



Revista UIS Ingenierías

ISSN: 1657-4583

ISSN: 2145-8456

revistaingenierias@uis.edu.co

Universidad Industrial de Santander

Colombia

Cortés-Ortiz, William G.; Guerrero-Fajardo, Carlos A.
Preguntas orientadoras para la síntesis de catalizadores
y su uso en reacciones de oxidación catalítica selectiva
Revista UIS Ingenierías, vol. 20, núm. 1, 2021, -Marzo, pp. 177-196
Universidad Industrial de Santander
Bucaramanga, Colombia

DOI: <https://doi.org/10.18273/revuin.v20n1-2021016>

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=553768365016>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc

Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso
abierto

Preguntas orientadoras para la síntesis de catalizadores y su uso en reacciones de oxidación catalítica selectiva

Guiding questions for catalyst synthesis and its use in selective catalytic oxidation reactions

William G. Cortés-Ortiz ^{1,2}, Carlos A. Guerrero-Fajardo ²

¹ Grupo de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad El Bosque, Colombia. Orcid: 0000-0003-4714-9104. Correo electrónico: cortesgiovanni@unbosque.edu.co

² Grupo de Investigación Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Colombia. Orcid: 0000-0002-9844-4114. Correo electrónico: caguerrero@unal.edu.co

Recibido: 5 julio, 2020. Aceptado: 20 septiembre, 2020. Versión final: 7 noviembre, 2020.

Resumen

En el presente documento se presenta una breve historia de la catálisis, así como de los procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos. Por otra parte, se mencionan los conceptos básicos involucrados en la catálisis heterogénea haciendo énfasis en el papel de los materiales catalíticos en procesos químicos de oxidación y planteando una serie de preguntas orientadoras que se deben seguir al momento de abordar un proceso catalizado por materiales sólidos. De la misma manera, se muestra los métodos de síntesis de catalizadores denominados en la literatura como sol-gel e impregnación, identificando la influencia de cada etapa de preparación con las propiedades físicas y químicas de los materiales. Finalmente, se presenta un caso de estudio aplicado a la oxidación catalítica selectiva de metano y metanol empleando materiales catalíticos de hierro, molibdeno y vanadio sintetizados por el método sol-gel.

Palabras clave: catálisis heterogénea; preguntas orientadoras; oxidación selectiva; metano; metanol; formaldehído; sol-gel; impregnación; síntesis de catalizadores; calcinación.

Abstract

This document presents a brief history of catalysis, as well as of the selective oxidation processes of hydrocarbons. On the other hand, the basic concepts involved in heterogeneous catalysis are addressed, emphasizing the role of catalytic materials in chemical oxidation processes and posing a series of guiding questions that must be followed when addressing a process catalyzed by solid materials. In the same way, the preparation methods known in the literature as sol-gel and impregnation are shown, identifying the influence of each preparation step with the physical and chemical properties of the materials. Finally, a case study applied to the selective catalytic oxidation of methane and methanol using iron, molybdenum, and vanadium catalytic materials synthesized by the sol-gel method is presented.

Keywords: heterogeneous catalysis; guiding questions; selective oxidation; methane; methanol; formaldehyde; sol-gel; impregnation; catalyst synthesis; calcination.

ISSN impreso: 1657 - 4583. ISSN en línea: 2145 - 8456, CC BY-ND 4.0 

Como citar: W. G. Cortés-Ortiz, C. A. Guerrero-Fajardo, "Preguntas orientadoras para la síntesis de catalizadores y su uso en reacciones de oxidación catalítica selectiva," *Rev. UIS Ing.*, vol. 20, no. 1, pp. 177-196, 2021, doi: [10.18273/revuin.v20n1-2021016](https://doi.org/10.18273/revuin.v20n1-2021016)

1. Introducción

La catálisis es actualmente una disciplina (¿o ciencia?) empleada para la producción de muchos de los productos químicos con mayor demanda en el mundo. Es así, que empleando procesos catalíticos se obtienen derivados del petróleo y un gran número de sustancias para poder disfrutar de la vida como se conoce actualmente. Sin embargo, para llegar a estar posicionada donde está, han pasado muchos años y quizá un número igual o mayor de investigadores que han direccionado la investigación. De esta manera, a continuación, se presenta de manera cronológica los principales avances de la catálisis.

