reducción. La energía óptica <math>gap = 3.05</math> eV. <math>\epsilon_0</math> tiene un alto valor y presenta anisotropía a 300 °K, <math>\epsilon_0 (l l^{\circ}) = 170</math>, <math>\epsilon_0 (l l^B) = 86</math>, <math>n (l l^{\circ}) = 2.903</math>, <math>n (l l^B) = 2.616</math>. A baja temperatura <math>\epsilon_0</math> se aproxima a sus valores límite: a <math>T \rightarrow 0^{\circ}K</math>, <math>\epsilon_0 (l l^{\circ}) = 257</math>; <math>\epsilon_0 (l l^B) = 111</math>. Parker reporta en el documento que en el intervalo de 1.6-1060 °K indican que el rutilo no es ferroeléctrico o antiferroeléctrico; sin embargo, la polarizabilidad del Ti está acotada por el valor crítico para una polarización ferroeléctrica a todas las temperaturas.</p>	<p>tán y son explicadas en términos de las distancias interatómicas de la celda unitaria del rutilo.</p> <p><math>c</math> es independiente de la temperatura debido a las contribuciones diamagnéticas y de Van Vleck. La absorción libre se debe a los electrones libres o sueltos del oxígeno sobre reducción las bandas en las muestras reducidas creemos que son dadas al polarómetro de absorción. El medio de los sitios de Ti en el rutilo, la anisotropía y los altos valores numéricos de <math>\epsilon_0</math> hacen una excelente comparación con los del BaTiO<sub>3</sub>.</p>
Propiedades eléctrica y estudios a presión alta.	<p><math>\rho</math> (300 °K) <math>\sim 10^8 \Omega cm</math> para la estequiometría del rutilo; <math>E_n \sim 3.1-3.04</math> eV. La conducción de impurezas es normalmente predominante a bajas temperaturas.; nivel de donación encontrados son de 0.3-0.15 eV.</p>	<p>Bandas múltiples por conducción se muestran en los datos de <math>\rho</math>, <math>R_H</math> y <math>\alpha</math>. El efecto de la estructura de TiO<sub>2</sub> aún no se complementa como para poderla comprender. Los trabajos de Kawai y Mochizuki</p>

**Oxidos de Titanio. Continuación.**

Oxido y descripción del estudio	Datos	Notas y observaciones
<p>Propiedades térmicas y mecánicas. 1 Bandas y estructura del rutilo.</p>	<p>Las especies reducidas tienen baja resistividad (aprox <math>10^{-2}</math> a <math>10^4 \Omega \text{cm}</math>) son del tipo-n y exhiben anisotropía en <math>R_{\perp}</math>, <math>\mu_{\perp}</math> y <math>\rho</math>. Proporciones de anisotropía, <math>(\rho/\rho_0)</math> y <math>(R_{\perp}/R_0)_{\perp}</math>, varía de 2.0 a 3.5 y 0.2 a 2.5 respectivamente, exhiben además interesantes dependencias con la temperatura. <math>\mu_{\perp} = 0.1 \text{ cm}^2 / \text{V s}</math>, a <math>500^{\circ}\text{K}</math>; <math>\alpha</math> (<math>100^{\circ}\text{K}</math>) = <math>-1.0 \text{ mV} / \text{K}</math>, <math>m^* = 20 \text{ mg}</math>, <math>\alpha</math> muestra un gran phonon drag effect a <math>T</math> abajo de <math>20^{\circ}\text{K}</math>. En el rango de <math>881</math>-<math>1273^{\circ}\text{K}</math>, <math>\rho \propto \text{PO}_2^{-1/n}</math>, para <math>n</math> 4.4 a 5.7; <math>n=4</math> arriba de <math>1470^{\circ}\text{K}</math> acordes con la literatura; tanto la vacancia aniónica como las cationes intersticiales ocupan un rol significativo. <math>E_a</math> (<math>T &gt; 1000^{\circ}\text{K}</math>) = <math>1.8 \text{ eV}</math>. Los estudios de alta presión indican un fuerte decremento de <math>\rho</math> arriba de <math>6 \text{ Kbar}</math> (<math>d\rho/dP = -0.2 \times 10^4 \Omega \text{bar}^{-1}</math>); en un intervalo de <math>6</math>-<math>100 \text{ kbar}</math>; los cambios de <math>\rho</math> son pequeños (<math>d\rho/dP = 0.08 \Omega \text{bar}^{-1}</math>). Los datos de Kawal y Mochizuki indican que a presiones mayores a <math>2 \text{ Mbar}</math> la <math>\rho</math> del <math>\text{TiO}_2</math> disminuye con un factor de <math>10^6</math> y exhibe un comportamiento metálico.</p> <p>Ver referencia.</p> <p>Ver referencia</p>	<p>En las presiones altas sobre el comportamiento de la <math>\rho</math> del <math>\text{TiO}_2</math> son significativos; los datos de R-X a estas presiones altas se publican en la referencia.</p>

**2.2 OXIDOS DE VANADIO.**

Comenzaremos esta sección, diciendo que los sistemas vanadio oxígeno han sido estudiados ampliamente en una gran cantidad de trabajo publicados (ver ref.2.1).

Es bien sabido que los sistemas  $V_xO_y$  son de los más complejos. Se destacan compuestos estables como el  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  y el  $V_2O_5$  y se distingue la existencia de los llamados fases Magnéll de fórmula general  $V_nO_{2n+1}$  (para  $n=3,4$  y  $6$ )<sup>2</sup>.

Se sabe que el oxígeno forma soluciones sólidas con el vanadio metálico aproximadamente arriba del 11 por ciento en mol ( $VO_{0.4}$ ) distorsionando la estructura (red) cúbica del vanadio. El intervalo de  $VO_{0.5}$ - $VO_{0.8}$  no ha sido estudiada con precisión. Los amplios estudios hechos para el monóxido de vanadio, han encontrado que se tiene una amplia homogeneidad en el intervalo de composición del:  $VO_{0.85}$ - $VO_{1.27}$ .

**Tabla 2.2. Oxidos de Vanadio. Información recabada de la publicación: Transition Metal Oxides (ref. 2.1).**

Fases Magnéll, $V_nO_{2n+1}$	Estructura cristalina y temperatura de transición.	Estudios magnéticos, eléctricos DTA y de Mössbauer
$V_2O_5$ Estructura cristalina y propiedades magnéticas.	<p><math>b=3.68 \text{ \AA}</math>; <math>c=18.34 \text{ \AA}</math>; <math>b=95.62 \text{ \AA}</math>. El DTA no indica ninguna transición en el intervalo de 130 a <math>950^\circ\text{K}</math>.</p> <p><math>T=300^\circ\text{K}</math> Ortorómbica; grupo espacial, Pmmn; <math>Z=2</math>; densidad, <math>3.357\text{g/cm}^3</math> (obs.); <math>3.37\text{g/cm}^3</math> (calc.); <math>a=11.519\pm 0.006 \text{ \AA}</math>. <math>b=4.373\pm 0.002 \text{ \AA}</math>. <math>c=3.564\pm 0.002</math>. <math>=3.7\times 10^{-6}</math> cgs/g. TEC. (300-870) (<math>\times 10^6/^\circ\text{C}</math>): <math>\parallel^a</math>, 2.0; <math>\parallel^b</math>, 55.4; <math>\parallel^c</math>, 8.0; promedio 21.8; para policristalino, 3.0.</p>	$V_2O_5$ tiene una estructura tipo hoja corrugada y se predice anisotropía en los valores del TEC; esto se observa experimentalmente.
Propiedades eléctricas.	Intervalo, 77-450 <sup>o</sup> K: Semiconductor $\rho \sim 10^4 \Omega\text{cm}$ , $\alpha \sim 10 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ (negativo). $\alpha$ tiene un máximo a $250^\circ\text{K}$ . Se aprecia anisotropía en $\rho$ , $E_a$ y $\alpha$ . $\mu\text{D}$ se incrementa con la temperatura en el intervalo de 350 - 390 <sup>o</sup> K.	La anisotropía en las propiedades de transporte eléctrico son justificables debido a la particularidad de la estructura del $V_2O_5$ . Los parentesis en la dependencia de $\rho$ vs. $T$ pueden corresponder a cambios en el mecanismo de conducción (extrínseca a intrínseca).

2. Sin embargo, existen fases no identificadas en la región  $VO_2$ - $V_2O_5$

Teniendo en mente lo anterior resumiremos en la tabla 2.2 algunas de las propiedades más importantes de este tipo de sistemas, y en especial del pentóxido de vanadio.

### 2.3 SISTEMA: $V_2O_5 / TiO_2$ .

La determinación de la alta actividad y selectividad catalítica que presenta el sistema  $V_2O_5 / TiO_2$  (anatasa) en la oxidación parcial de hidrocarburos y otras reacciones de reducción<sup>3</sup>, ha motivado a los investigadores a estudiar tanto la estructura, la distribución de las especies del tipo  $VO_x$  dispersas, como su influencia en las propiedades catalíticas de estos materiales. Por lo tanto, la serie de fenómenos e interacciones; producto de los estudios realizados para este material catalítico, son el cimiento del diseño del presente trabajo de tesis. Esperamos que la descripción de estos puntos permitan al lector comprender de mejor manera la propuesta de ensayos y determinaciones experimentales destinadas a este documento.

#### 2.3.1 Estudios Desarrollados.

La serie de estudios desarrollados para el sistema Vanadia/Titania se distinguirá en términos de los diferentes métodos de preparación: impregnación húmeda e incipiente, y método sol-gel.

##### 2.3.1.1 Método de Preparación: Impregnación Húmeda

Las investigaciones relacionadas con el efecto que provee tanto el método de preparación (impregnación húmeda) como la concentración de pentóxido de vanadio sobre dióxido de titanio (como anatasa), han concluido que los óxidos de vanadio del tipo  $VO_x$  ( $V^{5+}$ ) están expuestos a los reactivos. La formación de dichas especies depende principalmente de la capacidad del soporte (área superficial) para captar un número determinado de monocapas; del tratamiento térmico; y como tal, del contenido de pentóxido de vanadio presente en el catalizador.

Pérez Zurita y otros (ref.2.2); basándose en la definición de monocapa<sup>4</sup>, concluyen que los óxidos de vanadio en la primera monocapa soportan monoxivanadilos o grupos monoméricos ( $V^{5+}=O$ ). Arriba de la monocapa se soportan dioxivanadatos complejos o vanadatos poliméricos ( $V^{5+}=O$ ) expuestos en la superficie del soporte (plano:010). Para concentraciones equivalentes a dos y cuatro monocapas se presentan depósitos de óxidos de vanadio desordenados del tipo

3. Cuando una monocapa vanadia está dispersa en el  $TiO_2$

4. 1 Monocapa =  $0.1\%wt. V_2O_5 / m^2$ .

monomérico y dioxi-vanadatos. Esto último tiene lugar mediante la formación de islotes en los que se puede marcar la presencia de uniones del tipo  $\text{VO} \cdots \text{VO}_2$  (es probable que puedan existir en otra fase proplamente como  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Para concentraciones equivalentes de cuatro o más monocapas (contenido alto de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) se describen especies que los autores denominaron como "paracristalinas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ " (caracterizable mediante difracción de rayos X). Esto tiene lugar mediante la formación de torres que acumulan el exceso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Respecto a este punto, Y. Saleh y otros (ref.2.3) publican un modelo de evolución de especies  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  en función de la temperatura de calcinación (fig.2.1) para concentraciones altas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Sus resultados exponen que a temperaturas elevadas (550-575°C) el vanadio cataliza la movilidad de la anatasa desestabilizando al soporte y favoreciendo la transición a rutilo<sup>5</sup>. La formación de una solución sólida de  $\text{V}^{4+}$  en el  $\text{TiO}_2$  (rutilo);  $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ , confirma de nueva cuenta lo reportado por Pérez Zurita y otros. Lo anterior nos muestra un cambio en el número de oxidación de las especies  $\text{VO}_x$ . Pérez Zurita, además reporta que la reducción del  $\text{V}^{5+}$  está determinada por el soporte y no por la técnica de preparación del catalizador.

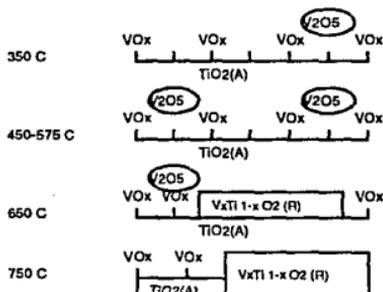


Figura 2.1. Modelo de evolución de especies  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  respecto a la temperatura de calcinación. Concentración alta de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Notemos que la formación de la monocapa de pentóxido de vanadio, no tiene lugar como especie cristalina. Esto llevó a los investigadores a estudiar la serie de fenómenos que ocurren entre la vanadía y la titania alrededor de la monocapa (concentraciones bajas de pentóxido de vanadio). Las investigaciones correspondientes culminaron en la determinación de la gran disposición que presenta

5. Se refleja en la notable pérdida del área superficial.

el sistema  $V_2O_5/TiO_2$  a formar crecimientos epitaxiales<sup>6</sup>. Lo anterior se enmarca en el trabajo de Kantcheva y otros (ref.2.4), los cuales expresan la factibilidad cristalográfica de exposición del plano (010) del  $V_2O_5$ <sup>7</sup> (exposición del grupo  $VO_x : VO$ ) y la predominancia de los planos: (001), (100) y (010) de la anatasa para promover crecimientos epitaxiales del óxido de vanadio en el soporte durante la impregnación.

Muchos investigadores han propuesto la fijación del grupo  $VO_4$  como entidad terminal (dos átomos de oxígeno) situados en el plano (001) de la anatasa. El modelo anterior se fundamenta en el hecho de que el efecto específico del soporte consiste en favorecer la formación de dióxido-vanadatos que contengan oxígenos reactivos; sin embargo, la desventaja de esto estriba en la no consideración del resto de los planos característicos de la anatasa por lo que no puede ser generalizado. En lo que respecta al rutilo (ref.2.5), la exposición del plano (010) del óxido de vanadio (expone al  $VO_x$  como:  $VO_2$ ) se deposita preferente en el plano (100) del rutilo.

Kantcheva también despierta la curiosidad de los investigadores en lo que se refiere a la modificación de las propiedades ácido-base de los catalizadores de vanadio en titanía con el fin de modificar las propiedades catalíticas de los materiales aquí tratados.

### 2.3.1.2 Método de Preparación: Impregnación Incipiente

Went T. y otros (ref.2.6), utilizando la técnica de espectroscopía Raman *in situ* (LRS) sobre del sistema  $V_2O_5/TiO_2$ , reportan la formación de las siguientes especies soportadas: el grupo monomérico (monóxido-vanadilo)  $V=O$ ; los vanadatos poliméricos; y cristales de  $V_2O_5$ . El análisis cuantitativo de las pruebas espectroscópicas Raman, demuestra que los grupos monoméricos predominan en los catalizadores de contenido bajo de vanadía. El incremento de la concentración de vanadía provoca la disminución del grupo monomérico para formar vanadatos poliméricos. La formación de los cristales de  $V_2O_5$  se lleva a cabo a expensas de los grupos poliméricos incrementándose así la dispersión de la vanadía en el soporte.

6. La vanadía nace y crece sobre la titanía por la orientación preferente que presenta la vanadía.

Para que exista un fenómeno epitaxial, debe de existir en las redes planos reticulares suficientemente densos que puedan coincidir y formar así una cara común entre los dos especies cristalinas. Sin embargo, esta condición geométrica no es suficiente, ya que además se requiere de fenómenos físicos que exijan el establecimiento de enlaces de cohesión entre los átomos y moléculas de las estructuras en contacto.

7. El plano (010) del  $V_2O_5$  expone preferentemente al grupo  $V=O$ , propiciando así un perfecto apareamiento del óxido de vanadio y la estructura de la anatasa. Se ha determinado que este grupo es el responsable de de los procesos de Oxidación Catalítica Selectiva.

Bajo atmósferas reductoras;  $H_2$ , los resultados obtenidos por el LRS revelan la existencia de grupos terminales de oxígeno  $V=O$  asociados con las especies monoméricas y poliméricas. Las pruebas de TPR y un TPO confirman que solamente un átomo de oxígeno por cada átomo de vanadio están involucrados en los procesos de reducción y reoxidación. La figura 2.2, condensa los resultados obtenidos por este grupo de investigadores. Es importante resaltar que estos estudios fueron llevados a cabo bajo medio ácido y a concentración variable de vanadía. En lo que se refiere a este último punto, la capacidad del soporte para captar la monocapa está excedida en un 9.8%, por lo tanto el valor de área superficial es muy pequeño.

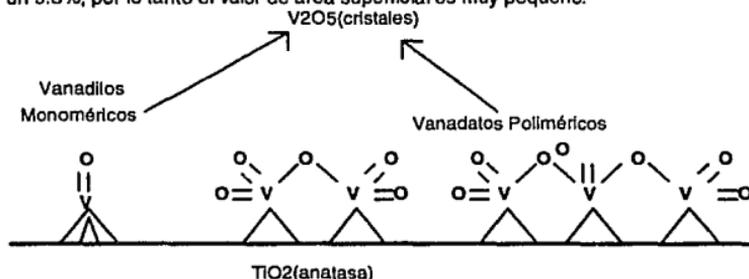


Figura 2.2. Esquema de especies dispersas del tipo  $VO_x$ . Concentración variable de vanadía. Exceso de la capacidad de la monocapa: 9.8%.

### 2.3.1.3. Método de Preparación: Sol-Gel

Handy E. y otros (ref.2.7), muestran que a través del método sol-gel los fenómenos de epitaxialidad se ven minimizados, ya que para un contenido del 10% en peso de  $V_2O_5$ . Según los resultados de difracción de rayos X, el vanadio está presente como  $V_2O_5$  cristalino a la temperatura de  $460^\circ C$  (este presenta orientaciones preferentes en el difractograma) y a  $674^\circ C$  (no hay cambio en la intensidad relativa de los picos correspondientes a los planos de mayor intensidad).

Los autores no reportan cambio alguno en el número de oxidación del  $V^{5+}$  en el sistema  $V_2O_5/TiO_2$ . A  $400^\circ C$  el  $TiO_2$  se comienza a definir como anatasa. A la temperatura de  $674^\circ C$  el  $TiO_2$  está presente como rutilo (debido a la fusión del vanadio). Lo anterior confirma que la presencia del vanadio cataliza el cambio de fase del soporte.

Lo anterior sugiere un valor alto del área superficial para un tratamiento térmico del orden de 400°C. Por encima de esta temperatura el área disminuye drásticamente, producto de la rápida transición de fase del soporte.

### **2.3.2 Comportamiento y Propiedades Catalíticas del Sistema Vanadia/Titania.**

En lo que se refiere a su comportamiento catalítico, los catalizadores basados en vanadia y titanía presentan una alta actividad y selectividad en diversos procesos de importancia industrial. Dentro de estos procesos podemos citar la oxidación de *o*-xileno, naftaleno, butadieno, y la amonólisis oxidativa de varios hidrocarburos aromáticos. Los sistemas vanadia y titanía también presentan un óptimo comportamiento en el proceso de reducción selectiva catalítica (SCR, p.s.i.) del NO con NH<sub>3</sub> en presencia de O<sub>2</sub>.

Los estudios de las estructuras y distribución de las especie VO<sub>x</sub> soportadas (para preparaciones catalíticas basadas en la impregnación húmeda) como responsables de las propiedades catalíticas de los materiales en estudio, han culminado en la fijación de que las interacciones entre cualquier sustrato y el catalizador dependen de las propiedades ácido-base del mismo (ver referencias anteriores). Lo anterior ha propiciado el desarrollo de investigaciones dirigidas a la modificación de las propiedades ácido-base mediante la incorporación de diversos promotores (normalmente iones alcalinos).

Handy reporta que los catalizadores vanadia y titanía preparados por el método sol-gel, exhiben un comportamiento catalítico; en reacciones SCR, similar al de los sistemas vanadia y titanía convencionales. En lo que respecta a las preparaciones basadas en impregnaciones incipientes, Went determina que las llamadas especies poliméricas soportadas son aproximadamente 10 veces más activas que las monoméricas. Las especies monoméricas son selectivas a la formación de N<sub>2</sub>. Los grupos poliméricos producen N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O. La concentración de O<sub>2</sub> no promueve efecto alguno en la selectividad de los grupos monoméricos; sin embargo, para las especies poliméricas un aumento en la cantidad de oxígeno aumenta la selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub>O.

## **2.4 SISTEMAS: M-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Soporte.**

### **2.4.1 Catalizador: K-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub>.**

Jingmin Zhu y otros (ref.2.8) caracterizan en este sistema la predominante formación de la monocapa de vanadio y la presencia de especies K<sub>x</sub>V<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

(específicamente:  $KVO_3$ ) en baja proporción. Las muestras monometálicas de  $K/TiO_2$  muestran que el potasio promueve la transición de fases de la anatasa a rutilo. Estas muestras presentan la formación de compuestos del tipo  $K_2Ti_5O_{11}$  a temperaturas de calcinación de  $500^\circ C$ . Lo anterior se traduce en la notable pérdida del área superficial de las muestras catalíticas con y sin promotor, a la temperatura antes citada.

Analogamente al sistema vanadia/titania, la actividad del catalizador  $K-V_2O_5 / TiO_2$ ; en la oxidación del tolueno, depende de las propiedades ácido-base del catalizador. Por tal motivo, la selectividad tiende a cambiar con el contenido de potasio en los materiales.

#### 2.4.2 Catalizador: $Na-V_2O_5 / TiO_2$ .

La adición de sodio al sistema vanadia/titania (ref.2.9, 2.10), favorece la formación de compuestos de la forma  $Na-V-O$  (como muestra seca). La concentración de sodio presente y el tratamiento térmico propicia la formación de óxidos bimetalicos de estequiometría variable:  $Na_xV_yO_z$ . El sodio interacciona con la vanadia para formar amalgamas del tipo  $Na_xV_2O_5$ . El valor de  $x$ , depende específicamente del contenido de sodio presente en el catalizador. En ningún momento se detectó compuesto alguno del tipo  $Ti-V-O$  o  $Ti-Na-O$ , con lo cual podemos descartar cambios en el número de oxidación de la titanía.

Aunque los autores no realizaron pruebas catalíticas de los catalizadores preparados; podemos inferir que la actividad catalítica de los mismos materiales en la oxidación de hidrocarburos, se verá disminuida por la formación de amalgamas en el sistema bimetalico soportado.

#### 2.4.3 Catalizador: $P-V_2O_5 / TiO_2$ .

Soria et.al (ref.2.11), exponen que la adición de ácido fosfórico al sistema vanadia/titania promueve la formación de especies cristalinas en los materiales. Estas especies se definen después de  $550^\circ C$  debido a la probable estabilización iónica del  $V^{4+}$  con oxígenos vacantes. Esto sugiere la falta de exposición de la especie  $VO^{2+}$  sobre la superficie del catalizador, ya que a temperaturas de reducción altas (mayores a  $500^\circ C$ ) esta especie no puede ser estabilizada fácilmente sobre el material catalítico, favoreciéndose así un cambio en el estado de oxidación de  $V^{5+}$  a  $V^{3+}$ . El ácido fosfórico; como promotor, induce también un incremento definido en las distancias entre iones de vanadio (por la presencia de grupos de vanadilo) producto de la probable formación de fosfatos de vanadio y de titanio.

El tratamiento del sistema con ácido fosfórico afecta significativamente la reducción del  $TiO_2$ , como lo indica la detección del  $Ti^{3+}$  a  $T \geq 200^\circ C$ . Lo anterior puede ser propiciado por la formación de algún fosfato de titanio ( se detectó a la especie  $Ti(HPO_4)_2$  por difracción de rayos X, y/o algunos otros fosfatos amorfos que pudieran haberse formado).

En lo referente a la actividad del material, se detecta una ligera pérdida en la reacción de SCR del NO con  $NH_3$ . Lo anterior se traduce en una ligera disminución de sitios activos (por parte de los iones de vanadio y los correspondientes al fósforo).

#### 2.4.4 Catalizador: $Ag-V_2O_5 / \gamma-Al_2O_3$ .

La impregnación de plata y vanadia en  $\gamma$ -alúmina (ref.2.12) y el correspondiente tratamiento térmico a  $520^\circ C$ , promueven la formación de  $AgVO_3$  (en varias de sus formas alotrópicas) principalmente. El incremento de la concentración de plata en el sistema propicia la formación de compuestos del tipo  $Ag_xV_2O_5^8$ . El vanadio sufre un cambio en el número de oxidación:  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$  y  $V^{3+}$  (este último en pequeña proporción). La reducción del vanadio (como muestra fresca y/o en las pruebas catalíticas) puede ser predicho en términos de un factor de reducción definido de la siguiente manera:

$$R = [V^{5+}_{Red}] : [V^{5+}] = [ (V^{4+}) + 2 (V^{3+}) ] * [ (V^{5+}) ]^{-1}$$

Después de haber operado el catalizador en la reacción de oxidación del benceno, se observa segregación de plata metálica a expensas de la descomposición del  $AgVO_3$ . La aparición de plata metálica provoca la formación de  $AgAlO_2$ ,  $Ag_2O$ .

La formación de los óxidos plata-vanadio soportados en la alúmina juegan un papel importante en la actividad catalítica de la oxidación del benceno. Sin embargo, la información recabada por los autores de este trabajo plantean que la relación de especies de el vanadio  $V^{5+} / V^{4+}$ , son las que determinan el desempeño óptimo del catalizador en la reacción.

#### 2.5 OXIDACION CATALITICA DE PROPILENO.

Los hidrocarburos de importancia industrial resultantes de la oxidación del propileno son los siguientes: óxido de propileno, acroleína, ácido acrílico, acrilonitrilo, acetona, a hexa-1,5-dieno y benceno principalmente.

8. El valor de x se acota entre los siguientes valores:  $0.29 \leq x \leq 0.40$

Mediante la acción catalítica de catalizadores de óxido de tallo y materiales basados en óxidos de tungsteno (IV) y tungstenatos de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  la oxidación del propileno hacia **óxido de propileno** es factible con una selectividad del 37% y un 40% de conversión de propileno. En lo que se refiere a los catalizadores de plata, estos producen principalmente dióxido de carbono y agua. Sin embargo, catalizadores basados en plata metálica y plata (I), ofrecen una selectividad del 14% hacia el óxido de propileno y un 34% de conversión de propileno.

Las reacciones catalíticas que han sido bien estudiadas en términos de la producción de **acroleína** selectivamente, son las referentes a catalizadores basados en óxidos cuproso y mezclas de óxidos: de bismuto y de molibdeno; de óxido de estaño y de molibdeno; de óxido de estaño y óxidos de antimonio; de óxidos de antimonio y de uranio; de óxidos de bismuto y de antimonio; principalmente.

Los catalizadores soportados de vanadia en titania (anatasa), no presentan selectividad alguna hacia la formación de algún hidrocarburo de importancia industrial.

En la bibliografía, se publican un sin número de catalizadores que presentan una alta selectividad hacia la producción de **acroleína**, **ácido acrílico**, **acrilonitrilo**, **acetona**, **a hexa-1,5-dieno** y **benceno**.

### **Simbología y Abreviaciones.**

1.  $R_H$  – Constante de Hall
2.  $T_t$  – Temperatura de transición
3. **TEC** – Coeficiente de expansión térmica
4.  $\alpha$  – Coeficiente de Seebeck (ángulo)
5.  $\beta$  – Angulo
6.  $\epsilon$  – Constante dieléctrica
7.  $\mu_D$  – Movilidad de Drift
8.  $\mu_H$  – Movilidad de Hall
9.  $\mu$  – Resistividad
10.  $\chi$  – Suceptibilidad magnética
11. **Z** – Número de moléculas por celda unitaria

## CAPITULO 3

---

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como se marcó en la parte introductoria de este documento; nuestro estudio está centrado en la determinación del efecto que causa la adición de Plata al sistema Vanadio-Titanio como Anatasa (en los límites de la Monocapa de Vanadio sobre Titanio), así como el efecto que provee el tratamiento térmico y la técnica de preparación (Impregnación Húmeda) en medio ácido y básico.

Lo anterior, hace necesario citar investigaciones previas que definen a la monocapa de Pentóxido de Vanadio sobre dióxido de titanio (titanio) con el fin de ampliar el marco de referencia del lector, y propiciar así un mejor entendimiento de la serie de preparaciones y ensayos diseñados en este trabajo de tesis.

La preparación sol-gel proporciona información complementaria referente a la serie de procesos e interacciones entre el soporte y las especies soportadas.

#### 3.1 DEFINICION DE MONOCAPA Y GENERALIDADES

Basados en los resultados de Pérez Zurita y otros (Ref. 3.1); una Monocapa de Pentóxido de Vanadio sobre Dióxido de Titanio se define cuando se presenta el 0.1% en peso de pentóxido de vanadio por cada metro cuadrado de área disponible de soporte<sup>1</sup>:

$$1 \text{ monocapa} = 0.1\% \text{ wt.m}^{-2}$$

Si analizamos la definición anterior, el requerimiento másico de  $V_2O_5$  resultante de la definición anterior, hará referencia a la concentración equivalente de  $V_2O_5$  (vanadio) para formar una monocapa de vanadio sobre dióxido de titanio<sup>2</sup>. Conforme a este resultado, los términos de 1.0 monocapa y 2.0 monocapas, estarán definidas

---

1. Ya que la densidad del ión  $IV(4+)$  en el plano (010) de la superficie de la anatasa corresponde al  $6.25 \text{ TV/nm}^2$ , haciendo que la proporción de  $Ti:V$  sea del 1:1.

