

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
“ESPECIES SUPERFICIALES PRESENTES DURANTE
LA PREPARACIÓN POR ACTIVACIÓN TÉRMICA DE
MOOX SOPORTADO EN γ -AL₂O₃ O ZEOLITAS Y
Y ZSM-5”

TESIS QUE PRESENTA
M.C. LOURDES MOSQUEIRA MONDRAGÓN
PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

INDICE

Resumen	4
1. . Introducción	6
1.1 Objetivo	8
2. Antecedentes	10
2.1 Síntesis de Materiales por Reacción en Estado Sólido	10
2.2 Mecanismos Propuestos para Describir el Fenómeno de Dispersión y Mojado	12
2.3 Especies de MoOx Reportadas en la Literatura	18
2.3.1 Formación del Dímero	21
2.3.1.1 Dímero en Solución	21
2.3.1.2 Dímero Disperso en Soportes	22
2.4 Especies de MoOx Presentes Bajo Condiciones de Equilibrio	25
2.4.1 MoOx en Solución	25
2.4.2 MoOx Soportado	26
2.5 Consideraciones Teóricas de la Dispersión en el Estado Sólido	29
2.6 Termodinámica del Mojado Sólido – Sólido	30
3. Parte Experimental	35
3.1 Reactivos	35
3.2 Preparación de Muestras Mecánicas	35
3.3 Activación Térmica de las Muestras Mecánicas	35
3.4 Caracterización de los Materiales	36
4. Resultados y Discusión	37
4.1 Resumen	37
4.2 Propiedades Texturales de MoOx/ γ -Al ₂ O ₃	38
4.3 Propiedades Texturales de MoOx /H-ZY y MoOx/H-ZSM-5	38

4.4 Estructura Cristalina de MoOx/ γ -Al ₂ O ₃	39
4.5 Estructura Cristalina de MoOx /H-ZY y MoOx/H-ZSM-5	42
4.6 Determinación de Especies Superficiales en MoOx/ γ -Al ₂ O ₃ por Espectroscopía Raman	49
4.7 Determinación de Especies Superficiales en MoOx /H-ZY y MoOx/H-ZSM-5 por Espectroscopía Raman	52
4.8 Determinación de Especies Superficiales en MoOx/ γ -Al ₂ O ₃ por Espectroscopía de Reflectancia Difusa en la Región de UV-Vis	54
4.9 Determinación de Especies Superficiales en MoOx/H-ZY y MoOx/H-ZSM-5 por Espectroscopía de Reflectancia Difusa en la Región de UV-Vis	54
4.10 Análisis de Energía de Brecha Propuesto	56
4.11 Mecanismo de Dispersión	73
4.12 Efecto de la Dispersión de Oxopecies de Mo sobre Diferentes Soportes	75
4.13 Cinética del Proceso de Migración	77
5. Conclusiones	82
6. Perspectivas	84
7. Bibliografía	85
8. Apéndice	91
Apéndice A. Estructura Cristalina del MoO ₃	91
Apéndice B. Energía de Brecha (E _g) y Transferencia de Carga	92
Apéndice C. Espectroscopía de Reflectancia Difusa	95
Apéndice D. Espectroscopía Raman	99
Apéndice E. Química del Molibdeno	102
Apéndice F. Cinética de Migración	104

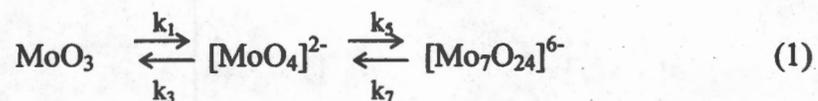
RESUMEN

Este trabajo presenta una caracterización detallada de las oxoespecies de molibdeno superficiales presentes durante la síntesis sólido-sólido, activada térmicamente, de $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_x/\text{H-Y}$ y $\text{MoO}_x/\text{H-ZSM-5}$, partiendo de mezclas de MoO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o zeolitas H-Y y H-ZSM-5. El método involucró la dispersión de especies superficiales derivadas del MoO_3 , cuya temperatura Tammann es baja ($T_{\text{Ta}} = 534 \text{ K}$). La migración de MoO_x se observó desde los 5 min de tratamiento térmico sobre los soportes refractarios. La caracterización de especies se realizó mediante espectroscopía de reflectancia difusa en la región de UV-Vis, junto con difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

La espectroscopía electrónica resultó muy sensible a la población y distribución de especies superficiales. Se identificaron las especies de molibdatos superficiales, a través de un método que combina el análisis de la energía de brecha (E_g) y un tratamiento analítico (desconvolución en funciones gaussianas) del espectro UV-Vis, determinando, además del MoO_3 , tres oxoespecies de molibdeno. Este análisis es importante y novedoso debido a que permite determinar de una manera formal en cada espectro, el tipo y distribución de especies superficiales, a partir de la intensidad de las bandas de transferencia de carga.

El análisis anterior permitió evidenciar que la migración de MoO_x en las zeolitas H-Y y H-ZSM-5 involucra una fracción importante de especies tetraédricas de Mo (monómeros y dímeros), y que la migración en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una mayor fracción de oligómeros octaédricos de Mo. El cambio en las especies intermediarias, es decir, la coordinación y la agregación de las especies dispersas, parecen ser función de la relación Si/Al y de la estructura porosa del soporte. Los resultados a baja temperatura (723 K) son consistentes con un mecanismo de migración de MoO_x sobre los soportes vía la formación y difusión de especies hidratadas, como $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$, con la posterior formación y migración de monómeros y dímeros (equivalentes a $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$) y finalmente a la transformación en serie a oligómeros (semejantes a $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$).

De acuerdo a la cinética de dispersión determinada a partir de las intensidades de las bandas de absorción UV de MoO_x, se propuso el siguiente modelo de migración de especies MoO_x:



Este es el primer trabajo donde se identifican las diferentes especies superficiales MoO_x de manera individual durante la activación térmica, pudiendo seguir la cinética de migración de MoO₃, ya que generalmente se han clasificado como monómeros u oligómeros, basados principalmente en la comparación de compuestos de referencia en fase acuosa.

1. INTRODUCCION

Los catalizadores heterogéneos frecuentemente consisten de óxidos metálicos o metales dispersos sobre un óxido de alta área superficial con el que establece un contacto íntimo. La movilidad, estructura y dispersión de estas especies son clave en la génesis de un sistema catalítico heterogéneo. Para optimizar el sistema se requiere el control y dominio de todos los pasos de preparación, incluyendo la activación (es decir, tratamiento térmico, reducción u oxidación, etc.).

Los catalizadores para la industria del petróleo se preparan convencionalmente por impregnación con el precursor de la fase activa, seguida por etapas de secado, calcinación y activación final, generalmente a temperaturas alrededor de 770 K. En particular, los catalizadores para hidrotratamiento basados en molibdeno soportado sobre óxidos como Al_2O_3 , se preparan comúnmente a partir de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (HMA), (1). Dependiendo de las concentraciones usadas y del tipo de interacción con el soporte, los materiales catalíticos obtenidos de esta forma frecuentemente se consideran del tipo "monocapa", porque consisten de una cubierta situada sobre el soporte y formada de poliedros de molibdeno - oxígeno (se supone que el óxido activo se encuentra disperso sobre la superficie del soporte) (2, 3). El modelo estructural más citado para describir la forma en que las oxoespecies de molibdeno se encuentran sobre este soporte es el del anclaje de aglomerados tridimensionales de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ sobre Al_2O_3 . Este polianión superficial debe tener suficientes protones que se unan para compensar la carga. Esto a su vez depende del número de enlaces, anclajes de Mo — O — Al a la superficie, etc. Los aniones de heptamolibdato se sugieren como las especies precursoras cruciales para formar un catalizador sulfurado activo (4 - 7).

Los catalizadores basados en Mo sobre zeolitas han sido objeto de bastante atención por sus recientes aplicaciones, como la aromatización de metano (8, 9). Para ser activo, el molibdeno debe estar altamente disperso y dentro de la estructura porosa de la zeolita. En este caso, la incorporación directa de especies MoO_x bien definidas es difícil de lograr por los métodos clásicos. Una de las rutas más comunes para la introducción de iones polivalentes en las zeolitas consiste en el intercambio iónico en fase líquida. También se

han propuesto técnicas con menos etapas que involucran el contacto de dos fases: líquido - sólido (sonoquímica), gas - sólido (carbonilos) y sólido - sólido (molienda y mojado sólido - sólido) (10 - 12). Entre las alternativas realizadas se encuentra el intercambio iónico acuoso de complejos de $[\text{MoO}_2]^{2+}$ (13) y $\text{Mo}_2(\text{en})_4^{4+}$ (14), la adsorción en fase vapor de MoCl_5 (15) y del complejo neutral $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (16, 17), la incorporación directa de la fase activa en la red de la zeolita durante la síntesis de la misma (18) y la introducción de cationes vía la reacción en estado sólido, como el intercambio iónico de MoCl_5 /zeolita Y (19) y MoO_3 /H-ZSM5 (20).

La preparación de materiales en estado sólido se ha realizado desde la década de los setenta (21). Este método es una forma simple y conveniente de síntesis. Los materiales resultantes tienen una dispersión importante de especies de interés para aplicaciones en catálisis. Su importancia como esquema de síntesis directa radica también en el hecho de que la mayoría de los esquemas convencionales de síntesis, de desactivación y de rejuvenecimiento del catalizador involucra etapas de calcinación a alta temperatura, durante las cuales ocurren cambios en la estructura del material que son debidos a interacciones sólido - sólido (mojado y dispersión). Estas determinan la estructura y morfología de las fases activas y por lo tanto las propiedades catalíticas. Por otro lado, este método de síntesis elimina o disminuye el empleo de grandes cantidades de soluciones acuosas y los problemas ambientales generados por el tratamiento o desecho de las soluciones agotadas.

La activación mediante la migración de un sólido en otro sólido, dispersando o mojando al segundo sólido, permite también la introducción de especies precursoras de la fase activa que en solución forman especies iónicas con diámetros cinéticos mayores al diámetro de los poros del soporte, o con cargas diferentes al soporte. Esto es particularmente interesante en el caso de las zeolitas (22). Algunos métodos de activación complicados de especies depositadas en el soporte se podrían omitir si fuera posible sintetizarlas *in situ*, como en el caso de los catalizadores de hidrotratamiento. Además, el análisis es relevante para proponer la preparación de nuevos materiales.

A pesar de que existe un número importante de trabajos relacionados con la preparación de Mo/soporte, es difícil determinar inequívocamente las diferentes oxoespecies superficiales. Generalmente se han clasificado como monómeros u oligómeros, basados principalmente en la comparación con compuestos de referencia en fase acuosa.

Al analizar el mecanismo de migración superficial a escala molecular, se encuentra que ocurre por transporte de especies monoméricas u oligoméricas, si estamos apreciablemente por debajo de la temperatura de fusión (T_f) del material menos refractario. Se ha observado que para que inicie la migración superficial se requiere llegar al entorno de la temperatura Tamman (T_{Ta}) del compuesto que se desea dispersar, donde la temperatura T_{Ta} es definida como (23):

$$T_{Ta} \approx 0.5 T_f \quad (1.1)$$

T en K. T_{Ta} del material soportado debe ser apreciablemente menor que la del propio soporte para que éste permanezca esencialmente intacto, salvo por la interacción en la superficie con las especies móviles. Lo anterior se cumple en el caso de la dispersión del MoO_3 ($T_{Ta} = 534 \text{ K}$) sobre diferentes soportes refractarios como Al_2O_3 , SiO_2 y zeolitas.

En este trabajo, se desarrolló un método para analizar las especies superficiales empleando espectroscopía de reflectancia difusa en la región de UV-Vis basado en un método que combina el análisis de la energía de brecha (E_g) y un tratamiento analítico del espectro. Este análisis condujo a la identificación de cuatro oxoespecies de molibdeno: especies en coordinación tetraédrica como monómeros del tipo $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y dímeros del tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$, así como especies en coordinación octaédrica como el oligómero $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, además del MoO_3 cristalino. En el caso de las zeolitas se encontró que existe dispersión preferente de especies monoméricas y en el caso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ existe predominantemente dispersión de especies oligoméricas. La formación de estas últimas se ve favorecida conforme avanza el tiempo, aumenta la temperatura de calcinación, o se incrementa el contenido de H_2O . Se detectó dispersión de especies aún a tiempos de activación relativamente cortos ($t < 5 \text{ min}$).

1.1 Objetivo

El objetivo del presente estudio es analizar la movilidad, naturaleza y estructura de las oxoespecies derivadas de MoO_3 , migrando sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en las zeolitas H-Y y H-ZSM-5. Las muestras fueron preparadas vía activación térmica partiendo de mezclas de MoO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o zeolitas H-Y y H-ZSM-5. La caracterización de los materiales se

realizó mediante espectroscopías de reflectancia difusa en la región de UV-Vis y Raman, y difracción de rayos X, variando el contenido de MoO₃ (mayores y menores al correspondiente de la monocapa teórica), a temperaturas superiores a la T_{Ta}. Este análisis fue complementando con la caracterización por absorción atómica, así como por adsorción de N₂.

2. ANTECEDENTES

2.1 Síntesis de Materiales por Reacciones en Estado Sólido

La síntesis en estado sólido proporciona una alternativa para la preparación de catalizadores soportados. Estas reacciones involucran dos o más sólidos que pueden interactuar de diferente manera: a) el precursor puede mantener su identidad química y el soporte actuar únicamente como un agente dispersante; b) el precursor puede disolverse en la matriz del soporte para formar una “solución sólida”; c) puede formar una nueva interfase y/o componentes estequiométricos.

No existe un criterio simple que proporcione de forma satisfactoria las bases para clasificar las reacciones sólido – sólido. De los trabajos de Budnikov y Ginstling (24) y de Rastogi (25) se puede llegar a la siguiente clasificación:

- I. Criterio químico: es decir reacción de
 - óxidos básicos con óxidos básicos,
 - un óxido con una sal,
 - un metal con un óxido,
 - descomposiciones de intercambio
 - las composiciones de los reactivos.
- II. Criterio físico: el estado de agregación de las fases resultantes de la interacción sólido – sólido.
- III. Criterio mecanístico: la rapidez de reacción es controlada por:
 - un paso químico, o una secuencia de cambios, incluyendo contribuciones de comportamientos autocatalíticos, recristalización, etc.,
 - una limitación difusional,
 - operación simultánea de los puntos anteriores,
 - rapidez de sublimación o vaporización.

La clasificación de las observaciones experimentales empleando estos criterios, algunas veces con modificaciones apropiadas, ha contribuido al avance del conocimiento de

este tipo de reacciones. Esta clasificación no proporciona, sin embargo, bases aceptables y comprensivas del fenómeno cinético. Algunos trabajos realizados por Tammann y Hedvall (), consideran la existencia de una temperatura característica común (aproximada) para los sólidos, en la cual las interacciones químicas con otros reactantes son detectables. Por ejemplo (26), la temperatura característica para CaO, medida en varias reacciones con CuSO_4 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 y MnSiO_3 estuvo entre 788 y 833 K. Similarmente, para la reacción de BaO con los sulfatos de Mg, Ca, Sr, Co, Cu, y Zn dicha temperatura se localiza entre 601 y 654 K. Para muchos investigadores la pregunta en cuestión es en el sentido de describir a los sólidos que tienen baja movilidad a baja temperatura. Sin embargo, la movilidad puede ser inducida en materiales sólidos a condiciones de temperatura relevantes catalíticamente.

Muchos sólidos catalíticos consisten de varias fases sólidas (al menos dos), las cuales están en contacto íntimo. Una de estas fases es frecuentemente el soporte con fases catalíticamente activas dispersas sobre su superficie. El ejemplo más común de este tipo de catalizadores heterogéneos son los metales u óxidos soportados, que son preparados por impregnación de soluciones que contienen al precursor. Las partículas metálicas dispersas se forman durante etapas subsiguientes.

El fenómeno de mojado y dispersión frecuentemente ocurre en estos materiales y puede influir críticamente o determinar la estructura y morfología de las fases activas y por lo tanto en sus propiedades catalíticas.

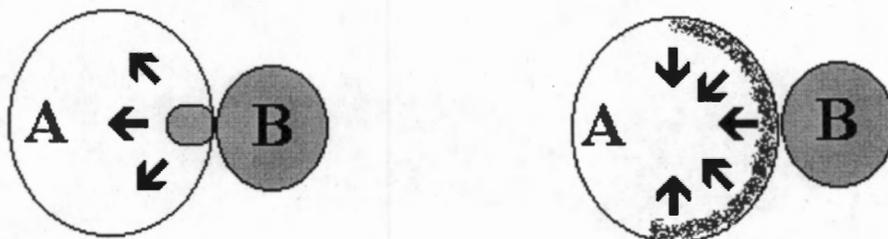


Figura 2.1. Representación esquemática de la propagación de la reacción en estado sólido.

La formación de especies altamente dispersas en los procesos de síntesis está gobernada por mecanismos de nucleación, encapsulamiento y crecimiento. La fase activa, formada por partículas o átomos, moléculas o agrupamientos, debe ser móvil sobre el soporte. El crecimiento de las especies migrantes, la sinterización durante su uso, y la redispersión durante la regeneración son procesos altamente dependientes de las propiedades de dispersión y mojado entre la fase móvil y el soporte. El encapsulamiento de pequeñas partículas sobre el soporte, se debe a la dispersión de la fase activa sobre el soporte. Esto se ve promovido por el contacto íntimo entre una partícula metálica y un promotor óxido.

En catalizadores que contienen dos fases inmiscibles, una de las fases puede mojar al otro y formar una monocapa y/o encapsularlo (Figura 2.1). Así, las interacciones entre estas fases pueden ser determinadas vía un análisis del proceso de mojado.

Otro ejemplo, es la síntesis de catalizadores de óxidos soportados por la dispersión de un óxido sobre la superficie de otro óxido (el soporte) en mezclas físicas. También el fenómeno de intercambio iónico en el estado sólido en zeolitas puede ser analizado dentro de los conceptos de mojado y dispersión.

2.2 Mecanismos Propuestos del Fenómeno de Dispersión y Mojado

El estudio de los mecanismos de dispersión y mojado se ha realizado sobre diferentes sólidos. Se han empleado como fases activas al MoO_3 , WO_3 y V_2O_5 y como soportes: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y SiO_2 , por ejemplo. Los catalizadores de molibdeno probablemente representan uno de los mejores ejemplos de catalizadores que se han estudiado por una amplia variedad de técnicas, además de su importancia a nivel industrial por sus aplicaciones en los procesos de hidrotreatmento. Por ésta razón se decidió estudiar el sistema MoO_x sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-Y y H-ZSM-5 (óxidos de diferente estructura porosa y composición (relación Si/Al)).

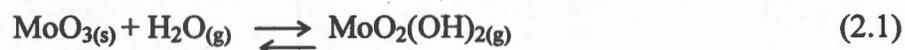
Para explicar los fenómenos que se llevan a cabo en la síntesis de catalizadores por la técnica de mojado sólido - sólido se han propuesto diferentes modelos en estudios de mezclas mecánicas de diversos sólidos. Xie *et al.* (27) estudiaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX), muestras obtenidas al tratar mezclas mecánicas de MoO_3 cristalino y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sometidas a tratamientos térmicos

entre 670 - 770 K durante 24 h en aire. Concluyeron que el MoO_3 se dispersa espontáneamente sobre la superficie de la Al_2O_3 , pues observaron la ausencia de las reflexiones asignadas al MoO_3 . Esto lo interpretaron como resultado de la formación de una monocapa de MoO_3 sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, determinando que la capacidad de monocapa es de 0.12 g de $\text{MoO}_3/100 \text{ m}^2$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Postularon también que la dispersión de MoO_3 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se efectúa mediante transporte por difusión superficial, siendo ésta debida a un gradiente de concentración. Durante el proceso se forman enlaces entre los iones del óxido disperso y la superficie del soporte, y existe un decremento en la energía libre total superficial en combinación con el incremento de la entropía. Argumentaron que el aumento en la entropía es causado por el paso de una fase cristalina tridimensional a una monocapa bidimensional menos ordenada. Este grupo de investigadores trabajó también con MoO_3 cristalino y otros soportes óxidos como el SiO_2 , TiO_2 y MgO , encontrando diferentes grados de dispersión de la monocapa.

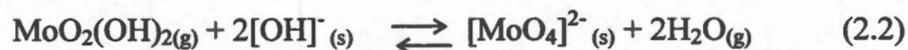
El mecanismo de Xie *et al.* fue rechazado por Haber *et al.* (28), quienes, basados en el estudio del sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, argumentaron que la difusión superficial es lenta debido a que los óxidos tienen energías de red elevadas. Ellos sugirieron que la existencia de gradientes en la energía libre superficial, ocasiona la migración de un óxido sobre la superficie del otro, es decir, el mojado de un óxido sólido por otro óxido sólido, bajo la acción de fuerzas de tensión superficial.

Por otra parte, Knözinger y su grupo (29), analizando la interacción de MoO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apoyaron la evidencia del grupo de Xie. Emplearon espectroscopía de dispersión iónica (ISS), espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja (IR). Estas técnicas les proporcionaron información adicional sobre la estructura de las especies presentes sobre la superficie de la Al_2O_3 después de que la dispersión ocurría. Observaron la analogía que presentan los polianiones de molibdeno en solución acuosa y las especies de molibdeno superficiales dispersas en el soporte. Además, realizaron experimentos mediante microscopía Raman preparando pastillas de MoO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o SiO_2 sometiénolas a tratamientos térmicos con duración de 100 y 200 h a 800 K y demostraron la importancia de la atmósfera gaseosa durante el tratamiento térmico. Sólo MoO_3 se detectó en una atmósfera de O_2 seco, es decir, sólo ocurrió la dispersión de MoO_3 sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin transformación estequiométrica de MoO_3 en ausencia de vapor de H_2O ,

mientras que en la presencia de vapor de H₂O además de la dispersión, hubo reacción química de MoO₃, el que se transformó en polimolibdato superficial en la γ-Al₂O₃. Sin embargo, ni la dispersión ni la transformación química de MoO₃ ocurrieron cuando se empleó SiO₂ como soporte bajo las mismas condiciones del tratamiento térmico. El transporte superficial ocurrió sobre distancias macroscópicas, por lo cual determinaron que el vapor de H₂O volatiliza al MoO₃, vía la formación de MoO₂(OH)₂, según el siguiente equilibrio, que ocurre con conversión apreciable:



El oxihidróxido se supone que reacciona con grupos hidroxilo [OH]⁻ de la superficie del soporte para formar un molibdato superficial [MoO₄]²⁻_s, cuya presencia ya se ha reportado en la literatura (30):



A concentraciones superficiales altas de las especies monoméricas puede ocurrir condensación, formándose enlaces Mo — O — Mo y eventualmente polianiones superficiales. Esto también ocurre, y ya ha sido presentado en la literatura durante la preparación por impregnación acuosa convencional de catalizadores de Mo soportado (31). Sin embargo, la suposición del equilibrio MoO₃ — H₂O no pudo explicar la movilidad del MoO₃ en la ausencia de vapor de H₂O. El transporte en fase gaseosa lo excluyeron como mecanismo dominante, y la difusión superficial en un gradiente de concentración fue descartado por los resultados obtenidos en SiO₂, ya que además de que el MoO₃ se sublima lentamente a temperaturas alrededor de 800 K, no observaron dispersión alguna en este caso. Concluyeron que el transporte superficial debería ser el responsable del fenómeno de dispersión de la llamada "monocapa", y lo explicaron como el mojado de un sólido por otro sólido, bajo la acción de la tensión superficial. Además, el catalizador de Mo/γ-Al₂O₃, obtenido en condiciones "secas" presentó la misma actividad para HDS de tiofeno (32) que el catalizador impregnado por métodos convencionales y con el mismo contenido de molibdeno.

Stampfl *et al.* (33) estudiaron, mediante espectroscopías Raman e IR, la naturaleza de las interacciones de la dispersión térmicamente inducida de MoO₃ sobre varios soportes óxidos (TiO₂, SnO₂, Al₂O₃, MgO y SiO₂) calcinados a 720 K. El contenido de MoO₃ empleado en cada soporte fue menor que el correspondiente a la monocapa, observándose una interacción fuerte entre los óxidos, además de la formación de especies de molibdato superficiales y la ausencia de MoO₃ cristalino en la mayoría de los soportes empleados. Sin embargo, cuando se empleó SiO₂ la interacción fue débil. Concluyeron que la formación de las especies de molibdato superficiales (especies con coordinación tetraédrica u octaédrica, especies aisladas de [MoO₄]²⁻ o isopolianiones, tales como el anión paramolibdato [Mo₇O₂₄]⁶⁻) es relativamente independiente del método de preparación, ya sea mojado incipiente, adsorción al equilibrio o activación térmica de mezclas mecánicas.

Del Arco *et al.* (34) también estudiaron la dispersión de las especies superficiales formadas por la calcinación del sistema MoO₃/γ-Al₂O₃ en O₂ seco y en aire, siguiendo los cambios mediante electroforesis de las muestras, DRX y reducción con temperatura programada (TPR). Encontraron una distribución de especies de polimolibdato, que formaban de 0.7 a 0.8 de monocapa, afirmando que la capacidad de dispersión no dependía del método de preparación (impregnación o mezcla mecánica) si la calcinación de la mezcla mecánica se llevaba a cabo en presencia de vapor de agua. Cuando las muestras se calcinaron en ausencia de vapor de H₂O encontraron un grado de dispersión muy bajo en la superficie de la γ-Al₂O₃ y una distribución que no es la de una monocapa de MoO₃. Sugirieron que la dispersión sobre el soporte no es completa con 8 h de tratamiento térmico.

Carreón (35) preparó muestras mecánicas de MoO₃ y γ-Al₂O₃ y las sometió a tratamiento térmico entre 773 y 973 K durante diferentes periodos de tiempo y relaciones MoO₃/γ-Al₂O₃. Encontró que el intervalo de temperatura en el cual sucede la migración de MoO₃ en γ-Al₂O₃ es el mismo que el empleado para la calcinación de catalizadores mediante métodos convencionales de síntesis. Las especies dispersas fueron determinadas mediante un análisis de energía de brecha (E_g), encontrando que el sistema tendía a la formación de monómeros y dímeros de molibdeno sobre la superficie del soporte. Por ello sugirió que la migración se efectúa vía el movimiento de monómeros [MoO₄]²⁻ y dímeros [Mo₂O₇]²⁻. Además, determinó que la cinética del proceso se ajusta a una ecuación de

primer orden con una constante de migración promedio $k_d = 0.034 \text{ min}^{-1}$ a $T = 723 \text{ K}$. Determinó, también, el coeficiente de difusión de MoO_x en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de $2.61 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Rabo (21) reportó los primeros estudios de reacciones de intercambio en estado sólido entre los protones de zeolitas y cationes de Na al calcinar mezclas de zeolita Y y NaCl. Posteriormente, Karge *et al.* (22) presentaron estudios sistemáticos de las reacciones de intercambio iónico en estado sólido entre zeolitas y halogenuros, nitratos u óxidos (36, 37). Resaltaron su importancia en la preparación de catalizadores bifuncionales activos y selectivos en la hidrogenación e hidroisomerización de etilbenceno y deshidrogenación de etilciclohexano, evitando las reacciones de desproporción e hidrodeseintegración y logrando mantener la cristalinidad de la zeolita.

Las reacciones de intercambio iónico en estado sólido entre halogenuros metálicos polivalentes y zeolitas en forma protónica también fueron observados por Clearfield *et al.* (38), Dai y Lunsford (39) y Johns y Howe (15) con pérdidas sustanciales en la cristalinidad de las zeolitas. Kucherov y Slinkin (40) prepararon una serie de zeolitas con elevada relación Si/Al e introdujeron diferentes cationes mediante reacciones en estado sólido a temperaturas superiores a 1073 K, perdiendo la estructura cristalina de las zeolitas.

Huang *et al.* (41) introdujeron vanadio en zeolita Y mediante el calentamiento de mezclas de V_2O_5 y H-Y en presencia de H_2O , determinando por FT-IR y EPR que el intercambio iónico ocurre entre protones de la zeolita y $(\text{VO})^{3+}$. Este anión fue formado a partir de $\text{VO}(\text{OH})_3$ durante la preparación. Durante el proceso se conservó la estructura cristalina de la zeolita.

Fierro *et al.* (42) observaron la migración del molibdeno en las cavidades intracristalinas de la H-Y empleando la descomposición térmica de muestras impregnadas con molibdeno. El experimento se hizo a una presión de vapor baja (10 N m^{-2}), encontrando que existe "vaporización" del MoO_3 de la superficie externa de la zeolita activada por el vapor de H_2O , con el posterior intercambio iónico en estado sólido de $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$. Hubo pérdida progresiva en la cristalinidad y un decremento paralelo de la razón superficial Mo/Si. Esto fue causado por los tratamientos durante periodos de tiempo extremadamente largos, necesarios para alcanzar la temperatura adecuada (superior a 793 K).

Price y Kanazirev (43) prepararon catalizadores de Ga_2O_3 en H-ZSM-5 activos y selectivos para la aromatización de parafinas ligeras mediante reacción en estado sólido,

con una molienda previa al tratamiento térmico. Con los resultados obtenidos suponen que la especie activa es probablemente Ga(I), el cual no está incorporado a la estructura zeolítica.

Fu y colaboradores (44) presentaron un método para la preparación de catalizadores para la aromatización de propano, también mediante reacciones en estado sólido. La incorporación de Zn, Mo y Cr a partir de sus óxidos o cloruros, les permitió la introducción de cationes en los canales de la zeolita. Estos interactúan con los sitios ácidos fuertes de la estructura microporosa, permitiendo un cambio en la distribución de los sitios dentro de la zeolita. Los catalizadores fueron caracterizados por TPD-NH₃, IR, TPR y EPR, aunque las especies catiónicas no fueron determinadas directamente.

La preparación de catalizadores Mo/H-ZSM5 realizada mediante impregnación por mojado incipiente, como es el caso de los estudios presentados por Xu *et al.* (45) y Dong *et al.* (46), involucra el empleo de soluciones acuosas de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (HMA), seguido de un tratamiento en aire entre 723 y 973 K. Sin embargo, los iones de mayor dimensión que los poros de la zeolita no se intercambian directamente durante la impregnación en los sitios de intercambio catiónico del aluminosilicato cristalino. Los estudios de espectroscopía IR y el análisis térmico diferencial mostraron que el HMA se descomponía en aire entre 500 y 650 K para formar pequeños cristales de MoO₃ sobre la superficie externa del cristal de la zeolita. Las bandas de IR del MoO₃ desaparecieron a 773 K y entonces las especies de MoO_x migraron como oligómeros (MoO₃)_n hacia las cavidades de la ZSM-5. Estos autores concluyeron que el MoO_x interactúa con oxígeno de la estructura zeolítica a 973 K para formar especies de monolibdato [MoO₄]²⁻, basados en la detección de bandas de IR de vibraciones de Mo=O que corresponden a tetraedros de Mo⁶⁺. Además, el H₂O que se forma es debido a la descomposición del HMA, que se transforma en MoO₂(OH)₂ y que tiene una presión de vapor de 4.9 Pa a 973 K (47).