1.1. Avances de la catálisis

Muchos autores coinciden en sugerir que el origen del término catálisis se debe a una serie de investigaciones y eventos alrededor de 1800. De esta manera, antes de la introducción del concepto por Berzelius durante el periodo de 1835 y 1836 la catálisis fue un tema de mucho debate [1]. Hay autores que sugieren que la aplicación de la catálisis comienza en la segunda década de 1800 con el descubrimiento de la reacción de hidrógeno y oxígeno, catalizada por la superficie de platino en 1823, trabajo realizado por Döbereiner [2]. Sin embargo, se puede decir que la primera aplicación de la catálisis fue la producción de etanol por fermentación en la antigüedad, o, por otra parte, un poco más adelante en el tiempo, en la edad media, hacia 1550 se reporta el uso de ácido sulfúrico como catalizador para la síntesis de dietil éter [1]. Con base en las anteriores inquietudes del momento específico del uso o definición de la catálisis, la comunidad científica acepta de manera concertada que el concepto de catálisis fue bien ilustrado y se atribuye sus inicios a los estudios realizados por Mitscherlich y Berzelius [1].

En 1834 Mitscherlich, reportó que usando alcohol (etanol) y ácido sulfúrico diluido a 140 °C los productos resultantes se podían destilar obteniendo éter y agua. Mitscherlich, afirmó que las combinaciones y descomposiciones que ocurrían durante este proceso eran frecuentes e introdujo el concepto de “contacto” para describir lo observado con el alcohol y el ácido sulfúrico. De la misma manera, Mitscherlich, presentó otras reacciones que sugería también eran causadas por contacto, dentro estas se encuentran: formación de éter, oxidación de etanol a ácido acético, fermentación de azúcar, producción de azúcar a partir de almidón por ebullición con ácido sulfúrico, hidrólisis de acetato de etilo en medio básico y la formación de eteno a partir de etanol por calentamiento, también en medio ácido [1].

Durante esta época, Berzelius, revisó críticamente y resumió las investigaciones científicas del momento y, en su reporte de 1835, listó un número de reacciones que tienen lugar en presencia de una sustancia que permanecía sin modificarse y generó una serie de apreciaciones contundentes para el desarrollo de la catálisis las cuales, a continuación, se presentan de manera separada:

“...Este es un nuevo poder para producir actividad química que pertenece tanto a la naturaleza inorgánica como a la orgánica, que sin duda está más extendida de lo que hasta ahora hemos creído y cuya naturaleza todavía nos está ocultada...”

“...Cuando lo llamo una nueva potencia, no quiero decir que sea una capacidad independiente de las propiedades electroquímicas de la sustancia. Por el contrario, no puedo suponer que esto sea otra cosa que una especie de manifestación especial de estos, pero mientras no podamos descubrir su relación mutua, simplificará nuestras investigaciones para considerarla como un poder separado...”

“También facilitará referirse a él si posee un nombre propio. Por lo tanto, usaré una derivación conocida en química, se llamará el poder catalítico de las sustancias y a la descomposición por medio de esta se denominará poder de catálisis; de la misma manera como se usa la palabra análisis para denotar la separación de las partes componentes de los cuerpos por medios de fuerzas químicas ordinarias...”

“El poder catalítico en realidad significa que las sustancias son capaces de despertar afinidades que están dormidas a una determinada temperatura por su mera presencia y no por su propia afinidad...” [1].

Lo escrito por Berzelius muestra que el nuevo hallazgo era contundente para la sociedad académica del momento y que traería un gran número de beneficios para los procesos químicos que hoy en día se desarrollan. En la Figura 1, se resumen los principales procesos evaluados durante la época de 1800 que motivaron a Berzelius en sus apreciaciones; en esta se observa el uso de ácido como catalizador para la hidrólisis de almidón y la obtención azúcares, así como, procesos heterogéneos empleando metales como catalizadores.

