

PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ÓXIDO DE V-Sb DOPADO CON Fe

N. Amadeo^{1*}, S. Jacobo², S. Larrondo¹

1. Depto. De Ing. Química. Facultad de Ingeniería. UBA

2. Depto. De Química. Facultad de Ingeniería. UBA.

norma@di.fcen.uba.ar

Resumen

Los catalizadores de antimonato de vanadio sustituidos con titanio fueron probados en la reacción de oxidación parcial de tolueno en fase vapor, encontrándose que la actividad catalítica está vinculada con la relación V^{4+}/Sb^{5+} y su desempeño como catalizador de oxidación parcial con la separación de los potenciales de reducción del vanadio y del antimonio. A su vez la formación de CO y CO_2 está favorecida por la presencia de cadenas V-O-V en el sólido. Surge como desafío encontrar un dopante que reemplace el vanadio en la celda para desfavorecer la formación de CO y CO_2 , pero que a la vez proporcione un buen comportamiento redox del sólido. El Fe^{3+} se presenta como una alternativa interesante por lo que el objetivo de este trabajo es preparar óxidos de Fe/V/Sb y determinar las características estructurales y redox, y analizar su posible aplicación como catalizador de oxidación parcial de hidrocarburos.

Abstract

Vanadium antimonate solids doped with titanium have been tested as catalysts for the vapour-phase partial oxidation of toluene. It has been found that their catalytic activity is related with the V^{4+}/Sb^{5+} ratio in the solid and their performance as partial oxidation catalysts, with the separation of the reduction potentials of vanadium and antimony cations within the solid structure. Likewise, CO and CO_2 production was found to be enhanced by the presence of V-O-V chains in the solid. Then, the challenge is to find a dopant that partially replaces vanadium cations in the unit-cell, in order to reduce CO and CO_2 production, and, at the same time, to get a good redox behaviour of the solid. In this sense, Fe^{3+} is an interesting alternative. Then, the objective of this work is to prepare Fe/V/Sb oxides, to study their structural and redox characteristics and to analyse their use as catalyst in the partial oxidation of hydrocarbons.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de oxidación selectiva para la producción de aldehídos, ácidos, etc., que son utilizados como intermediarios en la síntesis orgánica, ha incentivado las investigaciones relacionadas con el estudio de catalizadores sólidos. El óxido mixto de V y Sb, antimonato de vanadio, está siendo estudiado intensamente con el objeto de analizar su comportamiento como catalizador en reacciones de oxidación parcial. Este óxido resulta particularmente apto para reacciones de oxidación selectiva de alcanos, lo que permitiría reemplazar en los procesos industriales de obtención de intermediarios claves de la síntesis química, materias primas más caras como los alquenos por los respectivos alcanos.

Se trata, entonces, de encontrar un sólido catalizador con alta actividad a productos de oxidación parcial y baja actividad a productos de oxidación total (CO y CO_2). Es sabido que el antimonato de vanadio tiene una estructura rutilo de composición $V_{0,92}Sb_{0,92}\square_{0,08}O_4$ donde \square simboliza vacancias catiónicas [1]. En estos óxidos la actividad a productos de oxidación parcial están fuertemente relacionada con la relación V^{4+}/V^{3+} y Sb^{5+}/Sb^{3+} en la fase sólida y el comportamiento redox del óxido. En este sentido, el agregado de dopantes tiene por objeto modificar la relación entre los distintos cationes metálicos y por ende el comportamiento óxido-reductor, y

de esta manera contribuir a que el sólido tenga un buen desempeño catalítico en la reacción de oxidación parcial, reduciendo la formación de productos de oxidación total (CO y CO_2) termodinámicamente más favorecidos.

En nuestro laboratorio hemos encontrado [1-2] que el Ti(IV) como dopante se inserta en la red rutilo del antimonato modificando la relación de las cuplas redox. Con el reemplazo parcial de Sb por Ti^{4+} , se obtiene un óxido de composición nominal $VSb_{1-x}Ti_xO_4$, en donde la relación V^{4+}/V^{3+} aumenta y se aprecia una mayor separación entre los potenciales de reducción de los pares redox. Por otra parte, la sustitución parcial de V por Ti^{4+} para formar un sólido de composición nominal $V_xTi_{1-x}SbO_4$, hace disminuir la proporción de V^{4+}/V^{3+} a la vez que acerca los potenciales de reducción de las cuplas metálicas.