De acuerdo con los trabajos realizados por los investigadores anteriores, Iglesia *et al.* (20, 48) sugieren un mecanismo para la dispersión de MoO_x durante la activación térmica. Prepararon catalizadores para la aromatización de CH₄ partiendo de mezclas físicas de MoO₃ y H-ZSM-5 (Si/Al= 14.3). De los estudios realizados por DRX y análisis elemental de las muestras tratadas en aire, sugieren que las especies de MoO_x migraron hacia la superficie externa de la ZSM5 a una temperatura de 623 K. Entre 773 y 973 K las

especies de MoOx migran hacia los canales, vía el transporte en fase gas y superficial. Ocurrió intercambio en los sitios ácidos y reacción, hecho que fue determinado mediante el equilibrio isotópico con D₂ de los grupos residuales OH. Afirman que cada átomo de Mo reemplaza un H⁺. La migración superficial de MoOx se propone que ocurre a temperaturas altas porque la movilidad del MoO₃ comienza a ser posible por estar arriba de T_{Ta} (T_{Ta}(MoO₃) = 534 K).

La sublimación del MoO₃ fue detectada entre 623 y 673 K (la presión de vapor del MoO₃ es de 56 Pa a 973 K, como oligómeros de (MoO₃)_n (2 ≤ n ≤ 5). Las especies aisladas de MoOx que migran a los canales de la zeolita al reaccionar con átomos de H⁺ en los sitios de intercambio forman [MoO₂(OH)]⁺. Dos de estas especies se condensan para formar [Mo₂O₅]²⁺ y H₂O. Estos mismos autores también sugieren que la estequiometría para compensar la carga requiere del intercambio de estructuras ditetraédricas [Mo₂O₅]²⁺. Estas interactúan con dos sitios de intercambio catiónico. De esta manera se describió el intercambio de cationes multivalentes en los sitios de Al de la zeolita. También argumentaron que en el caso en que la concentración de Mo exceda el requerimiento para formar la monocapa de MoOx en la zeolita (~ 4% de Mo para la H-ZSM-5 empleada), las especies de Mo se subliman como oligómeros (MoO₃)_n o extraen aluminio de la estructura de la zeolita para formar la especie inactiva Al₂(MoO₄)₃, que determinaron mediante RMN ²⁷Al. Este tipo de preparación tuvo una influencia positiva, mayor que en la preparación convencional, pues los grandes iones de molibdato no se intercambian directamente en los sitios de intercambio de la H-ZSM-5 durante la impregnación acuosa.

2.3 Especies de MoOx Reportadas en la Literatura

Para caracterizar el mecanismo de migración, es necesario identificar las especies presentes. Esto ha sido difícil de realizar experimentalmente. La identificación de especies superficiales de MoOx, principalmente sobre Al₂O₃, no ha sido siempre coherente y más aún al comparar con patrones que se encuentran en una fase diferente a la que finalmente se encuentra en el sólido catalítico. Las especies superficiales de Mo⁶⁺ generalmente se han asignado en forma global como especies monoméricas tetraédricas o especies poliméricas octaédricas, sin identificarlas claramente. Este es el caso de γ-Al₂O₃, donde la relación de dichas especies se observa que depende del contenido de Mo, así como del valor del pH

superficial (49). Las especies tetraédricas del tipo $[\text{MoO}_4]^{2-}$ se detectaron preferentemente a contenidos bajos, mientras las especies octaédricas del tipo MoO_6 predominaron a contenidos altos, independientemente del método de preparación. Por ejemplo, en los trabajos de la década de los setenta de Brown *et al.* (50) y Medema *et al.* (6), donde emplearon espectroscopía Raman, se sugiere que las especies de MoO_x dispersas en el soporte tienen coordinación tetraédrica cuando el contenido inicial de MoO_3 es de 5 %, y coordinación octaédrica cuando el contenido es de 10 o 15 %. Esto último conduce a la formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y la presencia de MoO_3 cristalino cuando el contenido es de 20 o 30%. Sin embargo, esta caracterización no es compatible con otros trabajos también realizados mediante Raman, como los trabajos de Cheng y Schrader (51), que no observaron ninguna transformación en la coordinación del molibdeno cuando se incrementa la concentración del óxido de molibdeno. Esto parece deberse a que la determinación de la concentración de especies octaédricas y tetraédricas monitoreando las bandas del espectro Raman no es exacta debido a la variación en la frecuencia de los enlaces. Otros análisis con resultados semejantes, reportados en la literatura, fueron realizados por espectroscopía de UV-Vis y presentaron una banda de absorción cercana a 260 nm. Esta fue atribuida a molibdeno tetraédrico, mientras que el molibdeno octaédrico exhibió dos bandas, una característica entre 320 y 350 nm y la otra en una longitud de onda similar a la del molibdeno tetraédrico. Lipsch y Schuit (3), después de calentar una mezcla de MoO_3 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ observaron un incremento en la intensidad del espectro de las bandas de absorción, atribuyéndolo a una reflexión múltiple de luz en el MoO_3 disperso en forma de monocapa. A partir de la razón de las funciones Kubelka-Munk determinadas en 350 y 260 nm, es decir $F(R_\infty)_{350}/F(R_\infty)_{260}$, determinaron que la concentración de Mo octaédrico como polianiones se favorece cuando los contenidos de molibdeno son superiores al 10%. Massoth y Giordano (4, 7, 52) observaron un incremento similar en la intensidad de absorción, sin proponer una explicación del fenómeno.

Knözinger y su grupo (53, 54) estudiaron la migración de MoO_3 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 empleando espectroscopía Raman después de tratamientos térmicos a 773 K. Propusieron la existencia de dos mecanismos paralelos. El primer mecanismo, migración directa de MoO_3 , es semejante al mojado de un sólido por una fase líquida, mientras el segundo involucra la migración de especies pequeñas. Este último fenómeno fue evidenciado por la

presencia de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, más allá del frente de MoO_3 . Las especies tetraédricas fueron observadas sólo al inicio del periodo de calentamiento, sugiriendo que quizás estas especies tengan un papel importante en el segundo mecanismo de migración.

No existe mucha información acerca de la migración de especies MoO_x en zeolitas. Kucherov y Slinkin (55), empleando espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica y utilizando iones prueba de Mo(V) (producidos vía reducción con H_2 previo al análisis), detectaron la migración de iones Mo^{5+} durante el tratamiento térmico. Esta ocurre de la superficie externa de la zeolita (H-modernita y H-ZSM-5) hacia el interior de los poros. Los iones Mo^{5+} ocupan las posiciones catiónicas debido a que los sitios ácidos en las zeolitas actúan como trampas para los iones que se encuentran migrando. En el caso de la zeolita H-ZSM-5, se reportó que los cationes están presentes como especies aisladas insaturadas $[\text{MoO}_2]^+$, accesibles a moléculas en fase gaseosa.

Iglesia y colaboradores (20, 48) estudiaron la estructura del MoO_x intercambiado mediante la interacción sólido – sólido con una zeolita H-ZSM-5 ($\text{Si/Al}=14.3$) durante tratamientos térmicos entre 773 y 973 K. De acuerdo con la cantidad de H_2O producida durante el análisis de TPO y con un análisis de espectroscopía de RMN ^{27}Al , sugieren el anclaje de especies $[\text{MoO}_2\text{OH}]^+$ en los sitios de intercambio, para formar después el dímero $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{+2}$, uniendo dos sitios de intercambio catiónico. Observaron, además, la presencia de pequeñas especies MoO_x en la zeolita. Basados en estudios de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) de Mo-ZSM-5, propusieron que se forman los carburos de Mo durante la reacción, y que éstos tienen del orden de 10 átomos de Mo por cristalito. El tamaño pequeño del carburo será favorecido por la alta dispersión de MoO_x . Sin embargo, las especies de MoO_x propuestas no fueron observadas directamente.

Hu *et al.* (56), Segawa y Wachs (57) y Kim *et al.* (58) consideran que las especies superficiales hidratadas MoO_x son esencialmente indistinguibles de aquellas encontradas en soluciones acuosas, consecuentemente, los compuestos acuosos de óxido de molibdeno los emplearon como compuestos de referencia para los catalizadores soportados de óxido de molibdeno bajo condiciones ambientales. Con base en el análisis por Raman determinan que los compuestos principales en solución acuosa son $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, así como su dependencia con el pH de la solución. Las especies $[\text{MoO}_4]^{2-}$ las determinan como especies aisladas y en coordinación tetraédrica con bandas Raman en 897, 837 y 317

cm⁻¹; y las especies [Mo₇O₂₄]⁶⁻ y [Mo₈O₂₆]⁴⁻ como agrupamientos de especies polimerizadas en coordinación octaédrica, con bandas Raman en 943, 903, 570, 362 y 210 cm⁻¹ para [Mo₇O₂₄]⁶⁻ y para [Mo₈O₂₆]⁴⁻ las bandas Raman se presentan en 965, 925, 590, 370, y 230 cm⁻¹.

Es por ello necesaria la determinación de alguna otra propiedad fisico-química, con objeto de correlacionarla y definir el tipo de especies presentes con mayor certidumbre.

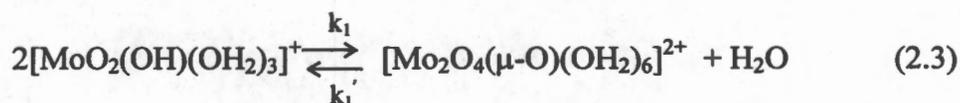
2.3.1 Formación del Dímero

2.3.1.1 Dímero en Solución

La especie dimérica del tipo [Mo₂O₇]²⁻ propuesta en la sección previa se puede confirmar por estudios presentados en la literatura y de resultados obtenidos en este trabajo, aunque existe controversia por su existencia (Apéndice F).

El estudio por espectroscopía Raman de (NH₄)₂Mo₂O₇ revela la presencia de especies [MoO₄]²⁻ altamente distorsionadas con bandas en 937 y 910 cm⁻¹ como parte de un polímero lineal compuesto de molibdeno tetraédrico alternado con molibdeno octaédrico (Armour *et al.* (59)). Las sales de sodio y potasio con estructura formada por dímeros [Mo₂O₇]²⁻ presentan bandas Raman en 950, 880 y en 840 cm⁻¹ y en 930, 905, 873 y 860 cm⁻¹, respectivamente (Becher (60)). Dímeros aislados con estructura MoO₃ — O — MoO₃ (banda en 928 cm⁻¹) también están presentes en las sales fundidas de K₂Mo₂O₇ (Becker *et al.* (61)).

Se ha reportado que en una solución de HClO₄ > 6.0 M la especie principal es el monómero *cis*-[MoO₂(OH₂)₄]²⁺. Entre 0.2 y 3.0 M [H]⁺ existe equilibrio monómero-dímero y la cinética de este proceso ha sido investigada por el grupo de Sykes (62). La propuesta es:

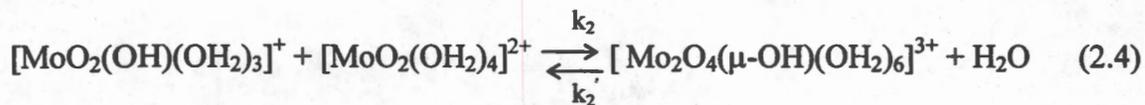


a 25 ° C

$$k_1 = (1.71 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ M s}^{-1}$$

$$k_1' = (3.2 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ s}^{-1},$$

con una contribución menor de:



$$k_2 = (0.3 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ M s}^{-1}$$

$$k_2' = (30 \pm 20) \text{ s}^{-1}, \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

Krumenacker (63) ha obtenido evidencia independiente de la presencia de especies diméricas catiónicas 2+ y 3+. Cruywagen *et al.* (64) propusieron tres especies diméricas presentes en solución de HClO₄ (0.5 - 3.0 M). También existe evidencia sobre especies dinucleares Mo^{VI}(ac) (Mo — O — Mo) obtenida por espectroscopía Raman en 3.0 M HClO₄. En este caso las bandas asignadas fueron: 953 cm⁻¹ y 920 cm⁻¹ (ν de *cis*-MoO₂), 825 (ν Mo — O — Mo) y 378 (δ MoO₂). La especie principal bajo estas condiciones se propuso como [Mo₂O₄(μ-O)(OH₂)₆]²⁺. Se encontró evidencia adicional en soluciones acuosas de HX de Mo^{VI} obtenida mediante RMN Mo⁹⁵ y de estudios de espectroscopía vibracional para las especies [Mo₂O₅(OH₂)₆]²⁺, [MoO₂X₂(H₂O)₂] y *cis*-[MoO₂X₄]²⁻ (X = Cl o Br). El ión [Mo₂O₅(OH₂)₆]²⁺ resuena en -63 ppm de [MoO₄]²⁻ y aparece predominantemente en soluciones arriba de 6.0 M en [H⁺]. La Figura 2.2 muestra la estructura de cationes Mo⁶⁺.

2.3.1.2 Dímero Disperso en Soportes

Lo anterior también está en concordancia con estudios realizados por Okamoto e Imanaka (65) en óxidos de molibdeno soportados en alúmina, quienes mediante estudios de TPR y técnicas espectroscópicas (IR, XPS), determinaron que en concentraciones menores a la formación de la monocapa (6.4 x 10¹³ Mo/cm² y 7.7 Mo/cm²) hay formación de monomolibdatos, confirmados por la presencia de bandas Raman en 925 o 959 cm⁻¹ con hombros en 845 y 846 cm⁻¹, respectivamente. Sin embargo, la presencia de una banda asignada a un enlace Mo=O cercana a 500 cm⁻¹ sugiere la presencia del dímero [Mo₂O₇]²⁻. La presencia de una banda δ(Mo — O — Mo) en 219 cm⁻¹ a bajos contenidos de MoO₃ (1 y 3 %) junto con otra de modo de elongación en 924 cm⁻¹, pueden también ser interpretadas

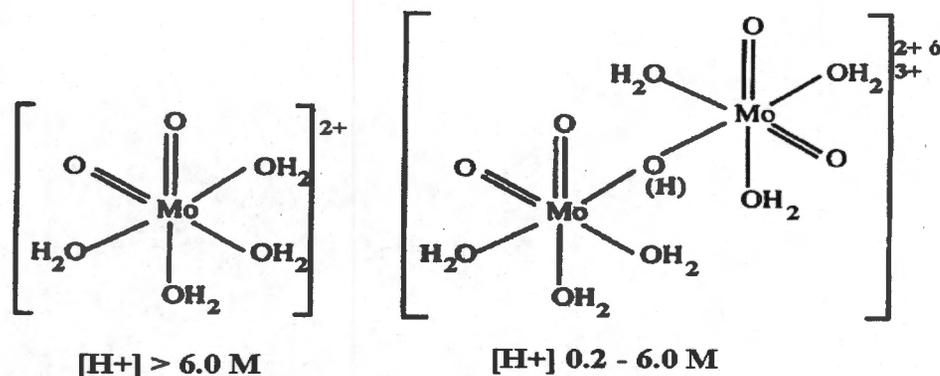


Figura 2.2. Estructura de cationes Mo^{6+} en soluciones fuertemente ácidas.

como la presencia del dímero $\text{MoO}_3 - \text{O} - \text{MoO}_3$ (Armour *et al.* (59) y Becker *et al.* (61)).

Por su parte, Iglesia *et al.* (48, 66 - 69) también reportan la formación de un dímero durante el intercambio iónico en estado sólido de MoO_3 en H-ZSM-5 a 973 K (Figura 2.3). Este grupo sugiere que el MoO_3 se dispersa como oligómeros $(\text{MoO}_3)_n$ sobre la superficie externa de la zeolita, el tratamiento térmico transcurre con la formación de H_2O y las especies de MoO_x migran sobre la superficie de la zeolita vía vapor o difusión superficial reemplazando finalmente un H^+ zeolítico por Mo para formar el dímero $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$.

Este forma un puente entre dos sitios de intercambio catiónico vía reacciones de condensación. La presencia del dímero fue evidenciada mediante estudios de espectroscopía de RMN Al^{27} y Raman. Iglesia y colaboradores asignaron la banda en 1045 cm^{-1} a los modos de elongación de enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ en especies intercambiadas de MoO_x dentro de los canales de la zeolita ZSM-5, siendo esta asignación consistente con una estructura tipo dímero $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$, en la cual cada Mo está enlazado a un oxígeno estructural, adquiriendo una simetría tetraédrica (Figura 4.20). También realizaron estudios de absorción de rayos X, basados en la simetría local del Mo y la formación de H_2O durante el intercambio, el cual se atribuye al anclaje del dímero $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ en los sitios de intercambio catiónico, reemplazando dos H^+ . Esto sugiere que el proceso ocurre simultáneamente con cambios en la simetría local. Al comparar el espectro de la muestra intercambiada y el espectro del dímero de estructura ditetraédrica MgMo_2O_7 , se encontró que eran muy parecidos. La presencia del dímero también la corroboran por la formación

de especies activas MoCx por la reducción - carburización del dímero en las reacciones no oxidativas del metano. La conversión de metano a hidrocarburos se incrementa conforme el oxígeno es removido y se forman las especies MoCy , sugiriendo que las especies carburizadas proporcionan centros catalíticos activos para la formación de hidrocarburos. Sin embargo, los dímeros $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ formados durante el intercambio no son activos en la formación de hidrocarburos, sino que activan el enlace C-H en el metano para formar COx , H_2O e H_2 que coincide con la reducción de los centros Mo^{6+} ; el proceso de reducción -

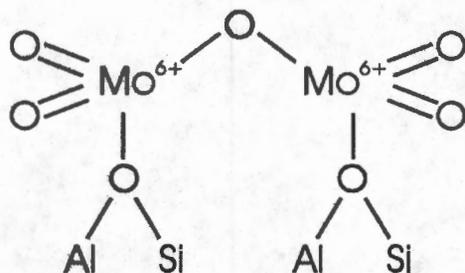


Figura 2.3. Dímero $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ formado a partir de dos especies del tipo $[\text{MoO}_2(\text{OH})]^+$ en la zeolita ZSM-5 (Iglesia *et al.* (48)).

carburización remueve 2.5 átomos por Mo, de manera que ninguno de los oxígenos en la estructura del dímero $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ es removido.

La formación de $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ también ha sido propuesta por Schmal *et al.* (70) durante la dispersión térmica de MoO_3 sobre sílice y alúmina. Este grupo realizó caracterizaciones mediante DRX, espectroscopías Raman, fotoelectrónica de rayos X, infrarrojo y de reflectancia difusa, encontrando la transformación parcial de cristales de MoO_3 en pequeños aglomerados de Mo y especies dispersas de Mo. Fue por la última técnica como determinaron que las especies de molibdeno estaban altamente dispersas sobre ambos soportes, pero la dispersión fue mayor sobre la alúmina debido a una mayor dispersión de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ en la alúmina y de $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ en la sílice. Consideraron que la destrucción de la red cristalina del MoO_3 ocurre durante la reacción entre los óxidos, la cual puede atribuirse a diferentes propiedades superficiales, sugiriendo que las unidades de MoO_4 del MoO_3 se dispersan sobre la alúmina para formar especies de dioxomolibdeno, mientras que sobre las

mezclas físicas con sílice las especies parecen estar asociadas con óxidos diméricos de molibdeno.

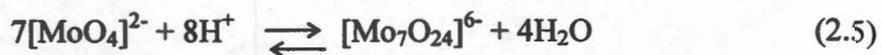
2.4 Especies de MoOx Presentes Bajo Condiciones de Equilibrio

La estructura de los óxidos del grupo de metales VIB, al que pertenece el Mo, se ha investigado por una gran variedad de técnicas tanto en compuestos puros como soportados en un segundo óxido metálico de alta área superficial, en este caso para elucidar la naturaleza de las especies superficiales. Así, los materiales preparados a partir de mezclas físicas dispersando el óxido de molibdeno sobre el soporte no son la excepción.

2.4.1 MoOx en Solución

Una característica importante en la química del molibdeno es la formación de numerosos polimolibdatos ácidos (VI) y de sus sales. Estos poliácidos consisten, en primer lugar, de grupos octaédricos MoO₆, de manera que la conversión de [MoO₄]²⁻ a polianiones requiere un aumento en el número de coordinación. No está claro aún, por qué sólo pueden polimerizarse ciertos oxoiones, o por qué sólo algunas especies, por ejemplo [Mo₇O₂₄]⁶⁻, predominan bajo condiciones específicas.

La especie predominante en una solución de molibdatos es un heptamolibdato (paramolibdato). El equilibrio entre los molibdatos poli y monoméricos está dado por:

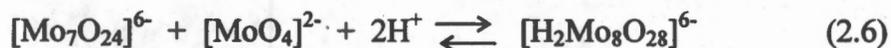


estas especies han sido el foco de muchos estudios (Pope (71)). Entre pH de 5 y 3 estas especies coexisten con formas protonadas [HMo₇O₂₄]⁵⁻ (pK = 4.4), [H₂Mo₇O₂₄]⁴⁻ (pK = 3.5) y [H₃Mo₇O₂₄]³⁻ (pK = 2.5) (Jolivet (72)).

A pH > 6.5 el anión [MoO₄]²⁻ es estable (Lindquist (73)). De acuerdo con el equilibrio anterior, un decremento en el pH hasta 4.5 permite la formación completa de [Mo₇O₂₄]⁶⁻ (Lindquist (73)). La composición de soluciones aún más ácidas (pH 2-3) es compleja de determinar (Jolivet (72)) lo que conduce a una serie de heptamolibdatos protonados o a una mezcla de hepta- y octamolibdatos [Mo₈O₂₆]⁴⁻. Un decremento a pH de 1.5 permite la polimerización de [Mo₈O₂₆]⁴⁻, debajo de este punto a polímeros mayores

(Aveston *et al.* (74)) y finalmente a pH de 0.9 a la formación de ácido molíbdico (Sasaki (75)).

Según Knözinger, en soluciones ácidas el octamolibdato se forma a partir del heptamolibdato y del monomolibdato de acuerdo con la siguiente ecuación:



Existen tres diferentes compuestos reportados en la literatura, que tienen la estequiometría formal de un octamolibdato: $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{6-}$ y un anión polimérico $[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n^{6-}$.

2.4.2 MoOx Soportado

El sistema $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ generalmente se prepara mediante la impregnación de Al_2O_3 con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (HMA) (1). El pH de esta solución determina la estructura de las especies en solución, así como de las especies superficiales de molibdato. El pH de la solución de impregnación puede cambiar dentro de los poros del soporte.

La estructura molecular de los compuestos superficiales de molibdeno se ha correlacionado con el punto de carga cero (PCC), es decir, se ha reportado que las especies adsorbidas en el soporte parecen ser gobernadas por el valor superficial del pH.

Con base en resultados espectroscópicos por Raman, Kim *et al.* (59) afirman que las especies superficiales MoOx bajo condiciones húmedas y calcinadas están hidratadas y esencialmente en un medio acuoso. Así, de acuerdo con los trabajos realizados en la década de los noventa por algunos grupos de investigadores (como Vuurman y Wachs (76), y Mestl y Srinivasan (77)), existe el acuerdo de que en muestras equilibradas con el aire y la humedad ambiental, las especies superficiales de MoOx se encuentran hidratadas por interacción con moléculas de H_2O adsorbidas sobre la superficie del soporte. Bajo esta suposición, la distribución de especies MoOx está controlada por el pH superficial neto en el PCC y corresponden a las mismas que se observan en solución: $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. También se ha dicho que bajo condiciones anhidras las estructuras de MoOx dependen del soporte empleado, así como de la cobertura superficial, entendiéndose ésta como la formación de "monocapa", la cual supone la dispersión del óxido activo sobre la superficie del soporte (58, 78).

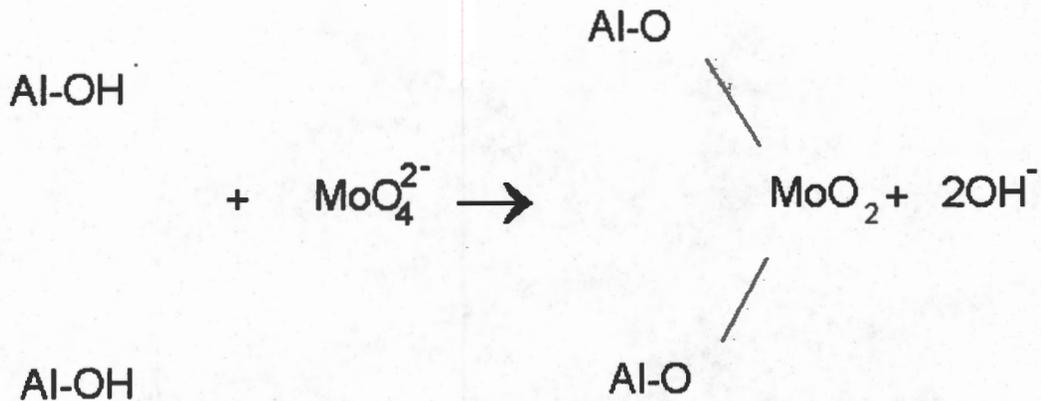
El pH superficial en el punto isoeléctrico (PIE) o en el PCC en un ambiente acuoso es el que controla la formación de especies superficiales de molibdeno. El PIE o PCC pueden ser drásticamente modificados por quimisorción, por lo que el pH superficial es determinado por la interacción global $\text{MoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$. La alúmina tiene valores típicos de PIE o PCC de 7-9, mientras que el del MoO_3 es de 1.5. El incremento de la capa de especies de Mo sobre la superficie de la alúmina desplaza el PIE global y el pH a valores más bajos. Así, contenidos de Mo bajos permiten la hidrólisis del heptamolibdato en la superficie y la adsorción de $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Al incrementar el contenido de Mo disminuye el PCC del soporte y el valor del pH en el PCC se aproxima al valor del MoO_3 , permitiendo la adsorción de heptamolibdatos y la polimerización de estas especies en la superficie.

A partir de resultados de espectroscopía Raman, Jeziorowski y Knözinger (79) sugirieron que la adsorción de aniones de una solución de impregnación ocurre vía $[\text{MoO}_4]^{2-}$, independientemente del pH de la solución inicial, y que la despolimerización de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ se efectúa al aumentar el pH superficial del soporte. Además, dependiendo del contenido total de molibdeno pueden formarse puentes $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$. Una buena distribución de especies tetraédricas $[\text{MoO}_4]^{2-}$ reduce la formación de MoO_3 durante las etapas de secado y calcinación. Datos espectrales de IR (Ratnasamy y H. Knözinger (80)) revelan la eliminación preferencial de los iones hidroxilo (bandas $3730\text{-}3740\text{ cm}^{-1}$) después de que fueron soportadas las especies de molibdeno. Por ello se ha sugerido que las especies de molibdeno se pueden alinear en cadenas unidimensionales sobre la superficie (81).

Aún si el ión paramolibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ existe en la solución de impregnación, la adsorción parece ocurrir vía el ión $[\text{MoO}_4]^{2-}$, como se mencionó anteriormente. La degradación del polianión requiere de un incremento en el pH local cercano a la superficie del soporte, lo que debe coincidir con un incremento en la concentración de OH^- debido al intercambio. Esto ha sido formulado por Iannibello y Mitchell (82) y Iannibello *et al.* (83) como:



Alternativamente, se pueden considerar especies superficiales bidentadas:



(2.8)

Ciertos estudios por espectroscopías Raman e infrarrojo presentados en la literatura reportan la existencia del octamolibdato $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. Esta especie generalmente está presente cuando la concentración de iones Mo es mayor que la capacidad de la monocapa (Wachs *et al.* (57, 84)).

En preparaciones no acuosas donde el pH en el PCC no aplica, el método de preparación o precursor empleado puede también afectar la estructura final del material catalítico.

Vuurman y Wachs (85) determinaron a partir de espectroscopía Raman que las estructuras superficiales de óxidos metálicos deshidratados son diferentes de aquellas presentes en muestras estabilizadas con la humedad ambiental. Diferentes óxidos (Mo, Ti, V, W, y Nb) muestran la presencia de especies monooxo altamente distorsionadas (enlace $\text{M}=\text{O}$) a todos los contenidos. Estos sistemas soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan también enlaces $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ cuando las coberturas superficiales son altas. Dichos enlaces son indicativos de la presencia de estructuras poliméricas. Para contenidos superiores a 20 % del óxido metálico correspondiente se sobrepasa la capacidad de la monocapa en la alúmina, encontrando cristales de MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 y Nb_2O_5 (que no son sensibles a la humedad) sobre la superficie del soporte, junto con especies superficiales deshidratadas. Estos resultados junto con otros experimentos llevados a cabo en aire del ambiente, les

permitieron asegurar que no existe una correlación simple entre las especies de óxidos metálicos hidratados y los deshidratados. Más aún, el método de preparación o el precursor empleado (en preparaciones no acuosas, donde el concepto de pH en el PCC no aplica) puede también afectar la estructura final de los materiales de molibdeno soportados en alúmina (77).