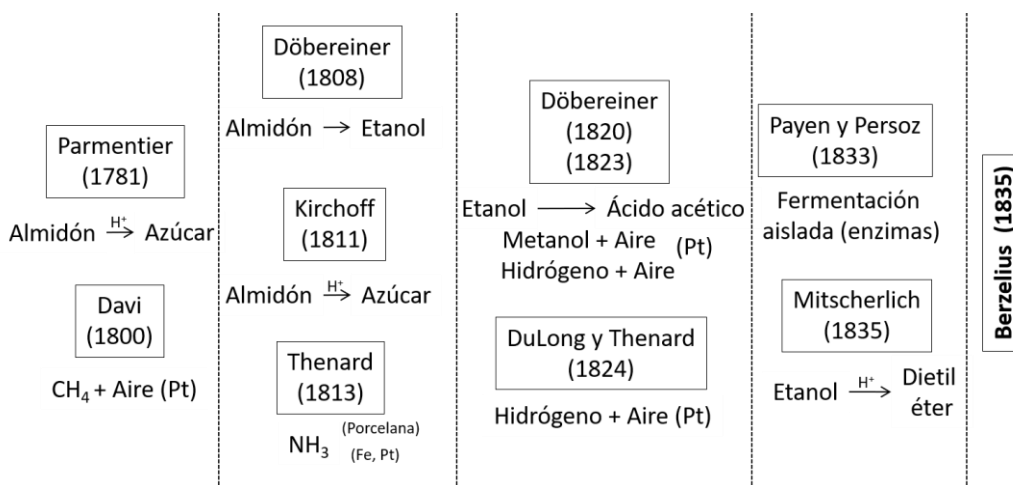


Figura 1. Primeros avances en catálisis. Fuente: elaboración propia.

En esta misma época, hacia 1835 el descubrimiento de la catálisis heterogénea se complementó gracias a los estudios de Kirchhoff, Davy, Henry, Philips, Faraday y Berzelius. Importante mencionar que, en este mismo periodo, se presentó el proceso Daguerre, considerado como el primer procedimiento fotográfico que empleaba placas de plata y cobre para la fijación de imágenes [2]. Igualmente, se inició el estudio de la tribología y la fricción coincidiendo con la revolución industrial.

Las primeras tecnologías químicas basadas en procesos catalizados por superficies aparecieron en el periodo comprendido entre 1869 y 1912 las cuales generaron un gran impulso a la industria química que hoy en día se mantiene. Así, uno de los primeros procesos, fue el proceso Deacon, empleado para la producción de cloro gaseoso a partir de ácido clorhídrico y oxígeno, usando como primer catalizador cobre sobre una arcilla calcinada ($HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$). A este proceso se le atribuían ciertas desventajas como la corrosión del reactor, la baja pureza del cloro obtenido y la desactivación del catalizador [3].

De la misma manera, se estudió la oxidación de dióxido de azufre ($SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$), el trióxido de azufre obtenido se hace reaccionar con agua para la obtención de ácido sulfúrico [4]. Así mismo, durante dicho periodo de tiempo se estudió con gran interés la reacción de metano con vapor de agua para producir gas de síntesis el cual es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en diferentes proporciones ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + H_2$); también se forma dióxido de carbono y compuestos de azufre que están presentes como impurezas [5].

Así mismo, se estudió la oxidación de amoníaco para producir ácido nítrico ($NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$) desarrollado por Ostwald en 1901, el cual se considera como uno de los grandes procesos a gran escala de la industria química. El proceso involucra la oxidación catalítica de amoníaco con aire produciendo óxido de nitrógeno el cual es luego oxidado a dióxido de nitrógeno y absorbido sobre agua, formando así el ácido nítrico diluido, que se recupera por destilación [6]. En el primer proceso industrial de producción de ácido nítrico se empleaba platino como catalizador, luego fue cambiado por aleaciones de platino y rodio variando el contenido de rodio entre 5 y 10 % en masa. A pesar de los esfuerzos por encontrar otro catalizador que redujera los costos de producción de ácido nítrico, son las aleaciones de platino y rodio o platino, paladio y rodio los catalizadores empleados en este proceso [6].

Igualmente, en la década de 1900 se inició el estudio de la hidrogenación. Un ejemplo claro es la hidrogenación de etileno ($C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$) estudiada por Sabatier hacia 1902, considerado el padre de este proceso. La hidrogenación se realizaba empleando níquel como catalizador, Sabatier fue el primero en mencionar que, en un proceso catalizado por un sólido, un intermediario temporal e inestable se formaba en la superficie del catalizador; así mismo, predijo la reversibilidad de la reacción de hidrogenación, sugiriendo que un catalizador empleado para la hidrogenación, también catalizaría la deshidrogenación [7].

