



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**"Análisis de las Variables que Afectan la Síntesis y
Dispersión de MoO_3 en el Sistema $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ "**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

Presenta

DAVID ALEJANDRO INFANTE PRIETO

ASESOR: M. C. MARCO ANTONIO SANCHEZ CASTILLO

SAN LUIS POTOSI, MEXICO

1994



T

QD505

I5

c.1



1080076903



Doctor Edgar Moctezuma Velazquez

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

M.C. Marco Antonio Sánchez Castillo
por la paciencia y asesoría en el
desarrollo y elaboración de la tesis.

"Análisis de las Variables que Afectan la Síntesis y
Dispersión de MoO_3 en el Sistema $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ "

A las chicas de laboratorio por su ayuda
técnica.

TESIS PROFESIONAL

A mi familia...

Que para obtener el título de

Muchas Gracias!!!

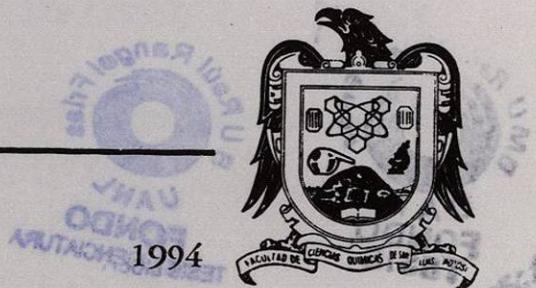
INGENIERO QUIMICO

Atte. David

Presenta

DAVID ALEJANDRO INFANTE PRIETO

ASESOR: M. C. MARCO ANTONIO SANCHEZ CASTILLO



T
90505
X5



Doctor Edgar Moctezuma Velazquez
por el apoyo brindado para realizar la
tesis ...

M.C. Marco Antonio Sánchez Castillo
por la paciencia y asesoría en el
desarrollo y elaboración de la tesis...

A las chicas de laboratorio por su auxilio
técnico...

A mi familia...

Muchas Gracias!!!

Atte. : David

INDICE

RESUMEN

1	INTRODUCCION	1
2	ESTADO DEL ARTE EN LA SINTESIS DE CATALIZADORES DEL TIPO $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8
2.1	Revisión bibliográfica	
2.1.1	Wang L. and Hall W.K Journal of Catalysis, 66, 251-255 (1980)	8
2.1.2	Wang L. and Hall W.K Journal of Catalysis, 77, 232-241 (1982)	10
2.1.3	Gil-Llambías F., Escudey Castro A., López-Agudo A. and García-Fierro J. Journal of Catalysis, 90, 323-328 (1984)	13
2.1.4	Y. Matsuoka, M.Niwa and Y. Murakami J. Phis. Chem. , 94, 1477-1482 (1990)	14
2.1.5	Spanos N., Vordonis L., Kordulis C., Koutsoukos P. and Lycourghioyis L. Journal of Catalysis, 124, 301-314 (1990)	16
2.1.6	Spanos N., Vordonis L., Kordulis C., Koutsoukos P. and Lycourghioyis L. Journal of Catalysis, 124, 315-329 (1990)	18
2.1.7	López-Agudo A., López-Cordero R. and Gil-Llambías F. Applied Catalysis, 74, 125-136 (1991)	20

2.1.8	Williams C., Ekerdt J., Jheng J., Hardcastle F. and Wachs I. J. Phys. Chem. 95, 8781 (1991)	22
2.1.9	Kholer S., Ekerdt J., Kim D. and Wachs I. Catalysis Letters, 16, 231-239 (1992)	24
2.2	Comparación entre los métodos de impregnación de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	26
2.3	Método de adsorción de equilibrio	
2.3.1	Naturaleza del precursor	27
2.3.2	pH inicial de la solución de impregnación	27
2.3.3	Condiciones de lavado, secado y calcinación	28
2.3.4	Punto de carga cero del soporte	29
2.3.5	Características físicas de la partícula a impregnar	29
2.3.6	Temperatura	30
2.4	Definición de los alcances de este trabajo	31
3	CARACTERIZACION DEL Mo(VI) EN SOLUCION Y DE LA SUPERFICIE DEL SOPORTE	33
3.1	Revisión bibliográfica	33
3.2	Determinación del diagrama de especiación de Mo(VI)	34

3.2.1	Definición de los equilibrios de Mo(VI) en solución acuosa	34
3.2.2.	Diagrama de especiación de Mo(VI) en solución acuosa	36
3.2.2.1	Cálculo de la concentración de los iones	36
3.2.2.2	Resultados de los diagramas de especiación	44
3.2.3	Diagrama de solubilidad del Mo (VI) en solución acuosa	49
3.2.3.1	Cálculo de la solubilidad de Mo (VI)	50
3.2.3.2	Resultados del diagrama de solubilidad de Mo(VI)	50
3.3	Caracterización superficial del soporte	52
3.3.1	Medición del Potencial Zeta de la γ -Al ₂ O ₃ en suspensión	55
3.3.1.1	Preparación de la muestra	55
3.3.1.2	Medición de la movilidad electroforética	56
3.3.1.3	Resultados de la caracterización electroforética de la γ -Al ₂ O ₃	56
3.4	Selección de las condiciones de impregnación	58
3.4.1	Análisis de las diferentes condiciones de impregnación	58
3.4.2	Selección de las condiciones óptimas de impregnación	61
3.5	Definición de las caracterizaciones requeridas durante y después de la síntesis de las muestras soportadas	61

4	SINTESIS DE LAS MUESTRAS DE $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	64
4.1	Pretratamiento del soporte	64
4.2	Características de las soluciones de impregnación	64
4.3	Condiciones de impregnación	65
4.4	Análisis químico de las muestras soportadas	70
4.5	Discusión de resultados	70
4.5.1	Metodología experimental	70
4.5.2	Efecto de la concentración y pH inicial de la solución de impregnación en el contenido de molibdeno soportado	79
5	CARACTERIZACION DE LA SOLUCION DE IMPREGNACION Y DE LAS MUESTRAS DE $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	82
5.1	Revisión bibliográfica	83
5.1.1	Caracterización de las soluciones de Mo(VI) por espectroscopía UV-Visible	83
5.1.2	Caracterización de los catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por espectroscopía UV-Visible	86
5.1.3	Justificación del análisis con espectroscopía UV-Visible y de reflectancia difusa	88
5.2	Método experimental	88
5.2.1	Medición de los espectros de las soluciones de impregnación	88

5.2.2	Medición de los espectros de reflectancia difusa de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	89
5.3	Resultados	90
5.3.1	Análisis de las soluciones de impregnación	90
5.3.2	Resultados de las mediciones de los espectros de reflectancia difusa	99
5.4	Conclusiones	105
6	EVALUACION DE LA DISPERSION DE LA FASE SOPORTADA	108
6.1	Revisión bibliográfica	108
6.1.1	Punto de Carga Cero (PCC)	109
6.1.2	Titulación de masa	109
6.1.3	Factores que afectan el PCC	112
6.1.4	Propuestas experimentales para la medición del PCC	112
6.1.5	Resultados de la medición del PCC en trabajos previos	114
6.1.5.1	γ -Alúmina	114
6.1.5.2	$\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	115
6.1.6	Propuestas en este trabajo	116
6.2	Método experimental	117
6.2.1	Preparación de la muestra	117
6.2.2	Medición del PCC	117

6.3	Discusión de resultados	117
6.3.1	Metodología experimental	117
6.3.2	Caracterización de las muestras soportadas	120
6.4	Análisis del estado de dispersión del Molibdeno sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	131
7	CONCLUSIONES	135
	BIBLIOGRAFIA	138

1. INTRODUCCION

Los sistemas de óxidos binarios soportados son de interés en el área de catálisis ya que se emplean como catalizadores, o precursores de los mismos, en algunos procesos de hidrot ratamiento y oxidación parcial de hidrocarburos. Recientemente se ha propuesto también el desarrollo de óxidos mixtos para mejorar las propiedades requeridas en materiales usados como soportes. Las características deseables en cada sistema de óxidos soportados dependen de su aplicación, pero las que permiten definir su potencial de aplicación son las siguientes: en el caso de los catalizadores, la naturaleza de la fase activa y su adecuada dispersión sobre el soporte; en el caso de los soportes mixtos, la modificación de la estructura para lograr mayor área superficial, mayor resistencia y/o inducir algún efecto catalítico con la especie activa.

Algunos de los óxidos binarios soportados de mayor utilidad son: $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De estos sistemas, el de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ recibe especial atención, debido a que es la base para la síntesis de los catalizadores utilizados en la remoción de azufre de los combustibles por medio de un tratamiento con hidrógeno conocido como Hidrodesulfuración. Dado que las normas de control de emisión de contaminantes a la atmósfera se han vuelto más severas, existe un fuerte interés en tratar de optimizar la eficiencia de estos catalizadores para lo cual es fundamental mejorar su actividad catalítica y esta propiedad depende en gran medida, de las características superficiales del catalizador.

Se ha mostrado que las propiedades superficiales de los óxidos binarios dependen de gran medida del método y de las condiciones utilizadas para su síntesis. Además, generalmente se requiere de una gran cantidad de experimentos para determinar las condiciones óptimas de preparación que favorezcan el desarrollo de las propiedades requeridas.

Los métodos de impregnación incipiente (o impregnación seca),

impregnación húmeda, adsorción de equilibrio y, mas recientemente, el de mojado sólido-sólido, se han utilizado en la síntesis de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, no se ha determinado en forma definitiva si el uso de uno u otro método origina diferencias significativas en la naturaleza de las especies activas y en su estado de dispersión sobre el soporte, parámetros que determinan la actividad catalítica.

La impregnación incipiente y la impregnación húmeda han sido los métodos más utilizados para la síntesis de los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que fueron los que se propusieron originalmente; tienen la ventaja que requieren volúmenes de solución de impregnación muy pequeños en relación a la cantidad de soporte a impregnar. En la impregnación incipiente se utiliza un volumen de solución de impregnación igual al volumen de poros del soporte utilizado y en la impregnación húmeda un volumen de solución ligeramente en exceso al volumen de poros; en este caso, el exceso de solución se elimina por evaporación del solvente.

Estos métodos han sido objeto de numerosas investigaciones (Gil Llambías et al. 1982, Gil Llambías et al. 1984, Matsuoka et al. 1988, López Cordero et al. 1991, Williams et al. 1991, Kholer et al. 1992). Se ha evaluado el efecto de las siguientes variables en las propiedades de los catalizadores:

- i) la naturaleza y la concentración del precursor
- ii) el pH de la solución de impregnación
- iii) las temperaturas de secado y de calcinación

Los resultados de las investigaciones aún no pueden ser conclusivos. Por mencionar un ejemplo, en algunos trabajos se ha indicado que la estructura superficial del catalizador oxidado es independiente de la naturaleza del precursor y del pH de la solución de impregnación, pero en otros trabajos se acepta que existen diferencias en función de las condiciones utilizadas en la síntesis (Williams et al. 1991, Gil Llambías et al. 1984). Adicionalmente, una desventaja de los métodos de impregnación

incipiente e impregnación húmeda es que el volumen de solución de impregnación sea muy pequeño; en cierta forma esta condición obliga a que la totalidad del metal en solución se quede en el soporte, ya sea sobre la superficie o entre los poros del mismo, sin garantizar que ha ocurrido únicamente una interacción química; es evidente que en las etapas de secado y calcinado se da lugar a la interacción química, pero se puede originar también la formación de estructuras de tipo polimérico, las cuales afectan la dispersión de la fase activa. De hecho, hasta ahora no se ha reportado que sea posible alcanzar un recubrimiento total de monocapa antes de iniciar la formación de multicapas.

El mojado sólido-sólido apareció como una alternativa para lograr una mejor dispersión sobre el soporte (Knozinger et al. 1987, Xie et al. 1985, Reddy et al. 1992, Del Arco et al. 1993). Sin embargo, no se ha comprobado que las especies superficiales sean iguales a las especies activas obtenidas por los otros métodos de síntesis y aún debe verificarse su potencial de aplicación. Además, el mojado sólido-sólido puede implicar un tratamiento prolongado a temperaturas elevadas lo cual podría afectar drásticamente la morfología del soporte, como puede ser el área superficial o el volumen de poros, parámetros que pueden limitar la aplicación del catalizador.

En el método de adsorción de equilibrio el soporte se contacta con un gran volumen de solución del precursor hasta que se alcanza un equilibrio entre ambas fases; esta característica favorece una adecuada interacción entre los iones del metal en solución y la superficie del sólido, principalmente cuando el soporte está en forma de pellet o extruido.

Por las características del método, algunas de las variables sobre las que se debe tener un control apropiado para garantizar una impregnación óptima de la especie activa de interés, son las siguientes:

- i) la naturaleza y la concentración del precursor metálico
- ii) el pH inicial de la solución de impregnación
- iii) la temperatura de secado y calcinación
- iv) un contacto adecuado y suficiente entre el soporte y la solución de

impregnación

- v) tamaño de partícula del soporte
- vi) las características superficiales del soporte

El efecto de estas variables ha sido estudiado por distintos autores (Wang y Hall 1980, Tsigdinos et al. 1981, Wang y Hall 1982, Blanco et al. 1987, Mulcahy et al. 1987, Cáceres et al. 1990, Spanos et al. 1990a, Spanos et al. 1990b, Williams et al. 1991, Sánchez Castillo 1993). Los resultados reportados no han sido conclusivos en lo referente a la selección de las condiciones óptimas de impregnación que conduzcan a la mayor y mejor dispersión de la fase activa sobre el soporte.

Ante esta perspectiva, se consideró que la interpretación, aplicación y medición adecuada de algunos conceptos básicos de caracterización de superficies y de fenómenos de interfase, introducidos recientemente al área de catálisis, pueden ayudar a definir las condiciones propicias para la síntesis del catalizador con la ventaja adicional de requerir solo un número reducido de experimentos. Por estas razones se propuso realizar un estudio exploratorio en dos direcciones que permitiera evaluar la posibilidad real de contribuir en :

- i) La selección de las condiciones óptimas para la impregnación por el método de adsorción de equilibrio.
- ii) La determinación de la naturaleza y de la dispersión de la fase activa de los catalizadores preparados, usando las técnicas de UV-Visible y Titulación de masa, respectivamente.

Los antecedentes específicos de las propuestas anteriores fueron los siguientes :

- i) Estudios recientes de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ indican que la cantidad y calidad de molibdeno soportado depende, en forma muy específica, del pH de la solución de impregnación, debido a que este factor define la naturaleza de las especies químicas en solución, algunas de las cuales pueden presentar una gran afinidad por la superficie y se

adsorben por tanto en forma preferencial (Tsigdinos et al. 1981, Wang y Hall 1982, López-Agudo et al. 1991 y Kholer et al. 1992).

De esta forma, la caracterización fisicoquímica de la interfase óxido/electrólito que se establece durante la impregnación es fundamental para explicar las características superficiales de las muestras preparadas y, aún más, permitiría definir a priori la concentración y el pH óptimo de la solución de impregnación que conduzcan a la adsorción preferencial de una especie y a una mejor dispersión de la fase activa deseada.

Se han reportado muy pocos trabajos sobre la caracterización de la interfase óxido/electrólito que expliquen en detalle las causas de la adsorción preferencial de algunos iones (Spanos et al. 1990a, Spanos et al. 1990b). Tampoco se han reportado trabajos que estudien en forma adecuada la química del molibdeno en solución, la cual por cierto es muy compleja. Wang y Hall (1982) realizaron la caracterización de las soluciones de impregnación por medio de espectroscopia UV-Visible, identificaron la naturaleza de algunos de los iones de Mo(VI) en solución y trataron de establecer su relación con las características superficiales del catalizador; sin embargo, se considera que un diagrama de especiación de Mo(VI), determinado en función de la concentración del precursor y del pH de la solución, permitiría establecer la naturaleza de todas las especies de Mo(VI) presentes en la solución. Esta especiación se debe verificar con la caracterización de las soluciones respectivas.

La caracterización de la solución se debe complementar con la caracterización superficial de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual se puede realizar por medio de electroforesis. Esta técnica proporciona información sobre la interfase que se establece cuando un óxido metálico se encuentra suspendido en solución acuosa, o en algún electrolito, mediante la medición del Potencial Zeta (ZP). De esta forma se puede establecer el desarrollo de cargas superficiales en el sólido en función del pH y determinar el PIE, es decir, el pH en el cual ocurre electroforéticamente el

cambio de carga superficial. La electroforesis se ha aplicado anteriormente en la caracterización de óxidos metálicos (Gil Llambías et al. 1982, Gil Llambías et al. 1984, López Cordero et al. 1991, Sánchez Castillo 1993).

El análisis de la especiación de molibdeno y de la caracterización del soporte inmerso en una solución similar a la de impregnación, permitirá proponer las condiciones de impregnación más adecuadas que deberán ser verificadas experimentalmente.

ii) Por otra parte es necesario determinar la dispersión del MoO_3 de las muestras preparadas para evaluar si la elección de las condiciones de impregnación fue adecuada. Esta caracterización se ha realizado por medio de una amplia variedad de técnicas, entre las que se incluyen: electroforesis, titulación de masa, titulación por benzaldehído-amoniaco y quimisorción de CO_2 (Segawa y Hall 1982, Gil Llambías et al. 1982, Gil Llambías et al. 1984, Matsuoka et al. 1990, López Cordero et al. 1991, Kholer et al. 1992, Sánchez Castillo 1993, Goldwasser et al. 1993). Sánchez Castillo (1993) propuso que el método de titulación de masa es la alternativa más adecuada para evaluar el área aparente recubierta (AAR) a partir del Punto de Carga Cero (PCC) de las muestras y determinó el PCC correcto para el MoO_3 . Sin embargo, en las condiciones propuestas, el método era poco atractivo ya que requería de gran cantidad de muestra y un tiempo de análisis largo. Por esta razón se propuso modificar el método para utilizar la menor cantidad de muestra posible y analizar los resultados tomando como límite real el dato corregido del PCC del MoO_3 .

En base a estos antecedentes, el objetivo general del trabajo fue evaluar la posibilidad de establecer una metodología que, sobre base conceptuales, permita la síntesis de muestras de óxidos soportados en condiciones que favorezcan la mayor y mejor dispersión de una de las fases sobre el soporte. Se utilizó como caso de estudio el sistema $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los objetivos particulares de este trabajo fueron:

- i) Establecer los diagramas de especiación del Mo(VI) en solución en función de la concentración de Mo(VI) y del pH, a partir de las constantes de equilibrio reportadas en la literatura.
- ii) Caracterización superficial de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en solución por medio de electroforesis .
- iii) Establecer las condiciones de pH y concentración de precursor más adecuadas para la impregnación.
- iv) Sintetizar las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de adsorción de equilibrio a diferentes pH iniciales y diferentes concentraciones de la solución de impregnación.
- v) Aplicar la técnica de espectroscopia de UV-visible para verificar la presencia de las especies de Mo(VI) en solución predichas en el diagrama de especiación.
- vi) Aplicar la técnica de espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa para identificar la naturaleza de las especies de molibdeno soportadas.
- vii) Evaluar el estado de dispersión del molibdeno en las muestras soportadas a partir de los PCC determinados por titulación de masa.

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló una metodología para la óptima preparación de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por el método de adsorción de equilibrio. Se establecieron teóricamente las condiciones óptimas de concentración y pH de la solución de impregnación necesarias para lograr una mayor deposición y mejor dispersión del MoO_3 sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La selección de las condiciones de impregnación se realizó a partir de la caracterización superficial del soporte por medio de electroforesis, y de la caracterización de la naturaleza de las especies de Mo(VI) en la solución, las cuales se determinaron a partir del diagrama de especiación calculado con las constantes de equilibrio reportadas en la literatura. Para verificar las condiciones propuestas, se preparó una serie de catalizadores por adsorción de equilibrio usando soluciones de impregnación de diferente concentración y pH inicial. Se caracterizaron las soluciones de impregnación en diferentes etapas de la síntesis por medio de espectroscopía UV-Visible. La naturaleza de la especie de molibdeno soportada se caracterizó por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible y la dispersión de la misma se evaluó por medio de titulación de masa.

El número de especies de molibdeno encontradas en las distintas soluciones de impregnación no coincidió con el predicho en el diagrama de especiación, el cual debe de ser calculado nuevamente tomando en cuenta el posible efecto de los electrolitos e impurezas del precursor. En las muestras soportadas con menos de 3% en peso de molibdeno se encontró la presencia de molibdeno tetraédrico; para contenidos mayores, el molibdeno se encuentra octaédricamente coordinado a la superficie. La mejor dispersión de la fase activa se favoreció a pH ácidos (2.0) y la cantidad soportada aumentó con la concentración del precursor; se dio una explicación cualitativa de este efecto apoyándose en las predicciones del diagramas de especiación. Se logró una mejor comprensión de los fenómenos que ocurren durante la síntesis, y se hicieron propuestas concretas para su optimización y caracterización complementaria de las muestras soportadas.

2 ESTADO DEL ARTE EN SINTESIS DE CATALIZADORES SOPORTADOS DEL TIPO $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.1 Revisión bibliográfica

Los métodos que se utilizan en la síntesis de los catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son los siguientes:

- i) Impregnación incipiente, conocido también como impregnación seca
- ii) Impregnación húmeda
- iii) Adsorción de equilibrio
- iv) Mojado sólido-sólido

El uso y la optimización de las condiciones de cada uno de estos métodos ha originado muy diversos trabajos, cuyo objetivo principal ha sido definir las condiciones más adecuadas para la síntesis del catalizador, de forma que se pueda obtener la formación de la especie activa de interés y su óptima dispersión sobre el soporte. Sin embargo aún no se ha establecido un consenso general sobre las condiciones óptimas de preparación, porque en cada método son distintas las variables que afectan las características fisicoquímicas de la superficie del catalizador.

Como el objetivo principal del trabajo está orientado a identificar las variables que pueden definir las condiciones óptimas en el método de adsorción de equilibrio, se presenta a continuación una revisión breve de las propuestas experimentales y de los resultados más relevantes que se han obtenido usando este método. Además, se incluye una revisión de los resultados más importantes obtenidos por otras técnicas de preparación con objeto de comparar las características superficiales de los catalizadores.

- 2.1.1** Wang L. and Hall W.K
Journal of Catalysis, 66, 251-255 (1980)

2.1.1.1 Objetivos

- i) Preparación de catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de adsorción de equilibrio.
- ii) Identificación de las especies de molibdeno (VI) en distintas etapas de la impregnación del catalizador (húmedo, seco y calcinado) por espectroscopia Raman.

2.1.1.2 Materiales y Reactivos

El soporte utilizado fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ketjen CK-300 con un área superficial (AS) de $188 \text{ m}^2/\text{g}$. El precursor fue Heptamolibdato de amonio (HPMA).

2.1.1.3 Método Experimental

Se utilizó el método de adsorción de equilibrio. Se contactaron 5 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 250 mL de una solución 0.007 M de HPMA en NH_4NO_3 . El pH inicial de la solución de impregnación se ajustó con NH_4OH ó HNO_3 .

2.1.1.4 Monitoreo del equilibrio

El sistema de impregnación se mantuvo a temperatura constante y en agitación mecánica del sistema durante 100 h hasta alcanzar el equilibrio, el cual se monitoreó midiendo el pH de la solución de impregnación.

2.1.1.5 Condiciones de secado y calcinado

Las muestras soportadas se secaron a 373 K y se calcinaron a 773 K

2.1.1.6 Análisis de molibdeno

El análisis químico de las muestras se realizó por vía húmeda.

2.1.1.7 Técnicas de Caracterización

Se caracterizaron las muestras en diferentes etapas de la impregnación: después de alcanzar el equilibrio, después del secado y después de la calcinación, mediante espectroscopia Raman.

2.1.1.8 Resultados relevantes

i) La superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se carga positivamente a pH ácidos y adsorbe fácilmente los polianiones de molibdeno que están presentes en la solución.

Se aceptó, sin verificarlo experimentalmente, que a pH final de 1 se tiene en solución la presencia de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y que a pH final de 3.9 se encuentran los iones $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Estas mismas especies se identificaron sobre la superficie húmeda del soporte y permanecieron inalteradas durante el secado y la calcinación.

ii) Los enlaces que se establecen en las muestras húmedas y secas son principalmente de naturaleza electrostática.

iii) A pH básicos (8.6), la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adquiere una carga negativa y los iones MoO_4^{2-} en solución no se adsorben aunque, como ocurre en la técnica de humedad incipiente, las especies de molibdeno se depositan sobre la superficie cuando se remueven el H_2O y el NH_3 . En la calcinación se forman los enlaces en la superficie cuando las especies de molibdeno desplazan los grupos OH^- de la alúmina.

iv) A pH ácidos, la superficie debe estar cubierta en forma uniforme por polianiones pero durante la calcinación estos grupos forman "agregados" lo cual impide el recubrimiento total del soporte en forma de monocapa.

2.1.2 Wang L. and Hall W.K
Journal of Catalysis, 77, 232-241 (1982)

2.1.2.1 Objetivos

Se estudió el efecto del pH y de la concentración de la solución de impregnación en el contenido de molibdeno depositado.

Su hipótesis, fundamentada en la propuesta realizada por Parfitt (1976), es que se puede modificar la carga superficial de los óxidos variando el pH de la solución de impregnación; estas condiciones determinan la naturaleza del ion que se absorbe.

2.1.2.2 Materiales y Reactivos

El soporte utilizado fue γ -Al₂O₃ Ketjen con menos de 100 ppm de impurezas (Cl, Ca, Mg y Si), AS de 192 m²/g y volumen de poros (VP) de 0.5 cc/g. El precursor fue HPMA.

2.1.2.3 Método Experimental

Se utilizó el método de adsorción de equilibrio. Se contactaron 5 g de γ -Al₂O₃ con 250 mL de una solución 0.007 M de HPMA; la razón de utilizar soluciones tan diluidas fue para evitar que el contenido de molibdeno depositado cambie apreciablemente al evaporar el solvente y se modifique el equilibrio. El pH inicial de la solución de impregnación se ajustó con NH₄OH ó HNO₃ con el fin de controlar las especies en solución y, consecuentemente, la adsorción sobre el soporte.

2.1.2.4 Monitoreo del equilibrio

El sistema de agitación se mantuvo agitado mecánicamente a temperatura ambiente. Los cambios en la solución de impregnación se monitorearon midiendo el pH; se encontró que estos cambios fueron menores a pH básicos. El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio fue de 100 h.

2.1.2.5 Condiciones de secado y calcinado

Las muestras se secaron a 423 K y se secaron a 773 K en presencia de aire.

2.1.2.6 Análisis de molibdeno

Los contenidos de molibdeno fueron determinados en los catalizadores ya calcinados usando el método de absorción atómica.

2.1.2.7 Técnicas de Caracterización

Las muestras soportadas se caracterizaron por espectroscopía de reflectancia óptica difusa en diferentes etapas de la impregnación: la muestra húmeda, seca y calcinada.

2.1.2.8 Resultados relevantes

i) Aceptaron que la naturaleza de las especies de molibdeno en solución dependen del pH y, de acuerdo con los resultados de Aveston et al. (1964) y Honig et al. (1972), propusieron, sin verificarlo experimentalmente, la siguiente especiación :

- a) Para: $0 > \text{pH} < 1.3$ predomina $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$
- b) Para: $2.0 > \text{pH} < 4.95$ predomina $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$
- c) Para: $5.5 > \text{pH} > 8.55$ coexisten $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y MoO_4^{2-}
- d) Para: $\text{pH} > 8.55$ solo se encuentra MoO_4^{2-}

ii) A pH ácidos (1.0 y 3.9) se encontró que la especie adsorbida preferentemente sobre la superficie es molibdeno octaédrico, el que corresponde a la presencia de especies poliméricas de molibdeno; es decir, existe una correspondencia entre la especie adsorbida y los iones en solución: heptámeros de molibdeno a pH de 3.9 y la presencia de heptámeros y octámeros de molibdeno a pH de 1.0. Durante la calcinación, los polianiones de molibdeno se adsorben sobre la alúmina formando agregados poliméricos de varias capas de espesor.

iii) A pH básicos (8.6) se encontró que las especies adsorbidas corresponden a molibdeno tetraédrico, las cuales se asocian con el MoO_4^{2-} , especie que se encuentra en solución al mismo pH. Después del secado y de la calcinación, todavía se puede identificar esta especie monomérica en las muestras con muy bajos contenidos de molibdeno pero a medida que este aumenta se favorece la formación de las especies poliméricas, lo cual impide también un recubrimiento de monocapa.

iv) Se intentó explicar, por primera vez, la naturaleza electrostática del enlace entre las especies iónicas y el soporte y se introdujo el concepto del punto isoeléctrico del soporte como referencia para explicar el comportamiento del sistema.

2.1.3 Gil-Llambías F., Escudey Castro A., López-Agudo A.
and García-Fierro J.
Journal of Catalysis, 90, 323-328 (1984)

2.1.3.1 Objetivo

Conocer el estado de dispersión del MoO_3 sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante la determinación del Area Aparente Recubierta de los catalizadores a partir de mediciones del Punto Isoeléctrico determinado por electroforesis.

2.1.3.2 Materiales y Reactivos

El soporte utilizado fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Girdler T-26, con un AS de $188 \text{ m}^2/\text{g}$ y VP de 0.39 cc/g .

2.1.3.3 Método Experimental

Se prepararon 3 series de catalizadores usando diferentes condiciones:

- i) Serie 1: Método de impregnación húmeda, usando una solución acuosa de HPMA. El pH de la solución de impregnación fue de 5.2, independientemente del contenido de molibdeno.
- ii) Serie 2: Método de humedad incipiente, usando una solución amoniacal de HPMA. El pH de la solución fue de 9.9.
- iii) Serie 3: Método de humedad incipiente usando una solución de HPMA en H_2O_2 ; el pH de la solución fue de 5.4.

En caso requerido el solvente se evaporó a 350 K en un rotavapor.

2.1.3.4 Monitoreo del equilibrio

En estos métodos no se puede caracterizar el equilibrio entre el soporte y la solución durante la impregnación. Se supone que todo el molibdeno en solución queda depositado sobre el soporte, física o químicamente, después de la evaporación del solvente.

2.1.3.5 Condiciones de secado y calcinado

Los catalizadores se trataron térmicamente en un flujo forzado de aire a 650 K por 2.5 h y después se calcinaron a 650 K durante 4.5 h.

2.1.3.6 Análisis de molibdeno

El contenido de molibdeno se determinó por espectroscopia de absorción atómica y se reportó como % en peso de MoO_3

2.1.3.7 Técnicas de Caracterización

Se determinó el AAR de las catalizadores a partir del punto isoeléctrico (PIE) de las muestras medido por electroforesis.

2.1.3.8 Resultados relevantes

i) La cantidad de MoO_3 soportado depende fuertemente del método de preparación. Este resultado es cuestionado debido a las características del método de preparación, que de alguna forma favorece que el molibdeno se deposite sobre el soporte aunque la interacción con el mismo no sea de naturaleza química; ésta se puede establecer durante la calcinación pero no favorece la formación de monocapa sobre el soporte para altos contenidos de Mo.

ii) Para contenidos menores a 13% en peso de MoO_3 , el molibdeno se distribuye en forma de monocapa.

iii) Para contenidos mayores al 13% en peso, el molibdeno da lugar a la formación de multicapas.

2.1.4 Y. Matsuoka, M.Niwa and Y. Murakami
J. Phys. Chem., 94, 1477-1482 (1990)

2.1.4.1 Objetivos

i) Medir el estado de dispersión en sistemas de óxidos soportados por medio del método de titulación de benzaldeido-amonio (BAT), el cual permitir distinguir la fracción de superficie del soporte (Al_2O_3 , TiO_2 o ZrO_2) cubierta por el óxido soportado (MoO_3).

2.1.4.2 Materiales y Reactivos

Los soportes utilizados fueron : Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2 y el precursor fue HPMA.

2.1.4.3 Método Experimental

Las muestras se prepararon por el método de impregnación húmeda, utilizando soluciones de HPMA a pH de 10 (ajustado con NH_4OH). El exceso de agua se evaporó a 383 K.

2.1.4.4 Monitoreo del equilibrio

No se monitoreó el equilibrio; se supuso que todo el metal se deposita sobre la superficie.

2.1.4.5 Condiciones de secado y calcinado

Las muestras se secaron a 393 K durante 12 h y posteriormente se calcinaron a 773 K durante 3 h en un flujo de oxígeno.

2.1.4.6 Análisis de molibdeno

El molibdeno se cuantificó por medio de absorción atómica.

2.1.4.7 Técnicas de Caracterización

- i) En la determinación del área superficial se utilizó el método BET.
- ii) En la determinación del área del soporte recubierta por la fase activa se usó la técnica de Titulación con Benzaldehido-Amonia (BAT)
- iii) Para determinar de la naturaleza de las especies superficiales se utilizaron Espectroscopía Laser-Raman y Difracción de Rayos X.

2.1.4.8 Resultados más relevantes

- i) Definen la fracción o porcentaje de soporte recubierto mediante la relación : $\text{AS del óxido soportado} / \text{Area total del soporte}$ la cuál en términos del las técnicas utilizadas se puede calcular por medio de : $(\text{BET} - \text{BAT}) / \text{Area total}$.
- ii) En todas las muestras soportadas, la variación del recubrimiento del soporte fue lineal para contenidos de molibdeno menores a 5 átomos/ nm^2 .

- iii) Para mayores contenidos de molibdeno, la pérdida de la linealidad de la fracción recubierta indicó la saturación del soporte.
- iv) En el caso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, un recubrimiento menor al 80 % (el cual se alcanzó para contenidos alrededor del 14% en peso de molibdeno) correspondió a una monocapa de MoO_4 tetraédrico y MoO_6 octaédrico.
- v) El recubrimiento del 100% no se alcanzó en ningún sistema de óxidos soportados.
- vi) Conforme aumentó el contenido de molibdeno, el área BET, expresada por g de catalizador, disminuyó; sin embargo, el área BET, expresada por g de soporte, permaneció constante.
- vii) Se encontró la presencia de MoO_3 para altos contenidos de molibdeno: 10, 15 y 25 % en el caso de la TiO_2 , ZrO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

2.1.5 Spanos N., Vordonis L., Kordulis C., Koutsoukos P. and Lycourghioyis L.
Journal of Catalysis, 124, 301-314 (1990)

2.1.5.1 Objetivos

Se intentó describir el mecanismo de adsorción de molibdeno sobre la superficie de la alúmina a partir del análisis teórico de las isotermas de adsorción y de mediciones electroquímicas.

Se trató de establecer:

- i) los grupos superficiales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preferenciales para la adsorción.
- ii) si los polimolibdatos son disociados a MoO_4^{2-} antes de la adsorción ó si se adsorben sin disociar.
- iii) en que parte de la doble capa se localizan los iones MoO_4^{2-} (en la superficie del soporte, en el plano interno de Hemholtz o en la superficie de la doble capa).
- iv) si la adsorción de las especies de MoO_4^{2-} es localizada.

v) si las interacciones que originan la formación de las especies poliméricas sobre la superficie se desarrollan antes o después de secado.

2.1.5.2 Materiales y Reactivos

El soporte utilizado fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un AS de $123\text{ m}^2/\text{g}$ y un VP de 0.45 cc/g ; las partículas se molieron hasta alcanzar un tamaño de malla $-100/+150$. Se prepararon soluciones entre 10^{-3} y 3×10^{-2} M de Mo(VI) disolviendo HPMA en una solución de NH_4NO_3 a una fuerza iónica de 0.1 M. El pH resultante fue de 5 y se ajustó con HNO_3 o KOH .

2.1.5.3 Método Experimental

La impregnación se realizó por el método de adsorción de equilibrio durante 20 h, a temperatura constante de 25 C.

2.1.5.4 Monitoreo del equilibrio

Los cambios en la solución se siguieron mediante la medición del pH. Después de alcanzar el equilibrio se midió el pH final y se filtró la suspensión utilizando filtros de membranas. El filtrado fue analizado espectrofotométricamente.

2.1.5.5 Condiciones de secado y calcinado

Las muestras se secaron durante 2.5 h a 393 K y la calcinación se realizó a 873 K durante 12 h.

2.1.5.6 Análisis de molibdeno

Se analizó la solución de impregnación remanente por espectrofotometría ultravioleta-visible a 490 nm.

2.1.5.7 Técnicas de Caracterización

Las soluciones de impregnación se caracterizaron por medio de espectrometría UV-VIS (180 - 370 nm). Los sólidos se caracterizaron por titulación potenciométrica y electroforesis.

2.1.5.8 Resultados Relevantes

- i) Propusieron que los sitios preferenciales para la adsorción son generados principalmente por el hidróxido protonado superficial AlOH_2^+
- ii) A medida que aumenta la concentración de la solución de impregnación, aparecen los iones de molibdeno poliméricos los cuales pueden predominar a pH de 4.
- iii) En soluciones diluidas (2×10^{-3} M Mo), a pH entre 5 y 12, predominó el ion MoO_4^{2-} .
- iv) En soluciones concentradas (2×10^{-2} M Mo), un cambio en el pH de 11 a 6 causó un considerable incremento en la concentración del ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.
- v) La concentración superficial de Mo(VI) aumenta con la concentración de la solución de impregnación.

2.1.6 Spanos N., Vordonis L., Kordulis C., Koutsoukos P.
and Lycourghioyis L.
Journal of Catalysis, 124, 315- 329 (1990)

2.1.6.1 Objetivos

- i) Investigar si la cantidad de molibdeno (VI) depositada por adsorción se puede aumentar regulando la concentración de los grupos superficiales AlOH_2^+ , por variación del pH, o de un cambio de temperatura.
- ii) Estudiar la adsorción de equilibrio de Mo(VI) sobre $\gamma/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuya superficie se ha modificado con Na^+ ó Li^+ a pH entre 3 y 8.5 y temperaturas entre 10 y 55 C.

2.1.6.2 Materiales y Reactivos

El soporte utilizado fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un AS de $123 \text{ m}^2/\text{g}$ y un VP de 0.45 cc/g ; las partículas se molieron hasta alcanzar un tamaño de malla -100 +150

2.1.6.3 Método Experimental

Se prepararon 3 series de muestras de acuerdo a la metodología del trabajo analizado en la sección 2.1.5.