2.5 Consideraciones Teóricas de la Dispersión en el Estado Sólido

Al analizar el mecanismo de migración superficial a escala molecular, se encuentra que ésta ocurre por transporte de especies monoméricas u oligoméricas, iniciándose apreciablemente por abajo de la temperatura de fusión del material menos refractario. Por ejemplo, en algunos estudios del crecimiento de películas de plata sobre grafito a 300 °C y 10^{-4} Torr (86) se hace referencia a la movilidad de pequeñas partículas de 2-10 nm, que se mueven aleatoriamente sobre la superficie del grafito; sin embargo, después de un período de tiempo corto la movilidad de las partículas termina repentinamente. Estudios posteriores (87, 88) sugieren que la movilidad se debe al movimiento browniano de las partículas y que éste se lleva a cabo sobre una película de gas quimisorbida sobre el grafito. La pérdida de la movilidad ocurre cuando las partículas y el soporte entran en contacto directo. Observaciones realizadas por fotomicrografía del calentamiento de varios metales sobre grafito en presencia de diferentes gases, permite concluir que la migración de la partícula juega un papel importante en el proceso de sinterización global del sistema. Además, en estudios de microscopía electrónica durante el calentamiento de hierro sobre grafito en diferentes atmósferas controladas se determinó que la movilidad sobre la superficie del grafito comienza a 700 °C (89). El estudio de otros metales dispersos sobre grafito reveló que existe una temperatura característica a la cual se inicia la movilidad del metal en particular y que está relacionada con la temperatura de fusión. Esta temperatura característica coincide con la temperatura Tammann (T_{Ta}) de los materiales (Ec. 1.1). Tammann (90) encontró que había una temperatura mínima a la cual existía interacción sólido - sólido, sugirió además que la movilidad en la red era apreciable cuando se alcanzaba una fracción determinada de la temperatura de fusión en unidades absolutas. Para sólidos iónicos, esta fracción es cercana a 0.3 para difusión superficial y 0.5 para difusión en volumen (90). Posteriormente, se observó que la rapidez de sinterización de los

óxidos se incrementa marcadamente en este punto y se piensa que el fenómeno está relacionado con la correspondiente disminución de la rigidez, o lo que es lo mismo con el incremento en la plasticidad del sólido. Se reconoció también que la T_{Ta} no corresponde a una discontinuidad en el comportamiento de los materiales, sino a un cambio en la rapidez del movimiento de los átomos o iones. Por ello no fue sorprendente encontrar que en un sistema donde existen fuerzas de interacción débiles entre una partícula y un soporte, el movimiento de la primera especie se observe a la T_{Ta} del material específico. Además, en un sistema donde ocurre una interacción significativa entre las partículas, es de esperarse que no exista movimiento de ellas, aunque, aún en este caso, se podría anticipar un incremento apreciable en la rapidez de sinterización vía la migración atómica a la T_{Ta} de las partículas. Es decir, al activar térmicamente los procesos difusivos superficiales que ocurren entre dos o más sólidos, estos ocurren por la frontera de alguna de las superficies con la T_{Ta} más baja e incluso puede ocurrir mediante difusión volumétrica. La rapidez de esos procesos aumenta debido a incrementos en la temperatura.

2.6 Termodinámica del Mojado Sólido - Sólido

La termodinámica del fenómeno de mojado de un sólido por un líquido se ha establecido con anterioridad en la literatura de química de coloides e interfases y puede ser esquematizado por el mojado y dispersión que se presenta en la Figura 2.4 (91).

En esta figura θ es el ángulo de contacto entre las dos fases, y está definido por la ecuación de Young:

$$\gamma_{ag} \cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{as} \quad (2.4)$$

γ_{ij} denota a la energía libre específica de la interfase entre las fases i y j , y los subíndices a , s , y g denotan a las fases activa, del soporte y del gas, respectivamente. Si en condiciones de equilibrio $\theta > 90^\circ$, la fase activa soportada no moja al soporte, mientras que cuando $\theta < 90^\circ$ la fase activa moja al soporte. La dispersión de la fase soportada por mojado puede ocurrir en el caso límite, cuando $\theta \rightarrow 0$.

Cuando la fase activa está en contacto con un soporte homogéneo, el cambio global en la energía de la interfase ΔG (cambio en la energía libre superficial, que se considera la fuerza motriz del proceso de dispersión) está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \gamma_{ag}\Delta A_a - \gamma_{sg}\Delta A_s + \gamma_{as}\Delta A_{as} \quad (2.5)$$

donde ΔA son los cambios en las áreas superficie - interfase. Para que ocurra la dispersión de la fase activa sobre la superficie del soporte es necesario que $\Delta G < 0$, en caso contrario la fase activa sobre el soporte formará aglomerados, que tienden a coalescer como partículas grandes para disminuir la energía libre del sistema. Es decir, para que se lleve a cabo la dispersión se debe cumplir:

$$(\gamma_{ag}\Delta A_a + \gamma_{as}\Delta A_{as}) < \gamma_{sg}\Delta A_s \quad (2.6)$$

ó

$$(\gamma_{ag} + \gamma_{as}) < \gamma_{sg} \quad (2.7)$$

$$\text{si } |\Delta A_a| = |\Delta A_{as}| = |\Delta A_s|$$

La energía libre de la interfase γ_{as} está dada por

$$\gamma_{as} = \gamma_{ag} + \gamma_{sg} - U_{as} \quad (2.8)$$

donde

$$U_{as} = U_{int} - U_{ten} \quad (2.9)$$

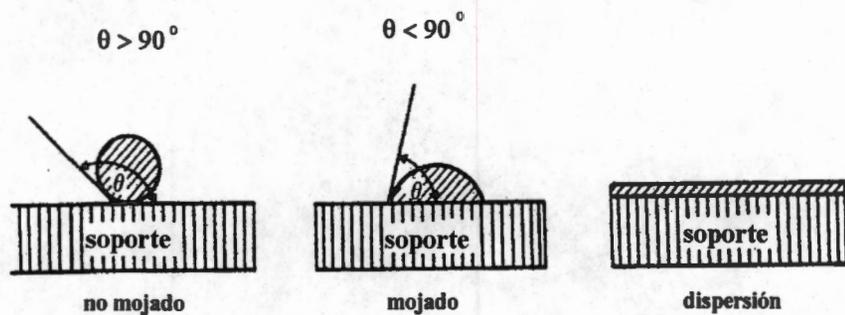


Figura 2.4. La interfase sólido – sólido.

U_{int} es la energía de interacción por área unitaria de la interfase entre las dos fases y U_{ten} es la energía de tensión por área unitaria, la cual es generada por la unión de las redes de las dos fases. Combinando las ecuaciones 2.7 y 2.8 se obtiene:

$$U_{as} > 2 \gamma_{ag} \quad (2.10)$$

es decir, para que la fase activa se disperse U_{as} debe ser mayor al doble de la energía γ_{ag} .

La interacción entre las dos fases es compleja en su naturaleza, por lo que puede involucrar dispersión, interacciones polares y covalentes, dependiendo de la naturaleza química de las dos fases.

En la mayoría de los casos se desconocen los valores de las energías libres y más aún, su relación con la naturaleza y composición de la fase gaseosa que está en contacto con los sólidos. Existen valores para ciertos metales y sus óxidos de relevancia en catálisis heterogénea, recopilados por Overbury *et al.* (92). En la Tabla 2.1 se presentan los valores de γ , de la temperatura de fusión (T_f) y de la T_{Ta} .

Existen algunos mecanismos propuestos para describir el mojado y dispersión de un sólido sobre otro sólido. Estos deliberadamente ignoran los efectos de la entropía y presentan las tendencias de la formación de monocapas *versus* el crecimiento de pequeños cristales sobre un sustrato, determinando la energía de enlace por átomo para un número infinito de átomos adsorbidos en una monocapa o en un cristal cúbico. Así, si $\Delta E \leq 0$, se

Tabla 2.1. Energías libres superficiales (γ), temperaturas de fusión (T_f) y temperaturas Tammann (T_{Ta}) de metales y óxidos (66).

Metal/óxido	γ (10^{-6}Jcm^{-2})	T^a (K)	T_f (K)	T_{Ta} (K)
Mo	225	2890		1445
MoO ₃	5-7	1068	-	534
Al ₂ O ₃	68-70	2323	2327	1163
	90	2123		
SiO ₂	60	298	1986	993
	39	2063		

a- Temperatura a la cual se midió la energía libre superficial

formará una monocapa (dispersión), mientras que si $\Delta E \gg 0$ se predice la nucleación de pequeños cristales (mecanismo de crecimiento Volmer - Weber). Para valores positivos de ΔE se pueden formar cúmulos delgados. En el caso de cubiertas delgadas (número finito de átomos adsorbidos) se favorece la formación de una monocapa y no el crecimiento de un cristal.

Existen consideraciones similares en el caso de la formación de multicapas (mecanismo Frank-van der Merwe) o del crecimiento de cristales pequeños sobre una monocapa (mecanismo Stranski-Krastanov), donde además se puntualiza que el modelo simple de rompimiento de enlaces no puede aplicarse a sistemas de sólidos iónicos (óxido - óxido). El tratamiento termodinámico para el mojado y dispersión anterior puede ser estrictamente correcto sólo si el espesor de la película sobre el soporte es lo bastante grande como para considerarlo como una fase tridimensional, debido a que existe el espesor crítico de la película, donde la energía libre alcanza un valor máximo negativo. Ese espesor es típicamente del orden de las distancias interatómicas, que corresponden al espesor de una monocapa.

El concepto de mojado no es común en el área de catálisis heterogénea, quizás debido a su asociación con procesos que involucran las interfases líquido - sólido, y en estricto sentido, debido a la baja movilidad atómica de los sólidos a temperatura ambiente.

Sin embargo, la movilidad y la reestructuración pueden ser inducidas en los materiales sólidos a temperaturas relevantes para la catálisis. El formalismo general de la termodinámica del mojado puede entonces aplicarse a la interfase sólido - sólido (93).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

Los materiales empleados fueron obtenidos de fuentes comerciales: MoO_3 (99.5 %; Aldrich), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (220 m^2/g ; 0.48 cm^3/g ; Ketjen 0003P) y Na-ZY (UOP, Si/Al = 7; 750 m^2/g , 0.30 cm^3/g) y Na-ZSM-5 (Zeocat Pentasil PZ2754 Na, 742 m^2/g , 0.16 cm^3/g , Si/Al 24.39).

Los iones Na^+ de la zeolita Y fueron eliminados mediante intercambio iónico con una solución 0.5 M de NH_4Cl (J. T. Baker) durante 12 h a 353 K, posteriormente la zeolita se filtró y lavó con H_2O desmineralizada, repitiendo este procedimiento 3 veces más con objeto de asegurar un intercambio iónico completo. Finalmente la zeolita se secó a 393 K durante 12 h tratándose en flujo de aire a 773 K durante 12 h para obtener la forma protónica de la zeolita mediante la descomposición de la zeolita amónica.

Igualmente, los iones Na^+ de la zeolita ZSM-5 fueron intercambiados con una solución acuosa de NH_4Cl (1.22×10^{-3} M) por 2 horas, seguido de filtrado y lavado con H_2O desmineralizada. Este material se secó a 393 K por 30 min, repitiendo el proceso cinco veces. Finalmente, la zeolita se secó a 393 K durante 1 h, incrementando la temperatura hasta 823 K, usando una rampa de calentamiento de 3 K/min y manteniendo esta temperatura durante 5 h para obtener la forma H-ZSM-5.

3.2 Preparación de Muestras Mecánicas

Cada muestra fue preparada mezclando mecánicamente el soporte con MoO_3 en un mortero de ágata, conteniendo 5 y 10% en peso (contenidos bajos) y 15% de MoO_3 (contenido alto), denominando estas muestras como $\text{MoO}_3/\text{soporte}$. La mezcla se hizo con una espátula, evitando alterar la estructura de los sólidos por el cizallamiento que ocurre durante el mezclado con pistilo (35).

3.3 Activación Térmica de las Muestras Mecánicas

El tratamiento térmico en el intervalo de 673 - 973 K se realizó en un horno con programación de temperatura (KM-280 Advantec Electric Mufle Furnances 393) en aire estático a presión atmosférica. El tiempo de activación térmica se varió entre 5 min y 24 h.

Las muestras activadas térmicamente se denominaron como MoOx/soporte. En algunos casos, para garantizar la migración en las zeolitas, el tratamiento se prolongó hasta 72 h. Algunas muestras se secaron 12 h a 393 K ("muestras secas") antes del tratamiento térmico a temperatura elevada, con objeto de estudiar el efecto del H₂O adsorbida.

3.4 Caracterización de los Materiales

La caracterización de los materiales se realizó por adsorción de N₂ a 77 K en un equipo ASAP 2000. Se usaron los métodos BET en el caso de la γ -Al₂O₃ y Langmuir en el caso de las zeolitas. La determinación de la estructura cristalina y las fases presentes en los soportes se realizó en un difractómetro de rayos X (Siemens D-500) con radiación K α Cu en un intervalo angular de 4 a 70° en 2 θ en el caso de la γ -Al₂O₃ y de 9 a 50° en el caso de las zeolitas. Los parámetros de red de las zeolitas H-ZY y H-ZSM-5 se obtuvieron por un refinamiento inicial de la estructura modelo, mediante la simulación del patrón de difracción de la fase cristalina a investigar (análisis Rietveld). Los análisis cuantitativos de Mo, Al, Si y Na se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica (Spectra AA-20 Varian).

Con las técnicas de espectroscopía Raman se pudo obtener información directa sobre la naturaleza del enlace de las especies adsorbidas superficiales. Para ello se usó un espectrómetro Raman de doble monocromador (SPEX, modelo 1403), con láser de Ar (Ionics 1400-5A) con potencia de 30 a 40 mW.

El análisis de UV-Vis se hizo por reflectancia difusa en un espectrómetro de UV-Vis (Varian Cary 5) usando una esfera de integración. Los espectros de reflectancia difusa en la región de UV-Vis se presentan en forma de la Función Kubelka Munk, F(R ∞), para tener una medida equivalente a la absorbancia (Apéndice C).

Con objeto de determinar el tipo de especies presentes (MoOx octaédricas y/o tetraédricas), se implementó un procesamiento espectroscópico mediante descomposición en funciones gaussianas (PeakFit, Jandel Scientific Software).

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Resumen

Se dispersaron diversas oxo-especies de molibdeno sobre γ -Al₂O₃, H-Y y H-ZSM-5, (óxidos de diferente estructura porosa y composición (relación Si/Al)) mediante interacción en el estado sólido, logrando conservar la estructura cristalina de los soportes.

Los análisis por difracción de rayos X, espectroscopía Raman, así como el análisis clásico por espectroscopía de reflectancia difusa en la región de UV-Vis no son suficientemente poderosos para determinar las especies que se encuentran sobre la superficie de los soportes empleados. Las oxo-especies de molibdeno (Mo⁶⁺) se determinaron vía un análisis de energía de brecha (E_g), a partir del espectro de reflectancia difusa en la región de UV-Vis. Esto se hizo mediante la desconvolución en funciones gaussianas del espectro de absorción. Se encontró que este análisis tiene gran sensibilidad para seguir el cambio de concentración del MoO₃, así como la formación de tres especies principales asignadas a: [MoO₄]²⁻, [Mo₂O₇]²⁻ y [Mo₇O₂₄]⁶⁻.

La presencia de H₂O durante la dispersión es clave para la activación de la migración a baja temperatura, aparentemente vía la formación de MoO₂(OH)₂ sobre el soporte.

El análisis de UV-Vis es consistente con estudios de difracción de Rayos X y espectroscopía Raman, permitiendo seguir la cinética del proceso de dispersión, y proponer que el mecanismo de formación de especies es: a) MoO₃ → MoO₂(OH)₂ → [MoO₄]²⁻ → [Mo₇O₂₄]⁶⁻ y b) MoO₃ → MoO₂(OH)₂ → [Mo₂O₇]²⁻. Los resultados demuestran la complejidad de los procesos de migración, redistribución y sustitución de los cationes en los diferentes soportes. Estos dependen fuertemente de las condiciones del proceso y están determinados, en gran parte, por la estructura del soporte.

Las temperaturas empleadas fueron ligeramente superiores a la T_{Ta} del MoO₃ (534 K). Se presenta evidencia de la rapidez del proceso de dispersión. La migración de especies de molibdeno puede ocurrir en tiempos cortos (< 5 min).

4.2 Propiedades Texturales de MoOx/ γ -Al₂O₃

El contenido de molibdeno, el área superficial, el volumen y diámetro de poro de las muestras antes y después del tratamiento térmico se presentan en la Tabla 4.1. En general, las propiedades texturales de la γ -Al₂O₃ se conservaron en todas las muestras. El análisis cuantitativo de MoO₃/ γ -Al₂O₃ después de los tratamientos térmicos indica que las especies de MoOx están dispersas sobre la superficie de la γ -Al₂O₃. Esto se corrobora porque el volumen de poro decrece cerca de 13 %, debido, probablemente, a un bloqueo por parte de las especies MoOx, pues el contenido de molibdeno es prácticamente el mismo. Las pérdidas de Mo, seguramente por sublimación del MoO₃, fueron menores al 10 % del contenido inicial.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de muestras de 15 % en peso de MoO₃/ γ -Al₂O₃.

Muestra	Tratamiento térmico (h, K)	Mo ^a (% peso)	Area Superficial ^b (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
γ -Al ₂ O ₃	Ninguno	0.0	220	0.48	100.34
Mo/ γ -Al ₂ O ₃	Ninguno	9.45	211	0.47	86.68
Mo/ γ -Al ₂ O ₃	24, 723	8.44	181	0.41	62.13

a- Determinada por Absorción Atómica

b- Método BET

4.3 Propiedades Texturales de MoOx /H-ZY y MoOx /H-ZSM-5

La migración de MoO₃ dentro de las cavidades de las zeolitas influye en el estado químico, dispersión y localización de las especies de MoOx de forma diferente a la alúmina. Considerando que el área superficial externa de las zeolitas es relativamente baja ((Breck (94)), el decremento en el área superficial de las zeolitas H-Y y H-ZSM-5 fue atribuido a la formación de especies de MoOx dentro de las cavidades, bloqueando parcialmente los poros de las zeolitas (Tabla 4.2). El análisis cuantitativo después del tratamiento térmico indica que la sublimación de MoO₃ fue aún menor que en el caso de la γ -Al₂O₃ (pérdidas < 5 % del contenido inicial).

Tabla 4.2. Propiedades texturales de muestras de 15 % en peso de MoO₃/Zeolita.

Muestra	Tratamiento térmico (h, K)	Mo ^a (% peso)	Area Superficial ^b (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
H-Y	Ninguno	0	750	0.30	49.60
Mo/HY	Ninguno	9.32	745	0.25	43.45
Mo/HY	24, 723	9.08	524	0.15	30.01
H-ZSM-5	Ninguno	0	742	0.16	24.60
Mo/H-ZSM-5	Ninguno	9.46	710	0.13	24.06
Mo/H-ZSM-5	24,723	9.08	629	0.07	13.20

a- Determinada por Absorción Atómica

b- Método Langmuir

4.4 Estructura Cristalina de MoOx/γ-Al₂O₃

Los patrones de difracción de Rayos X (DRX) de las muestras de MoO₃/γ-Al₂O₃, antes y después de los tratamientos térmicos se presentan en la Figura 4.1. Las reflexiones que se indican en esta figura son las correspondientes a la fase ortorrómbica de MoO₃ y a γ-Al₂O₃.

Como se mencionó en el Capítulo 3, algunas muestras se secaron (denominadas muestras "secas"), antes del tratamiento térmico a temperatura elevada, para asegurar la naturaleza y distribución de las especies superficiales formadas. Los análisis de DRX de las muestras tratadas a 723 K durante 24 h mostraron que no ocurrió migración apreciable de MoOx.

Las muestras tratadas a 723 K sin tratamiento térmico previo, sufrieron cambios significativos desde los 5 min. En el caso de las muestras con 5 y 10 % de MoO₃ en γ-Al₂O₃, se observó un decremento sustancial y continuo de las reflexiones del MoO₃, hasta desaparecer del difractograma después de 24 h de tratamiento (Figura 4.2). Esto sucede sin un cambio importante en la cristalografía de la γ-Al₂O₃, lo que es compatible con la dispersión superficial de especies MoOx y/o la disminución del diámetro promedio de los cristales de MoO₃ por abajo de 40 Å, además la transformación del MoO₃ en alguna fase amorfa es realmente imposible con la temperatura empleada durante el tratamiento térmico.

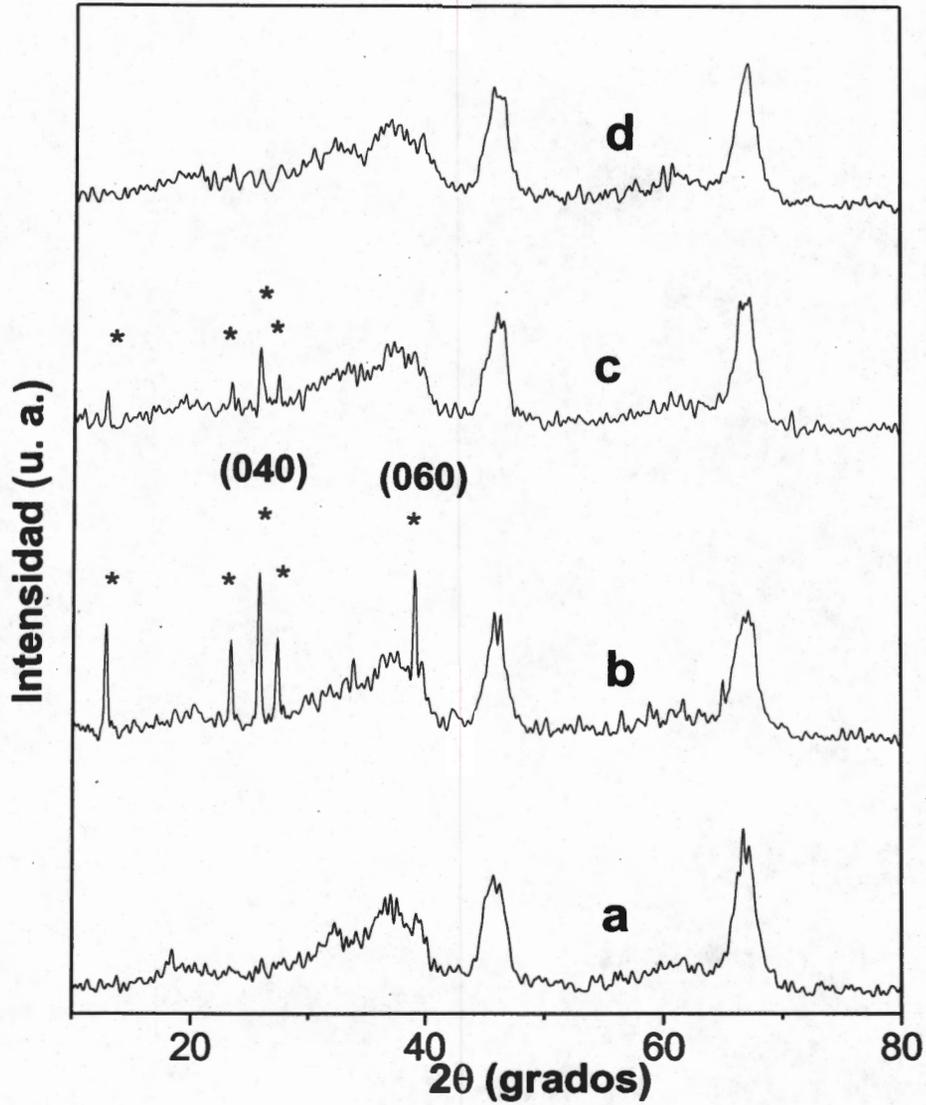


Figura 4.1. Patrones de Difracción de rayos X de (a) γ - Al_2O_3 ; y mezclas mecánicas de 5 % en peso de MoO_3 cristalino en Al_2O_3 (b) sin tratamiento térmico; (c) tratada térmicamente durante 1h a 723 K y (d) tratada térmicamente durante 24 h a 723 K. Las reflexiones principales de MoO_3 ortorrómbico se indican mediante asteriscos.

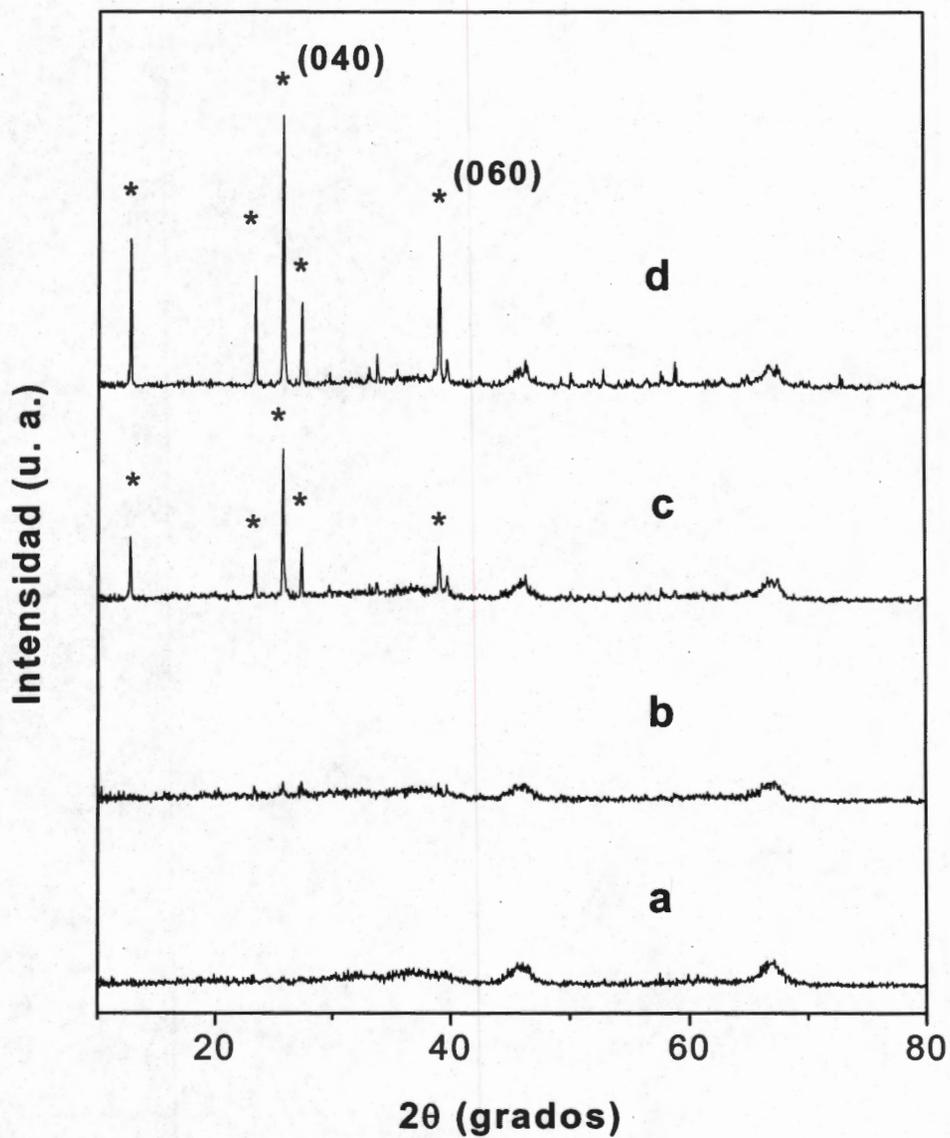


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos X de mezclas de MoO₃ en γ -Al₂O₃ después de la activación térmica a 723 K durante 24 h de (a) 5 % de MoO₃; (b) 10 % de MoO₃ (c) 15 % de MoO₃ y (d) 15 % de MoO₃ sin tratamiento térmico. Las reflexiones principales de MoO₃ ortorrómbico se indican mediante asteriscos.

En las mezclas con 15% de MoO₃ en γ -Al₂O₃ se observó que después de la activación térmica a 723 K durante 24 h las reflexiones de MoO₃ no desaparecieron, como sucedió con las mezclas conteniendo menos de la monocapa teórica de MoO₃. Además, las intensidades correspondientes a MoO₃ son significativamente menores a las presentes en la mezcla original (Figura 4.2). Esto se debe a la saturación de los sitios de interacción en la superficie de la γ -Al₂O₃ debido a que con 15 % de MoO₃ se sobrepasa la capacidad de monocapa (5.02 at Mo/nm² de γ -Al₂O₃), donde los iones molibdato monoméricos se supone que forman una capa por el reemplazo de los grupos OH superficiales de la γ -Al₂O₃.

Aunque el grupo de Braun *et al.* (70) dispersó térmicamente MoO₃ sobre SiO₂ y Al₂O₃ detectando por DRX la transformación del MoO₃ en especies amorfas y por espectroscopía Raman la formación de pequeños agrupamientos y/o especies de Mo altamente distorsionadas, en este trabajo no se detectaron por DRX especies amorfas. Las reflexiones del MoO₃ no se ensancharon, sólo disminuyó su intensidad relativa, como se muestra en la Figura 4.3, donde se presenta el decremento secuencial de la relación de intensidades de las reflexiones características (040) y (060) de MoO₃. Esto nuevamente confirma la dispersión de especies MoO_x sobre γ -Al₂O₃. La desaparición de las reflexiones del MoO₃ también se ha interpretado en términos de la formación de una monocapa o submonocapa (solo parte del soporte es ocupado por el MoO₃ disperso), es decir el MoO₃ tridimensional se transforma en especies de Mo bidimensionales (54, 69)

4.5 Estructura Cristalina de MoO_x /H-ZY y MoO_x /H-ZSM-5

Al igual que cuando se soporta MoO_x en γ -Al₂O₃, se considera que existe migración de las especies de óxido de molibdeno dentro de los poros de las zeolitas. La migración ocurre a tiempos cortos (< 5 min), y a temperaturas relativamente bajas (723 K), conservándose la estructura cristalina de la zeolita (presentando una alta estabilidad térmica).

Los difractogramas de rayos X de las mezclas de MoO₃ y zeolitas después de la activación térmica por 24 h a 723 K presentan cambios significativos en la intensidad de las reflexiones de bajo ángulo y corrimientos en las reflexiones de la zeolita, así como un decremento importante en las intensidades de las reflexiones de MoO₃ (Figuras 4.4 y 4.5). El decremento fue menor que en el caso de las muestras MoO₃/ γ -Al₂O₃.