Por último, en este periodo de tiempo se iniciaron investigaciones para la síntesis de amoníaco ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) proceso importante desde entonces ya que ha permitido la obtención de una materia prima requerida para obtener fertilizantes los cuales han incrementado la

disponibilidad y posibilidad de acceder a alimentos en el mundo. El catalizador empleado en el proceso contenía hierro con el mayor estado de oxidación y óxido de potasio trabajando a condiciones altas (superiores 400 °C y 300 atm) de temperatura y presión [8].

Continuando con el avance en el tiempo, al inicio de 1900, el estudio de tiempos de vida media de filamentos de los bombillos, así como, de absorción de gases en máscaras y tecnologías de separación de gases; llevó a investigaciones de adsorción atómica y molecular, siendo uno de los más fuertes investigadores en esta época Langmuir, hacia 1915. Las propiedades de monocapas (fisisorbidas o quimisorbidas), isothermas de adsorción, adsorción disociativa, intercambio de energía y colisiones entre las fases gaseosas y la superficie, fueron también estudiadas con gran detenimiento [2].

Por otra parte, la difracción de los electrones sobre una superficie fue descubierta por Davisson y Germer en 1927; en ese momento los principales laboratorios académicos e industriales centraron los estudios en la superficie de los materiales catalíticos, es así, que se ubicó en el centro del desarrollo de la química, a la química de superficies, debido a dos aspectos importantes; el primero por el reto intelectual de entender la diversidad de los fenómenos superficiales y en segunda medida, por la gran importancia que tendría en las tecnologías de conversión de energía [2].

Más adelante, a inicio de los años cincuenta, el interés de la investigación en química centró sus esfuerzos en estudios de procesos moleculares en fase gaseosa, debido a las nuevas técnicas desarrolladas para este tipo de análisis. Así mismo, el desarrollo de tecnologías basadas en la química de superficie creció a una velocidad muy alta, especialmente en áreas de refinamiento de petróleo y la producción de productos químicos de alto valor agregado [2].

Posteriormente, a finales de los años cincuenta el aumento de la industria electrónica basada en dispositivos de estado sólido y la disponibilidad de sistemas económicos de ultra alto vacío (desarrollados para la investigación de ciencias del espacio) proporcionaron a la química de superficie nuevos retos y oportunidades lo cual resultó en un crecimiento explosivo de esta disciplina. En este aspecto, superficies limpias de cristales simples pudieron ser estudiadas por primera vez, de la misma manera, la preparación de superficies e interfaces con una estructura atómica conocida y una composición controlada fue direccionando el desarrollo de la tecnología de la microelectrónica y los computadores [2].

También se desarrollaron nuevos equipos y técnicas que permitieron el estudio de las propiedades superficiales a escala atómica, así como, la identificación de múltiples fenómenos que ocurren durante los procesos catalizados por sólidos como: adsorción, formación de enlaces (quimisorción), fusión, difusión, nucleación, crecimiento, dispersión, desorción, entre otros, fueron evaluados a escala molecular lo cual generó un crecimiento remarcable de la química de las superficies que continúa ininterrumpido hasta el presente [2].

De acuerdo con lo anterior, se reconoce los grandes esfuerzos que se han realizado desde el campo de la catálisis, con el fin último de mejorar los procesos químicos buscando materiales activos, selectivos y estables, que permitan altos rendimientos y de esta manera bajos costos de producción. Uno de tales procesos que ha avanzado de manera importante con el pasar de los años, es la oxidación catalítica selectiva la cual se abordará en el siguiente apartado.

2. Oxidación catalítica selectiva

Partiendo de la base que la catálisis es esencial para la industria química ya que participa en la producción de alrededor del 90 % de los productos químicos que se comercializan, es importante resaltar que las reacciones de oxidación selectiva son consideradas como el grupo de reacciones más importantes debido a su papel en la industria de productos químicos orgánicos y en especial en la industria petroquímica [9]. Dentro de los productos obtenidos se encuentran la acroleína, ácido acrílico, acrilonitrilo, ácido metacrílico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, óxido de etileno y óxido de propileno [10].