- i) Serie 1: Adsorción de Mo(VI) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 25 C y pH entre 3 y 8.5.
- ii) Serie 2: Adsorción de Mo(VI) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 10 y a 55 C y pH de 5.
- iii) Serie 3: Adsorción de Mo(VI) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada con distintas cantidades de Na^+ ó Li^+ a pH de 5, temperatura de 25 C y fuerza iónica de 0.1 M de NH_4NO_3 .

2.1.6.4 Resultados

- i) La contribución a la deposición por efecto de la precipitación (es decir, interacción física) es despreciable.
- ii) La constante de adsorción para los iones MoO_4^{2-} es mayor que las constantes de adsorción de los isopoliniones.
- iii) Los iones $\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$ adsorbidos están localizados en sitios distintos, aunque energéticamente equivalentes, en el plano interior de Helmholtz. Los sitios fueron creados principalmente por protonación de los grupos hidroxilos.
- iv) Los iones $\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$ adsorbidos interactuaron lateralmente para formar oligómeros.
- v) La mejor forma de maximizar la extensión de la adsorción es mediante la modificación con Na^+ en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; el problema fue que condujo a la formación molibdato de sodio, que es catalíticamente inerte.
- vi) La temperatura también modificó la estructura superficial de la alúmina, regulando la existencia de los grupos AlOH_2^+ que favorecen la adsorción.

2.1.7 López-Agudo A., López-Cordero R. and Gil-Llambías F.
Applied Catalysis, 74, 125-136 (1991)

2.1.7.1 Objetivos

i) Estudiar el efecto del pH de impregnación en la adsorción de las especies de molibdeno y en la estructura final de los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

i) Obtener información sobre la naturaleza y la fuerza de la interacción entre las especies de molibdeno y el soporte

ii) Conocer el estado de dispersión del molibdeno

2.1.7.2 Materiales y Reactivos

El soporte utilizado fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ BASF D-1010 con un AS de $230\text{ m}^2/\text{g}$ y un VP de 0.4 cc/g .

2.1.7.3 Método Experimental

Se utilizó el método de impregnación húmeda con una solución acuosa de HPMA y un pH inicial entre 2 y 11 ajustado con soluciones de HNO_3 ó NH_4OH . El exceso de agua se removió en un evaporador rotatorio a 333 K y bajo presión reducida por 2 h.

2.1.7.4 Condiciones de secado y calcinado

Las muestras se secaron a 393 K durante 8 h y posteriormente se calcinaron en aire a 823 K por 5 h. En algunos casos se dieron tratamientos a 473 , 573 y 673 K para estudiar la formación de las especies intermedias.

2.1.7.5 Análisis de molibdeno

El contenido de molibdeno se determinó por absorción atómica y se expresó como % en peso de MoO_3

2.1.7.6 Técnicas de Caracterización

Los catalizadores se analizaron mediante las técnicas de :

i) Electroforesis

ii) Reducción por temperatura programada

iii) Análisis termo-gravimétrico

2.1.7.7 Resultados relevantes

Electroforesis:

i) Para contenidos menores al 10% de MoO_3 , el punto isoeléctrico (PIE) de las muestras varió linealmente con la cantidad de molibdeno, lo cual indicó una dispersión del mismo sobre el soporte en forma de monocapa.

ii) Para contenidos entre el 10 y 15 % de MoO_3 , el PIE es casi constante y próximo al PIE del MoO_3 puro, lo cual indicó que el molibdeno formó multicapas o agregados que crecen verticalmente.

iii) Para contenidos mayores al 18 % de MoO_3 el PIE disminuye por debajo del PIE del MoO_3 puro (6.25); se sugirió que en estas muestras se formó $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ sobre la superficie del soporte.

Reducción por Temperatura Programada:

i) Al aumentar el contenido de molibdeno en la solución y para pH menores a 5, aumentó la proporción de especies de molibdeno reducibles a la fase octaédrica ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Estas especies se adsorbieron preferencialmente sobre la alúmina; además debido que la concentración de molibdeno es alta se puede favorecer que los iones $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ no adsorbidos también precipiten ó se polimerizan al secar el soporte, originando, durante la calcinación, un depósito heterogéneo de especies poliméricas de molibdeno e inclusive la formación de cristalitas de MoO_3 . Esto repercutió en la dispersión de la fase depositada.

ii) Las soluciones con pH mayor a 8 contienen predominantemente iones MoO_4^{2-} ; en este rango de pH la alúmina está cargada negativamente y por eso no ocurre la adsorción de aniones, los cuales precipitaron al eliminar el solvente. De cualquier forma, esta situación condujo a una menor proporción de especies de molibdeno en forma polimérica o de cristalitas de MoO_3 , lo que originó una mejor dispersión de la fase depositada.

2.1.8 Williams C., Ekerdt J., Jheng J., Hardcastle F. and Wachs I.
J. Phys. Chem. 95, 8781 (1991)

2.1.8.1 Objetivos

Analizar el tipo de estructura que se forma sobre el soporte en función del pH y la naturaleza del precursor y la temperatura de calcinación de las muestras.

2.1.8.2 Materiales y Reactivos

Los soportes utilizados fueron η -alúmina, con AS de 180 m²/g y γ -Al₂O₃ de Ketjen y Nishio, ambas con un AS de 190 m²/g. Los precursores utilizados fueron :

- i) Mo₂(*h*³-C₃H₅)₄
- ii) HPMA
- iii) H₂(MoO₃C₂O₄).

2.1.8.3 Método Experimental

Se prepararon 5 series de catalizadores :

i) Serie 1: Se dio un pretratamiento a la γ -Al₂O₃, calcinándola a 773 K por 12 h; posteriormente se evacuó el aire durante 1 h y se purgó con argón 1 h. A continuación se contactó con la solución de Mo₂(*h*³-C₃H₅)₄.

La calcinación se realizó a 848 K y se analizaron los gases desprendidos con un cromatógrafo de gases.

Los contenidos de molibdeno en las muestras se determinaron por absorción atómica y se encontraron entre 0.7 y 1.8 % en peso de Mo.

ii) Serie 2: Se contactaron 5 g de γ -Al₂O₃ con 250 mL de una solución 0.007 M de HPMA. El equilibrio se alcanzó después de 18 h de agitación intermitente.

Las muestras se secaron a 393 K durante 6 h y después se calcinaron a 773 C por 3 h.

Los contenidos de molibdeno fueron entre 0.5 y 2.0 % en peso de Mo.

iii) Serie 3: Se preparó por el método de humedad incipiente, utilizando soluciones de HPMA y $H_2(MoO_3C_2O_4)$. El pH natural de la solución fue entre 5 y 6.

Los catalizadores se secaron a 393 K por 14 h y se calcinaron a 773 K durante 3 h.

Las contenidos de molibdeno fueron entre 0.1% y 10% de Mo.

iv) Serie 4: El método es similar a la serie 3 pero con contenidos de molibdeno fueron entre 0.67 y 13.3 % en peso de Mo. En este caso se utilizó una solución de impregnación de HPMA y el soporte fue $\gamma-Al_2O_3$ Harshaw.

Las muestras fueron secadas a 393 K por 16 h y calcinadas a 773 K durante 16 h.

v) Serie 5: Se utilizó el método de humedad incipiente. La solución de impregnación se preparó con $H_2(MoO_3C_2O_4)$; el pH de la solución se ajustó a 1.5 ó 6.

Las muestras se secaron a 393 K por 3 h y calcinaron durante 3 h a 773 K.

El contenido de molibdeno en las muestras fue de 1.5% de Mo.

2.1.8.4 Técnicas de Caracterización

Las soluciones de impregnación se caracterizaron por espectrofotometría UV-Visible; las muestras soportadas por espectroscopía de Laser-Raman y electroforesis.

2.1.8.5 Resultados relevantes

i) En los catalizadores con menos de 1% en peso de molibdeno predominan en la superficie las especies molibdato tetraédricamente adsorbidas.

ii) En los catalizadores con más de 6.7 % en peso de molibdeno la capa superficial consiste principalmente de especies de heptamolibdatos y octamolibdatos octaédricamente coordinados.

iii) La estructura hidratada de las capas del óxido de molibdeno (VI) calcinado que se encuentra sobre la alúmina depende solamente del PCC del sistema $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

iv) La estructura superficial del óxido de molibdeno es independiente del pH de la solución de impregnación y del precursor utilizado.

2.1.9 Khoier S., Ekerdt J., Kim D. and Wachs I.
Catalysis Letters, 16, 231-239 (1992)

2.1.9.1 Objetivos

Verificar experimentalmente el efecto del PCC sobre las estructuras hidratadas de capas de óxidos metálicos.

i) Se determinó la estructura de las capas del óxido metálico que forma el molibdeno sobre la alúmina.

ii) Se determinó el PCC de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

iii) Se correlacionó la estructura de muestra sólida con la estructura de los oxianiones acuosos a un pH igual al PCC.

2.1.9.2 Materiales y Reactivos

El soporte utilizado fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ketjen 000-1.5E con un AS de 190 m^2/g .

2.1.9.3 Método Experimental

Se utilizó la técnica de humedad incipiente usando soluciones acuosas de HPMA

2.1.9.4 Condiciones de secado y calcinado

Las muestras se secaron a 393 K durante 3 h y se calcinaron a 773 K por espacio de 16 h.

2.1.9.5 Análisis de molibdeno

Los contenidos de molibdeno, determinados por absorción atómica, fueron entre 0.5 y 15 % en peso de molibdeno.

2.1.9.6 Técnicas de Caracterización

Se caracterizaron los catalizadores calcinados y expuestos al ambiente por medio de las técnicas de titulación de masa y espectroscopia Laser-Raman (LRS).

Para determinar la cantidad de agua adsorbida del ambiente se utilizó el análisis termo-gravimétrico (TGA)

2.1.9.7 Resultados relevantes

i) El PCC de las muestras disminuyó con el contenido de molibdeno hasta alcanzar un valor asintótico alrededor de pH 3.7

ii) Por estar las muestras expuestas al ambiente, el soporte estaba hidratado y las especies superficiales de molibdeno estaban solvatadas por el agua de la superficie. Los resultados del TGA mostraron que la concentración equivalente de molibdeno en solución era de 1.6 y 18.1 M para las muestras con 1 y 8 % de molibdeno, respectivamente.

iii) Los especies superficiales de molibdeno respondieron al ambiente acuoso formando estructuras hidratadas análogas a las estructuras formadas en soluciones acuosas altamente concentradas a un pH igual al PCC de la muestra de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La estructura de la muestra hidratada no depende ni del precursor ni del método de preparación.

iv) Se acepta que está bien caracterizada la estructura de los

aniones de molibdeno en solución en función del pH y la concentración del Mo.

Para concentraciones de molibdeno mayores a 10^{-4} M:

	pH	<	6.8	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	(octaédrico)
	pH	>	7.0	MoO_4^{2-}	(tetraédrico)
5.0	<	pH	<	6.8	Coexisten $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y MoO_4^{2-}
		pH	<	2.2	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ (octaédrico)

v) La caracterización por LSR mostró que:

En las muestras con menos de 2 % Mo, el PCC fue alrededor de 7 y se encontraron molibdatos tetraédricamente coordinados.

En las muestras con más de 10 % de Mo, el PCC fue casi constante en 3.7 y se mostró la existencia de polimolibdatos octaédricamente coordinados.

En la región donde el PCC disminuye linealmente (pH entre 5 y 6) coexisten $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y MoO_4^{2-} .

vi) El pH del PCC define la estructura de las capas superficiales de los óxidos metálicos soportados hidratados. Estas estructuras son similares a las estructuras de los iones de molibdeno en solución a un pH igual al PCC.

2.2 Comparación entre los métodos de impregnación de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

No existe todavía un consenso general acerca del método más adecuado para la preparación de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aunque en algunos trabajos no se encuentran diferencias en las estructuras superficiales de las muestras debido al empleo de diferentes métodos, se deben aun de analizar en detalle el efecto de las variables características de cada método.

Como ya se ha establecido, la naturaleza de las especies de molibdeno existentes en solución está definida por el pH; en estas condiciones puede ocurrir, si las condiciones son adecuadas, una interacción química preferencial de algunos iones de molibdeno con el soporte. Por esta razón se considera que el método de adsorción en equilibrio puede favorecer las condiciones requeridas para una mejor interacción entre la solución y el soporte:

- i) un tiempo más prolongado
- ii) una mayor homogeneidad en el sistema.

2.3 Método de adsorción de equilibrio

Las variables que pueden afectar más significativamente el método de adsorción de equilibrio son las siguientes:

2.3.1 Naturaleza del precursor

En la mayoría de los trabajos previos se ha utilizado como precursor el HPMA; otros precursores que se han utilizado son Na_2MoO_4 y oxalatos de molibdeno. Se ha reportado que la naturaleza del precursor no afecta las propiedades de las especies superficiales del catalizador cuando se utilizan los métodos de impregnación seca y/o impregnación húmeda. Sin embargo, se debe establecer el posible efecto que los distintos precursores puedan tener en la especiación de molibdeno en solución y precisar también su efecto en el contenido y naturaleza de las especies superficiales de los catalizadores preparados por adsorción de equilibrio.

2.3.2 pH inicial de la solución de impregnación

Tampoco existe un consenso general sobre el efecto de esta variable. Se reconoce que la especiación de molibdeno depende fuertemente del pH de la solución de impregnación; en general, se acepta la formación de especies monoméricas como el MoO_4^{2-} , a pH mayores a 7. A pH menores de 7 se reconoce la coexistencia de MoO_4^{2-} con una especie polimérica, el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. A pH alrededor de 2 se ha identificado otra especie polimérica: el

$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{6-}$. En la caracterización de soluciones de impregnación, no se ha reportado la existencia de otras especies que puedan ser importantes durante el proceso de adsorción de molibdeno. Sin embargo, en otras áreas de química analítica existen evidencias de la existencia de al menos otras 5 especies de molibdeno cuya concentración en solución es importante en un amplio rango de pH.

Derivado del trabajo de Sánchez-Castillo (1993) se obtuvo el diagrama de especiación del MoO_3 , como una forma de verificar que el PCC del MoO_3 obtenido por electroforesis se encuentra en realidad alrededor de pH de 2.3. El diagrama mostró la posible existencia de otras especies de molibdeno distintas a las especies de molibdeno que se han reconocido en catálisis. Por esta razón, es importante determinar un diagrama de especiación de Mo (VI) que incluya todas las especies, de forma que sea posible predecir la presencia de algunas de ellas en condiciones particulares de pH y concentración de precursor.

2.3.3 Condiciones de lavado, secado y calcinación

Se debe poner especial énfasis en el lavado para remover todas las especies que no estén adsorbidas químicamente sobre el soporte para que al evaporar el solvente no se depositen físicamente sobre el soporte, originando la formación de agregados de molibdeno en las etapas siguientes de la impregnación.

Las condiciones de secado no parecen, ni deben efectar, a condición que se remueva totalmente el agua y el amonio remanente en los poros del soporte impregnado.

Las condiciones de calcinación tienen un efecto más importante en las características finales de la muestra soportada dado que definen parcialmente la naturaleza de la fase oxidada. Se debe tener un control estricto no sólo de la temperatura sino también de la atmósfera en la cual se calcina la muestra.

2.3.4 Punto de carga cero de la γ - Al_2O_3 y del MoO_3

Se considera que el PCC del soporte debe ayudar a definir las condiciones más propicias para la interacción con las especies de molibdeno en la solución de impregnación. En este sentido, es posible también modificar las características superficiales de la alúmina (desplazar el PCC) para propiciar el desarrollo de cargas superficiales negativas o positivas a un determinado pH para favorecer aún más las interacciones con el soporte (Spanos et al 1990b).

Por otra parte, Sánchez-Castillo (1993) demostró que el PCC real del MoO_3 es mucho menor al reportado en la literatura (6.25). Esto se corroboró cualitativamente con el diagrama de especiación del MoO_3 en solución acuosa. Las conclusiones existentes en la literatura sobre los recubrimientos del soporte determinados en función del PIE del MoO_3 de 6.25 deben de ser reconsideradas.

Así mismo se ha mostrado que el método de titulación de masa ofrece ventajas experimentales para determinar el PCC de óxidos soportados pero tiene la desventaja de requerir cantidades significativas de muestras. Por esta razón se necesita un estudio que permita verificar si se puede realizar el análisis en otras condiciones que requieran menor cantidad de muestra.

2.3.5 Características físicas de la partícula a impregnar

Se han utilizado alúminas en pellet de diferentes tamaños, con el objetivo principal de evaluar el grado de impregnación del pellet en función de las condiciones de impregnación. Se considera que el tamaño del soporte puede influir en la cantidad de la fase activa soportada en el sentido que las características de los poros puede afectar significativamente la difusión de las especies de molibdeno en solución, por ejemplo:

i) Si el diámetro de los poros es similar al diámetro de los iones en solución, se impediría la difusión de los iones hacia la superficie interna de la

partícula.

ii) También se puede dar el caso que existan varios iones de diferente tamaño en la solución de impregnación, ya sea de mayor ó menor tamaño que el de los poros, favoreciendo así una difusión preferencial en el soporte de las especies mas pequeñas o bien impidiéndose el paso de las mismas en caso de que las especies iónicas mayores obstruyan la difusión interna.

iii) Cuando no existen problemas difusionales y existen las condiciones adecuadas para la adsorción, se establece un nuevo equilibrio en la solución de impregnación. Este nuevo equilibrio puede conducir a la formación de especies cuyo tamaño sea mayor al diámetro de los poros; en el caso de que no exista preferencia de la superficie por estos iones, quedaran "atrapados" dentro de la partícula en detrimento de una dispersión adecuada sobre el soporte.

iv) Si la morfología del soporte no es la adecuada, puede ser este el factor limitante para lograr una buena dispersión, no solo durante la impregnación sino también en otras etapas críticas como el lavado.

Es necesario realizar un estudio más detallado sobre el efecto de las características del soporte en la impregnación, que tome en cuenta la especiación real del Mo (VI) en solución.

2.3.6 Temperatura

2.3.6.1 Durante la Impregnación

Se ha reportado que un aumento en la temperatura durante la impregnación favorece una mayor adsorción sobre el soporte. Estos resultados no se han explicado convincentemente en términos de:

i) Los equilibrios que se establecen en la solución de impregnación se pueden modificar por efecto de la temperatura, la cual también puede modificar la solubilidad del molibdeno.

ii) Así mismo, el PCC del soporte se puede modificar por efecto de la temperatura. Por ejemplo, Subramanian et al. (1989) reportaron que el PCC de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 296 K fue de 7.2 y a 355 K de 8.2; estas diferencias pueden modificar la selección adecuada de las condiciones de impregnación.

2.3.6.2 Durante el secado y la calcinación

En la mayoría de los trabajos reportados utilizan casi siempre las mismas condiciones de temperatura de secado y calcinación; por ejemplo, se acepta que un tratamiento de la muestra impregnada a 773 K en presencia de oxígeno y por un tiempo mayor a 3 h, conduce a la formación de la especie superficial requerida para los catalizadores: el MoO_3 . Se considera que es necesario un estudio detallado del control de la atmósfera en la cual se realiza la calcinación y el efecto que puede tener en la dispersión de la fase activa.

2.4 Definición de los alcances de este trabajo

Del análisis anterior es evidente que son muchas las variables que pueden afectar la síntesis de las muestras del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que se necesitan varias técnicas de análisis para evaluar las características fisicoquímicas finales de las muestras soportadas. Por esta razón se considera necesario establecer una metodología que permita evaluar el efecto de cada variable y que facilite la optimización de las condiciones de impregnación. Se debe también evaluar el potencial de las técnicas disponibles en nuestro grupo de investigación en la caracterización de las muestras preparadas.

En una primera etapa y recordando que son los estudios iniciales, se propuso el análisis de las siguientes variables y métodos de caracterización:

- i) Caracterización de la solución de impregnación

Se realizó el diagrama de especiación de Mo(VI) en solución en función del pH y de la concentración de molibdeno, haciendo uso de las constantes de equilibrio reportadas en la literatura.

ii) Caracterización superficial del soporte por medio de electroforesis

Esta información en complemento con la obtenida en i) permitió seleccionar las condiciones más adecuadas para la impregnación en términos de pH y de la concentración en la solución de impregnación.

iii) Caracterización de las soluciones de impregnación por espectroscopia UV-Visible

Esta técnica se implementó para identificar la naturaleza de las especies de Mo (VI) en solución.

iv) Síntesis de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se prepararon muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por adsorción de equilibrio a diferentes condiciones de pH y concentración de precursor para verificar la selección de las condiciones de impregnación propuestas.

v) Caracterización de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

Se trató de determinar la naturaleza de las especies superficiales.

vi) Caracterización de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por titulación de masa

Se evaluó el estado de dispersión del molibdeno soportado.

Con los resultados de esta primera etapa del trabajo se obtuvieron observaciones y conclusiones importantes que ayudarán a definir las condiciones más adecuadas para la síntesis y caracterización de las muestras del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y, en general, de óxidos soportados.

3. CARACTERIZACION DEL Mo (VI) EN SOLUCION Y DE LA SUPERFICIE DEL SOPORTE.

En el análisis del método de adsorción de equilibrio se encontró que el pH y la concentración del precursor de la solución de impregnación, así como el punto isoeléctrico del soporte, son variables que pueden ayudar a definir las condiciones óptimas de impregnación de óxidos soportados.

Aunque se ha caracterizado la naturaleza de las especies de molibdeno en la solución de impregnación por técnicas como espectroscopía ultravioleta-visible (Tsigdinos 1981, Wang y Hall 1982), no se ha precisado si es posible relacionar esta caracterización con la predicción que se puede obtener sobre la especiación del metal en solución en función del pH.

Así mismo, aún no se ha utilizado la información que se puede obtener del PIE del soporte y su relación con la especiación de Mo(VI) en solución para establecer las condiciones que propician una mayor adsorción del metal asociado con la mejor dispersión del mismo sobre el soporte.

Con estos antecedentes se propuso :

- i) Establecer el diagrama de especiación del Mo(VI) en función del pH y de la concentración total del Mo (VI) en solución.
- ii) Explicar la variación de la carga superficial del soporte sobre el que se depositará la especie activa.

3.1 Revisión bibliográfica

La síntesis de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de adsorción de equilibrio se ha realizado en medios ácidos o alcalinos, los cuales se preparan disolviendo el precursor en un electrólito que generalmente es una solución de NH_4OH ó HNO_3 (Wang y Hall 1980,

Tsigdinos et al. 1981, Wang y Hall 1982, Sánchez Castillo 1993). De esta forma, en la solución de impregnación se deben establecer no solo una serie de equilibrios entre el Mo(VI) y los iones H^+ y OH^- , sino que también pueden ocurrir interacciones entre el Mo(VI) y los iones del electrólito e inclusive con las impurezas del precursor con el que se prepara la solución de impregnación.

Una descripción adecuada del sistema anterior es difícil porque no se dispone de información de todos los equilibrios que se pueden establecer. Como primera aproximación del diagrama de especiación del Mo (VI), se obtuvo un diagrama que solo tomaba en cuenta 3 especies iónicas de Mo (VI) en solución : MoO_4^{2-} , $HMoO_4^-$ y $H_2MoO_4(aq)$ (Sánchez-Castillo 1993). Sin embargo es necesario considerar todas las posibles especies de Mo (VI), para ratificar esta primera aproximación.

3.2 Determinación del Diagrama de Especiación de Mo (VI)

3.2.1 Definición de los equilibrios de Mo(VI) en solución

La química del Mo(VI) en solución acuosa es muy compleja, ya que implica la formación de múltiples especies aniónicas o catiónicas. Para el Mo(VI) se han identificado alrededor de 20 diferentes especies en solución (Hogfeldt 1975, Perrin 1984).

Las determinación de las constantes de equilibrio se realizó mediante diferentes técnicas. La mayoría de las constantes se encontraron reportadas en función de la concentración de las especies iónicas (gmol/L). La temperatura a la cual se determinaron varían entre 18 y 25 °C y fuerzas iónicas entre 0.1 y 1.0 M, ajustadas con distinto tipo de electrólitos (Hogfeldt 1975, Perrin 1984).

Para comparar en forma adecuada la concentración relativa de cada una de las especies, todas las constantes de equilibrio se corrigieron a 25 °C y a fuerza iónica de cero usando la ecuación de Davies (Werner

and James 1981). Se ha encontrado que esta ecuación conduce a corrección adecuada de las constantes solo para iones mono o divalentes y fuerzas iónicas menores a 0.5 M. Las correcciones propuestas por Debye-Hückel y Gütelberg tampoco permiten una corrección adecuada de las constantes de equilibrio de los iones polivalentes (Werner and James 1981). Por esta razón no fue posible determinar la concentración de algunos polianiones en condiciones análogas al resto de las especies, lo cual puede conducir a comparaciones no muy apropiadas. Sin embargo, se decidió incluir estos equilibrios en el diagrama de especiación porque se ha identificado la presencia de algunos polianiones de molibdeno en la caracterización de los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Wang and Hall 1980, Wang and Hall 1982, Tsigdinos et al. 1981).

Para algunas reacciones se encontró que las constantes de equilibrio reportadas por distintos autores difieren significativamente; en este caso es difícil discriminar cuál es el dato correcto y para su selección se siguió el siguiente criterio: en primer término, se comparó la constante de equilibrio determinada experimentalmente con la calculada mediante la suma algebraica de las constantes de equilibrio de otras reacciones que conducen a la misma reacción global; la constante de equilibrio que coincidió mejor, se aceptó como la mas adecuada. De no poder aplicarse este criterio por falta de información, se trató de seleccionar aquellos datos que hubieran sido determinados a fuerzas iónicas mas bajas, con métodos ópticos o electrométricos que se consideran mas precisos. En última instancia se utilizaron los datos reportados por los grupos de investigación mas reconocidos.

Después de una selección detallada, se propusieron las reacciones indicadas en Tabla 3.1 para la determinación del diagrama de especiación de Mo(VI) en solución acuosa. Los datos de la última columna corresponden al pK de las constantes de equilibrio, es decir, al logaritmo decimal del valor de la constante, corregido a fuerza iónica de cero y temperatura de 25 °C.

Tabla 3.1 Equilibrios de distintas especies de Mo(VI) a 25 C y Fuerza iónica de cero.

1) $\text{MoO}_3(\text{s})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	MoO_4^{2-}	+	2H^+	$\log K_1 = -12.1$
2) MoO_4^{2-}	+	H^+	\rightleftharpoons	H MoO_4^-			$\log K_2 = 5.288$
3) MoO_4^{2-}	+	2H^+	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 \text{MoO}_4(\text{ac})$			$\log K_3 = 8.920$
4) MoO_4^{2-}	+	3H^+	\rightleftharpoons	$\text{H}_3 \text{MoO}_4^+$			$\log K_4 = 10.01$
5) $\text{H}_2 \text{MoO}_4(\text{ac})$	+	H^+	\rightleftharpoons	H MoO_3^+	+	H_2O	$\log K_5 = 1.849$
6) MoO_4^{2-}	+	3H^+	\rightleftharpoons	H MoO_3^+	+	H_2O	$\log K_6 = 10.77$
7) H MoO_3^+	+	H^+	\rightleftharpoons	MoO_2^{2+}	+	H_2O	$\log K_7 = 0.503$
8) MoO_4^{2-}	+	4H^+	\rightleftharpoons	MoO_2^{2+}	+	H_2O	$\log K_8 = 11.271$
9) $\text{H}_2 \text{MoO}_4(\text{ac})$	+	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{H}_3 \text{MoO}_5^-$	+	H^+	$\log K_9 = -1.408$
10) 8H^+	+	7MoO_4^{2-}	\rightleftharpoons	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	+	H_2O	$\log K_{10} = 57.7$
11) 8H^+	+	7MoO_4^{2-}	\rightleftharpoons	$\text{H}_8(\text{MoO}_4)_7^{6-}$			$\log K_{11} = 52.79$
12) 9H^+	+	7MoO_4^{2-}	\rightleftharpoons	$\text{H}_9(\text{MoO}_4)_7^{5-}$			$\log K_{12} = 57.48$
13) 10H^+	+	7MoO_4^{2-}	\rightleftharpoons	$\text{H}_{10}(\text{MoO}_4)_7^{4-}$			$\log K_{13} = 61.04$
14) 11H^+	+	7MoO_4^{2-}	\rightleftharpoons	$\text{H}_{11}(\text{MoO}_4)_7^{3-}$			$\log K_{14} = 63.52$
15) H^+	+	2MoO_4^{2-}	\rightleftharpoons	$\text{H}(\text{MoO}_4)_2^{3-}$			$\log K_{15} = 7.92$
16) 6H^+	+	8MoO_4^{2-}	\rightleftharpoons	$\text{H}_6(\text{MoO}_4)_8^{10-}$			$\log K_{16} = 48.93$
17) 8H^+	+	9MoO_4^{2-}	\rightleftharpoons	$\text{H}_8(\text{MoO}_4)_9^{10-}$			$\log K_{17} = 59.12$

3.2.2 Diagrama de especiación de Mo (VI) en solución

3.2.2.1 Cálculo de la concentración de los iones

La determinación de los diagramas de especiación implica el cálculo de las concentraciones de cada una de las especies de Mo (VI) en solución en función del pH.

Para una determinada concentración total de Mo (VI) en solución,

[Mo(VI)], el balance de masa se puede establecer a partir de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 [\text{Mo(VI)}] = & [\text{MoO}_4^{2-}] + [\text{HMoO}_4^-] + [\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{ac})] + \\
 & [\text{H}_3\text{MoO}_4^+] + [\text{HMoO}_3^+] + [\text{MoO}_2^{2+}] + [\text{H}_3\text{MoO}_5^-] + \\
 & 7[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}] + 7[\text{H}_8(\text{MoO}_4)_7^{6-}] + 7[\text{H}_9(\text{MoO}_4)_7^{5-}] + \\
 & 7[\text{H}_{10}(\text{MoO}_4)_7^{4-}] + 7[\text{H}_{11}(\text{MoO}_4)_7^{3-}] + 2[\text{H}(\text{MoO}_4)_2^{3-}] + \\
 & 8[\text{H}_6(\text{MoO}_4)_8^{10-}] + 9[\text{H}_8(\text{MoO}_4)_9^{10-}]
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

La concentración de cada ión en solución se debe calcular a partir del equilibrio de las reacciones indicadas en la Tabla 3.1. Al realizar este planteamiento, todas las especies se puede expresar en función de la concentración del MoO_4^{2-} y esta, a su vez, en función del pH.

Apartir de la definición de pH :

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]
 \tag{3.2}$$

se obtiene :

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}
 \tag{3.3}$$

La constante de equilibrio de la reacción 1 de la Tabla 3.1 se puede expresar :

$$K_1 = [\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2
 \tag{3.4}$$

$$\text{Log } K_1 = -12.1$$

de esta forma, la concentración de MoO_4^{2-} en solución, $[\text{MoO}_4^{2-}]$, se puede obtener. Al sustituir las ecs. (3.4.1) y (3.3) en la ec (3.4) :

$$[\text{MoO}_4^{2-}] = 10^{(12.1 + 2\text{pH})}
 \tag{3.5}$$

Análogamente, para la reacción 2 de la Tabla 3.1 se puede plantear:

$$K_2 = \frac{[\text{HMoO}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{MoO}_4^{2-}]} \quad (3.6)$$

siendo:

$$\text{Log } K_2 = 5.288$$

A partir de las ecs. (3.6) y (3.3) se puede obtener la concentración del HMoO_4^- en solución en términos del pH :

$$[\text{HMoO}_4^-] = [\text{MoO}_4^{2-}] 10^{(5.288-\text{pH})} \quad (3.7)$$

El mismo procedimiento se siguió para determinar la concentración de las demás especies iónicas en solución :

De la reacción 3 :

$$K_3 = \frac{[\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{ac})]}{[\text{H}^+]^2 [\text{MoO}_4^{2-}]} \quad (3.8)$$

$$\text{Log } K_3 = 8.920$$

de donde se puede obtener :

$$[\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{ac})] = [\text{MoO}_4^{2-}] 10^{(8.920-2\text{pH})} \quad (3.9)$$

De la reacción 4 :

$$K_4 = \frac{[H_3MoO_4^+]}{[H^+]^3 [MoO_4^{2-}]}$$

(3.10)

$$\text{Log } K_4 = 10.011$$

$$[H_3MoO_4^+] = [MoO_4^{2-}] 10^{(10.011 - 3pH)}$$

(3.11)

De la reacción 5 :

$$K_5 = \frac{[HMoO_3^+]}{[H^+] [H_2MoO_4(aq)]}$$

(3.12)

$$\text{Log } K_5 = 1.849$$

$$[HMoO_3^+] = [H_2MoO_4(aq)] 10^{(1.849 - pH)}$$

(3.13)

De la reacción 6 :

$$K_6 = \frac{[HMoO_3^+]}{[H^+]^3 [MoO_4^{2-}]}$$

(3.14)

$$\text{Log } K_6 = 10.769$$

$$[HMoO_3^+] = [MoO_4^{2-}] 10^{(10.769 - 3pH)}$$

(3.15)

De la reacción 7 :

$$K_7 = \frac{[MoO_2^{2+}]}{[H^+][HMoO_3^+]}$$

$$\text{Log } K_7 = 0.503 \quad (3.16)$$

$$[\text{MoO}_2^{2+}] = [\text{MoO}_4^{2-}] 10^{(11.272 - 4\text{pH})} \quad (2.17)$$

De la reacción 8 :

$$K_8 = \frac{[\text{MoO}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^4 [\text{MoO}_4^{2-}]} \quad (3.18)$$

$$\text{Log } K_8 = 11.271$$

$$[\text{MoO}_2^{2+}] = [\text{MoO}_4^{2-}] 10^{(11.271 - 4\text{pH})} \quad (3.19)$$

De la reacción 9 :

$$K_9 = \frac{[\text{H}_3\text{MoO}_5^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{MoO}_4 (\text{ac})]} \quad (3.20)$$

$$\text{Log } K_9 = -1.408$$

$$[\text{H}_3\text{MoO}_5^-] = [\text{MoO}_4^{2-}] 10^{(7.512 - \text{pH})} \quad (3.21)$$

De la reacción 10 :

$$K_{10} = \frac{[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]}{[\text{H}^+]^8 [\text{MoO}_4^{2-}]^7} \quad (3.22)$$

$$\text{Log } K_{10} = 57.7$$

$$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}] = [\text{MoO}_4^{2-}]^7 \cdot 10^{(57.7-8\text{pH})} \quad (3.23)$$

De la reacción 11 :

$$K_{11} = \frac{[\text{H}_8(\text{MoO}_4)_7^{6-}]}{[\text{H}^+]^8 [\text{MoO}_4^{2-}]^7} \quad (3.24)$$

$$\text{Log } K_{11} = 52.79$$

$$[\text{H}_8(\text{MoO}_4)_7^{6-}] = [\text{MoO}_4^{2-}]^7 \cdot 10^{(52.79-8\text{pH})} \quad (3.25)$$

De la reacción 12 :

$$K_{12} = \frac{[\text{H}_9(\text{MoO}_4)_7^{5-}]}{[\text{H}^+]^9 [\text{MoO}_4^{2-}]^7} \quad (3.26)$$

$$\text{Log } K_{12} = 57.48$$

$$[\text{H}_9(\text{MoO}_4)_7^{5-}] = [\text{MoO}_4^{2-}]^7 \cdot 10^{(57.48-9\text{pH})} \quad (3.27)$$

De la reacción 13 :

$$K_{13} = \frac{[H_{10}(MoO_4)_7^{4-}]}{[H^+]^{10} [MoO_4^{2-}]^7} \quad (3.28)$$

$$\text{Log } K_{13} = 61.04$$

$$[H_{10}(MoO_4)_7^{4-}] = [MoO_4^{2-}]^7 10^{(61.04-10pH)} \quad (3.29)$$

De la reacción 14 :

$$K_{14} = \frac{[H_{11}(MoO_4)_7^{3-}]}{[H^+]^{11} [MoO_4^{2-}]^7} \quad (3.30)$$

$$\text{Log } K_{14} = 63.52$$

$$[H_{11}(MoO_4)_7^{3-}] = [MoO_4^{2-}]^7 10^{(63.52-11pH)} \quad (3.31)$$

De la reacción 15 :

$$K_{15} = \frac{[H(MoO_4)_2^{3-}]}{[H^+] [MoO_4^{2-}]^2} \quad (3.32)$$

$$\text{Log } K_{15} = 7.92$$

$$[H(MoO_4)_2^{3-}] = [MoO_4^{2-}]^2 10^{(7.92-pH)} \quad (3.33)$$

De la reacción 16 :

$$K_{16} = \frac{[H_6(MoO_4)_8^{10-}]}{[H^+]^6 [MoO_4^{2-}]^8} \quad (3.34)$$

$$\text{Log } K_{16} = 48.93$$

$$[H_6(MoO_4)_8^{10-}] = [MoO_4^{2-}]^8 10^{(48.93-6pH)} \quad (3.35)$$

De la reacción 17 :

$$K_{17} = \frac{[H_8(MoO_4)_9^{10-}]}{[H^+]^8 [MoO_4^{2-}]^9} \quad (3.36)$$

$$\text{Log } K_{17} = 59.12$$

$$[H_8(MoO_4)_9^{10-}] = [MoO_4^{2-}]^9 10^{(59.12-8pH)} \quad (3.37)$$

De esta forma, la ec. (3.1) se puede expresar en función del pH de la siguiente manera :

$$\begin{aligned} [Mo(VI)] = & [MoO_4^{2-}] & + & [MoO_4^{2-}] 10^{(5.288 - pH)} & + \\ & [MoO_4^{2-}] 10^{(14.208 - 2pH)} & + & [MoO_4^{2-}] 10^{(10.011 - 3pH)} & + \\ & [MoO_4^{2-}] 10^{(16.057 - 3pH)} & + & [MoO_4^{2-}] 10^{(11.272 - 4pH)} & + \\ & [MoO_4^{2-}] 10^{(12.8 - pH)} & + & 7 [MoO_4^{2-}]^7 10^{(57.7 - 8pH)} & + \\ & 7 [MoO_4^{2-}]^7 10^{(52.79 - 8pH)} & + & 7 [MoO_4^{2-}]^7 10^{(57.48 - 9p)} & + \\ & 7 [MoO_4^{2-}]^7 10^{(61.04 - 10pH)} & + & 7 [MoO_4^{2-}]^7 10^{(63.52 - 11pH)} & + \\ & 2 [MoO_4^{2-}]^2 10^{(7.92 - pH)} & + & 8 [MoO_4^{2-}]^8 10^{(48.93 - 6pH)} & + \\ & 9 [MoO_4^{2-}]^9 10^{(59.12 - 8pH)} & & & \end{aligned} \quad (3.37)$$

La solución de la Ec. (3.38) para una determinada concentración total de Mo(VI) en solución, permite determinar la concentración de MoO_4^{2-} en solución en función del pH, y a partir de la misma, las concentraciones de las demás iones por sustitución directa de los valores de pH y de la $[\text{MoO}_4^{2-}]$ en la ecuación correspondiente. Con esta información el diagrama de especiación se obtiene al graficar las concentraciones de cada ión en función del pH.