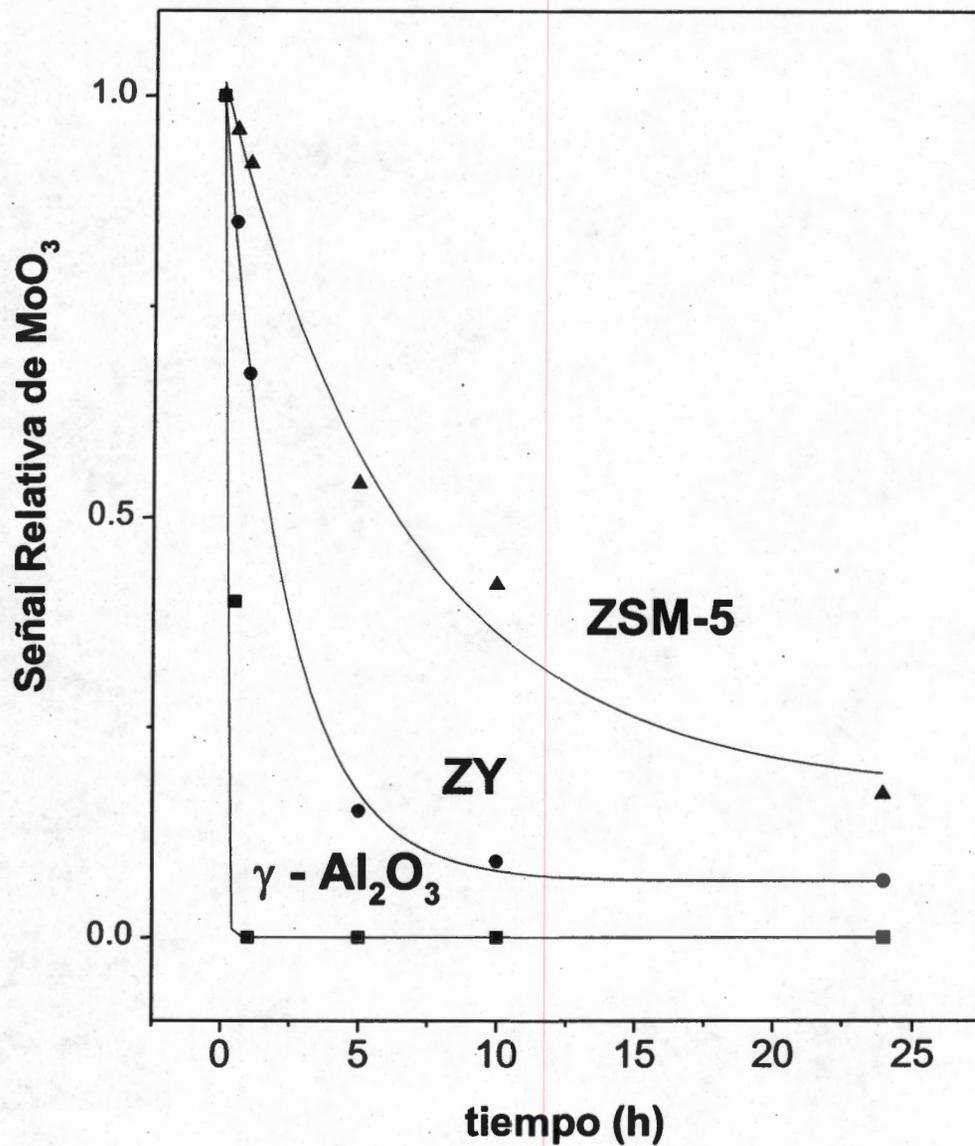


Figura 4.3. Decremento de la señal de DRX de MoO₃ (relación de intensidades de las reflexiones (040) y (060) de MoO₃) durante el tratamiento térmico a 723 K de mezclas de 5 % en peso de MoO₃ en γ -Al₂O₃, H-ZY y H-ZSM-5.

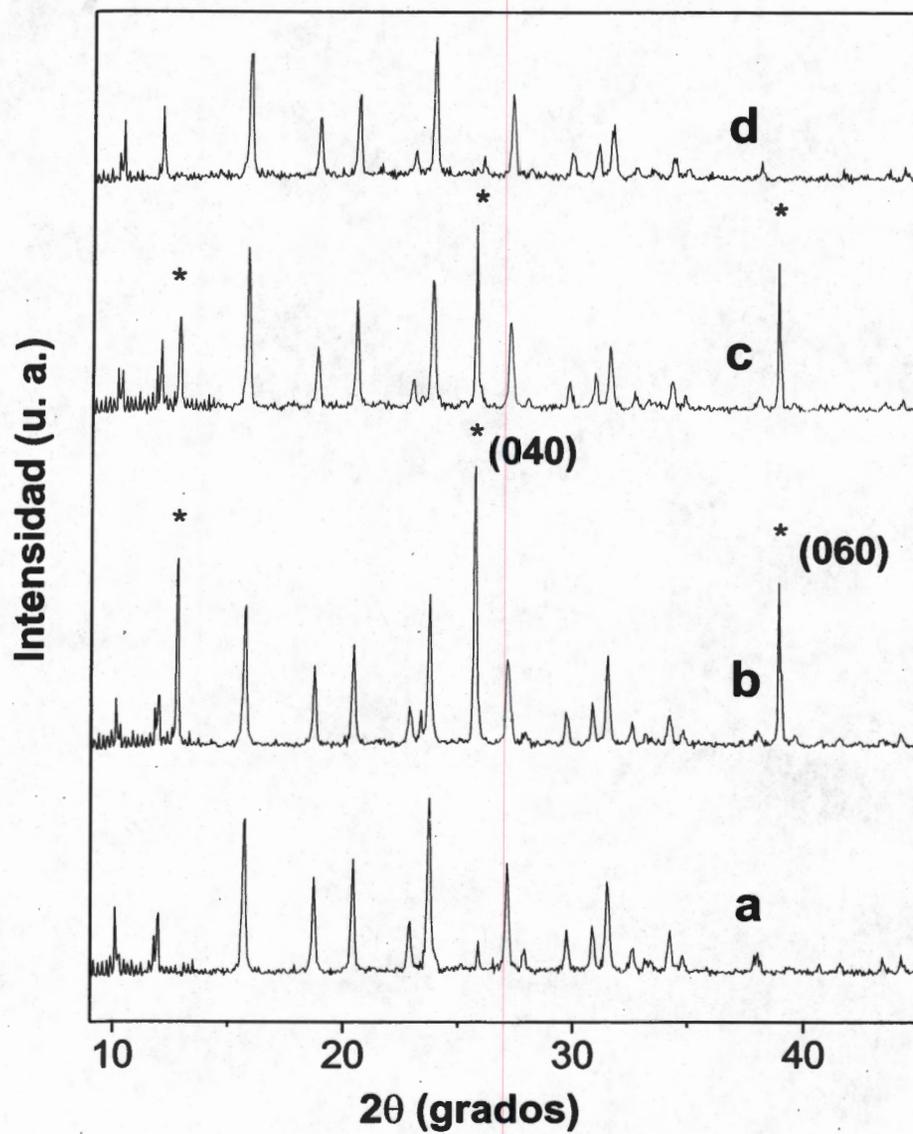


Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X de (a) H-ZY y mezclas mecánicas de 5 % en peso de MoO_3 cristalino en H-ZY; (b) sin tratamiento térmico; (c) tratada térmicamente durante 1h a 723 K y (d) tratada térmicamente durante 24 h a 723 K. Las reflexiones principales de MoO_3 ortorrómbico se indican mediante asteriscos.

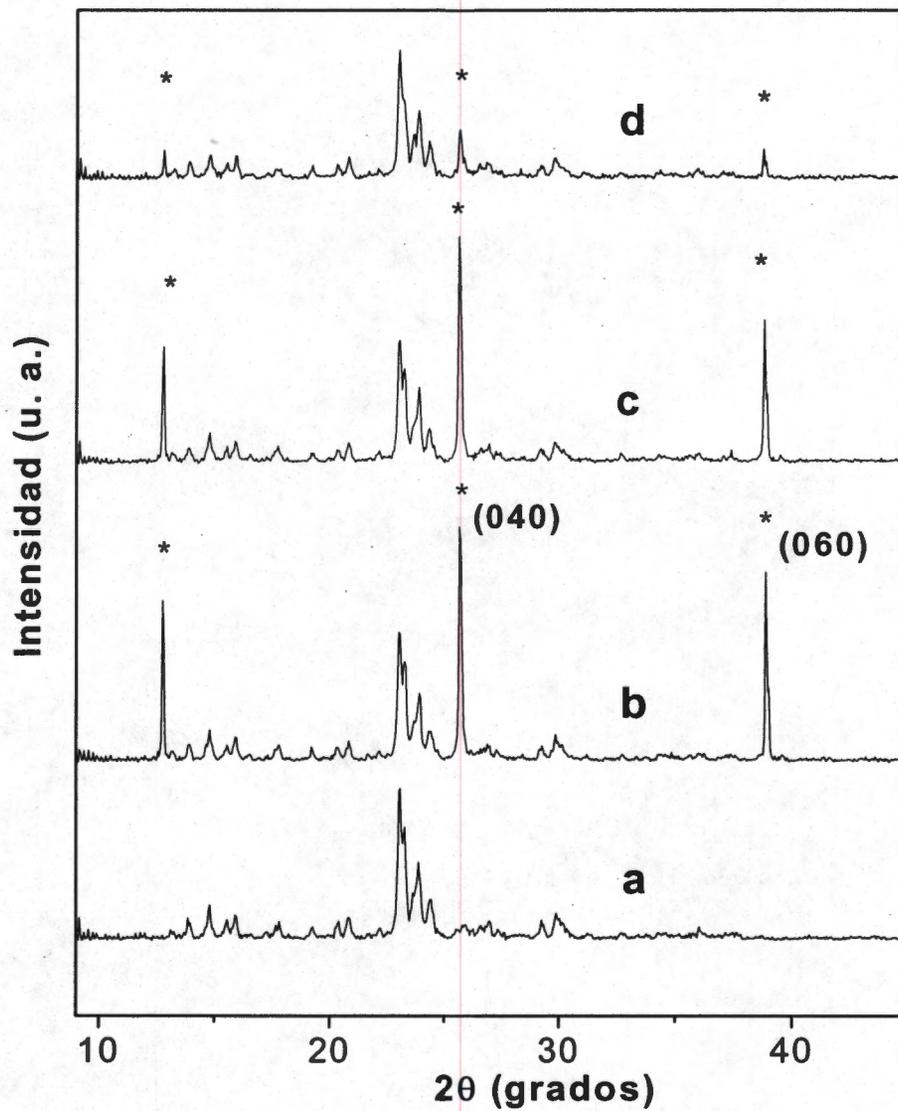


Figura 4.5. Patrones de difracción de rayos X de (a) H-ZSM-5 y de mezclas mecánicas de 5 % en peso de MoO₃ cristalino y H-ZSM-5; (b) sin tratamiento térmico; (c) tratada térmicamente durante 1 h a 723 K y (d) tratada térmicamente durante 24 h a 723 K. Las reflexiones principales de MoO₃ ortorrómbico se indican mediante asteriscos.

La señal correspondiente a MoO_3 de las muestras con contenidos bajos de MoO_3 (5%) en H-ZY desapareció a las 24 h de tratamiento a 723 K. Sin embargo, en el caso de las muestras con contenidos de 10 y 15 % MoO_3 en H-ZY, las reflexiones de MoO_3 sólo disminuyeron en intensidad, indicando todavía la presencia de MoO_3 con dimensiones superiores a los 40 Å.

El tratamiento térmico aplicado a las muestras mecánicas de $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM-5}$ permitió la dispersión de MoOx , pero la desaparición de las reflexiones de MoO_3 se alcanzó sólo después de 72 h de tratamiento únicamente en las muestras con 5 % de MoO_3 .

Lo anterior indica la existencia de MoOx disperso en ambas zeolitas y el cambio en la posición de los cationes intercambiables en estos soportes. Además, la determinación del parámetro de red, mediante el refinamiento de la estructura (método Rietveld), muestra el cambio secuencial conforme el tiempo de la activación térmica se incrementa. Esto es consistente con la existencia de difusión de especies hacia las cavidades de la estructura zeolítica (Tablas 4.3 y 4.4), sugiere que, además de dispersión de MoOx , puede ocurrir intercambio iónico, pues existe un decremento en el parámetro de red, y que cualquier especie está formada por partículas menores a 40 Å.

Es importante recalcar que al momento de emplear las estructuras zeolíticas como materiales catalíticos, su estructura microcristalina funciona como una malla molecular. De igual manera, en el momento de la preparación las especies que van a participar como especies activas podrán ser introducidas en las cavidades pequeñas, sólo si pueden difundirse y adsorberse en ellas. Para ello se requiere que las especies tengan dimensiones menores al diámetro efectivo de los poros de las zeolitas (Figuras 4.6 y 4.7). Además, la introducción de especies iónicas afecta las propiedades de las zeolitas por dos razones: primero, la presencia de iones metálicos disminuye el número de sitios Brønsted-OH y segundo, los iones migrando pueden restringir la difusión de moléculas al interior de la estructura zeolítica.

El proceso de migración global en las zeolitas empleadas se siguió también a través de la relación de las intensidades de las reflexiones características (040) y (060) de MoO_3 . Al igual que cuando se empleó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, la Figura 4.3 muestra el decremento de la relación de las reflexiones (040) y (060) de MoO_3 en las zeolitas.

La rapidez de decremento de las reflexiones MoO_3 en los diferentes soportes mostró la secuencia: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{H-Y} > \text{H-ZSM-5}$. Es interesante notar que el paso limitante fue afectado por el tipo de soporte. Knözinger *et al.* (32) reportaron la migración de MoO_3 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sin embargo este proceso no se realizó en SiO_2 , pues el proceso parece involucrar el anclaje sobre el Al. Se esperaría que la migración en zeolitas dependiera de la relación Si/Al del soporte, así como de la estructura porosa, como es el presente caso.

Tabla 4.3. Parámetro de red de la zeolita H-ZY (estructura cúbica, constituida por 12 anillos, tamaño de poro entre 8 y 10 Å y considerada de poro grande) con 5% de MoO_3 tratada térmicamente a 723 K y diferentes periodos de tiempo, obtenido mediante análisis Rietveld.

Tiempo, (h)	0	1	24
a_0 , (Å)	24.55	24.50	24.41

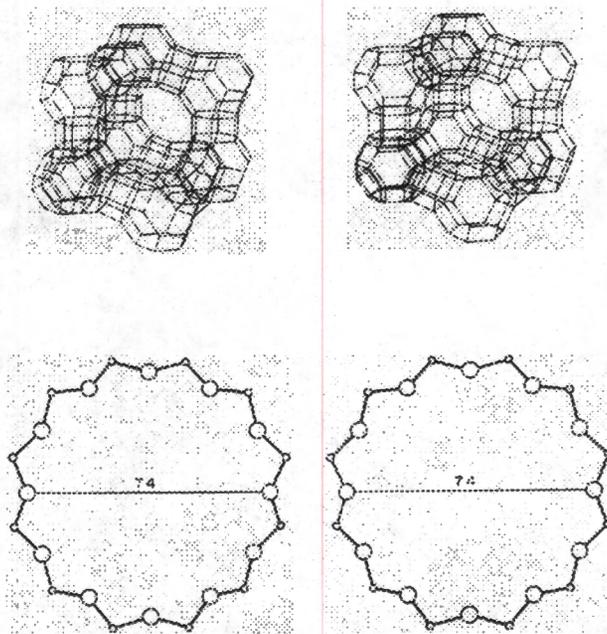


Figura 4.6. El tamaño de las cavidades de la zeolita H-ZY (< 7.4 Å) limita la formación de especies poliméricas.

Tabla 4.4. Parámetro de Red de la Zeolita H-ZSM-5 (estructura ortorrómbica, formada de 10 anillos y un tamaño de poro entre 4.5 y 6 Å y considerada de tamaño de poro medio) con 5% de MoO₃, tratada a 723 K y diferentes periodos de tiempo, obtenido mediante análisis Rietveld.

Tiempo (h)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen, (Å ³)
0	20.102	19.935	13.3750	5359.8088
1	20.098	19.918	13.3321	5336.9991
24	20.085	19.901	13.2908	5312.4687

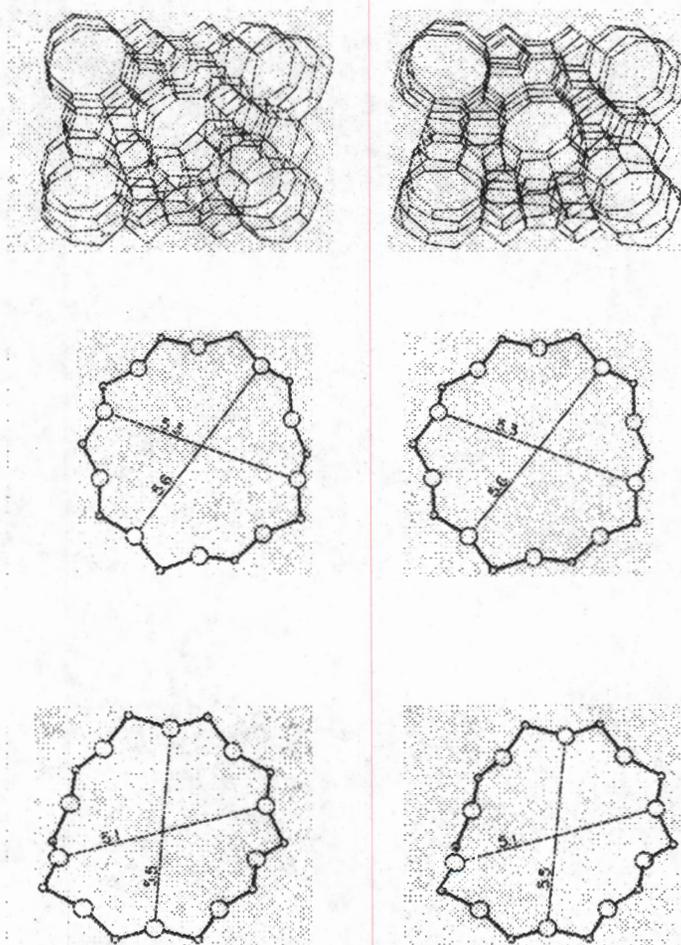


Figura 4.7. El tamaño de las cavidades de la zeolita H-ZSM-5 (< 5.6 Å) limita la formación de especies poliméricas.

4.6 Determinación de Especies Superficiales en $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por Espectroscopía Raman

Aunque la espectroscopía Raman es una herramienta poderosa para la caracterización de catalizadores (Apéndice D), la asignación correcta de bandas no es siempre directa, requiriéndose el uso de técnicas complementarias.

La literatura referente a la caracterización por espectroscopía Raman de MoO_3 en diferentes soportes fue revisada por Brown *et al.* en los años setenta (50), sugiriéndose la formación de nuevos compuestos interactuando con el soporte, algunos de ellos inactivos en Raman. Posteriormente, Brown *et al.* (95) concluyeron que, dependiendo de la cantidad de molibdeno incorporado y del método de preparación, se podían encontrar en la superficie del soporte cuatro clases de especies de molibdeno: MoO_3 cristalino, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ tetraédrico, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ cristalino, así como “especies de interacción específicas” (no definidas).

Los estudios posteriores son numerosos, pero presentan discrepancias en la interpretación y asignación de especies.

Existe un acuerdo general en la literatura de que la distribución de especies de molibdeno que se forman sobre la superficie de la alúmina es función del contenido de molibdeno (relativo a la capacidad de formación de la “monocapa” de cada soporte en particular). En el caso de contenidos bajos (< 2 % en peso de MoO_3), las especies que predominan son especies aisladas en coordinación tetraédrica del tipo $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Estas pueden condensar y formar octaedros distorsionados cuando se tienen contenidos intermedios (4 – 20 % en peso de MoO_3), esto lleva a la formación de isopolianiones como los polimolibdatos hidratados ($[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{6-}$) y $[\text{MoO}_4]^{2-}$, mientras que por arriba de la capacidad de la monocapa (> 25 % en peso de MoO_3) se forma también MoO_3 cristalino (Mestl y Srinivasan (77)). En la Tabla 4.5 se presentan las bandas del MoO_3 que han sido reportadas en la literatura y que coinciden con el espectro obtenido en condiciones “secas”. También se incluyen las bandas Raman típicas de especies de molibdeno presentes en solución acuosa.

La interpretación del espectro Raman de especies superficiales en $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es compleja, ya que hay diferentes bandas que pueden ser asignadas a enlaces $\text{Mo} = \text{O}$, $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ y $\text{Mo} - \text{O} - \text{Al}$, tanto de especies octaédricas como de especies tetraédricas.

Tabla 4.5. Bandas Raman reportadas en la literatura de MoO_3 , $(\text{MoO}_4)^{2-}_{\text{ac}}$, $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}_{\text{ac}}$ y $(\text{Mo}_8\text{O}_{24})^{4-}_{\text{ac}}$ (77)

Especie de Mo	Número de onda cm^{-1}
$\text{MoO}_{3(\text{s})}$	117,129,158,284,667,820,996
$(\text{MoO}_4)^{2-}_{\text{ac}}$	318, 846, 896
$(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}_{\text{ac}}$	218, 359, 895, 938
$(\text{Mo}_8\text{O}_{24})^{4-}_{\text{ac}}$	230, 370, 590, 925, 965

Por ejemplo, las especies tetraédricas tienen bandas de elongación $\text{Mo} - \text{O}$ en la región de 800 a 1100 cm^{-1} , siendo muy especulativa la asignación definitiva cuando existen mezclas de especies, como parece ser este caso. La banda alrededor de 950 cm^{-1} ha sido identificada por varios grupos de investigadores, sin embargo, la mayoría de los investigadores también ha encontrado bandas en 860 y 970 cm^{-1} , las cuales están asociadas con especies de molibdatos superficiales. La baja relación señal/ruido que se presenta en este tipo de espectros no facilita el esclarecimiento del tipo de especies dispersas en el soporte. Además, el incremento en la concentración y el tiempo de tratamiento provoca que la intensidad de las bandas de los polimolibdatos también aumente, de manera que la espectroscopía Raman muestre la presencia de polimolibdatos y de bandas que pueden asignarse a grupos tetraédricos u octaédricos, ocurriendo un aumento en el grado de polimerización como función del incremento en la concentración y del tiempo de la activación térmica, así como de la cercanía a los cristales de MoO_3 .

La baja intensidad del espectro Raman del soporte amorfo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la región de 100 a 1200 cm^{-1} , permite seguir fácilmente los efectos de los tratamientos térmicos de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados de espectroscopía Raman fueron consistentes con DRX pues tampoco se observaron bandas diferentes a las del MoO_3 después de tratar térmicamente muestras "secas".

Al analizar las muestras con bajos contenidos de MoO_3 tratadas en el intervalo 773 - 923 K y sin tratamiento térmico previo, se presentó un efecto notable en el espectro Raman. Las bandas correspondientes al MoO_3 cristalino disminuyeron en intensidad y apareció una banda de luminiscencia, que puede ser atribuida a un incremento en el número de enlaces "sueltos" o terminales, a agrupamientos de especies monoméricas y/o poliméricas, altamente dispersos y de pequeña dimensión. La luminiscencia asignada a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumentó notablemente, lo que no permitió detectar las bandas específicas de las especies monoméricas o poliméricas presentes, salvo una banda ancha que aparece alrededor de 947 cm^{-1} , misma que detectaron Stampfl *et al.* (33), y otra a 969 cm^{-1} que decrece conforme transcurre la duración del tratamiento térmico. Esto confirmó la transformación de MoO_3 cristalino durante la activación térmica y se interpretó como debida al aumento en el grado de polimerización como función del contenido de MoO_3 , es decir a especies bidimensionales de molibdeno superficiales, las cuales se forman a partir de octaedros de MoO_6 (97). Aunque ciertos isopolianiones presentes en soluciones ácidas o en sólidos se forman preferentemente por octaedros de MoO_6 , ciertas estructuras como las cadenas de $[\text{Mo}_4\text{O}_{14}]_n^{4n-}$ están formadas de octaedros de MoO_6 y tetraedros de MoO_4 interconectados. La intensidad relativa de Mo tetraédrica a octaédrica corresponde a la razón de intensidades de las bandas Mo = O en $950/970\text{ cm}^{-1}$ (Wang y Hall (97)).

Durante las pruebas con 15 % $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se examinaron diferentes puntos de la muestra, encontrando que era heterogénea. Se obtuvieron dos espectros bien definidos. En unas zonas se identificaron las bandas del MoO_3 cristalino junto con dos bandas adicionales en 907 y 951 cm^{-1} , que pueden asignarse a polimolibdatos (49, 57, 97). En otras zonas las bandas asignadas al MoO_3 cristalino no se detectaron, pero se observaron bandas en 220 , 369 y 959 cm^{-1} , similares a las asignadas al modo de elongación para enlaces Mo — O en polianiones octaédricos (9). Williams *et al.* (98) encontraron estos resultados en impregnaciones acuosas convencionales con sales de molibdeno resultando materiales con dispersión y coordinación no uniforme.

Estas observaciones son consistentes con la existencia de un perfil de concentraciones de las especies a partir de los cristales de MoO_3 , siendo cada vez menor su grado de polimerización al disminuir la concentración de MoO_3 . Algo similar fue

observado por Knözinger *et al.* (10) usando microscopía Raman en sistemas modelo para $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Se ha reportado que muchos parámetros tienen una influencia importante sobre el espectro Raman de óxidos soportados, es decir, en el tipo de especies presentes. Entre ellos se encuentran los procedimientos de preparación, la concentración del óxido, en el caso de preparaciones por vía acuosa, el pH de la solución de impregnación y en la superficie del soporte, impurezas, naturaleza de los precursores, estado de hidratación, etapas de secado y calcinación, entre otras. Las propiedades físico - químicas del soporte también afectan la estructura y, por consiguiente, al espectro Raman del material sintetizado.

4.7 Determinación de Especies Superficiales en MoOx /H-ZY y MoOx /H-ZSM-5 por Espectroscopía Raman

Los resultados que se presentaron de DRX y texturales realizados en las zeolitas de las secciones anteriores confirman los resultados de espectroscopía Raman. Estos resultados están de acuerdo también con los que aparecen en la literatura, por ejemplo, Braun *et al.* (70) evidencian la transformación de MoO_3 en pequeños agrupamientos y/o especies de Mo dispersas, que están altamente distorsionadas, y que interactúan con el soporte; dichos autores proporcionan evidencia de la dispersión de MoOx sobre el soporte, a partir de la aparición de sitios Brønsted, que están ausentes en la mezcla mecánica sin calcinar. Por lo tanto, concluyen que existe una interacción del molibdeno con el soporte, confirmado por la formación de óxido de molibdeno superficial.

Se determinaron algunos espectros Raman de MoOx , empleando a las zeolitas como soporte. Sin embargo, no existe evidencia en la literatura de estudios Raman de especies de MoOx en zeolitas, debido a una excesiva fluorescencia en el espectro, que se ha atribuido al tamaño de partícula en las zeolitas, a grupos superficiales específicos OH, a impurezas de carbón o de hidrocarburos, a trazas de impurezas, etc.

La Figura 4.8 presenta el espectro Raman de la zeolita H-ZY y el de la mezcla física del MoO_3 cristalino y la H-ZY tratada térmicamente.

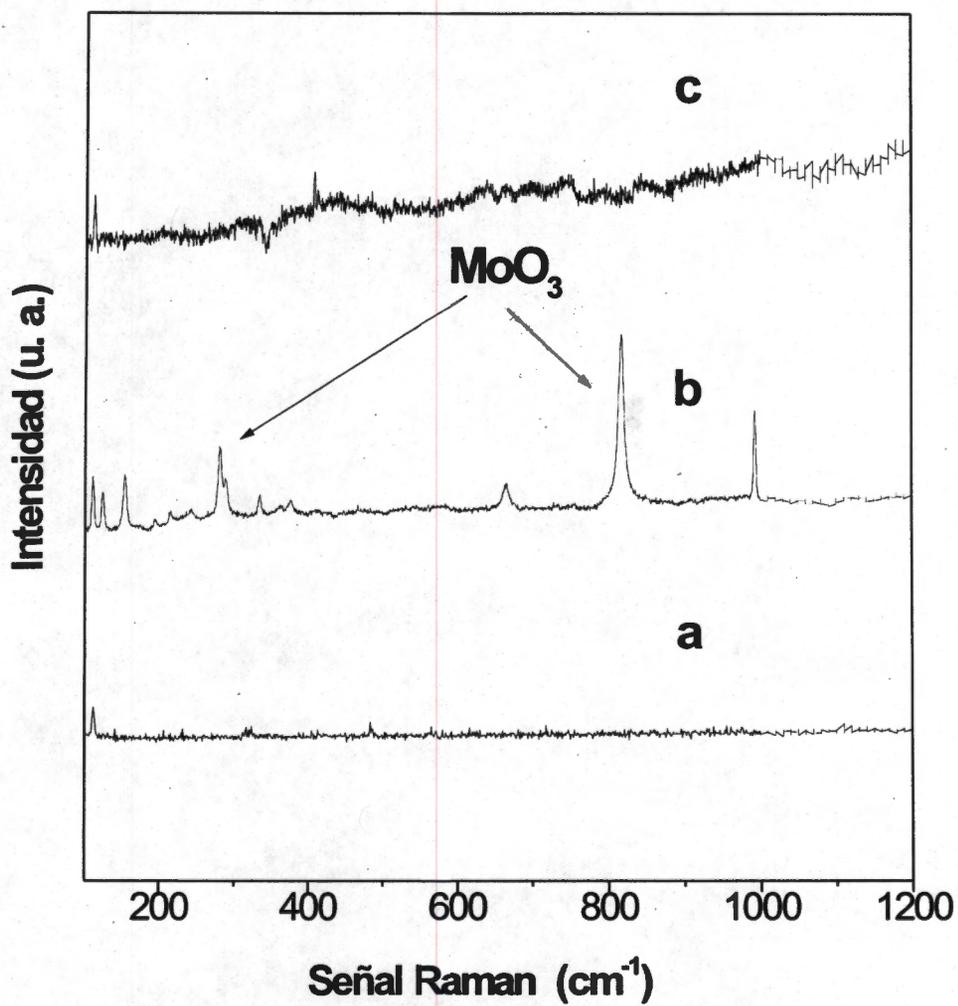


Figura 4.8 Espectro Raman de (a) H-ZY y de la mezcla mecánica de 5 % en peso de MoO₃ cristalino con H-ZY (b) tratada térmicamente durante 1h a 773 K y (c) tratada térmicamente durante 24 h a 773 K.

4.8 Determinación de Especies Superficiales en MoOx/ γ -Al₂O₃ por Espectroscopía de Reflectancia Difusa en la Región de UV- Vis

Una observación detallada de los espectros, en el caso de emplear γ -Al₂O₃ como soporte, muestra la presencia de dos bandas anchas en todas las muestras tratadas (Figura 4.9). El espectro de las especies de MoOx se obtuvo por sustracción del espectro del soporte. Estas bandas corresponden a un ión Mo⁶⁺ con una configuración d^0 .

Para el Mo⁶⁺, esta clase de transferencia ocurre en la región de longitud de onda de 200 a 400 nm, la primera centrada en 220-239 nm (5.64 – 5.19 eV) se asigna a especies de molibdeno tetraédrico y la segunda cerca de 280 nm (4.43 eV) se ha atribuido a especies octaédricas (Williams *et al.* (98)). Se ha considerado que una banda alrededor de 260 nm es característica del sistema Mo — O — Mo y parece corresponder a una transición que involucra los orbitales moleculares de todo el grupo. Esta última banda parece ser típica de especies polimerizadas (dimolibdatos y especies polianiónicas) y su posición exacta puede depender de la longitud del enlace Mo — O y la geometría detallada del sistema. Estos espectros son similares a los obtenidos en SiO₂ (79). Al aumentar la duración del tratamiento térmico, la intensidad de las bandas lo hizo también. Esto puede atribuirse a un aumento en la concentración de especies MoOx sobre la superficie del soporte.

