



**Propiedades de los catalizadores
de óxidos de vanadio y fósforo
preparados en medio orgánico**

Propiedades de los catalizadores de Oxidos de Vanadio y Fósforo preparados en medio orgánico

Por: Aquiles Ocampo G.,
Departamento de Ingeniería Química,
Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

Resumen

Tres muestras de catalizadores VPO preparadas por vía orgánica fueron analizadas por XRD, IR y titulación. Se encontró que para una relación P:V = 1, los precursores están conformados por cristales de $\text{VOHPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ y los catalizadores calcinados por $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Para la relación P:V menor que 1.0, el precursor presentó cristales de V_2O_5 y de $\text{VOHPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$; el calcinado, además de V_2O_5 , presentó $\beta\text{-VOPO}_4$ y la fase B'. El número de oxidación del calcinado con relación P:V menor que uno fue de 4.9 y los correspondientes a la relación igual a uno fueron cercanos a 4.2, lo que demuestra la estabilización del V(IV) con el aumento de la relación P:V. Una evaluación catalítica preliminar del calcinado C_1 parece mostrar selectividades mucho más bajas que las reportadas en la literatura.

Introducción

Los catalizadores de óxidos de vanadio y fósforo han presentado un desarrollo muy notable principalmente a partir de la década del 70, cuando la ruta para producir anhídrido maleico fue cambiando gradualmente, de la originaria a partir de benceno, en favor de la actual a partir de hidrocarburos C_4 , especialmente n-butano. Estos últimos se hacen cada vez más atractivos desde el punto de vista económico, no sólo por la elevada diferencia de precios con relación al benceno, sino también porque no presentan los problemas de contaminación que tiene este último compuesto.

El estudio de estos catalizadores se ve incentivado, además, por su posible uso en otras reacciones de reducción-oxidación (redox), como la producción de vinil-metil-cetona (1) y de ácido acrílico (2).

Entre los procedimientos de preparación de catalizadores VPO, se destacan dos métodos generales. En el primero, el compuesto que contiene el V(V), generalmente V_2O_5 , se disuelve en agua y se somete a la acción reductora de un ácido, comúnmente ácido clorhídrico y finalmente se le agrega ácido ortofosfórico para ajustar la relación P:V

deseada. El segundo método difiere del anterior en que usa un solvente orgánico, que generalmente es a la vez el reductor.

En cada uno de estos procedimientos, las condiciones de preparación imparten propiedades al catalizador, sin que hasta el presente se conozca algún estudio sistemático que determine el efecto de cada una de las variables de preparación en la estructura cristalina resultante. Lo que sí se ha definido, es que la preparación vía orgánica imparte a los catalizadores mayor área superficial, mejor estabilidad del V(IV), y permite una reacción a menor temperatura o utilizar concentraciones mayores de n-butano (3). Tanto para los catalizadores preparados vía acuosa como para los obtenidos vía orgánica, la relación P:V es importante para la estabilización del V(IV) (4, 5, 6, 7, 8). Vale la pena anotar que los catalizadores comerciales tienen números de oxidación que oscilan entre 4.0 y 4.5 (9).

Se han identificado varias fases formadas durante la preparación de estos catalizadores. El precursor presenta especialmente dos fases: el fosfato ácido de vanadilo hemihidratado, $\text{VOHPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, y el fosfato diácido de vanadilo, $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, o fase E (6,8,10). En el catalizador activado se ha reportado la identificación de varias fases, las más comunes son el pirofosfato de vanadilo, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, y las fases B y β que parecen ser las fases activas y que presentan difractogramas con espaciamentos (d) muy próximos; otras fases reportadas como β^* , β' (11) y $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ (9), no parecen tener propiedades catalíticas apreciables. Trifiro y col. (6,7) han encontrado intertransformaciones entre estas fases. Se ha indicado, además, la existencia de formas amorfas que dependen del procedimiento de preparación y activación (5,12). Todavía existen discrepancias en cuanto a si los catalizadores preparados por vía orgánica son más activos por su mayor área superficial, o si son los cambios que se presentan en su estructura los que modifican el número de sitios activos.