El diagrama de especiación se determinó para concentraciones totales de Mo(VI) en solución entre 10^{-4} y 0.1 M. Se escogió este rango porque es similar a la concentración de Mo (VI) en las soluciones de impregnación en trabajos previos (Sánchez-Castillo 1993).

3.2.2.2 Resultados de los diagramas de especiación

En las Figuras 3.1 a 3.4 se muestran los diagramas de especiación de Mo(VI) a 25°C , fuerza iónica de cero y concentración total de Mo (VI) en solución de 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} y 10^{-1} M, respectivamente.

Los resultados más importantes son:

- i) No todas las especies de molibdeno definidas en los equilibrios de la Tabla 3.1, están presentes en proporciones mayores a 1%.
- ii) No existen diferencias significativas entre los diagramas de especiación cuando se modifica la concentración total de Mo(VI).
- iii) Los cationes mono y divalentes son predominantes a pH menores a 1.5; a pH de 1.0 las especies más importantes son: HMoO_3^+ (60 %), MoO_2^{2+} (20%) y H_3MoO_4^+ (10%). Al aumentar el pH, la proporción de los cationes disminuyen y se favorece la formación de los aniones.
- iv) De las especies aniónicas simples, el $\text{H}_3\text{MoO}_5^{1-}$ es predominante a pH entre 2 y 7 y el MoO_4^{2-} es prácticamente la única especie en solución

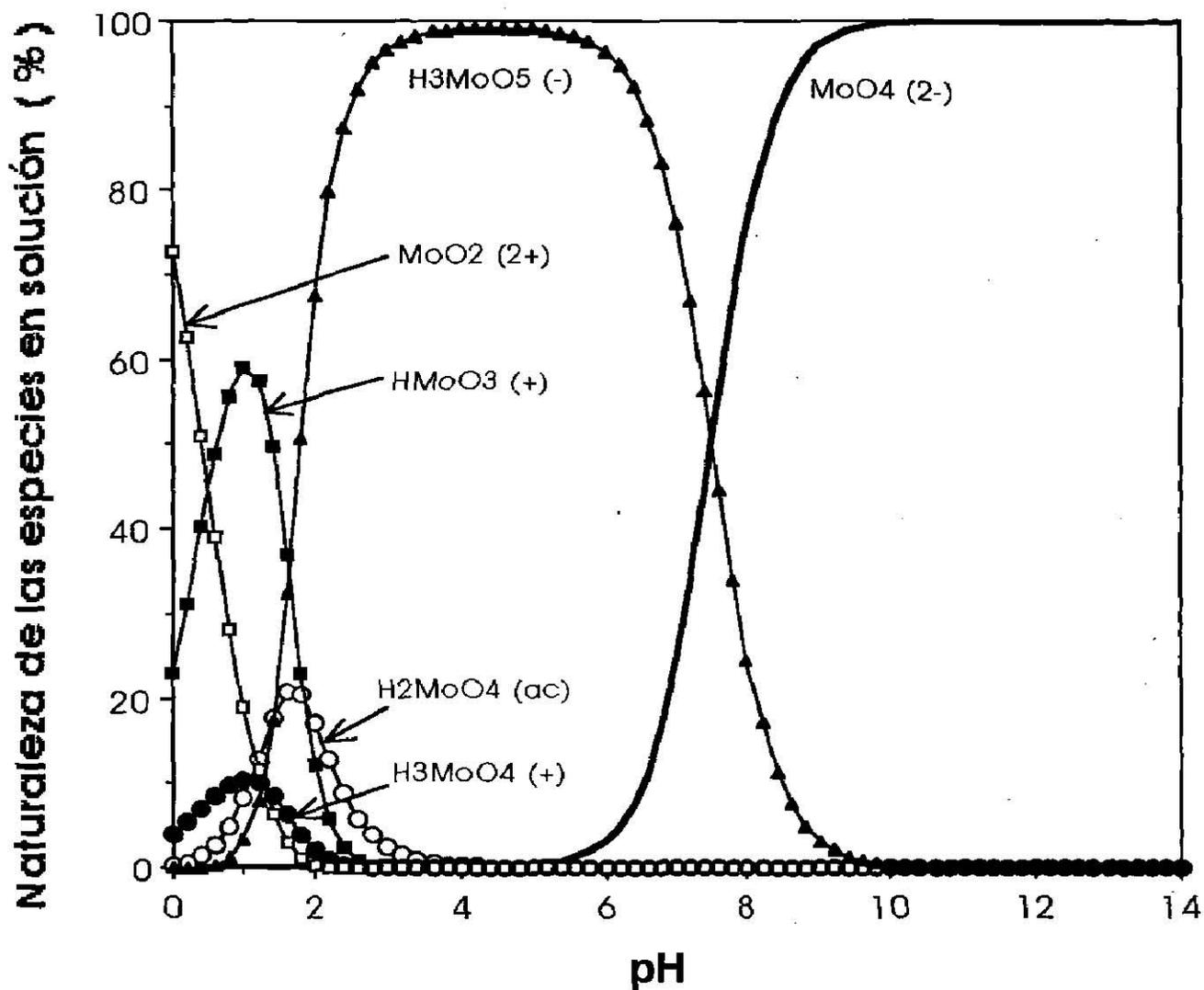


Fig. 3.1 Diagrama de especiación de Mo (VI) a 25 C fuerza iónica de cero y concentración total de Mo(VI) de 0.0001 M

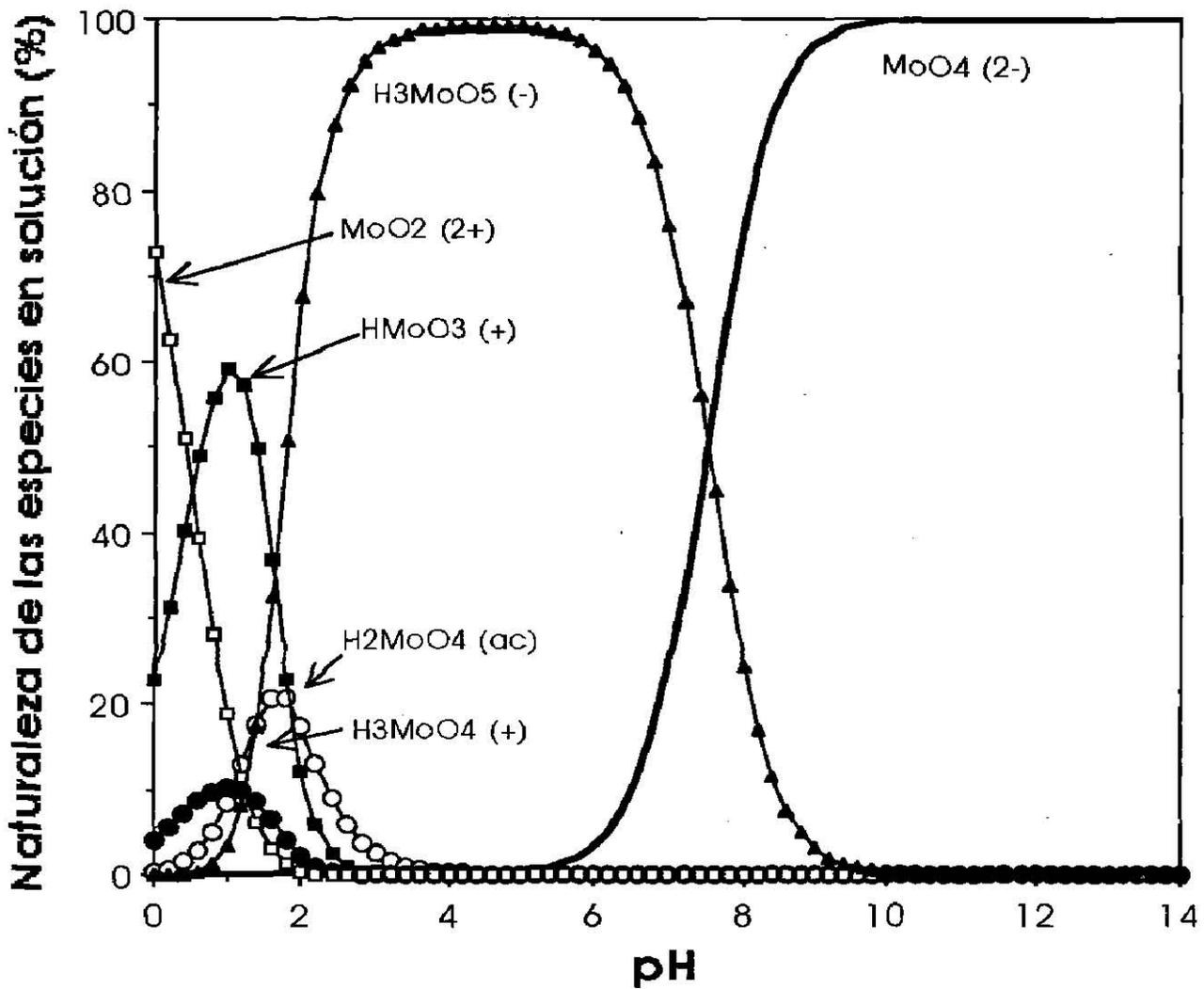


Fig. 3.2 Digrama de especiación de Mo (VI) a 25 C fuerza iónica de cero concentración total de Mo(VI) de 0.001 M

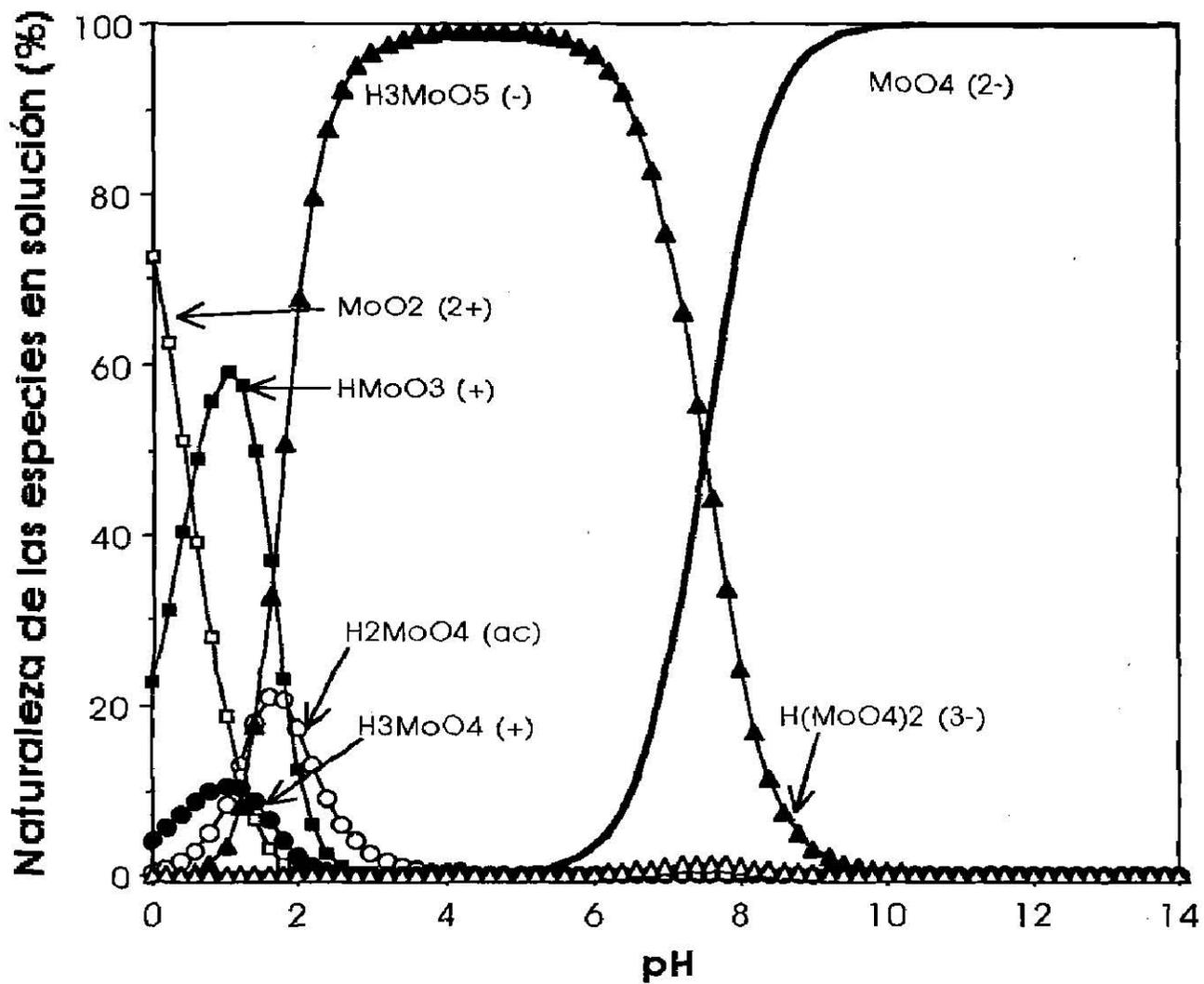


Fig. 3.3 Diagrama de especiación de Mo (VI) a 25 C, fuerza iónica de cero y concentración total de Mo(VI) de 0.01 M

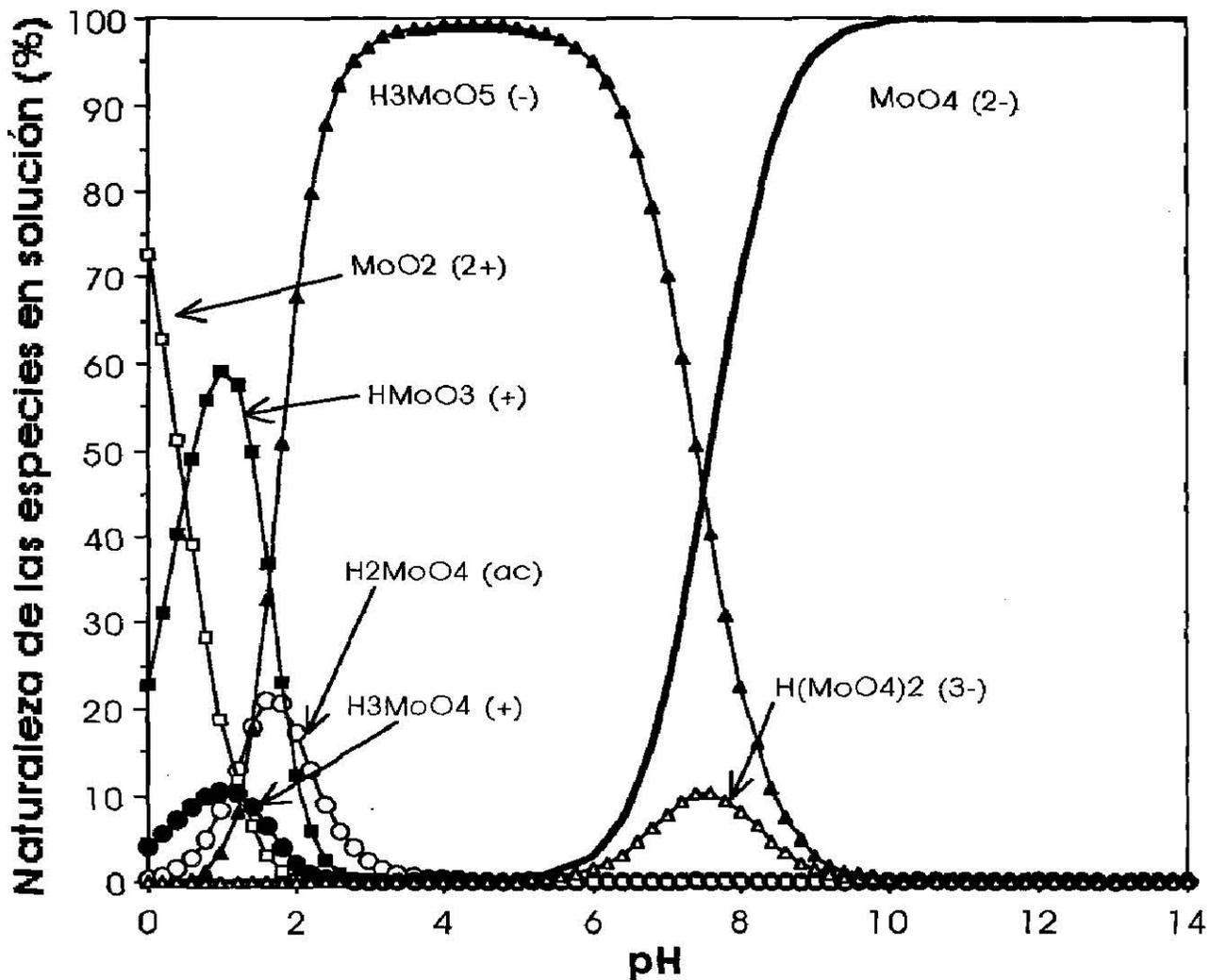


Fig. 3.4 Diagrama de especiación de Mo (VI) a 25 C, fuerza iónica de cero y concentración total de Mo(VI) de 0.1 M

a pH mayores a 8.

v) Las especies aniónicas polivalentes, con una estructura polimérica representan una proporción menor al 1 % en todo el rango de pH y se formarían preferentemente a pH entre 6 y 8.

vi) No aparece en proporciones mayores a 1 % el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, que ha sido identificado por varios autores en las soluciones utilizadas en la síntesis de catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tsigdinos et al. 1981, Wang y Hall 1982).

Se puede concluir que las especies de Mo(VI) en solución más importantes son:

MoO_4^{2-}	a pH mayores a 8
H_3MoO_5^-	a pH entre 2 y 7
H_2MoO_4 (ac)	a pH entre 1.5 y 2.5,
HMoO_3^+	a pH de 1
MoO_2^{2+}	a pH menores que 1

La especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ no parece ser tan importante, sin embargo a concentraciones de Mo(VI) mayores a 0.01 M de Mo (VI) se encuentra a pH entre 6 y 9.

3.2.3 Diagrama de solubilidad del Mo (VI)

Las especies de molibdeno que permiten la interacción química con la superficie del soporte y que definen parcialmente el estado de dispersión de la fase activa son las que se encuentran en solución; por esta razón se necesita que la totalidad de molibdeno esté solubilizado. En caso que la concentración del molibdeno fuera muy elevada, o no existieran condiciones propicias para solubilizarlo por completo, el molibdeno sólido podría depositarse físicamente sobre la alúmina al momento de separar el soporte de la solución de impregnación, existiendo la posibilidad de favorecer una distribución heterogénea de la

fase soportada.

La cantidad de molibdeno que se puede solubilizar está definida por la naturaleza del precursor de molibdeno y también depende de la temperatura y del pH. La solubilidad se puede determinar a partir de la concentración de las distintas especies de molibdeno en solución.

3.2.3.1 Cálculo de la solubilidad de Mo (VI)

La solubilidad, definida por la suma de la concentración de todas las especies iónicas de Mo(VI) en solución, se puede calcular por las ecuaciones (3.1) ó (3.2). En este caso, dado que se requiere calcular la concentración total de Mo (VI), se necesita evaluar la concentración de cada especie solo en función del pH de la solución. Las especies que se incluyen para este cálculo son las que aparecen en proporciones mayores al 1% en los diagramas de especiación mostrados en las Figuras 3.1a 3.4.

3.2.3.2 Resultados del diagrama de solubilidad de Mo(VI)

En la Fig. 3.5 se muestra la curva de solubilidad de Mo(VI) a 25°C y fuerza iónica de cero. Los resultados más importantes son:

i) El punto de mínima solubilidad (1.56×10^{-3} M) se encontró a pH de 1.7. Para pH menores y/o mayores, la solubilidad aumenta monotónicamente. La mayor solubilidad se encuentra a pH básicos, tal como se ha observado experimentalmente (Tsigdinos et al. 1981, Gil Llambías et al. 1982, Sánchez-Castillo 1993).

ii) Es evidente que a pH mayores de 4.5 la solubilidad es mayor a 1 M. Esto garantizaría que el Mo (VI) se encuentra totalmente en solución siempre que el pH sea mayor a 4, facilitando así interacción con el soporte. Para pH menores a 3 el molibdeno estaría parcialmente solubilizado originando que no todo el molibdeno de la solución fuera aprovechado en el recubrimiento homogéneo del soporte.

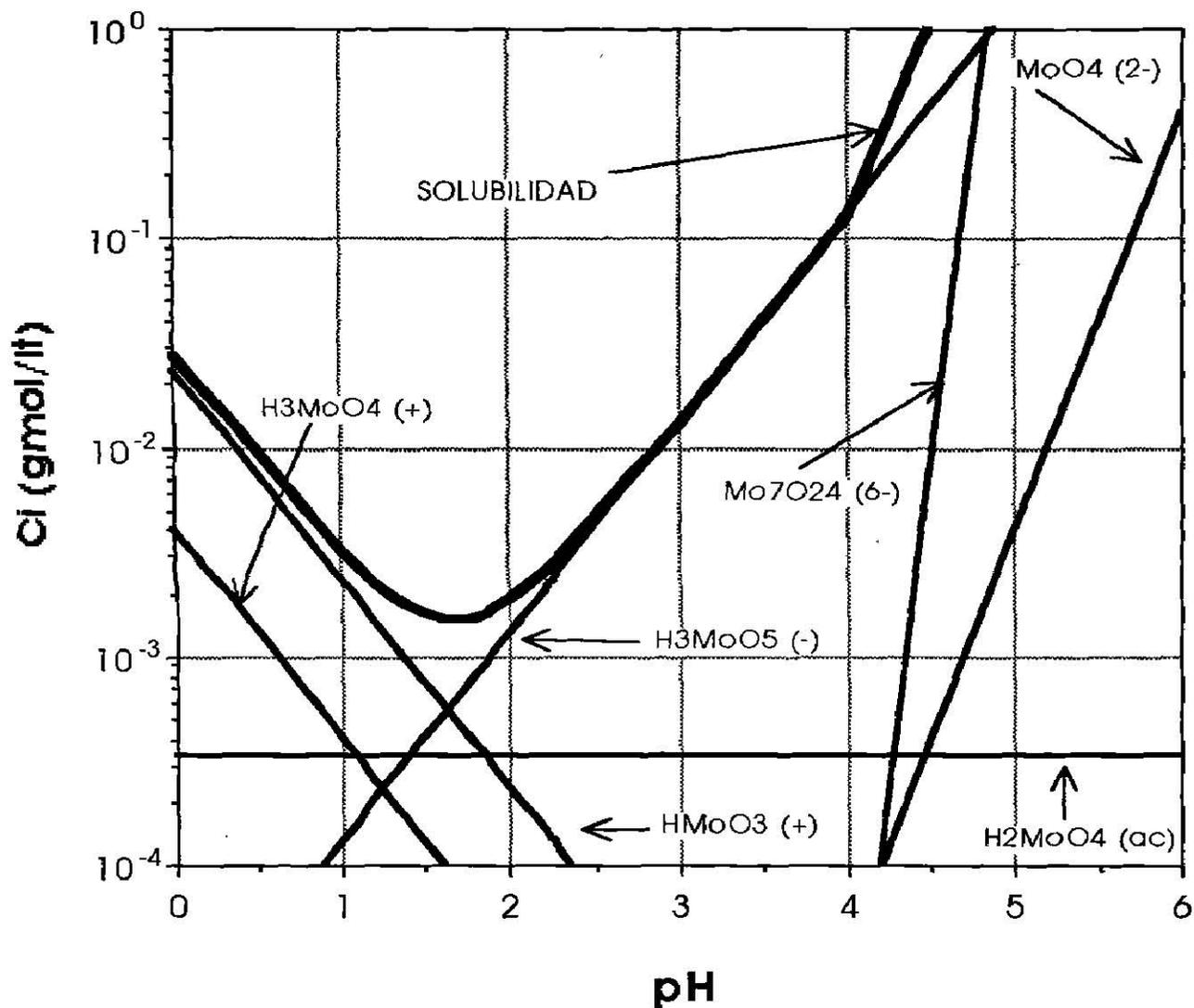


Fig. 3.5 Diagrama de solubilidad del Mo (VI) a 25 C y fuerza iónica de cero

iii) Como parte del análisis del equilibrio de la solución, se propuso determinar el pH en el cual se satisface la condición de electroneutralidad, es decir:

$$\sum_{i=1}^n C_{i+} Z^{+} + \sum_{i=1}^n C_{i-} Z^{-} = 0$$

$$\begin{aligned} & ([H_3MoO_4^+] + [HMoO_3^+] + 2 [MoO_2^{2+}]) - \\ & (2 [MoO_4^{2-}] + [HMoO_4^-] + [H_3MoO_5^-] + 6 [MoO_2^{6-}] \\ & + 6 [H_8(MoO_4)_7^{6-}] + 5 [H_9(MoO_4)_7^{5-}] + 4 [H_{10}(MoO_4)_7^{4-}] + 3 [H_{11}(MoO_4)_7^{3-}] \\ & + 3 [H(MoO_4)_2^{3-}] + 10 [H_6(MoO_4)_8^{10-}] + 10 [H_8(MoO_4)_9^{10-}]) = 0 \end{aligned} \quad (3.38)$$

El pH en el cual se satisface esta condición se conoce como el punto isoiónico, PII (Stumm W. Chemistry of the Solid-Water Interface 1992). La Fig. 3.6 muestra que el PII de una solución acuosa de 0.1 M de Mo(VI) corresponde a un pH de 2.3. Se hace notar que la concentración de la solución se encuentra en condiciones de saturación de Mo (VI); cuando no existe saturación de la solución el PII se desplaza a pH mayores a 2.3, tal como se observa en la Fig. 3.7.

Se hace la observación que el PII de 2.3 correspondiente a una solución 0.1 M de Mo(VI) es idéntico al PCC del MoO₃ reportado por Sánchez-Castillo (1993). El PII se calculó a partir del equilibrio de cargas en solución y el PCC se asocia a la condición en la cual la concentración de OH⁻ es igual a la concentración de H⁺ en la superficie del sólido. En el punto de electroneutralidad de la solución, el PII y el PCC deben de coincidir, tal como se encontró.

3.3 Caracterización superficial de la γ -Al₂O₃

La caracterización superficial de la γ -Al₂O₃ se realizó por el método

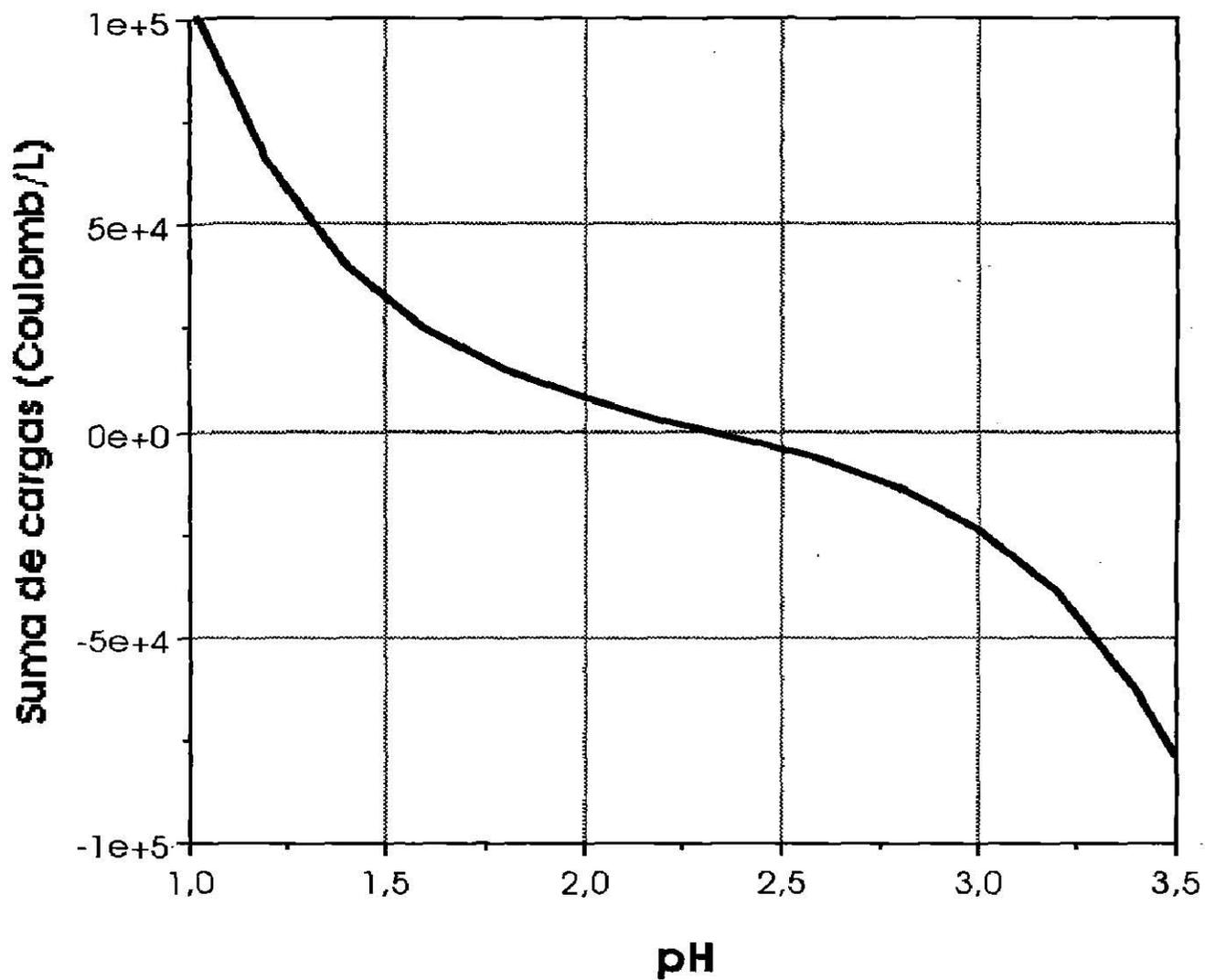


Fig. 3.6 Determinación del punto isoiónico de una solución acuosa 0.1 M de Mo(VI) a 25 C y fuerza iónica de cero

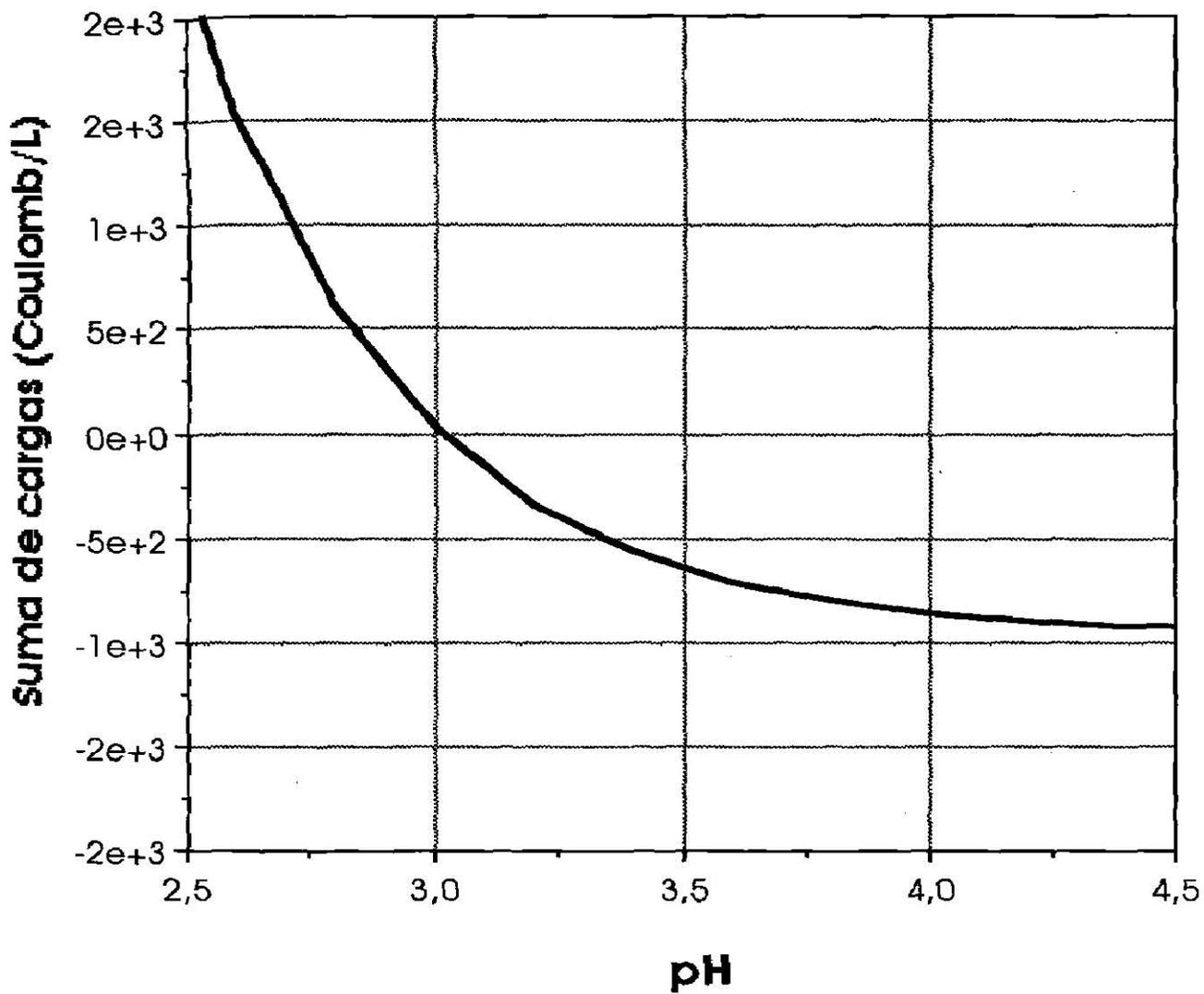


Fig. 3.7 Determinación del punto isoiónico de una solución acuosa de Mo(VI) 0.001 M a 25 C y fuerza iónica de cero

de electroforesis. Esta técnica permite estimar la variación de la carga superficial del sólido en función del pH de la solución en la cuál se encuentra suspendido.

La electroforesis se basa en la medición de la movilidad de las partículas bajo el efecto de un campo eléctrico y en la posterior determinación del potencial zeta (ZP) de las partículas en función del pH; una descripción de la técnica y su aplicación a la caracterización de óxidos se encuentra en diversos trabajos (Gil-Llambias et al. 1982, Lieja 1981, Sánchez-Castillo 1993).

Adicionalmente, la electroforesis permite determinar el punto isoeléctrico (PIE), que corresponde al pH en cual el ZP de la partícula es igual a cero, es decir, no existe diferencia de cargas entre la superficie de la partícula del sólido y el bulk de la solución que la rodea. Este dato es muy importante porque define el pH en el que se observa electroforéticamente el cambio de carga en la superficie, lo cual ayuda a explicar las interacciones entre las superficie y los iones en solución.

3.3.1 Medición del Potencial Zeta de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en solución.

3.3.1.1 Preparación de la muestra

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ analizada fué de Dia Catalysts & Chemical Limited y es la misma que se utilizará en la preparación de las muestras. La caracterización física proporcionada por el fabricante fue: AS de 190 m^2/g y VP de 0.75 cc/g .

Para el análisis se requiere que la partícula tenga un tamaño del orden de micrones y se encuentre libre de impurezas; para conseguir el tamaño de partícula se utilizó un molino centrífugo de bolas de ágata. Una caracterización posterior por dispersión de luz laser en un equipo ZETASIZER 4 de Malvern Inst., indicó que el tamaño de partícula promedio fué de 2 micrones. El material del molino disminuyó el riesgo de contaminación de la muestra que se tenía en un molino de cerámica.

La muestra se calcinó durante 2 h a 573 °C y 4 h a 773 °C, que es el tratamiento estándar que también se utilizó para las muestras de MoO₃/γ-Al₂O₃.

Se prepararon suspensiones de 0.025 g de γ-Al₂O₃ en una solución de NH₄NO₃ 0.001 M; el pH se ajustó entre 3 y 11 utilizando soluciones 0.001 M de HNO₃ ó NH₄OH.

3.3.1.2 Medición de la movilidad electroforética

La medición de la movilidad de las partículas a cada pH se realizó en un zetámetro comercial ZETASIZER-4 de Malver Ins. y consiste en analizar la intensidad de luz laser dispersada por las partículas bajo el efecto de un campo eléctrico aplicado. El equipo incluye el software requerido para el cálculo de la movilidad de la partícula y del potencial zeta (ZP). La temperatura se mantuvo constante durante la medición en 26 °C y se realizaron correcciones del ZP a 25 °C.

3.3.1.3 Resultados de la caracterización electroforética de la γ-Al₂O₃

Los variación del ZP en función del pH para la γ-Al₂O₃ se muestra en la Fig. 3.8. Como se puede observar, el PIE corresponde a un pH de 8.17. A pH menores al PIE, la carga superficial de la γ-Al₂O₃ es positiva y el ZP aumenta a medida que el pH disminuye. Por el contrario, a pH mayores al PIE, la carga superficial es negativa y el ZP aumenta con el pH.

Se debe hacer notar que un cambio en la fuerza iónica de la suspensión no modifica el PIE de la alúmina pero afecta significativamente el ZP. En la mayoría de los óxidos se ha observado experimentalmente que el ZP disminuye con la fuerza iónica.