Los óxidos preparados fueron probados en la reacción de oxidación de tolueno a benzaldehído en fase vapor y se concluyó que la mayor formación de productos de oxidación parcial (benzaldehído) está vinculada con el aumento en la relación V^{4+}/Sb^{5+} y con la mayor separación entre los potenciales de reducción de las cuplas redox, es decir, para el óxido con Ti sustituyendo parcialmente al Sb se observa la mayor formación de benzaldehído. No obstante la formación de productos de oxidación total CO y CO_2 esta favorecida también en

estos óxidos, debido a la mayor contribución de cadenas V-O-V en la red del sólido. Surge entonces como desafío encontrar un dopante que a la vez que mejora las propiedades redox del óxido, es decir que genera pares redox con diferentes potenciales de reducción, reemplace el V en la celda de la red rutilo a fin de desfavorecer la formación de productos de oxidación total (CO y CO₂).

El Fe se nos presenta como un posible catión dopante por las siguientes características:

a) Se introduce en la red rutilo del VSbO₄ ya que el FeSbO₄ cristaliza en la misma estructura.

b) El Fe³⁺ tiene el mismo radio iónico que el V³⁺, se espera que tenga un efecto directo sobre el comportamiento redox del sólido por reemplazo parcial del V en la red rutilo.

El objetivo del trabajo es determinar las características redox y estructurales de los óxidos de composición nominal Fe_xV_{1-x}SbO₄ con x= 0 a 1, y analizar su posible aplicación como catalizador en reacciones de oxidación parcial.

2. EXPERIMENTAL

Preparación de los sólidos

Los polvos de Fe_xV_{1-x}SbO₄ se prepararon por vía húmeda con dos procedimientos según el contenido de hierro (III). Para x < 0,6 se prepararon en base a la técnica reportada para VSbO₄ [3] con algunas modificaciones. El óxido de antimonio Sb₂O₃ se incorpora a una solución de (NH₄)VO₃ y Fe(NO₃)₃·9H₂O, esta mezcla se calienta a reflujo al menos 8 h y luego se trata en un evaporador rotatorio. Los sólidos resultantes se mantienen 24 h a 100°C y luego se calcinan en aire a 350°C por 4 h y a 650°C por 6 h. Para x > 0,6 se calienta a 80°C una solución de Fe(NO₃)₃·9H₂O y luego, manteniendo una agitación continua, se incorporan el vanadato de amonio (NH₄)VO₃ y el óxido de antimonio Sb₂O₃ [4]. Los sólidos precipitan luego de neutralizar la solución con NH₃, se mantienen 24 h a 100°C y luego se calcinan en aire a 500°C por 16 h y a 900°C por 3 h.

Caracterización de los sólidos

Difracción de Rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo fueron registrados en un difractómetro Philips PW3710 usando radiación Cu-Kα en el rango de 15 a 135°. El paso utilizado fue de 0,020° y a 0,24°/min, usando monocromador de grafito y arreglo Bragg-Brentano.

Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer se obtuvieron a T ambiente, con una fuente de ⁵⁷Co (en matriz de Rh) en el modo de aceleración constante. Los valores de los corrimientos isoméricos (IS) están referidos al Fe (α-iron) a temperatura ambiente

Reducción a temperatura programada (RTP)

Los estudios por RTP se realizaron en un equipo convencional de laboratorio construido para estos análisis. El mismo consta de un reactor de cuarzo en "U", de 6 mm de diámetro interno, donde se coloca la muestra en forma de polvo contenida entre dos taponés de lana de cuarzo. El reactor es calentado en un horno eléctrico con

programador y controlador de temperatura. El gas reductor (H₂ en N₂) pasa por una trampa para eliminar las trazas de O₂ y H₂O que puedan tener los gases y luego es alimentado al reactor por medio de controladores de flujo másico. La corriente gaseosa a la salida del reactor pasa por una trampa de tamiz molecular para retener el agua producida por la reducción. La velocidad de consumo de H₂ se determina con un detector de conductividad térmica. Las señales analógicas provenientes del detector y de la termocupla del reactor se digitalizan y almacenan en computadora mediante un sistema de adquisición de datos.