Un incremento similar en las intensidades del espectro de reflectancia difusa de UV-Vis fue reportado por Lipsch y Schuit (3), después de que calentaron una mezcla de MoO₃ y γ -Al₂O₃. Ellos lo atribuyeron a un efecto de reflexión múltiple de luz en el MoO₃, por lo que concluyeron que el MoO₃ se dispersaba formando una monocapa, además de formar estructuras superficiales diferentes al MoO₃.

4.9 Determinación de Especies Superficiales en MoOx /H-ZY y MoOx /H-ZSM-5 por Espectroscopía de Reflectancia Difusa en la Región de UV- Vis

El proceso de dispersión del MoOx por efecto del tratamiento térmico también se efectúa en las zeolitas. Fue posible seguir la transformación de MoO₃ sobre las zeolitas H-Y y H-ZSM-5, a partir de las intensidades de las bandas de absorción de las muestras tratadas térmicamente, al igual que en el análisis del espectro de absorción durante la migración de MoOx en γ -Al₂O₃. Las especies de Mo dispersas están presentes en las zeolitas, sin embargo, la intensidad y la forma de estas bandas dependen del soporte

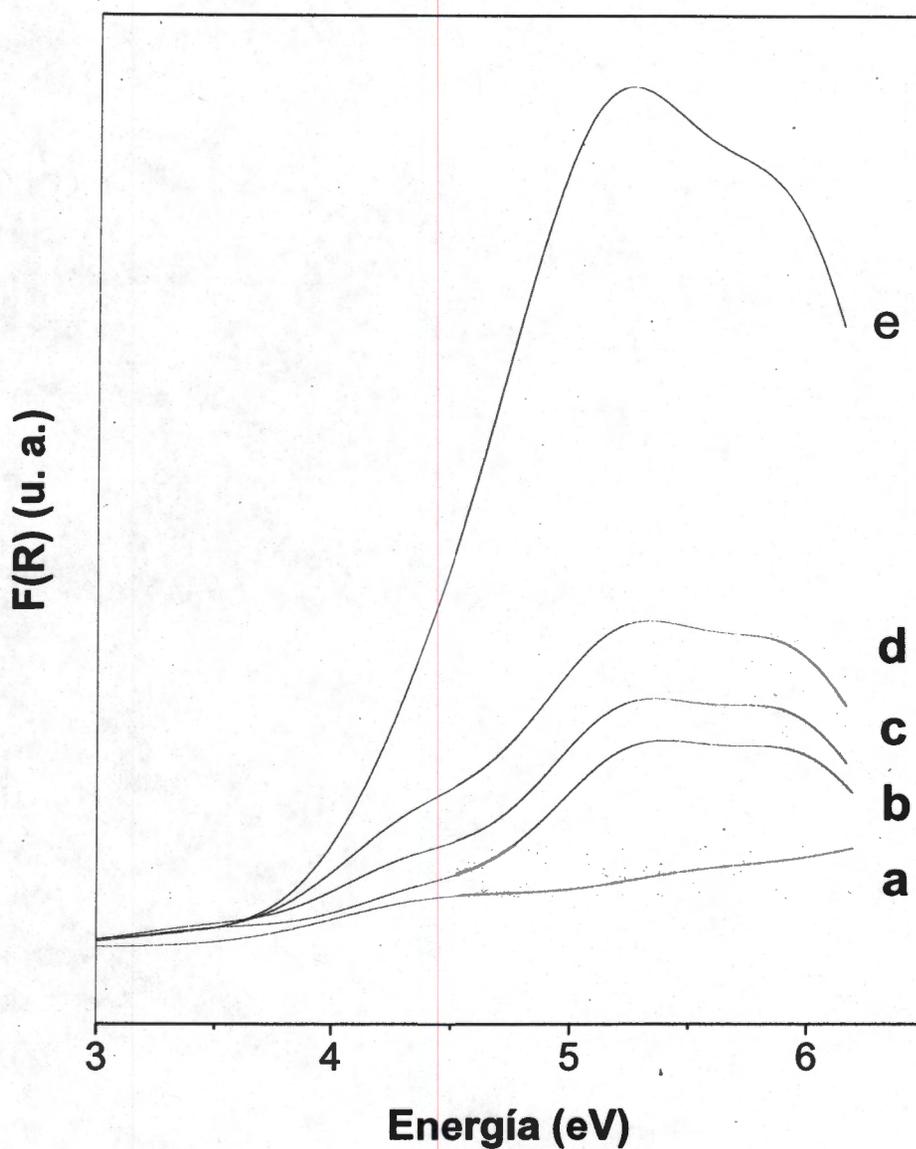


Figura 4.9. Espectro de reflectancia difusa en la región de UV-Vis de mezclas mecánicas de MoO_3 cristalino y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (a) sin tratamiento térmico; y después del tratamiento térmico a 723 K durante (b) 10 min; (c) 20 min; (d) 30 min y (e) 60 min.

empleado (relación Si/Al, propiedades texturales, etc), de las oxoespecies de Mo dispersas y del tratamiento térmico, como se presenta en las Figuras 4.10 y 4.11, aunque Fournier *et al.* (80), observaron que el tamaño y la distancia entre los agrupamientos de oxoespecies de Mo tienen una influencia mayor que la simetría local del molibdeno. Este grupo observó que una banda se ensanchaba y se trasladaba hacia longitudes de onda mayores cuando el tamaño del agrupamiento aumentaba, en contraste, una banda se adelgazaba y se desplazaba hacia el azul por incrementos en la dispersión del Mo.

Las oxoespecies de molibdeno están unidas al soporte vía un proceso de intercambio iónico en el cual los hidroxilos se liberan. Las bandas de transferencia de carga en las zeolitas fueron atribuidas al Mo^{6+} en coordinación tetraédrica y octaédrica. Es posible también que la densidad local de los grupos hidroxilo y su arreglo geométrico determinen críticamente la estructura de las oxoespecies de Mo. Estos factores están gobernados por la cristalografía de los planos superficiales del soporte.

4.10 Análisis de Energía de Brecha Propuesto

La espectroscopía UV-Vis resultó muy sensible a los cambios estructurales en todos los casos estudiados, incluyendo muestras cuyo contenido de molibdeno fue menor al requerido para la formación de la monocapa (Figuras 4.9 y 4.10). La activación térmica de mezclas MoO_3 /soporte causó un incremento sustancial en la intensidad de las bandas de absorción del espectro de reflectancia difusa en la región de UV-Vis, al menos en un orden de magnitud, respecto a la mezcla sin tratar, sugiriendo la formación de nuevas especies.

Debido a la dificultad para determinar directamente las especies MoO_x , se realizó un análisis de energía de brecha (E_g), lo que permitió identificar las diferentes oxoespecies de molibdeno presentes en la superficie de los soportes.

Para caracterizar las diferentes oxoespecies superficiales MoO_x en el soporte se decidió analizar el espectro empleando conceptos de teoría de bandas, donde la E_g corresponde a la diferencia en energía entre el máximo de la banda de valencia (bandas ocupadas) y el mínimo de la banda de conducción (bandas no ocupadas) y tiene un valor característico para cada material, siempre que sea una transición directa (Apéndice B). Es decir, la transición principal entre la banda de conducción y de valencia es un parámetro clave.

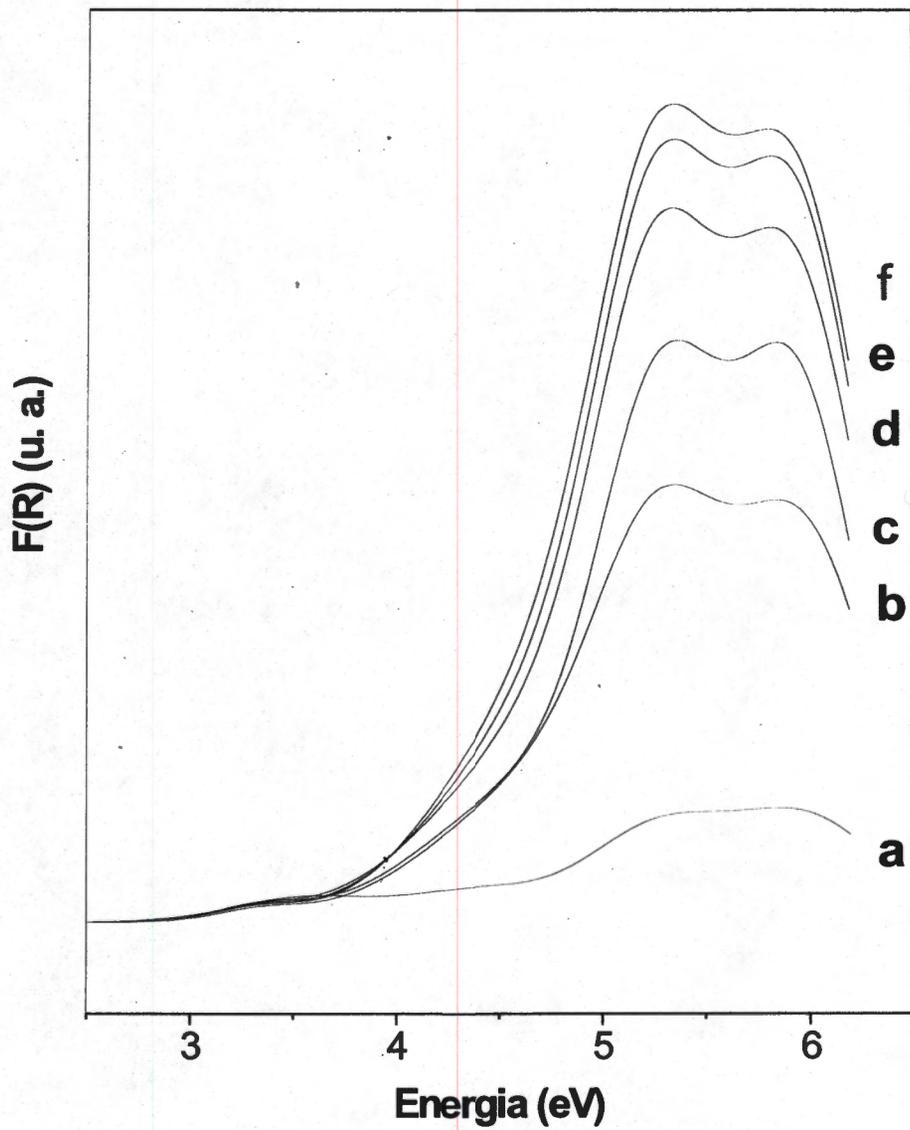


Figura 4.10. Espectro de reflectancia difusa en la región de UV-Vis de mezclas mecánicas de MoO_3 cristalino y H-ZY (a) sin tratamiento térmico; (b) después del tratamiento térmico a 723 K durante 10 min; (c) 20 min; (d) 30 min; (e) 60 min y (f) 24 h.

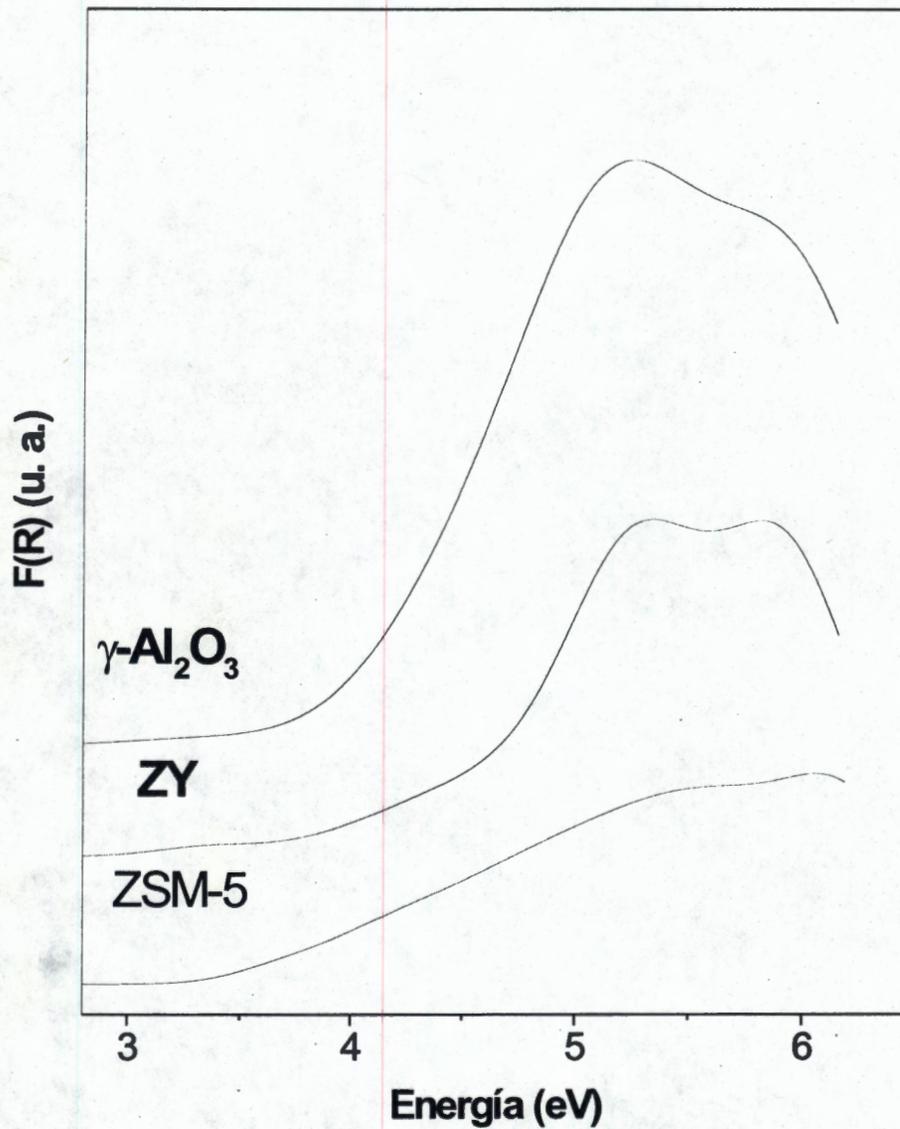


Figura 4.11. Comparación del espectro de reflectancia difusa en la región de UV-Vis de mezclas mecánicas de MoO₃ cristalino con los diferentes soportes empleados, tratados térmicamente a 723 K durante 24 h.

El concepto LUMO - HOMO usado frecuentemente por los químicos en la interpretación de propiedades como la dureza - blandura, acidez - basicidad o reactividad química, etc. en especies moleculares, constituye una extensión al concepto de energía de brecha en materiales microscópicos usado desde la década de los años 30. En el caso de materiales de molibdeno, se han reportado valores de E_g de compuestos puros con diferentes simetrías y estructuras, y se han empleado para propósitos de caracterización (Figura 4.12 (Weber (76))). Weber propuso una correlación empírica entre la energía de brecha óptica del espectro y el número promedio de iones de molibdeno adyacentes en pequeños agrupamientos de óxidos, basado en espectros de compuestos puros. Este análisis también se ha utilizado para la caracterización de estructuras WO_x (77). En general, la energía de brecha de estructuras MoO_x aumenta conforme disminuye el tamaño de la especie de molibdeno que se trata, es decir, E_g aumenta cuando la estructura cambia de estructura polimérica a discreta (de MoO_3 (estructura tridimensional) a $(MoO_4)^{2-}$).

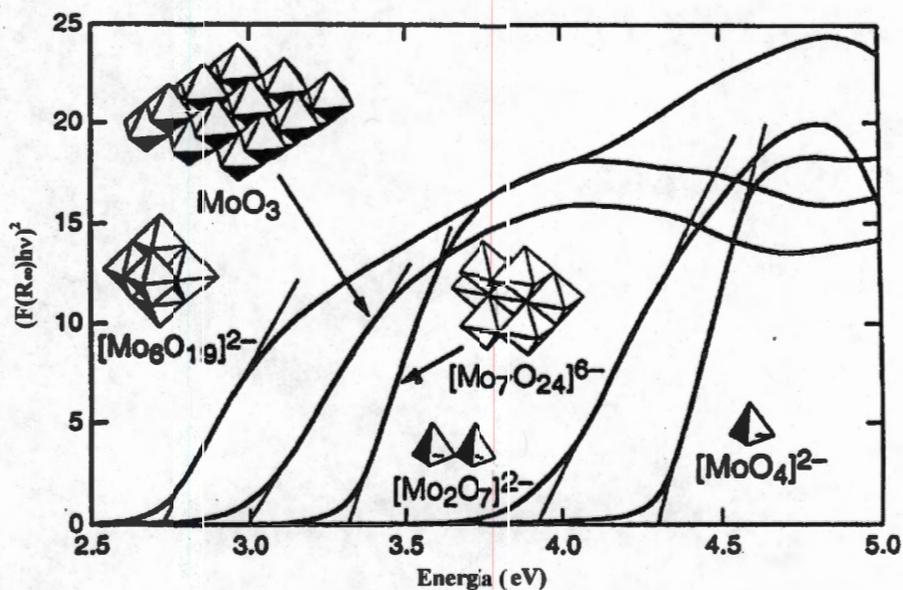


Figura 4.12. Energía de brecha (E_g) para diferentes especies de molibdeno (Weber, (76)).

Los análisis cualitativos típicos empleados asignan el espectro electrónico mediante la posición del pico a especies de tipo octaédrico o tetraédrico. En este estudio, fue posible además de determinar la coordinación de las especies, identificar las especies formadas, a partir de los espectros individuales de una mezcla compleja (MoOx/suporte).

La asignación de bandas a las diferentes estructuras MoOx se facilitó por el hecho de que Mo⁶⁺ es un ión d^0 . Como resultado, su espectro electrónico solo tiene bandas de transferencia de carga en el intervalo UV, asociadas con transiciones electrónicas del oxígeno estructural al orbital d^0 del Mo⁶⁺ (T_{2g}). El número total de transiciones posibles es entonces pequeño, comparado con el caso de iones que poseen orbitales d parcialmente llenos, donde las transiciones electrónicas $d-d$ son permitidas. La transición de banda valencia-conducción es atribuida a la transferencia de carga ligando-metal: $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$, usualmente observada entre 200 y 400 nm. Un orbital π del oxígeno 2 p , genera la banda de valencia, mientras que la banda de conducción se genera por el traslape de los orbitales $4d$ y $5s$.

Una limitación general en el análisis del espectro electrónico de fases condensadas en el intervalo de UV-Vis es el ensanchamiento de la banda. Esto requiere además un manejo cuidadoso para extraer la información adecuada del espectro.

Para analizar el espectro de absorción de materiales compuestos se decidió efectuar la desconvolución numérica del mismo empleando un conjunto mínimo de funciones gaussianas. El conjunto se restringió por los enlaces en el valor de E_g para cada gaussiana. Es decir, cada gaussiana se asignó a la E_g particular de cada especie MoOx. Esto implica la suposición de que los enlaces correspondientes Mo — O en diferentes especies MoOx tienen energías de transición electrónica similares y que el espectro del material compuesto resulta de la superposición de los espectros de los compuestos puros. Cada espectro está dominado por sus transiciones y es posible entonces descomponer el espectro con un número limitado de gaussianas.

La transferencia de carga procede sólo del ligando al metal (del oxígeno a los átomos del metal). Las transiciones han sido asignadas, por comparación con compuestos de referencia en solución acuosa de estequiometría conocida, tanto a Mo⁶⁺ en coordinación tetraédrica como en coordinación octaédrica (74, 75). Se detectó, además, el corrimiento de la banda de absorción hacia mayores energías, lo que indica la

formación de estructuras tipo polimolibdato, aún en muestras cuyo contenido de molibdeno fue menor al requerido para la formación de la monocapa.

Para llevar a cabo el análisis, se probaron diferentes bases, encontrando que el espectro puede ser bien representado con sólo cuatro bandas de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$.

En la Figura 4.13 se presenta el análisis típico de desconvolución en funciones gaussianas del espectro de UV-Vis de una mezcla física de MoO_3 cristalino y $\gamma-Al_2O_3$ tratada térmicamente.

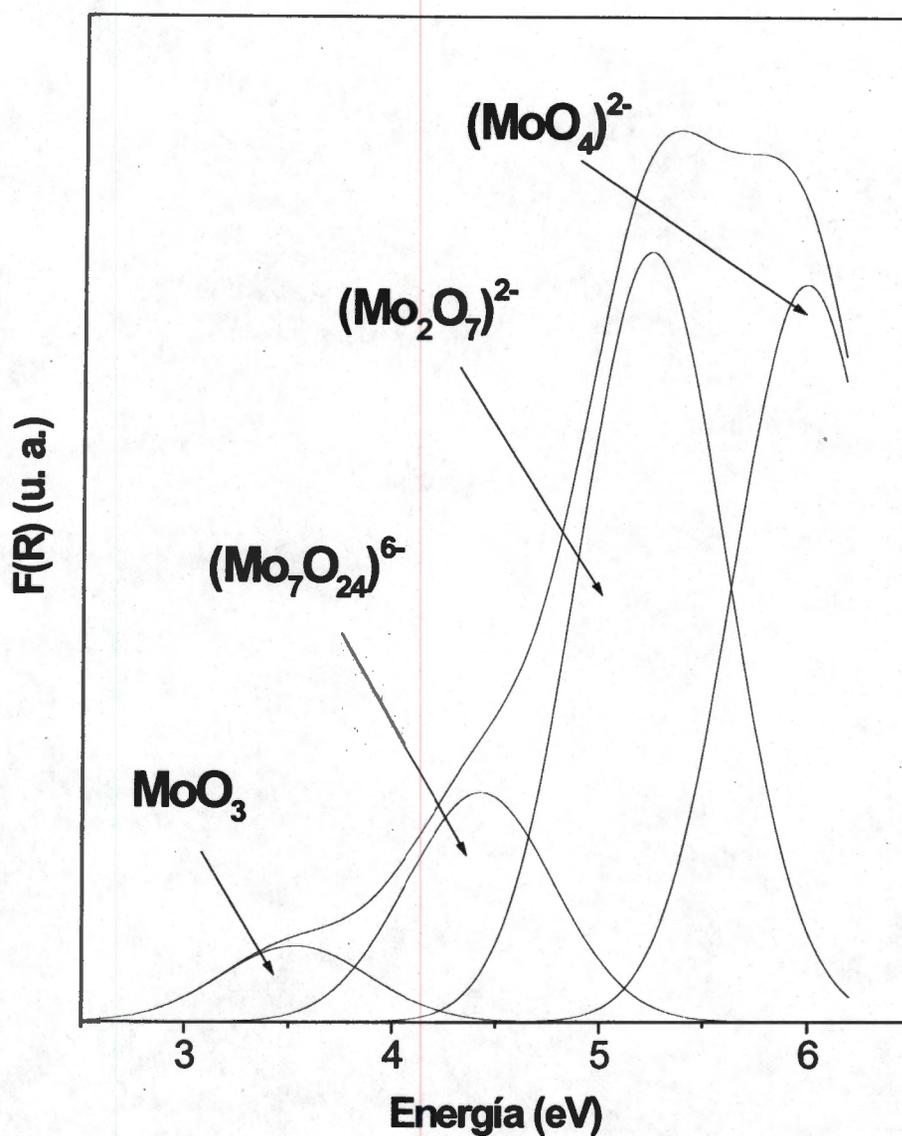


Figura 4.13. Desconvolución típica y asignación del espectro de reflectancia difusa en la región de UV-Vis de una mezcla mecánica de MoO_3 cristalino y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratada térmicamente durante 20 min (a) MoO_3 ; (b) $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$; (c) $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ y (d) $[\text{MoO}_4]^{2-}$.

De acuerdo con el análisis de compuestos puros y con los resultados de la literatura (101, 102), estas bandas de transferencia de carga se asignaron a las transiciones electrónicas características correspondientes al MoO₃ cristalino y a oxomolibdatos. La banda compleja de menor energía, centrada en 2.81 eV, es característica del MoO₃. Las siguientes corresponden a estructuras semejantes a especies en solución: la de 3.62 eV identifica a especies del tipo [Mo₇O₂₄]⁶⁻; la banda en 4.54 eV corresponde a especies octaédricas, dímeros del tipo [Mo₂O₇]²⁻ y la banda en 5.24 eV a monómeros tetraédricos del tipo [MoO₄]²⁻. A partir del análisis de desconvolución del espectro de absorción es posible seguir la trayectoria de las cuatro especies propuestas sobre la γ -Al₂O₃.

Al igual que con DRX y espectroscopía Raman, la formación de Al₂(MoO₄)₃ no fue detectada por UV-Vis.

La energía de brecha determinada para las diferentes estructuras de óxidos de molibdeno en alúmina se presenta en la Tabla 4.6. Estas se obtuvieron de la intersección de la línea tangente a la sección lineal del espectro con el eje correspondiente a la energía (Figura 4.14).

Tabla 4.6 Energía de brecha (E_g) para diferentes especies de Mo sobre γ -Al₂O₃.

Especies de Mo	Energía de Brecha* (eV)
MoO ₃	2.81
[MoO ₄] ²⁻	5.24
[Mo ₂ O ₇] ²⁻	4.54
[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	3.62

*Obtenida a partir de la desconvolución del espectro de muestras tratadas a 723 K durante 15 min (Figura 4.14).

Las bandas de transferencia, como sugieren Fournier *et al.* (80) dependen del grado de polimerización. Reddy *et al.* (81) también han determinado que la fuerte interacción entre óxidos de molibdeno y alúmina favorece la presencia de más de un tipo de especies

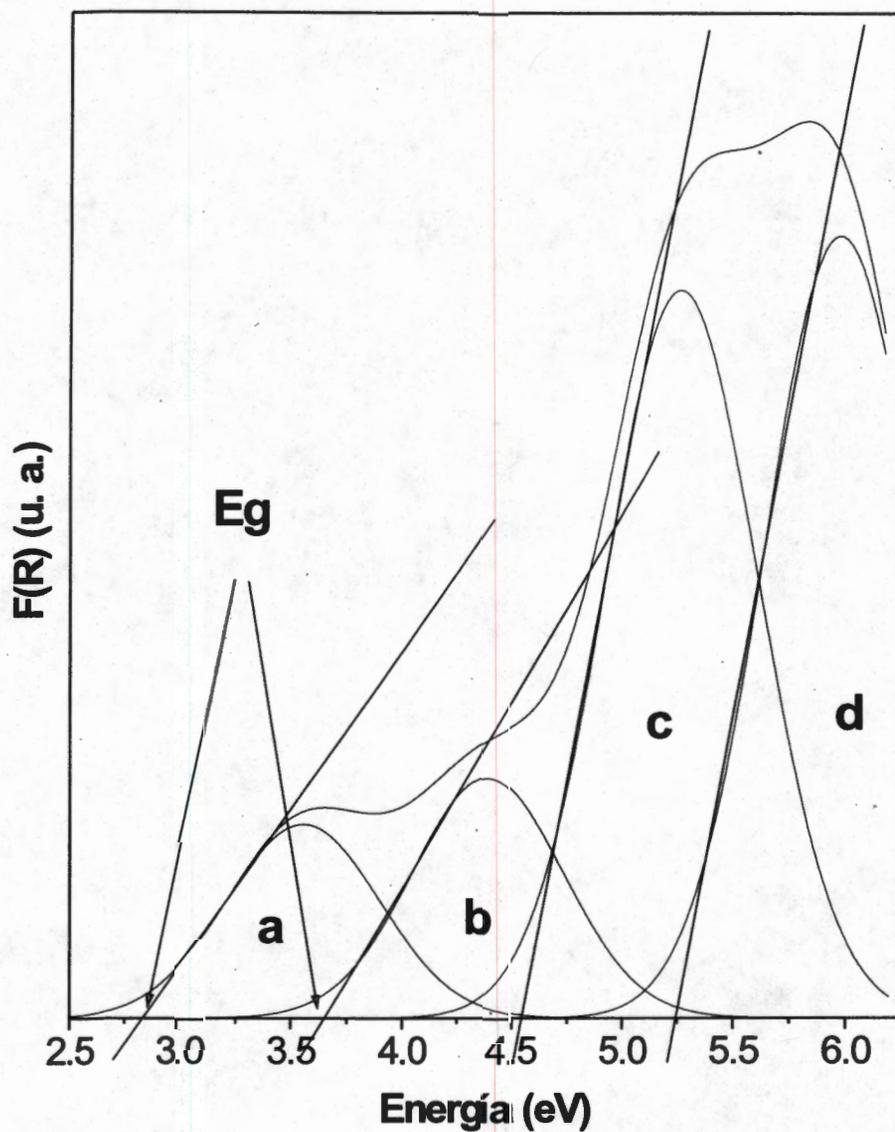


Figura 4.14. Determinación de la energía de brecha E_g , de: (a) MoO_3 2.81 eV; y de las especies (b) $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, 3.62 eV; (c) $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ 4.54 eV y $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 5.24 eV, para una mezcla mecánica de MoO_3 cristalino y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratada a 723 K durante 15 min.

de Mo^{6+} sobre la superficie de la alúmina, sugiriendo que las especies de óxido de molibdeno se encuentran aisladas si el contenido de molibdeno es bajo, y tienen coordinación tetraédrica.

Al aumentar el contenido de MoO_3 y acercarse a la concentración de "monocapa", los MoOx tienden a polimerizar en coordinación octaédrica. Los resultados obtenidos son entonces consistentes con estudios previos que analizan las especies presentes en la superficie de diferentes soportes (82), pero al mismo tiempo da información adicional acerca de las especies molibdato y dimolibdato, incluyendo un estimado semicuantitativo simultáneo de la concentración de cada especie (Figuras 4.15 – 4.18).

Como la intensidad de las bandas de transferencia de carga es una función compleja de la estructura electrónica de cada material, es difícil comparar la concentración de las diferentes especies presentes en los soportes a partir de los resultados de desconvolución de los espectros de UV-Vis. Sin embargo, sobre una base semicuantitativa es posible comparar la concentración de la misma especie en cada muestra.

La Figura 4.15 muestra la disminución de la banda de transferencia de carga asignada al MoO_3 (2.81 eV) sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conforme aumenta la duración del tratamiento térmico a 723 K.

De acuerdo con este análisis se determinó que, en el caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las transiciones de baja energía asociadas a estructuras octaédricas, aparentemente $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, son importantes (Figura 4.16).

El llevar a cabo la dispersión de MoOx sobre zeolitas modifica la tendencia y la rapidez de dispersión, sin embargo, se encontraron las mismas especies en todos los casos: $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ y $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y cristales de MoO_3 .