En las reacciones de oxidación catalítica selectiva, también denominada oxidación parcial, las materias primas son usualmente olefinas, hidrocarburos aromáticos, alcanos y, más recientemente, derivados de la biomasa. De acuerdo con esto, el uso de olefinas y aromáticos está en un estado de desarrollo avanzado y el principal interés actual está centrado en la funcionalización de alcanos y derivados de la biomasa. Las principales ventajas del uso de alcanos y de derivados de la biomasa se basan en su alta disponibilidad y bajo precio [9].

Los procesos catalíticos heterogéneos que buscan la oxidación selectiva deben tener en cuenta al menos siete principios fundamentales, denominados en la literatura como siete pilares, que influirán en los resultados del proceso catalítico a realizar. Estos incluyen: la importancia del oxígeno de la red del catalizador, fuerza del enlace metal oxígeno, la estructura en la que se

incorporan los centros activos, las propiedades de oxidación-reducción del catalizador, multifuncionalidad de los sitios activos, importancia de tener centros aislados y la cooperación de fases cristalinas [10]. A continuación, se abordan por separado.

2.1. Oxígeno de la red

La importancia del oxígeno de la red en las reacciones heterogéneas de oxidación catalítica selectiva fue reconocida en la década de los cincuenta. Se postuló que el oxígeno de la red de un óxido de metal reducible, especies O^{2-} , podría servir como un agente oxidante versátil y más selectivo que el oxígeno molecular, O_2 [10]. En este aspecto, un oxígeno de la red del óxido metálico empleado como catalizador puede remover hidrógenos del reactivo a oxidar generando un producto con insaturaciones y como subproducto agua. En este proceso, el catalizador pierde un átomo de oxígeno superficial de la red generando una vacante aniónica, mientras que en el interior de la estructura cristalina del óxido metálico se produce una migración de oxígenos para llenar dichas vacantes. Sin embargo, el catalizador no se regenerará completamente hasta que no se rellenen los átomos de oxígeno empleados en la reacción, los cuales serán reemplazados por el oxígeno molecular de la alimentación. De esta manera, el catalizador nuevamente estará listo para otro ciclo catalítico. Esta serie de pasos son la base del mecanismo de reacción propuesto por Mars van Krevelen [11]–[13].

2.2. Enlace metal oxígeno

El segundo pilar hace referencia a la fuerza del enlace metal-oxígeno (Me-O). Así, es necesario tener presente que la fuerza del enlace debe ser intermedia bajo las condiciones de reacción. Si la fuerza del enlace es muy alta no ocurrirá la reacción, por el contrario, si la fuerza es muy débil ocurrirá una sobre oxidación llevando a la formación de productos no deseados [10]. La pregunta que surge acá es: ¿Qué es fuerte, y Qué es débil? cuando se hace referencia a la fuerza de enlace Me-O. En este aspecto Sabatier, manifiesta que la interacción entre un reactante y un catalizador para generar algún producto no puede ser demasiado fuerte, ni demasiado débil; debe ser justo lo necesario para maximizar la actividad y selectividad hacia un producto dado [14].

De acuerdo con lo anterior, es necesario tener claridad de las propiedades físicas y químicas de los reactivos que se emplee (y las condiciones de reacción), ya que, dependiendo del tipo de sustancias de la alimentación, se direccionará la elección del material catalítico, es decir el tipo de metal u óxido metálico. Dentro de las propiedades a tener presente al momento de afrontar una situación

problema que requiera del uso de catalizadores heterogéneos, es identificar la diferencia de electronegatividad entre los componentes del catalizador, si es un óxido simple la diferencia entre el metal y el oxígeno, indicará el tipo de enlace; iónico, covalente polar o no polar y si es un óxido mixto será bien interesante reconocer los valores de diferencia de electronegatividad entre los metales que lo compongan, así como, la relación con el oxígeno, los cuales influyen en sus propiedades catalíticas.

2.3. Estructura cristalina

El tercer pilar, involucra la necesidad de tener una estructura cristalina apropiada para acoger los centros activos; esto involucra las características de los elementos a incorporar, la acomodación de los oxígenos de red, así como, los enlaces metal-oxígeno. De esta manera, la estructura debe: i) contener oxígenos de red accesibles, ii) acomodar vacantes aniónicas sin colapsar la estructura, iii) permitir la transferencia rápida de electrones y iv) permitir la difusión de oxígenos de la red [10].