La mezcla reductora utilizada tiene una composición molar de 98% nitrógeno, 2% hidrógeno. Es alimentada a 98,16 μmoles H₂/min por medio de controladores de flujo másico. Las muestras (20 mg) fueron calentadas a una velocidad de 10 °C/min. Las condiciones elegidas para las medidas de RTP se encuentran dentro de las recomendadas por Monti y Baiker [5] que proponen un número característico K en el rango de 55 a 140s, siendo K = So/V*Co (So= μmoles de especies reducibles en la masa de catalizador usado; V* = flujo volumétrico de entrada en cm³ CNPT /s; Co = concentración de hidrógeno en el gas de entrada en μmol/cm³).

Esta técnica de análisis térmico brinda una información cualitativa de los distintos tipos de oxígeno que pueden existir en el sólido, que surgen de la distinta fuerza con que estos oxígenos permanecen unidos a los cationes. El perfil de reducción que se obtiene, permite obtener información, en principio, cualitativa respecto del comportamiento reductor del óxido mixto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

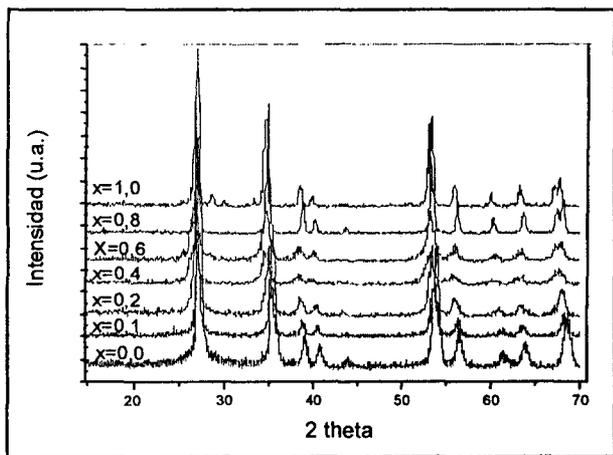
Los difractogramas muestran que los óxidos mixtos Fe_xV_{1-x}SbO₄ con x en el rango (0 - 0,8) son monofásicos. Para x = 1, FeSbO₄, se observan dos fases minoritarias: una vinculada con la formación de óxido de Sb (8%) y otra conteniendo hierro (5%) asignada a la hematita (Fe₂O₃). Tanto la única fase presente en las muestras monofásicas, como la fase mayoritaria de la muestra trifásica, presentan una estructura de celda tetragonal tipo rutilo. En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de todas las muestras.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros de celda obtenidos. Puede observarse que el parámetro c aumenta con el reemplazo creciente del vanadio.

TABLA 1: PARÁMETROS DE CELDA DE LOS SÓLIDOS

	X	a (Å)	c (Å)
	0	4,6235	3,0255
	0,1	4,6254	3,0351
	0,2	4,6295	3,0399
	0,4	4,6297	3,0559
	0,6	4,6235	3,0554
	0,8	4,6287	3,0721
	1	4,6368	3,0715

La espectroscopia Mössbauer fue empleada para determinar los estados de valencia promedio del Fe y los entornos cristalográficos en estos sólidos.



Figural: Patrones DRX de $Fe_xV_{1-x}SbO_4$

Los espectros obtenidos de las muestras analizadas son similares al observado en la Figura 2 (correspondiente a $x=0,1$). Se puede observar en la figura que se obtiene un buen ajuste considerando un doblete central correspondiente a Fe^{3+} de alto espín en coordinación octaédrica (IS: 0,38). Este doblete es causado por los Fe^{3+} paramagnéticos.

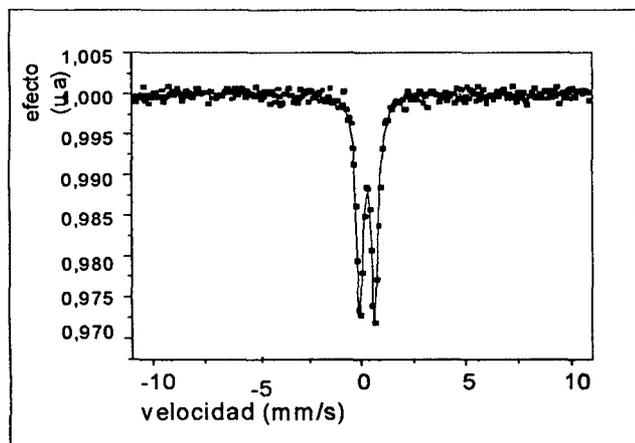


Figura 2. Espectro Mössbauer a RT de $Fe_{0,1}V_{0,9}SbO_4$

El elevado valor de desdoblamiento cuadrupolar (QS: 0,71) está indicando cierta distorsión, del entorno octaédrico alrededor del Fe, creado por los oxígenos y otros cationes de la red. Para ajustar el espectro de $FeSbO_4$ se incorporó, además del doblete mencionado (90%), un sexteto (10%) correspondiente a la hematita (IS: 0,37, QS: 0,21 y BHF: 51,02T) en concordancia con los resultados obtenidos mediante DRX.