En la Tabla 4.7 se presenta la energía de brecha de las diferentes estructuras MoOx en las zeolitas, determinadas a partir del espectro de absorción.

De acuerdo con el análisis de desconvolución se determinó que en las zeolitas predominaron las transiciones de alta energía, que se asignaron a estructuras tetraédricas: $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Es decir, este tipo de análisis sugiere que la formación de especies oligoméricas está restringido en el caso de las zeolitas, por lo que la concentración de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ alcanza un valor máximo, sugiriendo que la estructura de las zeolitas fue realmente una limitante para la formación de los heptámeros (Figuras 4.17 y 4.18).

Tabla 4.7 Energía de brecha (E_g) para diferentes especies de Mo sobre Zeolitas.

Especies de Mo	Energía de Brecha*	
	(eV)	
	H-ZY	H-ZSM-5
MoO ₃	3.10	3.33
[MoO ₄] ²⁻	5.28	5.61
[Mo ₂ O ₇] ²⁻	4.61	4.77
[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	3.69	3.71

*Obtenida a partir de la desconvolución del espectro de muestras tratadas a 723 K durante 15 min.

Al igual que en γ -Al₂O₃, en las zeolitas las intensidades de las tres bandas asignadas a especies MoOx monoméricas, diméricas y heptaméricas aumentan con el tiempo. Sólo la banda asignada a MoO₃ cristalino decrece en intensidad continuamente. En la Figura 4.15 se muestra el decremento de las bandas de transferencia de carga asignadas al MoO₃ en las zeolitas H-Y y H-ZSM-5 conforme se incrementa el tiempo del tratamiento térmico. El decremento en la reflexión de DRX correspondiente al MoO₃ (reflexión (040) (Figura 4.3)) en los tres soportes presenta la misma tendencia que la determinada por el método de análisis propuesto, obtenida por el seguimiento de la disminución con el tiempo de la banda de transferencia de carga asignada al MoO₃, proveniente de la desconvolución del espectro de absorción. Estos resultados permiten validar el método de análisis de energía de brecha propuesto y concluir que existe una interacción entre el molibdeno y los soportes, debida a la formación de óxido de molibdeno superficial.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo con las muestras preparadas con MoO₃ y el óxido empleado como soporte, variando el contenido de MoO₃ por arriba y por abajo del contenido de monocapa, 0.12 g de MoO₃/100 m² de γ -Al₂O₃, se observó que la coordinación y la dispersión de las especies dependió de la estructura del soporte. Se encontró que la relación Si/Al y la estructura porosa del soporte también ejercen influencia en el tipo de especies presentes. En el caso de las zeolitas se encontró que existe dispersión preferente de especies monoméricas (especies tetraédricas del tipo [MoO₄]²⁻) y de

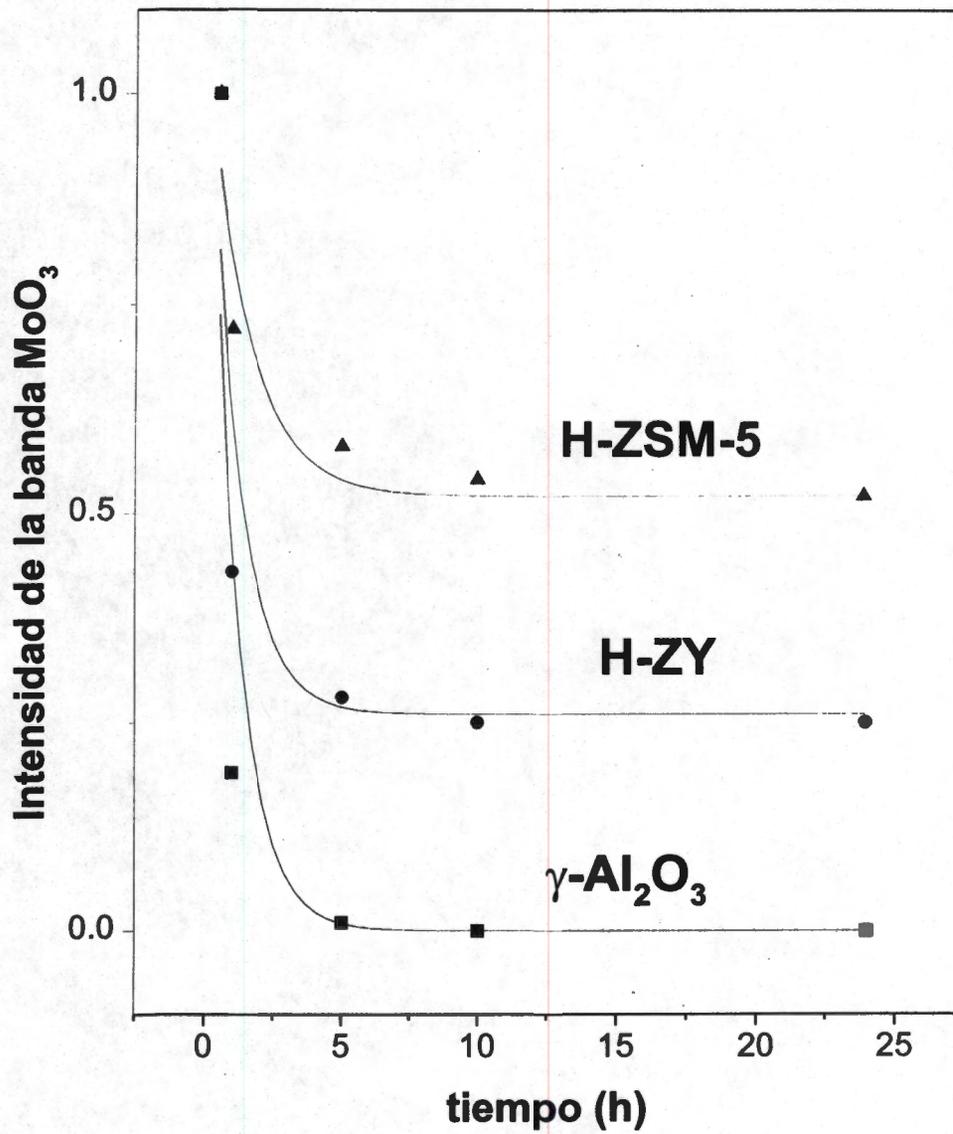


Figura 4.15. Decremento de la banda de transferencia de carga asignada al MoO₃ durante el tratamiento térmico a 723 K de mezclas de 5 % en peso de MoO₃ en γ -Al₂O₃, H-ZY y H-ZSM-5.

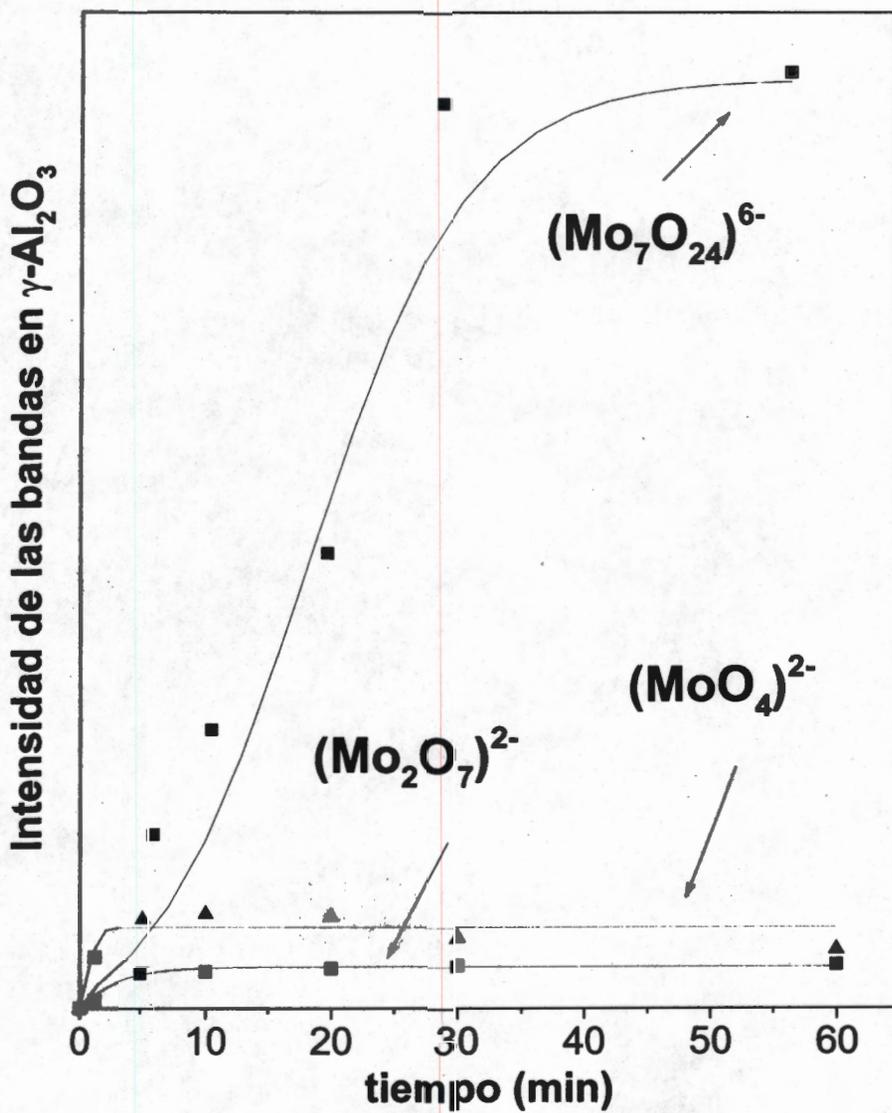


Figura 4.16. Intensidad de las bandas de absorción UV sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como función del tiempo, después del tratamiento térmico a 723 K.

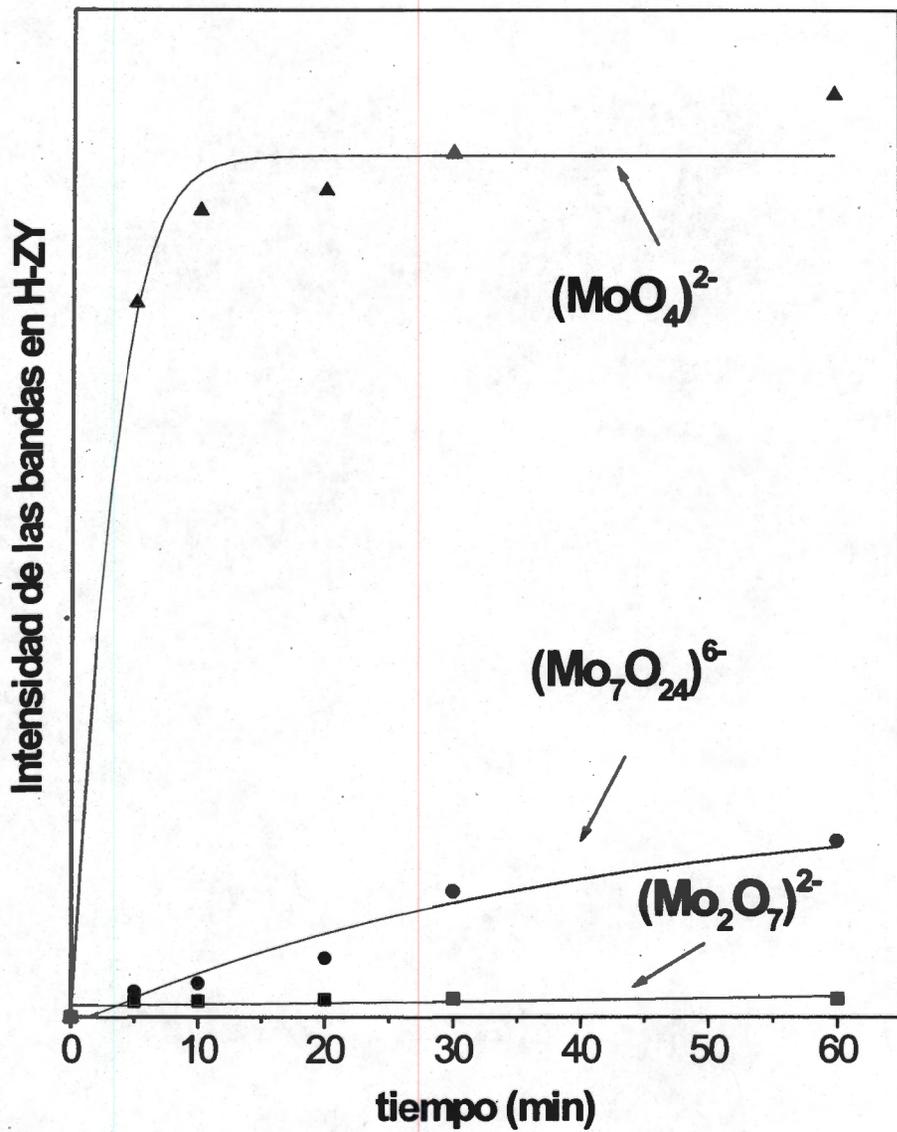


Figura 4.17. Intensidad de las bandas de absorción UV sobre H-ZY como función del tiempo, después del tratamiento térmico a 723 K.

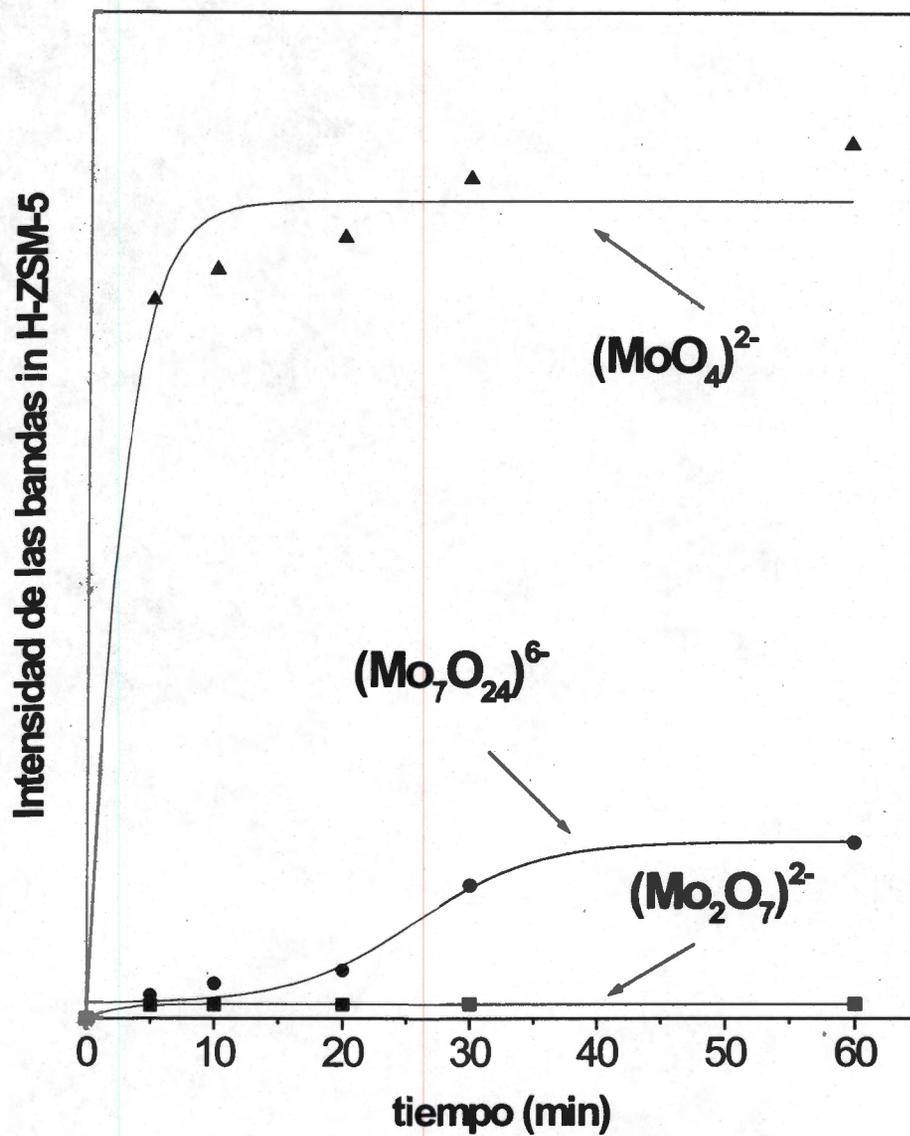


Figura 4.18. Intensidad de las bandas de absorción UV sobre H-ZSM-5 como función del tiempo, después del tratamiento térmico a 723 K.

oligómeros en el caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (especies octaédricas, del tipo $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ que son de mayor tamaño). Esto confirma la dependencia de la formación de especies de cierta dimensión con la estructura morfológica del soporte, es decir, las especies formadas sobre la superficie o en las cavidades se ven afectadas por restricciones estéricas debidas al tamaño de los microporos del soporte.

La mayoría de los estudios Raman presentados en la literatura reportan la existencia del octamolibdato $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, sin embargo en este trabajo, el ión $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ no se detectó por ninguna de las técnicas de caracterización empleadas, pues la concentración de MoO_3 no es lo suficientemente alta y/o el pH no es tan ácido, como para favorecer su formación. Esta especie generalmente está presente cuando la concentración de iones Mo es mayor que la capacidad de la monocapa (Wachs *et al.* (57, 84)).

En la Figura 4.19 se presenta la distribución obtenida de especies Mo^{6+} , realizada mediante la hidrólisis de HMA con HNO_3 , de estos resultados se observa que la presencia de $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ se hace evidente a pH por debajo de 2. Esto coincide con la que reporta Wachs *et al.* (59) para el sistema $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado a partir de soluciones acuosas de HMA.

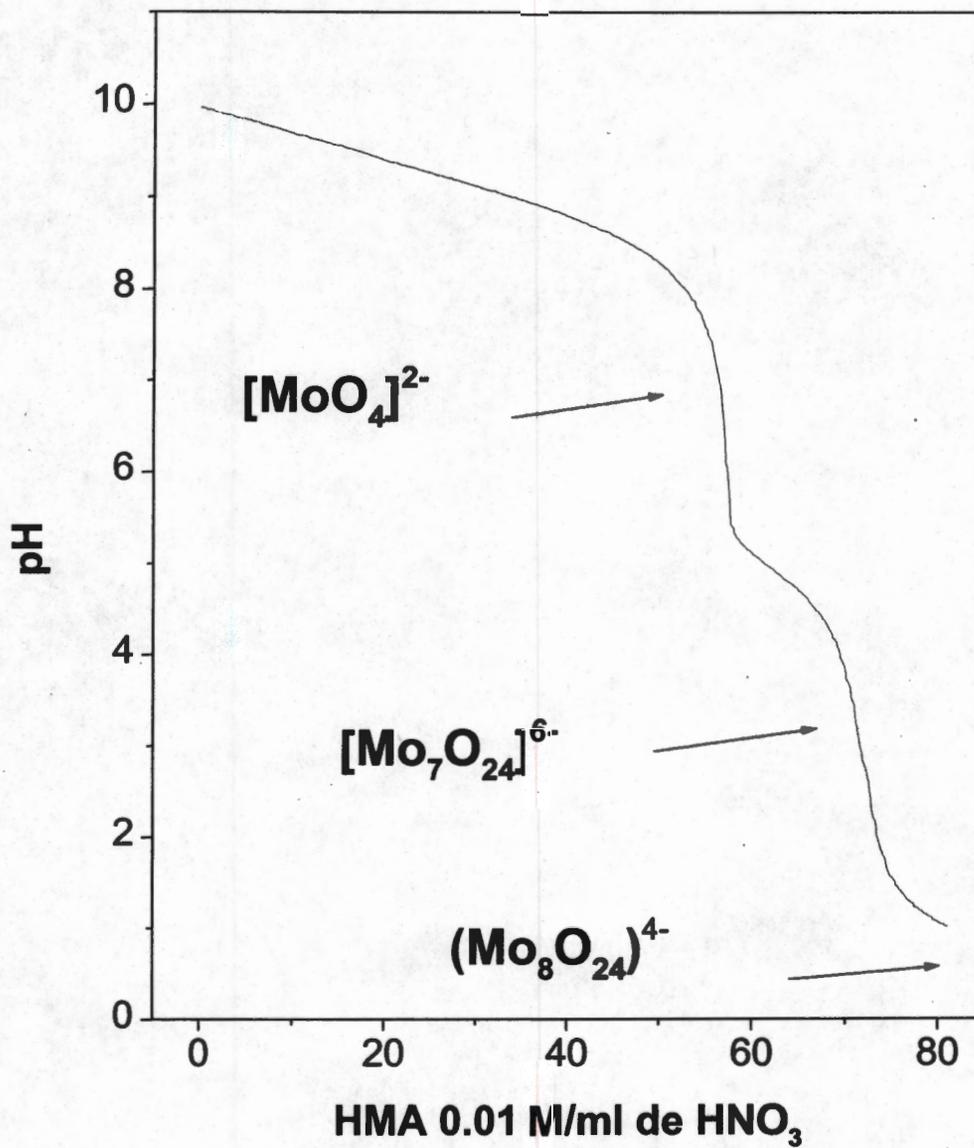


Figura 4.19. Curva de distribución de especies Mo⁶⁺ en medio acuoso como función del pH (titulación de (NH₄)Mo₇O₂₄ 0.01 M con HNO₃ al 5 % en vol.).

4.11 Mecanismo de Dispersión

De acuerdo con la literatura (20), la migración de especies MoOx alrededor de 773 K ocurre vía la generación de especies monoméricas hidratadas, es decir, de especies tipo MoO₂(OH)₂. Esto está de acuerdo con lo observado por otros grupos de investigadores como Knözinger *et al.* (54) y Vuurman *et al.* (85): la presencia de H₂O es necesaria para la migración. La formación de MoO₂(OH)₂ sobre el soporte procede a través del equilibrio



Cuando se calientan las mezclas equilibradas a la atmósfera, el H₂O necesaria para efectuar la dispersión de MoO₃ es proporcionada por la humedad del aire y probablemente aún más por la desorción del H₂O adsorbida en el soporte.

Patterson y Taylor (106) justifican un incremento en la pérdida de molibdeno y un aumento en la dispersión del MoO₃ en catalizadores para la oxidación de metano a metanol, vía la formación de MoO₂(OH)₂ volátil (MoO₃ en presencia de H₂O, Ec. 4.1).

Wachs *et al.* (56) sostienen que los óxidos de metales soportados con un estado de oxidación alto (como el Mo⁶⁺) son altamente dependientes de las condiciones de hidratación/deshidratación.

Una vez formadas las especies de MoO₂(OH)₂ pueden reaccionar con grupos hidroxilo [OH] superficiales para formar la especie tetraédrica intermediaria [MoO₄]²⁻ de acuerdo con



Estos intermediarios posteriormente se condensan formando polimolibdatos superficiales si la concentración local del monómero es lo suficientemente alta (Ec. 2.5).

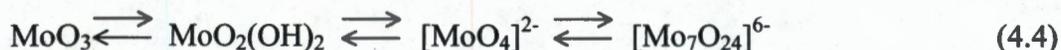
La eliminación del agua de muestras impregnadas por vía húmeda, secadas a 393 K y calcinadas a 773 K, permite la polimerización de especies tetraédricas aisladas. Esto ocurre a través de enlaces Mo — O — Mo, formando estructuras poliméricas bidimensionales. En el caso de preparaciones por impregnaciones acuosas este fenómeno se ha observado a partir de soluciones básicas, es decir en la ausencia de polianiones que

contengan enlaces cortos, como los que se presentan en los heptámeros u octámeros ($\text{Mo}=\text{O}$). Estas últimas especies se forman en las etapas del secado y calcinación (79). Aún si el ión paramolibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ existe en la solución de impregnación, la adsorción ocurre vía el $[\text{MoO}_4]^{2-}$ como ya se mencionó. La degradación del polianión puede ocurrir por un incremento local en el pH de la superficie del soporte. Es posible también que inclusive antes de llegar a la formación de la monocapa, se pueda formar MoO_3 , ya que la capacidad de la monocapa depende de la naturaleza de los planos cristalográficos del soporte. El número de coordinación de Mo^{6+} no puede ser determinado claramente y puede ser 4, 5 o 6 (Jeziorowski y Knözinger (79)).

El grado de polimerización depende de la concentración del MoO_3 y del tratamiento térmico y puede también depender de la rapidez de eliminación del H_2O durante el secado. Además, la degradación del ión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ cercano a la superficie permite el intercambio de especies $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y así la formación de agregados de especies tetraédricas aún para bajos contenidos de Mo. Esto facilita la polimerización y la formación de enlaces con respecto a las muestras de contenidos bajos.

Lo anterior fue recientemente confirmado mediante una simulación Monte Carlo de la adsorción de especies móviles de Mo en los poros de ZSM-5 (Zhou *et al.* (107)). Los cálculos de la simulación sugieren que $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ con coordinación tetraédrica debe de ser una especie móvil en los poros de la zeolita, siendo el contenido máximo de esta especie de 5 por celda unitaria. Estas especies interactúan con grupos $-\text{OH}$ mientras migran, formando las especies $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$. Este análisis también confirma que las especies heptaméricas pueden formarse en cantidades significativas, lo que también está de acuerdo con otros trabajos reportados en la literatura (108). Las estructuras heptaméricas predominan en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero su formación está restringida en las estructuras zeolíticas. Sin embargo, no es claro en este punto si la limitación es causada por lo pequeño del diámetro de los canales o por la distancia $\text{Al}-\text{Al}$.

El decremento de la señal de la banda asignada al MoO_3 y el crecimiento notable de la banda asignada al monómero, así como la formación de oligómeros tanto en la alúmina como en las zeolitas durante la activación térmica sugieren la existencia de los siguientes procesos:



Esto permite explicar porque hay variación en la distribución de especies al cambiar el soporte. En las zeolitas se vió favorecida la formación de especies tetraédricas sobre la de especies octaédricas, que son de mayor tamaño. Las cavidades de las zeolitas no son lo suficientemente grandes como para permitir la formación ilimitada de especies del tipo octaédrico.

Los mecanismos anteriores también se justifican con los resultados que se presentan en las Figuras 4.15 - 4.18, obtenidos a partir de las bandas de transferencia de carga de la desconvolución de los espectros de reflectancia difusa en la región de UV-Vis.

El crecimiento con el tiempo de la banda adjudicada a la especie polimérica $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y la existencia de un valor límite de las bandas adjudicadas a las especies monoméricas y diméricas justifican la secuencia de los procesos propuesta.

Aunque se ha reportado que a temperaturas menores a 973 K, el MoO_3 simplemente se dispersa sobre la superficie externa de H-ZSM-5, en esta investigación se encontró que la migración de especies MoO_x fue significativa aún a 723 K y tiempos relativamente cortos (< 5 min), y que ocurre inclusive dentro de la estructura de las zeolitas, como se determinó por la presencia significativa de las especies asignadas a $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$.

4.12 Efecto de la Dispersión de Oxoespecies de Mo sobre Diferentes Soportes

De acuerdo con estos resultados, es claro que conforme se incrementa la razón Si/Al la presencia de especies tetraédricas también aumenta, permitiendo una mayor dispersión molecular. Esta parece ser la razón detrás de la alta selectividad de catalizadores basados en zeolitas durante la aromatización de metano (20). Además de la limitación en el tamaño de los sitios activos, existen restricciones debidas a la deslocalización electrónica característica de las estructuras, favoreciendo así una alta actividad.

Aunque en los siguientes modelos no se toma en cuenta la estructura superficial de la alúmina, las especies superficiales se enlazan a la superficie del soporte vía un proceso de intercambio iónico en el cual los hidróxidos de la alúmina se liberan. La naturaleza bidimensional de las especies poliméricas superficiales fue sugerida por Giordano *et al.* (52).

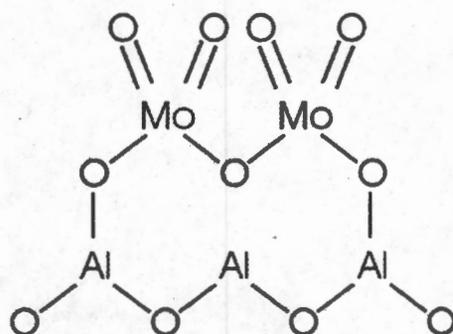


Figura 4.20. Especie polimérica superficial bidimensional sugerida por Giordano *et al.* (52).

Las especies poliméricas superficiales bidimensionales también han sido sugeridas por Medema *et al.* (6) para formar molibdatos octaédricos distorsionados en donde cuatro oxígenos tienen enlaces más cortos Mo — O (dos oxígenos terminales y dos oxígenos que se emplean para interaccionar sobre la superficie de la alúmina), que los dos oxígenos que sirven como puente.

Se ha reportado que varios óxidos y sales inorgánicas pueden dispersarse espontáneamente sobre la superficie de ciertos soportes óxidos y zeolitas, tales como γ - Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 durante el tratamiento térmico con la formación de una monocapa o

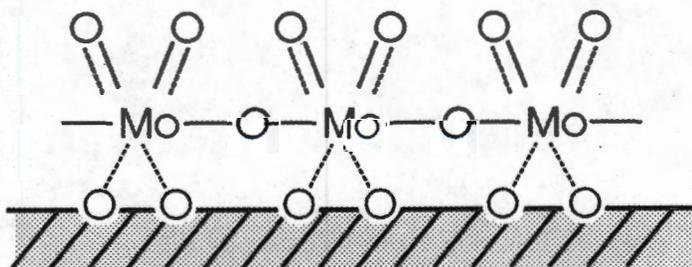


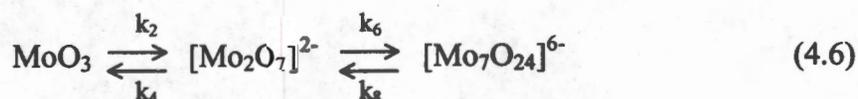
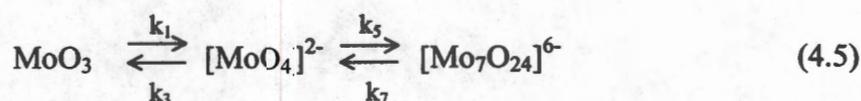
Figura 4.21. Especie polimérica superficial bidimensional sugerida por Medema *et al.* (6).

submonocapa (Xu *et al.* (108)), siendo su capacidad de dispersión, una función del área superficial del soporte y de la temperatura empleada.