2.4. Propiedades redox

Cumpliendo con el tercer pilar, se verá afectado el cuarto que hace referencia a las propiedades de reducción-oxidación. En un proceso de oxidación catalítico se remueve oxígeno de la red favoreciendo que el sólido se reduzca y el hidrocarburo se oxide; posteriormente, se debe reemplazar el oxígeno removido con oxígeno de la alimentación, regenerando de esta manera el catalizador para posteriores ciclos de reducción-oxidación. En los catalizadores más eficientes, el centro de disociación de oxígeno molecular y el centro donde ocurre la incorporación de oxígeno en el sólido, es diferente del centro catalíticamente activo. Es importante resaltar que la regeneración del óxido metálico reducido debe ser más rápida que la reducción del sistema catalítico, de lo contrario, el ciclo reducción-oxidación se vería afectado, el catalizador se iría reduciendo paulatinamente y por ende, disminuye el rendimiento del proceso [10].

Dicho de otra manera, en un proceso catalítico de reducción-oxidación, inicialmente el hidrocarburo es oxidado por el óxido metálico, en este paso inicial el oxígeno de la red (especies O^{2-}) del óxido metálico actúa como agente oxidante y el óxido metálico empieza a reducirse. En un paso separado, las vacancias de oxígeno de la red, vacancias aniónicas del óxido metálico reducido, pueden ser reemplazadas por oxígeno de la red de sitios adyacentes completamente oxidados ya sean superficiales o subsuperficiales, lo cual depende de la naturaleza intrínseca del óxido metálico y de las

condiciones de reacción [10]. Concomitantemente, las vacancias aniónicas migran hacia el sitio de reoxidación donde el oxígeno molecular (O_2) es disociado e incorporado en el sólido, restableciendo el estado completamente oxidado del óxido metálico [10]. Por último, se debe tener presente que en una reacción de oxidación selectiva se involucra una o varias abstracciones de átomos de hidrógeno de la molécula de hidrocarburo, una o varias inserciones de átomos de oxígeno de la red y varias transferencias de electrones [12].

2.5. Multifuncionalidad de los sitios activos

El quinto pilar está referido a la multifuncionalidad de los sitios activos. Es necesario tener presente que los centros activos de un óxido metálico selectivo son generalmente multifuncionales y, en la mayoría de los casos, multimetálicos, pero, al menos, deben ser bifuncionales y bimetalicos [10]. Dichos centros activos cumplen varias funciones en el ciclo catalítico, tales como: i) la quimisorción del sustrato, ii) la abstracción de hidrógeno, iii) la inserción de oxígeno, iv) la activación del sustrato, y v) facilitar la desorción del producto [10].

Se considera que solo una pequeña fracción de la superficie de los catalizadores es activa, lo cual puede ser causado por dislocaciones, pasos de cristal, esquinas, entre otros, lo cual a su vez influye en el rendimiento catalítico. Por otra parte, diferentes variables del proceso como la temperatura, la presión y los tiempos de contacto entre los reactivos de alimentación y el catalizador, son factores claves en la optimización de un proceso catalítico [15].

2.6. Sitio aislado

El sexto pilar para considerar en el diseño de catalizadores de oxidación selectiva es el denominado sitio o centro aislado. La hipótesis de sitio aislado en su versión original establece que los oxígenos de red de la superficie reactiva deben estar espacialmente aislados unos de otros, en grupos definidos, sobre la superficie del catalizador para lograr selectividad [10]. Un ejemplo claro de la importancia de los sitios aislados se presenta en la oxidación parcial de propileno a acroleína. Para este proceso, se ha establecido que la presencia de grupos que contengan entre dos y cinco átomos de oxígeno, adyacentes, son suficientes para obtener el producto de oxidación parcial deseado, la acroleína. Si los grupos de red contienen más de cinco oxígenos adyacentes sobre la superficie del catalizador, se favorece la reacción consecutiva y la formación de productos de oxidación total [10].