2. La capacidad del soporte para captar una monocapa está en función del área superficial del mismo.

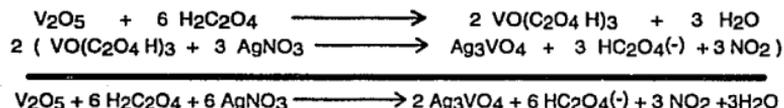
por el número de concentraciones equivalentes de  $V_2O_5$  respecto a la concentración de la monocapa.

### 3.1.1 Requerimiento Másico de Plata y Vanadio.

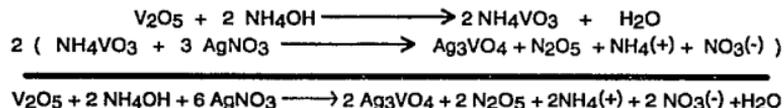
El centrar nuestro estudio en los límites de la monocapa, implica una incorporación másica de pentóxido de vanadio<sup>3</sup> pequeña. Por lo tanto, inicialmente el diseño experimental debe contemplar una adición másica de plata tal que garantice la formación de óxidos bimetalícos de plata y vanadio con el máximo contenido de plata y el mínimo de vanadio. El planteamiento del requerimiento másico estará definido por una estequiometría tal que favorezca la formación de Vanadato de Plata ( $Ag_3VO_4$ ) (este último compuesto cumple con la condición planteada anteriormente).

El requerimiento másico de plata (como nitrato de plata) al sistema vanadia/titania, está determinado por la serie de reacciones expuestas en la parte de abajo. Estas reacciones nos permiten establecer una estequiometría adecuada para adicionar la cantidad de nitrato de plata necesaria para formar Vanadato de Plata en los medios (ácido y básico); dentro de los cuales, pretendemos asociar efectos característicos provistos por la técnica de preparación utilizada en la generación de los catalizadores. La estequiometría en dichos medios, está determinada por las siguientes etapas:

#### Medio Acido:



#### Medio Básico:



3. El contenido porcentual de vanadia será del 4.1 %wt.

Partiendo de la definición de monocapa; y tomando en cuenta que la masa total de catalizador es de 5g, los requerimientos de plata como nitrato de plata (estequiométrica, 50% arriba y bajo de la estequiométrica) y de vanadia, se determina por la estequiometría que hemos fijado en los medios citados.

Podemos ver claramente que la relación estequiométrica en ambos medios es idéntica (  $V_2O_5 : AgNO_3g = 1 : 6$  ). Lo anterior muestra claramente que los requerimientos de nitrato de plata dependen únicamente del número de monocapas de las que se trate ( Una o Dos monocapas).

Recuerde que a lo largo de la tesis manejaremos constantemente el concepto de concentración equivalente de  $V_2O_5$ . Si este término no ha sido asimilado por el lector, le aconsejamos consultar el aparatado correspondiente en el capítulo 2.

#### Requerimiento de Pentóxido de Vanadio ( para formar Una y Dos monocapas ):

Tomando en cuenta que el área superficial de la Titania es de  $41m^2g^{-1}$ , la concentración equivalente de pentóxido de vanadio por monocapa será:

$$MV_2O_5 = MCV = (.1/100) * 5g * ( 41 m^2 g^{-1} ) = 0.2050 g de V_2O_5/ monocapa$$

Basados en lo anterior, el requerimiento de pentóxido de vanadio, como función del número de monocapas es el siguiente:

Concentración equivalente para formar Una Monocapa (  $CV_1$  ) :

$$CV_1 = 1.0 * MCV = 0.2050 g de V_2O_5$$

Concentración equivalente para formar Dos Monocapas (  $CV_2$  ) :

$$CV_2 = 2.0 * MCV = 0.4100 g de V_2O_5$$

#### Requerimiento de Nitrato de Plata.

La expresión general para calcular la masa de nitrato de plata respecto a las concentraciones equivalentes de Pentóxido de Vanadio ( número de monocapas ) es:

$$MAgNO_3 = CV_i * [ 6 * 169.88/181.88 ]$$

i, hace referencia al requerimiento de pentóxido de vanadio según el número de monocapas de las que se trate.

-Requerimiento de plata en términos de Una monocapa de  $V_2O_5$  (  $CV_1$  ) :

La masa estequiométrica de  $\text{AgNO}_3$  necesaria será:

$$\text{MAgNO}_3(1) = \text{MEA}(1) = 0.205 \cdot [6 \cdot 169.88/181.88] = 1.1489 \text{ g de AgNO}_3$$

-Requerimiento de plata en término de Dos monocapas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( CV2 ) :

La masa estequiométrica de  $\text{AgNO}_3$  está dada por:

$$\text{MAgNO}_3(2) = \text{MEA}(2) = 0.410 \cdot [6 \cdot 169.88/181.88] = 2.2978 \text{ g de AgNO}_3$$

Por lo tanto, la incorporación de  $\text{AgNO}_3$  para fijar requerimientos de 50 % abajo y arriba de la estequiométrica; respecto a la concentración equivalente de  $\text{V}_2\text{O}_5$  por monocapa, estará determinada por los siguientes factores:

Masa a la Mitad de la Estequiométrica de  $\text{AgNO}_3$  ( 50% ) :

$$\text{MMEA} = 0.5 [ \text{MEA} (n) ]$$

Masa Arriba de la Estequiométrica de  $\text{AgNO}_3$  ( 50% ) :

$$\text{MAEA} = 1.5 [ \text{MEA} (n) ]$$

La Información referente a los requerimientos máxicos se condensa en la sección de cuadro de muestras.

" n " hace referencia al número de monocapas en las últimas expresiones.

### 3.2 DESCRIPCION EXPERIMENTAL.

Antes de describir las técnicas de preparación utilizadas, debemos señalar que el tratamiento experimental contempla la manipulación dos tipos genéricos de muestras catalíticas (Monometálicas y Bimetálicas) bajo las condiciones de la monocapa.

Teniendo en mente lo anterior, la parte experimental correspondiente a la preparación de los catalizadores<sup>4</sup> se basa en la aplicación del método **Impregnación**

4. Es conveniente señalar que los métodos de preparación están definidos por la Impregnación Húmeda y el Sol-Gel como alterno-compartivo (este punto será tocado en la sección correspondiente a la discusión de resultados).

Húmeda, y específicamente en el uso de dos técnicas de impregnación: *Impregnación Sucesiva* y *Coimpregnación* en medio ácido y básico<sup>5</sup>.

Lo anterior, es una de las partes medulares del presente trabajo de tesis; ya que mediante los resultados arrojados por las pruebas experimentales, nos permitirán asociar efectos y propiedades características entre las especies impregnadas con el soporte (TiO<sub>2</sub>).

La información técnica de los materiales y soluciones utilizados en la preparación de los catalizadores, se presenta en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1 Información Técnica de Reactivos y Materiales.**

<p><b>- V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>            PM = 181.88 g/gmol (Aldrich Ch. Comp.Inc.) Pureza = +99.6 % .</p>	<p><b>- TiO<sub>2</sub> (Anatasa)</b>            Especificación = DC - 3132            Sg = 41 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>            ρ = 1.05 g cm<sup>-3</sup>            Vp = 0.32 cm<sup>3</sup> g            Compression Strength = 4 Kg / p            Pureza = Total.            Ad. de H<sub>2</sub>O = 33 %            Diám.de Partíc. = 3 mm.            Mallado = 40 ≤ mesh ≤ 100</p>
<p><b>- AgNO<sub>3</sub></b>            PM = 169.88 g/gmol</p>	
<p><b>- Soluciones utilizadas</b>            [ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ] = 1.0 M            [ NH<sub>4</sub>OH ] = 1.0 M</p>	

A continuación, describiremos algunos de los aspectos más importantes sobre la Preparación de los Catalizadores, Caracterización de los Catalizadores (Tratamiento Térmico, Difracción de Rayos X, Parametros de Red), y Propiedades Catalíticas (Oxidación de Propileno) de los materiales obtenidos.

### 3.2.1 Preparación de Catalizadores Soportados.

#### - Impregnación Húmeda.

---

5. Los valores de pH ( 0.8 y 10.5 ) quedarán determinados por la concentración de los disolventes usados.

Los aspectos teóricos acerca de este método, ya han sido tratados en el capítulo uno. Por tanto, únicamente citaremos la serie de pasos que hay que seguir para preparar los materiales catalíticos mediante este método.

#### A. MEDIO ACIDO (*Impregnación Sucesiva*):

##### Primera Impregnación.

- Calentar moderadamente la solución acuosa de ácido oxálico (30 ó 40 ml) hasta una temperatura de 30°C.
- Disolver lentamente el  $V_2O_5$  en la misma solución con agitación constante.
- Medir el pH de la solución resultante (pH ~1.0).
- Agregar lentamente el  $TiO_2$  al sistema generado, manteniendo la agitación constante<sup>6</sup>.
- Elevar lentamente la temperatura del sistema agitado hasta 50 °C ó 60 °C.
- Llevar a sequedad manteniendo una agitación constante durante 2 horas; respetando el intervalo de temperatura señalado.
- Tener cuidado de no perder masa de catalizador durante esta última etapa.
- Esté plenamente seguro de haber eliminado el ácido oxálico<sup>7</sup> remanente en el sistema. Si es necesario eleve la temperatura hasta 80°C o más para garantizar la remoción de éste compuesto.

##### Segunda Impregnación.

- Preparar una solución de  $HNO_3$  en agua tridestilada cuyo pH esté entre 0.8 y 1.0.
- Eleve la temperatura de la solución preparada hasta una temperatura de 30°C.
- Agregar el Nitrato de Plata a la solución ácida (hasta disolución total). Agite el sistema.
- Agregar la masa catalítica resultante de la primera impregnación al sistema agitado.
- Caliente el sistema hasta una temperatura de 75 ó 80°C. Cuide la agitación para garantizar una buena impregnación y además para no perder material del sistema.

---

6. Esté plenamente seguro de que en el sistema sólo coexistan dos fases : líquida y sólida (debida a la Titania).

7. Se pueden presentar problemas de precipitación ( formación de oxálato de plata).

- De nueva cuenta lleve a sequedad el sistema con agitación constante durante 2 horas respetando el intervalo de temperatura señalado.
- Registre datos característicos de las muestras preparadas por este método.

#### B. MEDIO BASICO( *Colmpregnación* ):

- Calentar moderadamente la solución de hidróxido de amonio (30 ó 40ml) hasta una temperatura de 30°C.
- Disolver lentamente el  $V_2O_5$  en el Hidróxido de Amonio. Agite constantemente hasta disolver totalmente la vanadia.
- Disolver el  $AgNO_3$  en la misma solución. Si es necesario agregué un poco más de  $NH_4OH$ .
- Medir el pH de la solución resultante (pH ~10.5).
- Agregar  $TiO_2$  lentamente al sistema. Mantenga una buena agitación del sistema para favorecer una buena impregnación del soporte.
- Elevar lentamente la temperatura del sistema hasta 50 ó 60 °C.
- Llevar a sequedad con agitación constante durante 2 horas respetando el intervalo de temperatura señalado.
- Tener cuidado de no perder masa de catalizador durante esta última etapa, ya que el material catalítico resultante tiende adherirse a las paredes del recipiente.
- Registrar datos característicos de las muestras preparadas por este método.

#### - Método Sol - Gel :

##### MEDIO BASICO:

- Hervir 204 ml de alcohol etílico durante unos minutos manteniendo el volumen constante.
- Adicionar 13.645 ml de Tetra-isopropóxido de Titanio. Mantener agitación constante durante 2 horas.
- Disolver el  $V_2O_5$  y el  $AgNO_3$  en aproximadamente 40 ml  $NH_4OH$  [ 1 M ]
- Agregar 2 ml de  $NH_4OH$  y 2 ml de  $H_2O$  al sistema generado anteriormente. Agitar durante una hora más. Enfriar el sistema a temperatura ambiente.
- Añadir la solución preparada que contiene los metales ( Ag - V ).
- Dejar reposar el sistema hasta que se forme el gel.

### 3.2.2 Cuadro de Muestras.

En la tabla 3.2, se muestran los requerimientos masicos de las preparaciones Bimetálicas en los medios acido y básico. Del mismo modo, en la tabla 3.3, hace referencia a la misma información para las preparaciones Monometálicas soportadas en la Titania.

Las muestras catalíticas ácidas, están preparadas por Impregnación Sucesiva.

Las muestras catalíticas básicas son preparaciones hechas por Coimpregnación.

Tabla 3.2 Muestras Bimetálicas Soportadas en  $TiO_2$  ( Impregnación húmeda)

Muestra	Concent. Equiv de $V_2O_5$		pH T=40 °C	Plata como : $AgNO_3$			Masa de $TiO_2$ (g)
	CV1 (4.1 %)	CV2 (8.2 %)		MMEA (11.48 %)	MEA (22.98 %)	MAEA (34.46 %)	
1AVA(3)	0.2050		0.8	0.5744			4.2206
1AVA(6)					1.1489		3.6461
1AVA(9)						1.7233	3.0717
1AVB(3)	0.2050		10.5	0.5744			4.2206
1AVB(6)					1.1489		3.6461
1AVB(9)						1.7233	3.0717
2AVB(6)		0.4100	10.5		2.2978		2.2922
2AVBIS(6)		0.4100	10.5		2.2978		2.2922

Con el fin de extrapolar los efectos de que provee la técnica de preparación, se hizo necesaria la preparación de la muestra 2AVBIS(6), la cual fue preparada en medio básico por Impregnación Sucesiva.

Por lo tanto, los resultados obtenidos de esta muestra serán comparados con los obtenidos de la muestra 2AVB(6), con el fin de extrapolar y comparar efectos característicos asociados a las dos técnicas de preparación sobre el catalizador resultante<sup>8</sup>.

8. Estas muestras fueron elegidas para determinar el efecto de los dos técnicas de Impregnación, ya que ambas preparaciones, poseen las concentraciones más altas de Vanadio y Plata.

En la tabla 3.2., se anexa el contenido de por ciento en peso del contenido de plata (como nitrato de plata) y de vanadía. Este dato lo incorporamos a estas tablas, porque son las que nos definen a los números entre parentesis que parecen al lado de las etiquetas de cada muestra. Estos números definen una relación porcentual aproximada de plata respecto al vanadio ( Plata(cómo AgNO<sub>3</sub>) % / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> % ) presente en cada catalizador preparado.

**Muestra : Clave(Plata(cómo AgNO<sub>3</sub>) % / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> %)**

**Tabla 3.3. Muestras Monometálicas Soportadas en TiO<sub>2</sub> ( Impregnación húmeda)**

Muestra	Conc. Equiva de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		pH T=40 °C	Requ de Plata como AgNO <sub>3</sub>			Masa de TiO <sub>2</sub> (g)
	CV1	CV2		MMF	MEA	MAEA	
1CVA	0.2050		0.8				4.7950
1CVB			10.5				4.7950
2CVA		0.4100	0.8				4.5900
2CVB			10.5				4.5900
1AGA			0.8		1.1489		3.8511
1AGB			10.5		1.1489		3.8511
2AGA			0.8			1.7233	3.2767
2AGB			10.5			1.7233	3.2767

### 3.2.3 Caracterización de Catalizadores.

#### 3.2.3.1 Tratamiento Térmico:

A continuación se describe la serie de tratamientos aplicados a las muestras catalíticas:

1. Todas las muestras secas, fueron sometidas a un Análisis Termogravimétrico y a un Análisis Térmico Diferencial. El equipo donde se realizaron dichas pruebas experimentales es el siguiente:

**Termoanalizador Sistema 2000, de DuPont. Modulos: TG951 y DTA.**

Este equipo esta montado en la División de Postgrado de la Facultad de Química, de la UNAM.

2. Todas las muestras preparadas por impregnación húmeda, fueron calcinadas por espacio de 2 horas a las siguientes temperaturas: 200 °C, 510 °C y 800°C.
3. La muestra resultante del método sol-gel; al igual que las anteriores, se sometieron a 2 horas de calcinación a las temperaturas de: 200°C, 510°C y 800°C. A diferencia de las otras muestras, se fijó un tiempo de 30 min. para alcanzar la temperatura de calcinación deseada.
4. La muestra sol-gel fue sometida a una termodifracción para ampliar y e identificar procesos y especies que tenan lugar en nuestro sistema catalítico producto de la calcinación de las muestras.

### 3.2.3.2 Pruebas de Difracción de Rayos X (Radiocristalografía) .

- Todas las muestras calcinadas a las temperaturas correspondientes, se sometieron a pruebas de Difracción de Rayos X para identificar las diferentes especies cristalinas soportadas en la titania.  
Como se establecio en el capítulo dos, la técnica mediante la cual básamos la caracterización de especies es la Ley de Bragg; por lo tanto, solamente describiremos la serie de operaciones y manipuleo de las muestras catalíticas utilizadas para hacer estas determinaciones experimentales.
- La caracterización comprendió el barrido de ángulos ( $2\theta$ ) desde un valor de 15.0 hasta 75.0. El aparato en donde se realizarón dichas corridas es un **Difractómetro Siemens D- 500**, con radiación de Cu-K( $\alpha_1$ ) ( $\lambda_{Cu} = 1.54056$  ). Este aparato consta de Monocromador de A Secundario y Sistema de Computo Acoplado Siemens: SICOMP PC 32 - 05. Este equipo está instalado en la UAM, unidad Iztapalapa

### 3.2.3.3 Parámetros de Red.

La determinación de los parámetros de red se llevó a cabo mediante la adición de un estandar interno. Dicho estandar fue el Carbono Grafito.

Por tener la anatasa y el rutilo una estructura tetragonal, el número de parámetros a determinar se reducen a dos<sup>9</sup>. Para este tipo de simetría la distancia interplanar se define como:

$$d_{hkl} = [ (h^2/a^2) + (k^2/a^2) + (l^2/c^2) ]^{-1/2}$$

9. Deacuerdo al tipo de estructura:  $a_0 = b_0$  y  $c_0$

Los planos tomados para determinar estos dos parámetros son los siguientes:

<b>Soporte</b>	<b>Plano(i)</b>	<b>Intervalo(i)2<math>\theta</math></b>	<b>Plano(j)</b>	<b>Intervalo(j)2<math>\theta</math></b>
<b>Anatasa</b>	<b>101</b>	<b>24<math>^{\circ}</math> - 28<math>^{\circ}</math></b>	<b>004</b>	<b>36<math>^{\circ}</math> - 39<math>^{\circ}</math></b>
<b>Rutilo</b>	<b>110</b>	<b>25<math>^{\circ}</math> - 29<math>^{\circ}</math></b>	<b>101</b>	<b>35<math>^{\circ}</math> - 40<math>^{\circ}</math></b>

La técnica de determinación de dichos parámetros es la siguiente:

- Ubicar dos planos para resolver el número de incógnitas.
- Elegir al estándar interno con el fin de eliminar las fuentes de error<sup>10</sup>. En nuestro caso utilizamos carbono grafito.
- Adicionar una cantidad de estándar tal que sea comparable con la intensidad del pico (plano) elegido.
- Situar un intervalo apropiado (2 $\theta$ ) para obtener complementamente los picos tanto del estándar como el de la muestra problema.
- Correr el difractograma a un paso lento para detallar perfectamente la curva de los picos correspondientes.
- Precise los ángulos al cual aparece el máximo de los picos del estándar y de la muestra en estudio.
- Con el valor del ángulo, determinar el valor de  $d_{hkl}$  mediante la aplicación de la ley de Bragg a la longitud de onda correspondiente. Este procedimiento se hace para los dos picos de la muestra problema.
- Con los valores de  $d_{hkl}$ , resolver el sistema y calcular los parámetros de red.

Este es el método clásico para determinar parámetros de red. El sistema SICOMP PC 32 - 05, también ofrece un programa que permite determinar estos parámetros. No utilizamos este recurso, ya que esto privaría al que suscribe del conocimiento básico de la técnica utilizada para realizar la determinación de los parámetros que definen la simetría de la red del tipo de soporte utilizado en este trabajo de investigación.

### 3.2.3.4 Áreas Superficiales.

La determinación del área superficial para cada catalizador fue hecho mediante la aplicación del método BET. El equipo utilizado para realizar estas determinaciones fue un aparato Micromeritics. Este está instalado en la UAM-iztapalapa.

El gas acarreador utilizado en estas pruebas experimentales fue el nitrógeno.

10. Las fuentes de error son las debidas a: la electrónica, preparación de la muestra, refracción.

La relaciones de PSTP/PS del gas acarreador comprendio un intervalo desde 0.20 hasta 0.31; para determinar el valor de las áreas correspondientes.

### 3.3 Propiedades Catalíticas ( Oxidación de Propileno).

Los catalizadores soportados (monometálico y bimetálico), se probaron en un sistema diseñado para la Oxidación de Propileno ( Reactor de Lecho Fijo ). Dicho sistema está instalado en el Area de Ingeniería Química I.P.H. de la UAM, Unidad Iztapalapa.

Las condiciones base de reacción son:

Flujo total de alimentación :	93.74 ml / min.
Composicion Volumétrica:	
Y <sub>Aire</sub>	20.0% (1Kg/cm <sup>2</sup> )
Y <sub>Propileno</sub>	80.0 % (1Kg/cm <sup>2</sup> )

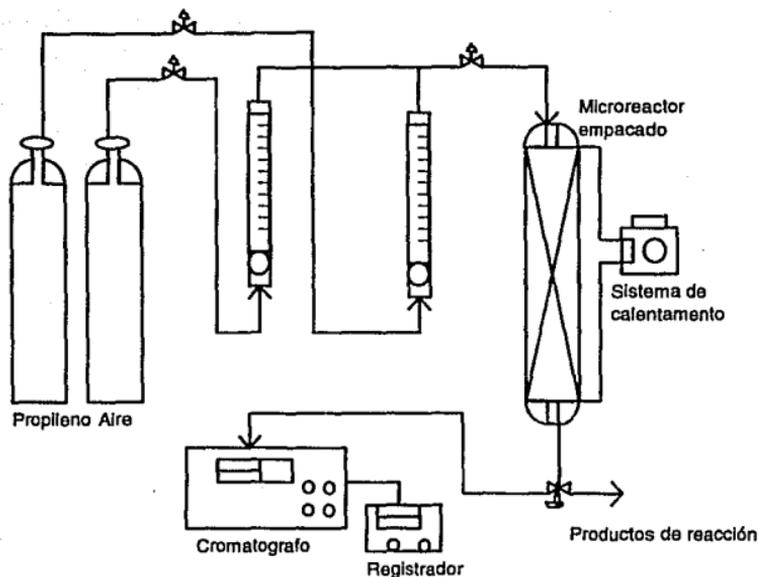
El stock de catalizador fue:

Masa de Catalizador:	0.05 g	( 40 ≤ mesh ≤ 100 )
Masa de Cerámica :	0.20 g	( 40 ≤ mesh ≤ 100 )

Equipo de Reacción:

Nuestro sistema reaccionante fue básicamente: un microreactor empacado de lecho fijo<sup>11</sup>, medio de calentamiento y su correspondiente sistema de detección cromatográfico acoplado para monitorear productos de reacción y alimentación.

11 . El reactor es la hecho de vidrio Pyrex ( límite máximo de calentamiento: 530o C ). El empaque fue fibra de vidrio.



#### **Tratamiento de la Masa Catalítica ( Activación ) y Reacción.**

- Se utilizaron 0,05g de catalizador mezclados con 0,2g de cerámica<sup>12</sup>. El tratamiento para la **activación** del catalizador, consistió en hacer pasar un flujo de oxígeno (18.7438 ml/min) sobre el catalizador por espacio de 2 horas a 400°C.
- La gama de temperaturas elegida para determinar conversión, rendimientos, actividad y selectividad de los catalizadores, fue desde 200°C hasta 470°C a intervalos de 30°C entre cada temperatura.
- El tiempo de reacción para cada temperatura fue de 2 horas, término en el cual se realizaban por lo menos 3 monitoreos cromatográficos de productos de reacción y alimentación.

<sup>12</sup> . La adición de la cerámica, se hizo con el fin de homogeneizar la temperatura en el lecho, a las condiciones de reacción impuestas.

Las muestras catalíticas que fueron probadas en la reacción de la oxidación de propileno son las expuestas en la tabla 3.3 a su respectiva temperatura de calcinación.

**Tabla 3.4. Catalizadores probados en la oxidación de propileno.**

MUESTRA	TEMPERATURAS DE CALCINACION		
	400	510	800
1AVA(6)		X	X
1AVB(6)	X	X	X
1AVB(9)		X	
1AGA		X	
1AGB		X	
2AVBIS(6)		X	
1AVSGB	X	X	

La elección de las muestras anteriores, muestra el diseño experimental para poder obtener resultados comparables del comportamiento catalítico de las muestras preparadas. En el cuadro anterior, podemos ver que la muestra 1AVA(6), es la que presenta mayores pruebas referentes a la reacción de oxidación, por lo que podemos inferir que dicha muestra es la que presenta propiedades catalíticas más relevantes que la del resto de las muestras.

Aunque la producción de hidrocarburos de importancia comercial es pequeña, los resultados y su tratamiento son por demás interesantes.

## CAPITULO 4

---

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

Este cuarto capítulo del documento de tesis, presenta los resultados experimentales relacionados con las características propias de los catalizadores preparados. Por lo tanto, el desarrollo del presente capítulo abordara primeramente, todo lo referente a la determinación de las **Propiedades Fisicoquímicas** (*Naturaleza y Estructura de los Compuestos Químicos; Textura de catalizadores*) de los materiales catalíticos preparados. En segundo término, se hará mención de aquella serie de pruebas desarrolladas para obtener información referente de **Propiedades Catalíticas** de los materiales preparados.

- El primer bloque de resultados engloba la siguiente información: Análisis Térmico: Diferencial y Termogravimétrico; Difracción de Rayos X : caracterización de especies soportadas; y por último Areas Superficiales.
- El segundo bloque de información expone resultados de Conversión de Propileno, Rendimiento, Activida Catalítica, y Selectividad.

#### 4.1 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.

##### 4.1.1 Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico.

Estas pruebas se llevaron a cabo en la División de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M. . Los gráficos obtenidos se publican en el anexo correspondiente a esta sección.

Los análisis fueron hechos en dos atmósferas diferentes: Aire y N<sub>2</sub>.

Los resultados obtenidos, se presentan en grupos que contemplan las siguientes características:

- Preparaciones Ácidas con una concentración equivalente a Una Monocapa de Pentóxido de Vanadio sobre Titania, y concentración variable de Plata.
- Preparaciones Básicas con requerimientos máxicos de Plata, Vanadio y Titania definidos por la monocapa.

**A. Análisis Térmico Diferencial (DTA).****CATALIZADOR: 1AVA(3)**

Aunque los DTA obtenidos en atmósferas de aire y de  $N_2$  son muy diferentes, en ambas atmósferas aparece un pico exotérmico común. Dicho pico aparece alrededor de  $290^{\circ}C$ . Aparte de estos dos puntos no hay cambios relevantes en ambas gráficas.

**CATALIZADOR: 1AVA(6)**

La gráfica de DTA tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno presentan un pico exotérmico alrededor de  $276^{\circ}C$ .

El DTA corrido en atmósfera de aire, presenta un punto de inflexión a  $348.21^{\circ}C$ . Otros dos puntos de inflexión aparecen a  $830.36^{\circ}C$  y a  $953.57^{\circ}C$ . En el DTA corrido en atmósfera de nitrógeno no presenta picos semejantes a los anteriores.

**CATALIZADOR: 1AVA(9)**

En esta muestra catalítica, el pico exotérmico se localiza ahora en  $294.64^{\circ}C$  en ambos diagramas.

El DTA obtenido en atmósfera de aire, muestra varios puntos de inflexión a:  $464.29^{\circ}C$ ,  $566.96^{\circ}C$  y a  $758.93^{\circ}C$ .

Los resultados en atmósfera de nitrógeno no presenta variaciones relevantes.

**CATALIZADOR: 1AVB(3)**

En los DTA corridos en las atmósferas citadas, se observa la presencia de un pico exotérmico. En atmósfera de aire dicho pico aparece a  $257.14^{\circ}C$ . En atmósfera de nitrógeno, el pico exotérmico aparece a  $267.86^{\circ}C$ .

**CATALIZADOR: 1AVB(6)**

Los DTA corridos para esta muestra, no presenta picos comunes; sin embargo, podemos observar que en las pruebas en aire aparece un pico exotérmico a  $301.34^{\circ}C$  y un endotérmico a  $386.16^{\circ}C$ . Además de estos puntos, ya no hay información importante que pueda proporcionar información de un cambio de estructura o fusión de algún compuesto.

El DTA obtenido en atmósfera de nitrógeno, presenta picos endotérmicos y exotérmicos comunes. Estos aparecen a  $249.11^{\circ}C$  y el otro a  $281.25^{\circ}C$ , respectivamente. Por lo demás, en ambos gráficos no se observan cambios relevantes

que nos permitan inferir cambios en la estructura o formación de compuestos soportados.

**CATALIZADOR: 1AVB(9)**

El DTA corrido tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno, muestra dos picos endotérmicos. En atmósfera de aire aparecen en 258.93°C y a 435.27°C. En atmósfera de nitrógeno aparecen en 319.20°C y a 433.04°C.