El mecanismo y cinética de la reacción de 1-buteno a anhídrido maleico ha sido propuesto por varios autores (13, 14, 15). Suponen que para la oxidación a butadieno se aplica una ecuación de rata basada en el modelo de Langmuir-Hinshelwood, tomando como control de rata la reacción del oxígeno adsorbido y el buteno gaseoso, y aplicación del modelo redox de Mars-Van Krevelin. Se supone que en la formación de anhídrido maleico a partir de n-butano, se forman como intermedios los dos compuestos anteriores, y éstos se convierten a furano, el que a la vez se transforma en anhídrido maleico. Los estudios cinéticos a partir de n-butano muestran que la ecuación obtenida sigue igualmente el modelo Langmuir-Hinshelwood (15,16,17). Centi y Col. (15) plantean como mecanismo la existencia de dos cuplas redox; la primera corresponde a la oxidación-deshidrogenación de n-butano a olefinas en la que intervienen V(III)-V(IV), y la segunda a la síntesis de anhídrido maleico a partir de las olefinas, asignado a V(IV)-V(V).

Experimental

Los catalizadores fueron preparados siguiendo el procedimiento descrito por Busca y col. (10): 15 g. de V_2O_5 al 99.5% (Mallinckrodt) se agregaron a 90 ml de isobutil alcohol y 60 ml de bencil alcohol. Se sometieron a ebullición a 110°C por 3 horas con reflujo y agitación; la solución tornó de café a un color negro, atribuido al VO_2 formado. Se dejó en agitación sin calentamiento durante la noche. Luego se agregaron 15 g. de $\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ al 85% y 2.41 g. de P_2O_5 , para completar una relación P:V de 1.0. Se calentó y dejó en ebullición por 2 horas; la suspensión tomó coloración azul. Luego de enfriar, filtrar y lavar

con agua, se dejó secar en estufa a 157°C por 24 horas; el precursor así obtenido se denominará P_1 . El precursor P_2 se obtuvo por un procedimiento similar a P_1 , pero con un tiempo de reducción de 6 horas, una relación P:V de 0.9 y el ácido ortofosfórico se agregó en caliente. El precursor P_3 se obtuvo de manera similar a P_1 , pero el tiempo de reducción fue de 6 horas.

Las muestras calcinadas C_1 , C_2 y C_3 se obtuvieron por calentamiento lento de sus respectivos precursores P_1 , P_2 y P_3 , desde 150°C hasta 400°C por 3 horas.

El estado de oxidación fue determinado empleando un método volumétrico, mediante dos titulaciones con $KMnO_4$, una para oxidar el vanadio presente en estado reducido y otra para oxidar todo el vanadio una vez reducido con sal de Moher.

El área superficial y el volumen de poros fueron determinados en un poro-analizador Micromeritics 2100 E.

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Rich Seifert ISO-Debyelex 2002.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrómetro Perkin-Elmer 530B, usando un disco de soporte de KBr.

Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-35C.

Los estudios de actividad se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 4 cm de longitud y 6 mm de diámetro, unido a un tubo en U del mismo material y diámetro. El sistema fue calentado en un horno de lecho fluidizado de arena a la temperatura de reacción; ésta se mide mediante una termocupla de hierro constantano unida a la pared exterior del reactor. A la salida del reactor se mantiene una temperatura mínima de 150°C mediante una cinta calefactora, para evitar condensación de vapores antes de la entrada al cromatógrafo. El cromatógrafo emplea un sistema de dos columnas en serie: una rellena con Porapak QS que separa los gases del AM y la segunda con Porapak Q que separa butano, agua y aire.