En conclusión se puede decir que el estado de oxidación del Fe es III en todas las muestras analizadas.

En la figura 3 se presentan los perfiles RTP de las muestras. Se puede apreciar para la muestra $FeSbO_4$ la presencia de un único pico con un máximo en la temperatura de reducción a $750^{\circ}C$. Esta señal corresponde a la reducción del Sb de la fase rutilo [1]. A medida que se agrega Vanadio se comprueba la aparición de un hombro en la señal correspondiente al Sb y de una segunda señal a menor temperatura de reducción. Es posible sugerir que con el aumento de la sustitución de Fe por V, se aprecia la aparición de dos oxígenos distintos

unidos al Sb, correspondientes a dos estados de oxidación (Sb^{3+} y Sb^{5+}) para la muestra $x=0,8$ y la aparición de una segunda señal a menor temperatura que puede atribuirse a la reducción del V, para las muestras $x=0,4$; $0,2$; $0,1$ y 0 .

La mayor separación entre las temperaturas de reducción del V y Sb en la muestra con $x=0,4$ estaría relacionada con una mejor transferencia electrónica entre estos metales, lo que hace que sea particularmente atractivo su empleo como catalizador en la oxidación selectiva de hidrocarburos.

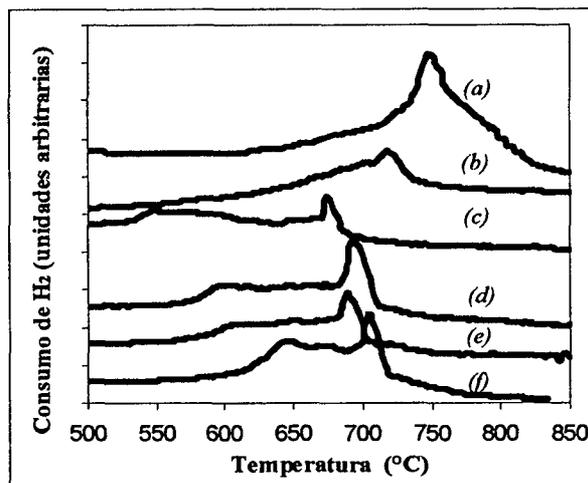


Figura3: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada. (a: $FeSbO_4$; b: $Fe_{0,8}V_{0,2}SbO_4$; c: $Fe_{0,4}V_{0,6}SbO_4$; d: $Fe_{0,2}V_{0,8}SbO_4$; e: $Fe_{0,1}V_{0,9}SbO_4$; f: $VSbO_4$)

4. CONCLUSIONES

El óxido mixto de vanadio y antimonio parcialmente dopado con Fe presenta una única fase con una estructura de celda tetragonal tipo rutilo, típica del antimonato de vanadio, estando el Fe incorporado en la estructura. Los espectros Mössbauer muestran que el Fe se encuentra en la estructura con estado de oxidación III. Los perfiles RTP muestran la reducción de V y Sb. El agregado de Fe modifica los potenciales de reducción generando una mayor separación de los centros de reducción para la muestra $Fe_{0,4}V_{0,6}SbO_4$. A partir de estos resultados se podría recomendar este sólido como catalizador en la oxidación selectiva de hidrocarburos.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Buenos Aires y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por la financiación otorgada a través de los proyectos UBACyT I047 y PICT 14-08878, respectivamente, que posibilitaron la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Larrondo, S., Irigoyen, B., Baronetti, G., Amadeo, N., Applied Catalysis A: General **250**, 279-285 (2003).
- [2] Barbaro, A., Larrondo, S., Duhalde, S., Amadeo, N., Applied Catalysis A: General **193**, 277-283 (2000).
- [3] Nilsson, R., Linbad, T., Andersson, A., Song, C., Hansen, S., Stud.Surf.Sci.Catal. **82**, 281 (1994).
- [4] Allen, M., Betteley, R., Browker, M., Hutchings, G.J., Catal.Today **9**, 97 (1991).
- [5] Monti, D.A. y Baiker, A., J. Catal. **83**, 323 (1983).