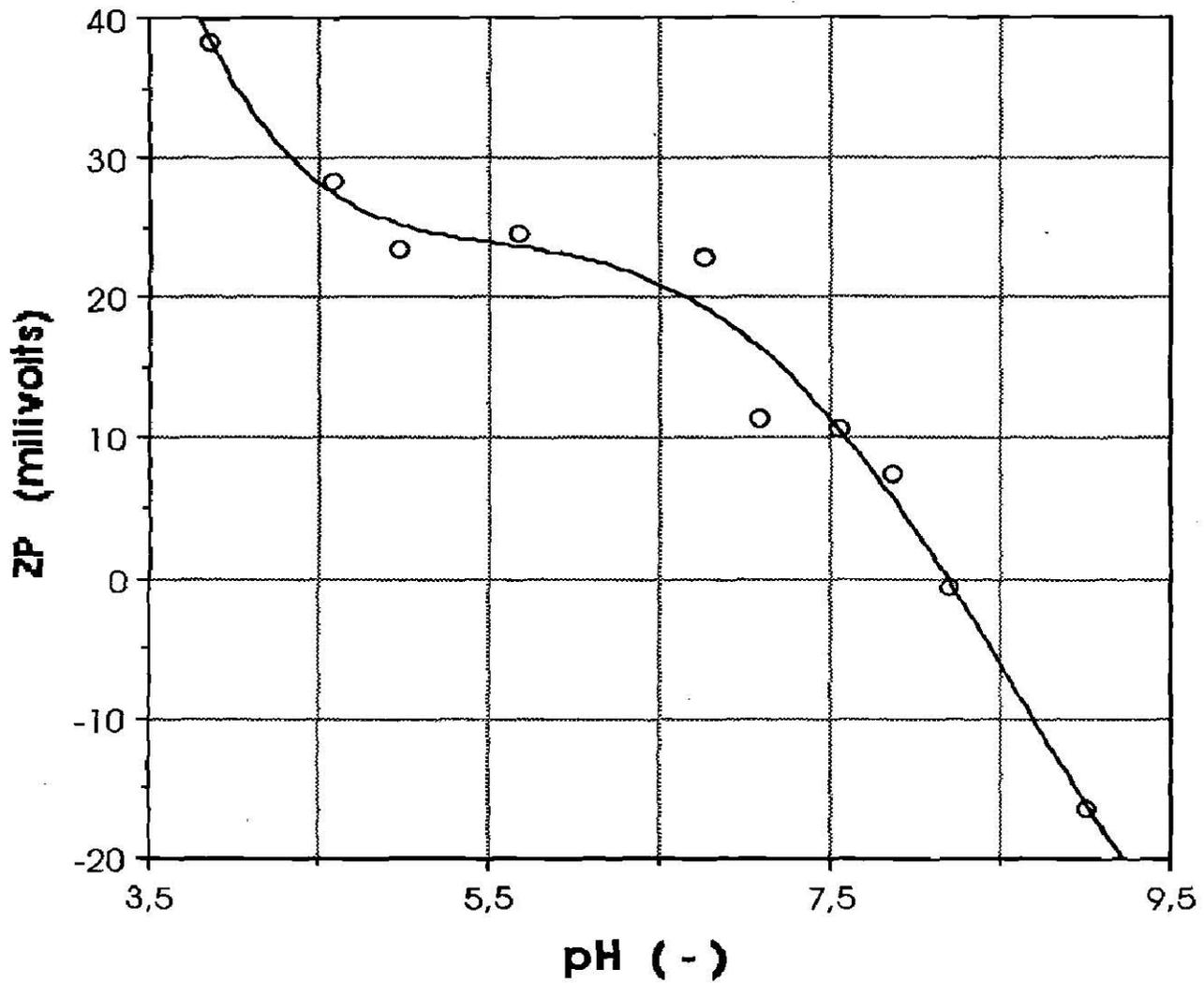


Fig. 3.8 Determinación del Punto Isoeléctrico de alúmina a 25 C y fuerza iónica de 0.001M

3.4 Selección de las condiciones de impregnación

3.4.1 Análisis de las diferentes condiciones de impregnación.

Las características de la impregnación de la superficie de un óxido inmerso en una solución de una sal metálica están definidas por las condiciones de la interfase que se establece entre ambos. En consecuencia, la caracterización de la interfase permitiría establecer las condiciones más adecuadas para lograr una mayor y mejor dispersión de la especie metálica sobre el soporte. Uno de los parámetros que ayuda a caracterizar la interfase es el ZP, que mide el potencial que se establece entre el plano de corte de la doble capa eléctrica que rodea a la partícula y el bulk de la suspensión. El ZP proporciona una idea de la estabilidad de la partícula en suspensión, la cual aumenta con el ZP.

El Punto isoeléctrico (PIE) corresponde al pH de la suspensión en el cual el ZP es cero; es decir, cuando se establece una igualdad de potencial y no existe interacción entre la partícula y el bulk de la solución, condiciones propicias para que la partícula flocule y se sedimente. Para pH mayores al PIE, el ZP y la carga superficial del óxido, son negativos y para pH menores, el ZP y la carga superficial son positivos. El desarrollo de las cargas está relacionado a la formación de algunos sitios específicos sobre la superficie del sólido; los mecanismos de formación de estas cargas se encuentran documentados en otros trabajos (Parks 1965, Lieja 1981, Spanos et al. 1990a, Spanos et al 1990b).

De esta forma, cuando el soporte está inmerso en una solución acuosa, o en algún electrolito como lo es el caso de la solución de impregnación, desarrolla sitios superficiales con carga específica, los que pueden interactuar electrostáticamente con las especies iónicas presentes en la solución y quedan definidos en este caso por el diagrama de especiación. En la selección de las condiciones más adecuadas para la impregnación se pueden considerar tres casos :

Caso I

- i) La superficie del soporte se encuentra cargada negativamente
- ii) En solución se encuentran cationes del precursor de molibdeno

Si la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está cargada negativamente atraerá a los cationes de Mo (VI). De acuerdo con esto sería conveniente propiciar:

- a) la mayor densidad de carga negativa en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- b) la mayor concentración de cationes en la solución.

La densidad de carga negativa en la superficie se puede determinar a partir de la curva de ZP en función de pH mostrada en la Fig. 3.8 de la cual se establece que la densidad de carga negativa aumenta a pH mayores a 9.0

Por otra parte, de acuerdo con las Figs. 3.1 a 3.4, las condiciones en las que se encuentra la mayor concentración de cationes corresponden a pH alrededor de 1.0.

A partir del análisis anterior se puede concluir que las condiciones sugeridas en el caso I no son posibles de satisfacer dada las características superficiales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de la especiación de Mo(VI).

Caso II:

- i) La superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encuentra cargada positivamente.
- ii) En la solución se encuentran aniones del precursor de molibdeno.

En este caso conviene propiciar :

- a) La mayor densidad de carga positiva en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- b) La mayor concentración de aniones en la solución.

La densidad de carga superficial positiva de la alúmina aumenta a medida que disminuye el pH a partir de 8.17, la condición del PIE. La mayor densidad de carga positiva se encuentra a pH ácidos.

De acuerdo con los diagramas de especiación, los principales aniones de Mo(VI) a concentraciones menores a 0.01 M son :



para concentraciones de 0.1 M aparecen otros aniones como :



En el mismo rango de pH se pueden identificar, aunque en muy pequeñas proporciones, otros complejos aniónicos de Mo(VI).

Con estos resultados, las condiciones sugeridas en el Caso II se pueden propiciar realizando la impregnación a pH de 2, donde se logra el mayor ZP positivo alrededor de la partícula y se forma preferencialmente el ión H_3MoO_5^- . A pH intermedios, por ejemplo de 6.0, se tiene también un ZP positivo, que es menor al de pH 2.0, y se puede encontrar además del H_3MoO_5^- , algunos complejos aniónicos polivalentes.

Por otra parte, se debe considerar que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es porosa, por lo que se requiere que el tamaño del ion sea adecuado para que se pueda difundirse a través de los poros y se adsorben en el área "interna" del soporte. De esta forma a pH de 6.0 se favorecería menos la impregnación ya que los aniones poliméricos, al ser de mayor tamaño, se difundirían con mayor dificultad en los poros.

Caso IIIa:

Realizar la impregnación en una solución con un pH que corresponde al PIE de la alúmina (pH = 8.2). En este caso las condiciones serían :

i) En la superficie : ZP igual a cero, lo que implica que no existe diferencia de cargas entre la superficie y el bulk y que existe igualdad de cargas en la superficie.

ii) En la solución: se tendrían preferencialmente iones MoO_4^{2-} (70%).

En principio, la carga neta superficial es prácticamente cero y no debe favorecer la atracción electrostática de iones en solución. Si se desea probar esta condición se debe evitar la deposición o interacción física de los iones en cualquier etapa de la síntesis.

Caso IIIb:

Realizar la impregnación en una solución con un pH que corresponde al PIE (y al PII) del MoO_3 (pH = 2.3). Dada la naturaleza del sistema, este caso será similar al discutido anteriormente a pH de 2.0.

3.4.2 Selección de las condiciones de impregnación en este trabajo

Con el objeto de verificar los resultados del análisis anterior se decidió, como una primera etapa del trabajo, realizar la impregnación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a pH de 2, 6 y 10 y cuatro concentraciones de Mo(VI) en la solución, entre 0.01 y 0.4 M de Mo(VI).

3.5 Definición de las caracterizaciones requeridas

Surge ahora el cuestionamiento acerca de la naturaleza de las especies de Mo(VI) en la superficie del soporte comparada con la distribución de las especies de Mo(VI) en solución.

En principio se acepta que a cualquier pH diferente del PIE, la distribución de especies superficiales de Mo(VI) es diferente a la distribución de las especies de Mo(VI) en solución. Sin embargo, esta última distribución condiciona los equilibrios que se establecen en la superficie y consecuentemente la distribución de las especies adsorbidas, ya que el sistema se encuentra en equilibrio, el cual está determinado por la temperatura, el pH y la naturaleza y concentración del precursor.

Existen evidencias experimentales (Kholer et al. 1992) que en el pH

que corresponde al PIE de un óxido soportado, hidratado, la naturaleza de las especies superficiales de Mo(VI) son idénticas a las que se encuentran en solución. El PIE del óxido soportado depende de la cantidad de fase soportada y del tipo de recubrimiento sobre el óxido y ambos parámetros dependen de las condiciones de impregnación. De esta forma, se puede inferir la posible especiación de Mo(VI) sobre el soporte si se determina el PIE (o el PCC o PII) a partir del diagrama de especiación del molibdeno correspondiente a la concentración del precursor, temperatura y tipo de electrólito en el que se realizará la impregnación. Stumm (1981) ha reportado que el PCC y el PII se pueden determinar a partir del diagrama de especiación y de la condición de electroneutralidad, respectivamente y ha establecido el efecto de la adición de ácidos o bases al sistema sobre el PCC y el PII.

Para verificar lo anterior, se necesita la caracterización de las especies de Mo(VI) en solución, la cual se puede realizar mediante espectroscopía UV-Visible. La naturaleza de las especies superficiales de las muestras soportadas se puede identificar por espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa y por espectroscopía Raman, entre muchas otras técnicas. En estos casos, al realizar la caracterización, el sólido ya no estará en equilibrio con la solución y consecuentemente la medición puede no ser representativa del mismo. Las diferencias que se pueden encontrar serán mayores a medida que el sólido reciba los tratamientos de secado y calcinación, mismos que modifican la estructura de las especies superficiales drásticamente.

Por lo anterior, se requiere caracterizar las muestras en diferentes etapas de la impregnación y en condiciones estándar para poder establecer alguna relación con las especies que estuvieron presentes en solución.

Se propone caracterizar por UV-Visible la solución de impregnación

- i) Antes de la contactarla con el sólido
- ii) Después de alcanzar el equilibrio de impregnación.

El soporte se debe caracterizar por UV y Raman en las siguientes etapas:

- a) Húmedo (sin exceso de solución)
- b) Seco (después de la evaporación H_2O y amonio)
- c) Calcinado (con la estructura superficial definitiva)

4 SINTESIS DE LAS MUESTRAS DE $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En esta etapa del trabajo se preparó una serie de muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes condiciones de concentración del precursor y de pH de la solución de impregnación, para verificar las propuestas realizadas en la selección de las condiciones óptimas de impregnación. Se reconoció la necesidad de favorecer un buen contacto entre el soporte y la solución, así como tener especial cuidado en el procedimiento de lavado que se propuso después de la impregnación con objeto de evitar que el molibdeno que no está asociado químicamente al soporte se quede dentro de los poros y modifique drásticamente el estado de dispersión durante las etapas de secado y calcinación de la muestra soportada.

4.1. Pretratamiento del soporte

El soporte utilizado fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Dia Catalysis and Chemical Limited DC-2282. El área superficial fue de $196 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen de poros de 0.75 cc/g .

Antes de la impregnación, el soporte se secó durante 4 h a 393 K y después se calcinó por 3 h a 773 K sin flujo de aire.

4.2. Características de las soluciones de impregnación

La solución de impregnación se preparó utilizando Heptamolibdato de Amonio tetra-hidratado (HPMA) grado reactivo, de Nakarai Chemicals. El volumen de solución fue de 160 mL, el cual se consideró suficiente para cubrir completamente el soporte y para tomar las alícuotas necesarias para determinar la condición de equilibrio de la impregnación. Se utilizaron diferentes concentraciones de HPMA y el pH inicial de la solución de impregnación se ajustó en 2, 6 y 10 utilizando HNO_3 ó NH_4OH (ambos de J.T. Baker) concentrados o en solución al 10% en volumen.

Se propuso realizar las siguientes impregnaciones:

CATALIZADOR	W_{HPMA} (g)	pH_o
E12	3	2
E 8	3	6
E 4	3	10
E11	6	2
E 7	6	6
E 3	6	10
E10	9	2
E 6	9	6
E 2	9	10
E 9	12	2
E 5	12	6
E 1	12	10

Las características de cada una de las soluciones de impregnación se reportan en la Tabla 4.1.

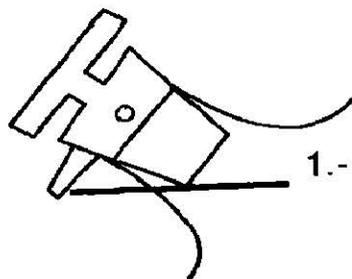
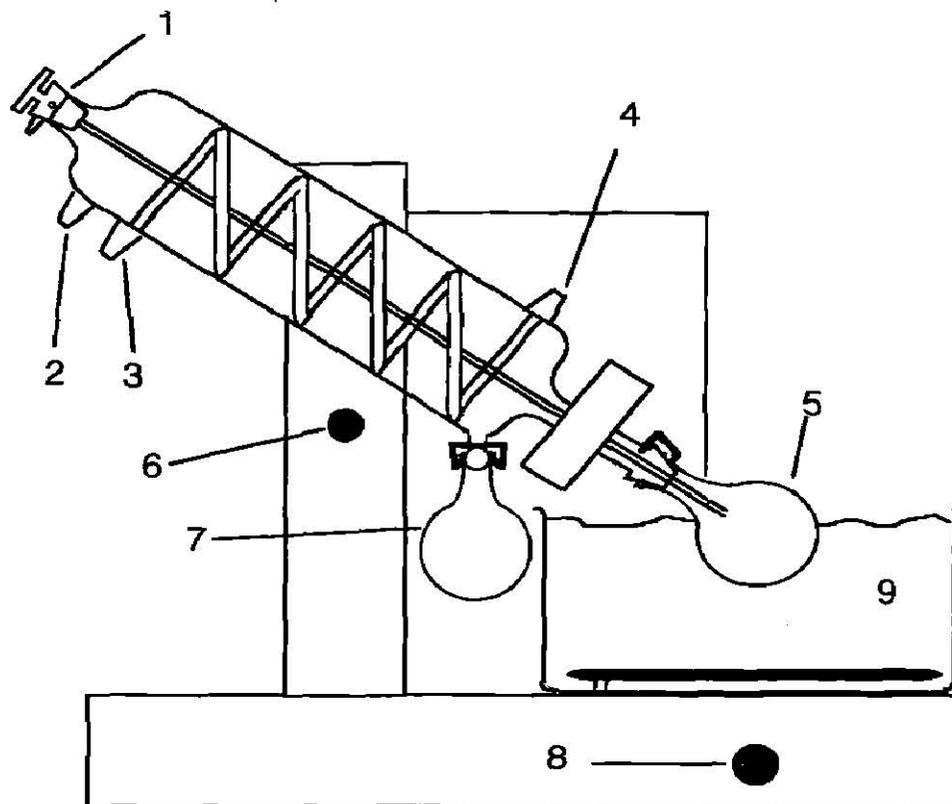
Antes de la impregnación se tomó una alícuota de 10 mL de la solución de impregnación para determinar la concentración de molibdeno por absorción atómica y la naturaleza de las especies de molibdeno en solución por ultravioleta.

4.3 Condiciones de impregnación

La impregnación se realizó en un rotavapor BUCHT RE21, esquematizado en la Fig. 4.1, de acuerdo al siguiente procedimiento:

TABLA 4.1 Características de las Soluciones de Impregnación

MUESTRA	CANTIDAD DE HPMA (g)	ELECTROLITO			V TOTAL (mL)	VDE IMP. (mL)	pHo	C teórica gmol Mo/L	C exp. (A.A.) gmol Mo/L	Desviación (%)
		NH4 (Conc.)	HNO3 (Conc.)	V (mL)						
E1	12	CONC.		20	160	9,92	0,42480	-	-	
E2	9,004	CONC.		18	170	9,95	0,30000	0,20325	32,25	
E3	6,0004	CONC.		15	170	10,04	0,19992	0,13116	34,32	
E4	3,0003	CONC.		8	170	9,94	0,09996	0,07322	26,75	
E5	3,0003	10% V.		11	170	6,07	0,09996	0,07644	23,53	
E6	6,0008	10% V.		15	170	6,11	0,19994	0,15461	22,67	
E7	9,0005	10% V.		25,5	170	6,10	0,29988	0,23105	22,95	
E8	12,0013	10% V.		30	170	6,08	0,39986	0,31616	20,93	
E9	3,0001		10% V.	8	170	2,02	0,09996	0,08425	15,72	
E10	5,9998		10% V.	14,6	170	2,05	0,19990	-	-	
E11	8,9996		CONC.	2	170	2,10	0,29985	0,23626	21,21	
E12	12,0002		CONC.	2	170	2,51	0,39982	0,31878	20,27	



1.- Entrada de la solución de impregnación y ruptura de vacío

- 2.- Salida de gases (a bomba de vacío)
- 3 y 4.- Entrada y salida del refrigerante
- 5.- Matraz para la impregnación
- 6.- Regulador de rotación del matraz
- 7.- Contenedor de condensado
- 8.- Controlador de temperatura del baño
- 9.- Baño de agua.

Fig. 4.1 Representación esquemática del rotavapor

i) Se colocó el soporte en el matraz balón y se realizó un tratamiento a vacío durante 10 min manteniendo la temperatura a 60 °C, para facilitar la expulsión del aire de los poros del soporte.

ii) Se fijó la temperatura del sistema en 30 °C, manteniendo el vacío.

iii) En el tiempo inicial de la impregnación, se introduce la solución de impregnación a través de la manguera de alimentación aprovechando el vacío que había en el sistema hasta ese momento. Esta condición facilita la difusión de la solución en los poros del catalizador.

iv) La velocidad de agitación se fijó en 50 rpm.

v) Para monitorear el avance de la impregnación se tenían dos alternativas:

1) Medición del pH.

Lo cual fue difícil de implementar en el rotavapor; además no en todas las impregnaciones ocurre un cambio apreciable del pH lo cual dificultaría establecer apropiadamente el equilibrio de adsorción.

2) Medir la concentración del molibdeno por adsorción atómica.

Se consideró que esta alternativa es más representativa del avance de la impregnación. El volumen de las alícuotas requeridas para el análisis de molibdeno fue de 3 mL y se definió en función de la concentración inicial de HPMA y de las diluciones necesarias para que la concentración de molibdeno se encuentre dentro de los límites óptimos dados por la resolución del equipo de absorción atómica.

La concentración del molibdeno en solución se midió a 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, y 6 h después de iniciar la impregnación. Los datos experimentales del avance de la impregnación se reportan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Datos Experimentales del Cambio de Concentración de la Solución de la Impregnación

MUESTRA	SOPORTE W (g)	C exp (M Mo) t = 0	C exp (M Mo) 15 min	C exp (M Mo) 30 min	C exp (M Mo) 60 min	C exp (M Mo) 120 min	C exp (M Mo) 180 min	C exp (M Mo) 240 min	C exp (M Mo) 300 min	C exp (M Mo) 360 min
E1	20,0028	S.D.	2,796e-1	2,441e-1	2,771e-1	2,823e-1	2,823e-1	2,823e-1	2,840e-1	2,823e-1
E2	20,0225	2,033e-1	3,214e-1	1,963e-1	1,894e-1	2,198e-1	1,894e-1	1,894e-1	1,894e-1	1,876e-1
E3	19,9975	1,312e-1	1,233e-1	1,251e-1	1,242e-1	1,233e-1	1,216e-1	1,242e-1	1,251e-1	1,259e-1
E4	20,0690	7,322e-2	6,428e-2	6,601e-2	6,514e-2	6,514e-2	6,514e-2	6,428e-2	6,428e-2	6,167e-2
E5*	20,0643	7,664e-2	4,864e-2	4,951e-2	4,777e-2	4,864e-2	4,777e-2	4,864e-2	---	---
E6*	20,0050	1,546e-1	1,008e-1	9,728e-2	9,468e-2	9,207e-2	9,033e-2	9,033e-2	---	---
E7*	20,3400	2,311e-1	1,685e-1	6,775e-2	6,167e-2	---	---	1,546e-1	---	---
E8*	20,0430	3,162e-1	2,588e-1	2,528e-1	2,397e-1	---	---	2,562e-1	---	---
E9*	20,4030	8,425e-2	3,127e-2	2,606e-2	2,085e-2	---	---	1,563e-2	---	---
E10*	20,6040	S.D.	8,599e-2	7,036e-2	6,428e-2	---	---	6,775e-2	---	---
E11*	20,0550	2,363e-1	1,755e-1	1,511e-1	1,364e-1	---	---	1,633e-1	---	---
E12*	20,0456	3,188e-1	2,380e-1	2,302e-1	2,180e-1	---	---	2,006e-1	---	---

* Se consideró que la condición de equilibrio se alcanzó a los 240 min.

vi) Después de la impregnación el sólido se separó por filtración, la cual se realizó en un filtro gooch y a vacío para eliminar al máximo la solución de los espacios inter e intrapartícula.

vii) Se realizaron varios lavados con diferentes volúmenes de agua desionizada, que también fue filtrada a vacío para asegurar que el molibdeno que no está asociado químicamente a la superficie sea removido por completo.

viii) Se midió el volumen y pH final del filtrado y de cada uno de los lavados para análisis posteriores por ultravioleta y absorción atómica. Los datos se reportan en la Tabla 4.3.

ix) Se secó el sólido durante 12 h a 393 K sin flujo de aire, dividiendo el sólido en al menos 2 cápsulas para que la muestra esté bien distribuida.

x) Se pesó el soporte impregnado y seco.

xi) Se calcinó la muestra durante 2 h, a 673 K y 4 h a 773 K sin flujo de aire. Los datos precisos de las condiciones de secado y calcinación se muestran en la Tabla 4.4.

4.4 Análisis químico de las muestras soportadas

El contenido de molibdeno se determinó por duplicado por absorción atómica usando un equipo Varian SpectrAA. Los resultados se reportan en la Tabla 4.5 como % en peso de Mo y % en peso de MoO₃.

4.5 Discusión de resultados

4.5.1 Metodología experimental

El tratamiento térmico del soporte previo a la impregnación garantiza que la superficie alúmina no se encuentra hidratada o tenga adsorbida algún otro tipo de impureza.

Tabla 4.3 Datos Experimentales del Filtrado y Lavado de las Muestras Soportadas

MUESTRA	Impregnación			Filtrado			Lavado 1 (pellets)			Lavado 2 (material)			
	C exp final (M Mo)	V (mL)	pH (-)	Conc. exp. (M Mo)									
E1	2,823e-1	110	---	2,614e-1	144	9,2	3,822e-2	---	---	---	---	---	---
E2	1,876e-1	112	9,74	1,876e-1	147		2,693e-2	---	---	---	---	---	---
E3	1,259e-1	111	9,8	1,233e-1	154		2,085e-2	63	9,22	3,474e-3			
E4	6,167e-2	117	9,85	6,428e-2	143	9,04	7,817e-3	63	9,22	3,474e-3			
E5	4,864e-2	125	7,55	4,690e-2	144	7,07	9,555e-3	58	6,47	8,686e-4			
E6	9,033e-2	132	6,82	8,512e-2	146	6,09	9,555e-3	90	5,3	8,686e-4			
E7	1,546e-1	146	6,1	1,051e-1	148	6,75	1,242e-1	80	6,09	1,737e-3			
E8	2,562e-1	146	6,59	1,338e-1	151	5,74	7,123e-2	80	6,11	1,737e-3			
E9	1,563e-2	133	4,96	1,477e-2	147	4,73	2,606e-3	80	4,25	0			
E10	6,775e-2	127	4,07	3,561e-2	147	4,13	5,212e-3	58	4,08	8,686e-4			
E11	1,633e-1	127	3,03	5,906e-2	148	3,56	3,648e-2	80	4,22	1,737e-3			
E12	2,006e-1	146	3,55	1,425e-1	151	3,87	5,125e-2	80	3,68	4,343e-3			

Tabla 4.4 Datos Experimentales del Secado y Calcinado de las Muestras Soportadas

MUESTRA	SECADO		CALCINACION	
	TIEMPO (h)	TEMP. (C)	2 h 673 K	4 h 773 K
E1	12,3	128	X	X
E2	13,16	110	X	X
E3	12	117	X	X
E4	12	110	X	X
E5	12,08	125	X	X
E6	12,3	126	X	X
E7	12	125	X	X
E8	12	115	X	X
E9	13	121	X	X
E10	12	110	X	X
E11	12	115	X	X
E12	13,08	121	X	X

Tabla 4.5 Resultados del Contenido de Molibdeno por en las Muestras Soportadas

MUESTRA	A.A. ppm Mo 1	Contenido de Mo (% Mo)	Contenido de Mo (%MoO3)	A.A. ppm Mo 2	Contenido de Mo (% Mo)	Contenido de Mo (%MoO3)	Contenido de Mo prom (% Mo)	Contenido de Mo prom (% MoO3)
E1	2,7	1,0740	1,6169	2,7	1,07399	1,61692	1,07399	1,61692
E2	1,8	0,7174	1,0801	1,9	0,75970	1,14374	0,73856	1,11192
E3	1,7	0,6741	1,0148	1,7	0,67407	1,01483	0,67407	1,01483
E4	0,8	0,3197	0,4814	0,8	0,31974	0,48138	0,31974	0,48138
E5	5,3	2,1208	3,1930	5,2	2,08000	3,13150	2,10042	3,16225
E6	14,3	5,7200	8,6116	14,2	5,68000	8,55141	5,70000	8,58152
E7	14,9	5,9600	8,9730	14,9	5,96000	8,97295	5,96000	8,97295
E8	18	7,2000	10,8398	17,8	7,12000	10,71937	7,16000	10,77959
E9	15	6,0024	9,0368	15,1	6,04000	9,09340	6,02120	9,06509
E10	19,8	7,9200	11,9238	19,7	7,88000	11,86357	7,90000	11,89368
E11	25,1	10,0400	15,1155	25,3	10,11595	15,22986	10,07798	15,17269
E12	29,2	11,6800	17,5846	28,4	11,36000	17,10281	11,52000	17,34370

Por otra parte, el tratamiento a vacío previo a la impregnación favorece la difusión de la solución de impregnación dentro del soporte; esto se verificó cuando se contactó el soporte con la solución, ya que no se presentaron burbujas provenientes del soporte o la flotación del mismo. Un índice del vacío alcanzado, fue el hecho de que aún cuando toda la solución de impregnación se había introducido al matraz de impregnación no se había alcanzado la presión atmosférica dentro del mismo.

Los resultados mostrados en la Tabla 4.1 muestran que la concentración inicial de la solución de impregnación determinada por absorción atómica, no coincide con la esperada; las soluciones preparadas a pH de 10.0 presentan un 32% de desviación en la concentración experimental con respecto a la teórica. Las soluciones preparadas a pH de 6.0 y 2.0, presentan un 22 % y un 20 % de desviación, respectivamente; en la solución de impregnación E10 no se tiene dato debido a que después de 1 día de su preparación presentó un precipitado. Estas diferencias se pueden explicar debido a que en los análisis de absorción atómica de estas soluciones no se tomó en cuenta el efecto del pH en la absorbancia y en consecuencia no se hizo el ajuste adecuado de la matriz en la preparación de los estándares.

Se puede observar también en la Tabla 4.1, que el pH de la solución E12 es de 2.5; no se ajustó el pH a 2.0 porque la solución presentó precipitación inmediata. Este precipitado se analizó posteriormente por espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa y su espectro coincidió con el del MoO_3 ; se debe recordar que a pH de 2 se encuentra muy cercano al punto de mínima solubilidad del Mo(VI) y facilita su precipitación. Así mismo, durante las demás impregnaciones realizadas a pH inicial de 2.0 la solución se mostró muy turbia, lo que se puede deber a la precipitación del molibdeno o a la disolución de la alúmina; se considera más probable que la turbidez se deba a la precipitación del molibdeno, ya que durante los ataques ácidos que se realizaron para la determinación de molibdeno por absorción atómica, la disolución de la alúmina no presentó turbidez y a pH de 2, según el diagrama de solubilidad de molibdeno, la concentración del molibdeno no es mayor a 0.01M de Mo(VI) , lo que indica que la

solución se encuentra en un estado metaestable. Se deben de tener muy en cuenta estos aspectos que pueden originar finalmente una modificación de la dispersión de la fase activa. Se propuso que se debe utilizar un mayor volumen de la solución de impregnación lo que puede eliminar los problemas de precipitado y/o favorecer un mejor contacto entre el soporte y la solución de impregnación. Se encontró que otros autores han sugerido una relación peso del soporte a volumen de la solución de impregnación al menos igual a 40.

El lavado del soporte impregnado puede tener un efecto adicional a remover el molibdeno no adsorbido químicamente sobre la superficie, ya que en algunos resultados se encontró la remoción de una fracción del molibdeno adsorbido. Considérese como ejemplo el experimento E12: Inicialmente en la solución de impregnación existen 4.8933 g de Mo(VI) en solución. Durante la impregnación se remueven 0,2565 g de Mo(VI) en 12 mL por la toma de alícuotas. Después de la impregnación se encontraron 2.849 g de Mo(VI) en 148 mL de solución. En el filtrado se removieron 146 mL de solución con 1.99533 g de Mo(VI) , por lo que la muestra tiene 2,64147 g de Mo(VI) entre el soporte y la solución restante(2mL).

Durante el lavado se deberían remover los 2 mL de solución que se encuentran en la muestra, por lo que se removerían 0,027333g de Mo(VI); sin embargo, se encontró que en el lavado se remueven 0.7757 g de Mo(VI). Esto indica que en el lavado se remueve parte del molibdeno adsorbido. Estos resultados deben tomarse con reserva ya que se debe verificar que en los análisis de absorción atómica realmente se haya igualado la matriz para tener resultados representativos. Si este es el caso, una forma alterna de evitar el lavado y eliminar el molibdeno no adsorbido sería separar la solución del sólido por medio de centrifugación.

La Fig 4.2 muestra el cambio de concentración en la solución de impregnación, con objeto de evaluar el equilibrio de la impregnación. Se ha mencionado que la concentración inicial determinada por absorción atómica, no corresponde con la esperada; es de suponer que probablemente la concentración a otros tiempos no sea muy precisa por

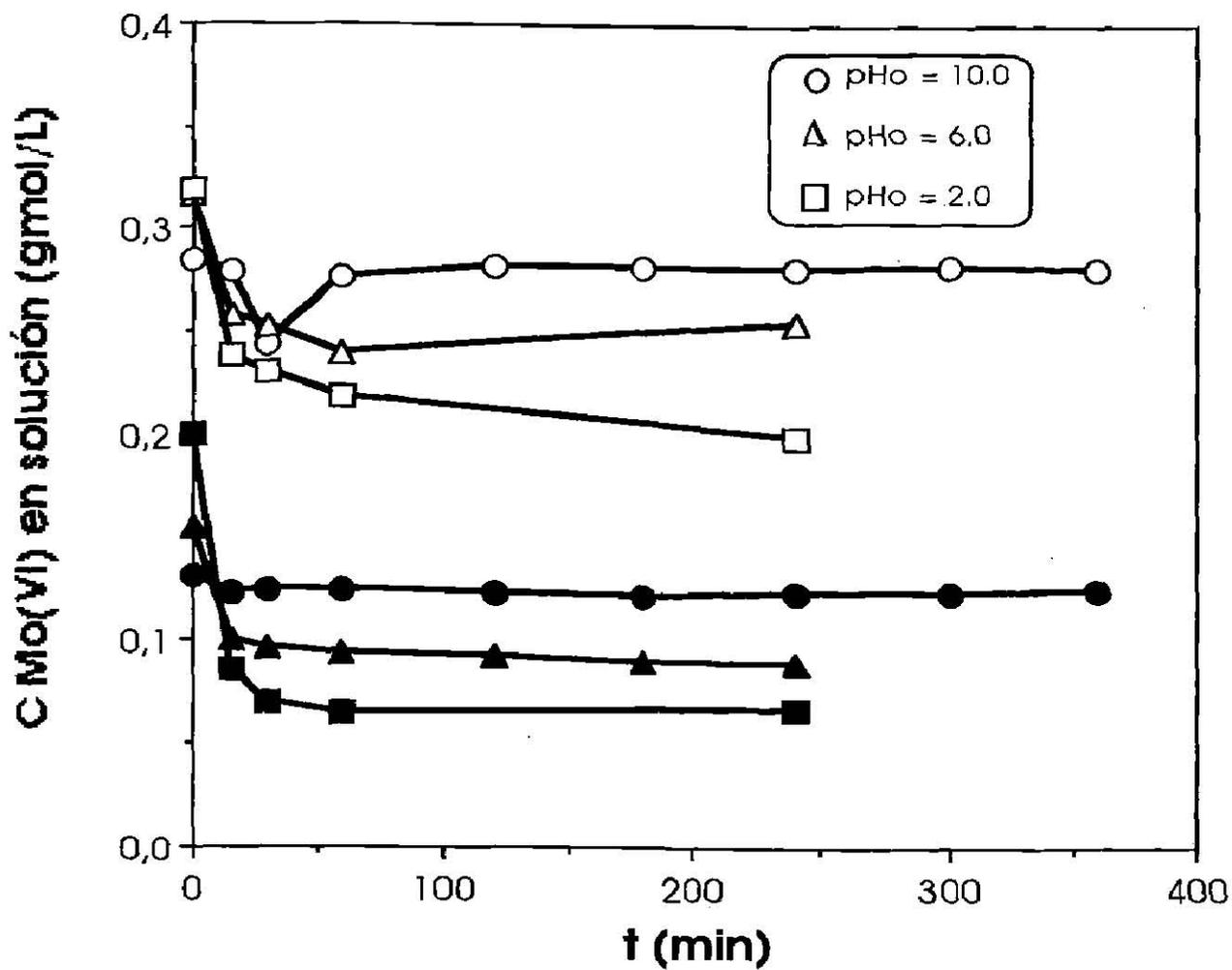


Fig. 4.2 Cambio de la concentración de Mo(VI) en la solución de impregnación en función del tiempo

Símbolos abiertos $C_0=0.42$ M Mo(VI),
 Símbolos cerrados $C_0=0.1$ M Mo(VI)

los problemas de análisis ya discutidos. Sin embargo, se puede suponerse un error constante en la determinación y que las tendencias mostradas en la Fig 4.2 representan cualitativamente bien el comportamiento del sistema hacia la condición de equilibrio.

Bajo las consideraciones anteriores, el análisis de la Fig. 4.2 se pueden obtener los siguientes resultados:

i) Los mayores cambios en la concentración de la solución de impregnación ocurren durante la primera hora, lo cual era de esperarse debido al gradiente de concentración en la interfase.

ii) Efecto del pH: a medida que el pH disminuye, el equilibrio de la impregnación es más lento y se requieren tiempos mayores a las 4 h propuestas en este trabajo.

iii) Efecto de la concentración: el equilibrio de la impregnación se establece en un tiempo mayor conforme se incrementa la concentración de Mo(VI) en solución.

En conclusión, se propone que el tiempo de impregnación debe aumentar al menos en 8 ó 10 h para garantizar un verdadero equilibrio de la solución de impregnación.

La Fig. 4.3 presenta la dependencia del cambio de pH con la solución de impregnación y la cantidad inicial de HPMA en solución. En primera instancia se propuso que el cambio del pH de la solución indicaría cualitativamente la extensión de la adsorción. Sin embargo se puede observar que no es del todo válida esta suposición, ya que a impregnaciones de pH inicial de 2.0 y 6.0, conforme aumentó el contenido de molibdeno el cambio en el pH de la solución fue menor.

Estos datos pueden ser muy útiles para plantear un mecanismo de adsorción que explique este comportamiento y que contemple todos los equilibrios que se establecen en la solución y la superficie del soporte.