Resultados y Discusión

Es de observarse que aunque el método de preparación de P_1 corresponda al reportado por Busca y col. (10), la forma cristalina parece que se ajusta mejor a los obtenidos por ellos con una variación al método de preparación (precursor d). El precursor P_3 presentó un difractograma idéntico al obtenido para P_1 .

La forma cristalina de los precursores P_1 y P_3 corresponde al fosfato ácido de vanadio ($VOHPO_4 \cdot 1/2H_2O$), aunque presentan desórdenes protuberantes, especialmente en el plano 010, concordando con los resultados de Busca y col. Esto permite verificar que las perturbaciones encontradas no se deben a la presencia de otros compuestos; estas desviaciones parecen ser más bien atribuibles a deformaciones en los cristales causadas por las moléculas orgánicas adheridas a ellos (10).

El precursor P_2 que presentó una relación P:V menor que uno (alrededor de 0.9), demuestra la presencia de cristales no deformados de fosfato ácido y además aparece pentóxido de vanadio. Su número de oxidación fue 4.3.

Las muestras calcinadas C_1 y C_3 presentan cristales de pirofosfato de vanadio, $(VO)_2P_2O_7$, y también muestran desórdenes, especialmente en el plano 020; esto parece razonable si se tiene en cuenta que este plano es generado por el plano 010 del precursor como resultado de la reacción topotáctica que se presenta.

El calcinado C_2 es un sólido amarillo con apariencia diferente a C_1 y C_3 que eran de color verde; C_2 está compuesto de una mezcla de cristales de β - $VOPO_4 \cdot V_2O_5$, la fase B' (11) y trazas de $(VO)_2P_2O_7$, concordante con su número de oxidación 4.9. Es de recalcar aquí la importancia del fósforo como estabilizador del V (IV).

En los espectros IR obtenidos para el precursor P_1 y el calcinado C_1 , el espectro de P_1 corresponde al $VOHPO_4 \cdot 1/2H_2O$. La absorbancia en 1405 cm^{-1} es atribuible al bencil alcohol residual y en 1630 cm^{-1} al agua de cristalización. El espectro de C_1 corresponde al $(VO)_2P_2O_7$; todavía conserva trazas de bencil alcohol y se evidencia igualmente la presencia de agua. Los espectros de P_3 y C_3 coinciden respectivamente, con los obtenidos para P_1 y C_1 . Existe una semejanza apreciable con los IR obtenidos para la preparación orgánica b, reportada por Busca y col. Es de anotar que en los espectros para la preparación d reportada por ellos, aparecían débiles los enlaces $vV = O$ y los de grupos PO_3 ; en nuestro caso aparecen con mejor intensidad, semejante al IR correspondiente al $(VO)_2P_2O_7$.

En el difractograma XRD para una muestra de P_1 sometida a una corriente de nitrógeno a 400°C por 3 horas, puede observarse que la muestra perdió completamente su estructura cristalina, contrastando con los resultados de Busca y col. Los resultados IR confirman la destrucción del cristal que puede observarse por la desaparición de las absorbancias correspondientes a los enlaces de las posibles estructuras cristalinas.

Las áreas superficiales obtenidas, corresponden en magnitud a las reportadas por otros investigadores (9, 16). El área BET encontrada para el precursor P_1 fue de $7.12\text{ m}^2/\text{g}$ y las obtenidas para las muestras calcinadas C_1 y C_2 fueron de 29.12 y 18.4, respectivamente. Los correspondientes valores del volumen de los poros fueron 0.0095, 0.049 y 0.027 ml/g . Estos valores son mayores que los obtenidos por Buchanan y col. (18) para catalizadores obtenidos por vía orgánica, pero utilizando metanol como reductor. Los aumentos de área superficial que se presentan durante el proceso de calcinación, son mayores para catalizadores obtenidos por la vía orgánica que para los obtenidos vía acuosa. Esto es de esperarse, pues el incremento en los primeros es atribuible a la liberación del espacio ocupado por las moléculas orgánicas, una vez se produce su combustión.