Sugerimos al lector revisar el anexo correspondiente a esta sección.

**B. Análisis Termogravimétrico ( TGA )**

**CATALIZADOR: 1AVA(3)**

Las pruebas hechas en atmósfera de aire, exponen cuatro cambios porcentuales de peso importantes. Los cambios son 99.07%, 98.99%, 95.82%, y 97.33%. Estos cambios acontecen respectivamente, a 113.84°C, 203.12°C, 301.34°C y después de 627.29°C.

El TGA obtenido en atmósfera de nitrógeno, presenta también cuatro variaciones importantes de peso. Estos son 99.01%, 98.43%, 95.36%, y 95.9%. Dichas fluctuaciones tienen lugar a las siguientes temperaturas: 111.61°C, 254.46°C, 330.36°C y después de 698.66°C, respectivamente.

Como podemos ver, las pérdidas de peso son las mismas en ambas atmósferas, las cuales muestran una pérdida porcentual máxima común del orden del 4.5%. La tendencia de ambos TGA es la misma, ya que los dos gráficos exponen primeramente una pérdida considerable de peso y luego tienden a recuperar parte del mismo.

**CATALIZADOR: 1AVA(6)**

Las fluctuaciones de peso que tienen lugar en atmósfera de aire son: 99.78% (111.61°C), 99.57% (238.84°C), 97.36% (294.64°C), y 99.08% (812.50°C).

Las variaciones de peso en atmósfera de nitrógeno son: 99.5% (128.57°C), 93.24% (305.36°C), y 98% (temperaturas mayores de 720.54°C).

Como podemos observar, en atmósfera de aire la pérdida máxima de peso es del 2.64%, mientras que las pruebas correspondientes en atmósfera de nitrógeno son del orden de 6.76%. Por lo tanto, aunque la tendencia de ambos TGA es la misma, los resultados muestran disminuciones de peso porcentual muy diferente.

**CATALIZADOR: 1AVA(9)**

En aire, las fluctuaciones de peso son: 99.57% (111.61°C), 99.46% (223.21°C), 93.24% (301.34°C), y 92.86% (986.15°C).

En atmósfera de nitrógeno, las pérdidas son: 99.26% (111.61°C y 232.14°C), 93.08% (299.11°C), y 92.50% (736.61°C). Para este catalizador el decremento porcentual de peso en las dos atmósferas probadas, son del 7.0%.

**CATALIZADOR: 1AVB(3)**

Los resultados la disminución de peso, en aire son: 97.92% (87.05°C), 93.60% (254.46°C), 92.19% (386.16°C), y del orden del 92.00% (temperaturas mayores a 767.86°C).

El TGA corrido en atmósfera de nitrógeno da los siguientes resultados: 98.05% (102.68°C), 83.31% (270.09°C), y del orden del 92.1% (a partir de 991.07°C).

Es notable la diferencia de la tendencia de estas respecto a las obtenidas con las preparaciones ácidas. Notemos que en estas preparaciones básicas se observa una pérdida de peso mucho mayor.

**CATALIZADOR: 1AVB(6)**

Las variaciones importantes de peso para las pruebas hechas en aire son: 97.25% (98.21°C), 94.67% (223.21°C), 90.89% (279.02°C), 89.73% (348.21°C), y del orden de 86.00% (temperaturas mayores a 830.36°C).

EL TGA obtenido bajo atmósfera de nitrógeno muestra los siguientes cambios: 98.12% (111.61°C), 91.88% (279.02°C), 87.86% (424.11°C), y del orden del 87.0% (temperaturas mayores a 758.93°C).

Para estas muestras catalíticas, el TGA muestra una pérdida de peso mayor respecto a las anteriores.

**CATALIZADOR: 1AVB(9)**

En aire, el TGA presenta tres cambios de peso: 96.51% (111.61°C), 89.09% (281.25°C), y 79.78% (a partir de 448.66°C).

EL TGA correspondiente a la atmósfera de nitrógeno presenta lo siguiente: 96.00% (127.23°C), 78.57% (493.73°C), y del orden de 77.56% (a partir de 607.14°C).

Con la presentación de estos resultados, concluimos esta importante sección correspondiente al análisis térmico.

#### 4.1.2 Difracción de Rayos X

En esta sección del capítulo, se caracteriza tanto el soporte como a los óxidos bimetalícos cristalinos soportados en función de la temperaturas de calcinación; método y medio de preparación. A cada especie caracterizada se le adjunta el correspondiente número de tarjeta que lo caracteriza como compuesto cristalino, de acuerdo a lo reportado por la JCPDS.

**Catalizadores Monometalícos:  $V_2O_5/TiO_2$  : 1CVA, 1CVB**  
**Ag /  $TiO_2$  : 1AGA, 1AGB, 2AGA, 2AGB**

Los catalizadores que analizaremos, se caracterizan por tener concentraciones másicas de plata y vanadia impuestas por los requerimientos para formar una monocapa<sup>1</sup>. Los resultados correspondientes a las preparaciones monometalícas de vanadio y monometalícas de plata, se publican en la figura 4.1. En dicho diagrama se compara el efecto provisto por el medio de preparación, en términos del tipo de estructuras cristalinas formadas. Debemos señalar de antemano que la altura relativa de los picos de difracción del soporte y de los compuestos soportados se mantiene sin cambio.

En esta gráfica vemos los catalizadores de vanadio, no presentaron ninguna especie cristalina soportada del tipo  $V_xO_y$ . El tratamiento térmico del catalizadores a 800°C presenta las dos fases de la titania (sólo se detectan trazas de anatasa). En lo que se refiere al resto de temperaturas de calcinación, en los difractogramas sólo se identificó la Anatasa<sup>2</sup>. La figura 4.2, muestra el difractograma obtenido para el sistema vanadia/titania.

Las especies identificadas en este sistema se condensan en la figura 4.1 con el número de tarjeta que los caracteriza como compuesto cristalino. Las especies identificadas a través de difracción de rayos X, son las mismas independientemente del medio y técnica de preparación.

1. Requerimientos: Vanadio, 2.2926%

Plata: 14.5902% y 21.8847%.

2. Esto es acorde a lo reportado por Pérez Zurita y Otros ( ref. 4.1)

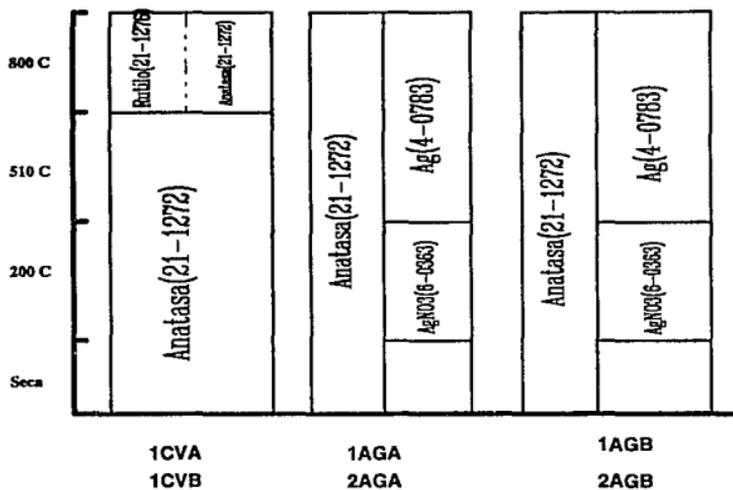
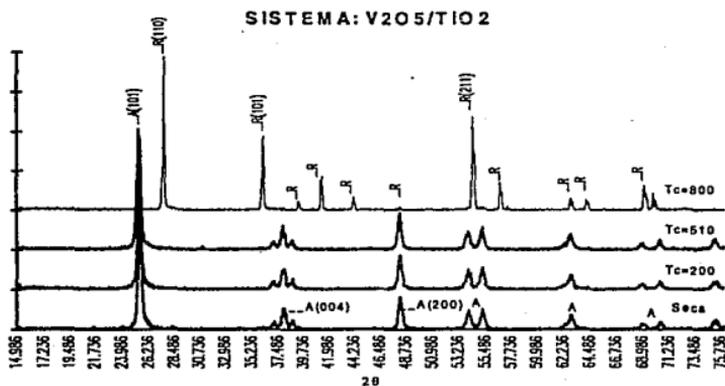


Figura 4.1 Caracterización de los Óxidos Monometálicos de Plata o de Vanadio Soportados en Titania. Preparaciones ácidas y básicas.



Por otro lado, los resultados radiocristalográficos de los catalizadores de plata, son quizás de los más relevantes en la investigación hecha en este trabajo. Es importante observar que los resultados obtenidos en medio ácido o básico, fueron idénticos en todo el intervalo de temperaturas de calcinación. Así pues, podemos ver que después de calcinar a 200°C, 510°C y 800°C, encontramos nitrato de plata para la primera y plata metálica para las dos últimas.

En estas preparaciones monometálicas de plata aparece un resultado que nos habla directamente del tipo de interacciones que se presentan entre las especies cristalinas soportadas y el soporte mismo. Lo anterior se verifica ante la visible estabilización del soporte (Anatasa), pues este no cambia de fase a la temperatura de 800°C.

Dicho resultado nos intuir una serie de interacciones entre los compuestos soportados y el soporte de los catalizadores preparados. El complemento de este último resultado con el resto de ensayos experimentales nos permitirán determinar propiedades fisicoquímicas y catalíticas particulares para cada catalizador preparado.

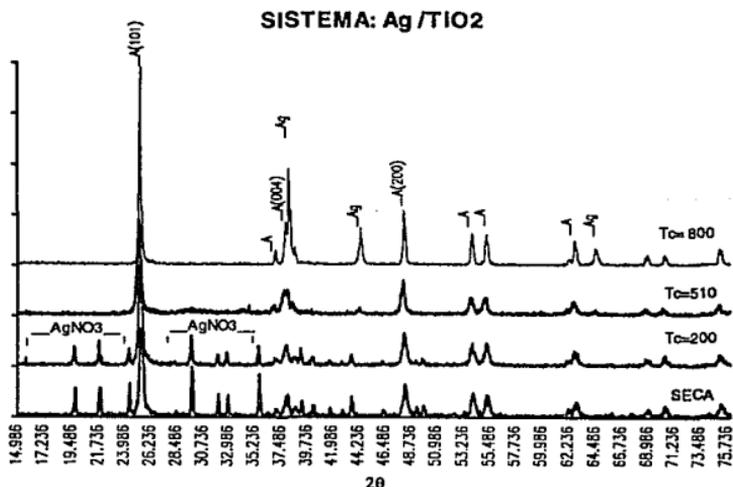


Figura 4.3. Difractograma correspondiente al sistema Ag/TiO<sub>2</sub>. Temperatura de calcinación variable.

La estabilización de la anatasa a altas temperaturas no se modifica con el medio y técnica de preparación. La figura 4.3 expone el difractograma correspondiente al sistema plata/titanía.

#### **CATALIZADORES: Ag - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /TiO<sub>2</sub>**

Los catalizadores que se les incorporo plata y vanadio, presentan una zona angular característica que acumula a una serie de microcristales que no podemos identificar a través de difracción de rayos X. Esta zona angular está comprendida en el intervalo angular siguiente:  $2\theta \leq 28.0 \leq 36.0$ .

Esta zona angular característica, la hemos definido como **Oxidos Metálicos de Composición Variable. (OMCV)**.

Por razones técnicas, algunos de los difractogramas obtenidos se encuentran publicados en el anexo correspondiente a esta sección, por lo que pedimos al lector, se permita revisar dicho apartado para verificar los análisis presentados en este capítulo.

#### **Catalizadores preparados en medio ácido: 1AVA(3), 1AVA(6), y 1AVA(9)**

En la figura 4.4, se muestran tres preparaciones hechas en medio ácido a concentración variable de plata y concentración de vanadía constante (4.1%)<sup>3</sup>. Después de calcinar los tres tipos de catalizadores a las temperaturas elegidas, las especies cristalizadas son las que se muestran en el diagrama correspondiente.

Notemos que las preparaciones en cuestión, presentan óxidos metálicos de plata y vanadio a la temperatura de calcinación de 800°C. Sin embargo, solamente los catalizadores que contienen una concentración de plata inferior al 14.5902% (el 22.98% como nitrato de plata), presentan el OMCV. Por el contrario, las muestras que se encuentran arriba del porcentaje antes mencionado, soportan Plata metálica.

Después de haber calcinado las muestras a 510°C, la aparición de OMCV se presenta en los catalizadores 1AVA(6) y 1AVA(9). El catalizador con más alto contenido de plata fue en el único se observa los picos de difracción de la plata metálica.

En las muestras calcinadas a 200°C se puede ver una clara diferencia, ya que el catalizador 1AVA(6) presenta como especie soportada a la plata metálica, mientras que el de mayor concentración mantiene las mismas especies soportadas a 510°C.

3. Vanadía necesaria para formar una monocapa sobre la titanía.

En lo que se refiere a las muestras secas, las muestras que contienen más del 14.5902% de plata, presentan los mismos óxidos metálicos de plata y vanadio.

El contenido másico de las especies soportadas en estos materiales catalíticos, no es alta y por lo tanto la intensidad de los picos de difracción es baja (respecto al de la titanía). La altura relativa de los picos de mayor intensidad, concuerda con el reporte de la tarjeta que los caracteriza.

El soporte presenta los cambios de fase esperados con el tratamiento térmico<sup>4</sup>. El aumento de las temperaturas de calcinación favorecen el sinterizado de todas las especies cristalinas que constituyen al material catalítico.

Es importante señalar que a medida que la temperatura de calcinación se incrementa, el ancho de los picos de las especies soportadas se hace más estrecho y la altura de los mismos es mayor. Dicha característica, sin duda viene a reflejarse en el valor de las áreas superficiales de los materiales (y como tal su actividad catalítica).

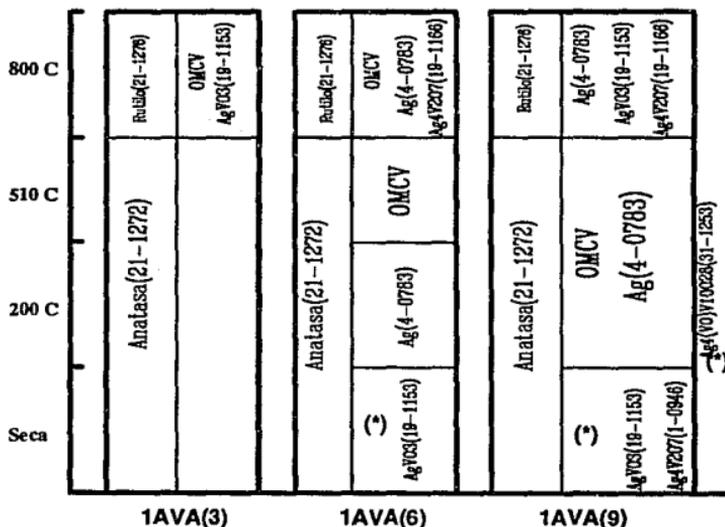


Figura 4.4. Caracterización de Óxidos Bimetálicos Plata-Vanadio Soportados sobre Titania. Preparaciones en medio ácido. Concentraciones: plata variable; vanadio constante.

4. Cambio de fase de Anatasa a Rutilo

La figura 4.5 muestra los resultados de difracción de rayos X para el catalizador 1AVA(6). La información referente al número de tragea de los compuestos identificados se resume en la figura 4.4.

### CATALIZADOR: 1AVA(6)

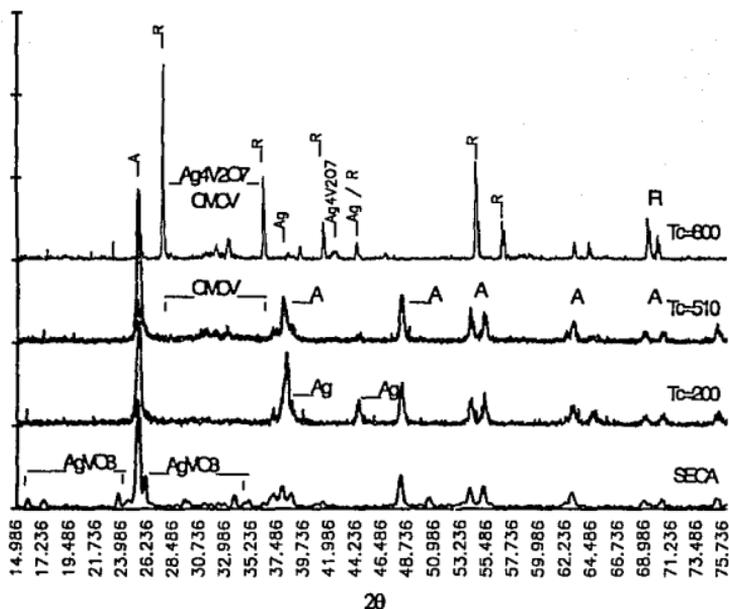


Figura 4.5. Difractograma correspondiente al catalizador 1AVA(6). Temperatura de calcinación variable.

**Catalizadores preparados en medio básico: 1AVB(3), 1AVB(6), y 1AVB(9)**

Los resultados de difracción para estos catalizadores, se presentan la figura 4.6.

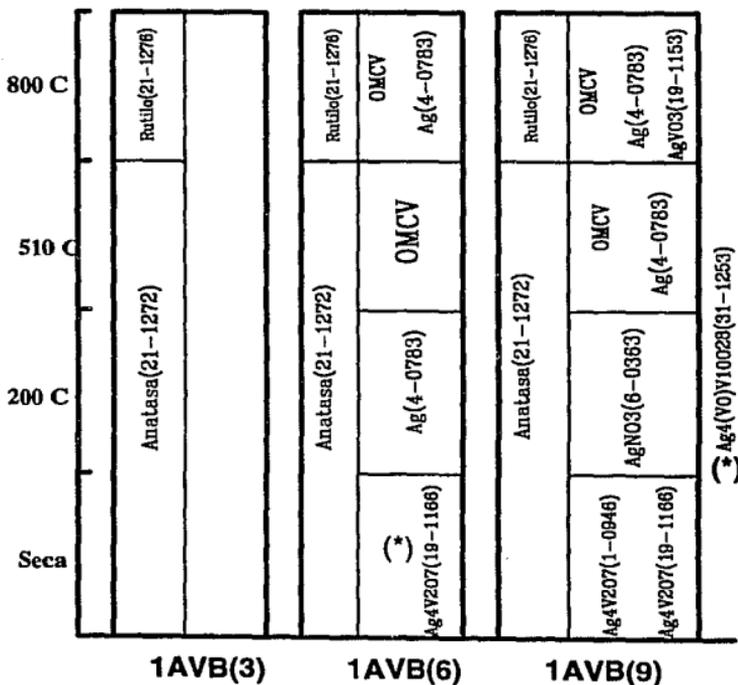


Figura 4.6. Caracterización de Oxidos Bimetalicos Plata-Vanadio Soportados en Titania. Preparaciones en medio básico. Concentraciones: plata variable; vanadio constante.

A una temperatura de calcinación de 800°C, los óxidos bimetalicos cristalizados no son muy abundantes, si se compara con los obtenidos en las preparaciones anteriores. En el diagrama que presenta estos resultados, podemos verificar que, únicamente para las muestras que contienen más del 14,5902% de plata, se observa el OMCV y la plata como las principales especies cristalinas soportadas.

El catalizador 1AVB(9), es el único que presenta la formación de  $\text{AgVO}_3$ . El catalizador con más bajo contenido de plata ( 1AVB(3) ), no expone ningún tipo de óxido bimetalico. La figura 4.7, presenta el difractograma del catalizador 1AVB(6). Este diagrama complementa parte de la información presentada en la figura 4.6.

### CATALIZADOR: 1AVB(6)

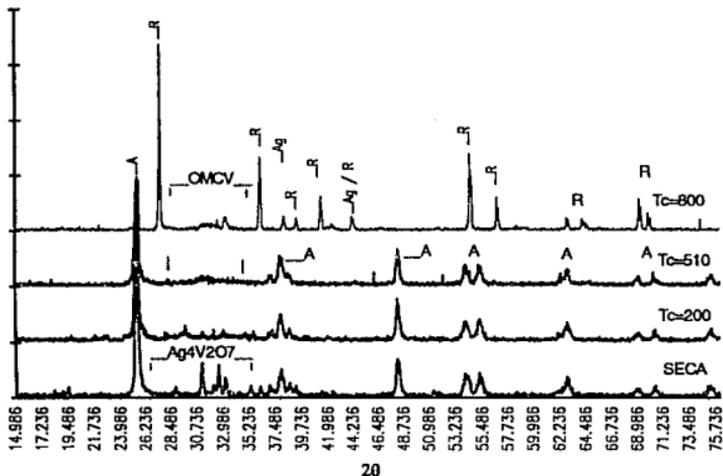


Figura 4.7. Difractograma correspondiente al catalizador 1AVB(6). Temperatura de calcinación variable.

A la temperatura de 510°C los catalizadores de concentración estequiométrica de plata y mayor a ella, presentan al OMCV como especies cristalinas.

En la muestra seca ya se observan los óxidos bimetalicos de plata y de vanadio tal y como se expone en el esquema correspondiente. Las fases del soporte ( Anatasa y Rutilo ), cambiaron a las temperaturas esperadas.

Las alturas relativas de los picos de difracción del soporte y de los óxidos soportados, no varían con el tratamiento térmico

Al igual que en las muestras anteriores, el inminente aumento de la cristalinidad de las catalizadores es notorio.

**Catalizadores básicos (Confrontación de técnicas de preparación): 2AVB(6), 2AVBIS(6), y 1AVSGB**

Los resultados expuestos en este apartado, son definitivamente los que nos permitirán extrapolar el efecto de la técnica de preparación sobre los materiales obtenidos. Como ya establecimos en capítulos anteriores, estas muestras, están diseñadas para poder estudiar el tipo de interacciones que se generan al preparar los materiales por impregnación sucesiva o coimpregnación. Así pues, procedamos a citar el tipo de especies soportadas en cada catalizador. Los resultados para los materiales en cuestión están expuestos en la figura 4.8.

Todos los catalizadores calcinados a 800°C generalmente presentan óxidos bimetálicos y plata metálica principalmente. El catalizador 2AVB(6) no presenta el OMCV tan característico en las demás muestras.

Los resultados a 510°C, son análogos para las muestras 2AVB(6) y la 2AVBIS(6), como podemos ver en el diagrama. La muestra preparada por el método sol-gel expone además del OMCV, plata cristalizada.

A 200°C, los catalizadores anteriores presentan al nitrato de plata como compuesto soportado.

El  $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$  está presente en las muestras secas de los catalizadores preparados por impregnación húmeda.

Según los resultados de difracción de rayos X, se caracteriza a la muestra preparada por el método sol-gel como estructura amorfa<sup>5</sup> hasta una temperatura de 400°C.

A una temperaturas de calcinación de 510°C y de 800°C, se definen especies cristalinas.

La altura relativa de los picos de difracción de los compuestos identificados; incluyendo al soporte no cambia.

---

5 . Verificar resultados obtenidos en la termodifracción para la preparación Sol-Gel.

Los difractogramas correspondientes a estos catalizadores se publican en el anexo destinado a este apartado del capítulo.

800 C	Rutile(21-1276)	Ag(4-0783)	Ag4V2O7(19-1166)	Rutile(21-1276)	Ag(4-0783)	AgVO3(19-1153)	Ag4V2O7(1-0946)	Rutile(21-1276)	OMCV	Ag(4-0783)	AgVO3(19-1153)
510 C	Anatasa(21-1272)	OMCV	AgNO3(6-0363)	Anatasa(21-1272)	OMCV			Anatasa(21-1272)	OMCV	Ag(4-0783)	
200 C			Ag4V2O7(19-1166)								
Seca			Ag4V2O7(19-1166)								
	<b>2AVB(6)</b>			<b>2AVBIS(6)</b>			<b>1AVSGB</b>				

Figura 4.8. Caracterización de Óxidos Bimetálicos Plata-Vanadio Soportados sobre Titanio. Métodos y técnicas de preparación variables. Medio básico. Concentraciones de plata y vanadio constantes.

#### Resultados de termodifracción.

Catalizador: 1AVSGB.

En la figura 4.9, se muestran las especies identificadas en la muestra sol-gel después de haber sido sometida a una termodifracción (*in situ*). Estas pruebas nos permiten observar que el vanadio sufre cambios en su estado de oxidación de  $V^{5+}$  a

$V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  y  $V^{2+}$  dependiendo del tratamiento térmico<sup>6</sup>. Este tipo de tratamiento, nos permite ver que la formación de óxidos bimetalicos se lleva a cabo con un contenido de plata mediano.

Es preciso señalar que las especies caracterizadas en estas pruebas, no son las mismas que las encontradas en los tratamientos térmicos aplicados al resto de las muestras. Sin embargo, nos dan información del tipo de procesos e interacciones que se generan cuando calcinamos nuestros materiales catalíticos a las temperaturas elegidas.

Los difractogramas resultantes de estas pruebas no presentan orientaciones preferentes, ya que los picos guardan la proporción debida en lo que respecta a sus intensidades relativas. La cristalinidad de las especies soportadas y del soporte mismo, aumenta con el tratamiento térmico.

## TERMODIFRACCION

Muestra: 1AVSGB

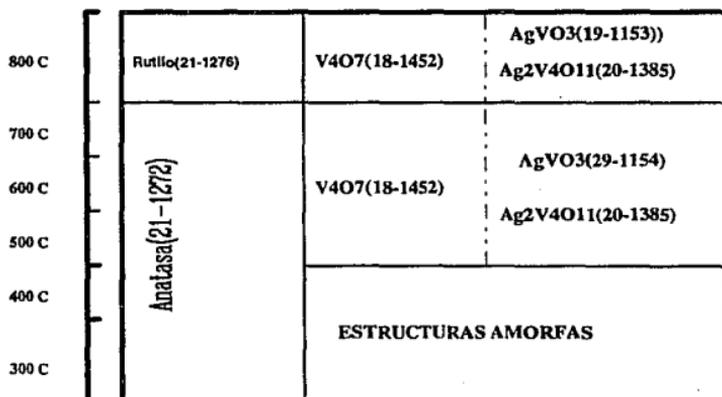


Figura 4.9 Termodifracción del Catalizador 1AVSGB. Caracterización de óxidos bimetalicos y monometalicos de Plata y Vanadio.

6. Esto no implica que el pentóxido de vanadio cambiado totalmente su estado de oxidación. En el capítulo siguiente se discuten fenómenos característicos de los sistemas vanadio titanio.

La serie de difractogramas obtenidos en esta prueba experimental se presenta en la figura 4.10.

### TERMODIFRACCION

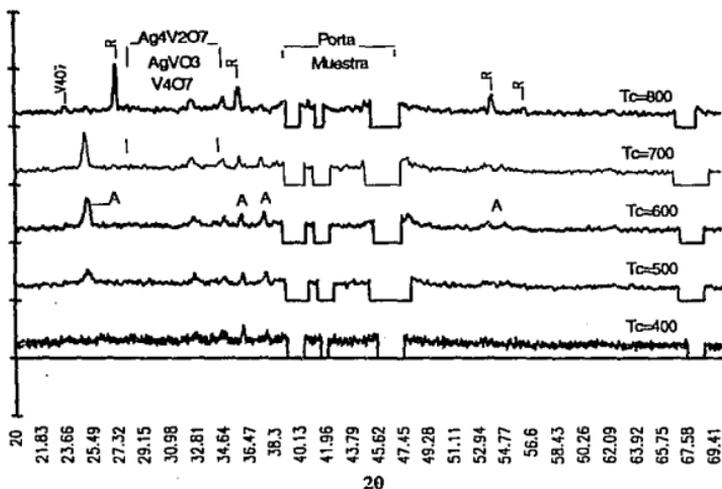


Figura 4.10. Difractograma correspondiente al catalizador 1AVSGB(6). Temperatura de calcinación variable.

#### 4.1.3 Parámetros de Red.

Los parámetros de red de las muestras preparadas, no varían con el tratamiento térmico, ni por la interacción con los metales impregnados. Esto trae como consecuencia la eliminación de la hipótesis referente a una posible incrustación de las especies mencionadas en la red del soporte. La presentación de resultados se encuentra en el anexo destinado a esta sección.

A continuación, citaremos los resultados referentes a propiedades texturales de los catalizadores preparados (complemento de la serie de resultados antes reportados).

#### 4.1.4 Área Superficial (Sg).

La presente sección del capítulo culmina el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados. Por lo tanto, los resultados aquí reportados nos permitirán establecer el efecto previsto por el tratamiento térmico; el método y medio de preparación; concentración de especies en el sistema catalíticos.

Para poder realizar dicho estudio hemos tomado como referencia el área superficial inicial de la anatasa:  $41 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , con el propósito de estandarizar el efecto de las diferentes variables impuestas sobre los catalizadores preparados en este trabajo de tesis. Las determinaciones de área superficial se encuentran gráficas en la figura 4.11. Estos resultados se reportan con una incertidumbre del:  $\pm 1.405 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ( $\pm 9.10\%$ )<sup>7</sup>.

En esta figura, podemos apreciar claramente que el aumento de temperatura marca una disminución en el área superficial (los resultados de difracción de rayos X, respaldan este resultado).