2.7. Cooperación de fases

El último pilar, denominado cooperación de fases, se refiere a sistemas catalíticos en los que las funciones catalíticas requeridas no pueden ser incorporadas en una única estructura cristalina de acogida. En este caso, el mejor enfoque es encontrar dos o más fases cristalinas que contengan separadamente todas las funciones necesarias para una reacción catalítica, ubicándolas de una manera próxima, y formando de esta manera capas o interfaces coherentes que puedan comunicarse una con otra y por lo tanto generar una cooperación de fases. Para que la cooperación de fases sea efectiva es necesario que las dos fases tengan contacto una con otra con el fin de facilitar su cooperación a escala atómica [10].

Con base en lo anterior, los siete principios presentados son una excelente guía para la toma de decisiones al momento de enfrentarse al reto de realizar procesos de oxidación catalítica selectiva. Ahora, surgiría otra inquietud y es ¿cómo preparar el catalizador? para esto a continuación se abordará algunos aspectos y métodos de preparación de materiales catalíticos.

3. Métodos de preparación de catalizadores

Inicialmente es clave tener presente que los catalizadores sólidos son materiales altamente sofisticados derivados de productos químicos obtenidos luego de diversos procesos. Las propiedades catalíticas de los catalizadores heterogéneos son fuertemente afectadas por cada paso de la preparación, así como, por la calidad de los productos químicos de partida. La elección de un método de laboratorio para la preparación de un catalizador dependerá de las características físicas y químicas deseadas en la composición final [16]. De la misma manera, se debe considerar que la preparación de un catalizador con adecuadas características físicas y químicas que conduzca a tener las propiedades requeridas para una aplicación práctica será siempre un reto real.

En efecto, muchas características relativas a las partículas metálicas activas; incluyendo alta dispersión, adecuada composición cuando se formen aleaciones, baja movilidad; así como, características del soporte, dentro de las cuales se destaca: alta y buena distribución de poros, adecuada acidez o basicidad y estabilidad térmica; son necesarias para obtener alta actividad y selectividad, estabilidad química, térmica y mecánica, así como, transferencia rápida de masa y calor.

De esta manera, el catalizador ideal para un proceso específico debería cumplir todo en un mismo material; además, hay que evitar crear una estructura que sea sólo una curiosidad de laboratorio y que por razones técnicas o económicas no puede ser fabricada a escala industrial [17].

A pesar de la variedad de posibilidades de preparación de los catalizadores, al interior del grupo de investigación se ha considerado que antes de la preparación es necesario dar respuesta a seis preguntas clave (Figura 2), lo cual permitirá tomar la mejor decisión en cuanto al método de preparación, tipo de especie activa requerida, definición del soporte adecuado, (si es necesario) temperatura de calcinación, medio de calcinación (oxidante, reductor o inerte) lo cual garantizará obtener materiales con propiedades conocidas para ser aplicados en un proceso definido. En la Figura 2 se presentan las que al interior del grupo se denominaron preguntas direccionadoras para la preparación de materiales catalíticos: activos, selectivos y estables.

El esquema presentado en la Figura 2 permite seguir una secuencia de preguntas que todo investigador en el campo de catálisis se hace de manera implícita al momento de enfrentar un reto específico. Lo primero, es tener claridad del proceso químico que se va a estudiar, identificar que sea termodinámicamente viable (reconocer el cambio de energía libre), de lo contrario independientemente de que se prepare el catalizador más completo, los resultados no serán favorables. En segunda instancia, es necesario tener claridad de las transformaciones físicas y químicas que van a ocurrir, en este aspecto es importante identificar los posibles mecanismos de reacción que permitirán proponer que ocurrirá durante el proceso y como se verá afectado por

una u otra variable de operación. Posteriormente y con base en la segunda pregunta, se debe reconocer las leyes y teorías de la química y la física que juegan un papel relevante durante la transformación, permitiendo de esta manera encasillar el proceso en uno de los dos grandes tipos de reacciones químicas que emplean catalizadores como son las reacciones de tipo ácido-base o reacciones de reducción-oxidación.

La siguiente pregunta está relacionada directamente con la reacción propiamente dicha, ¿a qué condiciones se llevará a cabo el proceso?; la respuesta a esta pregunta y en general a todas, está interrelacionada con las demás, es así como, para poder proponer una temperatura específica o un pH particular se debe conocer las propiedades físicas y químicas de los reactivos, al igual que de los productos de reacción, evitando a toda costa reacciones secundarias que influyan en el rendimiento del proceso catalítico.