El grupo de Xiao (109) dispersó MoO₃ sobre estructuras tipo MCM-41, siendo la capacidad de dispersión mayor comparada con zeolitas Na-ZSM-5 y NA-Y. La dispersión de MoO₃ mediante activación térmica sobre superficies mesoporosas de sílica (MCM-41) fue estudiada también por Li *et al.* (105). La estructura porosa ordenada de este soporte reporta la formación preferencial de especies de tipo polimolibdato en los poros del soporte, además de encontrar una capacidad de dispersión crítica antes de destruirse la estructura. Esto confirma la dependencia de la formación de especies de Mo con el tamaño de los poros del soporte.

4.13 Cinética del Proceso de Migración

De acuerdo con los valores obtenidos de las intensidades de las bandas de absorción UV correspondientes a las diferentes oxoespecies que se forman durante el proceso de migración sobre los diferentes soportes (Figuras 4.15 – 4.18), y con objeto de analizar la cinética del proceso de migración, el esquema propuesto en la sección “4.11 Mecanismo de dispersión” se plantea de la siguiente manera:



Este esquema incluye, como es el caso común en sistemas de reacciones múltiples, una combinación de reacciones en serie y en paralelo. Dado que las intensidades de las bandas de absorción no representan valores cuantitativos de las concentraciones de las oxoespecies formadas, sólo es posible proponer un esquema cualitativo de la rapidez de migración de MoO_x con base en la solución del sistema de ecuaciones diferenciales del mecanismo propuesto. El sistema de ecuaciones diferenciales y su solución se encuentran

en el Apéndice F. La solución del mecanismo propuesto para los sistemas MoOx/ γ -Al₂O₃, MoOx/H-Y y MoOx/H-ZSM-5 se presentan en las Figuras 4.22 – 4.24.

De acuerdo con el esquema de migración de oxoespecies propuesto, los resultados indican que existe competencia entre la formación de [MoO₄]²⁻ y [Mo₂O₇]²⁻ a partir del MoO₃. Ambas reacciones son esencialmente irreversibles. Sin embargo, en todos los soportes, la razón entre k₁ y k₂ es mucho mayor que 1, lo cual se relaciona con una mayor producción de monómero. Por otro lado el heptámero sólo se forma a partir de la polimerización de [MoO₄]²⁻. Esta reacción es reversible. Los valores de las constantes cinéticas para la formación del Mo₇O₂₄ varían en cada soporte. La razón k₅ zeolita Y/k₅ alúmina es 0.12 mientras que la misma razón para la ZSM-5 es 0.09. El curso de la formación y migración de las diferentes oxoespecies de molibdeno indica que existe un efecto debido a la estructura del soporte, es decir, al disminuir el tamaño del poro se restringe cinéticamente la formación de polimolibdatos.

En este esquema no se consideró la formación del oxihidróxido de molibdeno, ya que es sólo cualitativo, sin embargo, se intuye su formación, aunque experimentalmente no se observó ya que actúa como intermediario con un tiempo de vida muy corto.

Es también relevante mencionar que los fenómenos de dispersión que se analizan en este trabajo no están limitados a la preparación de catalizadores por rutas de estado sólido.

La preparación de catalizadores de hidrotreatmento por impregnación con sales de molibdeno y otros metales de transición comúnmente incluye una etapa de calcinación a 773 K. De acuerdo con el presente trabajo, bajo esas condiciones no sólo ocurre la descomposición - oxidación de los compuestos precipitados, sino que también ocurre la migración de especies.

La metodología descrita aquí permite analizar esos casos de manera formal. Este nivel de análisis no había sido posible previamente. Podemos así proporcionar información relevante para conocer el tipo de especies presentes durante la migración de MoOx sobre los diferentes soportes.

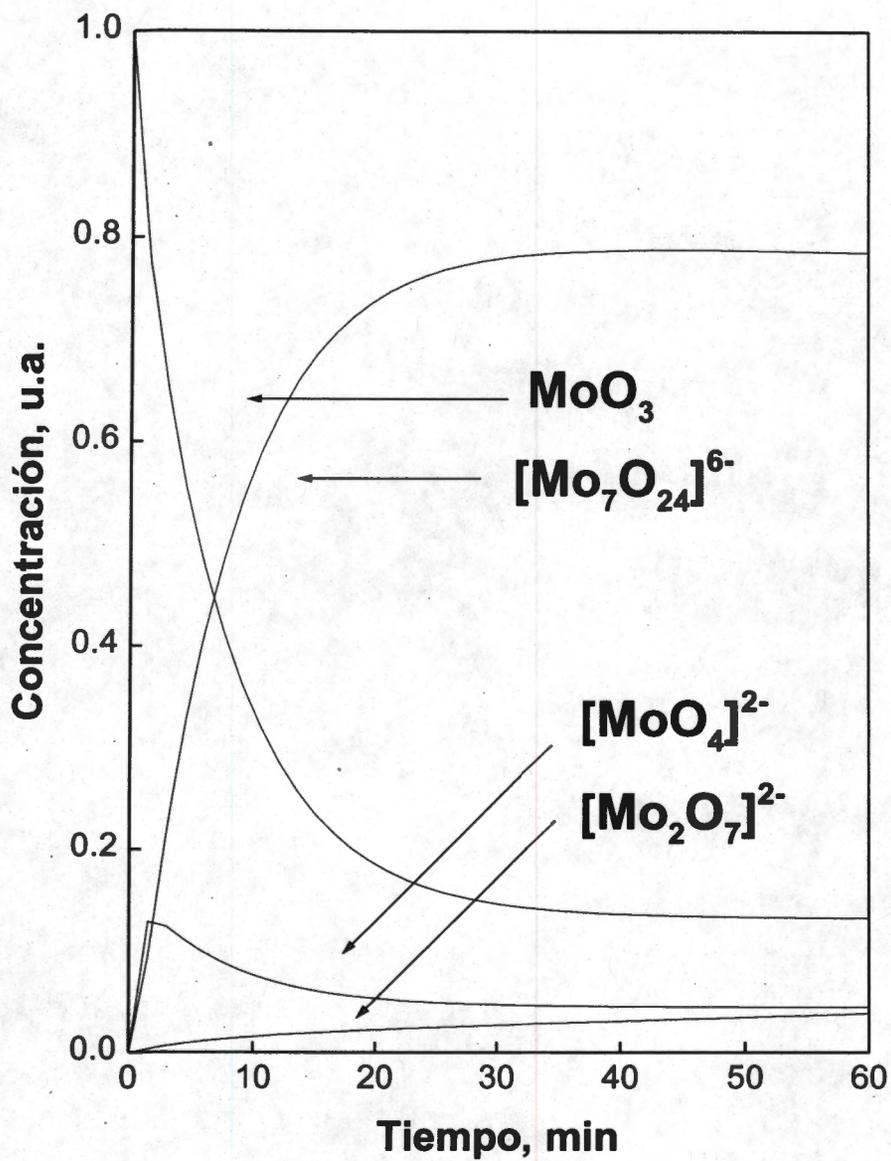


Figura 4.22. Variación de la concentración de MoO_3 y de la formación de las oxoespecies de molibdeno en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de acuerdo con el esquema propuesto en las Ecs. 4.5 y 4.6.

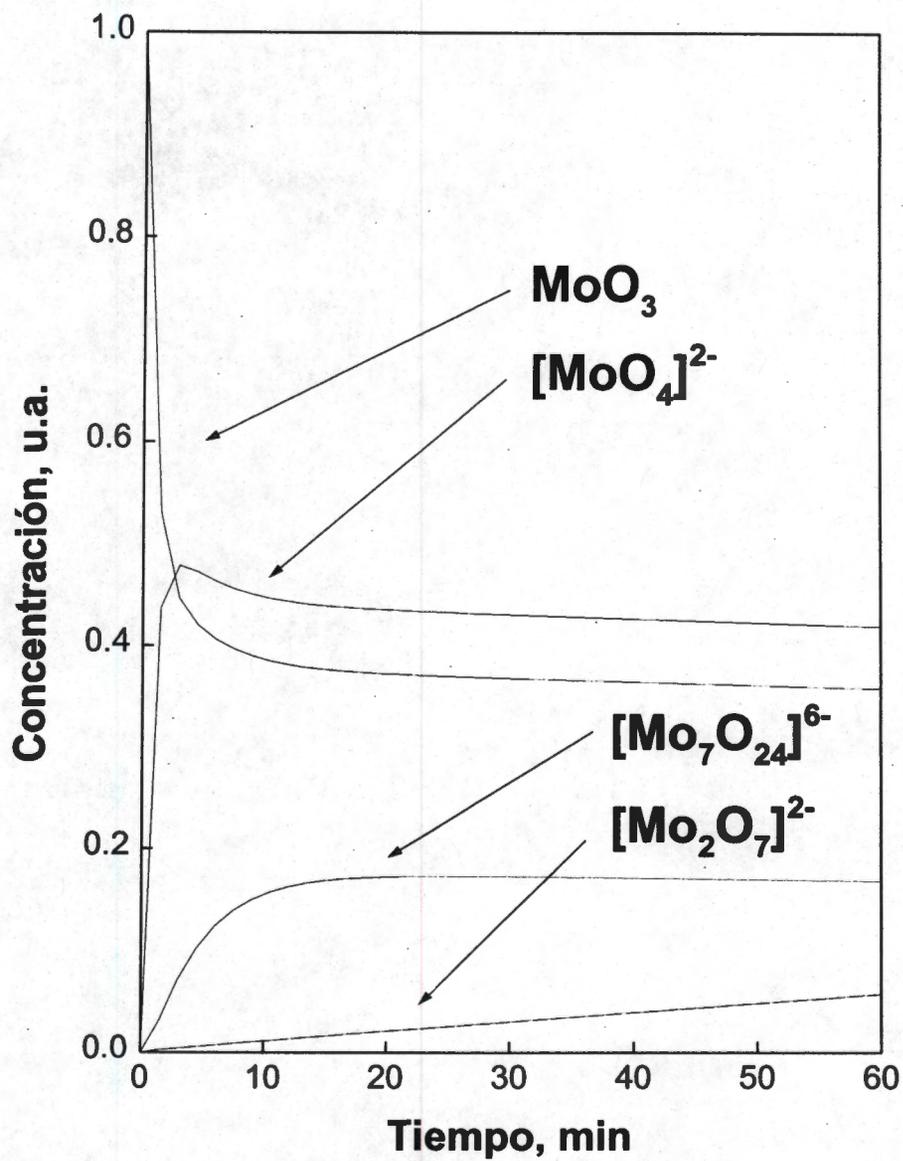


Figura 4.22. Variación de la concentración de MoO_3 y de la formación de las oxoespecies de molibdeno en H-ZY, de acuerdo con el esquema propuesto en las Ecs. 4.5 y 4.6.

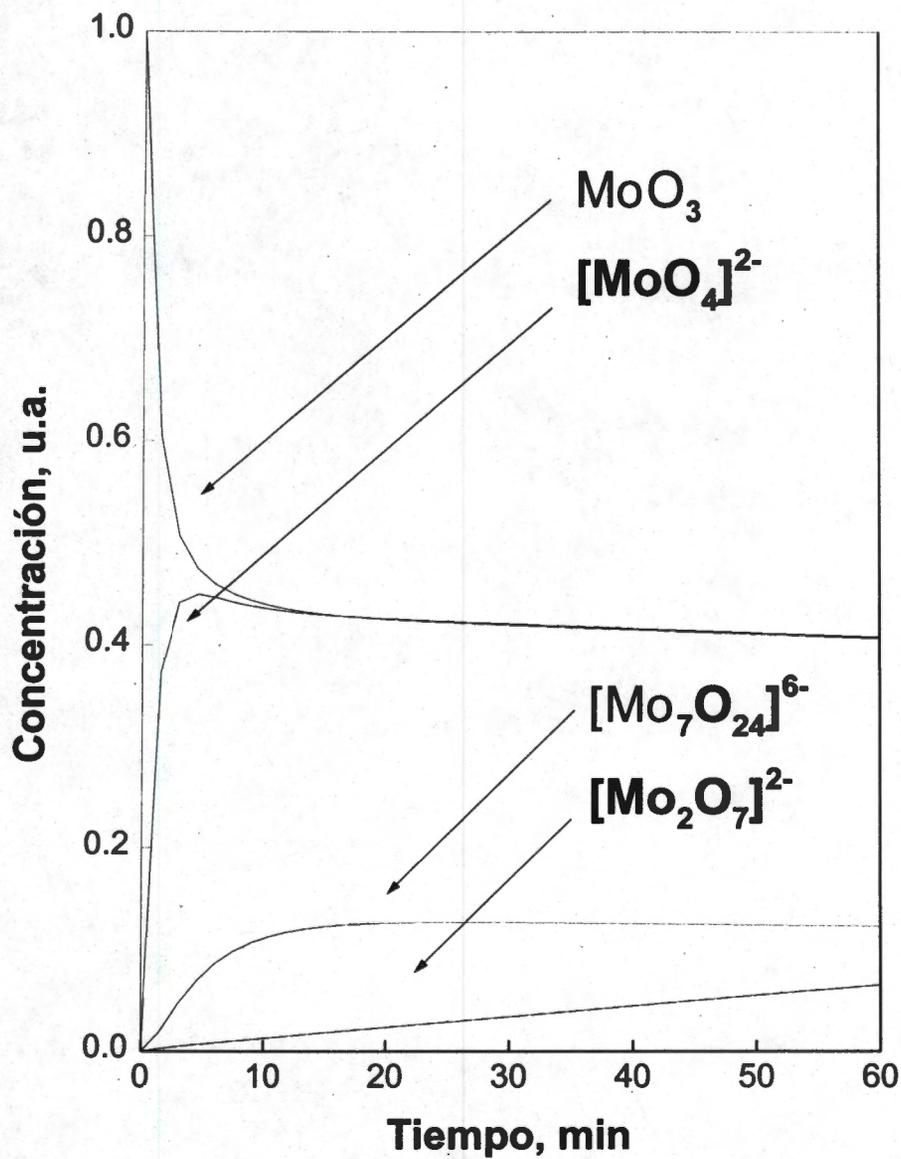
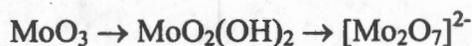


Figura 4.24. Variación de la concentración de MoO₃ y de la formación de las oxoespecies de molibdeno en H-ZSM-5 de acuerdo con el esquema propuesto en las Ecs. 4.5 y 4.6.

5. CONCLUSIONES

- Se dispersaron diversas oxo-especies de molibdeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-Y y H-ZSM-5, (óxidos de diferente estructura porosa y composición) mediante interacción en el estado sólido, logrando conservar la estructura cristalina de los soportes.
- Se presentó un método de caracterización de especies MoOx basado en el análisis de la energía de brecha, E_g , el cual tiene gran sensibilidad a la población y distribución de especies superficiales y con ello seguir la trayectoria de las especies formadas, a partir del MoO_3 (que fue corroborado por resultados obtenidos de DRX). Esto requirió la desconvolución en funciones gaussianas del espectro de absorción.
- Las especies principales determinadas a partir del análisis de E_g fueron: $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ y $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, además de MoO_3 cristalino.
- El MoO_3 puede mantener su identidad química y los soportes ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-Y y H-ZSM-5) actúan únicamente como un agente dispersante o forman una nueva superficie y/o componentes estequiométricos.
- El tipo y concentración de especies MoOx presente en los diferentes soportes varía en función de su estructura porosa, además de otras consideraciones fisicoquímicas (por ejemplo, de la relación Si/Al).
- Durante la dispersión de especies MoOx sobre las zeolitas H-Y y H-ZSM-5 se observó que se favorece la formación de especies tetraédricas: monoméricas, semejantes a $[\text{MoO}_4]^{2-}$, y diméricas, tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$, aparentemente debido a un efecto de malla molecular. En el caso de migración sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observó por espectroscopías Raman y UV-Vis la existencia de una distribución de especies MoOx partiendo de los cristales MoO_3 , disminuyendo el grado de polimerización, hasta llegar a especies monoméricas ($[\text{MoO}_4]^{2-}$). Para todas las muestras, la intensidad de la banda de especies poliméricas $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ muestra un valor límite después de 30 min. En las zeolitas este valor es dos veces menor que el observado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- La dispersión de MoOx sólo ocurre en presencia de vapor de H₂O. La presencia de H₂O durante la dispersión es clave para la migración a baja temperatura, aparentemente vía la formación de MoO₂(OH)₂ sobre el soporte.
- La banda asociada con especies monoméricas [MoO₄]²⁻ se incrementa con el tiempo en las zeolitas, en cambio disminuye en γ-Al₂O₃, lo que indica que la migración se lleva cabo vía el movimiento de monómeros [MoO₄]²⁻ y dímeros [Mo₂O₇]²⁻ y la posterior formación de especies octaédricas: heptámeros, semejantes a: [Mo₇O₂₄]⁶⁻. Es decir, el mecanismo que se propone es:



- Se determinó que la migración es apreciable aún a los 5 min de tratamiento.
- El proceso de dispersión en estado sólido, no requiere de temperaturas elevadas (las temperaturas empleadas fueron ligeramente superiores a la T_{Ta} del MoO₃, 534 K).
- La síntesis sólido – sólido proporciona una alternativa potencial para la preparación de catalizadores.

6. PERSPECTIVAS

- Aplicar el método de síntesis por reacción en estado sólido en otro tipo de metales, óxidos y sulfuros a dispersarse en algún soporte refractario con propiedades específicas. En particular en materiales cuya preparación es complicada, como los catalizadores de hidrotratamiento de tipo sulfuro.
- Aplicar el método de síntesis en estado sólido para la preparación de catalizadores soportados, empleando otro tipo de activación térmica, como la radiación electromagnética.
- Determinar la influencia de la relación Si/Al en zeolitas sobre la coordinación y concentración de especies MoOx formadas. Esto se puede realizar empleando el mismo tipo de zeolita con diferente relación Si/Al.
- Determinar el efecto de tamaño de poro en la distribución de especies en diferentes zeolitas.
- Aplicar la metodología de análisis propuesta a otro tipo de materiales con objeto de determinar los tipos de especies superficiales dispersas y las concentraciones cualitativas relativas.

BIBLIOGRAFIA

1. H. Topsøe, B. S. Clausen and F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis* Springer Berlin (1996).
2. G. C. A. Schuit and B. C. Gates, *AIChE Journal* **19** 417 (1973).
3. J. M. J. G. Lipsch and G. C. A. Schuit, *J. Catal.* **15** 163 (1969).
4. F. E. Massoth, *Adv. Catal.* **27** 265 (1978).
5. C. P. Li and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **88** 456 (1984).
6. J. C. Medema, van Stam, V. H. J. deBeer, A. J. A. Konings, and D. C. Konigsberger, *J. Catal.* **53** 386 (1978).
7. N. Giordano, J. C. J. Bart, A. Vaghi, A. Castellan and G. Martinotti, *J. Catal.* **36** 81 (1975).
8. Y. Ono and K. Kanae, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** 663 (1991).
9. M. Guisnet, N. S. Gnep and F. Alario, *Appl. Catal.* **89** 1 (1992).
10. N. S. Gnep, J. Y Doyemet and M. Guisnet, *J. Mol. Catal.* **45** 281 (1988).
11. P. W. De Bont, M. J. Vissenberg, H. H. J. De Beer, J. A. R. Van Veen, R. A. Van Santen and A. M. van der Kraan, *Appl. Catal. A* **202** 99 (2000).
12. A. V. Kucherov y A. A. Slinkin, *Zeolites* **7** 43 (1987).
13. E. L. Moorehead, U. S. Patent 4 297 243 (1981).
14. M. B. Ward and J. H. Lunsford, in *Proceedings of 6th International Zeolite Conference 1983* (D. H. Olson and A. Bisio, Eds.) Butterworths, London 405 (1984).
15. J. R. Johns y R. F. Howe, *Zeolites* **5** 251 (1985).
16. S. Abdo and R. F. Howe, *J. Phys. Chem.* **87** 1713 (1983).
17. Y. Okamoto and H. Katsuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** 1834 (1996).
18. L. Y. Chen and T. C. Hsu, *J. Chinese Inst. Chem Eng.* **2** 25 (1971).
19. R. F. Howe, J. Ming, S.-T. Wong and J.-H. Zhu, *Catal. Today*, **6** 113 (1989).
20. R. W. Borry III, Y. H. Kim, A. Huffsmith, J. A. Reimer, and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **103** 5787 (1999).

21. J. A. Rabo in *Zeolite Chemistry and Catalysis* (ed. J. A. Rabo), ACS Monograph 171, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 332 (1976).|
22. H. K. Beyer, H. G. Karge y G. Borbely, *Zeolites* 8 79 (1988).
23. R. T. K. Baker, *J. Catal.* 78 473 (1982).
24. P. P. Budnikov and A. M. Ginstling, *Principles of Solid State Chemistry*, (Tranlated by K. Shaw), MacLaren, London (1968).
25. R. P. Rastogi, *J. Sci. Ind. Res.*, 29 177 (1970).
26. A. J. E. Welch, in W. E. Garner (Ed.), *Chemistry of the Solid State*, Butterworth, London, Chap.12 (1955).
27. Y. Xie, L. Gui, Y. Liu, Y. Zhang, B. Zhao, N. Yang, Q. Guo, L. Duan, H. Huang, X. Cai and Y. Tang in *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces*, M. Che., G. C. Bond, Eds., Elsevier: Amsterdam 139 (1985).
28. J. Haber, T Machej, and T. Czeppe, *Surf Sci.* 151 301 (1985).
29. H. Knözinger, in "Proceedings, 9th International Congress on Catalysis, Calgary, 1988" (M. J. Phillips and M. Ternan, Eds.), 5 20 Chem. Institute of Canada, Ottawa (1988).
30. O. Glemser and H. G. Wendland, *Angew. Chem.* 75 949 (1973).
31. D. S. Kim, I. E. Wachs and K. Segawa, *J Catal.* 146 268 (1994).
32. J. Leyrer, D. Mey and H. Knözinger, *J. Catal.* 124 349 (1990).
33. S. R. Stampfl, Y. Chen, J. A. Dumesic, C. Niu, and C. G. Hill Jr., *J. Catal.* 105 445 (1987).
34. M. del Arco, S. R. G. Carrazán, V. Rives, F. J. Gil-Llambías and P. Malet, *J. Catal.* 141 48 (1993).
35. C. Carreón Rodriguez, *Estudio Cinético de la Migración por Efecto Térmico del MoO₃ sobre γ -Al₂O₃*, Tesis M. I. Q., UAM-Iztapalapa (1998).
36. G. Boberly, H. K. Beyer, L. Radics, P. Sandor, y H. G. Karge, *Zeolites* 9 428 (1989).
37. H. Karge, Y. Zhang y H. K. Beyer, *Progress in Catalysis* 19 (1992).
38. A. Clearfield, C. H. Saldarriaga y R. C. Buckley, en *Proceedings of the 3rd International conference on Molecular Sieves, Zurich*, (1973).
39. P.E. Dai, and J. H. Lunsford, *J. Catal.* 64 173 (1980).
40. A. V. Kucherov y A. A. Slinkin, *Zeolites* 7 38 (1987).

41. M. Huang, S. Shan, C. Yuan, Y. Li and Q. Wang, *Zeolites* **10** 772 (1990).
42. J. L. G. Fierro, J. C. Conesa y A. Lopez Agudo, *J. Catal.* **108** 334 (1987).
43. G. L. Price y V. Kanazirev, *J. Catal.* **126** 267 (1990).
44. Z. Fu, D. Yin, Y. Yang, y X. Guo, *Appl. Catal. A.* **124** 59 (1995).
45. L. Wang, L. Tao, M. Xie, and G. Xu, *Catal. Lett.* **21** 35 (1993).
46. Y. Dong, S. Liu, Q. Zhang, J. Liu, and K. Yang, *Acta Pet. Sin. (Pet. Process. Sect.)* **8** 66 (1992).
47. O. Glemser and H. G. Wendland, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **5** 215 (1963).
48. R. W. Borry, E. C. Lu, Y. H. Kim and E. Iglesia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119** 403 (1998).
49. G. Xiong, Z. Feng, J. Li, Q. Yang, P. Ying, Q. Xin and C. Li, *J. Phys. Chem. B* **104** 3581 (2000).
50. F. R. Brown, and L. E. Makovsky, *Appl. Spectrosc.* **31** 44 (1977).
51. C. P. Cheng and G. L. Schrader, *J. Catal.* **60** 276 (1979).
52. N. Giordano, J. C. Bart, A. Vaghi, A. Castellan and G. Martinotti, *J. Catal.* **36** 81 (1975).
53. H. Knözinger, E. Taglauer in *Catalysis* (Eds: J. Spivey, S. K. Agarwal), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **10** 1 (1993).
54. J. Leyrer, M. I. Zaki, and H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* **90** 4775 (1986).
55. A. V. Kucherov and A. A. Slinkin, *Catal. Letters* **64** 53 (2000).
56. H. Hu, I. E. Wachs and S. R. Bare, *J. Phys. Chem.* **99** 10897 (1995).
57. K. Segawa and I. E. Wachs In *Characterization of Catalytic Materials*, I. E. Wachs Ed., Butterworth-Heinemann, Boston, **72** (1992).
58. D. S. Kim, Segawa, T. Soeya and I. E. Wachs, *J. Catal.* **136** 539 (1992).
59. A. W. Armour, M. G. B. Dreu, and P. C. H. Mitchell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1493 (1975).
60. H. J. von Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474** 63 (1981).
61. H. J. Becker, A. J. Brockmeyer and U. Prigge *J. Chem. Res* 1670 (1978).
62. J. F. Ojo, R. S. Taylor and A. G. Sykes *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 500 (1975).
63. L. Krumenacker, *Ann. Chim.* **7** 425 (1972).

64. J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns and E. F. C. H. Rohwer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40** 53 (1978).
65. Y. Okamoto and T. Imanaka, *J. Phys. Chem.* **92** 7102 (1988).
66. W. Li, G. D. Meitzner, R. W. Borry and E. Iglesia, *J. Catal.* **191** 373 (2000).
67. W. Li G. D. Meitzner, Y.-H. Kim, R. W. Borry and E. Iglesia *Studies in Surface Science and Catalysis Elsevier Science* 3621 (2000).
68. Y.-H. Kim, R. W. Borry and E. Iglesia, *Microporous Mater.* **35-36** 495 (2000).
69. W. Ding, S. Li, G. D. Meitzner, and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **105** 506 (2001).
70. S. Braun, L. G. Appel, V. L. Camorim, M. Schmal, *J. Phys. Chem. B.* **104** 6584 (2000).
71. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopolyoxometallates*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
72. J. P. Jolivet *Metal Oxide Chemistry and Synthesis From Solution to Solid State*, Wiley (2000).
73. I. Lindquist, *Acta Chem Scand.*, **5** 568 (1951).
74. J. Aveston, E. W. Anacker, and J. S. Johnson, *Inorg. Chem.*, **3** 735 (1964).
75. Y. Sasaki, *Acta Chem. Scand.*, **59** 710 (1961).
76. M. A. Vuurman and I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.* **77** 29 (1992).
77. G. Mestl and T. K. K. Srinivasan, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **40** 451 (1998).
78. J. R. Bartlett and R. P. Cooney in *Spectroscopy of Inorganic-Based Materials*; R. J. H. Clark and R. E. Hester, Eds.; John Wiley & Sons: New York 187 (1987).
79. H. Jeziorowski and H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* **83** 1166 (1979).
80. P. Ratnasamy and H. Knözinger, *J. Catal.* **54** 155 (1978).
81. P. Chiplunker, N. P. Martínez and P. C. H. Mitchell, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90** 1319 (1981).
82. A. Iannibello and P. C.H. Mitchell in 2nd Int. Symp. Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain la Neuve, Belgium (B.Delmon, P. A. Jacobs, and G. Poncelet eds.) Elsevier, Amsterdam, Prepr. E2 (1978).
83. A. Ianibello, S. Marengo, F. Trifiro and P. L. Villa in 2nd Int. Symp. Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain la Neuve, Belgium (B.Delmon, P. A. Jacobs, and G. Poncelet eds.) Elsevier, Amsterdam, Prepr. A5 (1978).
84. S. D. Kohler, J. G. Ekerdt, D. S. Kim and I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **16** 231 (1992).

85. M. A. Vuurman and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **96** 5008 (1992).
86. G. A. Bassett, *Proc. Eur. Regional Conf. Electron Microsc.*, Delft 1960 1 270 (1961).
87. G. W. Sears and J. B. Hudson, *J. Chem. Phys.* **39**, 2380 (1963).
88. J. M. Thomas and P. L. Walker Jr., *J. Chem. Phys.*, **41**, 587 (1964).
89. R. T. K. Baker, F. S. Feates and P. S. Harris, *Carbon* **10** 93 (1972).
90. G. Tammann, *Lehrbuch d. Metallkunde*, 4th ed. Leipzig (1932).
91. L. I. Osipow, *Surface Chemistry Theory and Industrial Applications*, Robert E. Krieger Publishing Co. Huntington Ed. New York (1977).
92. S. H. Overbury, P. A. Bertrand and G. A. Somorjai, *Chem. Rev.* **75** 547 (1975).
93. E. Ruckenstein in S. A. Stenvenson, J. A. Dumesic, R. T. K. Baker, E. Ruckenstein, *Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering, and Redispersion*, Van Nostrand Reinhold, New York (1987).
94. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves; Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York 595 (1974).
95. F. R. Brown, L. E. Makovsky y K. H. Rhee *J. Catal.* **50** 162 (1977).
96. L. Wang and W. K. Hall, *J. Catal.* **66** 251 (1980).
97. H. Knözinger, and H. Jeziorowski, *J. Phys. Chem.* **82** 2002 (1978).
98. C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J.-M. Jehng, F. D. Hardcastle and I. E. Wachs *J. Phys. Chem.* **95** 8791 (1991).
99. R. S. Weber, *J. Catal.* **151** 470 (1995).
100. D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 630.
101. L. Wang and W. K. Hall, *J. Catal.* **77** 232 (1982).
102. K. Marcinkowska, L. Rodrigo, S. Kaliaguine and P. C. Roberge, *J. Mol. Catal.* **33** 189 (1985).
103. M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquinard, and D. Masure, *J. Catal.*, **119** 400 (1989).
104. B. M. Reddy, B. Chowdhury, P. G. Smirniotis *Appl. Catal. A*. **211** 19 (2001).
105. Z. Li, L. Gao, and S. Zheng, *Appl. Catal. A* **236** 163 (2002).
106. W. R. Patterson and S. D. Taylor, *J. Catal.* **114** 460 (1988).
107. D. Zhou, D. Ma, X. Lu and X. Bao, *J. Molecular Catal. A* **168** 225 (2001).