Del gráfico correspondiente, podemos observar un aspecto muy interesante. A la temperatura de calcinación de  $800^\circ\text{C}$ , la mayoría de los catalizadores bimetalicos o los monometalicos de vanadio presentan áreas superficiales menores a  $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (3.81 y 2.42, en medio ácido y básico respectivamente). Las muestras monometalicas de plata, tienen valores de Sg mayores que el resto de las muestras a la misma temperatura. Para el catalizador 1AGA, el área superficial fue de  $8.33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y para la muestra 1AGB fue de  $9.77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Dichos resultados pueden compararse con los de la muestra bimetalica 2AVB(6) y de algunas calcinadas a  $510^\circ\text{C}$ . La tabla 4.1, expone el porcentaje de disminución de área superficial respecto al área inicial del soporte (Anatasa).

Tabla 4.1. Disminución Porcentual de Area Superficial de Catalizadores Soportados en Titania

Muestra	Tc=200	Tc=510	Tc=800
TiO <sub>2</sub>	0.00%		16.02%
1AVA(3)	12.81%	47.40%	
1AVA(6)	27.07%	58.99%	
1AVA(9)	31.56%	85.67%	
1AVB(6)	32.27%	57.75%	
1CVA	8.65%	16.19%	90.70%
1CVB	21.11%	22.78%	94.10%
1AGA	39.60%	39.98%	79.68%
1AGB	43.12%	48.28%	76.18%
2AVBIS(6)	79.76%	100.00%	

7. La determinación de esta incertidumbre, comprende tres determinaciones de área para la muestra 1AVA(6) a la temperatura de calcinación de  $510^\circ\text{C}$ .

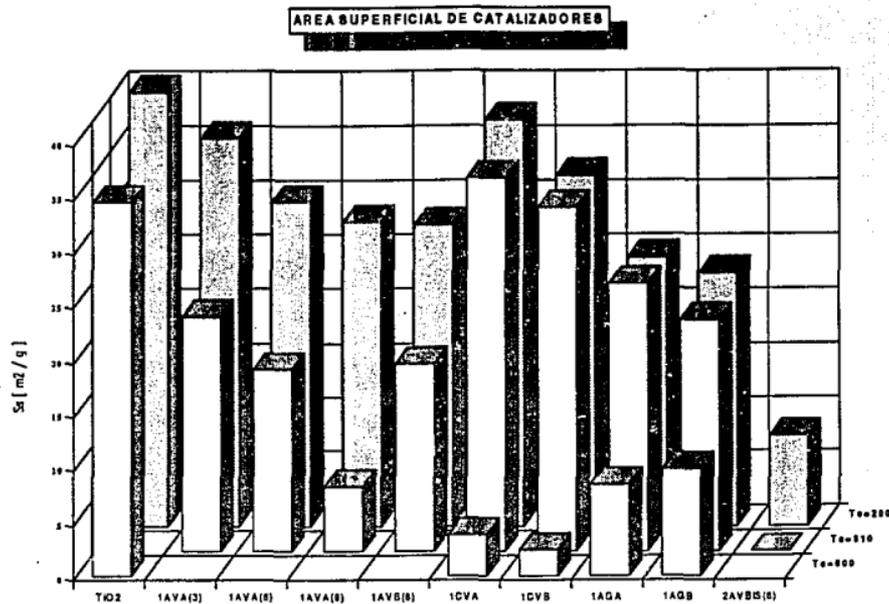


Figura 4.11. Areas Superficiales de Catalizadores Bimetálicos y Monometálicos Soportados.

En lo que se refiere a las muestras preparadas por el método sol-gel, la figura 4.12, presenta las áreas superficiales de estos catalizadores a diferentes temperaturas de calcinación.

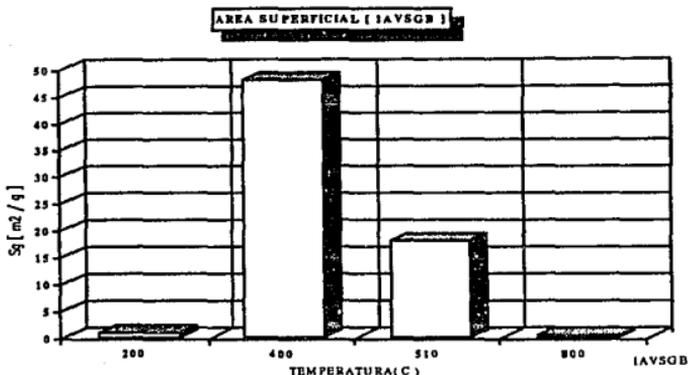


Figura 4.12. Áreas Superficiales de Catalizadores Bimetálicos Soportados. Medio de preparación básico. Método de preparación: Sol-Gel.

De ésta figura, podemos ver que a la temperatura de calcinación de 400°C el área superficial es de 47.9056m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Como podemos ver, dicho valor es mayor que el área inicial de la Anatasa pura.

Estos valores de áreas superficiales serán retomados en la parte de actividad catalítica para poder concluir más tarde sobre las técnicas y métodos de preparación. Con estos gráficos concluimos la presentación de las Propiedades Físicoquímicas de los materiales catalíticos, para dar paso al reporte de pruebas experimentales referentes al segundo grupo de ensayos.

#### 4.2 PROPIEDADES CATALITICAS.

En esta sección probamos la actividad de los catalizadores en la Oxidación de Propileno. Estos resultados son contundentes para especificar al utilidad del catalizador. Todo el cumulo de resultados sólo expondra el comportamiento del catalizador en la reacción citada, la cual es por demás compleja por la especificidad que se requiere en los catalizadores para obtener productos importantes comercialmente. Por lo tanto, la Evaluación del Comportamiento Optimo del Catalizador debe

contemplar otro trabajo de tesis. Lo anterior desafortunadamente, está fuera del alcance del presente trabajo de tesis. Sin embargo, esta no es una limitante para poder hacer una buena determinación de las propiedades catalíticas de los catalizadores preparados en dicha reacción.

Tras lo anterior, presentaremos el tratamiento matemático de aquellos datos obtenidos de los catalizadores elegidos<sup>8</sup> al ser probados en la reacción de Oxidación de Propileno. La acción de los catalizadores arrojan como principales productos de reacción CO<sub>2</sub>, Agua y Acroleína. Por lo tanto, los estudios referentes a esta reacción contemplarán lo siguiente:

1. Conversión Porcentual [  $X_p$  ( % ) ] en términos del consumo de Propileno, después de 2 horas de reacción.
2. Rendimiento como Mol de ( Producto ) / por Mol de Propileno Oxidado.
3. Actividad Catalítica como milimol de Propileno reaccionado por cada  $m^2 \text{ s}^{-1}$  de catalizador.
4. Selectividad como mol de Acroleína/ mol de CO<sub>2</sub> .

Tras lo anterior, damos paso pues a la presentación de los resultados que más tarde nos permitirán discutir propiedades relevantes en nuestros materiales.

#### **4.2.1 Conversión Porcentual [ $X_p$ ( % ) ].**

Como citamos anteriormente, el tiempo de reacción fue de dos horas para cada muestra. Las temperaturas partieron desde 250°C hasta 470°C a intervalos de 30°C, garantizando de antemano la correspondiente activación del catalizador por espacio de 2 horas previas a la reacción.

Los diagramas que se presentan en esta sección, exponen como coordenadas la conversión porcentual ( $X_p\%$ ) a cada temperatura de reacción.

##### **4.2.1.1 Catalizadores Bimetálicos Soportados.**

Los resultados de la acción catalítica de los materiales preparados en este trabajo se analizan individualmente o bien a las diferentes temperaturas de calcinación. Los gráficos que se presentan, no expresan necesariamente, una jerarquía referente al peso específico de los resultados.

**CATALIZADOR: 1AVA(6)**

LA figura 4.13 presenta los resultados experimentales de conversión de propileno para el catalizador preparado en medio ácido. Como podemos ver en la

---

8. Estos catalizadores fueron elegidos en base al tipo de especies soportadas a 510°C.

figura señalada, la muestra catalítica calcinada a 510°C es la que presenta el mejor comportamiento en términos de consumo de propleno.

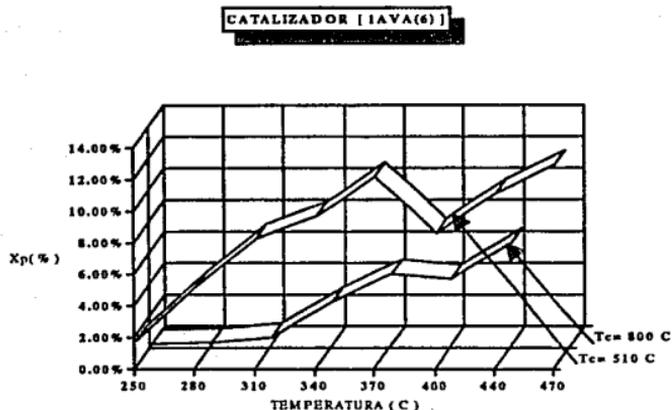


Figura 4.13. Conversión Porcentual en Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizador 1AVA(6). Medio ácido.

#### CATALIZADOR: 1AVB(6)

Demos turno a la presentación del acumulado de resultados obtenidos para la muestra 1AVB(6) en la figura 4.14, en la cual se presentan las muestras calcinadas a 400°C, 510°C, 800°C. Los resultados para estos catalizadores son los siguientes:

- La muestra calcinada a 400°C, presentó la mayor conversión (respecto de las de su serie) a menores temperaturas de reacción. Esta misma muestra presenta un punto de inflexión a una temperatura de reacción de 310°C mucho muy por encima de las demás. Sin embargo a la temperatura de reacción de 400°C, la conversión puede ser comparada con el obtenido para la muestra calcinada a 510°C.
- La muestra calcinada a 510°C, expone una actividad progresiva conforme aumenta la temperatura de reacción, y teniendo un valor máximo a 400°C. Sin embargo, a temperaturas mayores de reacción disminuye ligeramente el valor de la conversión.

- Como podemos ver, este catalizador es uno de los que presentan una actividad alta.

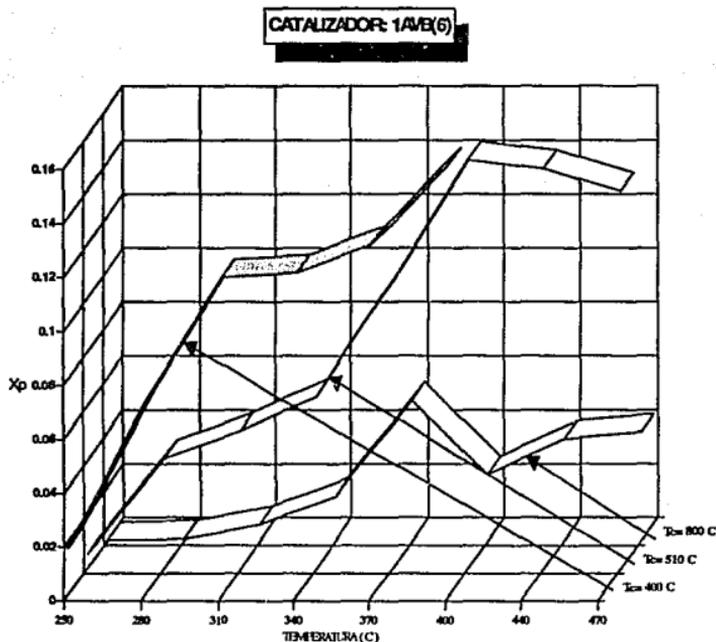
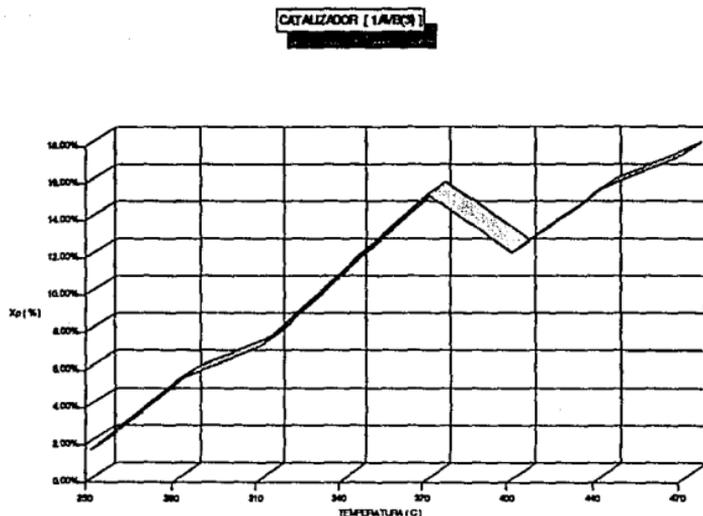


Figura 4.14. Conversión Porcentual Como Función de la Temperatura de Calcínación. Catalizador 1AVB(6).

#### CATALIZADOR: 1AVB(3)

Siguiendo con la presentación de resultados, la figura 4.15, expone los resultados de conversión del catalizador 1AVB(3) calcínada a 510°C. Como podemos ver, se muestra un comportamiento similar a la de los anteriores. Es destacable el hecho de que a 400°C, también hay un decremento en la conversión. Los resultados del presente catalizador son vitales para marcar el efecto de la concentración de plata

sobre los materiales catalíticos. Es importante destacar que este catalizador expuso una actividad bastante alta.

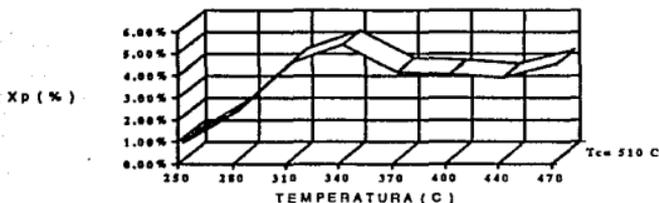


**Figura 4.15** Conversión Porcentual Como Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizador 1AVB(3). Temperatura de calcinación 510°C. Medio de preparación básico.

#### CATALIZADOR: 2AVBIS(6)

El catalizador 2AVBIS(6), es una de las muestras con mayor concentración de Plata y Vanadio. Los resultados de este material calcinado a 510°C están contenidos en la figura 4.16. Estos son más que relevantes para extrapolar el efecto de la técnica de preparación en la actividad del material hacia la oxidación de propileno. Del gráfico podemos ver la poca actividad hacia la reacción en estudio. La temperatura máxima de reacción a la cual se presenta la máxima conversión es a 340°C. A temperaturas de reacción mayores, la conversión disminuye a un 4% para después ya no variar significativamente.

**CATALIZADOR [ 2AVBIS(6) ]**

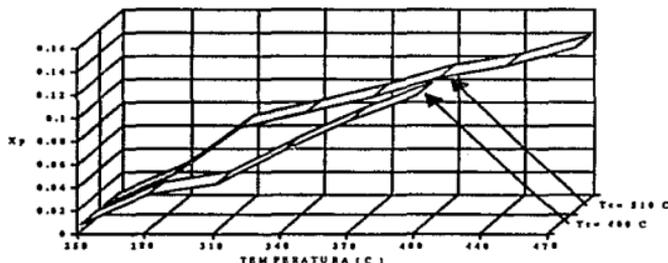


**Figura 4.16.** Conversión Porcentual Como Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizador 2AVBIS(6).

**CATALIZADOR: 1AVBSG**

En la figura 4.17, se esquematizan los resultados del catalizador preparado por el método sol-gel. Las muestras calcinadas a 400°C y 510°C, fueron elegidas por las consideraciones análogas postuladas para el catalizador 1AVB(6)<sup>9</sup> respecto a los óxidos mixtos formados. En la gráfica podemos ver que la muestra calcinada a 400°C, presenta una menor actividad respecto a su homólogo calcinado a 510°C.

**CATALIZADOR: 1AVSGE**



**Figura 4.17.** Conversión Porcentual Como Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizador 2AVSGE.

9. Ver capítulo 3. Parte referente a Propiedades Catalíticas.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos para el catalizador 1AVB(6), encontramos que estos se invierten para este último catalizador, ya que la mayor actividad la presenta la muestra calcinada a 400°C.

#### 4.2.1.2 Catalizadores Monometálicos Soportados.

##### CATALIZADORES: 1AGA Y 1AGB

En lo que respecta a los resultados de conversión para los catalizadores monometálicos de plata, la figura 4.18 expone un comportamiento bastante interesante de la actividad de los mismos, ya que aquí podemos observar un grado máximo de conversión a una temperatura de reacción de 310°C. Después de esta temperatura de reacción, la conversión disminuye para situarse en un valor de conversión cercano al 16%.

Es interesante destacar que la curva correspondiente a la preparación básica presenta una tendencia bien definida, lo cual es de notable ayuda para poder generar modelos que nos permitan simular su comportamiento en la reacción.

Estos resultados serán de gran ayuda en la sección correspondiente a la discusión de resultados.

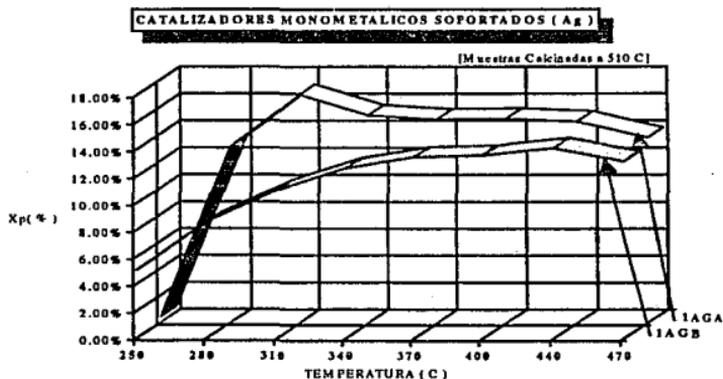


Figura 4.18. Conversión Porcentual Como Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizadores Soportados de Plata.

#### 4.2.2 Rendimiento.

El rendimiento lo hemos definido de la siguiente forma:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{mol ( de Producto )}}{\text{mol de Propileno Oxidado}}$$

En esta sección expondremos gráficos que nos permitan evaluar la forma en la cual opera el catalizador respecto a la formación de productos. Así pues, demos paso a situar los gráficos que hacen referencia a la formación de Acroleína y otra para el  $\text{CO}_2$ , para cada catalizador probado en la oxidación de propileno.

##### 4.2.2.1 Catalizadores Bimetálicos Soportados.

CATALIZADOR: 1AVA(6)

El rendimiento hacia acroleína según la figura 4.19, nos permite ver que a cada paso de temperatura de reacción la formación de un mol de acroleína es mucho menor respecto de la cantidad de propileno oxidado. Dicho parámetro se incrementa conforme aumenta la temperatura de reacción. Es bastante notable que a la temperatura de 370°C, 400°C, y 440°C, se tienen la máxima rendimiento, como se puede ver en la gráfica para las muestras calcinadas a 510°C y a 800°C.

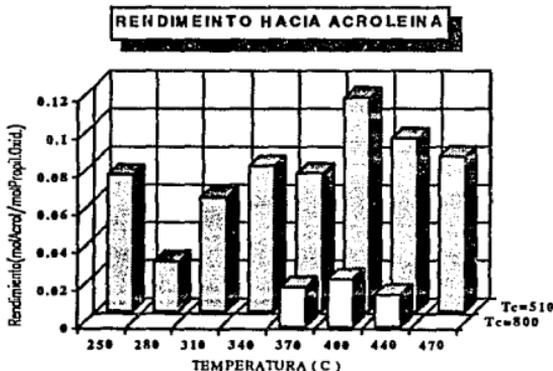


Figura 4.19. Rendimiento hacia Acroleína en función de la temperatura de calcinación. Catalizador: 1AVA(6).

En la figura siguiente (4.20), se presenta el rendimiento hacia la formación de  $\text{CO}_2$ . Aquí se observa que cada mol formada de dióxido de carbono a cada paso de temperatura, fue por lo general mayor que cantidad de propileno consumida. Para la muestra calcinada a  $510^\circ\text{C}$ , el rendimiento hacia  $\text{CO}_2$  disminuye con el aumento de la temperatura de reacción, mientras que para la muestra calcinada a  $800^\circ\text{C}$ , el rendimiento siempre es creciente hasta situarse en un valor del orden de 0.5 unidades de rendimiento.

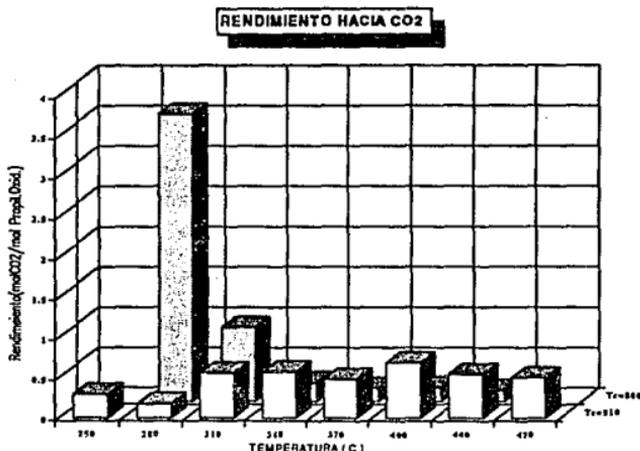


Figura 4.20. Rendimiento hacia  $\text{CO}_2$  como Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizador: 1AVA(6).

#### CATALIZADOR: 1AVB(6)

En la figura 4.21, aunque las unidades de rendimiento son de nueva cuenta menores a la unidad, vemos que para la temperatura de reacción de  $250^\circ\text{C}$  esta propiedad presenta un valor máximo para los catalizadores calcinados a  $400^\circ\text{C}$  y  $510^\circ\text{C}$ . Estos resultados marcan una característica relevante para los catalizadores preparados en medio básico y por coimpregnación. Notemos que para las dos muestras anteriores, el rendimiento disminuye a un valor constante del orden de 0.03 unidades, en un intervalo que parte de  $280^\circ\text{C}$  hasta la temperatura de reacción de

340°C. Después de estas condiciones de reacción el rendimiento se mantiene en un valor cercano a 0.08 unidades.

Para la muestra calcinada a 800°C, el rendimiento está abajo de los valores antes mencionados, como se puede apreciar en la figura correspondiente.

### RENDIMIENTO HACIA ACREOLEINA

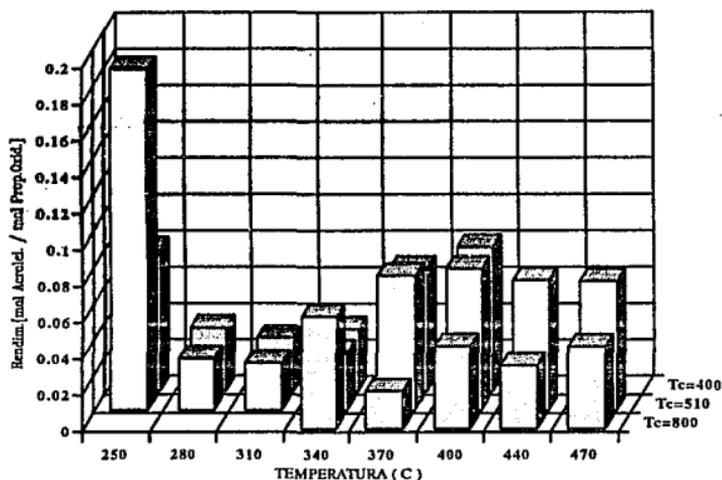


Figura 4.21. Rendimiento hacia Acroleína como Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizador: 1AVB(6).

Los resultados de la figura 4.22, complementa el análisis hecho para el rendimiento hacia acroleína. Notemos como para la temperatura de 280°C, para las muestras calcinadas a 400°C y 510°C el rendimiento hacia dióxido de carbono, es menor a la unidad (acorde a lo reportado en la figura anterior).

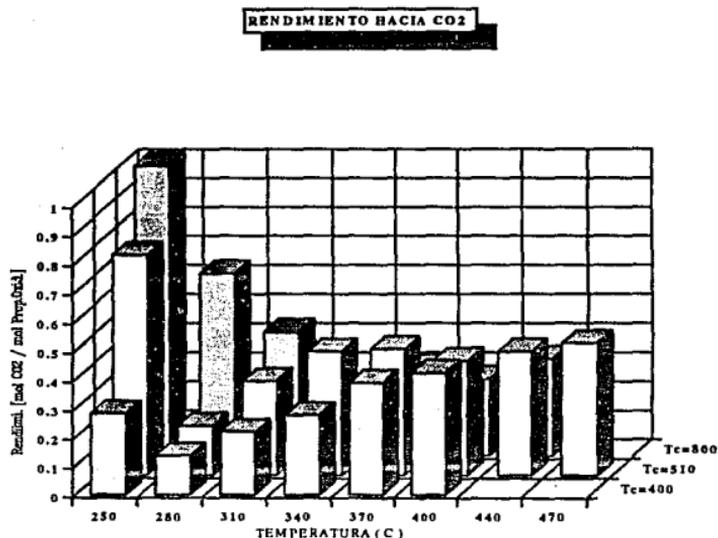


Figura 4.22. Rendimiento hacia CO<sub>2</sub> como Función de la Temperatura de Calcínación. Catalizador: 1AVB(6).

Veamos que para la muestra calcinada a 800°C, el rendimiento es muy alto. Con respecto a las temperaturas siguientes, el rendimiento hacia dióxido de carbono casi se mantiene constante como lo expone la gráfica.

### CATALIZADOR: 1AVSGB

Nuevamente el rendimiento para este catalizador es menor a la unidad. Como hemos estado marcando en el documento, la similitud de resultados respecto a las propiedades catalíticas entre la preparación sol-gel y la muestra básica 1AVB(6), se reproduce en lo que se refiere a el rendimiento de acroleína. Por lo que le pedimos al lector revisar la figura 4.23 para complementar dicho análisis.

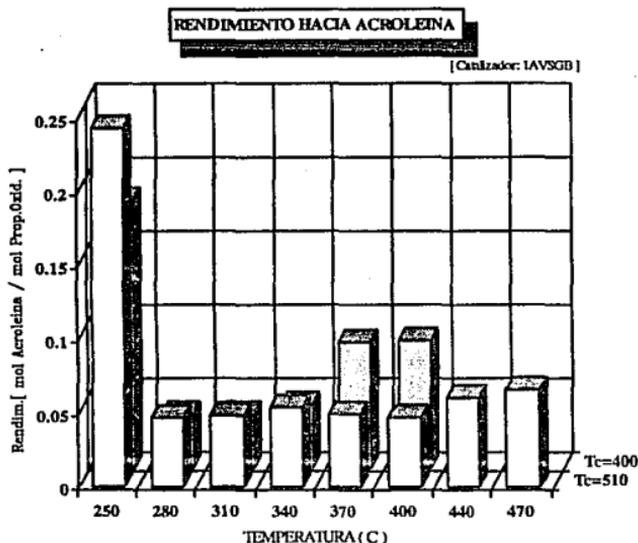
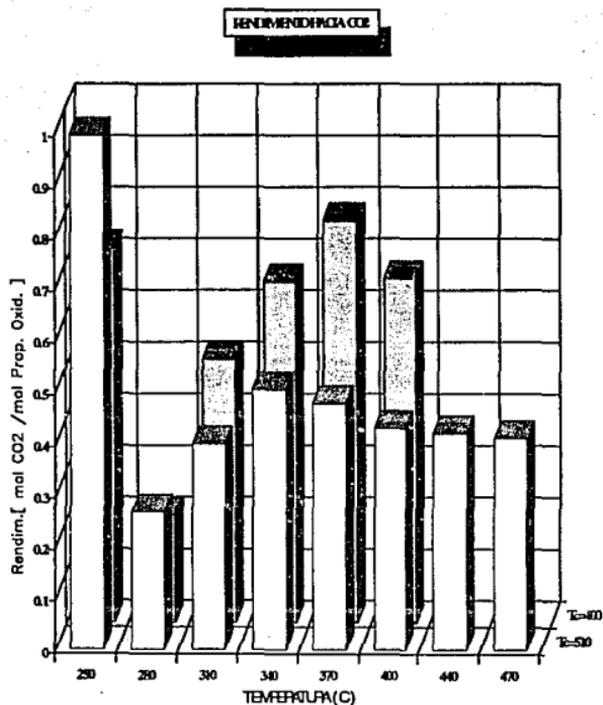


Figura 4.23. Rendimiento hacia Acroleína como Función de la Temperatura de Calcincación. Catalizador: 1AVSGB.

Sin embargo, en lo que respecta a el rendimiento hacia  $\text{CO}_2$ , la figura 4.24, muestra un valor de rendimiento máximo a 250°C. Después de esta temperatura, el rendimiento decrece para seguir un comportamiento gaussiano para el catalizador calcinado a 400°C. Para el catalizador calcinado a 510°C, el rendimiento aumenta y después se mantiene constante a valores de temperatura de reacción de 400°C.

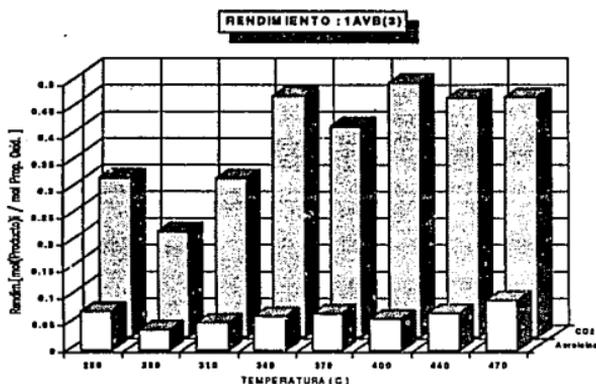


**Figura 4.24.** Rendimiento hacia CO<sub>2</sub> como Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizador: 1AVSGB.