Algunas pruebas preliminares de actividad demuestran muy bajas selectividades y conversiones en el rango de temperaturas entre 430 y 320°C . No se conoce la razón para que esto ocurra, pero podría ser debido a que el proceso de activación no se desarrolló bajo condiciones controladas.

Como puede deducirse de la presentación anterior, solamente se ha pretendido establecer las bases para iniciar la búsqueda de mejores catalizadores para la obtención de anhídrido maleico. Quedan pendientes algunas conclusiones iniciales que se podrían deducir de la evaluación catalítica de las diferentes preparaciones obtenidas. Para ello será necesario activar los precursores bajo condiciones controladas; esto exigirá una nueva caracterización de los catalizadores activados. Además, será necesario definir las

condiciones que deben emplearse para comparar los catalizadores preparados por diferentes métodos con los catalizadores ofrecidos comercialmente. Finalmente, podría ser interesante buscar métodos que permitan incluir promotores en las preparaciones obtenidas por la vía orgánica.

Reconocimiento

El autor agradece la colaboración de las siguientes entidades: Centro Intergubernamental de Migraciones, Universidad Nacional del Litoral, INCAPE, CONICET, COLCIENCIAS y Universidad de Antioquia. Su labor conjunta permitió que se establecieran las bases para el desarrollo futuro de investigaciones conjuntas. También quiere reconocer la magnífica colaboración prestada por el personal adscrito al Departamento de Físicoquímica (U.N.L.), especialmente a los profesores Juan O. Petunchi, Carlos Caspani, Eduardo A. Lombardo y de la estudiante de postgrado María Teresa Sananés.

Bibliografía

1. M. Ai, J. Catal. 106, p.p. 273-279, 1987.
2. M. Ai, J. Catal. 107, p.p. 201-208, 1987.
3. H. Bosch, A.A. Bruggink y J.R.H. Ross, Appl. Catal. 31, p.p. 323-337, 1987.
4. M. Nakamura, K. Kawal y Y. Fujiwara, J. Catal. 34, p.p. 345, 1974.
5. G. Poli, I. Resta, O. Ruggeri y F. Trifiro, Appl. Catal. 1, p.p. 935, 1981.
6. G. Centi, I. Manenti, A. Riva y F. Trifiro, Appl. Catal. 9, p.p. 177-190, 1984.
7. F. Cavani, G. Centi y F. Trifiro, Appl. Catal. 9, p.p. 191-202, 1984.
8. R.W. Wening y G.L. Schrader, Ind. Eng. Chem. Fund. 25, p.p. 612-620, 1986.
9. B.K. Hodnett, Catal. Rev. Sci. Eng. 27(3), p.p. 373-424, 1985.
10. G. Busca, F. Cavani, G. Centi y F. Trifiro, J. Catal. 99, p.p. 400-414, 1986.
11. B.K. Hodnett y B. Delmon, Appl. Catal. 9, p.p. 203, 1984.
12. T. Shimoda, T. Okuhara y M. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 58, p.p. 2163-2171, 1985.
13. F. Cavani, G. Centi y F. Trifiro, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, p.p. 570-577, 1983.
14. M. Ai, J. Catal. 49, p.p. 305, 1977.
15. R.L. Varma y N.D. Saraf, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18(1), p.p. 7-13, 1979.
16. G. Centi, G. Fornasari y F. Trifiro, J. Catal. 89, p.p. 44-51, 1984.
17. G. Centi, G. Fornari y F. Trifiro, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, p.p. 32-37 (1985).
18. J.S. Buchanan, J. Apostolakis y S. Sundaresan, Appl. Catal. 19, p.p. 65-75, 1985.
19. R.M. Contractor, H.E. Bergna y colaboradores, Catalysis Today 1, p.p. 49-58, 1987.