108. W. Xu, J. Yan, N. Wu, H. Zhang, Y. Xie, Y. Tang, Y. Zhu and W. Yao, *Surf. Sci.* **470** 121 (2000).
109. F. S. Xiao, S. Zheng, J. Sun, R. Yu, S. Qiu, R. Xu. *J. Catal.* **176** 474 (1998).
110. D. T. Richens, *The Chemistry of Aquaions*, Wiley (1997).
111. J. A. Duffy *Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganic Solids*, Wiley (1990).
112. G. Kortöm, *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications*, Springer-Verlag New York Inc. (1969).
113. J. R. Anderson and K. C. Pratt, *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press (1985).
114. J. M. Stencel, *Raman Spectroscopy for Catalysis*, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series (1990).
115. H. Knözinger, *Mater Science Forum*, **25/26** 223 (1988).
116. T. Butz, C. Vogdt, and H. Knözinger, *J. Catal.* **116** 31 (1989).

APENDICE A

Estructura Cristalina del MoO_3 (110)

El trióxido de molibdeno es una estructura laminar complicada, construida de tetraedros distorsionados de MoO_6 , que se encuentran interconectados en una dirección (eje x) por aristas y vértices comunes, formando renglones en zigzag, los cuales se unen a otra, vía vértices comunes en dirección perpendicular (eje z).

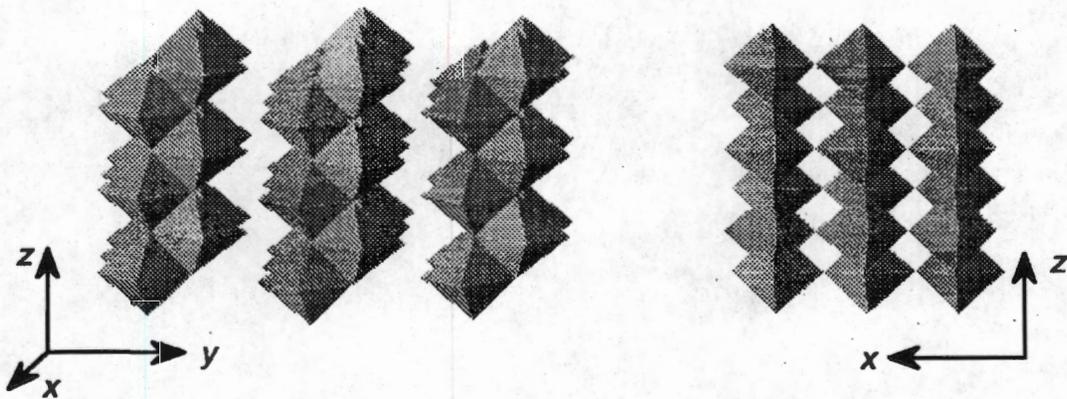


Figura A.1. Estructura ortorrómbica del MoO_3 .

APENDICE B

Energía de Brecha (E_g) y Transferencia de Carga (111)

La teoría de bandas se aplica a materiales metálicos y no-metálicos. Para ciertos materiales, la aplicación de la teoría de bandas es inapropiada y la descripción basada en el enlace iónico-covalente es la aceptable. Este es el caso de la mayoría de los compuestos orgánicos y compuestos moleculares inorgánicos, como H_2O , PCl_3 , H_2SO_4 , etc. También la descripción iónico/covalente es apropiada para la discusión de muchos aspectos químicos de materiales como las sales $NaCl$, $CuCl$, o ZnS , o de más covalentes como As_2S_3 , $GaAs$ o elementos tales como el Si o Ge . Sin embargo, cuando se consideran propiedades electrónicas y ciertas propiedades ópticas, la teoría de bandas es necesaria.

En su forma más simple, la teoría de bandas describe un material no-metálico que posee esencialmente dos bandas de energía (Figura B.1): la banda de valencia con menor energía (completamente llena) y la banda de mayor energía (completamente vacía).

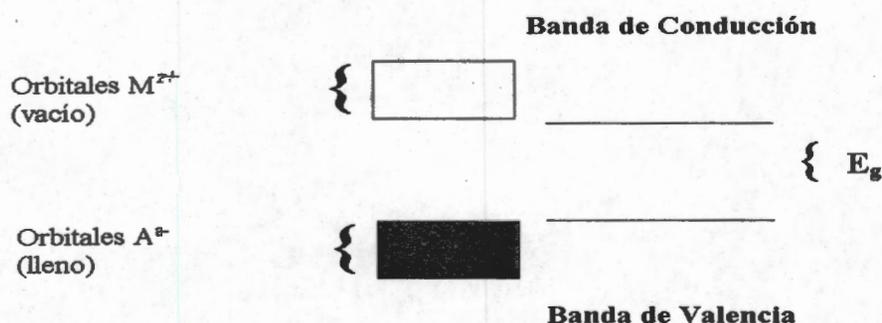


Figura B.1. Descripción de la energía de brecha de un compuesto M_aA_z , indicando la banda de valencia, la banda de conducción y la energía de brecha E_g .

Para un compuesto, M_3A_2 , el concepto de número de oxidación permite considerar a la banda de valencia como llena, con electrones "que incumben" a A^{2-} , mientras que a la banda de conducción compuesta de orbitales vacíos "que incumben" a M^{3+} . Esta descripción no es muy clara cuando existe una covalencia sustancial en el enlace, sin embargo para muchos propósitos lo es.

La energía que separa el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se denomina energía de brecha E_g y es usualmente expresada en eV. E_g representa la energía mínima para mover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Las energías mayores a E_g también se llevan a cabo, siempre que no excedan la diferencia entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción.

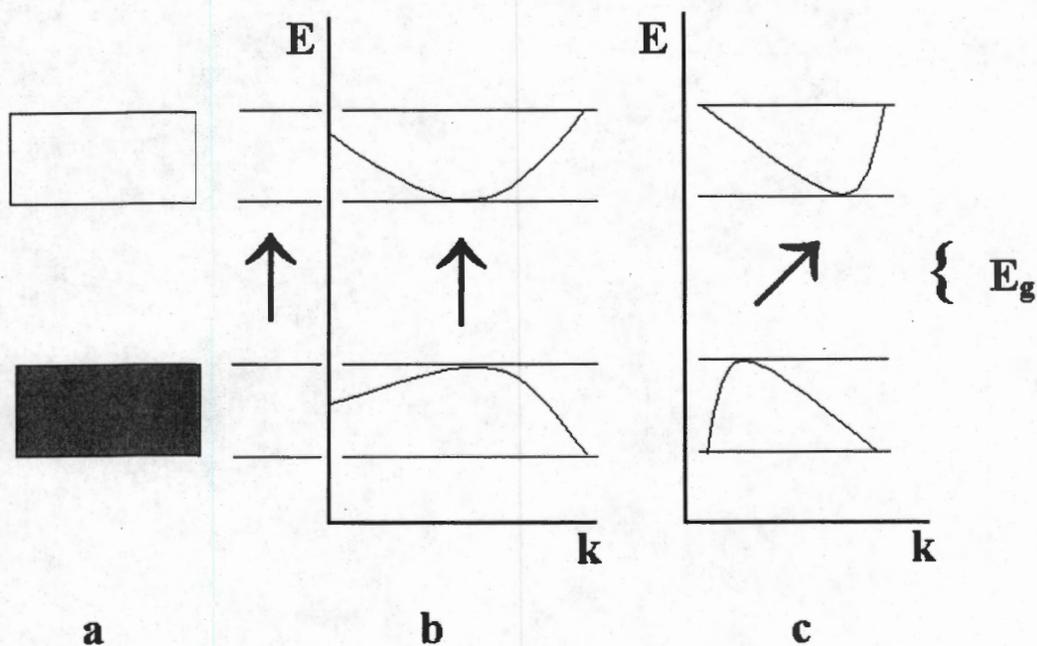


Figura B.2 La energía de brecha E_g : a) La flecha representa la energía (igual a E_g) para transferir un electrón del máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción; b) Diagramas E vs k presentando una transición directa (sin cambios de k) y c) una transición indirecta.

La banda de valencia y la banda de conducción representan un intervalo de energía E , el cual varía con la longitud de onda, λ , de las ondas las cuales, en términos de una aproximación estrecha pero válida, resultan de las combinaciones de varios orbitales atómicos de M^{z+} y A^{z-} . Esto se representa con un diagrama presentando la variación de E con el número cuántico, k ($k = 2\pi/\lambda$). Para ciertos materiales, el máximo en E para la banda de valencia y el mínimo en E para la banda de conducción ocurre en el mismo valor de k , y por lo tanto la energía mínima (E_g) para la transición de la banda de valencia a la banda de conducción no involucra cambios en k . Esta transición "directa" se presenta en la Figura B.2. Muchos compuestos tienen el máximo y el mínimo en valores diferentes de k , y la transición electrónica es "indirecta".

APENDICE C

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (112, 113)

El entendimiento de la química superficial de materiales dispersos en otro sólido, como los catalizadores altamente dispersos en soportes, puede lograrse mediante técnicas espectroscópicas en el intervalo de energía de 0.05 - 7 eV. Las espectroscopías de sistemas homogéneos son esencialmente estudios de rutina, mas los sistemas heterogéneos no lo son. La calidad de un espectro UV-Vis-cercano IR puede ser obtenida de muestras altamente dispersas e interpretados cuantitativamente mediante propiedades macro y microscópicas de las muestras. Además, la teoría y las técnicas experimentales involucradas en la obtención del espectro pueden ser deducidas del ambiente local (simetría) de un ión metálico de transición, de su ambiente y su estado excitado, involucrando a la teoría de campo de ligandos, al espectro electrónico de los iones $3d^n$ en sitios de baja simetría (sitios superficiales).

Los espectros vibracionales tienen su origen en las transiciones entre los niveles de energía vibracional y rotacional en la estructura molecular. En particular las transiciones involucradas en la región de UV-Vis ($5000 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) son electrónicas. Así las transiciones $d-d$ se observan cuando la energía de los orbitales degenerados d se desdobra por la colocación de un ión metálico de transición en un campo cristalino. Este desdoblamiento de los niveles de energía es afectado por el número de electrones d , la carga efectiva sobre el ión, y la distribución y carga de los aniones vecinos. La información concerniente al estado de oxidación y simetría que rodea a los iones metálicos puede estar disponible. Estas transiciones usualmente ocurren en la parte visible del espectro. Las transiciones de transferencia de carga involucran más de un átomo, e incluyen transiciones de un metal a un ligando y viceversa, o entre dos átomos metálicos vecinos de diferente estado de oxidación. Usualmente estas transiciones ocurren en la región UV y no enmascaran las transiciones $d-d$ en la región visible. Las transiciones electrónicas en las especies adsorbidas también son posibles, así que los cambios en el espectro de absorción de la molécula seguida de la quimisorción puede proporcionar información concerniente a la naturaleza de la entidad adsorbida.

Los experimentos de absorción en el infrarrojo se llevan a cabo con relativa facilidad simplemente en el modo de transmisión empleando una pastilla delgada prensada de la muestra en polvo. Sin embargo, en el caso de la espectroscopía en la región de UV-Vis, esto no es posible con las muestras en polvo, debido a las longitudes de onda mucho más cortas, involucrando resultados con una dispersión excesiva. La técnica empleada en esta región consiste, generalmente, en medir difusividad de la luz reflejada. Sin embargo, existe otra dificultad en relación con la medición de la luz difusa reflejada a la adsorción de la muestra en presencia de dispersión sustancial por la muestra.

La naturaleza de la dispersión de luz por partículas es extremadamente compleja y no existe una teoría fundamental correspondiente a la situación de una muestra de catalizador específica. Sin embargo, el desarrollo de una teoría fenomenológica que describa la absorción y dispersión en un medio ha proporcionado la conexión necesaria para permitir la determinación del espectro de absorción de un sólido a partir de mediciones de reflexión difusa. Esta es la Teoría Kubelka-Munk (112, 113). La ecuación Kubelka-Munk puede ser escrita como:

$$K/S = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad \text{C.1}$$

Aquí R_{∞} , la reflectancia, es la razón del flujo emitido al flujo incidente para una muestra de espesor infinito, esto es, de transmisión cero. Las constantes K y S son coeficientes fenomenológicos que caracterizan las pérdidas en la muestra causadas por la absorción y dispersión de la radiación incidente, respectivamente y $F(R_{\infty})$ es conocida como la función de emisión Kubelka-Munk.

La ecuación Kubelka-Munk puede ser arreglada como:

$$\log F(R_{\infty}) = \log K - \log S \quad \text{C.2}$$

Si S es esencialmente independiente de la longitud de onda, en la región ultravioleta para un tamaño de partícula dado, entonces el efecto de la dispersión sólo es el desplazar el espectro sobre la ordenada. Bajo estas circunstancias el método de reflectancia difusa proporciona el

espectro real de absorción del sólido. Estrictamente hablando, es la función Kubelka-Munk la que representa el espectro de absorción real, la cual debe de ser derivada de R_∞ , la medida de la reflectancia.

Las medidas de la reflectancia son realizadas comúnmente con referencia a la reflectancia de una sustancia estándar no absorbente, generalmente MgO o BaSO₄.

Así, la reflectancia de la muestra es medida como R'_∞ , donde:

$$R'_\infty = \frac{R_\infty (\text{muestra})}{R_\infty (\text{estándar})} \quad \text{C.3}$$

Los espectros presentados en la literatura generalmente se refieren a R'_∞ , o a alguna otra función conveniente como $\log F(R'_\infty)$.

En la práctica, existen algunos factores que pueden afectar la función $F(R_\infty)$, como la reflexión especular, el efecto del tamaño de partícula y el grado de compactación de la muestra, por lo que se requiere una preparación cuidadosa de la muestra. Los tamaños de partícula ideales deberían de estar en el intervalo de 0.1 a 1 μm y la muestra no encontrarse tan compactada. En la práctica se encuentra que una muestra con espesor de alrededor 3 mm es suficiente para alcanzar el requerimiento de espesor infinito involucrado en la derivación de la ecuación C.1. En caso de que las muestras absorban fuertemente, se recomienda una dilución de la muestra con un componente no adsorbente como Al₂O₃, MgO, o BaSO₄.

El efecto de la fluorescencia puede ser un problema en la espectroscopía de reflectancia difusa, el cual puede ser reducido incluyendo un monocromador entre la muestra y el detector.

La espectroscopía de reflectancia difusa no se altera por los gases en el portamuestras, por lo que es posible realizar experimentos *in situ*. Sin embargo, las bandas de absorción son frecuentemente anchas y es difícil distinguir información estructural fina. Además, las informaciones cuantitativas son difíciles de obtener. La técnica de UV-Vis es primariamente una técnica de volumen, teniendo una baja sensibilidad en superficies, aunque en este trabajo se demuestra lo contrario.

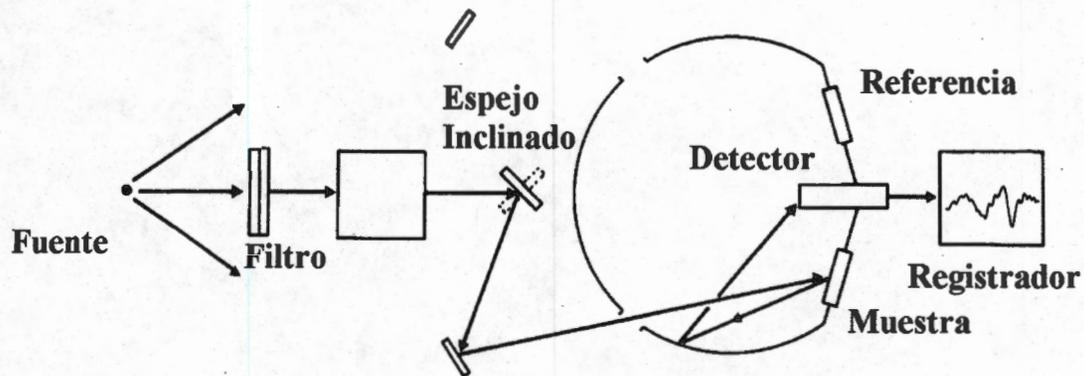


Figura C.1. Diagrama esquemático de un espectrómetro de UV-Vis operando en el modo de reflectancia difusa.

APENDICE D

Espectroscopía Raman (114, 115)

Cuando la radiación monocromática electromagnética en la región visible choca contra una molécula, una fracción de la radiación incidente se dispersa. La mayor parte de la dispersión es elástica, pues es el resultado de una colisión elástica entre un fotón incidente y la molécula. Esto es conocido como dispersión Rayleigh. El efecto Raman surge de la dispersión inelástica de los fotones incidentes.

La radiación incidente en espectroscopía Raman convencional tiene una frecuencia ν_0 , la cual es mucho mayor que las frecuencias vibracionales, pero menor, que las frecuencias electrónicas.

En la Figura D.1.se muestra una molécula en el estado vibracional basal que absorbe energía de un fotón incidente y es excitado a una mayor energía inestable. La molécula inmediatamente regresa a un estado de menor energía, casi al nivel inicial; en el proceso se emite un fotón cuya energía $h\nu_0$, que es la misma que la del fotón incidente. Esto es, la frecuencia no cambia. Esto corresponde a la dispersión elástica Rayleigh. Además, una pequeña proporción de las moléculas en el estado de energía alto puede regresar al primer estado excitado (Figura D.1.(b)) En este caso, esta menor energía se imparte al fotón emitido, y de aquí que la frecuencia sea menor que la del fotón incidente por una cantidad ν_1 , la primera frecuencia de transición vibracional. Otras transiciones involucradas son posibles con mayores estados excitados vibracionales, incrementando a los fotones con frecuencias $\nu_0 - \nu_2$, $\nu_0 - \nu_3$, y así sucesivamente.

La parte de la luz dispersa Raman con frecuencias menores a la frecuencia incidente es conocida como la región Stokes y proporciona una elevación a las líneas Stokes en el espectro. Para una molécula inicialmente en el primer estado vibracional excitado, el cual es llevado a un estado de energía mayor y regresa al estado original (Figura C.1.c), el fotón

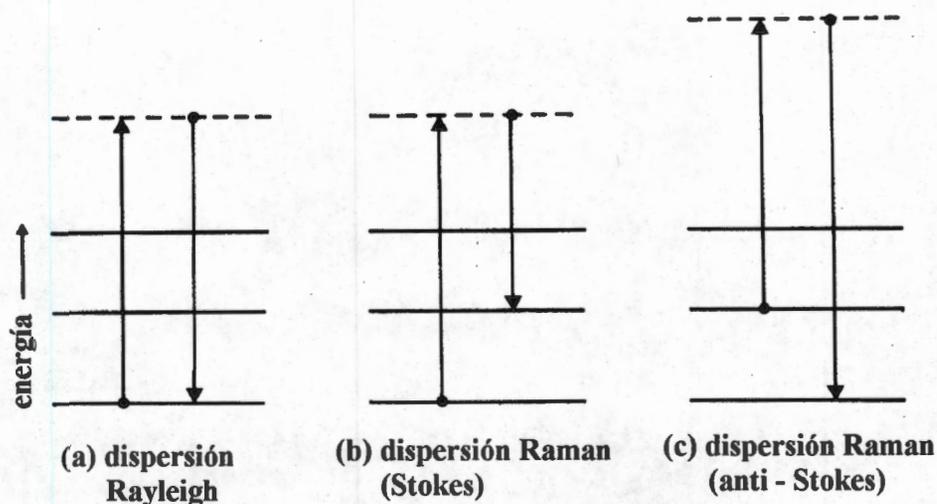


Figura D.1. Representación mecánica de un quantum de dispersión Rayleigh y Raman de radiación electromagnética visible.

emitido tiene una frecuencia $\nu_0 + \nu_1$, la cual es mayor que la frecuencia incidente. Otras líneas tienen frecuencias $\nu_0 + \nu_2$, $\nu_0 + \nu_3$, etc. Esta parte de la radiación dispersa es conocida como la región Anti-Stokes y proporciona el incremento de las líneas anti-Stokes en el espectro. Aunque la discusión anterior fue referida en términos de la frecuencia, es común en espectroscopía Raman el emplear el número de onda. El desplazamiento del número de onda de la radiación incidente es referida como un cambio Raman. Es usual presentar el espectro Raman en términos de los desplazamientos Raman y examinar únicamente la región Stokes del espectro.

Bajo condiciones normales la mayoría de las moléculas existen en el estado original, así que las líneas Stokes son más intensas, que las líneas anti-Stokes. Sin embargo, aunque la intensidad de la dispersión Stokes es muy débil en comparación con la dispersión Rayleigh y en realidad de la dispersión total Raman, solo se puede cuantificar la radiación incidente equivalente menor a 10^{-6} . La dispersión Raman es entonces una técnica muy ineficiente y no sensible

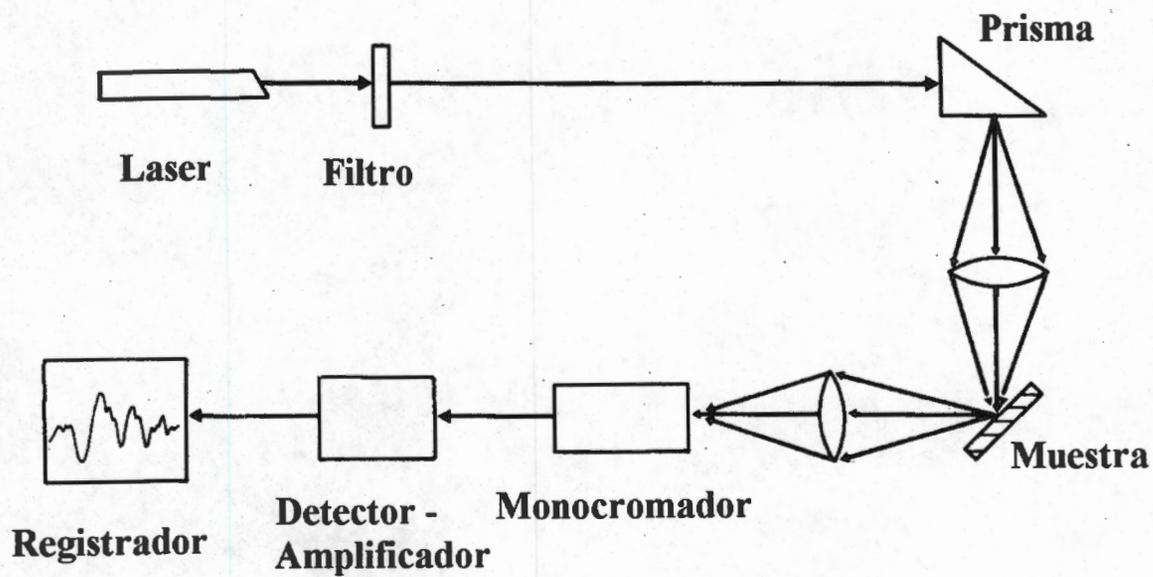


Figura D.2. Diagrama esquemático de un espectrómetro Raman.

APENDICE E

Química del Molibdeno (110)

La química del molibdeno con las variedades de ligandos presentes en un medio acuoso es muy extensa, compleja, rica y fascinante, aún ahora, todavía no muy clara. La Figura E.1 ejemplifica los equilibrios y las relaciones estructurales entre algunos oxo - compuestos discretos covalentes en medio acuoso tanto monoméricos, como binucleares y trinucleares. Algunos de estos equilibrios fueron postulados, más que establecidos experimentalmente. La Figura E.1 también presenta: (i) el cambio de especies por la adición del protón H^+ al molibdato acuoso, (ii) una secuencia hipotética, la cual sugiere cómo las especies **A** con tres moléculas de H_2O se pueden isomerizar a la molécula octaédrica $Mo(OH)_6$. (iii) La protonación de **A** puede dar **B** y la reducción puede formar **C**. (iv) **B** y **C** pueden entonces formar un dímero por condensación formando H_2O y los dímeros **D** y **E**, respectivamente. (v) Se presenta además, la reacción de **E** la cual permite la formación de otros dímeros y trímeros.

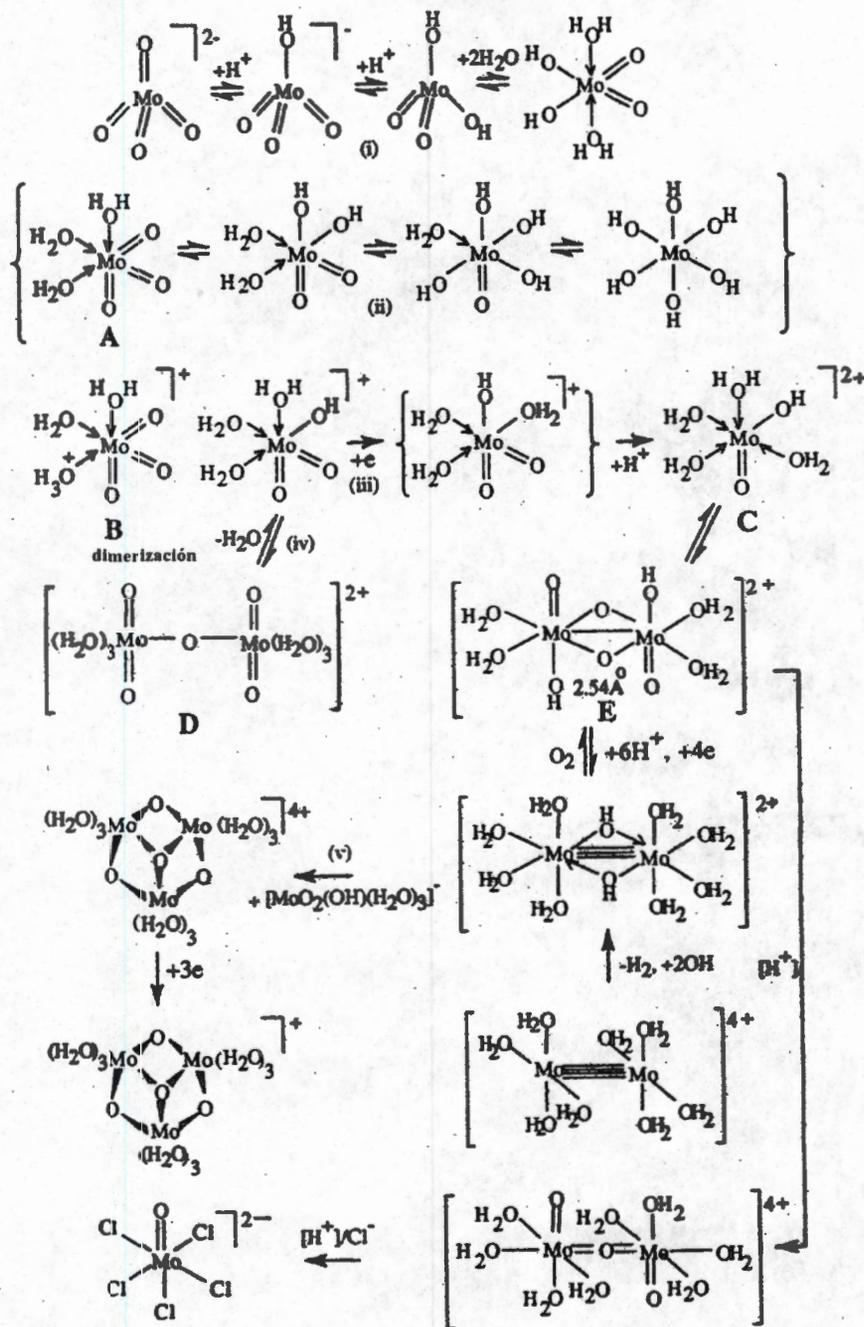
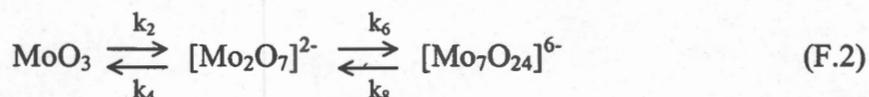
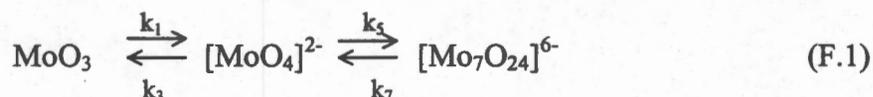


Figura E.1. Ejemplos de equilibrio en la química acuosa del molibdeno (110).

APENDICE F

Cinética de migración

Con el objeto de realizar un análisis cualitativo de la formación de oxoespecies a partir del MoO_3 se planteó la siguiente combinación de reacciones en paralelo y en serie:



Este planteamiento no incluye al oxihidróxido de molibdeno, sin embargo, como ha sido discutido en la tesis, la formación de las oxoespecies de molibdeno requiere su presencia. Se encontró que aún incluyendo la formación de este intermediario y resolviendo el problema completo, el comportamiento de la concentración de las oxoespecies detectables era el mismo. Con base en las ecuaciones (F.1) y (F.2), el sistema de ecuaciones que describen la rapidez de cambio del MoO_3 y de las tres oxoespecies en los diferentes soportes es:

$$\frac{d[\text{MoO}_3]}{d(t)} = -k_1*[\text{MoO}_3] - k_2*[\text{MoO}_3] + k_3*[\text{MoO}_4]^{2-} + k_4*[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} \quad (\text{F.3})$$

$$\frac{d[\text{MoO}_4]^{2-}}{d(t)} = k_1*[\text{MoO}_3] - k_3*[\text{MoO}_4]^{2-} - k_5*[\text{MoO}_4]^{2-} + k_7*[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} \quad (\text{F.4})$$

$$\frac{d[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}}{d(t)} = k_2*[\text{MoO}_3] - k_4*[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + k_6*[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} + k_8*[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} \quad (\text{F.5})$$

$$\frac{d[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}}{d(t)} = k_5*[\text{MoO}_4]^{2-} + k_6*[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-} - k_7*[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} - k_8*[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} \quad (\text{F.6})$$

Estas se resolvieron numéricamente, utilizando como valor inicial una concentración de MoO_3 de 1. El valor de las constantes fue estimado a partir del valor reportado para MoO_3 por Carreón (35), quien utilizó un modelo generalizado de primer orden. El valor de las constantes para la formación de especies en cada soporte se presenta en la Tabla F1. En general el comportamiento cualitativo de cada una de las oxoespecies observado por el análisis de las bandas de absorción, pudo representarse adecuadamente con el modelo cinético propuesto.

Tabla F.1. Valores de las constantes de reacción para el mecanismo propuesto en las ecuaciones (F.1) y (F.2).

	Soporte		
ki	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Zeolita H-Y	ZSM-5
1	0.25	0.70	0.50
2	0.003	0.0025	0.0025
3	0.75	0.60	0.50
4	0.0	0.0	0.0
5	0.70	0.08	0.06
6	0.0	0.0	0.0
7	0.04	0.20	0.20
8	0.0	0.0	0.0