Desde este momento el lector puede comenzar a establecer una serie de conclusiones respecto a la influencia que provee la técnica de preparación a los materiales que se analizan en este documento.

**CATALIZADOR: 1AVA(3)**

En la figura 4.25, se muestra el rendimiento hacia acroleína y CO<sub>2</sub> del catalizador 1AVB(3) calcinado a 510°C. Como podemos ver, el rendimiento es menor a la unidad. El rendimiento se inclina hacia la formación de dióxido de carbono. Este resultado definitivamente, está en función de la poca definición de especies soportadas en el catalizador a la temperatura de calcinación elegida.



**Figura 4.25.** Rendimiento hacia Productos de Reacción como Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizador: 1AVB(3). Temperatura de calcinación 510°C.

**CATALIZADOR: 2AVBIS(6)**

Este catalizador expone una baja rendimiento a la formación de CO<sub>2</sub> y acroleína del catalizador básico calcinado a 510°C. Sin embargo, los resultados son análogos a los obtenidos en las demás muestras, ya que aunque el rendimiento es menor a la unidad esta está favorecida hacia dióxido de carbono. Aunque en esta muestra, la definición del OMCV es clara, la saturación del área disponible es casi total ( este catalizador es el que presenta la mayor concentración de plata y vanadio). Los resultados se expunen en la figura 4.26.

### RENDIMIENTO: 2AVBIS(6)

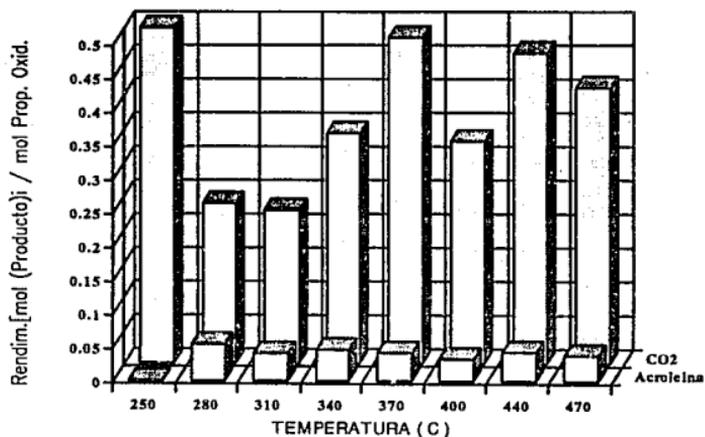


Figura 4.26. Rendimiento hacia Productos de Reacción. Catalizador: 2AVBIS(6). Temperatura de calcinación 510°C.

#### 4.2.2.2 Catalizadores Monometálicos Soportados.

##### CATALIZADORES: 1AGA Y AGB

La figura 4.27, plasma el pobre formación de acroleina por mol de propileno oxidado. Vea que las unidades de rendimiento no exceden el valor de 0.012.

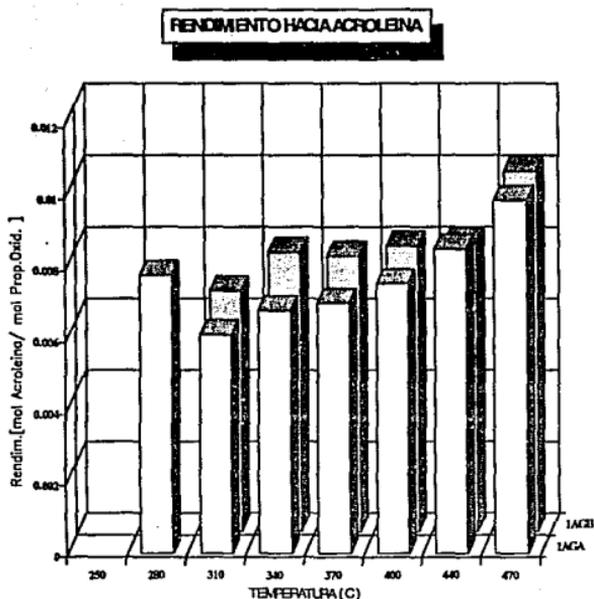


Figura 4.27. Rendimiento hacia Acroleina. Catalizadores: 1AGA y 1AGB. Temperatura de calcinación 510°C

El hecho de que las muestras monometálicas de plata son las que generan la mayor cantidad de dióxido de carbono (figura 4.28), no implica que estas sean las que presentan la mayor rendimiento. Lo anterior lo referimos en términos de la cantidad de CO<sub>2</sub> formado por mol de propileno consumido, la cual presenta una relación máxima de apenas el 1.35 de la escala de rendimiento. Esto permitira más tarde concluir efectos característicos entre las especies soportadas y el soporte.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

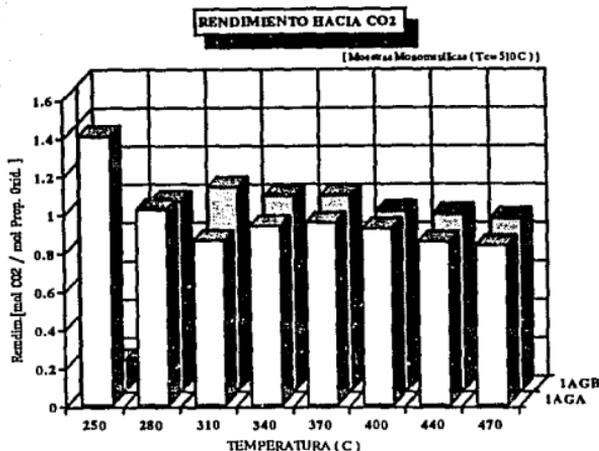


Figura 4.28. Rendimiento hacia CO<sub>2</sub> como Función de la Temperatura de Calcificación. Catalizador: 1AVSGB. Temperatura de calcificación 510°C.

#### 4.2.3 Actividad Catalítica.

En esta parte, se expone un concepto más real de actividad catalítica de los materiales probados en la reacción de Oxidación de Propileno.

Hemos definido a la actividad como:

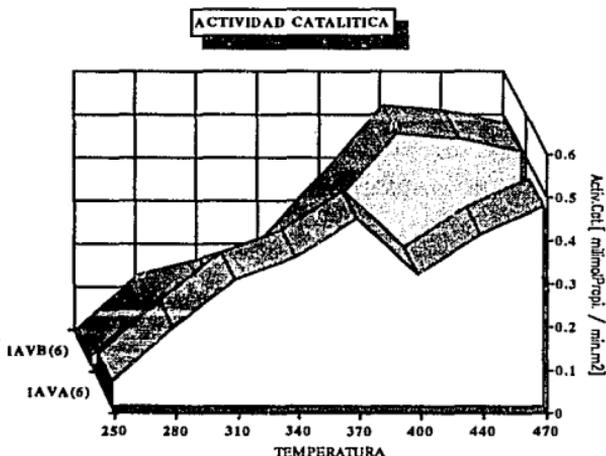
$$\text{Actividad} = \frac{Q \text{ (milimol de Propilen/seg)} \cdot X_p}{\text{Masa de Catalizador (g)}} \left( S_g \text{ (m}^2/\text{g)} \right)^{-1}$$

El denominador (masa de catalizador), hace referencia a la masa de material catalítico utilizado en la reacción ( 0.05 g ). En este momento es importante resaltar la importancia de las propiedades intensivas de cada uno de los catalizadores ( Areas Superficiales: S<sub>g</sub> ), pues estas mismas serán las que marquen características determinantes en los catalizadores en función de los objetivos planteados para este trabajo de tesis.

#### 4.2.3.1 Catalizadores Bimetálicos Soportados.

##### CATALIZADORES: 1AVA(6) Y 1AVB(6)

En la figura 4.29, se relaciona la actividad catalítica de las dos de las muestras Bimetálicas soportadas. La actividad se encuentra gráficamente como milimol de Propileno Oxidado por cada  $m^2$  de área disponible de catalizador a temperatura de reacción variable. Es destacable que el catalizador preparado en medio básico y por coimpregnación es en principio de mayor área superficial, y es mucho más activo que la muestra preparada en medio ácido e impregnación sucesiva con menor área. Ya en este momento podemos discernir efectos propios de cada técnica de preparación de catalizadores.



**Figura 4.29.** Actividad Catalítica. Catalizadores Bimetálicos Soportados: 1AVA(6) y 1AVB(6). Temperatura de calcinación 510°C.

Notemos como el catalizador ácido presenta un sumidero a la temperatura de 400°C, mientras que en la básica no hay tal declinación de la actividad. Estos resultados se discuten y justifican en el siguiente capítulo.

### CATALIZADOR: 1AVSGB

Según el gráfico, y en base a la forma en la cual hemos definido la Actividad Catalítica, nos encontramos ante un hecho muy importante para este catalizador. Tomando como punto de comparación los gráficos anteriores, es claro ver que el consumo de Propileno para las muestras calcinadas a 400°C y 510°C son semejantes, por lo que podríamos pensar en que ambos catalizadores se comportan de la misma forma y daría lo mismo tener la muestra calcinada a 400°C que a 510°C. Sin embargo, al tomar parámetros intensivos y característicos de los catalizadores (como Sg), dicha comparación ya no es válida. Así pues, en la figura 4.30, podemos ver que la muestra calcinada a 400°C es menos activa que la muestra calcinada a 510°C.

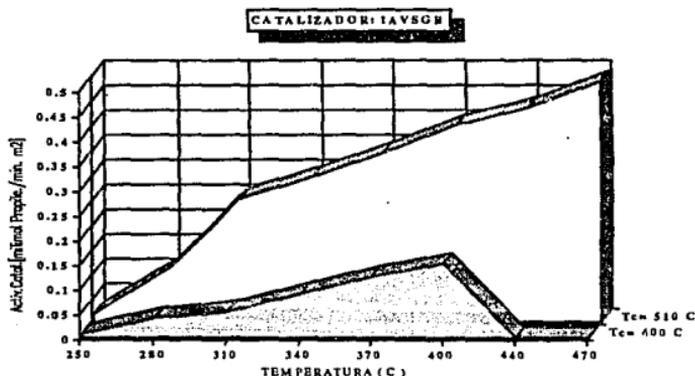


Figura 4.30. Actividad Catalítica en Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizador Bimetálico Soportado Preparado por el Método Sol-Gel: 1AVSGB.

Esta diferencia es marcada por uno de las propiedades determinadas en este documento, esta es el valor del área superficial. Demos tiempo a presentar el resto de los resultados experimentales para después abordar sobre lo expuesto en cada apartado.

### CATALIZADORES: 1AGA, 1AGB, 1AVSGB

Ahora compararemos la gráfica correspondiente de las pruebas de actividad para las muestras calcinada a 510°C. Observemos que en este momento comparamos

la actividad de las muestras monometálicas soportadas de plata y la correspondiente a la preparación sol-gel. Como ya hemos marcado anteriormente, la diferencia esencial la marca el correspondiente valor de área superficial. En la figura 4.31 podemos observar que la muestra 1AVSGB presenta una actividad mayor respecto a los catalizadores monometálicos de plata. De estos últimos, es interesante ver que la muestra 1AGA expone un valor máximo a una temperatura de reacción de 310°C ( 1.4 unidades de actividad ). Después de esta, se mantiene casi constante alrededor de un valor de 1.3 de actividad graficada. El catalizador 1AGB, presenta un valor de actividad creciente en toda la gama de temperatura. Después de 400°C, la actividad se estanca en un valor del orden de 1.4.

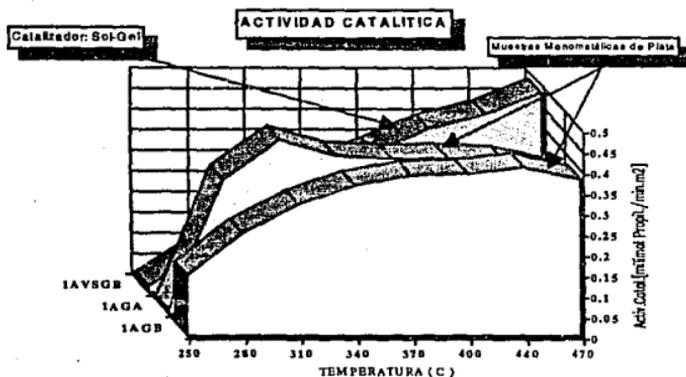


Figura 4.31. Actividad Catalítica. Temperatura de calinación 510°C. Preparaciones Monometálicas de plata y Sol-Gel: 1AGA, 1AGB y 1AVSGB, respectivamente.

#### 4.2.4 Selectividad.

La selectividad la hemos definido en términos de la formación de acroleína respecto a la formación de CO<sub>2</sub>. Por lo tanto:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Mol de Acroleína}}{\text{Mol de CO}_2}$$

### I. Catalizadores: Medio Básico y Acido

La figura 4.32, expone la selectividad que presenta cada catalizador en base a su temperatura de calcinación, composición química, medio de preparación y de acuerdo a la técnica de preparación. En este esquema se puede apreciar que las preparaciones básicas son las que presentan la mayor selectividad hacia acroleína; siendo el catalizador 1AVB(6) el que muestra unidades de selectividad más altos casi en toda la gama de temperatura de reacción. Si complementamos el gráfico correspondiente y con los resultados presentados en las otras secciones, podemos ver que la máxima producción de  $\text{CO}_2$  se lleva a cabo a temperaturas de reacción de  $280^\circ\text{C}$  a  $340^\circ\text{C}$ . Después de este intervalo, el catalizador se vuelve más selectivo hacia la acroleína<sup>10</sup>. Podemos ver también que la máxima producción de acroleína tiene lugar a una temperatura de reacción de  $400^\circ\text{C}$ , después de esta temperatura, la selectividad se torna hacia  $\text{CO}_2$ .

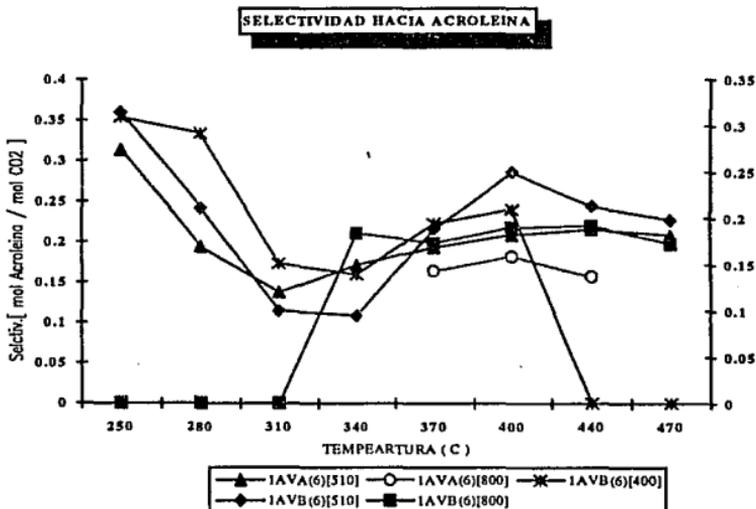


Figura 4.32. Selectividad hacia Acroleína. Preparaciones Ácidas y Básicas. El número entre paréntesis que aparece al lado de cada muestra define a la temperatura de calcinación.

10. Este resultado nos permite inferir aspectos referentes al mecanismo de reacción.

## II. Catalizador: Sol - Gel

La preparación sol-gel no expone una selectividad superior al de las muestras presentadas anteriormente ( unidades de selectividad máxima: 0.33 ). Sin embargo podemos ver (figura 4.33) que aquí se define una tendencia de las curvas bien definida. Como podemos ver, la muestra calcinada a 510°C posee una selectividad mayor comparada con su homóloga calcinada a 400°C. De este gráfico observamos perfectamente que la producción máxima de CO<sub>2</sub> se lleva a temperaturas de reacción comprendidas entre 310°C y 440°C. La producción más alta de acroleína se lleva a cabo a temperaturas de 250°C. Estos resultados nos externalan factores importante a considerar en términos del mecanismo de reacción en este tipo de preparaciones.

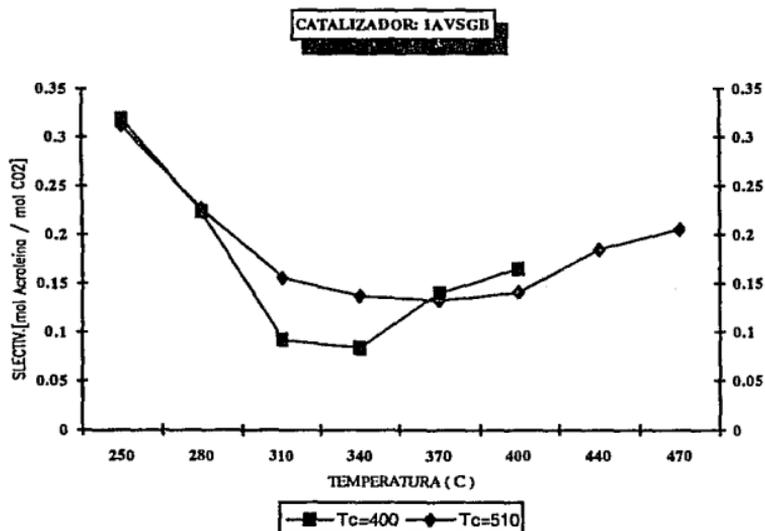


Figura 4.33, Selectividad hacia Acroleína. Preparación Sol-Gel:1AVSGB. Temperaturas de calcinación 400°C y 510°C. Medio Básico.

### III. Comparación de muestras calcinadas a 510°C.

Analizando la figura 4.34, podemos situar que la máxima producción de acroleína se lleva a cabo a 250°C ( del orden de 0.33 unidades de selectividad ). Después de esta la selectividad fluctua entre 0.25 y 0.10 Unidades. Este resultado expone que después de 370°C, ya no podemos producir más acroleína que la definida en el intervalo antes citado para los catalizadores bimetalicos plata-vandio soportados en titanía. Por otro lado, podemos ver que los catalizadores monometálicos de plata, no presentan una selectividad relevante a la producción de acroleína, Por lo tanto la zona que hemos definido como OMCV es la que propicia la formación de acroleína. Aunque en este trabajo no se exponen resultados correspondientes a las muestras monometálicas de vanadio, es preciso señalar que estudios hechos para dichos catalizadores, no muestran formación de acroleína a las condiciones de trabajo impuestas en este trabajo de tesis.

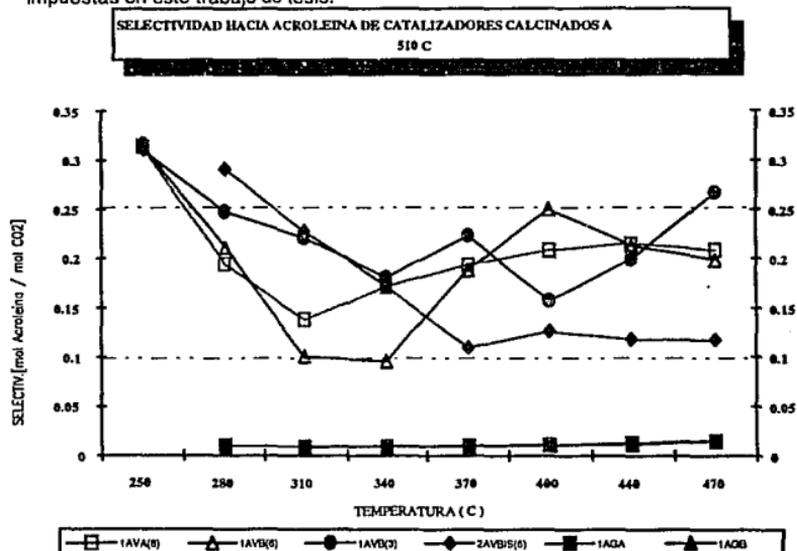


Figura 4.34. Actividad Catalítica en Función de la Temperatura de Calcinación. Catalizadores Monometálico Soportado y el Preparado por el Metodo Sol-Gel: 1AGA, 1AGB y 1AVSGB, respectivamente.

Con la presentación de este último gráfico, concluimos la parte referente a resultados experimentales. Es conveniente recordarle al lector que en el anexo destinado a este capítulo, se muestra un desplegado de información tanto gráfica como tabulada, la cual, permite al lector ampliar los criterios de análisis de lo expuesto hasta ahora. Pasemos pues al capítulo destinado a la discusión de resultados y conclusiones.

## CAPITULO 5

---

### DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

La discusión de los resultados presentados en el capítulo anterior y la justificación de los mismos, se abordan de acuerdo al tipo de ensayos experimentales. Dichos grupos constituyen la presentación de Interacciones y Propiedades Físicoquímicas de los materiales y a las Propiedades Catalíticas de los mismos.

#### 5.1 INTERACCION Y PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.

##### 5.1.1 Análisis Térmico.

###### I. DTA

###### A. Preparaciones ácidas.

La mayoría de DTA corridos bajo atmósfera de aire y de nitrógeno para estas muestras, presentan un pico exotérmico característico. La temperatura de aparición de estos picos varía con el contenido de plata presente en el catalizador. La confrontación de estos resultados con la información obtenida por las pruebas de difracción de rayos X (presentadas en el capítulo anterior), nos permite establecer que dichos picos hacen referencia a una reacción química en estado sólido<sup>1</sup> entre la plata metálica y la vanadía presentes para formar principalmente los OMCV en las muestras catalíticas.

Ahora bien, los DTA corridos bajo atmósfera de aire exponen pequeños picos exotérmicos y endotérmicos, los cuales hacen referencia a fenómenos puramente físicos. La primer clase de picos proporcionan información referente a transiciones cristalinas de las especies formadas por la reacción en estado sólido descrita con anterioridad. La segunda clase de picos, representa la transición cristalina del soporte y la fusión de algunos de los óxidos metálicos presentes como OMCV para generar a las especies  $Ag_xV_yO_z$  identificadas.

---

1. Este resultado denota un fenómeno químico.

La temperatura a la que aparecen los picos exotérmicos y endotérmicos nos permite precisar que las principales especies que constituyen a los OMCV son el  $\text{AgVO}_3$  y el  $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$  (temperaturas:  $348^\circ\text{C}$  y  $470^\circ\text{C}$ , respectivamente)<sup>2</sup>. Los diagramas resultantes de estas pruebas denotan la transición de fases del soporte a partir de una temperatura de  $629^\circ\text{C}$ . Algunos de estos análisis y resultados no son extensivos para el catalizador con menor contenido de plata.

Los DTA corridos en atmósfera de nitrógeno exponen solamente la presencia de picos endotérmicos a temperaturas mayores de  $464^\circ\text{C}$ . Estos picos exponen la fusión de las especies formadas por la reacción en estado sólido entre las especies impregnadas. Este resultado corrobora los resultados el análisis de especies predominantes dentro de los OMCV.

## B. Preparaciones básicas.

En general, los DTA corridos en atmósfera de aire y de nitrógeno para este tipo de preparaciones, exponen una definición de picos exotérmicos que representan fenómenos químicos, por lo que estos picos distinguen la formación de los OMCV.

Por otro lado podemos ver que los DTA obtenidos en atmósfera de aire, presentan una definición de picos endotérmicos y exotérmicos que hacen referencia a fenómenos físicos dentro de los catalizadores. Estos picos exponen claramente la temperatura a la cual funden las principales especies que constituyen a los llamados OMCV. La definición tan precisa de los picos en cuestión, nos permitirán comprobar que el  $\text{AgVO}_3$  es una de las principales especies que constituyen a los llamados OMCV. Este resultado lo corroboramos al comprobar que los picos correspondían a la fusión y transición del  $\text{AgVO}_3$  en sus formas alotrópicas  $\beta$  y  $\gamma^3$  (ver apéndice y pruebas de difracción). Por último, la transición de fases del soporte se puede apreciar en estas pruebas a temperaturas de  $693.75^\circ\text{C}$ .

Las pruebas de DTA realizadas bajo atmósfera de nitrógeno, confirman la presencia del  $\text{AgVO}_3$  como constituyente principal de los OMCV. La temperatura a la que aparecen los picos que enmarcan la descomposición de algunos OMCV varían con la cantidad de plata presente en el catalizador. En esta atmósfera, el soporte sufre un cambio de fase a  $661.61^\circ\text{C}$ .

2. Esta conclusión es consistente con los resultados obtenidos por difracción de rayos X y con el diagrama de fases de Temperatura vs.  $\text{V}_2\text{O}_5\%$  -  $\text{AgO}_2\%$  del apéndice.

3. Los picos aparecen a:  $386^\circ\text{C}$  y  $435^\circ\text{C}$ .

## **II. TGA**

### **A. Preparaciones ácidas.**

La definición de fenómenos químicos presentes en los análisis térmicos se distingue a través de los resultados expuestos por las pruebas de TGA, tanto en aire como en nitrógeno. Este punto se corrobora por la magnitud en la pérdida de peso porcentual mostrada. Dichos cambios aparecen a partir de una temperatura de 220°C para los dos atmósferas de prueba. La definición de los fenómenos físicos presentes en los análisis termogravimétrico corridos en las atmósferas citadas, se denotan por variaciones de peso menores en toda el intervalo de temperaturas. Estos gráficos se muestran en el anexo correspondiente a esta sección.

El complemento de resultados expuestos por las dos pruebas de análisis térmico con las pruebas de difracción de rayos X, establecen que el medio de preparación no constituye una variable relevante en cuanto a la definición de especies cristalinas. Por lo tanto, la definición de estas especies está determinada por la técnica de preparación.

La incorporación de la plata al sistema parece retardar el cambio de fase de la anatasa a temperaturas menores de 620°C. Por lo tanto, podemos pensar que la vanadía no cataliza tan fuertemente la transición de fase del soporte, como normalmente ocurre con el sistema monometálico vanadía/titania.

### **B. Preparaciones básicas.**

Análogamente al análisis realizado para la serie de preparaciones ácidas; aquí podemos distinguir que la naturaleza de los picos presentes en los TGA denotan dos fenómenos (químico y físico) presentes en el sistema catalítico.

La confrontación de resultados experimentales, permiten precisar que la formación de especies formadas en el sistema catalítico, está determinado por la técnica de preparación y no el medio de preparación.

La temperatura de transición de fase de la anatasa aumenta por la incorporación de plata presente en la muestra catalítica. Sin embargo, el vanadio presente acelera el cambio de fase a temperaturas mayores de 660°C para estas preparaciones.

## 5.1.2 Difracción de Rayos X.

### 5.1.2.1 Catalizadores Monometálicos.

#### I. Sistema $V_2O_5/TiO_2$

El medio de preparación no es un factor que promueva cambios relevantes en lo que respecta a la identificación de especies cristalinas soportadas (ver figura 4.4). Dicho resultado puede ser atribuido a dos motivos:

- 1) los óxidos de vanadio están metidos en la red del soporte
- 2) o bien, hay un crecimiento epitaxial.

La primera posibilidad queda descartada porque los parámetros de red de la anatasa y del rutilo en medio ácido y básico no varían. Por lo tanto la segunda posibilidad; y la más viable, es la generación de crecimientos epitaxiales tan característicos de los sistemas Vanadio-Titanio.

Lo anterior es acorde con lo reportado por Kantcheva y otros (ver capítulo 2); los cuales sustentan el crecimiento epitaxial en este sistema, por la factibilidad cristalográfica de exposición del plano (010) del  $V_2O_5$  y la predominante exposición de los planos: (001), (100) y (010) durante la impregnación de la vanadía en la titanía. La explicación anterior también es aplicable para el rutilo, ya que la exposición del plano (010) de la vanadía tiende a depositarse preferente en el plano (100) del rutilo (ver capítulo 2).

#### II. Sistema Ag / $TiO_2$

Es conveniente señalar que el aumento de la concentración de plata y el medio de preparación, no marcan diferencia alguna en el tipo de especies identificadas a través de las pruebas de difracción de rayos X. La figura 4.4 expone las especies químicas formadas.

En estas preparaciones, se muestra un efecto de estabilización positivo de la anatasa, ya que esta no cambia de fase después de haber sido calcinada a  $800^\circ C$ . La posibilidad de una estabilización por una interacción a nivel de la red del soporte no es la causa de dicho efecto, ya que los parámetros de red de la anatasa; medidos después de un tratamiento térmico de  $800^\circ C$ , no mostraron cambio alguno.

Por tal motivo, solamente podemos plantear la estabilización de la anatasa en términos de un aumento de la energía potencial de cambio de fase de la anatasa a

4. El plano (010) expone al grupo V=O preferentemente, propiciando así un perfecto apareamiento de esta unidad funcional y la estructura de la anatasa. Este grupo es el responsable de de los procesos de Oxidación Catalítica Selectiva.

5. Es lógico pensar que la distribución de la plata es uniforme, ya que el difractograma no presenta traza alguna de rutilo

rutilo. La información experimental recabada en este trabajo de tesis no posibilita una justificación de este resultado contundentemente.

### 5.1.2.2 Catalizadores Bimetálicos.

En principio, debemos señalar que en los catalizadores monometálicas las especies denominadas OMCV no aparece por lo que podemos establecerlo como característico de los catalizadores bimetalicos. Recuerde que en el anexo destinado a esta sección del capítulo, se presenta la publicación de algunos de los difractogramas resultantes de estas pruebas.

## I. Impregnación Húmeda.

### A. Impregnación sucesiva ( Medio ácido ).

La incorporación de plata al sistema vanadia/titania (mediante el uso de esta técnica), promueve la formación de los OMCV y de especies del tipo  $Ag_xV_yO_z$  (este tipo de compuestos son identificados en los difractogramas); dependiendo del tratamiento térmico al que sea sometido el catalizador.