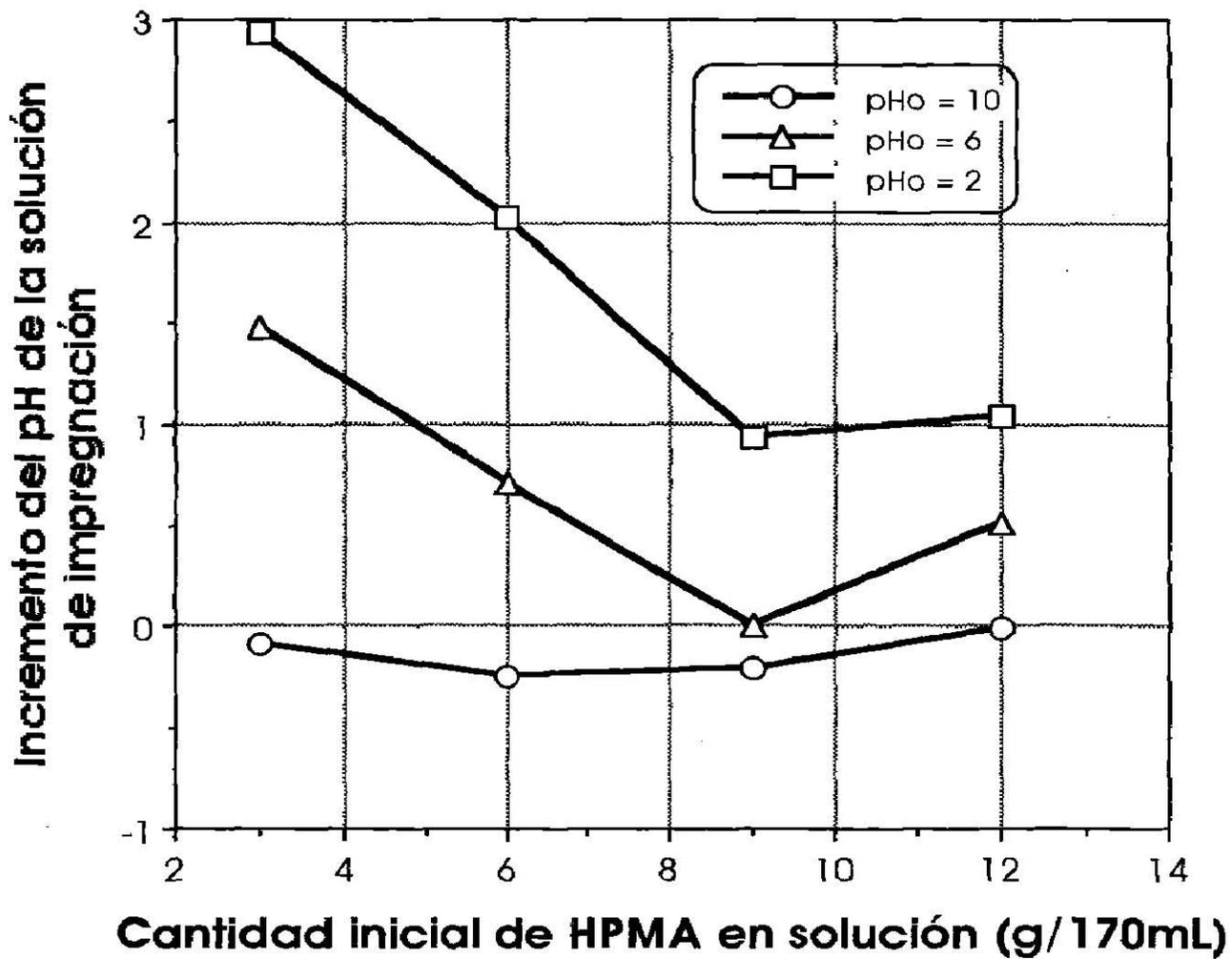


Fig. 4.3 Incremento del pH de solución de impregnación en función del contenido de HPMA

4.5.2 Efecto de la concentración y pH de la solución de impregnación

En la Fig. 4.4 se muestra el efecto de la concentración de la solución de impregnación en el contenido del molibdeno soportado a diferentes pH iniciales.

A pH inicial de 10, la cantidad de molibdeno soportado no depende fuertemente de la concentración de HPMA; un aumento de la misma favorece ligeramente una mayor deposición de molibdeno.

A pH inicial de 6, la cantidad de molibdeno soportado aumenta con una concentración de la solución hasta de 6 g de HPMA, después no se observan cambios significativos; se hace notar que la impregnación correspondiente a 3g de HPMA en solución condujo a una cantidad de molibdeno soportada menor a la esperada a pesar de que los datos mostraron que sí se alcanzó la condición de equilibrio en solución.

A pH inicial de 2, se observa un aumento sostenido del contenido de molibdeno en el rango de concentraciones estudiado.

Es evidente que a medida que disminuye el pH se favorece una mayor deposición de molibdeno. Estos resultados son consistentes con las propuestas establecidas inicialmente, ya que a pH de 2 la superficie de la alúmina se encuentra cargada positivamente y en la solución se puede identificar, preferentemente la existencia de H_3MoO_5^- (60%).

A pH inicial de 6, la alúmina sigue cargada positivamente y la especie iónica mas importante continua siendo H_3MoO_5^- (90 %). Esta situación sugiere que la diferencia de potencial (ZP) entre la superficie del soporte y el bulk de la solución en la cual se encuentra inmerso es otro parámetro que define significativamente la naturaleza y la magnitud de la interacción entre el soporte y las especies de molibdeno en la solución, dado que el ZP a pH de 2 es mayor que el ZP a pH de 6.

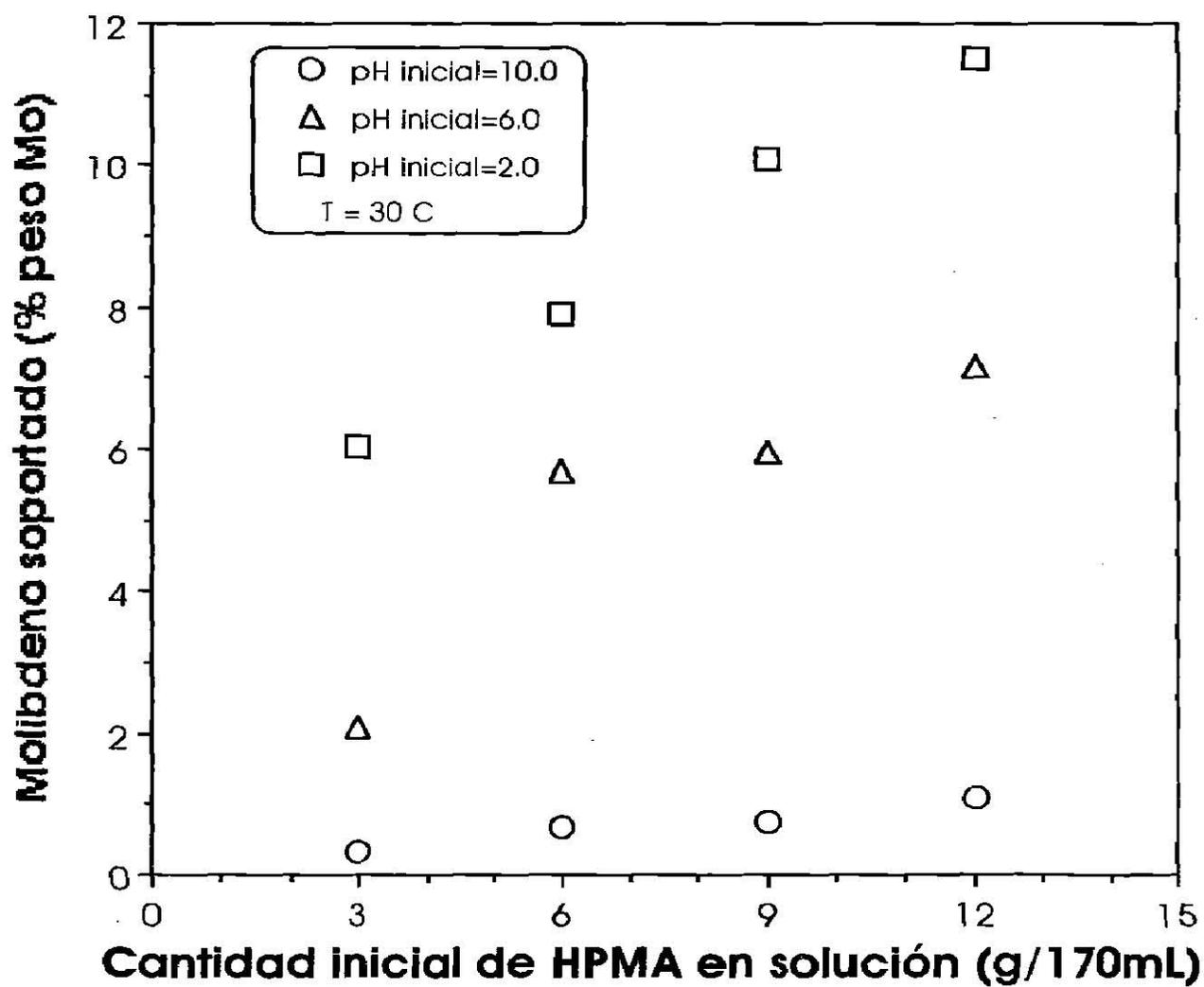


Fig.4.4 Variación del contenido de molibdeno con la concentración de HPMA en solución

A pH inicial de 10, la superficie de la alúmina es preferentemente negativa y la especie dominante en la solución es MoO_4^{2-} (casi 100%), de esta forma, aunque existen algunos sitios cargados positivamente sobre la alúmina, no se debe favorecer la interacción si esta es de naturaleza electrostática. Una condición que permitiría verificar este planteamiento sería realizar la impregnación a pH de 1; en este caso la superficie es positiva y el ZP es elevado pero la especiación indica la existencia de HMoO_3^+ (60%) y MoO_2^{2+} (30%), en estas condiciones no debe ocurrir una deposición preferencial de molibdeno.

Adicionalmente, un análisis del cambio del pH en la solución de impregnación mostrado en la Fig. 4.3 se puede explicar de la siguiente forma:

A pH de 2 existen condiciones preferenciales para la deposición de molibdeno; este proceso ocurre hasta que se alcanza un equilibrio en el potencial químico de las especies que se adsorben; en este punto ya no se adsorbe más molibdeno sobre el soporte. Como resultado de este proceso y en forma simultanea, se está modificando el equilibrio existente en la solución, que en respuesta modifica el pH. De esta forma se podría proponer que el cambio en el pH es una figura cualitativa de la adsorción preferencial de algunos iones de molibdeno en el soporte.

5 CARACTERIZACION DE LA SOLUCION DE IMPREGNACION Y DE LAS MUESTRAS SOPORTADAS

Las técnicas propuestas para la caracterización de las soluciones de molibdeno han sido principalmente las espectroscopias UV-visible y de Laser-Raman. En la identificación de las especies superficiales de los catalizadores del tipo $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se han utilizado una gran variedad de técnicas que incluyen las espectroscopías Raman y UV-visible de Reflectancia Difusa, la de Infrarrojo, la de Fotoelectrones de Rayos X, la Difracción de rayos X, la Reducción y Descomposición por Temperatura Programada, entre algunas otras (Wang and Hall 1980, Wang and Hall 1982, Masuyama et al. 1988, López-Cordero et al. 1991, Goldwasser et al. 1989, Williams et al. 1991).

El uso de una sola técnica de análisis difícilmente puede conducir a establecer conclusiones sobre la naturaleza de las especies de molibdeno en solución o sobre las adsorbidas sobre la superficie del soporte, dado que cada una de ellas tiene objetivos muy específicos de caracterización en las "interfases" que se establecen entre los iones en solución y el soporte o entre el metal-soporte de la muestra impregnada.

La mayoría de las técnicas mencionadas son muy sofisticadas y requieren de equipo poco convencional, el cual no está disponible con facilidad y es, por lo general, muy caro. De esta forma, aunque se reconoce la necesidad de implementar otras técnicas de caracterización, se tuvo como única alternativa la espectroscopía de UV-Visible para las especies de molibdeno en solución y la espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa para las muestras soportadas. El alcance de la caracterización quedó limitado a la propia técnica, en espera de complementario próximamente.

5.1 Revisión Bibliográfica

5.1.1 Caracterización de las soluciones de Mo(VI) por espectroscopía UV-visible

La identificación de las especies de Mo(VI) en solución, como función del pH y de la concentración de la sal de molibdeno, no se ha realizado en detalle en el rango en el cual se necesita para caracterizar adecuada de las soluciones de impregnación. De hecho, no se encontró ningún trabajo en el cual se haya realizado la caracterización de las especies de Mo(VI) por medio de la técnica de espectroscopía UV-Visible en soluciones similares a las utilizadas en la síntesis de catalizadores.

En el trabajo original de Wang y Hall (1980), que reconoció la existencia de distintas especies de molibdeno en la solución de impregnación como función del pH no verificó experimentalmente su presencia. Los autores mencionados refieren los trabajos de Aveston et al (1964) y Honig et al. (1972) y aceptaron la existencia de las siguientes especies: $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y MoO_4^{2-} a pH de 1, 2 Y 8.6, respectivamente. No se analizó en efecto que la concentración de molibdeno puede tener sobre la especiación.

Tsigdinos et al. (1981) reportaron que la solubilidad y la estabilidad de soluciones de isopolimolibdatos utilizadas para la síntesis de muestras del tipo Mo/ γ - Al_2O_3 varía en función de la concentración del precursor, del pH de la solución y de la relación molar NH_3/MoO_3 en la solución. También establecieron que la adición de peróxido de hidrógeno aumenta significativamente la estabilidad y la solubilidad de los aniones isopolimolibdatos; sin embargo, no midieron los espectros de las soluciones para identificar las longitudes de onda características de cada especie en solución que permitiera confirmar su presencia.

En el segundo trabajo de Wang y Hall (1982), y basándose nuevamente en los resultados de Aveston et al. (1964) y Honig et al. (1972), propusieron rangos de pH en los cuales se encuentran en solución las

diferentes especies:

$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	a pH menores a 1.30
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	a pH entre 2 y 5
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y MoO_4^{2-}	a pH entre 5.5 y 8.6
MoO_4^{2-}	a pH mayores a 9

En base a estos resultados propusieron una explicación del mecanismo de interacción entre el soporte y el Mo(VI) en solución y fundamentan las ventajas del método de adsorción en equilibrio, ya discutidas en esta tesis.

No se conocen otras investigaciones donde se haya estudiado la especiación del molibdeno en solución con fines de aplicación en la síntesis de catalizadores. Recientemente, la identificación de las especies de Mo(VI) en solución utilizando la técnica de UV-Visible, se ha aplicado para evaluar las constantes de equilibrio de algunas especies iónicas. En esta revisión se discuten los resultados más relevantes de estas investigaciones para tratar de integrarlos en el complejo análisis de la química del Mo(VI).

Ozeki et al. (1988) estudiaron la especiación del Mo(VI) en una solución acuosa 0.03 mM de ácido molibídico, en un rango de pH entre 1.97 y 5.38, utilizando los espectros de UV-visible de 25 diferentes soluciones que fueron interpretadas por medio de la técnica de análisis de factores ("factor analysis"). Los resultados de este análisis, apoyados con los conseguidos por medio de la técnica de espectroscopía Raman (Ozeki et al. 1987), indicaron la existencia de seis especies, las cuales son dependientes del pH y de la concentración de Mo(VI):

i) el monómero, MoO_4^{2-} , que predomina a pH mayores a 4, 4.5 y 6, conforme la concentración aumenta de 0.03 mM a 1 mM y después a 0.1 M, respectivamente.

ii) el monómero monoprotonado, HMoO_4 , que es

prácticamente no existe a concentraciones de 0.1 M, aparece, sin ser importante, a concentraciones de 1 mM a pH de 3.5 a 4.5 y es casi la especie predominante a 0.03 mM y pH de 4.

iii) el monómero diprotonado, H_2MoO_4 (ac), que no existe a 0.1 M y se vuelve predominante a pH de 3.5 y 4 a medida que se disminuye la concentración de 1 mM a 0.03 mM.

iv) el heptámero, $Mo_7O_{24}^{6-}$, que es la especie predominante a 0.1 M entre 3.5 y 5.5; disminuye a 1 mM distinguiéndose solo a pH alrededor de 4 y no aparece ya en las soluciones diluidas.

v) el heptámero hidratado, $HMo_7O_{24}^{5-}$, aparece únicamente a 0.1 M y es significativo a pH entre 3 y 3.5.

vi) y el octámero, $Mo_8O_{26}^{4-}$, que también solo aparece a 0.1 M y predomina a pH menores a 3.

Estos autores no reportaron las longitudes de onda características de ninguna de las especies identificadas.

Cruywagen y Heyns (1989) utilizaron la espectroscopía UV-Visible para determinar las dos primeras constantes de protonación del MoO_4^{2-} y proponer un diagrama de especiación en el rango de pH entre 2.5 y 6.5 a fuerza iónica de 0.1 M de NaCl. Estos autores midieron el espectro de la solución de Mo(VI) a pH mayor a 7.0 para determinar la longitud de onda características de la máxima absorción del MoO_4^{2-} , la cual se encontró alrededor de 205 nm. Para el $HMoO_4^-$, dado que se traslapa con el $Mo(OH)_6$, el espectro se obtuvo de un análisis numérico de los datos experimentales; el resultado mostró que la longitud característica es 220 nm, similar al del $Mo(OH)_6$, aunque para este compuesto el espectro es más ancho y presenta una mayor intensidad. Reconocieron también que a pH menores de 2.5 se forma en cantidades significativas un catión monovalente de Mo(VI) antes de que se complete la protonación del

MoO_4^{2-} hacia ácido molíbdico (H_2MoO_4 ac). Los diagramas de especiación que obtuvieron se ven afectados cuantitativamente por la temperatura, distinguiéndose el predominio de $\text{Mo}(\text{OH})_6$ a pH menores a 3.5, de HMoO_4^- a pH de 3.5 y temperaturas de 36 C, y el de MoO_4^{2-} a pH mayores de 4.

5.1.2 Caracterización de los catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por espectroscopía UV-visible

Tsigdinos et al. (1981) estudiaron la naturaleza de las especies sobre la superficie de la alúmina por medio de espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible y trataron de relacionar los resultados con las características de la solución de impregnación.

Wang y Hall (1982) también caracterizaron por espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible la estructura superficial de los catalizadores en diferentes etapas de la impregnación: la muestra húmeda después del filtrado, la muestra seca después del secado y la muestra sometida al tratamiento de calcinación. Se suponía que después de cada uno de estos tratamientos se modifica la estructura de las especies superficiales y aunque las características que definen el potencial de aplicación de los catalizadores son las de la muestra calcinada, estas son dependientes de las estructuras encontradas en las etapas previas. Wang y Hall prepararon catalizadores a tres diferentes pH iniciales: 8.6, 3.9 y 1.0 porque supusieron que en estas condiciones se encuentran las tres diferentes especies de molibdeno en solución: MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, respectivamente. Encontraron que el contenido de molibdeno soportado aumenta a medida que disminuye el pH final de la solución de impregnación.

Para el catalizador cuyo pH final en la solución de impregnación fue 8.6, se encontró que en la muestra húmeda solo existe una banda a 240 nm, la cual se atribuyó a la existencia de las especies tetraédricas esperadas. Durante los procesos de secado (423 K) y de calcinado (773

K) esta banda se divide en dos: una a menor frecuencia (225 nm) y otra a mayor frecuencia (270 nm); un análisis comparativo con el espectro de Na_2MoO_4 , que presenta dos bandas características a 235 y 275 nm, permitió concluir que los espectros de las muestras seca y calcinada también se pueden atribuir a las especies tetraédricas, concluyendo que los catalizadores con bajos contenidos de molibdeno tienen preferentemente el molibdato monomérico, MoO_4^{2-} enlazado a la superficie.

Los espectros encontrados para los catalizadores cuyo pH final de la solución fue 3.9 y 1.0 son muy similares en las tres diferentes etapas analizadas. En todos los espectros se pueden identificar dos bandas, una alrededor de 220 nm, otra a 270 nm y un hombro arriba de los 300 nm. La determinación de los espectros correspondientes al $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y al MoO_3 , que solo contienen molibdeno octaédricamente coordinado, mostraron la existencia de 3 bandas, una alrededor de 230 nm, otra a 270 nm y una tercera en la región de 320 a 370 nm, las cuales se pueden asociar en los catalizadores preparados con las dos bandas bien definidas y el amplio hombro encontrado alrededor de 300 nm. A pesar de esta similitud no se pudo concluir que en estos catalizadores existieran solo especies octaédricas, dado que como se estableció anteriormente el molibdeno coordinado octaédricamente presenta solo dos bandas pero a la misma longitud de onda que las correspondientes a las especies tetraédricas. Por lo anterior no se pudo concluir si existe o no una fracción de especies monoméricas en los catalizadores con alto contenido de molibdeno, aunque resultados de estudios realizados con otras técnicas como Raman y ESCA siempre indican la presencia de especies monoméricas de molibdeno sobre el soporte.

Williams et al. (1991) analizaron los espectros de reflectancia difusa UV-visible distintas series de catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por diferentes técnicas y realizaron una revisión de la interpretación y de las limitaciones de la técnica. Los autores encontraron que los espectros de todas las muestras contenían una amplia e intensa banda centrada a

220–230 nm, la cual es común a las especies tetraédricas (monómeros) y octaédricas (heptámeros y octámeros) de molibdeno. En los catalizadores con bajo contenido de molibdeno aparece una segunda banda muy ancha alrededor de 280 nm; para contenidos de molibdeno esta banda se amplió aun más hacia longitudes de onda mayores. Estas observaciones no permiten concluir con precisión sobre la naturaleza de la especie soportada pero se infiere la presencia de especies tetraédricas a bajos contenidos de molibdeno y de especies octaédricas para mayores contenidos de molibdeno. El hecho de que los resultados fueran independientes de la naturaleza del precursor y no se modificaron por efecto de la calcinación condujeron a la propuesta que las especies superficiales no son dependientes ni del método de preparación ni del precursor utilizado y que quedan definidas por las interacciones ácido–base con la superficie del soporte.

5.1.3 Justificación del Análisis con Espectroscopía UV–Visible y de Reflectancia Difusa

De la revisión anterior se puede concluir que no es posible discriminar mediante una sola técnica la naturaleza de las especies de molibdeno ya sea en solución o sobre el soporte, sino que se requiere del complemento de otras técnicas. En este trabajo se propone la caracterización por espectroscopía UV–visible y de reflectancia difusa como un punto inicial de la identificación de las especies de molibdeno durante y después de la impregnación, respectivamente.

5.2 Método Experimental

5.2.1 Medición de los espectros de UV de las soluciones de impregnación

El espectro UV de las soluciones de Mo(VI) fueron medidos en un espectrofotómetro Hewlett Packard, modelo 8452A. La fuente de luz fue una lámpara de deuterio y se utilizó una sola celda de cuarzo de 1 cm de longitud óptica. Como blanco se utilizó una solución amoniacal o ácida

del mismo pH de la muestra a cual se medía el espectro. El espectro se midió de 190 a 600 nm en intervalos de 2 nm. El espectrofotómetro permite una manipulación computarizada de los datos y permite mostrarlos en pantalla simultáneamente para una mejor comparación de los mismos; además, señala las longitudes de onda características de cada espectro en función de la máxima absorbancia de la muestra. Como otra alternativa, el espectro edita los datos de absorbancia (o transmitancia) en función de la longitud de onda, lo cual facilita la aplicación de un método numérico de análisis de datos.

Las soluciones analizadas fueron:

- i) La solución antes de la impregnación.
- ii) La solución al final de la impregnación, después de alcanzar el equilibrio.
- iii) La solución de filtrado y de lavado, para establecer un control adicional.

Se midió además el pH y el contenido de Mo en cada una de las soluciones indicadas.

5.2.2 Medición de los espectros de reflectancia difusa de las muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Inicialmente se contemplo el análisis por Reflectancia difusa de cada una de las muestras soportadas en tres etapas:

- i) la muestra húmeda después del filtrado
- ii) la muestra después del secado
- iii) la muestra calcinada

En el caso i) se requiere de una celda especial para realizar la medición y no se dispuso de la misma; por esta razón no fué posible realizar la medición.

Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu

modelo UV-240, equipado con una celda de reflectancia difusa; la fuente de luz fue una lámpara de deuterio. Se utilizó un portamuestras especial para sólidos y se requirió de aproximadamente 1.5 g de muestra, la cual fue molida hasta alcanzar un tamaño de partícula de malla -400; esto facilitó la formación de una superficie compacta y homogénea en el portamuestra. El blanco utilizado en el caso de la γ - Al_2O_3 , el MoO_3 y el HPMA, fue sulfato de bario y en el caso de las muestras soportadas se utilizó el soporte original; todas las muestras, a excepción del HPMA, fueron sometidas previamente a un tratamiento de calcinación. El espectro se midió entre 190 y 400 nm.

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Análisis de las soluciones de impregnación.

En primer término se analizaron las soluciones de impregnación a pH inicial de 10. De acuerdo con los resultados del diagrama de especiación, estas soluciones deberían presentar el espectro de absorción característico del MoO_4^{2-} . En la Fig. 5.1 se reporta el espectro de la solución remanente del filtrado de la muestra E1; se puede apreciar que la longitud de onda de máxima absorbancia fue 286 nm, que no coincide con el reportado en la literatura. En principio se asignó esta banda a la especie MoO_4^{2-} . Sin embargo, en la Fig. 5.2 muestran los espectros para las soluciones del filtrado de las impregnaciones E1, E2 y E3. En los espectros de E2 y E3 de las soluciones se pueden distinguir 3 bandas: a 208, 230, y 264 nm, lo que sugiere la existencia de varias especies en solución, en contraposición contra lo esperado del diagrama de especiación. Una explicación de la aparición de un mayor número de especies requiere de un estudio más detallado, aunque puede estar relacionado con la estabilidad de las soluciones.

El espectro de las soluciones de pH inicial de 6.0 se muestran en la Fig. 5.3 y son similares a los de pH inicial de 10, con la diferencia de que la banda que se presentaba a 264 nm se recorre a mayores longitudes de

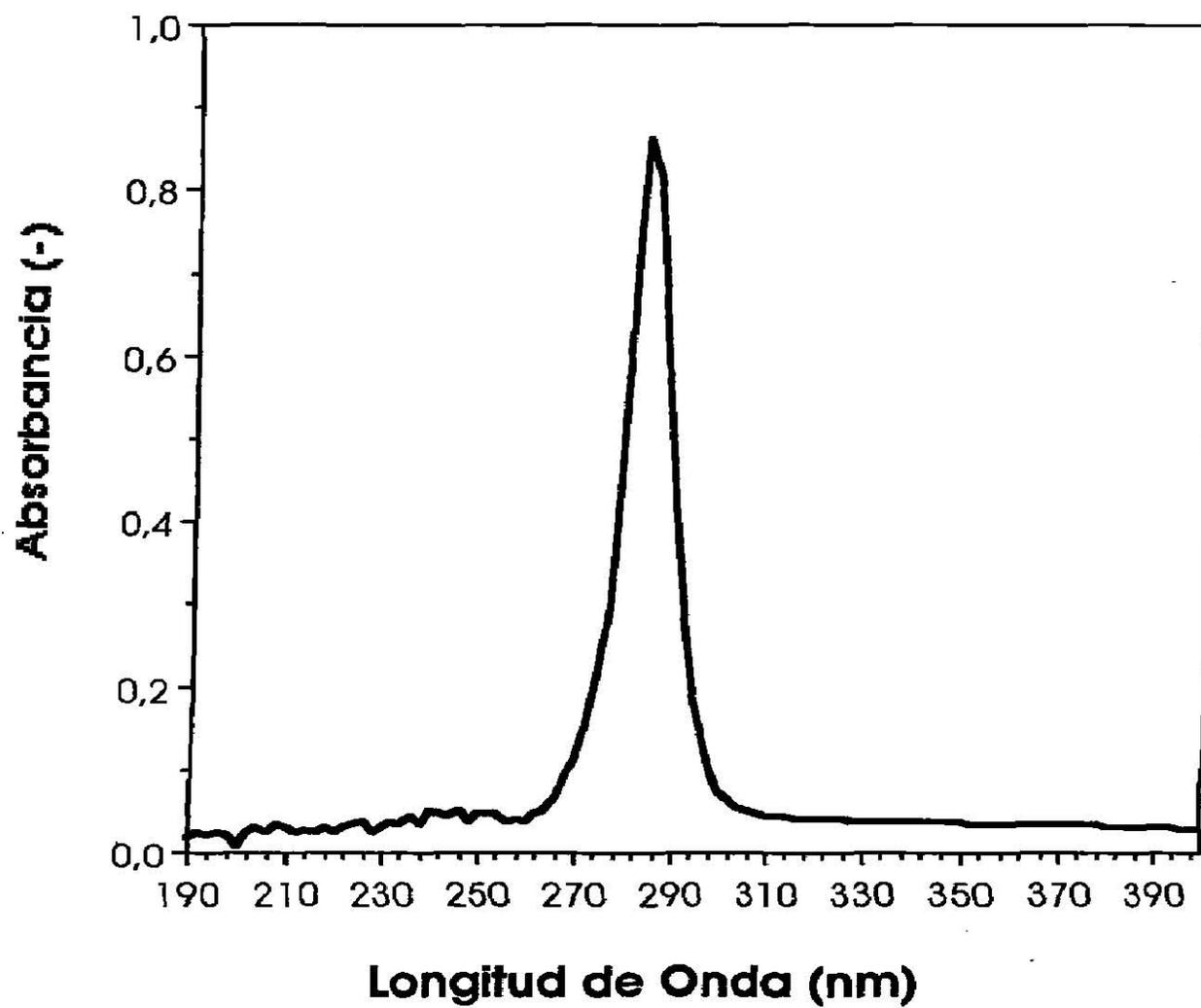


Fig. 5.1 Espectro de absorción UV-Vis de la solución filtrada E1

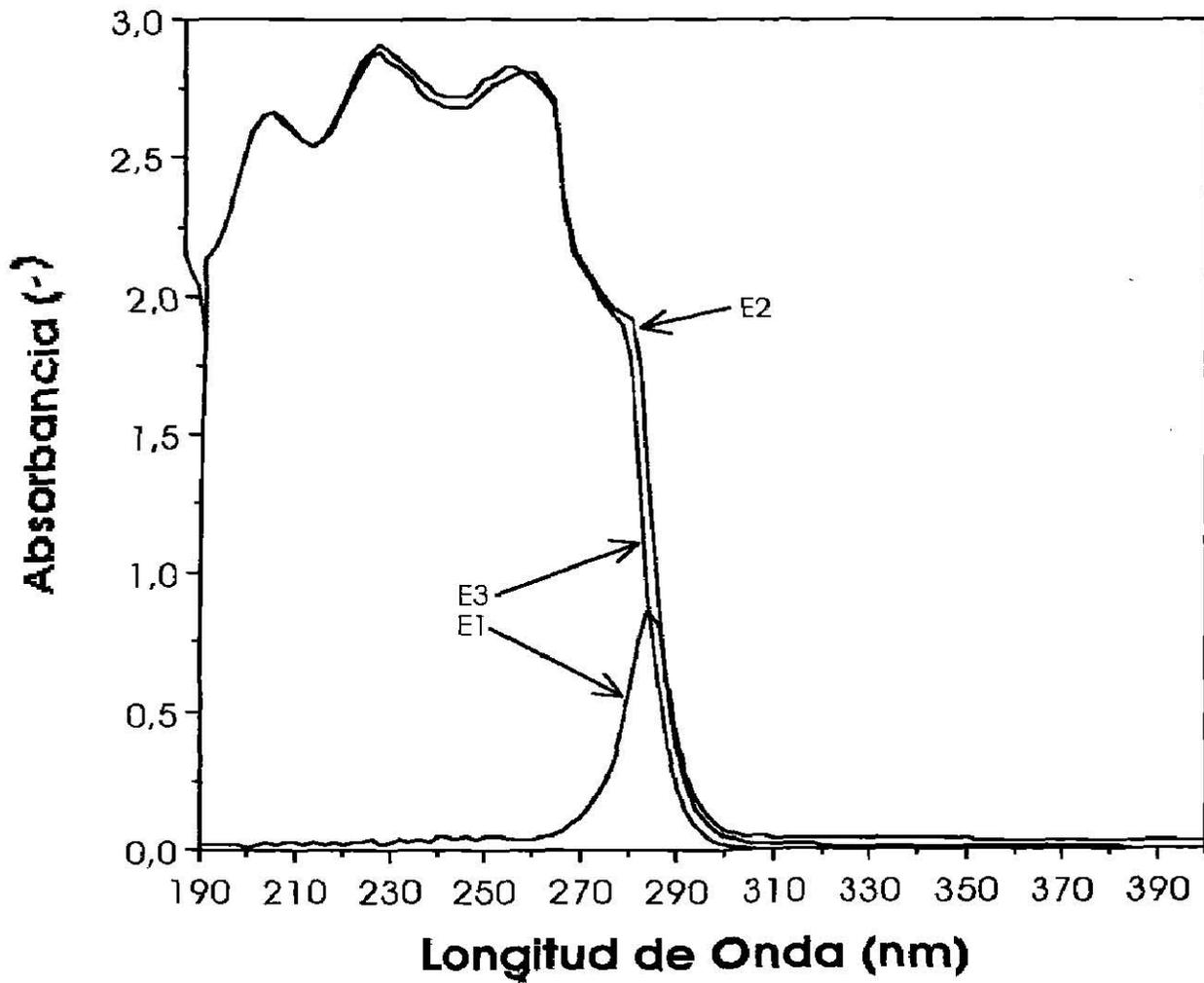


Fig. 5.2 Espectro de absorción de UV del filtrado de las soluciones de impregnación a pH inicial de 10

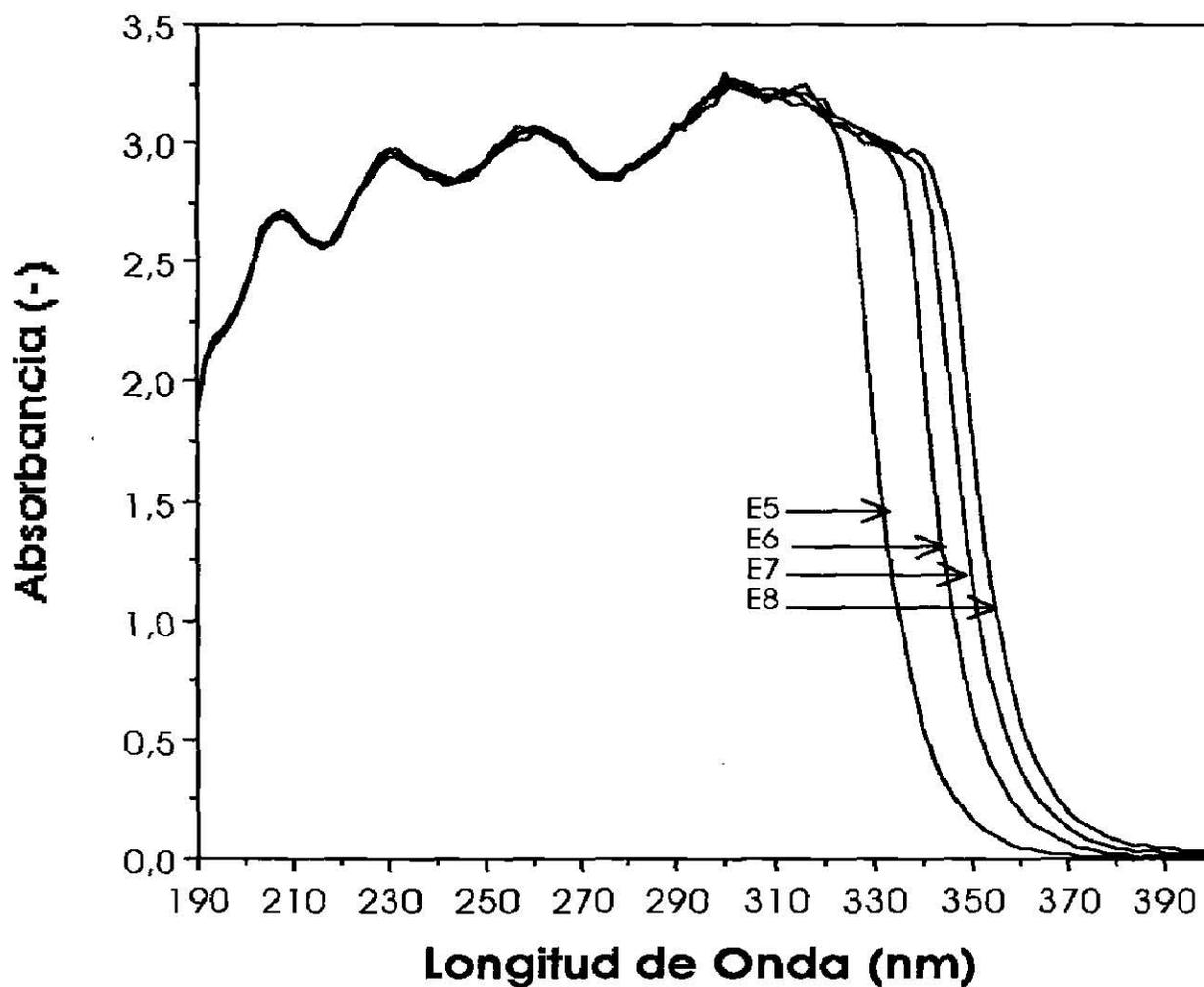


Fig. 5.3 Espectro de absorción de UV del filtrado de las soluciones de impregnación a pH inicial de 6

onda. Es probable que las tres bandas características en todas las soluciones correspondan a especies que resultan de la complejación de las especies monoméricas de molibdeno, aunque también se debe considerar la posibilidad de que se formen por la aparición de compuestos resultantes de la interacción de los iones de molibdeno con el electrolito, o con los iones NH_4^+ de la sal de molibdeno. Un análisis similar se pueden proponer para los espectros de las soluciones de pH inicial de 2, los cuales se reportan en la Fig 5.4 .

Las Fig. 5.5, 5.6 y 5.7 muestran el efecto del cambio de la concentración en la solución en el espectro de UV de las soluciones. Se esperaba que los espectros se modificaran significativamente y que mostraran evidencias de un cambio en el equilibrio de especiación debido a que en algunos casos, como a pH inicial de 2, los cambios en la concentración de la solución de impregnación fueron importantes. Se puede observar que el nuevo equilibrio que se establece desplaza las bandas del espectro hacia longitudes de onda mayores. El número de bandas encontradas y la amplitud de las mismas, no coincide con las especies de molibdeno reportadas en el diagrama de especiación.

Para garantizar cuál es la banda característica de cada especie, sería necesario definir en forma precisa las condiciones de pH y concentración en las cuales aparece como especie dominante. Se ha propuesto realizar la medición de los espectros en un rango amplio de concentraciones y de pH, y determinar la naturaleza de las especies y sus constantes de equilibrios por medio del análisis numérico de datos espectrofotométricos. Como datos adicionales a este análisis se requiere tener un estricto control de los electrolitos añadidos para el ajuste del pH y una adecuada determinación de las concentraciones de molibdeno y de las posibles impurezas existentes..