El efecto de la concentración de plata; con respecto a la formación de especies del tipo  $Ag_xV_yO_z$ , se aprecia a partir de una temperatura de calcinación de  $510^{\circ}C$ . A estas condiciones podemos ver la definición de los OMCV<sup>6</sup>. A  $800^{\circ}C$ , podemos observar la formación de óxidos bimetalicos de plata y de vanadio caracterizados por el contenido relativo de vanadio y de plata dentro del compuesto (ver apéndice: Diagrama de fases de Temperatura vs.  $V_2O_5\%$ -  $Ag_2O\%$ ). Los OMCV se presentan en menor proporción a estas condiciones.

En general el tratamiento térmico a  $800^{\circ}C$  promueve la formación de plata metálica principalmente. El OMCV y los compuestos del tipo  $Ag_xV_yO_z$  se forman en menor proporción. La alta presencia de plata metálica la explicamos en términos de la segregación de éste metal proveniente de los óxidos bimetalicos formados. Es conveniente señalar que a  $800^{\circ}C$  todos los óxidos bimetalicos existentes en el sistema, están formando prácticamente una sopa de óxidos fundidos sobre el soporte propiciándose así la descomposición de algún(os) óxido(s) soportado(s). Creemos que la descomposición de los óxidos bimetalicos favorece el fenómeno de epitaxialidad del vanadio con el rutilo<sup>7</sup>, contribuyendo así con la segregación de la plata.

6. Aunque el tipo de óxidos presentes dentro del OMCV no están definidos podemos asegurar que dicha zona corresponde a los picos de los planos de mayor intensidad de las especies  $Ag_xV_yO_z$ .

7. Las pruebas de difracción no identifican a ningún óxido de vanadio, por lo que se abala el fenómeno de epitaxialidad.

La alta presencia de la plata metálica a las condiciones citadas anteriormente, nos habla de un problema de transporte de este metal<sup>8</sup> sobre el rutilo. Por lo tanto, es evidente que a estas condiciones la movilidad de la plata en el soporte se ve disminuido.

De acuerdo a los resultados expuestos en la figura 4.1, podemos inferir que a tratamientos térmicos menores a 200°C, la serie de interacciones que tienen lugar entre la plata y la anatasa son menores a las que tienen lugar con el rutilo. En lo que respecta a la vanadía, ésta mantiene las interacciones clásicas con la anatasa.

Es claro apreciar que la transición de fases del soporte se presenta totalmente a la temperatura de calcinación de 800°C, por lo que podemos asegurar que la transición de fases del soporte se cataliza antes de la temperatura señalada.

#### **B. Coimpregnación ( Medio básico ).**

En estas preparaciones la incorporación de plata favorece la formación de las especies OMCV principalmente. La identificación de especies del tipo  $Ag_xV_yO_z$  es mínima en este tipo de preparaciones.

El efecto de la concentración de plata y el tratamiento térmico en las muestras preparadas por esta técnica, ofrecen pocas diferencias respecto a las presentadas anteriormente.

Para este tipo de preparaciones, el tipo de especies soportadas después de calcinar a 800°C son: OMCV, óxidos bimetalicos ( $Ag_xV_yO_z$ ), y plata metálica en proporción alta.

Los resultados expuestos a estas condiciones exponen de nueva cuenta segregación de plata. La segregación de la plata para estas preparaciones es mayor que la que tiene lugar para las preparaciones ácidas. La identificación de especies del tipo  $Ag_xV_yO_z$  es pobre (sólo se observan en el catalizador con contenido alto de plata). Lo anterior sugiere la existencia de fenómenos de epitaxialidad del vanadio con el soporte. En las figuras 4.1 y 4.2 podemos confrontar estas diferencias.

Los resultados de difracción para estos catalizadores confirman que el problema de transporte metálico de plata sobre el rutilo es mucho mas fuerte en las preparaciones hechas por coimpregnación. La identificación de los OMCV y plata metálica predominantemente, comprueba la poca movilidad de la plata en el soporte.

Si comparamos los resultados obtenidos en este tipo de catalizadores con lo reportados por Vassileva y otros; en su estudio del sistema  $Ag-V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$

8. Por tal motivo, se dificulta la interacción de la plata con los óxidos de vanadio situados en planos preferentes en el soporte.

(tratamiento térmico provisto: 510°C), podemos apreciar una consistencia en el tipo de especies identificadas:  $Ag_xV_yO_z$  y  $Ag^0$ .

Estos resultados nos permiten concluir que la titanía como soporte mantiene a las especies impregnadas bajo una estructura específica de las especies impregnadas. Esto se comprueba ante la no identificación de óxidos de plata en los catalizadores preparados, independientemente de la concentración de plata presente dentro de los mismos. En el caso de la vanadia, no hay evidencia de alguna otra especie diferente a esta.

### C. Comparación de técnicas de preparación.

El diagrama 4.3 caracteriza el efecto provisto por la incorporación de la plata al sistema vanadia/titanía, en función del medio, técnica de preparación (vía húmeda), y tratamiento térmico de los catalizadores estudiados en esta tesis.

En dicha figura podemos apreciar que la definición de especies químicas del tipo  $Ag_xV_yO_z$  están más favorecidas en las preparaciones hechas por impregnación sucesiva. Los catalizadores hechos a través de la coimpregnación en general promueven una pobre formación de óxidos bimetalicos. Aunque la definición de los óxidos bimetalicos es muy diferente entre cada técnica de preparación utilizada, debemos señalar que dichas especies soportadas se caracterizan por tener un contenido de vanadio mucho más alto que de plata. En lo referente a la formación de los OMCV, estos se presentan en ambos tipos de preparaciones.

Lo anterior corrobora que el medio de preparación no provee al sistema un efecto relevante en la formación de óxidos bimetalicos de plata y de vanadia. Por lo tanto, el tipo de interacciones que tiene lugar entre las especies soportadas y el soporte están determinadas por la técnica de preparación. Así pues, para la plata se refleja principalmente en la movilidad de la plata. En el caso del vanadio no se observan resultados diferentes.

## II. Metodo Sol - Gel.

El diagrama 4.3, expone el tratamiento térmico impuestos a la muestra 1AVSGB. El OMCV y la plata metálica se identifican plenamente a 510°C. A 800°C las especies soportadas son OMCV, plata metálica, y el  $AgVO_3$ . De nueva cuenta, la plata se identifica como especie principal. Si comparamos estos resultados con los obtenidos para la preparaciones hechas por coimpregnación, podremos ver que no hay

una diferencia notable en cuanto a los resultados arrojados por las pruebas de difracción. Por lo tanto, es lógico pensar que la serie de procesos; promovidos por el tratamiento térmico, son analogos a los que se presentan en las preparaciones hechas por colmpregnación.

Por tal motivo, podemos deducir que para tratamientos térmicos mayores a 510°C el método de preparación no provee diferencias notables en cuanto a la definición de las especies soportadas.

Si confrontamos estos últimos resultados con los obtenidos por las pruebas de termodifracción (*in situ*), podremos apreciar que el tipo de especies formadas en el soporte son diferentes por el tipo de tratamiento térmico más no por el método de preparación de la muestra.

Las pruebas de termodifracción nos proporcionan información complementaria sobre el tipo de cambios que sufre el vanadio en su estado de oxidación ( de  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$  y  $V^{2+}$ ). Estos resultado, nos permite ver que la formación de óxidos de vanadio cristalinos es factible y es acorde con lo reportado por Vassileva.

En lo que respecta a la formación de óxidos bimetalicos de plata y de vanadio, se comprueba de nuevo que el tipo de especies formadas se caracterizan por tener contenidos altos de vanadio y pequeños de plata.

### 5.1.3 Recapitulación de Resultados de Difracción.

La recapitulación de resultados experimentales de las muestras bimetalicas plata-vanadio, nos permite esquematizar un modelo que trata de explicar la serie de interacciones presentes a nivel Oxidos formados y Oxidos formados-Soporte, acordes al tratamiento térmico aplicado a cada catalizador.

En la figura 5.1, cada cuadro ejemplifica a un plano cualquiera, sobre el cual se pueda soportar tanto a un óxido bimetalico como a la plata. Solamente la zona marcada como crecimiento epitaxial, es la que describe la factibilidad cristalografica de exposición de planos tanto del vanadio como del soporte; sobre los cuales se puede generar el fenómeno de epitaxialidad.

El lector no debe asumir que las especies cristalinas están soportadas en un plano preferente. La información descrita en este documento no permite establecer este punto. Por último describamos el comportamiento catalítico de los materiales preparados en este trabajo de tesis.

## MODELO CRISTALOGRAFICO

SISTEMA : Ag-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub>

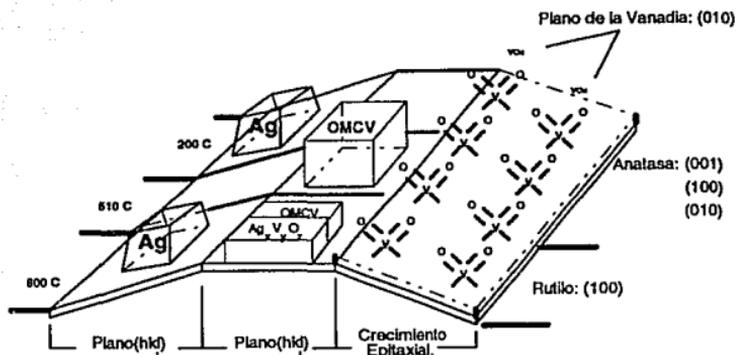


Figura 5.1. Modelo Cristalográfico del Sistema Ag-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Titanio. La factibilidad cristalográfica de deposición preferente de vanadia en el soporte, sólo se cumple para la zona marcada con la etiqueta de crecimiento epitaxial.

### 5.3 Método BET.

#### 5.3.1 Preparaciones Monometálicas.

##### I. Sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

Estos catalizadores (sistema con menor concentración metálica sobre el soporte) son las que presentan la menor disminución de área superficial comparada con el resto de los catalizadores. Dichas muestras mantienen esta tendencia hasta una temperatura de calcinación de 510°C. Después de esta temperatura el área superficial disminuye drásticamente. La dramática pérdida del área superficial de las muestras calcinadas a 800°C, refleja el efecto que provee el pentóxido de vanadio a la rápida transición de fases del soporte<sup>9</sup> producida por la activación de la movilidad de la titanía por efecto del vanadio presente al nivel de la monocapa.

El medio de preparación influye directamente en el valor del área superficial, ya que las preparaciones hechas en medio ácido presentan una disminución menor respecto de sus homologas preparadas en medio básico (ver tabla 4.2 y/o figura 4.6).

9. La máxima disminución del área de la titanía fue del 16.02% a 800 C.

## II. Sistema Ag / TiO<sub>2</sub>

Estas preparaciones son las que presentan una disminución pequeña de área superficial después de los catalizadores monometálicos de vanadio. La disminución de área es progresivo en todo el intervalo de temperaturas de calcinación comparados con el resto de las preparaciones.

Los resultados de área superficial consolidan la estabilización de la anatasa en la muestra catalítica tratada a 800°C. El decremento del área superficial es del orden del 78%±2 unidades de área. La disminución de área se debe principalmente al sinterizado de la anatasa y al de la plata presente. En lo que respecta a los tratamientos térmicos abajo de 510°C, los resultados no exponen resultados relevantes.

El valor del área superficial depende del medio de preparación. Las preparaciones básicas son las que presentan la mayor disminución de área en este sistema, comparadas con las ácidas (ver tabla 4.2).

### 5.3.2 Preparaciones Bimetálicas.

#### I. Impregnación húmeda.

Si analizamos los resultados de área superficial reportados en la tabla 4.2 (o la figura 4.6), podemos ver claramente que la técnica de preparación no provee resultados relevantes en cuanto a la tendencia de la disminución de la propiedad fisicoquímica en cuestión. El resultado más importante es el efecto que marca el medio de preparación. Ya que en medio básico se presentan resultados de área superficial menores a los obtenidos en medio ácido, haciendo que la técnica de preparación no sea un factor determinante en la determinación del área superficial. Este resultado es consistente con los obtenidos en la preparaciones anteriores.

#### II. Método Sol-Gel.

Los materiales preparados por este método expone un valor de área superficial alto cuando se calcina el catalizador a 400°C. Después de esta temperatura el área disminuye fuertemente. Los valores de área superficial a tratamientos térmicos de 510 y 800 son análogos a los obtenidos

Esto se comprueba mediante las pruebas de termodifracción realizadas para este catalizador. Estas muestran claramente que apartir de 400°C, se comienzan a definir especies cristalinas dopando la mayor parte del área disponible. A temperaturas mayores de 510°C únicamente se favorece el sinterizado de las especies soportadas.

Es necesario señalar que el tratamiento térmico es vital en la definición de las especies soportadas (confrontar figura 4.3 y 4.5).

## 5.2 PROPIEDADES CATALÍTICAS.

Si analizamos los gráficos presentados en el capítulo anterior, podemos ver que todos los catalizadores exponen su mejor comportamiento catalítico cuando se les somete a una calcinación de 510°C. Por lo tanto, en estas secciones abordaremos preferentemente la serie de resultados obtenidos para los catalizadores monometálicos y bimetálicos calcinados a la temperatura antes citada.

### 5.2.1 Efecto de la Incorporación de Plata.

Los catalizadores monometálicos de plata muestran una actividad alta; sin embargo, la selectividad está totalmente dirigida hacia la oxidación total del propileno. En lo que respecta a los catalizadores bimetálicos, estos muestran valores de selectividad, de actividad, y de rendimiento mayores respecto al obtenido en las preparaciones monometálicas.

Una comparación global de los resultados de actividad catalítica demuestran que los catalizadores bimetálicos probados presentan un grado máximo de actividad catalítica a temperaturas de reacción de 470°C (figura 4.24). Las muestras monometálicas de plata presentan la máxima actividad a 310°C y 340°C. Después de estas temperaturas la actividad disminuye y se vuelve constante (figura 4.26).

En lo que se refiere a la selectividad hacia acroleína, la mayor parte de las muestras bimetálicas calcinadas a 510°C, presentan su valor máximo a 250°C. Después de esta temperatura, esta propiedad decrece. A partir de 340°C la selectividad fluctúa entre valores acotados en un intervalo de 0.1 a 0.25 unidades de selectividad (mol de Propileno/mol de CO<sub>2</sub>). Los catalizadores monometálicos de plata exponen una selectividad nula hacia acroleína (figura 4.29).

Los resultados expuestos por difracción de rayos X y análisis térmico, por estos catalizadores, permiten verificar y comprobar que las especies responsables de la notable diferencia en la determinación de las propiedades catalíticas son debidas a la presencia de los OMCV. Por lo tanto, esta entidad es la que propicia la formación de acroleína, en las muestras con mejor comportamiento catalítico en la reacción de oxidación de propileno.

El efecto de la concentración de plata en los catalizadores provocan un aumento en la actividad catalítica; sin embargo, la selectividad hacia acroleína disminuye por la aparición de plata metálica en exceso<sup>10</sup>.

### **5.2.2 Efecto del Método de Preparación.**

Comparando los gráficos que presentan las propiedades catalíticas de los materiales preparados, definen al catalizador 1AVB(6) calcinado a 510°C como la muestra que presenta las mejores propiedades catalíticas. El resto de los catalizadores, bajo condiciones análogas de preparación y tratamiento térmico exponen comportamientos catalíticos menos relevantes en la reacción de la oxidación del propileno.

Este resultado nos permite establecer que la técnica de preparación incorpora efectos que favorecen el comportamiento de los catalizadores en la reacción prueba. Los resultados catalíticos nos permiten concluir que las preparaciones hechas a través de la coimpregnación (vía húmeda) son las que presentan las mejores propiedades catalíticas. El medio como tal no incorpora cambios significativos en los resultados.

---

10. Recuerde que la formación de OMCV se encuentra restringida por las requerimientos máxicos de vanadía en la monocapa.

## **CONCLUSIONES**

La serie de interacciones y propiedades tanto fisicoquímicas como catalíticas resultantes del estudio desarrollado en este trabajo de tesis, permiten establecer que el sistema bimetalítico soportado  $\text{Ag-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ; es factible de ser probado en una reacción de catalítica selectiva (oxidación de propileno). Adicionalmente se pudo comprobar que la formación de productos de importancia industrial se deben a la formación de óxidos metálicos de composición variable. Por el contrario, las muestras monometálicas de vanadia/titania y de plata/titania no presentan las características anteriores.

La presentación de resultados experimentales y postulaciones hechas respecto a la caracterización de los sistemas monometálicos y bimetalíticos soportados, se condensan en la siguiente información:

### **Sistema monometalítico: $\text{Ag}/\text{TiO}_2$**

- La impregnación húmeda de plata sobre  $\text{TiO}_2$  (anatasa), estabiliza al soporte a temperaturas altas ( $800^\circ\text{C}$ ) independientemente del medio en el que se lleva a cabo la impregnación.
- La estabilización del soporte no se debe a una interacción entre la plata y la red del soporte (anatasa); ya los parámetros de red no se modifican con el tratamiento térmico.
- El sistema  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  no presenta selectividad alguna hacia la producción de acroleína en la reacción de oxidación de propileno. El medio de preparación no modifica el resultado anterior.

### **Sistema bimetalítico: $\text{Ag} - \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$**

- La incorporación de plata al sistema  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  fomenta la formación de óxidos metálicos de composición variable (OMCV) a una temperatura de calcinación de  $510^\circ\text{C}$ .

- A temperaturas de calcinación de 800°C, se favorece la formación de los siguientes óxidos bimetalicos:  $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AgVO}_3$
- Las pruebas de difracción de rayos X para tratamientos térmicos altos, permiten establecer la siguiente hipótesis:  
Los principales constituyentes de los llamados OMCV, son el  $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$  y el  $\text{AgVO}_3$  en varias de sus formas alotrópicas (ver capítulo 5).
- A temperaturas altas (800°C) la plata presenta problemas de transporte metálico, favoreciéndose así la descomposición de óxidos bimetalicos de plata y de vanadio formados (segregación de plata). A esta temperatura el soporte cambia de anatasa a rutilo.
- La alta presencia de plata metálica y la no detección de óxidos de vanadio, muestran que el vanadio no sufre cambios en el número de oxidación; y por lo tanto, la formación de crecimientos epitaxiales entre el vanadio y el soporte es factible.
- La serie de fenómenos que se presentan en este sistema catalítico son independientes del método de preparación. El medio (pH) no altera los resultados expuestos anteriormente.
- Las pruebas catalíticas de la oxidación de propileno demuestran que la formación de acroleína se debe a la presencia de los OMCV.
- El aumento en la concentración de plata disminuye la selectividad hacia la producción de acroleína.
- Las propiedades catalíticas se modifican con el medio de preparación. Las preparaciones básicas presentan el mejor comportamiento catalítico en términos de la formación de acroleína.

## **ANEXO**

**A.1 Gráficos resultantes de las pruebas de DTA (ver tabla de etiquetas)**

**A.2 Gráficos resultantes de las pruebas de TGA (ver tabla de etiquetas)**

<b>Atmósfera de aire</b>	<b>Atmósfera de nitrógeno</b>
1AVA(3)	1AVB(3)
1AVA(6)	1AVB(6)
1AVA(9)	1AVB(9)

**A.3 Difracción de rayos X (Muestras bimetalicas).**

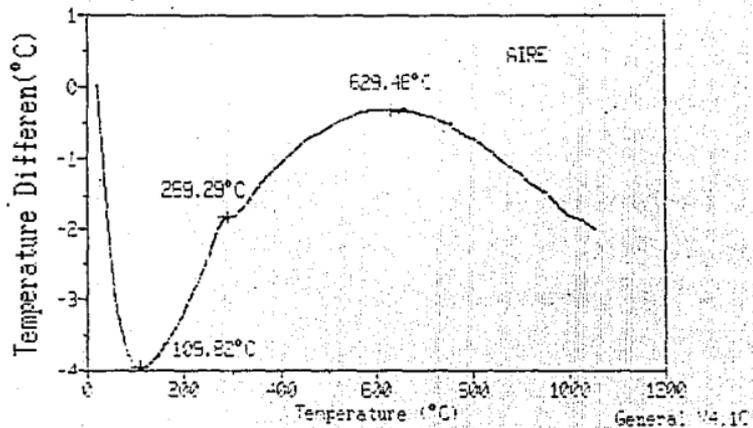
**A.4 Determinación de parámetros de red de los sistemas soportados monometálicos y bimetalicos.**

**A.5 Resultados experimentales de la oxidación catalítica de propileno (Catalizadores bimetalicos y monometálicos).**

Anexo 1.0  
Análisis Térmico Diferencial (Atmósfera de aire)  
CATALIZADOR: 1AVA(3)

Sample: I MREA  
Method: ZIR-TIT-ALLM, T. VIVEROS

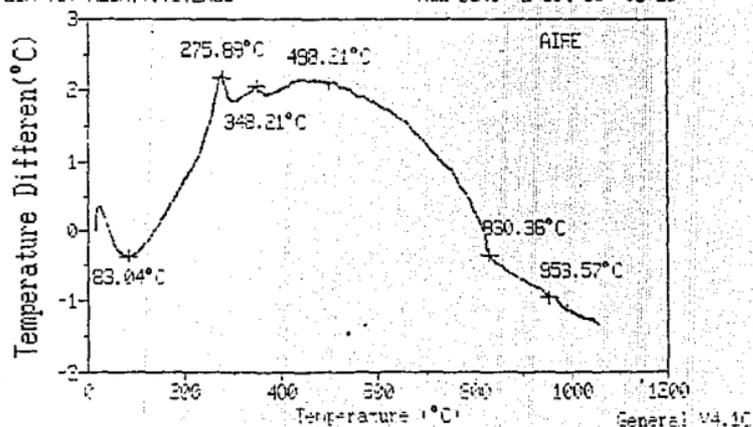
DTA File: C:\INMERA\01  
Run Date: 1-Oct-91 09:55



## CATALIZADOR: 1AVA(6)

Sample: II MNEA  
Method: ZIP-TIT-ALUM.T.VIVEROS

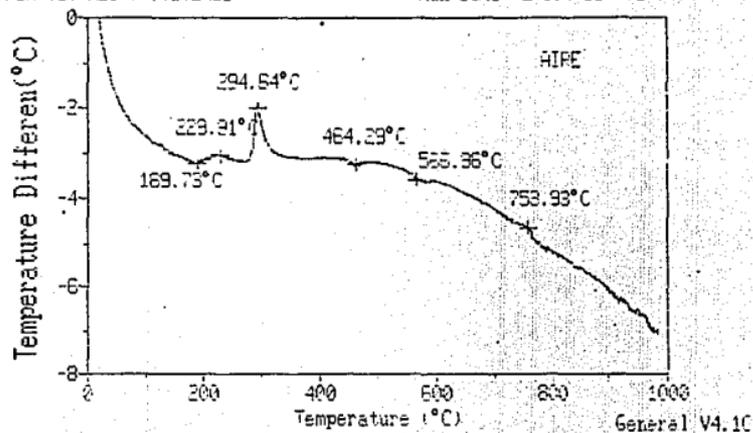
DTA File: C:IIMNEEA.02  
Run Date: 2-Oct-91 06:21



## CATALIZADOR: 1AVA(9)

Sample: III MIRA  
Method: DTA-TIT-ALUM. T. VIVERDE

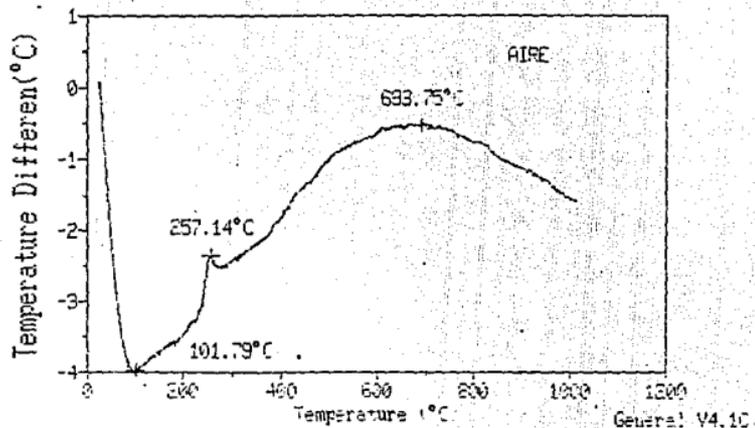
DTA File: C:\IIIMIRA\03  
Run Date: 2-Oct-91 09:46



## CATALIZADOR: 1AVB(3)

Sample: IX MMF4 ET AIRE  
Method: ZIR-TIT-ALUM, T.VIVEROS

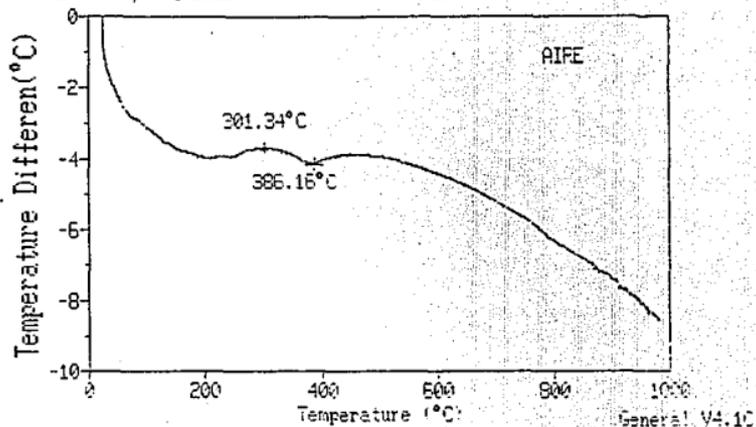
DTA File: C:\MMF4\EA.01  
Run Date: 3-Oct-91 13:30



## CATALIZADOR: 1AVB(6)

Sample: VIII MMEA EN AIRE  
Method: ZIR-TIT-ALUM, T.VIVEROS

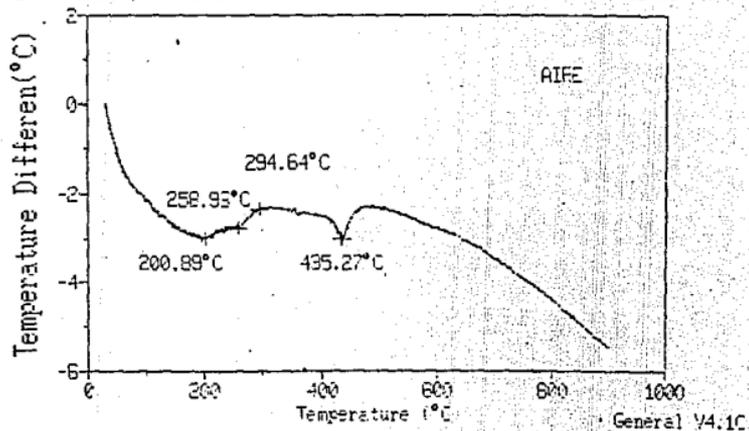
DTA File: C:VIIIIMEA.A.02  
Run Date: 3-Oct-91 11:52



## CATALIZADOR: 1AVB(9)

Sample: X MMEA EN AIFE  
Method: ZIP-TIT-ALUM,T.VIVEROS

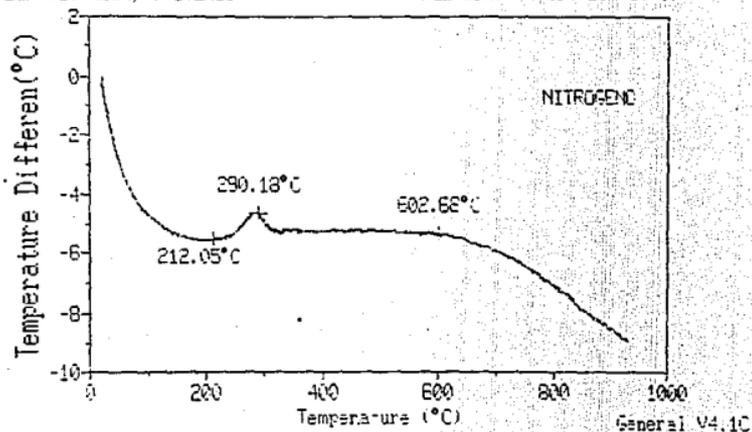
DTA File: C:\MME\EA76.01  
Run Date: 3-Oct-91 15:10



**Análisis Térmico Diferencial (Atmósfera de nitrógeno)**  
**CATALIZADOR: 1AVA(3)**

Sample: I MMEA EN NITROGENO  
Method: ZIR-TIT-ALUM, T.VIVEROS

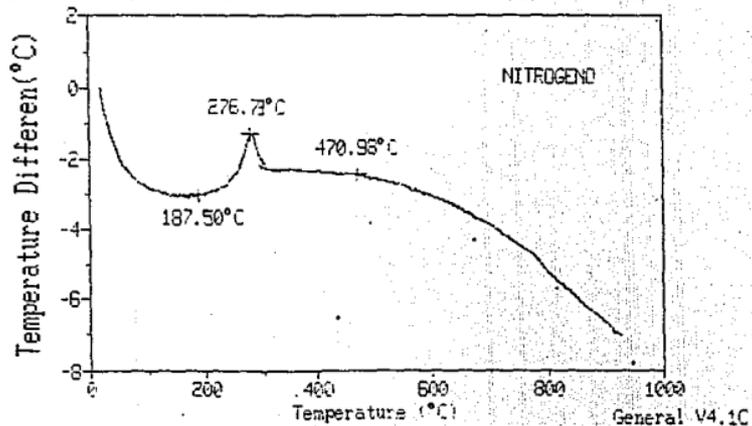
DTA File: C:\MMEA\HITA.01  
Run Date: 4-Oct-91 10:07