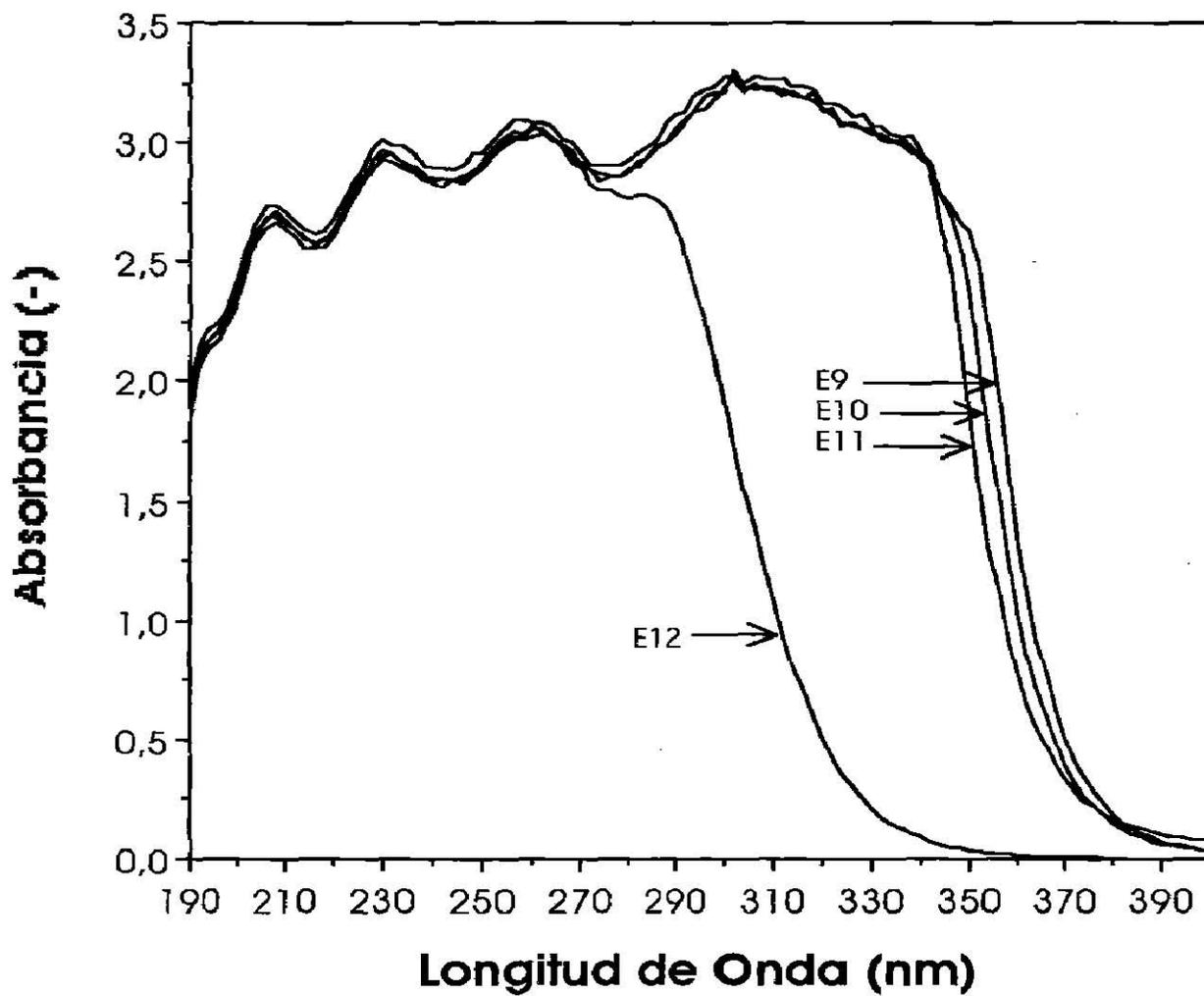


Fig. 5.4 Espectro de absorción de UV del filtrado de las soluciones de impregnación a pH inicial de 2

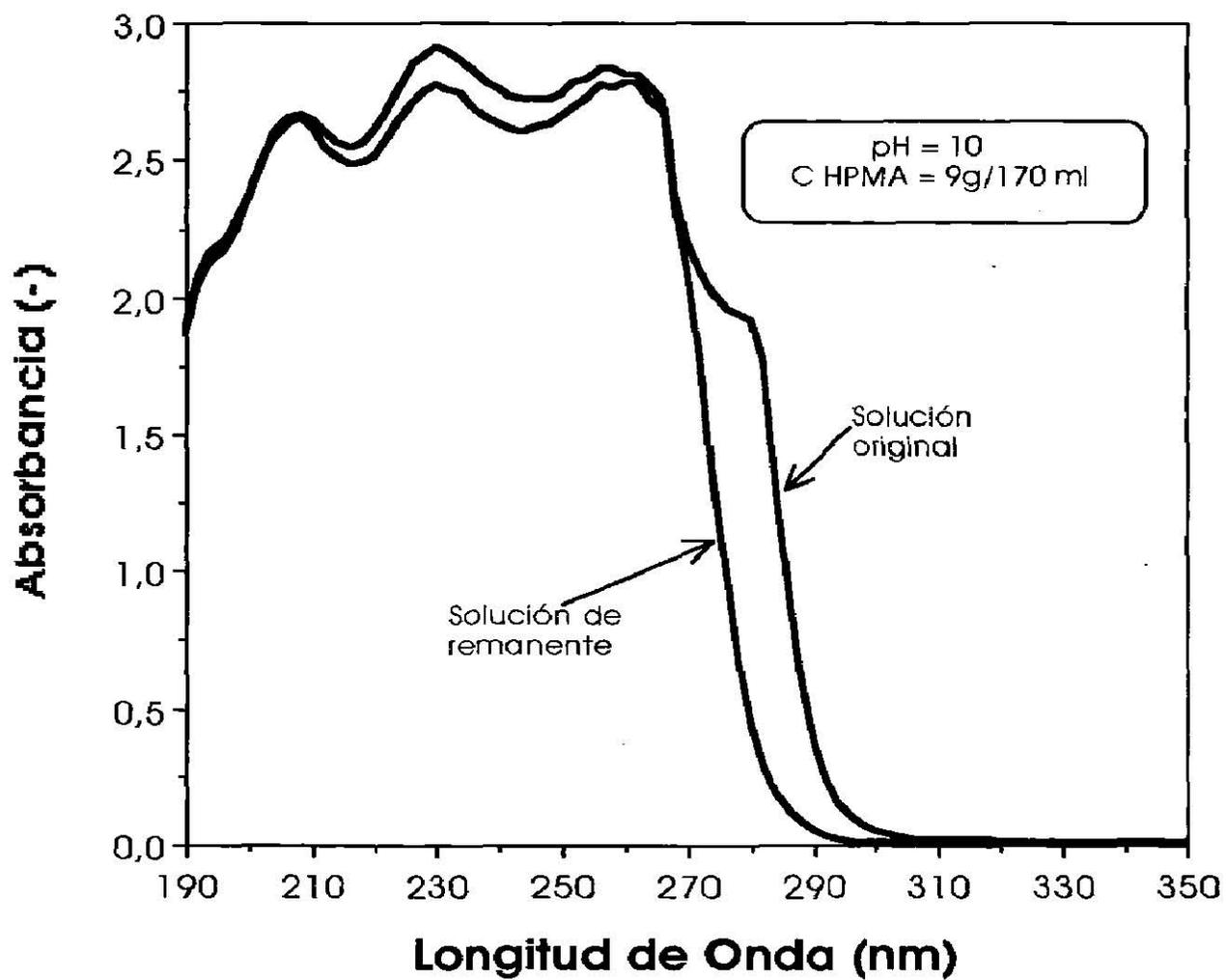


Fig. 5.5 Espectro UV de las soluciones de impregnación de la muestra E2 inicial y filtrada

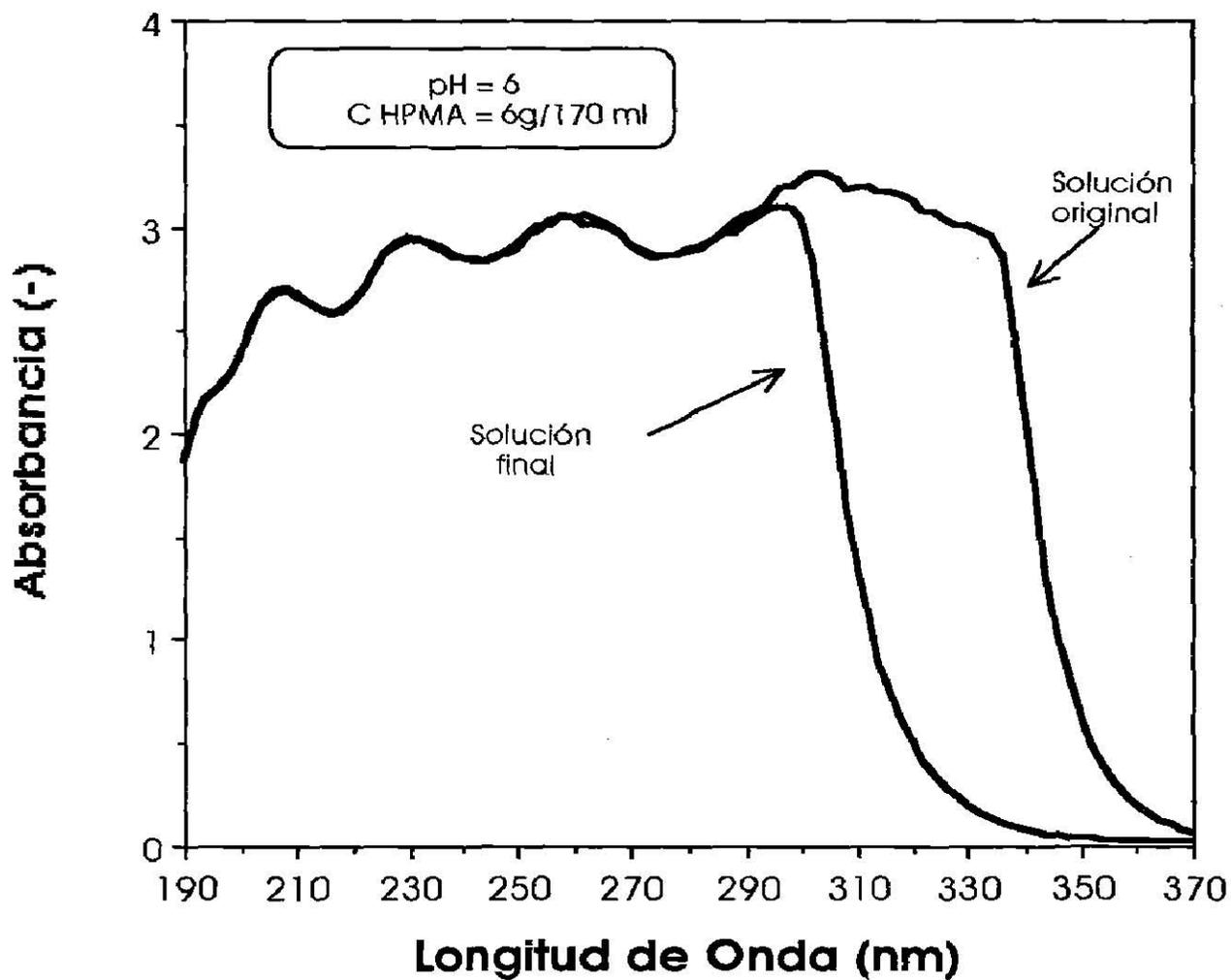


Fig. 5.6 Espectro UV de las soluciones de impregnación de la muestra E6 inicial y filtrada

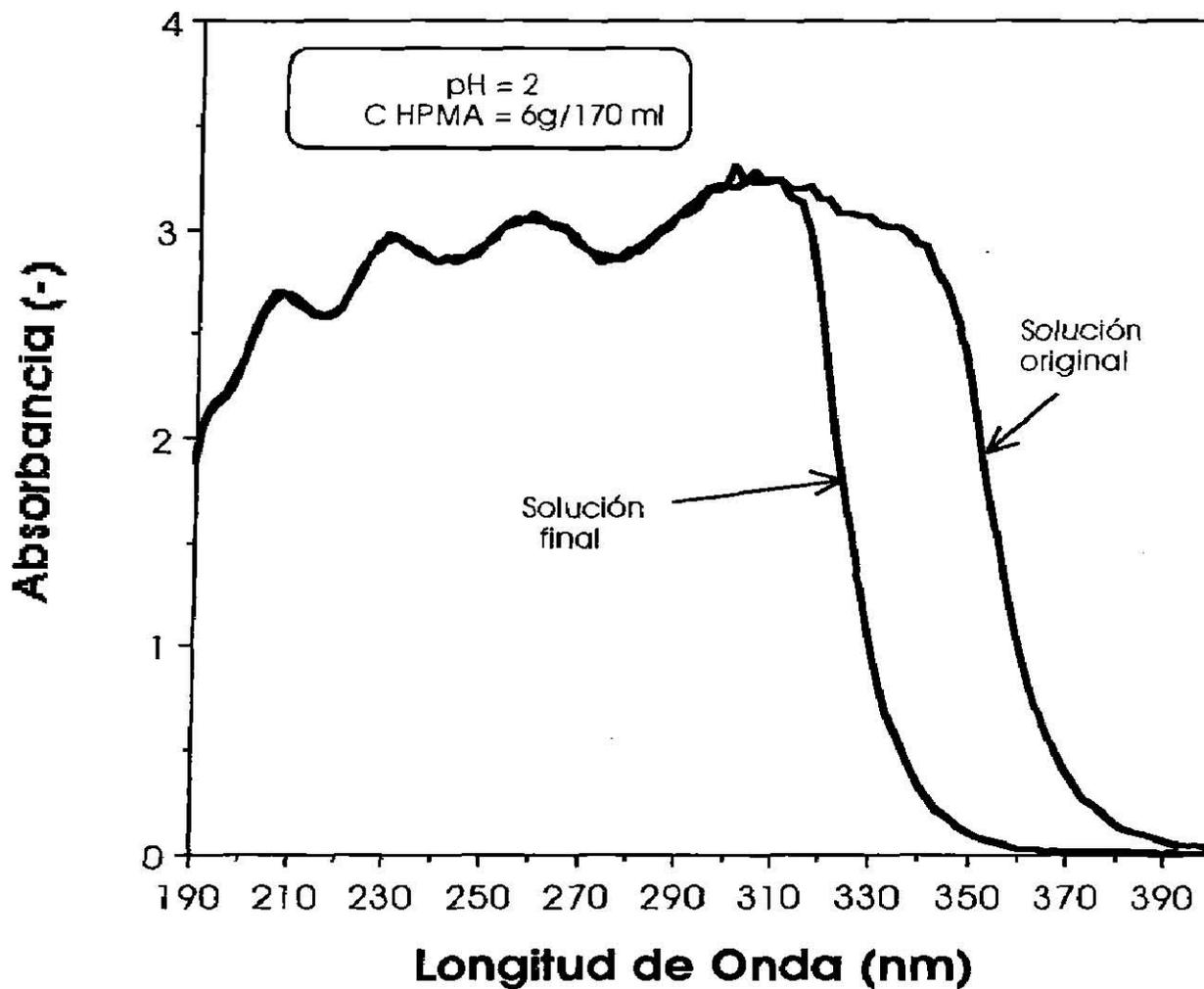


Fig. 5.7 Espectro UV de las soluciones de impregnación de la muestra E10 inicial y filtrada

5.3.2 Resultados de las mediciones de los espectros de reflectancia difusa

Los resultados de los espectros de reflectancia difusa para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el MoO_3 y el HPMA se encuentran en las Figs. 5.8, 5.9, y 5.10, respectivamente. Se hace notar que el espectro para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una banda amplia, no bien definida, entre 210 y 240 nm. El espectro del HPMA muestra dos bandas, las cuales tampoco están bien definidas, una alrededor de 210 y otra entre 280 y 320 nm; estas bandas deben corresponder a las especies octaédricas de molibdeno. El espectro del MoO_3 mostró también dos bandas muy amplias poco definidas; una banda alrededor de 210 nm y la otra, desplazada hacia mayores longitudes de onda con respecto a la del HPMA, que se localizó entre 310 y 340 nm.

La comparación de espectros de reflectancia difusa de las muestras soportadas con los correspondientes al HPMA y MoO_3 , condujo a los siguientes resultados:

i) A pH de 2 (Fig. 5.11), para contenidos mayores a 11 % en peso de MoO_3 todas las muestras soportadas muestran un espectro similar al del HPMA, lo cual evidencia la existencia de las especies octaédricas. Para contenidos menores de molibdeno, la segunda banda (280 nm) disminuye drásticamente su intensidad, lo cual no indica que ya no existan especies poliméricas, sino que probablemente existen en menor proporción. De estos resultados no es posible establecer conclusiones en cuanto a la existencia de especies monoméricas de molibdeno sobre el soporte.

ii) A pH de 6 (Fig. 5.12), para contenidos mayores al 8 % de MoO_3 , el espectro también es similar al asociado a las especies octaédricas de Molibdeno, mientras que a contenidos de 3% se delinean mejor las dos bandas (a 220–230 nm y a 280–290 nm); dado que en este caso no se forma ya el hombro característico de las especies octaédricas a mayores frecuencias se puede inferir que las especies asociadas a la superficie son de naturaleza monomérica.

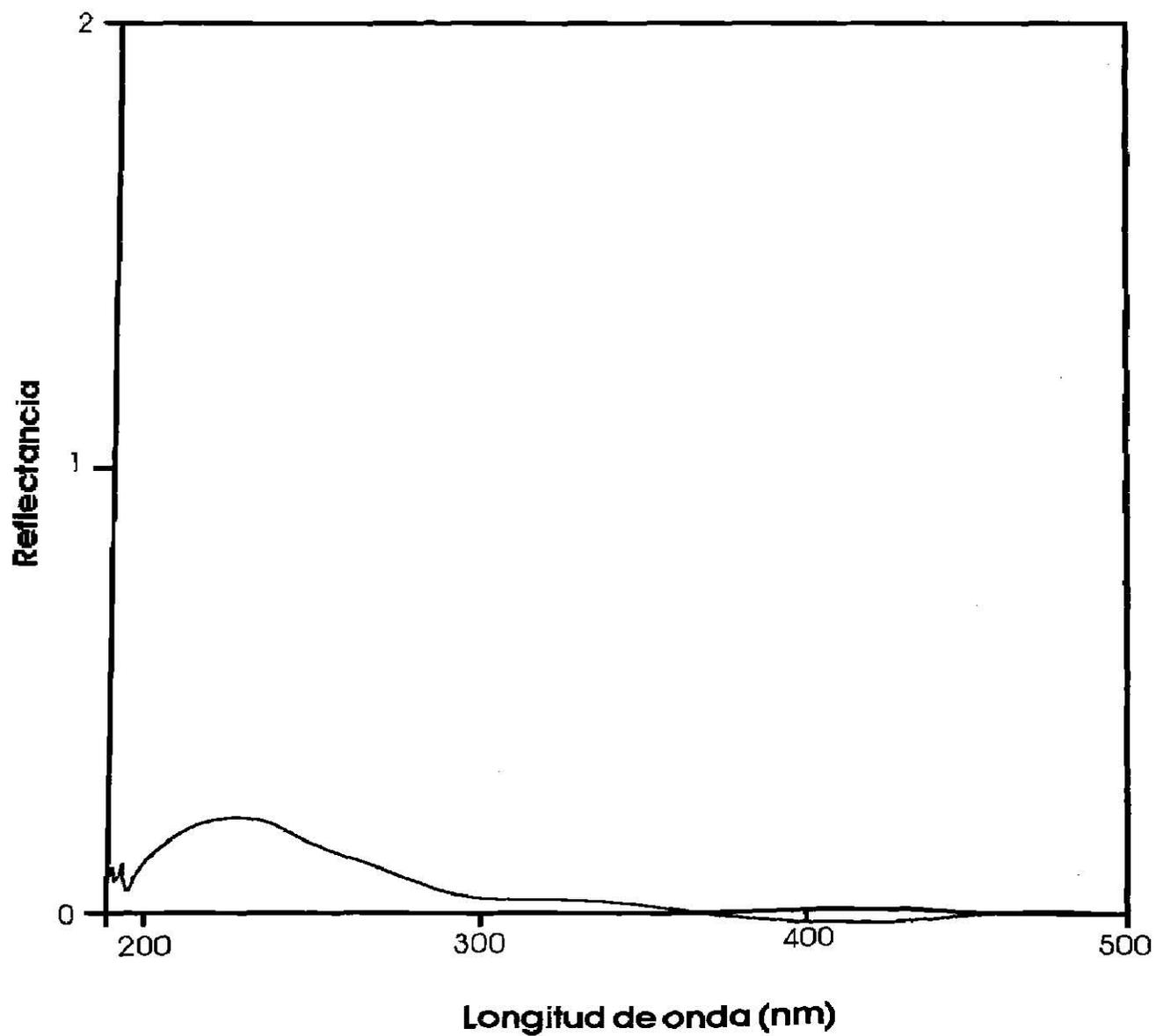


Fig. 5.8 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de Al₂O₃

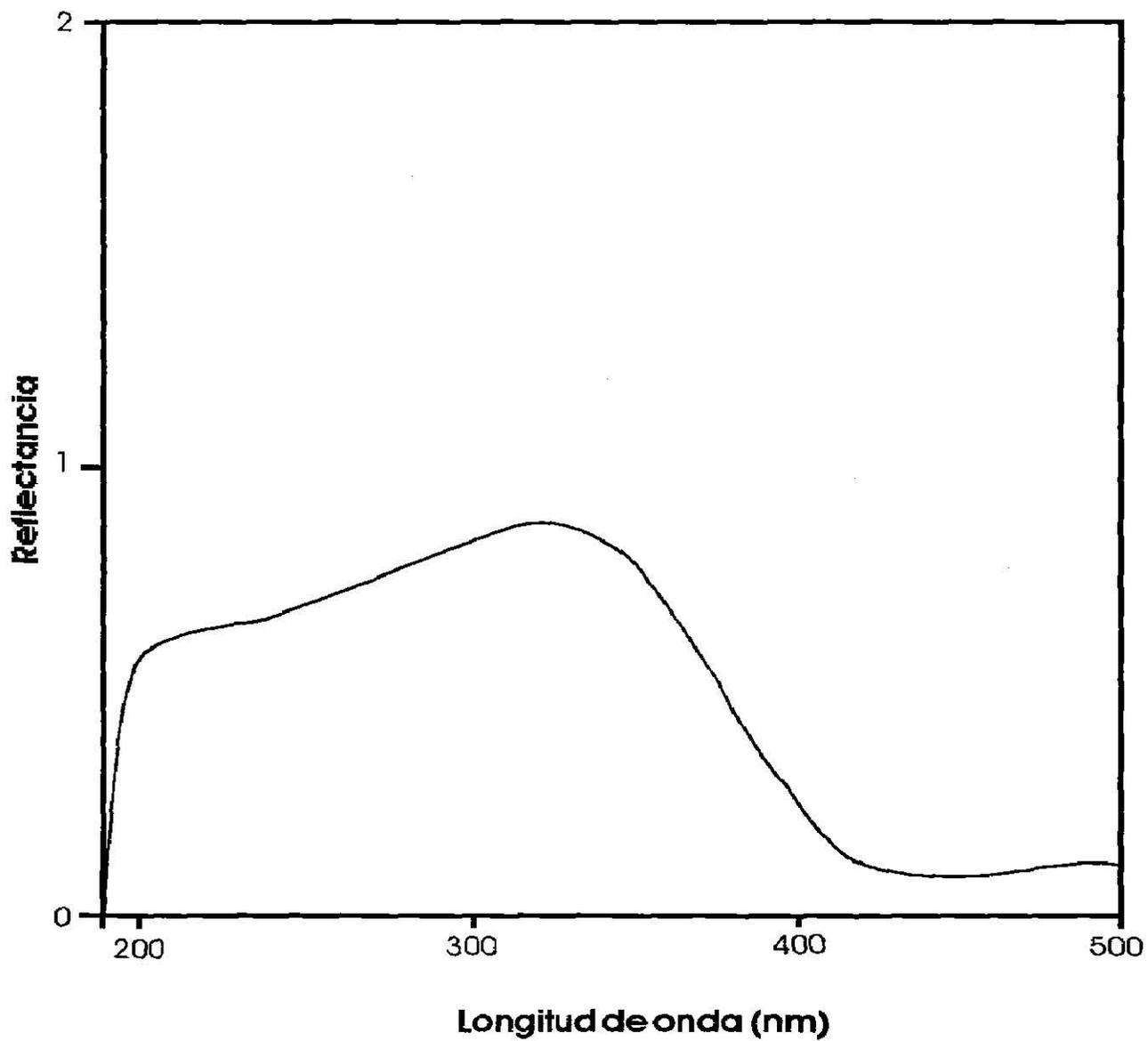


Fig. 5.9 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de MoO₃

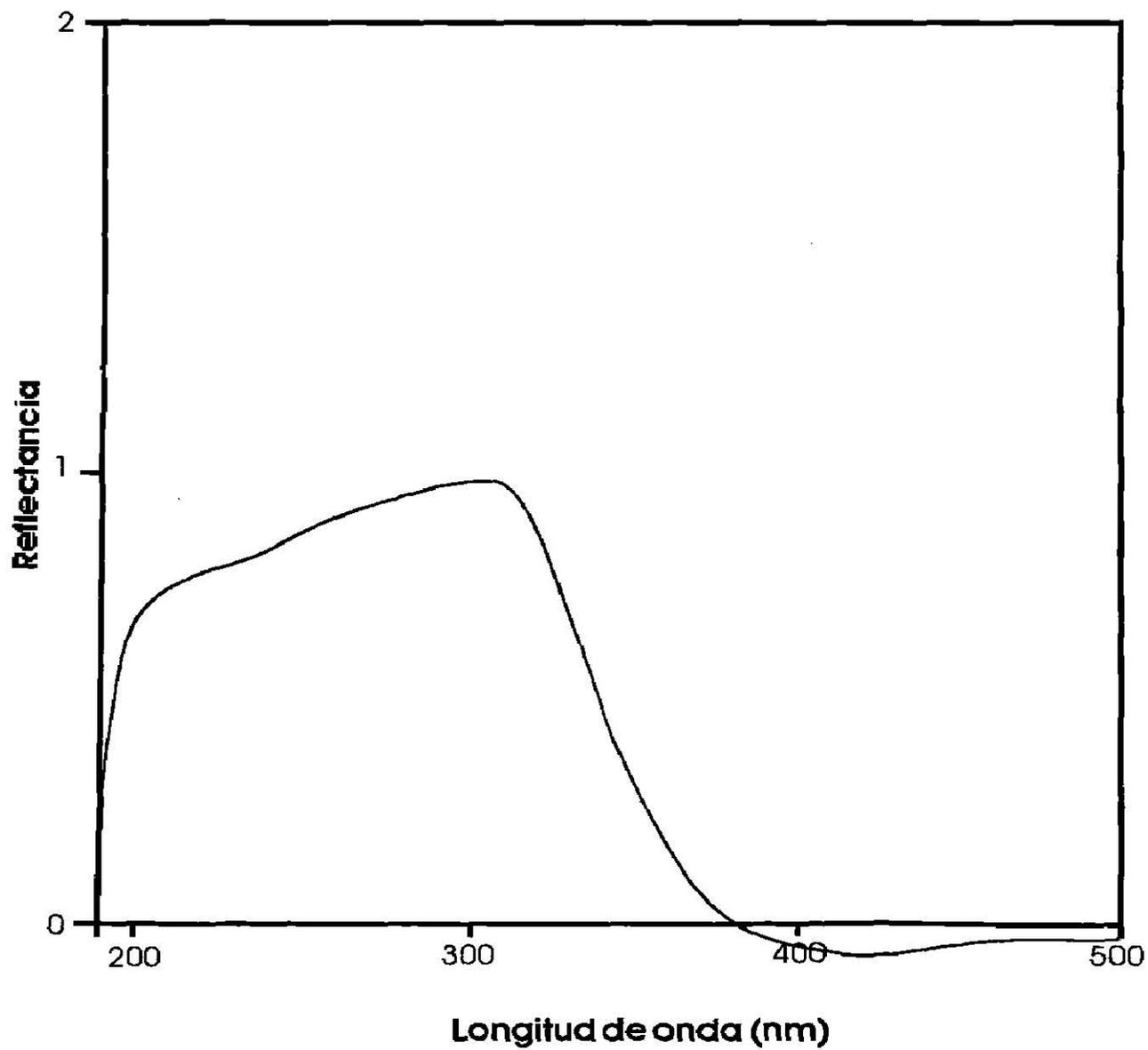


Fig. 5.10 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de HPMA

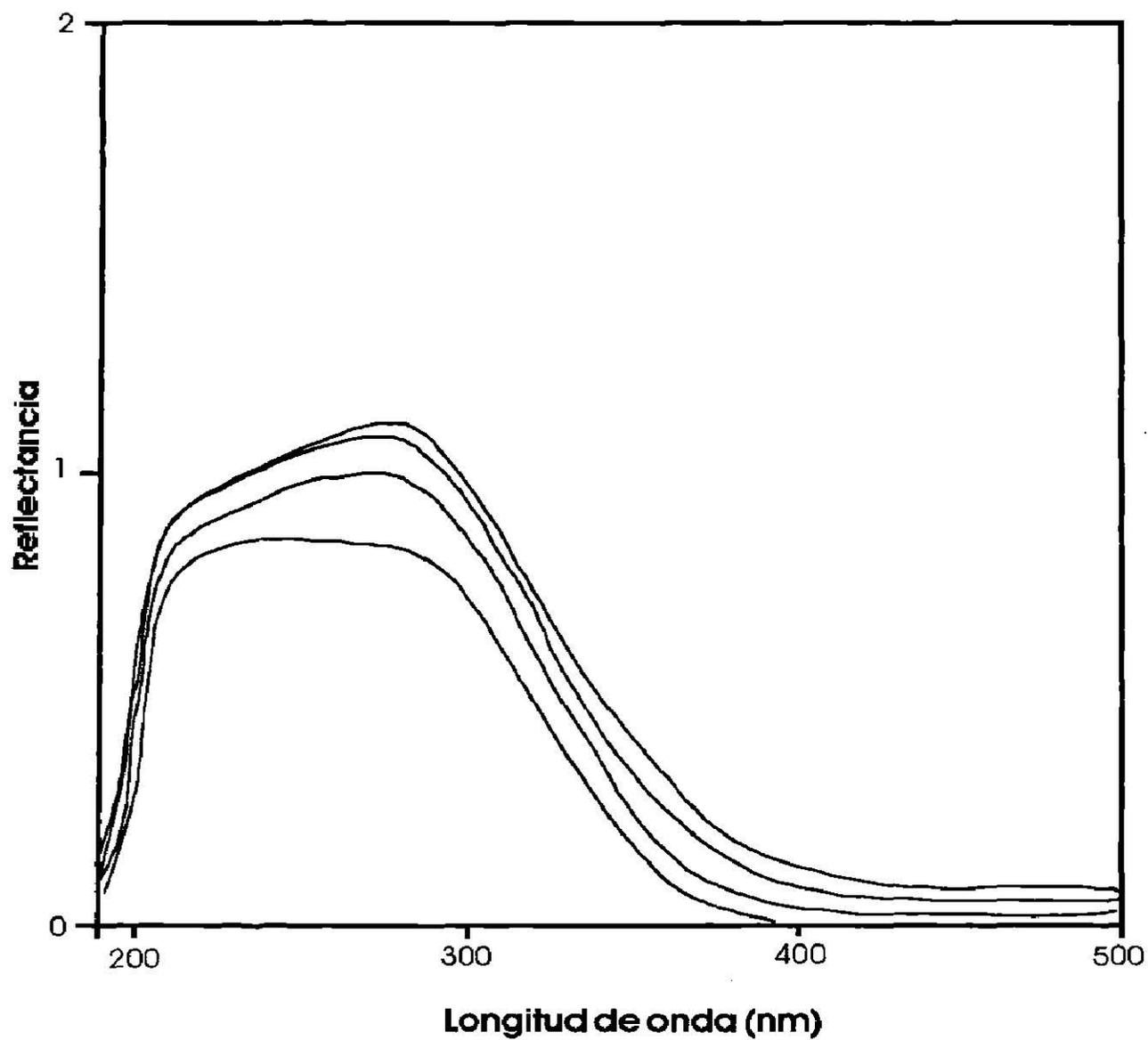


Fig. 5.11 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras preparadas a pH inicial de 2.0

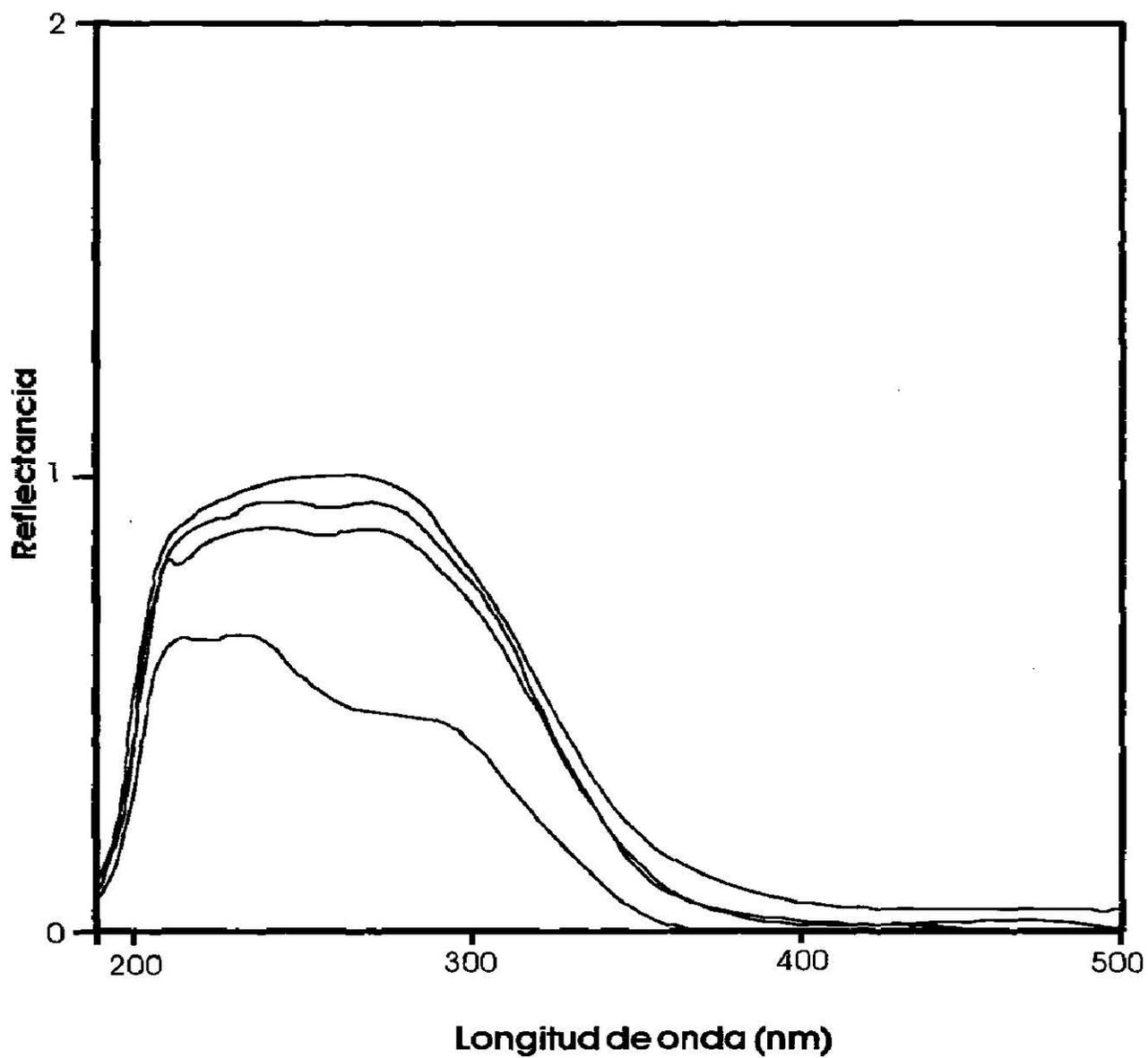


Fig. 5.12 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras preparadas a pH inicial de 6.0

iii) A pH de 10 (Fig. 5.13), todos los espectros son similares y característicos de las especies monoméricos de molibdeno.

De acuerdo con los resultados anteriores, las muestras con contenidos iguales o menores a 3% muestran la existencia de especies monoméricas de molibdeno, mientras que las muestras con mayor contenido de molibdeno exhiben preferencialmente la existencia de las especies poliméricas, sin detallar la naturaleza de las mismas (heptámeros u octámeros de molibdeno). Tampoco se puede descartar que existan, aunque en menor proporción, algunas especies monoméricas a altos contenidos de molibdeno.

5.4 Conclusiones

i) No fue posible establecer la naturaleza de las especies de Mo(VI) en solución; el número de especies identificadas en las soluciones analizadas no corresponde con el número de especies definido en los diagramas de equilibrio. Las diferencias se pueden deber principalmente a que los diagramas propuestos no toman en cuenta las posibles interacciones que existen entre el Mo(VI) y los iones del electrolito y/o con las impurezas del precursor. La caracterización de estos equilibrios no ha sido caracterizada y dificultaría significativamente el análisis del sistema.

ii) La complejidad del sistema no permite determinar las bandas características de cada especie en solución, sobre todo tomando en cuenta que algunas de ellas coinciden, y la identificación de las mismas debe de realizarse mediante la ayuda de algunos programas que resuelven simultáneamente todos los equilibrios posibles en función de la concentración de la sal de molibdeno y del pH de la solución. Los datos requeridos para el análisis se pueden obtener a partir de los espectros de UV-visible a diferentes condiciones de pH y concentración del precursor, conociendo como datos adicionales la cantidad de ácido o base agregada y las impurezas del precursor.

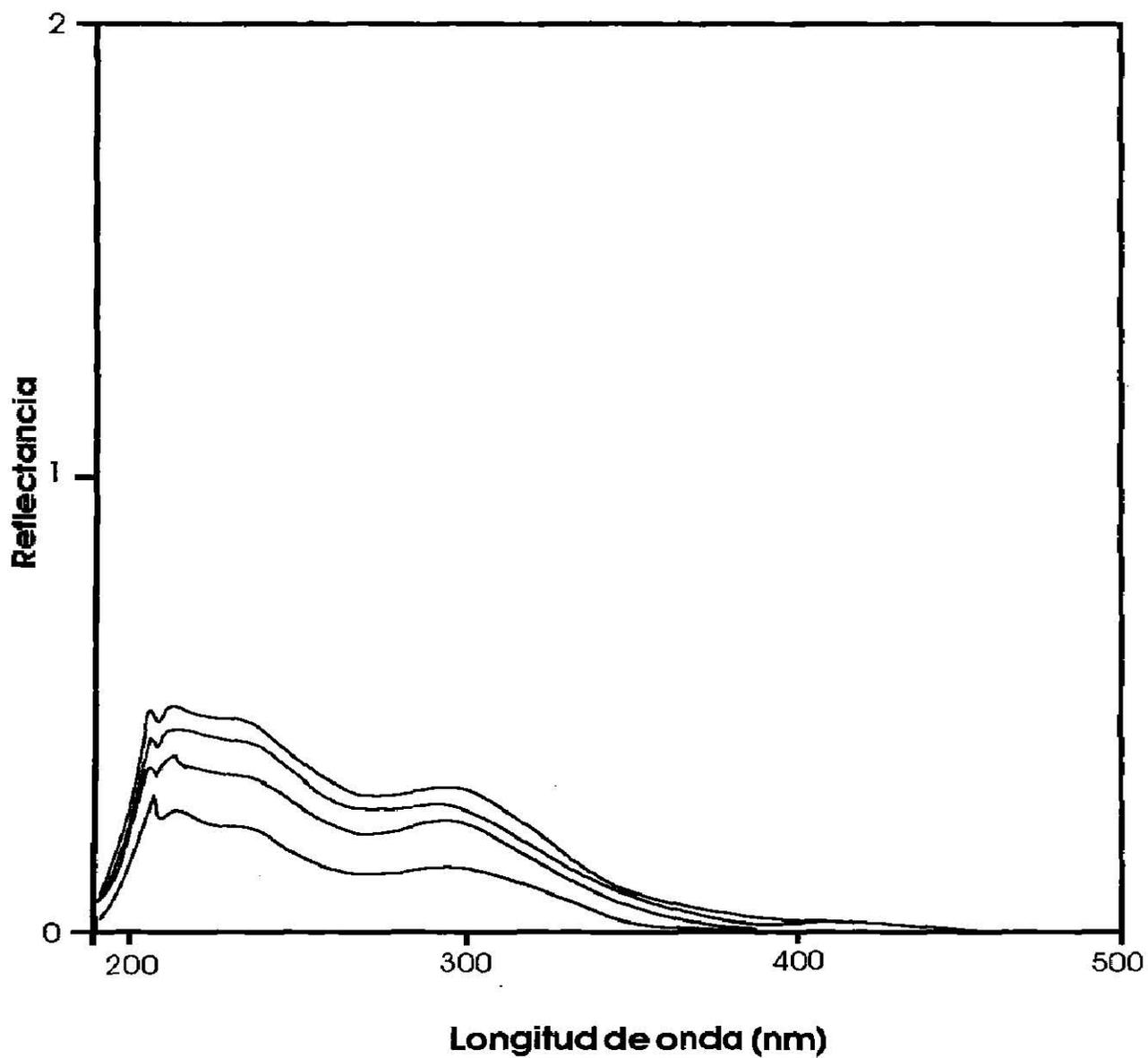


Fig. 5.13 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras preparadas a pH inicial de 10.0

iii) Se encontraron evidencias experimentales que la especiación de molibdeno es función del tiempo y del método de preparación de la solución; estos factores son críticos y deben tomarse en cuenta. Se requieren estudios "cinéticos" para determinar el tiempo requerido para alcanzar la estabilidad de la solución o bien que tipo de agente químico ayuda a conservar la estabilidad. Las mediciones de los espectros de la solución de impregnación deben ser inmediatas a la etapa de filtración para que sean realmente representativas del sistema; en ese sentido sería conveniente inclusive tomar una alícuota de la solución durante la etapa final de la impregnación para caracterizar realmente a la solución en equilibrio con el sólido.

iv) Si la especiación en solución es dependiente del pH, entre otros factores, se plantea la posibilidad de llevar a cabo la impregnación a pH ácido constante. Se puede suponer que existiría una deposición más selectiva.

v) En esta etapa del trabajo no fue posible establecer una dependencia entre la especiación de las soluciones y las especies de molibdeno soportadas. Se hace énfasis en la necesidad de otras técnicas espectroscópicas que provean información complementaria y ayuden a evaluar adecuadamente el efecto de las condiciones de preparación en la naturaleza del molibdeno soportado y su relación con las soluciones de impregnación.

6 EVALUACION DE LA DISPERSION DE LA FASE SOPORTADA

Algunas de las alternativas para evaluar cualitativa y cuantitativamente el efecto de las condiciones de impregnación en el estado de dispersión del MoO_3 sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son los métodos de quimisorción de oxígeno, quimisorción de CO_2 , titulación de benzaldehído-amonía, electroforesis y de titulación de masa (Gil-Llambías et al., 1982, Matsuoka et al. 1988, Kholer et al. 1992, Sánchez Castillo et al. 1993). Se decidió utilizar el método de titulación de masa porque la técnica experimental es más sencilla de implementar y porque ya se tenían antecedentes que conduce a resultados similares a los obtenidos por otros métodos más ampliamente utilizados (Sánchez-Castillo, 1993).

6.1 Revisión bibliográfica

El método de titulación de masa propuesto originalmente por Schwarz et al. (1988) se ha aplicado para :

- i) Determinación del punto de carga cero de óxidos metálicos puros.
- ii) Determinación del punto de carga cero de mezclas físicas y químicas (compositos) de óxidos metálicos como TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 .

Las aplicaciones principales de estas mediciones han sido para:

- i) Evaluar el área superficial en sistemas de óxidos binarios (Brady et al. 1991).
- ii) Evaluar el estado de dispersión de óxidos metálicos soportados, tales como $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Kholer et al. 1992, Sánchez Castillo 1993).

A continuación se presenta una breve revisión de los conceptos en los que se fundamenta este método.

6.1.1 Punto de Carga Cero (PCC)

La superficie hidratada de un óxido presenta propiedades de intercambio iónico y existe una correlación entre esta capacidad de intercambio y la carga superficial neta del óxido. Por ejemplo, intercambian cationes en un medio que origina una carga neta superficial negativa e intercambian aniones en un medio que produce una carga neta positiva en la superficie. Un parámetro que establece las condiciones para que una superficie esté cargada positiva o negativamente es el pH requerido para originar una carga superficial neta de cero en el óxido. A este pH se le denomina como Punto de Carga Cero (PCC) (Subramanian et al. 1988).

Como ya se mencionó anteriormente, la interacción que se establece en la interfase de una partícula y un electrólito se puede caracterizar por medio del potencial zeta (ZP), su variación con respecto al pH permite determinar el Punto Isoeléctrico (PIE), el cuál se define como el pH en el que se observa electroforéticamente la inversión de carga sobre la partícula, esto ocurre cuando el ZP es igual a cero. De esta forma, el PCC y el PIE son propiedades intensivas del sólido que permite su identificación y diferenciación con respecto a otros sólidos que tengan propiedades superficiales similares. El PCC es igual que el PIE en el caso en el que no exista adsorción específica de iones distintos a H^+ y OH^- sobre la superficie del sólido y pueden variar de forma distinta dependiendo de la adsorción superficial de cationes ó aniones.

6.1.2 Titulación de masa

El concepto de titulación de masa se puede ilustrar de siguiente forma: Imagine que se tiene agua desionizada en un recipiente; en este caso los únicos iones presentes son el H^+ y el OH^- ; como dato inicial se conoce el pH del agua desionizada. Suponga ahora que una determinada cantidad de óxido en polvo, finamente dividido, se pone en contacto con el agua desionizada. Al hidratarse la superficie del sólido, exhibe propiedades de intercambio iónico, ya sea por adsorción de OH^- ó

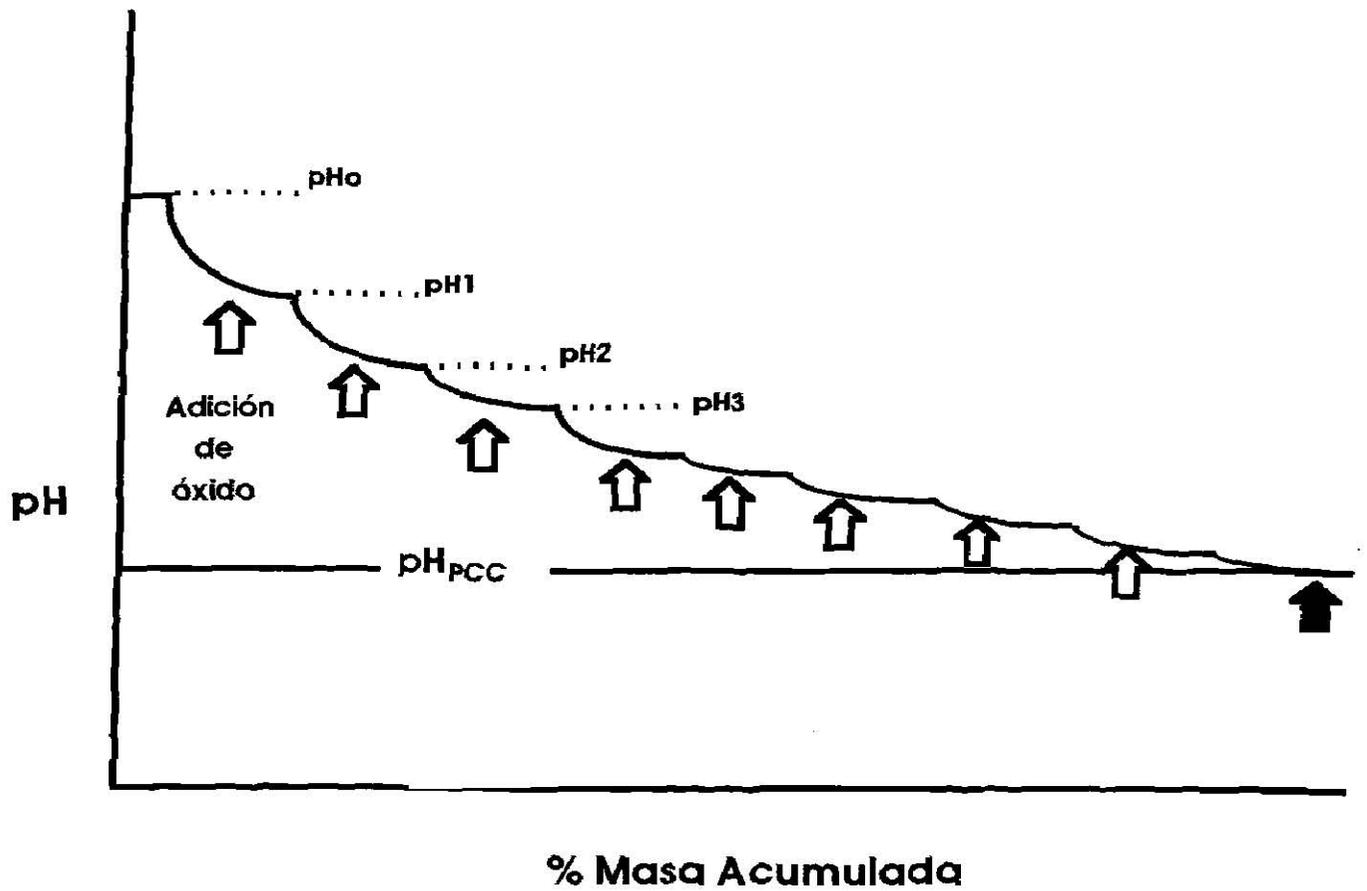


Fig. 6.1 Concepto de titulación de masa (Noh and Schwarz 1988)

por desorción de H^+ y, en consecuencia, la respuesta del sistema a la adición del óxido consiste en una modificación del pH de la suspensión.

Si la superficie del óxido presenta una carga superficial negativa, el pH de la solución se incrementará, siempre y cuando el pH inicial sea menor del PCC. Si se hace una nueva adición del óxido, el sistema responderá otra vez modificando el pH de la solución hasta una nueva condición de equilibrio. Si se realizan adiciones secuenciales de óxido se observará el cambio correspondiente de pH, el cuál se atenúa a medida que aumenta la cantidad de muestra agregada. De esta forma, es posible obtener una condición en la cuál a pesar de agregar una nueva cantidad de óxido el cambio de pH será prácticamente despreciable entre una adición a otra, manteniéndose constante para fines prácticos. Esta situación implica que se ha alcanzado una condición en el sistema en la cuál el recubrimiento de H^+ y OH^- en la superficie del óxido es el mismo; esta condición define el PCC de un sólido (Subramanian et al. 1988). La técnica descrita se conoce como titulación de masa y se ilustra en la Fig. 6.1 (Noh and Schwarz 1989) .

La medición realizada por el método de electroforesis implica una ausencia de cualquier otro ion diferente al H^+ y al OH^- en la suspensión; surge entonces la pregunta: ¿qué ocurre cuando existen otros iones, cationes ó aniones, en la suspensión? Existen dos posibilidades :

i) Los iones se pueden adsorber específicamente sobre el sólido modificando sus propiedades superficiales y, en consecuencia su interacción con el medio en el que está suspendida la partícula.

ii) Los iones no se adsorben sobre el sólido y, para fines prácticos, es como si no existieran iones diferentes al H^+ y al OH^- .

La posibilidad de la interacción dependerá, entre otros factores, de la naturaleza del sólido y de los iones del electrólito, de la fuerza iónica de la solución y de la temperatura. Si no existe adsorción de iones distintos al OH^- ó al H^+ , entonces el PIE es igual al PCC; si existe adsorción de cationes entonces el PCC mayor que el PIE y si existe adsorción de aniones

entonces el PCC menor que el PIE.

6.1.3 Factores que afectan el PCC

Existen dos métodos para modificar y en su caso controlar el punto de carga cero de un óxido: El primero consiste en la adsorción de álcalis ó haluros en bajas concentraciones; el segundo es variar la temperatura del medio en el que se encuentra suspendido el óxido. Se han propuesto estas alternativas ya que los sitios de adsorción para especies catiónicas ó aniónicas son los grupos superficiales resultantes del equilibrio de la protonación y desprotonación de los grupos oxhidrilos presentes en la superficie de un óxido (Subramanian et al. 1989).

6.1.4 Propuestas experimentales para la medición del PCC

El procedimiento más usado en la determinación del PCC por titulación de masa consiste en agregar una cantidad definida de óxido a un volumen conocido de agua y esperar a que se alcance el equilibrio de pH manteniendo la suspensión en agitación y a temperatura constante. Para medir con mayor precisión, el pH de la condición de equilibrio se debe realizar la medición en una atmósfera inerte, que puede ser en presencia de nitrógeno (Noh and Schwarz 1989, Subramanian et al. 1989).

Las cantidades de óxido agregadas corresponden a 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10.0 y 20.0 % en peso de óxido en la suspensión. No es conveniente agregar cantidades mayores de óxido porque se dificulta la medición correcta del pH y porque en la mayoría de los casos es suficiente para alcanzar la condición que corresponde al PCC (Subramanian et al. 1988). Sin embargo Subramanian et al. (1989) realizaron adiciones de muestra hasta alcanzar un 60 % en peso del sólido en suspensión. Brady et al. (1991) reportaron que en la determinación del PCC de las muestras de diferente contenido de WO_3 soportado sobre $\gamma-Al_2O_3$ se requiere de un 60.0 % en la relación masa/agua para alcanzar el valor del PCC.

No se ha reportado en ningún caso el volumen de agua utilizado, por esta razón no se puede determinar el peso total de sólido empleado. Es importante establecer que se requiere utilizar volúmenes pequeños para que no se requiera de una gran cantidad de sólido, lo cual limita la aplicación del método en la caracterización de sólidos de los cuáles se dispone de poca muestra, como es el caso de catalizadores. Sánchez-Castillo (1993) propuso utilizar 20 mL de solución; de esta forma se necesitarán alrededor de 4 g de sólido, pero esta cantidad es aún limitante en la caracterización de algunos catalizadores.

Los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio de pH después de la adición de la muestra dependen de la naturaleza de la muestra. Schwarz et al. (1988) determinaron que el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio en muestras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y mezclas (físicas y químicas) de ambos es de 1 día; Brady et al. (1991) encontraron que el equilibrio de pH en muestras de $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ también se alcanzó en 24 h. Sánchez-Castillo (1993) determinó que el tiempo requerido en muestras del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de 24 h y que, al igual que en el trabajo de Schwarz et al. (1988), se observó que el cambio más importante de pH se da en los primeros minutos después de la adición.

Sánchez-Castillo (1993) mostró que el PCC de muestras del tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no es afectado por el pH inicial de la solución; las mediciones realizadas en soluciones amoniacales de pH inicial de 9, 7 y pH de 5.9 (pH del agua tridestilada utilizada) conducen prácticamente al mismo PCC; las diferencias encontradas no son mayores al 5 %. Por otra parte, la adición de electrólitos que no se adsorban sobre el sólido se recomienda para compensar la baja fuerza iónica a bajos contenidos de masa, lo que dificulta la medición del pH (Subramanian et al. 1988).

El efecto del tamaño de partícula también fue estudiado por Sánchez Castillo (1993), quién concluyó que para diferentes tamaños de

partículas menores de malla 200 conducen a los mismos resultados y sugiere utilizar partículas malla 400 para favorecer el establecimiento del equilibrio entre el sólido y la solución.

El efecto de la calcinación como tratamiento previo ha sido estudiado por Schwarz et al. (1988) y Sánchez-Castillo (1993). Schwarz et al. calcinaron las muestras a 770 K para demostrar la importancia de un pretratamiento térmico de los óxidos en la determinación del PCC. Sánchez-Castillo mostró que existen diferencias de un 8 % entre el PCC de las muestras calcinadas a 773 K en presencia de aire con respecto a las no calcinadas ; se requiere entonces de una estandarización en el pretratamiento de la muestra para evitar diferencias del PCC que puedan ser mal interpretadas.

6.1.5 Resultados de la medición del PCC en trabajos previos

En la mayoría de los casos, el PCC determinado por titulación de masa conduce a resultados similares a los encontrados por otras técnicas como titulación potenciométrica ácido-base ó electroforesis. A continuación se realiza un análisis más detallado en función de la naturaleza de la muestra .

6.1.5.1 γ -Alúmina

Algunos de los resultados más recientes de la determinación del PCC para la γ -Alúmina por titulación de masa son los siguientes:

Noh and Schwarz (1988) reportaron un PCC de 7.4, y de 7.8 cuando se calcina a 773 K por 16 h, lo que enfatiza la necesidad de un pretratamiento de la muestra para que los resultados sean comparables.

Subramanian et al. (1988) reportaron un PCC de 8.30 medido a 25 C; en un trabajo posterior Subramanian et al. (1989) indicaron que el PCC fue 7.2 medido a la misma temperatura; estas diferencias se pueden explicar dadas las diferencias en el método de preparación y posibles

impurezas presentes en la materia prima; además no solo la temperatura puede modificar el PCC, la presencia de algún electrolito en solución también lo puede afectar. Brady et al. (1990) reportaron un PCC de 8.50 y Sánchez-Castillo (1993) reportó un valor de 7.3 medido a 25 C.

En conclusión, se debe tratar de caracterizar siempre los soportes a impregnar bajo un tratamiento estándar, similar al que recibirán el resto de las muestras, para que los resultados sean comparables.

6.1.5.2 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kholler et al. (1992) utilizaron la titulación de masa para evaluar el PCC de catalizadores del tipo $\text{MoO}_3/\text{g-Al}_2\text{O}_3$. Sus resultados más importantes fueron:

i) Existen evidencias de que el PCC de algunas muestras es menor a 6.25, el valor comunmente aceptado para el MoO_3 puro.

ii) Existe una relación entre la naturaleza de las especies superficiales de las muestras hidratadas con la especiación que se puede identificar en una solución de Mo(VI) que tenga una concentración equivalente.

Sánchez-Castillo (1993) analizó también muestras de $\text{MoO}_3/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ y determinó que:

i) El PCC del MoO_3 es de 2.3 .

ii) Este resultado afecta radicalmente las interpretaciones que se han realizado sobre el estado de dispersión de MoO_3 sobre la $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ utilizando el valor previo de 6.25 .

iii) Cuestiona la aplicación de la técnica de titulación de masa en la caracterización de los catalizadores por la cantidad de muestra requerida

6.1.6 Propuestas en este trabajo

Las contribuciones que se realizan en este trabajo al método de titulación de masa son:

i) Establecer las condiciones adecuadas para realizar la medición del PCC con sólo 0.15 g de muestra, lo cuál hace la técnica más atractiva para aplicarse en la caracterización de catalizadores

ii) Modelar las curvas experimentales de titulación de masa

iii) Ratificar que el punto de carga cero del MoO_3 es 2.3.

6.2 Método Experimental

6.2.1 Preparación de la muestra

Todas las muestras soportadas se sometieron al tratamiento de calcinación descrito en la sección 4.3. Posteriormente las muestras fueron molidas en un mortero de ágata hasta que pasaron la malla 400.

6.2.2 Medición del PCC

Dada la existencia de las partículas en suspensión es difícil lograr la homogeneidad de las muestras y, en consecuencia, una lectura estable del pH. Este problema se acentúa al aumentar el contenido de sólido. Para disminuir las variaciones en la lectura del pH se estandarizó la medición de este, utilizando un agitador magnético a 600 rpm; la lectura final se consideró después de tres lecturas idénticas a intervalos de 5 minutos.

Se utilizaron 20 mL de agua desionizada a la cual se les mide el pH y la conductividad iniciales. La cantidad de óxido añadido en cada etapa fue de 0.01 g. Una vez añadida la muestra, el sistema se mantenía a temperatura constante de 25 °C y en agitación mecánica durante 24 h para alcanzar la condición de equilibrio.

6.3 Discusión de resultados

6.3.1 Metodología experimental

La validación de las nuevas condiciones propuestas para la técnica de titulación de masa en este trabajo se muestran en las Fig. 6.2 y 6.3, donde se comparan los resultados obtenidos para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con las anteriores condiciones.

En la Fig. 6.2 se requería al menos un 20% en sólido para alcanzar la condición del PCC; en la Fig. 6.3 se demuestra que con las modificaciones propuestas se pueden obtener los mismos resultados con solo 1.5% de

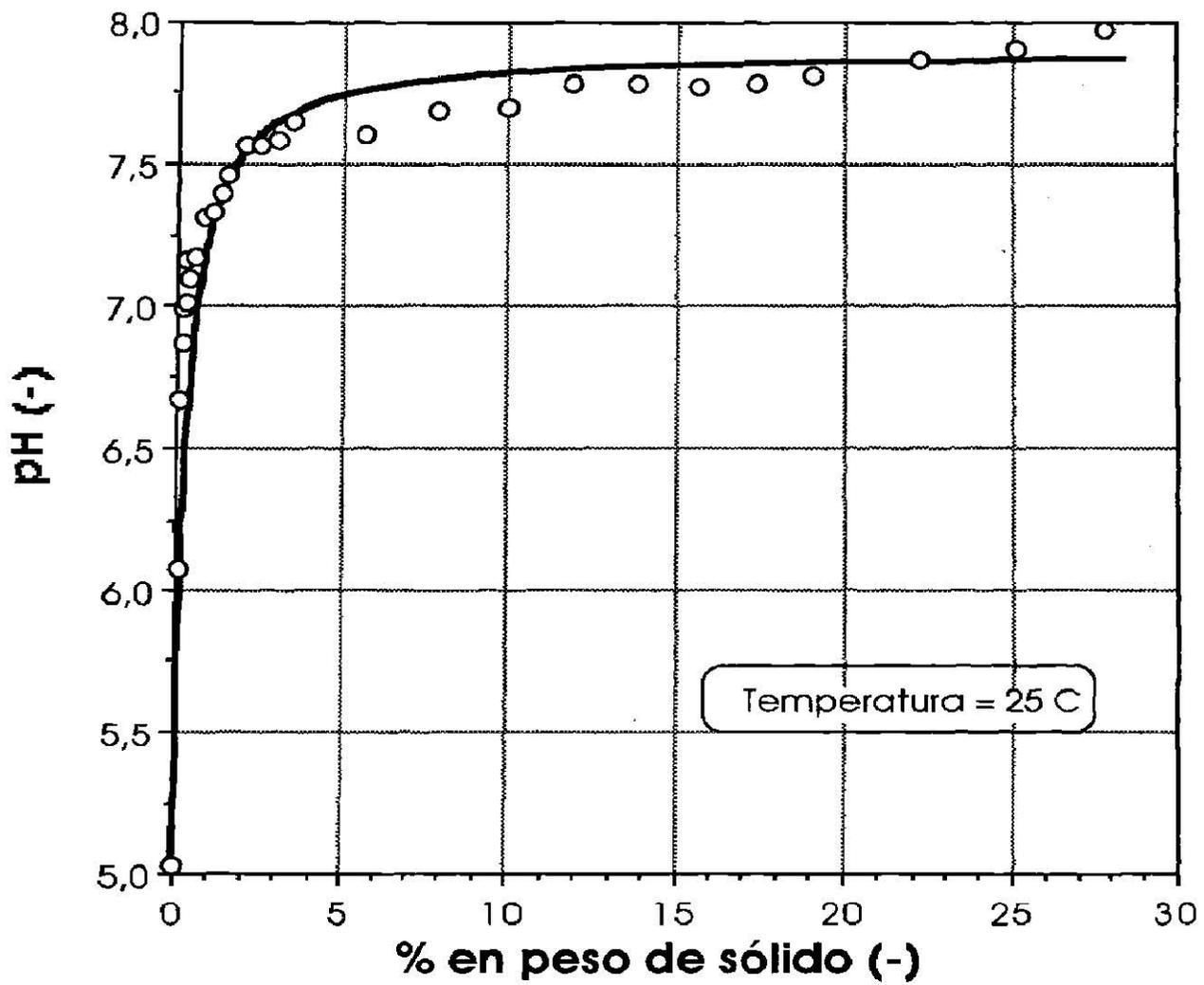


Fig. 6.2 Determinación del PCC de alúmina

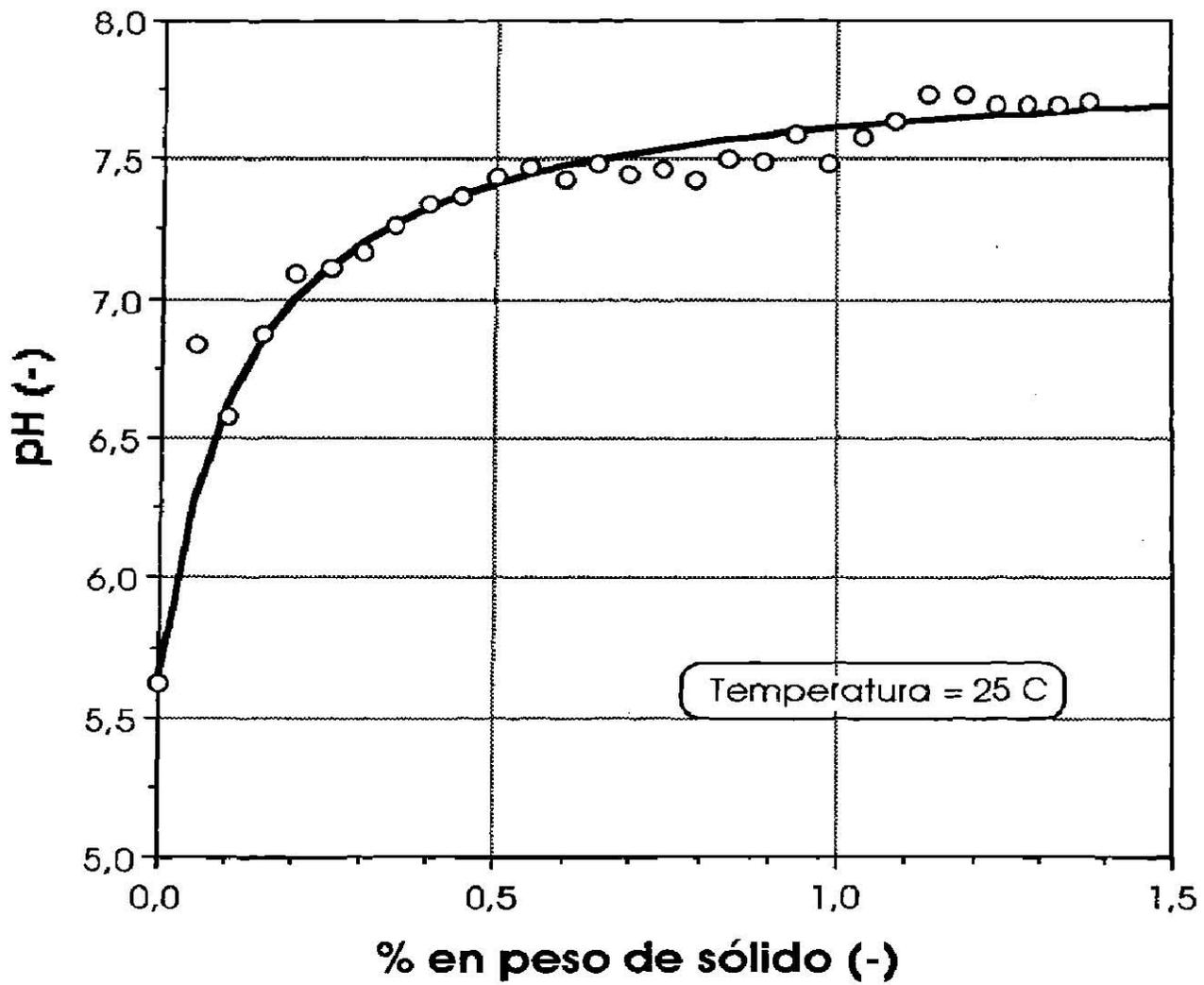


Fig. 6.3 Determinación del PCC de alúmina

sólido. Esto es muy importante porque reduce considerablemente la cantidad de sólido requerido para el análisis. Para optimizar en forma definitiva esta técnica solo se necesita evaluar los tiempos de adición para no requerir períodos tan prolongados en la medición del PCC.

6.3.2 Caracterización de las muestras soportadas

El análisis por titulación de masa de los muestras soportadas se realizó en tres series:

i) En la primera serie se analizaron γ - Al_2O_3 y las muestras E1 a E5. El pH inicial del agua desionizada fue de 5.62 y su conductividad de $1.47 \mu\text{mhos}$. El número máximo de adiciones requerido para alcanzar la condición del PCC en las muestras fue 21, a excepción de la γ - Al_2O_3 que necesitó 29 adiciones. Es decir, los porcentajes de masa fueron de 1.039 y 1.429 % respectivamente. Los datos se reportan en la Tabla 6.1 y los resultados se muestran en la Fig. 6.4 .

ii) En la segunda serie se analizaron las muestras E6, E7, E9, E10 y E11. El pH inicial de agua desionizada fue 4.1 y la conductividad de $3.49 \mu\text{mhos}$. En todas las muestras se hicieron 30 adiciones de 0.01 g a excepción de la muestra E11 que requirió 42 adiciones hasta alcanzar un % en masa de 2.056 %. Los datos experimentales se reportan en la Tabla 6.2 y los resultados en la Fig. 6.5 .

iii) En la tercera serie se analizaron las muestras E8, E11, E12 y MoO_3 . El pH inicial del agua desionizada fue de 5.033 y la conductividad de $3.75 \mu\text{mhos}$. Los datos experimentales se reportan en la Tabla 6.3 y los resultados en la Fig. 6.6 .

En la mayoría de las muestras en las cuales el PCC es mayor al pH inicial existe un aumento muy pronunciado del pH en las dos primeras adiciones; posteriormente, el pH continua aumentando en forma gradual hasta alcanzar la condición del PCC. Un comportamiento análogo pero

Tabla 6.1 Datos Experimentales de la Titulación de masa para la Primera Serie

Masa acumulada (g)	%Masa acumulada (%)	pH de la suspensión					
		Alúmina (-)	E1 (-)	E2 (-)	E3 (-)	E4 (-)	E5 (-)
0	0,000	5,619	5,619	5,619	5,619	5,619	5,619
0,01	0,050	6,837	6,396	6,498	6,476	6,684	6,069
0,02	0,100	6,576	6,451	6,571	6,575	6,733	6,133
0,03	0,150	6,871	6,603	6,578	6,582	6,715	6,060
0,04	0,200	7,094	6,678	7,051	6,676	6,927	6,183
0,05	0,249	7,108	6,773	6,981	6,779	6,978	6,216
0,06	0,299	7,166	6,842	6,939	6,893	7,068	6,366
0,07	0,349	7,263	6,865	7,016	6,976	7,177	6,353
0,08	0,398	7,336	6,874	7,026	7,029	7,230	6,421
0,09	0,448	7,373	6,934	7,217	7,061	7,245	6,445
0,1	0,498	7,434	6,946	7,255	7,095	7,307	6,511
0,11	0,547	7,470	6,972	7,239	7,099	7,229	6,460
0,12	0,596	7,422	6,901	7,232	7,136	7,295	6,501
0,13	0,646	7,484	6,925	7,222	7,199	7,305	6,485
0,14	0,695	7,448	6,955	7,263	7,198	7,325	6,483
0,15	0,744	7,469	6,955	7,246	7,188	7,377	6,517
0,16	0,794	7,424	6,957	7,273	7,222	7,371	6,501
0,17	0,843	7,502	6,991	7,286	7,182	7,372	6,513
0,18	0,892	7,497	6,981	7,251	7,173	7,398	6,534
0,19	0,941	7,586		7,312	7,196	7,412	6,578
0,2	0,990	7,483		7,272	7,120	7,401	6,578
0,21	1,039	7,581		7,337	7,222	7,435	6,568
0,22	1,088	7,640					
0,23	1,137	7,730					
0,24	1,186	7,735					
0,25	1,235	7,698					
0,26	1,283	7,695					
0,27	1,332	7,696					
0,28	1,381	7,703					

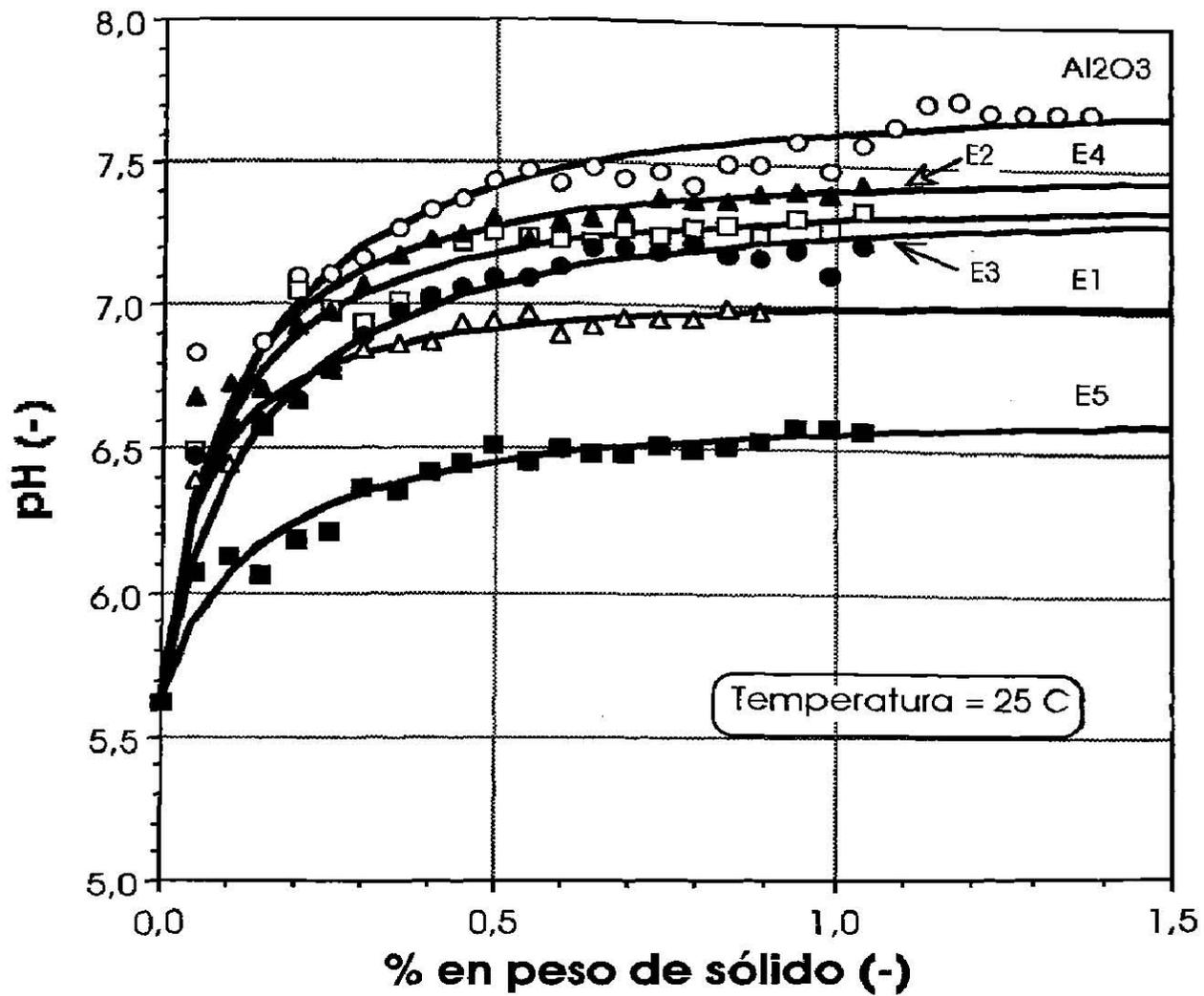


Fig. 6.4 Determinación del PCC serie1

Tabla 6.2 Datos Experimentales de la Titulación de Masa para la Segunda Serie

Masa acumulada (g)	%Masa acumulada (%)	pH de la suspensión				
		E6 (-)	E7 (-)	E9 (-)	E10 (-)	E11 (-)
0	0,000	4,101	4,101	4,101	4,101	4,101
0,01	0,050	5,137	5,139	5,042	4,802	4,716
0,02	0,100	5,113	5,039	4,823	4,725	4,651
0,03	0,150	5,088	5,046	4,964	4,72	4,583
0,04	0,200	5,147	5,073	5,016	4,781	4,561
0,05	0,249	5,254	5,175	5,077	4,799	4,463
0,06	0,299	5,263	5,189	5,069	4,802	4,465
0,07	0,349	5,261	5,184	5,081	4,8	4,452
0,08	0,398	5,268	5,175	5,07	4,761	4,448
0,09	0,448	5,343	5,186	5,088	4,79	4,439
0,1	0,498	5,383	5,24	5,135	4,811	4,476
0,11	0,547	5,362	5,251	5,166	4,817	4,481
0,12	0,596	5,383	5,249	5,151	4,767	4,384
0,13	0,646	5,415	5,304	5,23	4,879	4,395
0,14	0,695	5,462	5,363	5,27	4,858	4,371
0,15	0,744	5,419	5,352	5,217	4,806	4,475
0,16	0,794	5,442	5,298	5,212	4,814	4,402
0,17	0,843	5,447	5,291	5,194	4,817	4,328
0,18	0,892	5,432	5,361	5,281	4,898	4,404
0,19	0,941	5,433	5,354	5,281	4,872	4,373
0,2	0,990	5,409	5,354	5,266	4,834	4,348
0,21	1,039	5,456	5,376	5,283	4,873	4,345
0,22	1,088	5,499	5,375	5,284	4,868	4,335
0,23	1,137	5,466	5,379	5,276	4,858	4,312
0,24	1,186	5,541	5,408	5,294	4,878	4,31
0,25	1,235	5,478	5,374	5,293	4,866	4,204
0,26	1,283	5,488	5,395	5,28	4,855	4,269
0,27	1,332	5,483	5,377	5,284	4,853	4,259
0,28	1,381	5,486	5,367	5,27	4,783	4,297
0,29	1,429	5,473	5,376	5,283	4,844	4,347
0,3	1,478	5,482	5,378	5,276	4,865	4,337
0,31	1,526					4,393
0,32	1,575					4,368
0,33	1,623					4,286
0,34	1,672					4,272
0,35	1,720					4,332
0,36	1,768					4,365
0,37	1,816					4,295
0,38	1,865					4,344