## CATALIZADOR: 1AVA(6)

Sample: II MEA, EN NITROGENO  
Method: ZIR-TIT-ALUM, T. VIVERGS

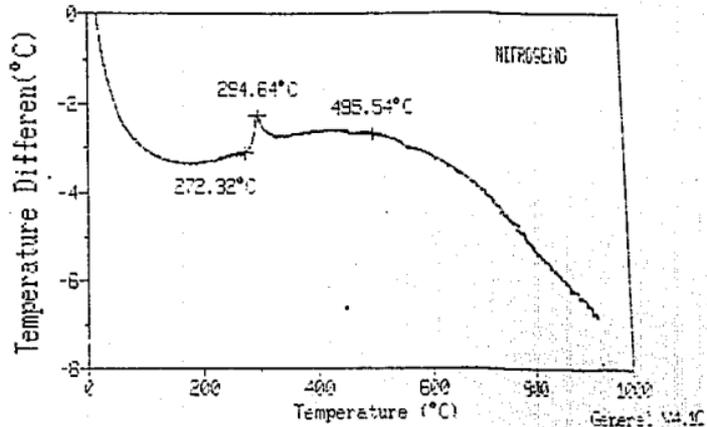
DTA File: C:IIMEADITFEN.03  
Run Date: 7-Oct-91 09:12



## CATALIZADOR: 1AVA(9)

Sample: III MAEA DTA EN NITROGENO  
Method: ZIR-TIT-ALUM, T.VIVEROS

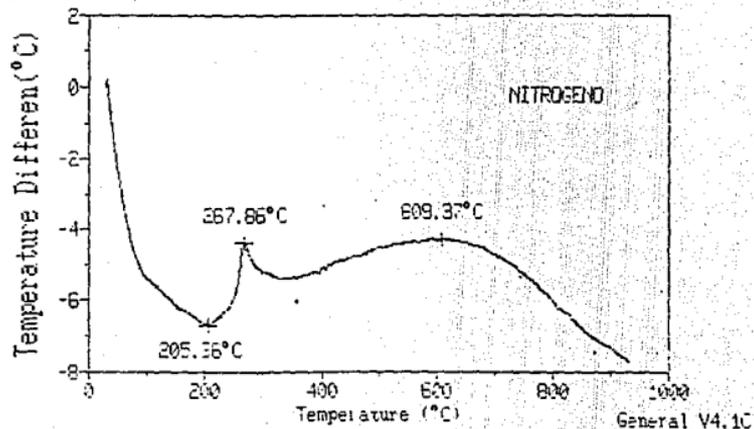
DTA File: C:\III\MAEA\01  
Run Date: 8-Oct-91 08:01



## CATALIZADOR: 1AVB(3)

Sample: IX MPE STA EN NITROGENO  
Method: ZIR-TIT-ALUM,T.VIVEROS

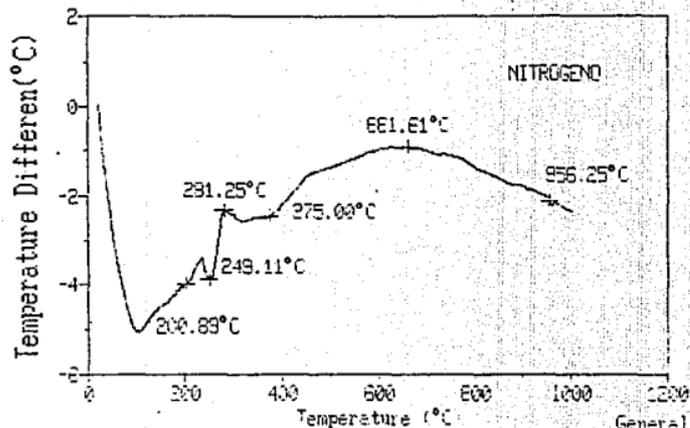
DTA File: C:\MMAEDTAM.02  
Print Date: 7-Oct-91 13:55



## CATALIZADOR: 1AVB(6)

Sample: VIII NEA DTA E1 NITROGENO  
Method: ZIR-TIT-ALUM.T.VIVEROS

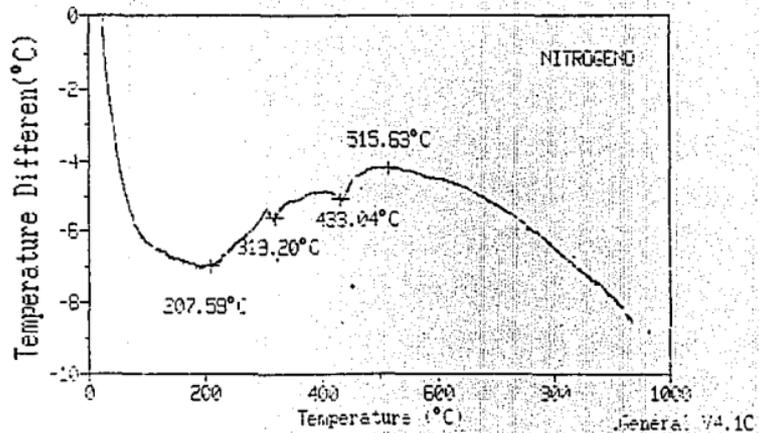
DTA File: C:VIIIMEADEN.02  
Run Date: 8-Oct-91 10:31



## CATALIZADOR: 1AVB(9)

Sample: X MGA DTA EN NITROGENO  
Method: ZIR-TIT-ALUM, T. VIVEROS

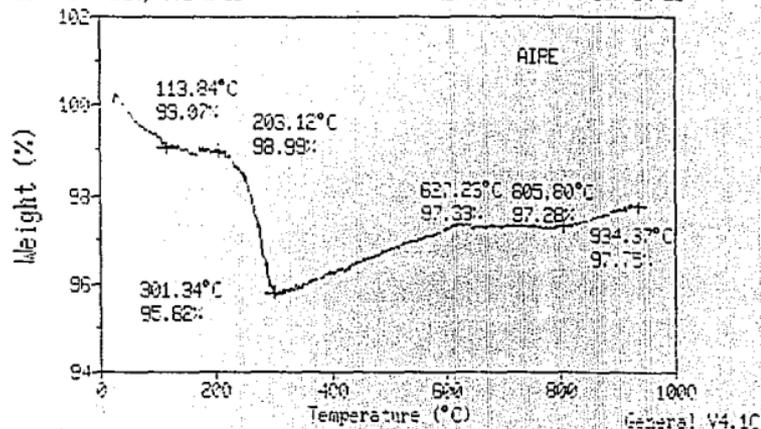
DTA File: C:\MGA\DEI1.03  
Run Date: 8-Oct-91 11:53



**Análisis Termogravimétrico (Atmósfera de aire)**  
**CATALIZADOR: 1AVA(3)**

Sample: I NNER EN AIRE  
 Method: ZIR-TIT-ALUM,T.VIVEPOS

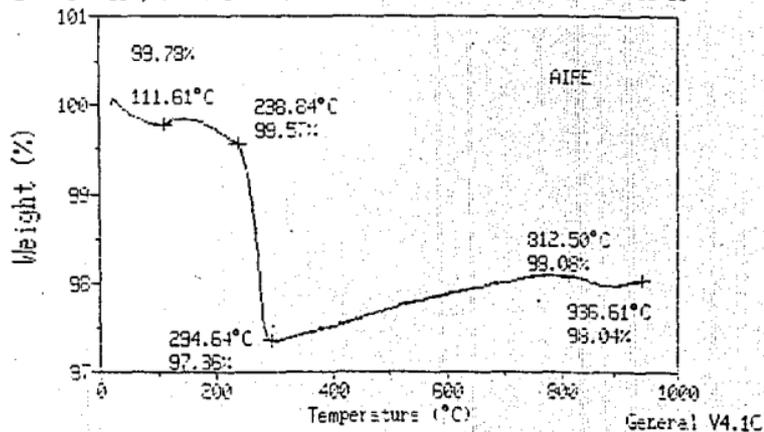
TGA File: C:IMPERATG.01  
 Run Date: 3-Oct-91 14:26



## CATALIZADOR: 1AVA(6)

Sample: II MMEA EN AIRE  
Method: ZIR-TIT-ALUM,T.VIVEROS

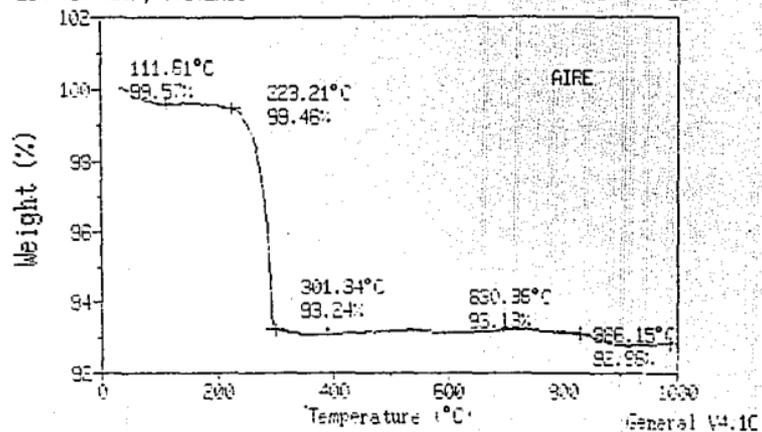
TGA File: C:\IMM\EA\RT6.01  
Run Date: 4-Oct-91 11:13



## CATALIZADOR: 1AVA(9)

Sample: III MREA EN AIRE TG  
 Method: ZIR-TIT-ALUN,T.VIVEROS

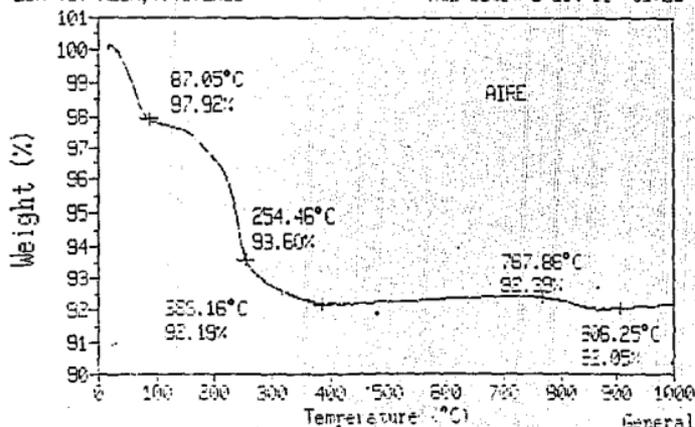
TGA File: C:IIIMAEFEHT.01  
 Run Date: 4-Oct-91 13:29



## CATALIZADOR: 1AVB(3)

Sample: IMNFATG EN AIRE  
Method: CIR-TIT-ALUM, T.VI:EROS

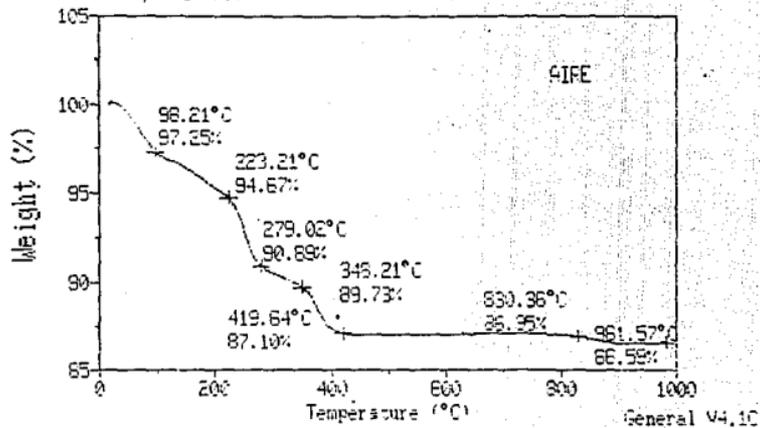
TGA File: C:IMNFATGEA.02  
Run Date: 9-Oct-91 09:23



## CATALIZADOR: 1AVB(6)

Sample: VIII MEA EN AIFE TG  
 Method: ZIR-TIT-ALUM,T.VIVEROS

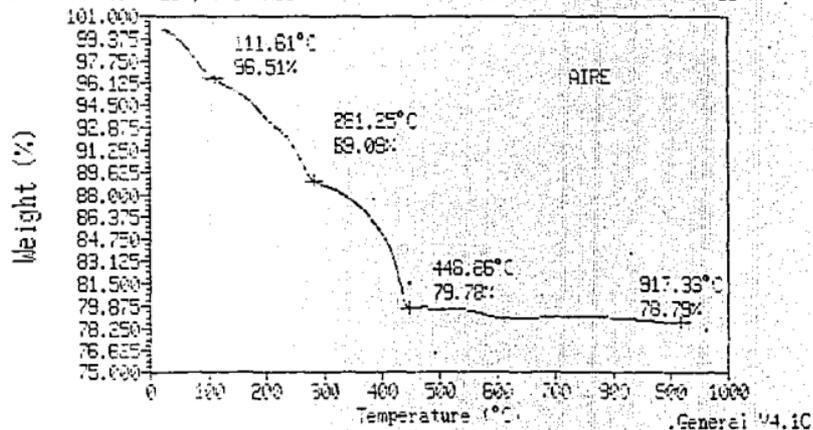
TGA File: C:VIII\MEATG.02  
 Run Date: 7-Oct-91 08:23



## CATALIZADOR: 1AVB(9)

Sample: XMEATEG EN AIRE  
 Method: ZIR-TIT-ALUM, T. VIVEPOS

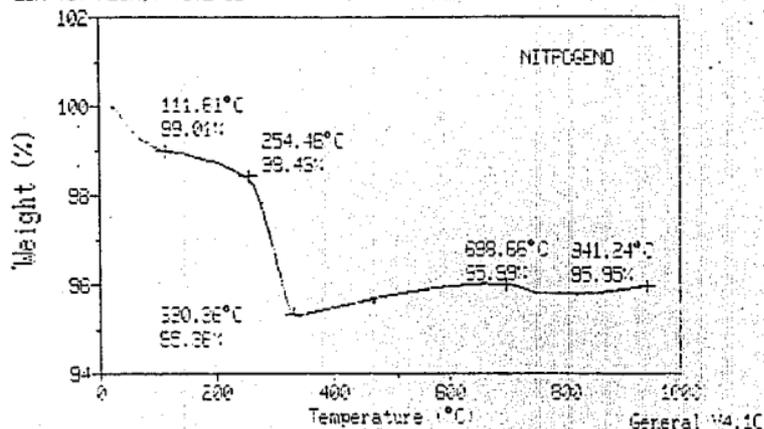
TGA File: C:\XMEATEG\EA.01  
 Run Date: 9-Oct-91 11:11



**Análisis Termogravimétrico (Atmósfera de nitrógeno)**  
**CATALIZADOR: 1AVA(3)**

Sample: IMNEA TG EN NITROGENO  
 Method: CIR-TIT-ALUM.T.VIVEPOS

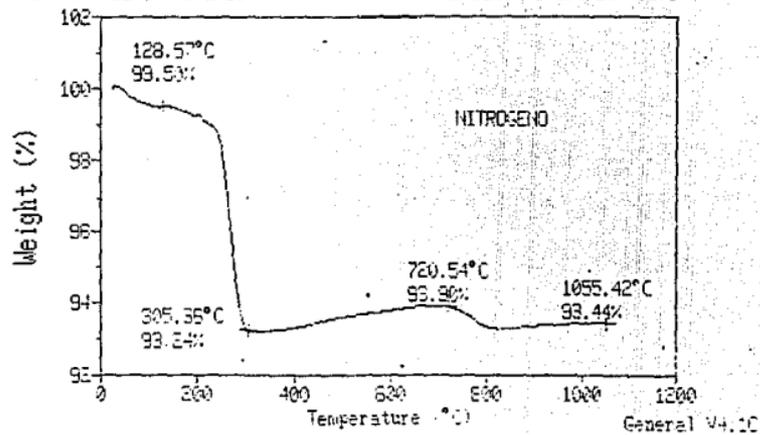
TGA File: C:\IMNEATGEN.01  
 Run Date: 6-Oct-91 12:51



## CATALIZADOR: 1AVA(6)

Sample: IINEATG EN NITROGENO  
Method: ZIR-TIT-ALUM,T. THEROS

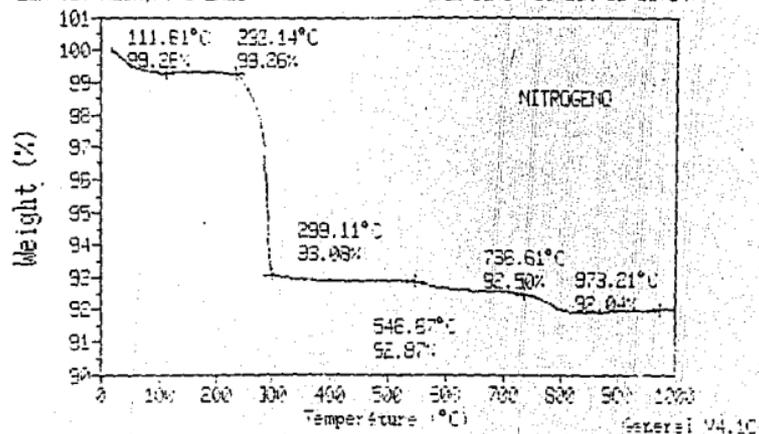
TGA File: C:IINEATG.01  
Run Date: 9-Oct-91 13:04



## CATALIZADOR: 1AVA(9)

Sample: III MAEA TG EN NITROGENO  
 Method: ZIR-TIT-ALUM,T.VEVEROS

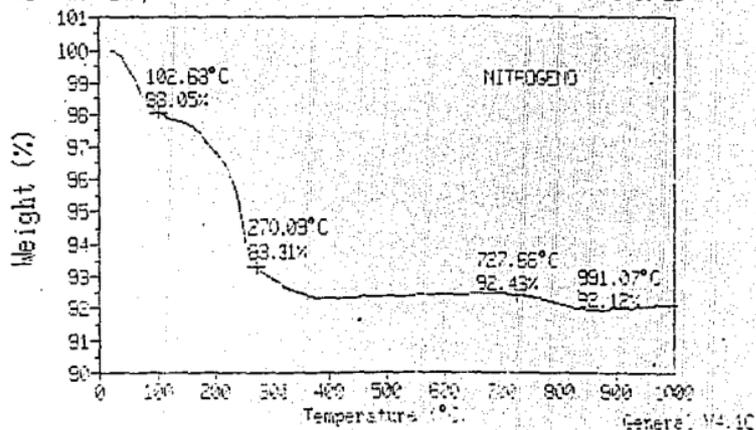
TGA File: C:\IIIMAEATGN.01  
 Run Date: 10-Oct-91 11:34



## CATALIZADOR: 1AVB(3)

Sample: IX MNF4TG EN NITROGENO  
Method: ZIR-TIT-ALUM, T. VIVERO

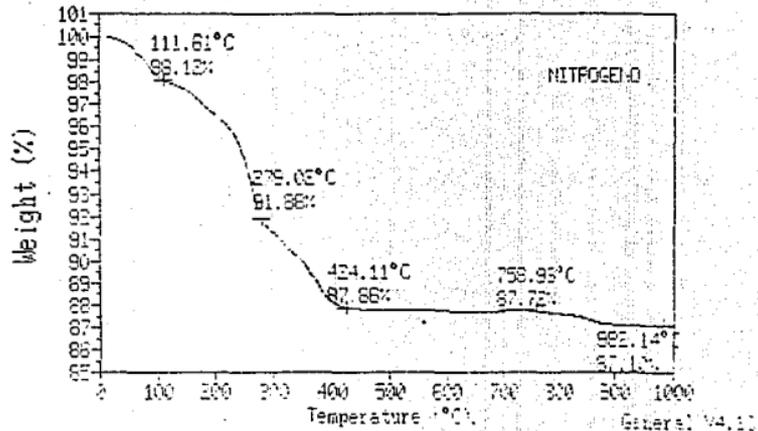
TGA File: C:\X\MNF4TG\EN.01  
Run Date: 14-Oct-91 10:21



## CATALIZADOR: 1AVB(6)

Sample: VIII MEA TS EN NITROGENIO  
 Method: ZIP-TIT-ALUM, T.VIVEROS

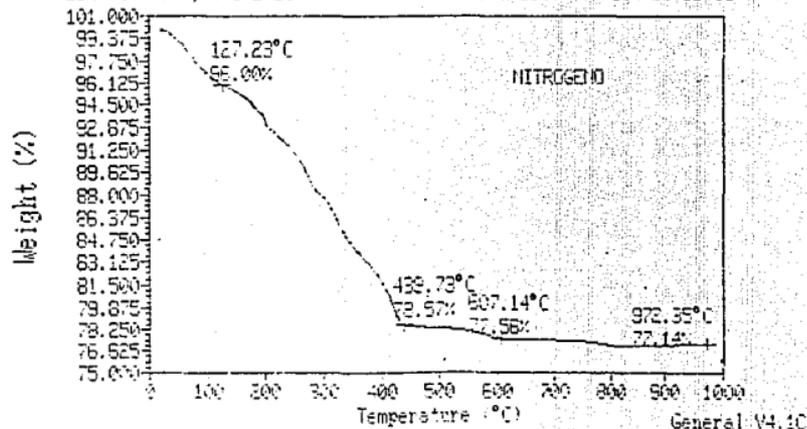
TGA File: C:\VIII\MEATGN.01  
 Run Date: 14-Oct-91 08:30



## CATALIZADOR: 1AVB(9)

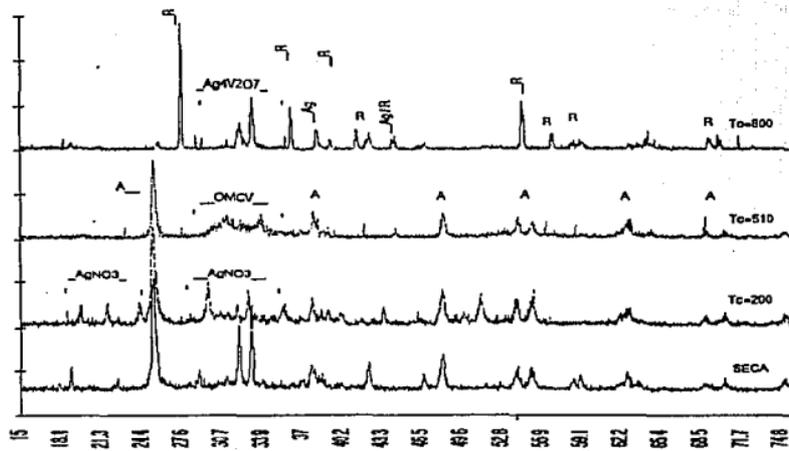
Sample: X NAEA TG EN NITROGENO  
 Method: ZIF-TIT-ALUM, T. VIVEROS

TGA File: C:\MYEATGEN.01  
 Run Date: 14-Oct-91 11:56

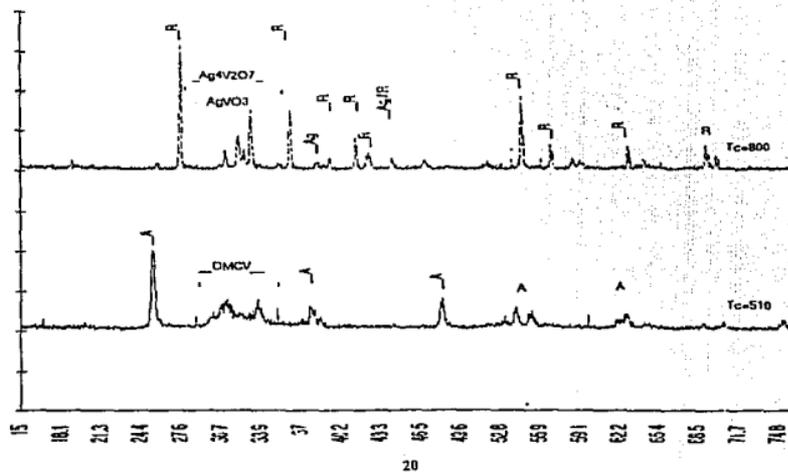


### Anexo 3.0 Difracción de Rayos X (Ley de Bragg)

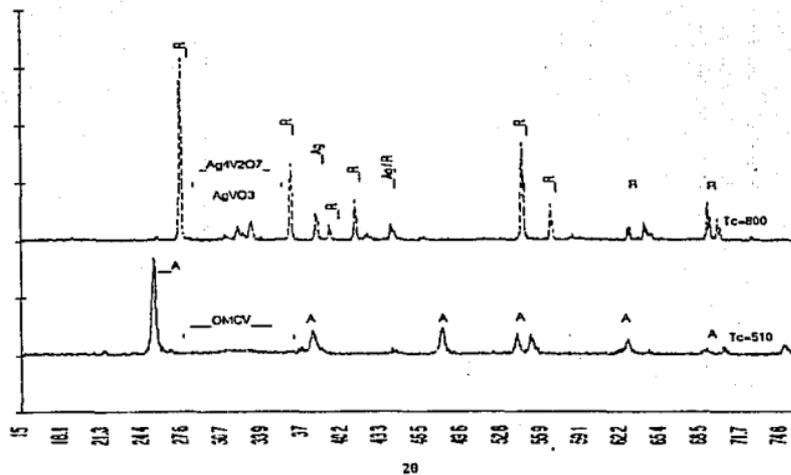
CATALIZADOR: 2AVB(6)



## CATALIZADOR: 2AVBIS(6)



## CATALIZADOR: 1AVSGB



**Anexo 4.0**  
**Parámetros de Red**

PREPARACIONES ACIDAS				PARAMETROS DE RED			
				ANATASA		RUTILO	
				<i>a=3.7852 ; c=9.5139</i>		<i>a=4.5933; c=2.9592</i>	
MUESTRA	Temper.	INDICES	di	a[A ]	c[A ]	a[A ]	c[A ]
1AVA(6)	510						
	800	110	3.2487			4.5943	
		101	2.4878				2.9591
1CVA	510	101	3.5172	3.7855			
		0,0,4	2.3778		9.5112		
		101	3.51608	3.7839			
	800	0,0,4	2.3787		9.5148		
		110	3.246			4.5905	
		101	2.4871				2.9590
1AGA	510						
	800	101	3.5155				
		103	2.4307				
2AGA	510						
	800	101	3.5172	3.7846			
		103	2.4327		9.5270		

PREPARACIONES BASICAS				PARAMETROS DE RED			
				ANATASA		RUTILO	
				a=3.7852 ; c=9.5139		a=4.5933; c=2.9592	
MUESTRA	Temper.	INDICES	di	a [ A ]	c [ A ]	a [ A ]	c [ A ]
1AVB(6)	510	101	3.5179	3.7864	9.5116		
		0,0,4	2.3779				
	800	110	3.2489			4.5946	2.9620
		101	2.4895				
1CVB	510	101	3.5187	3.7870	9.5184		
		0,0,4	2.3796				
	800	101	3.5162	3.7844	9.5092		
		0,0,4	2.3773				
		110	3.2462			4.5908	2.9584
		101	2.4868				
1AGB	510						
	800	101	3.5172	3.7842	9.5323		
	103	2.4334					
2AGB	510						
	800						