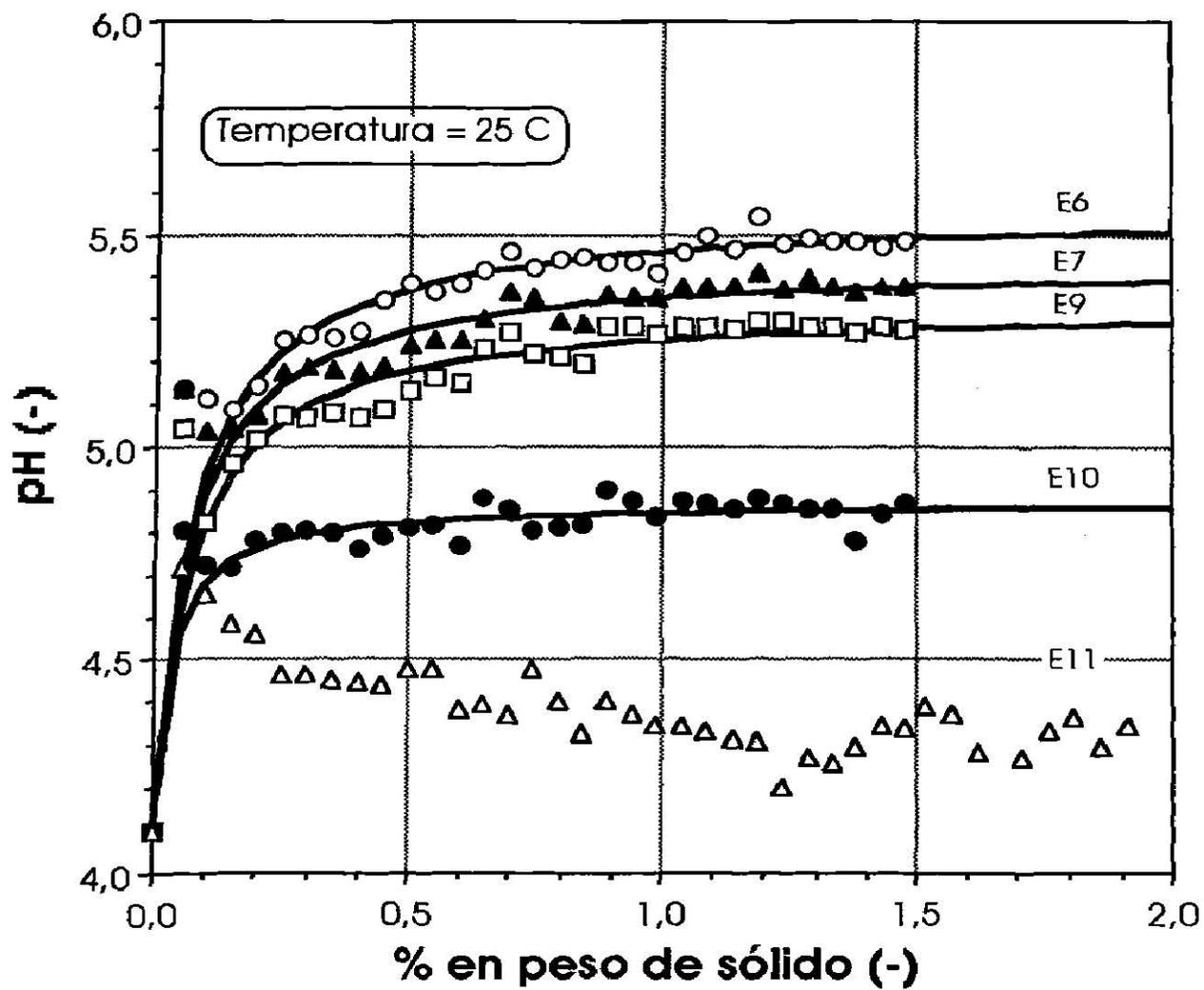


Fig. 6.5 Determinación del PCC serie 2

Tabla 6.3 Datos Exp. de Titulación de Masa ,Tercera Serie

MASA ACUMULADA (g)	% MASA ACUMULADA (%)	pH de la suspensión			
		E8 (-)	E12 (-)	MoO3 (-)	Alúmina2 (-)
0	0,000	5,033	5,033	5,033	5,033
0,01	0,050	4,732	4,458	2,962	6,075
0,02	0,100	4,756	4,416	2,626	6,668
0,03	0,150	4,912	4,646	2,569	6,87
0,04	0,200	4,984	4,597	2,511	6,99
0,05	0,249	4,985	4,485	2,497	7,159
0,06	0,299	4,939	4,449	2,491	7,007
0,07	0,349	4,982	4,445	2,509	7,098
0,08	0,398	4,96	4,387	2,494	
0,09	0,448	4,966	4,353	2,437	
0,1	0,498	4,953	4,316	2,541	
0,11	0,547	4,938	4,256	2,469	7,171
0,12	0,596	5,004	4,281	2,471	
0,13	0,646	5,048	4,304	2,463	
0,14	0,695	5,047	4,33	2,448	
0,15	0,744	5,142	4,299	2,428	
0,16	0,794	5,162	4,277	2,424	7,308
0,17	0,843	5,177	4,325	2,404	
0,18	0,892	5,081	4,266	2,425	
0,19	0,941	5,101	4,268	2,422	
0,2	0,990	5,154	4,252	2,434	
0,21	1,039	5,184	4,221	2,414	7,326
0,22	1,088	5,126	4,162	2,395	
0,23	1,137	5,161	4,17	2,414	
0,24	1,186	5,161	4,173	2,386	
0,25	1,235	5,167	4,186	2,384	
0,26	1,283	5,186	4,198	2,387	7,394
0,27	1,332	5,17	4,153	2,351	
0,28	1,381	5,168	4,134	2,391	
0,29	1,429	5,19	4,142	2,386	
0,3	1,478	5,183	4,09	2,401	
0,31	1,520				7,46
0,41	2,008				7,562
0,51	2,486				7,567
0,61	2,960				7,588
0,71	3,428				7,65
1,07	5,075				7,606
1,71	7,877				7,688
2,21	9,950				7,701
2,71	11,933				7,787
3,21	13,830				7,786
3,71	15,647				7,772
4,21	17,380				7,784
4,71	19,060				7,811
5,71	22,209				7,866
6,71	25,121				7,901
7,71	27,820				7,967

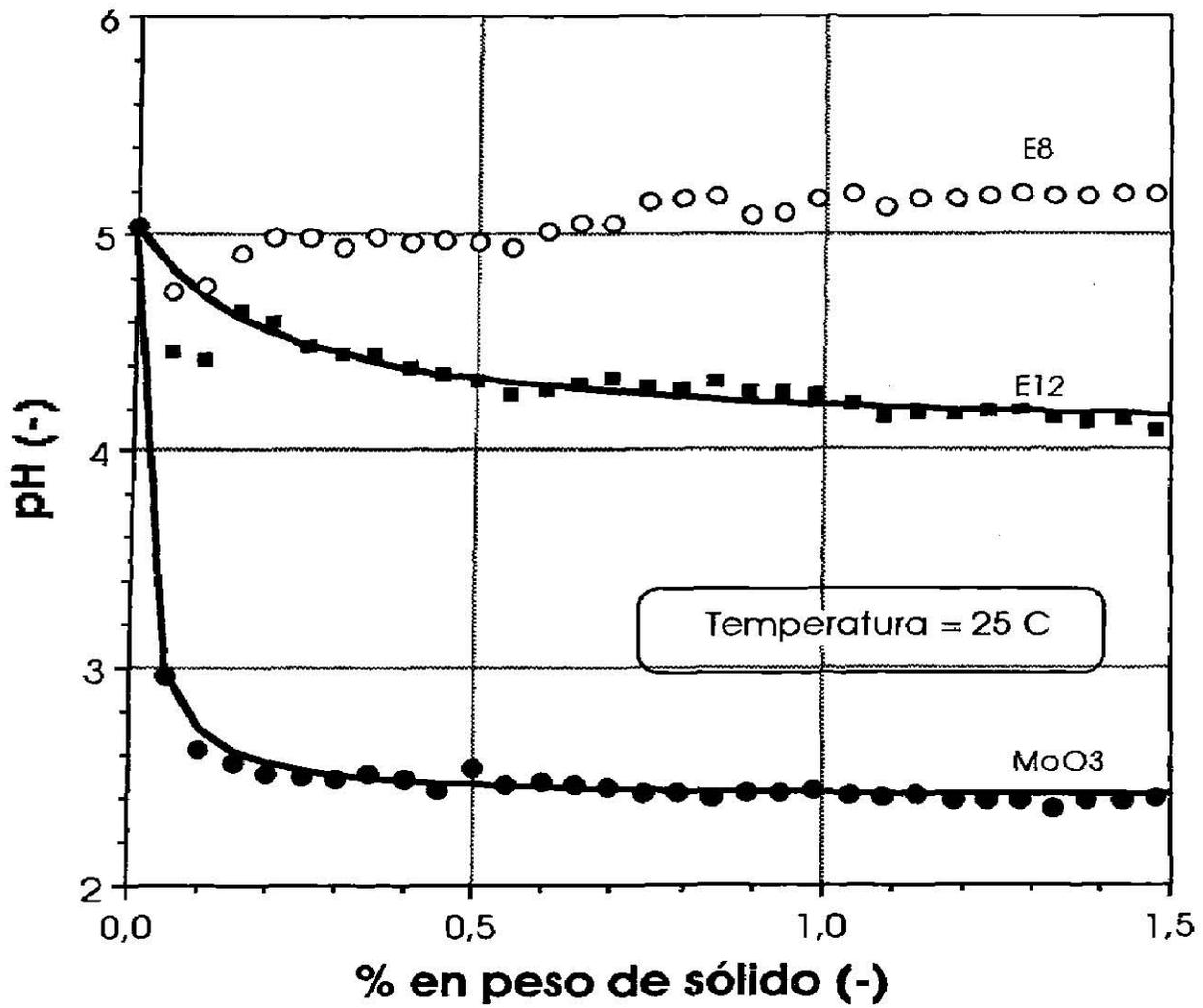


Fig. 6.6 Determinación del PCC serie 3

en sentido descendente se observa en las muestras cuyo PCC es menor al pH inicial. En algunas muestras E8 y E11 se observó un comportamiento anómalo en el primer y segundo datos, en el cual no es el esperado de acuerdo con la mayoría de los datos obtenidos y contradice el fundamento de la técnica. Una posible causa de estas desviaciones puede ser que las mediciones de pH correspondientes se realizaron fuera de la condición real del equilibrio, o bien un posible error en la medición del pH. Se debe hacer notar que en estas condiciones se requiere de tiempos largos, hasta 1 h, para lograr la estabilidad en la medición de pH.

Dado el comportamiento observado en la mayoría de las curvas se propuso un ajuste de los datos por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{pH} - \text{pH}_o = \frac{K \text{ PCC}^* (\% \text{ masa})}{1 + K (\% \text{ masa})} \quad (6.1)$$

Esta ecuación satisface las condiciones límite observadas en los datos experimentales:

i) A muy bajos contenidos de sólido, el % en masa es muy bajo y se puede proponer que:

$$1 \gg K(\% \text{ masa}) \quad (6.2)$$

por lo cual, la Ec. (6.1) se simplifica a:

$$\text{pH} - \text{pH}_o = K \text{ PCC}^* (\% \text{ masa}) \quad (6.3)$$

que es la región inicial que corresponde al aumento (ó a la disminución del pH) en las primeras adiciones de muestra.

ii) Para mayores contenidos de sólido, el % de masa aumenta, y se puede proponer que:

$$1 \ll K (\% \text{ masa}) \quad (6.4)$$

por lo cual la Ec. (6.1) se simplifica a:

$$\text{pH} - \text{pH}_0 = \text{PCC}^* \quad (6.5)$$

es decir, no existe variación en el pH de la solución independientemente de que se realicen nuevas adiciones de muestra, aumentando el % en masa. La condición límite definida por la constante PCC^* está asociada al PCC de la muestra:

$$\text{PCC}^* = \text{PCC} - \text{pH}_0 \quad (6.6)$$

Los parámetros PCC^* y K se pueden determinar en cada análisis por medio de un ajuste lineal de los datos experimentales. La ecuación utilizada para este cálculo fue:

$$\frac{\% \text{ masa}}{\text{pH} - \text{pH}_0} = \frac{1}{\text{PCC}^*} \% \text{ masa} + \frac{1}{K \text{PCC}^*} \quad (6.7)$$

y los valores de los parámetros se reportan en la Tabla 6.4

Se puede establecer que los PCC determinados experimentalmente coinciden dentro de un margen de error no mayor al 6% con los calculados por el modelo propuesto, tal como se muestra en la Fig. 6.7. Así mismo, se trató de establecer la dependencia del parámetro K con respecto a la rapidez con la cual se puede alcanzar la condición del PCC en función de la cantidad de masa agregada; no se obtuvieron resultados conclusivos. Sin embargo, una propuesta concreta es realizar mediciones del PCC utilizando diferentes cantidades de muestra en cada etapa que permita establecer las condiciones mas adecuadas para el análisis.

Tabla 6.4 Parámetros del Ajuste de Datos del PCC
de Muestras Soportadas

	Contenido de	PCC	PCC	PCC*	K
Muestra	Molibdeno	Experimental	Teórico		
	(% peso Mo)	(-)	(-)	(-)	(-)
Alúmina 1	0,000	7,699	7,808	2,189	0,111
Alúmina 2	0,000	7,880	7,897	2,864	0,289
E1	1,074	6,952	7,110	1,492	0,076
E2	0,739	7,282	7,607	1,988	0,147
E3	0,674	7,195	7,467	1,848	0,139
E4	0,320	7,394	7,646	2,026	0,119
E5	2,100	6,952	6,831	1,212	0,024
E6	5,700	6,542	5,557	1,455	0,074
E7	5,960	5,480	5,432	1,331	0,069
E8	7,160	5,370	5,332	-3,783	-0,777
E9	6,021	5,280	5,117	1,231	0,072
E10	7,900	4,960	4,869	0,766	0,030
E11	10,070	4,860	4,294	0,192	0,142
E12	11,520	4,320	4,052	-0,988	0,200
MoO3	100,000	2,511	2,383	-2,651	0,015

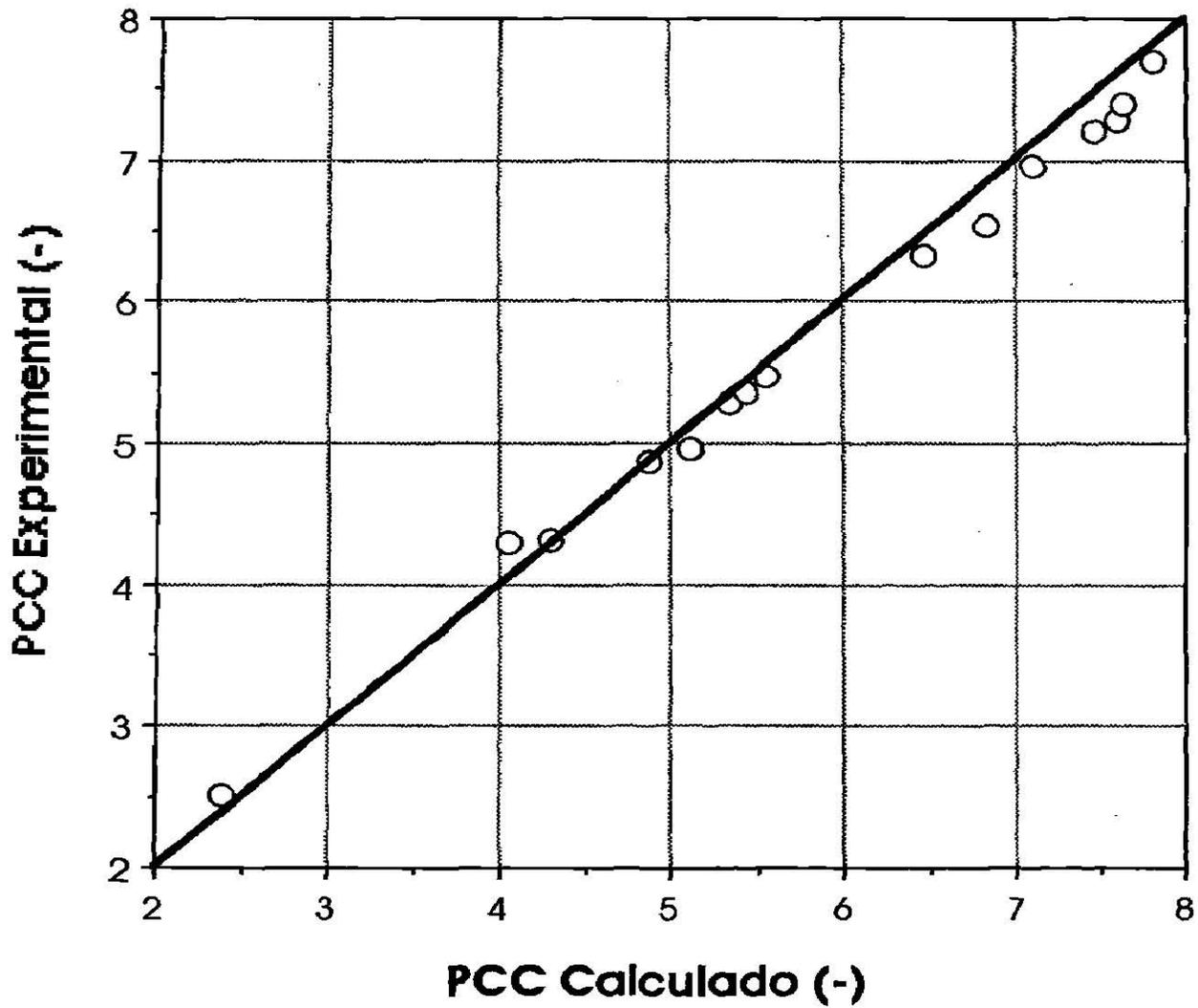


Fig. 6.7 Desviación del PCC experimental respecto al PCC calculado

6.4 Análisis del estado de dispersión del molibdeno sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La Fig. 6.8 muestra la variación del PCC con el contenido de molibdeno, expresado como % en peso de Mo, y con el pH inicial de la solución de impregnación.

De acuerdo con lo predicho teóricamente, el PCC de las muestras soportadas varía entre el PCC de las especies puras, el soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con PCC de 7.84) y la especie a soportar (en principio el MoO_3 , cuyo PCC es 2.3).

Es de esperar que a medida que el molibdeno vaya recubriendo en forma de monocapa al soporte y que la especie superficial no cambie, el PCC de la muestra soportada disminuirá en forma lineal; en principio, si fuera posible alcanzar un recubrimiento de monocapa, el PCC de la muestra preparada sería idéntico al PCC de la fase soportada. De la Fig. 6.8 resultan las siguientes conclusiones:

i) Para las muestras impregnadas con una solución de pH inicial de 10 la fracción recubierta es mínima, puesto que el PCC es muy próximo al de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ii) Si se analizan únicamente las muestras impregnadas con una solución de pH inicial de 6.0, parece que es posible depositar el molibdeno en forma de monocapa. Sin embargo este análisis se tiene que realizar en conjunto con las muestras impregnadas con una solución de pH inicial de 10.0 e iguales cantidades de HPMA en solución.

Para el caso de la solución de 3 g, el contenido de molibdeno depositado y su estado de dispersión es mayor cuando el pH inicial de la solución de impregnación es de 2, como lo demuestra su menor PCC. Observaciones similares pueden realizarse para las soluciones de 6 y 9 g de HPMA. De esta forma los pH ácidos favorecen una mayor deposición y una mejor dispersión, quizás en forma de monocapa, del molibdeno sobre el soporte.

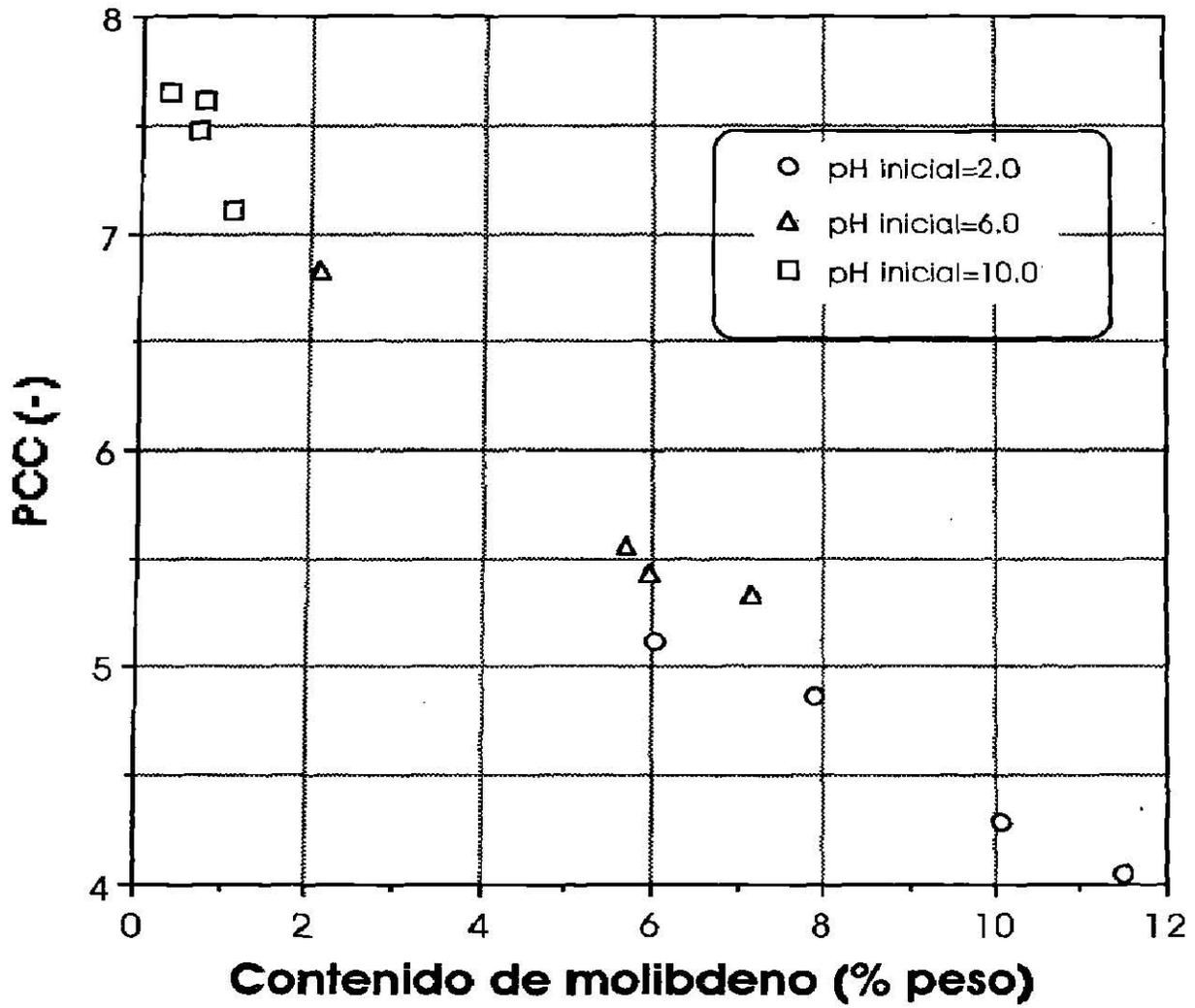


Fig. 6.8 PCC de muestras en función del contenido de molibdeno

La Fig 6.9 sugiere que probablemente el pH de la solución de impregnación, determine la especie soportada, es decir que el cambio en las pendientes de la figura quizás se deban a que la fase soportada sea diferente al MoO_3 , o bien que además de ser un óxido diferente sea distinta la dispersión para un mismo contenido de molibdeno en el sólido.

Esta conclusión debe realizarse mediante la identificación precisa de la especie superficial de molibdeno por medio técnicas como espectroscopias UV-Visible o de Laser-Raman.

Si la especie superficial es MoO_3 no será entonces posible alcanzar una monocapa sobre el soporte; pero si, por el contrario, la especie superficial no es MoO_3 sino otra especie coordinada a la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en forma distinta, entonces surge la posibilidad de haber alcanzado un recubrimiento de monocapa pero no de MoO_3 , sino de otra especie cuyo PCC coincide con el valor asintótico observado en la Fig. 6.8. Es mas, un razonamiento similar puede explicarse con algunas restricciones a la serie de impregnaciones realizadas a pH inicial de 6.0.

Se reconoce la necesidad de complementar la caracterización de las muestras soportadas para poder concluir en forma definitiva sobre el efecto que puede tener el pH y la concentración de precursor en el estado de dispersión de la especie soportada.

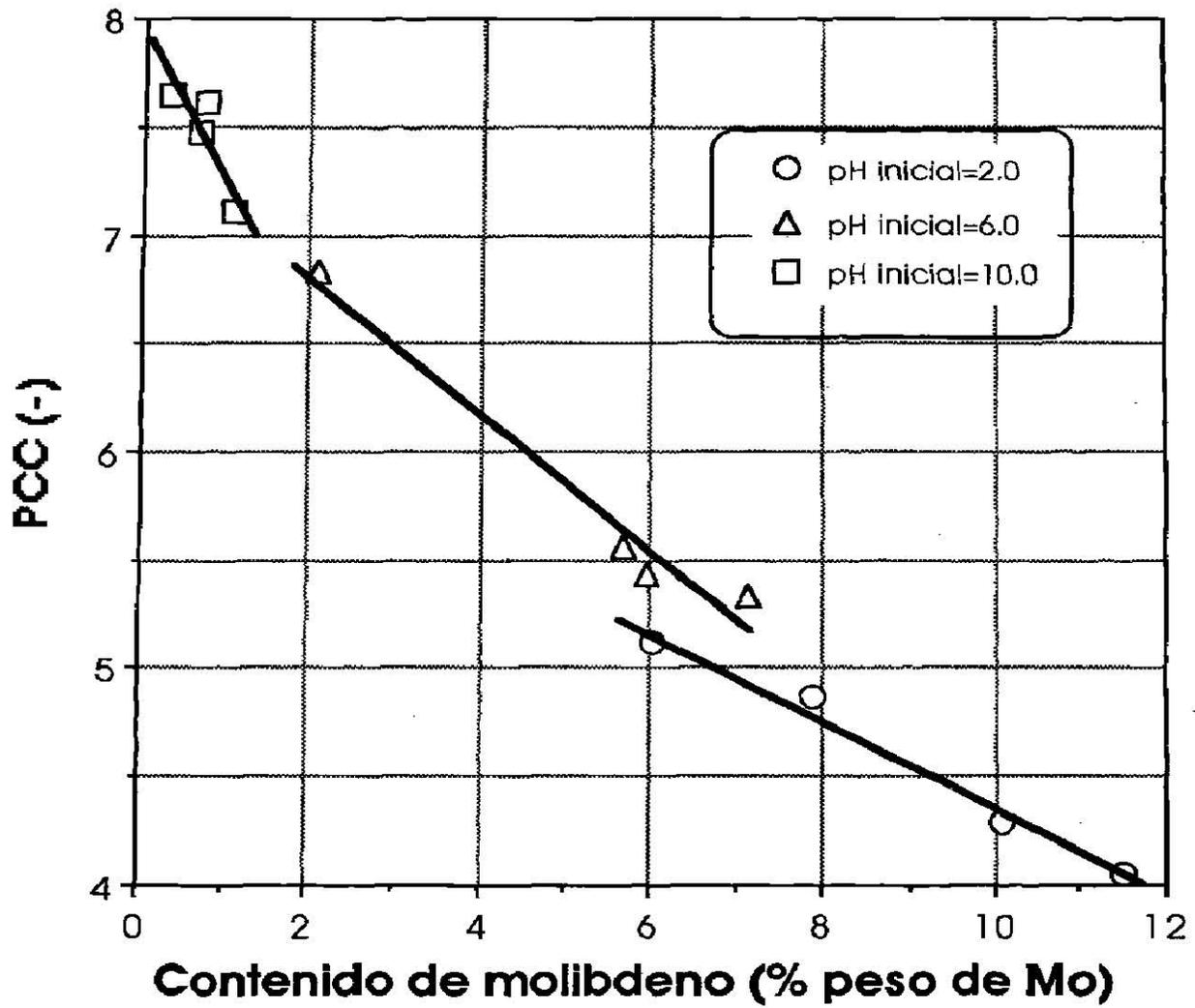


Fig. 6.9 Tendencia del PCC de muestras

7 CONCLUSIONES GENERALES

- i) Se reconoce que el método de adsorción de equilibrio puede propiciar las condiciones más adecuadas para una adsorción específica del metal en solución, que conduzca a una óptima dispersión en el óxido soportado. Los factores a controlar en el método son: la selección adecuada de las condiciones de impregnación, favorecer un buen contacto en la interfase óxido-solución y las condiciones de lavado y calcinación de la muestra soportada.
- ii) Se realizó la caracterización del soporte y de la solución de impregnación para establecer las condiciones óptimas de impregnación.
- iii) Se prepararon muestras de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo a las condiciones seleccionadas para verificar la predicción. La caracterización de las soluciones de impregnación no coincidió con la especiación predicha en el diagrama de especiación, el cual debe recalcularse en condiciones semejantes a las existentes durante la impregnación. A pesar de estas diferencias, el diagrama permitió explicar cualitativamente la causa de la mayor deposición y mejor dispersión del molibdeno sobre la alúmina a pH ácidos, la cual está definida por interacciones del tipo electrostático.
- iv) La caracterización de las muestras soportadas por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible mostraron la presencia de molibdeno tetraédrico para muestras con contenidos de molibdeno menores 3% en peso y de molibdeno octaédricamente coordinado para contenidos mayores.
- v) Los resultados de titulación de masa permitieron optimizar las condiciones del análisis, requiriendo una menor cantidad de muestra; confirmaron que el PCC del MoO_3 puro es de 2.3 y permitieron establecer que las muestras preparadas a pH ácidos presentan una mayor grado de

dispersión sobre el soporte.

vi) Se hacen las siguientes propuestas experimentales como alternativas para lograr un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren durante la impregnación y complementar la caracterización de las muestras soportadas:

a) Replantear el análisis de la especiación, así como la determinación del punto isoiónico de Mo(VI) en solución incluyendo los posibles equilibrios que se establecen entre los iones de molibdeno y el electrolito, así como el efecto de la temperatura y de la fuerza iónica. Determinar las constantes de equilibrio por medio de un análisis numérico de los espectros de UV-Vis característicos de la solución, a diferentes pH y concentración del precursor.

b) Establecer, a partir de estudios cinéticos, estabilidad en las soluciones de HPMA por medio de espectroscopía UV-Visible. Complementar la caracterización de las soluciones de impregnación por otras técnicas.

c) Realizar impregnaciones a pH específicos que permitan verificar la naturaleza de la impregnación; disminuir los posibles efectos difusionales, impregnado partículas, de diferentes tamaños y evaluar el efecto de distintos precursores de Mo(VI).

d) Monitorear el avance de la impregnación midiendo simultáneamente los cambios en el pH y concentración de la solución de impregnación.

e) Evitar el lavado de muestras después del filtrado, y separar la solución de la muestra por medio de centrifugación.

f) Complementar la caracterización de las superficiales por medio de espectroscopía de Infrarojo y Laser Raman y por medio de difracción de rayos X.

g) Verificar la dispersión de la fase activa por medio de otra técnica (electroforesis).

BIBLIOGRAFIA

Aveston, J., Anacker, E. W., and Johnson, J. S.
Inorg. Chem. 3, 735 (1964)

Brady R.L., Southmayd, Contescu C., Zhang R. and Schwarz J.A.
" Surface area Determination of Supported Oxides: WO_3/Al_2O_3 "
Journal of Catalysis 129 (1991) 195-201

Cruywagen J. J. and Heyns J. B. B.
" Spectrophotometric Determination of the Thermodynamic Parameters
for the First Two Protonation Reaction of Molybdate "
Journal of Chemical Education, Vol. 66, No. 10 (1989)

Gil-Llambías F., Escudey Castro A., López-Agudo A. and García-Fierro J.
" Multilayer structure of molybdena/ γ -Alumina catalysts Prepared Using
different Methods "
Journal of Catalysis(1984) , 90, 323-328

Högfeldt E.
" Stability Constants of Metal Ion Complexes "
IUPAC Chemical Series, 1975, No. 21 Part A , 62-63

Honig, D. S., and Lesniak, P. J. B.
Inorg. Chem. 11, 65 (1972)

Kholler S., Ekerdt J., Kim D. and Wachs I.
" Relationship between structure and point of zero surface charge for
molybdenum and tungsten oxides supported on alumina "
Catalysis Letters (1992) , 16, 231-239

López-Agudo A., López-Cordero R. and Gil-Liambías F.

" Temperature Programmed Reduction and Zeta Potential Studies of the Structure of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Mo/SiO_2 Catalysts "

Applied Catalysis (1991), 74, 125-136

Matsuoka Y., Niwa M. and Murakami Y.

" Surface Properties of Supported Molybdenum Catalysts "

J. Phys. Chem. (1990), 94, 1477-1482

Noh J.S and Schwarz J.A.

"Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration"

Journal of Colloid and Interface Science, (1989), 130, 157-164

Perrin D. D.

" Ionization Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution "

IUPAC Data Chemical Series, 1992, No. 21, 70-71

Sánchez-Castillo M. A.

Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, México, 1993

Spanos N., Vordonis L., Kordulis C., Koutsoukos P. and Lycourghioyis L.

" Molybdenum-Oxo Species Deposited on Alumina by Adsorption I: Mechanism of the Adsorption "

Journal of Catalysis, 124, 301-314 (1990)

Spanos N., Vordonis L., Kordulis C., Koutsoukos P. and Lycourghioyis L.

" Molybdenum-Oxo Species Deposited on Alumina by Adsorption II: Regulation of the Surface Mo^{VI} Concentration by Control of the Protonated Surface Hydroxyls "

Journal of Catalysis, 124, 315- 323 (1990)

Stumm W.

Chemistry of the Solid-Water Interface, 1992, 15-16

Stumm W. & Morgan J. J.
Aquatic Chemistry 2nd. Ed., 1981, 135

Subramanian S., Noh J. S. and Schwarz J. A.
"Determination of the Point of Zero Charge of composite Oxides"
Journal of catalysis, 114, 433-439 (1988)

Subramanian S., Noh J. S. and Schwarz J. A.
" The Temperature dependence of the Point of Zero Charge of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
 SiO_2 , and Physical Mixtures "
Journal of catalysis, 117, 512-518 (1989)

Tsigdinos G. A., Chen H. and Streusand B.
" Molybdate Solutions Preparation, Stability, Adsorption, Properties, and
Characterization "
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 20, No.4, 619-623 (1981)

Toru Ozeki, Hiroshi Kihara, and Seiichiro Hikime
" Studies of Raman Spectra and equilibria of Isopolymolybdate Ions in
Aqueous Acidic Solutions by Factor Analysis "
Anal. Chem., Vol. 59, No. 7 (1987)

Toru Ozeki, Hiroshi Kihara, and Seiichiro Hikime
" Study of Equilibria in 0.03 mM Molybdate Acidic Aqueous Solutions by
Factor Analysis Applied to Ultraviolet Spectra "
Anal. Chem., Vol. 60, No. 19 (1988)

Wang L. and Hall W.K
" On the genesis of Molybdena-Alumina Catalysts"
Journal of Catalysis, 66, 251-255 (1980)

Wang L. and Hall W.K

" The preparation and Genesis of Molybdena-Alumina and Related Catalyst Systems "

Journal of Catalysis, 77, 232-241 (1982)

Williams C., Ekerdt J., Jheng J., Hardcastle F. and Wachs I.

" A Raman and ultraviolet Difuse Reflectance spectroscopic Investigation of Alumina-supported Molybdenum Oxide"

J. Phys. Chem. , 95, 8791-879 (1991)