**Pruebas Catalíticas  
(Oxidación de Propileno)**

**Catalizadores:**

**1AVA(6)**

**1AVB(3)**

**1AVB(6)**

**1AGA**

**1AGB**

**2AVBIS**

**1AVSGB**

**Muestras tratadas a (Tc):**

**510°C, 800°C**

**510°C**

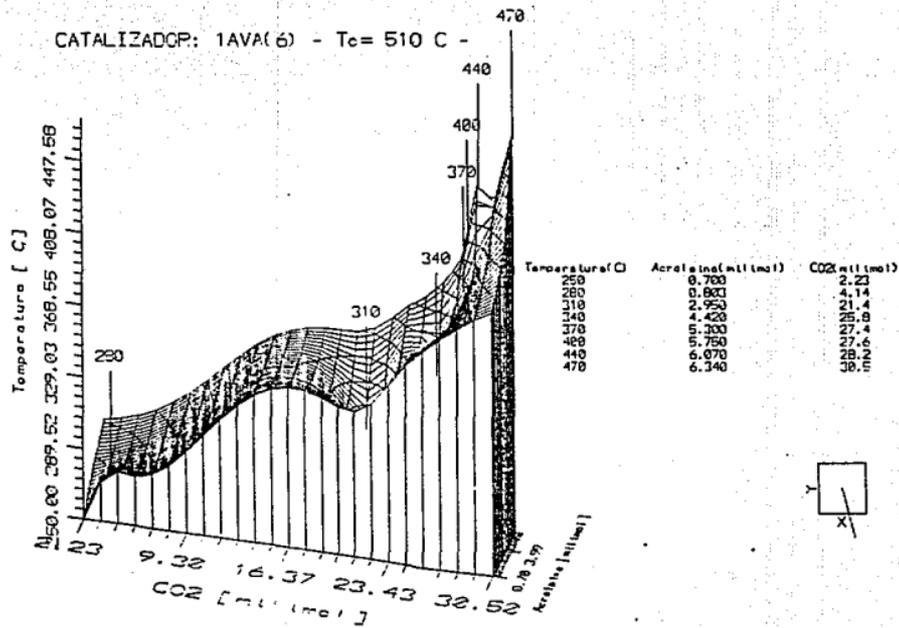
**400°C, 510°C, 800°C**

**510°C**

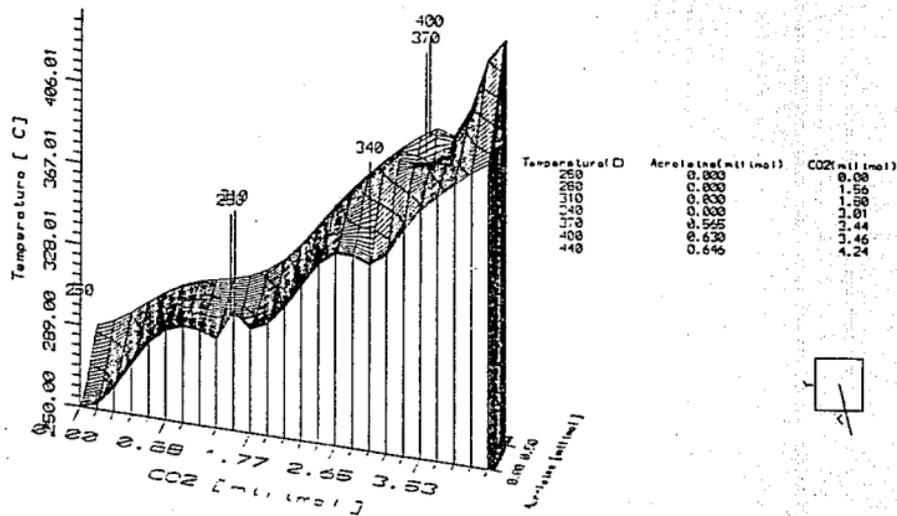
**510°C**

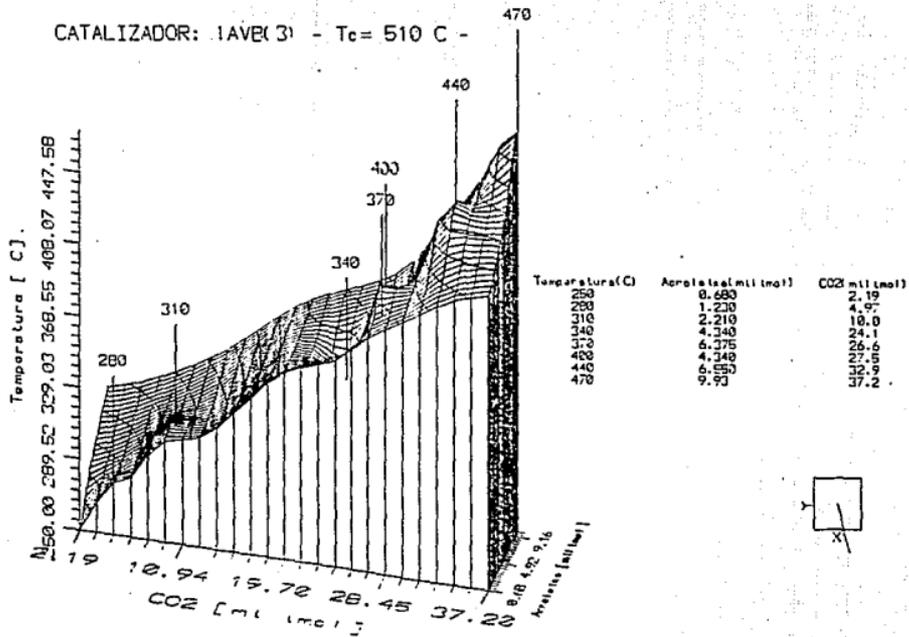
**510°C**

**400°C, 510°C**

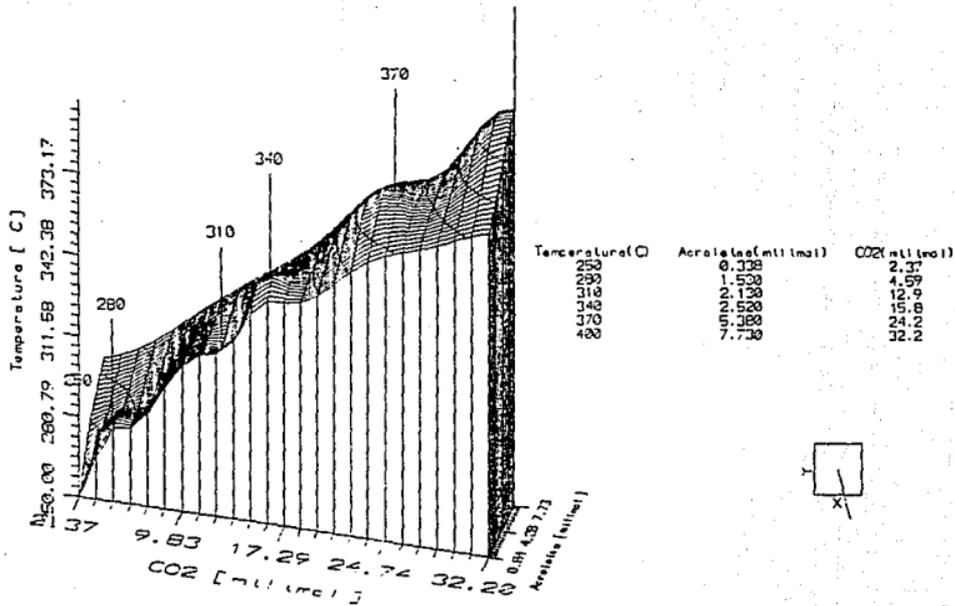


CATALIZADOR: 1AVA(6) -  $T_c = 800\text{ C}$  -

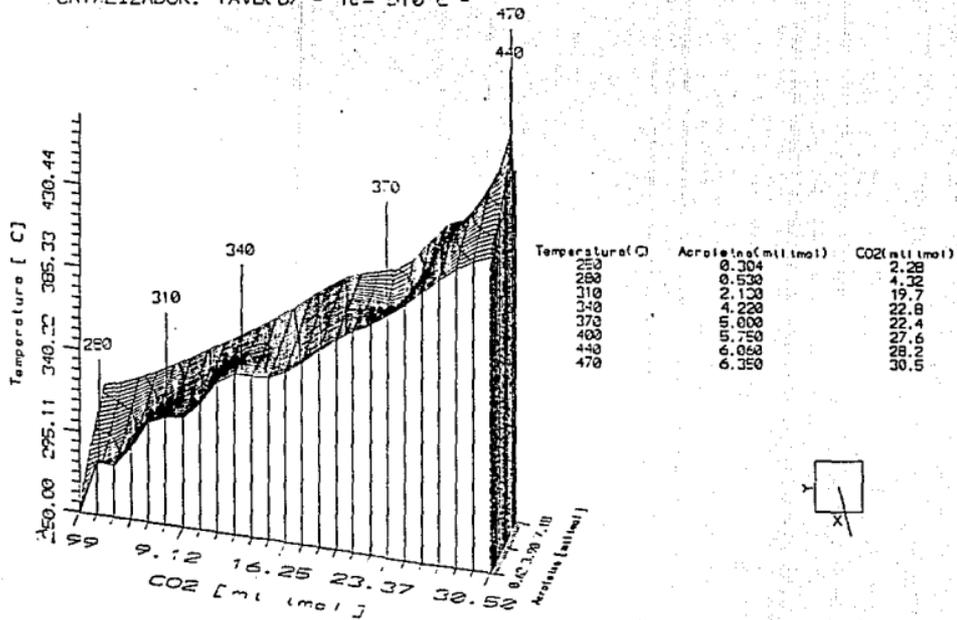




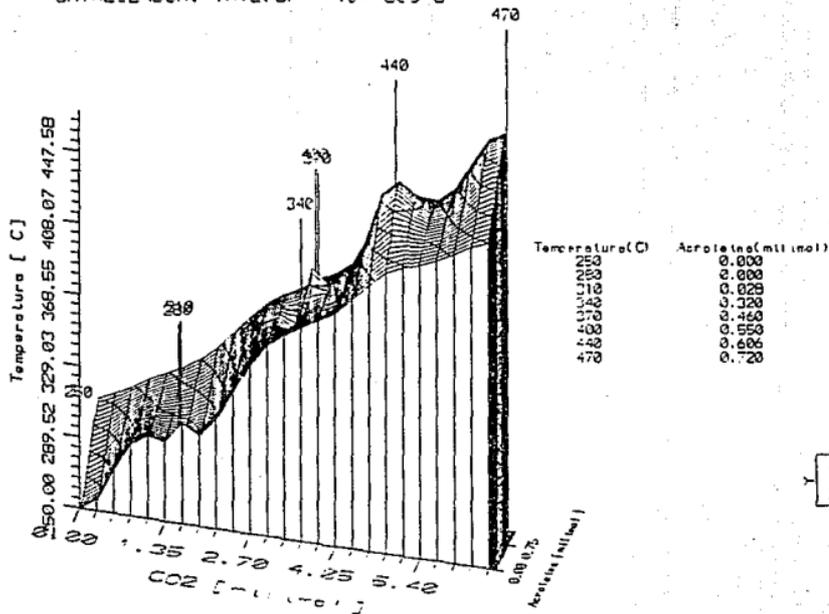
CATALIZADOR: 1AVB(6) -  $T_c = 400\text{ C}$  - 400



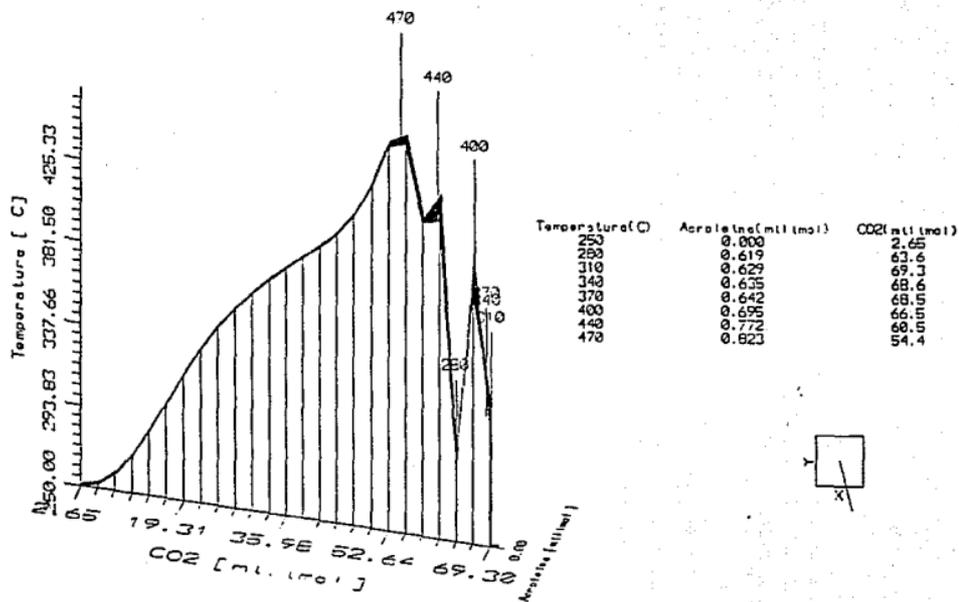
CATALIZADOR: 1AVE(6) -  $T_c = 510\text{ C}$  -



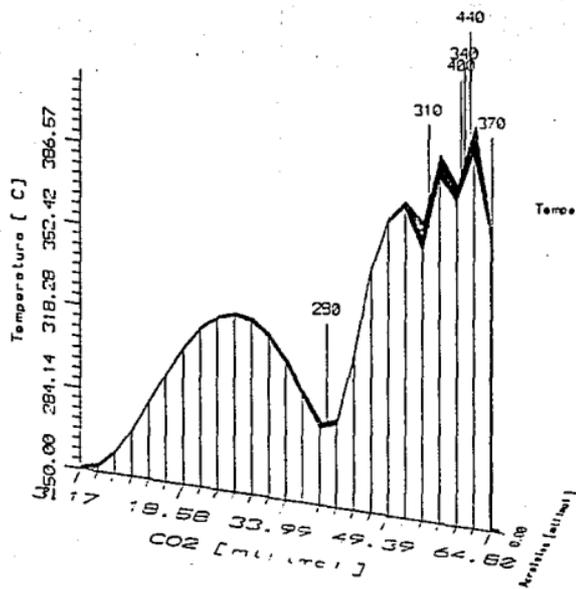
CATALIZADOR: 1AVE(6) - T<sub>c</sub> = 800 C -



CATALIZADOR: 1AGA - Tc= 510 C -



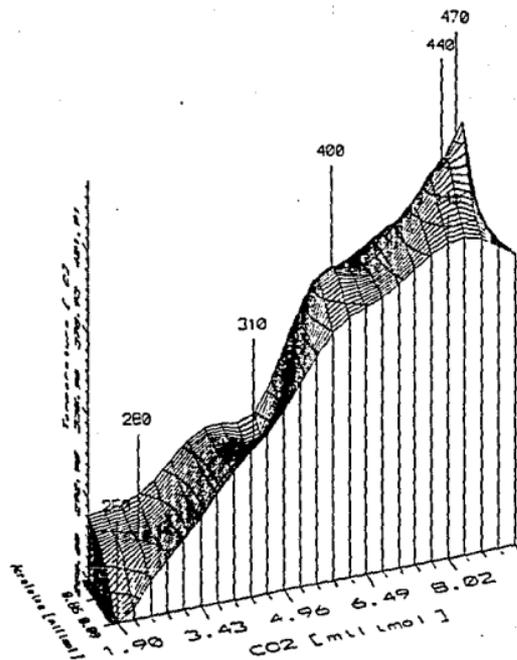
CATALIZADOR: 1AGB -  $T_c = 510 \text{ C}^-$



Temperatura (C)	Acroleina (ml (atm))	CO2 (ml (atm))
250	0.800	31.71
280	0.800	48.2
310	0.450	55.4
340	0.599	60.7
400	0.629	64.6
420	0.659	65.2
430	0.655	65.2
470	0.602	55.7



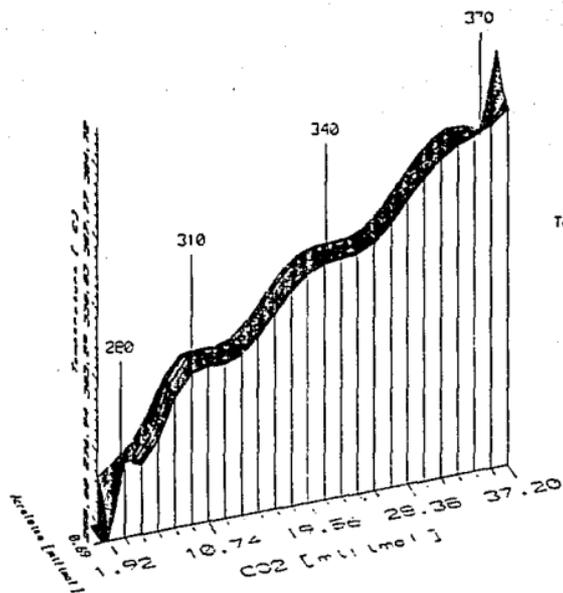
CATALIZADOR: ZAVBIS(6) -  $T_c = 510\text{ C}$  -



Temperatura(C)	Acroleína(ml l/mol)	CO2(ml l/mol)
250	0.000	1.90
280	0.744	2.58
310	1.898	4.79
340	1.847	8.65
370	0.771	9.24
400	0.972	6.13
440	0.695	8.26
470	0.996	8.52



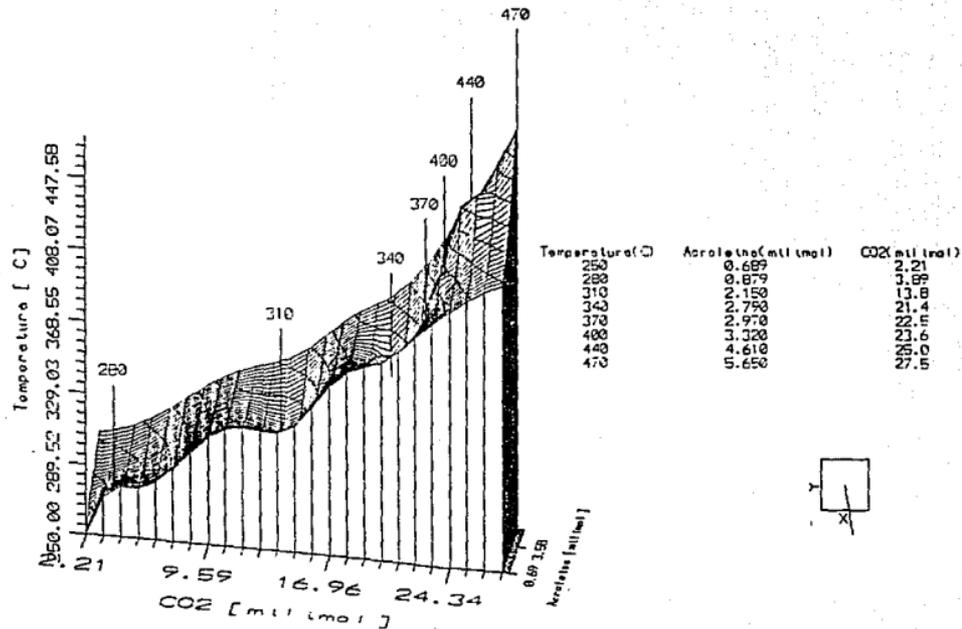
CATALIZADOR: 1AVSGB(6) -  $T_c = 400^\circ\text{C}$  -



Temperatura (C)	Acroleína (mmol)	CO2 (mmol)
260	0.612	1.92
310	0.690	10.74
340	0.906	19.56
370	1.838	28.38
400	4.980	37.20
	6.140	



CATALIZADOR: 1AVSGB(6) - Tc= 510 C -



## **REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

### **CAPITULO 1**

- 1.1 Alvin B. Stiles. Catalyst and support preparation; Mc Graw Hill (1988)
- 1.2 Bosch Giral, P; Domínguez, J. M. Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores; IMP, Series Científicas; (1986).

### **CAPITULO 2**

- 2.1 C. N. R. Rao and G. V. Subba Rao. Transition metal oxides - Cristal chemistry transitions and related aspects-; (1973)
- 2.2 Pérez Zurita, J.; Bond, G. C.; y otros; Appl. Catal.; 22 (1986) 361-378.
- 2.3 Saleh, Y. Ramzi; y otros; J. Catal. 102-114 (1986).
- 2.4 Kantcheva, M. M; y otros; J. Catal. 134, 299 310 (1992).
- 2.5 H. D. Megaw. Cristal structures: A working approach. Studies in physics and chemical series(University of Cambridge); London 1973.
- 2.6 Went, G. T.; y otros; J. Catal. 134, 479-491 (1992).
- 2.7 Handy, B. E.; y otros; J. Catal. 134, 75-86 (1992).
- 2.8 Jingmin Zhu; S. Lars T. Anderson. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1989, 85(11), 3629-3644.
- 2.9 Mallet P.; y otros; J. Catal. 134, 47-57 (1992).
- 2.10 M. del Arco; y otros; J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989) SB235-SB236. Printed in U.K.
- 2.11 Soria, J.; y otros; J. Catal. 120, 457-464 (1989).
- 2.12 Vassileva, M.; y otros; Appl. Catal. 69 (1991) 221-234
- 2.13 Wunderlinch, Bernhard. Thermal Analysis. Academic Press, Inc. U.S.A. ( 1990).

### **CAPITULO 3**

- 3.1 Pérez Zurita, J.; Bond, G. C.; y otros; Appl. Catal.; 22 (1986) 361-378.
- 3.2 Pérez Zurita, J.; Bond, G. C.; y otros; Appl. Catal.; 27 (1986) 353-362.

**CAPITULO 4:** Ver referencias del capítulo 2 y 3.

**CAPITULO 5:** Ver referencias del capítulo 2.

## APENDICE

### Pruebas de Difracción de Rayos X

Tarjetas de Caracterización de compuestos Cristalinos (JCPDS)<sup>1</sup>.

TiO<sub>2</sub> (anatasa): 21 -1272

d	3.52	1.89	2.38	5.52
I/I <sub>0</sub>	100	35	20	100

TiO<sub>2</sub> (rutilo): 21 -1276

d	3.25	1.69	2.49	3.25
I/I <sub>0</sub>	100	60	50	100

Ag<sup>0</sup> : 4 - 07783

d	2.3594	2.0439	1.2311	1.4448
I/I <sub>0</sub>	100	40	26	25

Ag<sub>2</sub>O : 12 - 0793

d	2.7343	2.676	1.6739	1.4272
I/I <sub>0</sub>	100	35	18	12

AgNO<sub>3</sub> : 6 - 0363

d	3.0096	3.6703	4.5310, 4.1001 2.7325	2.5315
I/I <sub>0</sub>	100	60	55	45

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

**AgVO<sub>3</sub> : 19 -1151**

d	7.0743, 3.4595 2.9091	2.8405, 2.6894 2.4900, 2.4704	2.2395, 1.9797 1.5199	2.1400, 2.0604 1.5802
l/o	100	80	60	30

**AgVO<sub>3</sub> : 19 -1152**

d	3.1007, 2.7001 1.7701	2.9597	3.8605, 2.6597 2.5793, 2.5394	2.2505, 2.0297 1.7003, 1.6299
l/o	100	80	60	60

**AgVO<sub>3</sub> : 19 -1153**

d	7.0743, 4.4595 2.9091	2.8405, 2.8694 2.4900, 2.4704	2.2395, 1.9797 1.5199, 1.4499	2.1400, 2.0604 1.5802
l/o	100	80	60	30

**Ag<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : 1 - 0946**

d	2.8805 2.7694	2.5600, 2.4900 1.7801	2.3102 1.6898	4.6022, 2.1799 1.4402, 1.3899
l/o	100	20	13	10

**Ag<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : 19 - 1166**

d	2.8093 2.7307	2.1501	3.5009, 1.9598 1.6000, 1.5802	4.7573, 1.4798 1.4402
l/o	100	80	60	30

**Ag<sub>4</sub>(VO)<sub>10</sub>O<sub>28</sub> : 31 - 1254**

d	3.0007	3.3907 2.2806	1.3200	2.6392, 2.4498 1.9495, 1.8500
l/o	100	80	50	20

**Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> : 19 - 1154**

d	2.8805 2.7508	4.5817, 2.5394 2.4794, 2.2998	1.7801, 1.7602 1.6801	2.1799, 2.1501 1.6503, 1.5398
l/o	100	80	80	60

**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 9 - 0148**

d	4.3807	3.3992	2.8805	5.7609 2.6106
l/o	100	90	65	40

**DIAGRAMAS DE FASE**

**Ag<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

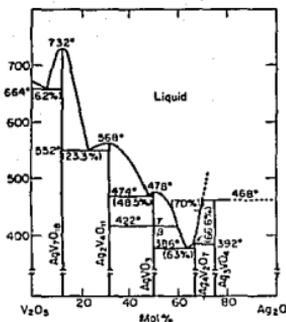


FIG. 5115.—System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O.  
P. Fleury, *Rev. Chim. Miner.*, 6 [5] 819 (1969).

The phase diagram was constructed from DTA and powder X-ray diffraction data on ~60 compositions. The starting compositions were prepared from high purity oxides of vanadium (99.3%) and silver (99.1%) which were reacted to equilibrium in the solid state. Powder X-ray diffraction data are given for all of the compounds. An earlier paper on this system was published.<sup>1</sup>

1. P. Fleury and R. Kohlmutler, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C* 242 [6] 475 (1966).

**AgNO<sub>3</sub>**

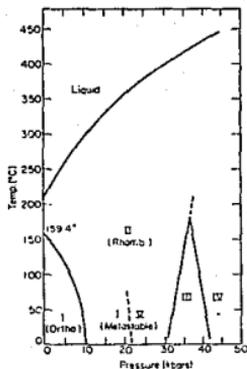


FIG. 4680.—System AgNO<sub>3</sub>. Ortho. = orthorhombic, Rhomb. = rhombohedral.  
E. Rapoport and C. W. F. T. Pistorius, *J. Chem. Phys.*, 44 [4] 1517 (1966).

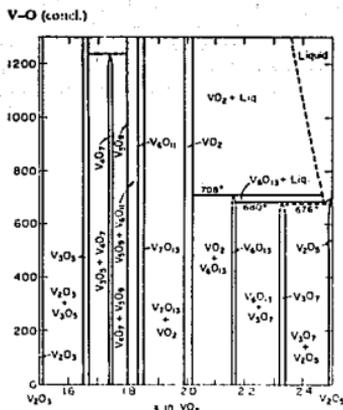


Fig. 4168.—System  $V_2O_3$ - $V_4O_{11}$ , proposed. Homogeneity range of Magneli phases at  $800^\circ$  and phase relations in the  $VO_2$ - $V_3O_5$  system from  $600^\circ$  to  $900^\circ$  are combined with data of S. Kishi and R. Roy, Second Quarterly Report on Crystal Chemistry Studies, Pennsylvania State University, University Park, PA, Dec. 4, 1965; K. Kosuge, *J. Phys. Chem. Solids*, **28** [8] 1617 (1967).

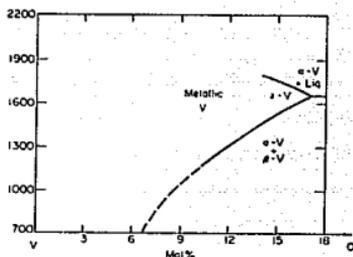


Fig. 5031.—System V-O. H. Jahn and F. Finnis, *Metallforsch. Metallwiss. Metalltech.*, **26** [10] 1007 (1972).

Data available in previous literature are critically reviewed and used to construct a diagram showing the maximum solubility of oxygen in vanadium metal as a function of temperature in the range  $\approx 700^\circ$  to  $2200^\circ$  A.M.

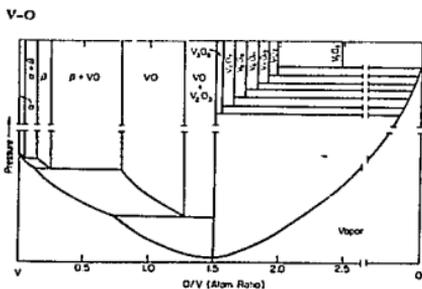


Fig. 4168.—System V-O, schematic pressure-composition diagram.

F. W. Gillet, private communication, March 1969; from S. Killingbeck, Ph.D. Thesis, University of Kansas, Lawrence, KS, 1963; p. 92.

Essential features of this schematic diagram are the compositions of the solid phases and the fact that  $V_2O_3$  is the only congruently vaporizing phase. The other intermediate phases vaporize incongruently, in a stepwise manner, ultimately yielding  $V_2O_3$  as the solid residue.

TiO<sub>2</sub>

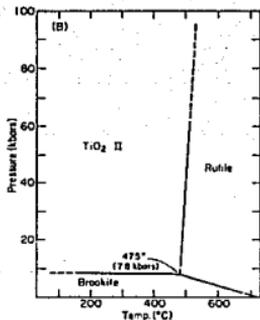
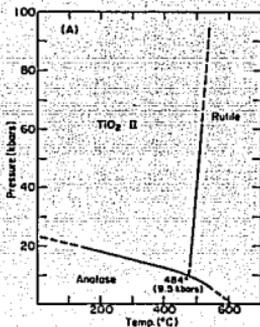


FIG. 4258.—System TiO<sub>2</sub>. P-T reaction boundary along which (A) anatase or (B) brookite is converted to TiO<sub>2</sub> II (of P6<sub>3</sub> structure) or to rutile.  
F. Dacheil, P. Y. Simon, and R. Roy, *Amer. Mineral.*, 53 [11-12] 1951, 1932 (1968).

V-O

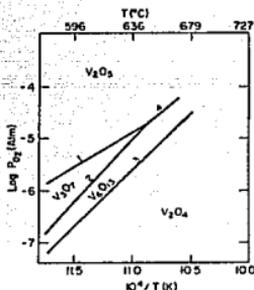


FIG. 5030.—System V-O.  
A. A. Tutiev and V. L. Volkov, *Zh. Fiz. Khim.*, 45 [10] 2671 (1971); *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 45 [10] 1516 (1971) (abstract only).

Stability relations among the phases V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>6</sub> as a function of oxygen fugacities in the range of 580° to 680° were determined by emf measurements involving solid electrolytes (stabilized zirconia). The equilibria are reported to be represented by the following equations:  
(1)  $\log f_{O_2} = -11,970/T - 0.21 \log T + 8.84$  (580 to 645° C)  
(2)  $\log f_{O_2} = -21,700/T - 0.86 \log T + 21.3$  (580 to 645° C)  
(3)  $\log f_{O_2} = -10,100/T - 0.8 \log T + 17.36$  (580 to 645° C)  
(4)  $\log f_{O_2} = -17,670/T - 14.5$  (645 to 670° C)  
where  $f_{O_2}$  is in atm and T is in kelvins. A.M.

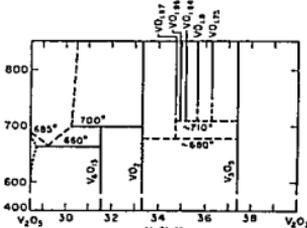


FIG. 24.—System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.  
Aurelio Burdes, *Ann. Chim. (Rome)*, 47, 795 (1957).