Como se mencionó unas líneas arriba, se debe conocer las propiedades físicas y químicas del producto de interés, lo cual da respuesta a la quinta pregunta, es quizá, una de las cuestiones que poca atención recibe a pesar de ser muy importante ya que conociendo tales propiedades se puede trabajar a condiciones que potencien la producción del producto de interés, disminuyendo sustancias secundarias que puedan entre otras cosas, envenenar el material catalítico.

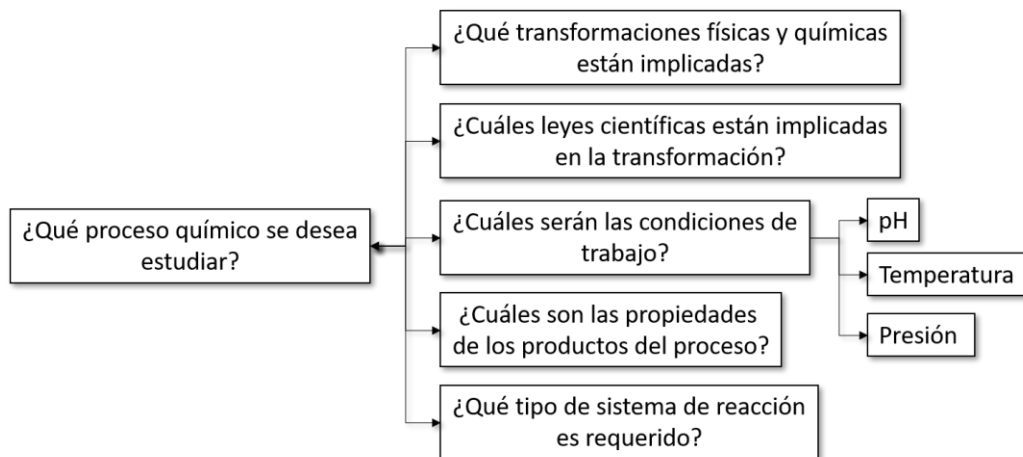


Figura 2. Preguntas direccionadoras para la preparación de catalizadores. Fuente: elaboración propia.

Por último, a pesar de que no es directamente relacionado con la síntesis de los materiales catalíticos, se debe evaluar los tipos de reactor que se pueden emplear, reconociendo los materiales de fabricación y el posible papel durante el proceso catalítico, pues se pueden encontrar reportes en los cuales se atribuye una actividad particularmente alta a las paredes de reactores de vidrio, teflón, cobre u otros metales.

Como ejemplo de esto último, hay reportes del efecto de la composición de la pared del reactor en la oxidación homogénea del gas natural evaluada a una presión de 30 atm y una temperatura entre 350-400 °C, sorprendentemente, los valores de selectividad a metanol fueron superiores al 89,5 % cuando el reactor empleado era construido en vidrio, con una conversión de metano del 10,0 % a 50 atm de presión y 350°C [18]. Cuando se empleó teflón se obtuvo 8,0 % de conversión de metano y el 93,0 % de selectividad a metanol, a 30 atm y 361°C. Además, cuando se usaron condiciones similares, pero con otros materiales como acero inoxidable, se obtuvo el 94,5 % de selectividad a metanol y 2,0 % de conversión de metano; mientras que cuando se utilizó plata y el cobre, se obtuvo 20,0 % y 22,0 % de selectividad a metanol y 1,5 % y 1,0 % de conversión de metano respectivamente [18]. De acuerdo con los resultados, se puede notar que el tipo de material del reactor afecta tanto a la selectividad a metanol como la conversión de metano. Esto es debido a los diferentes calores de adsorción de cada molécula sobre cada tipo de material, el cual será el paso crítico de la reacción.

Con base en lo anterior se evidencia que, como toda actividad científica, la preparación y evaluación de catalizadores debe seguir una serie de pasos ordenados con base a preguntas concretas y que, dependiendo de la decisión que se tome se obtendrán resultados muy favorables en la reacción deseada.

Una vez resueltas las anteriores preguntas es necesario elegir uno de los tres grandes métodos de preparación de materiales catalíticos los cuales son: i) catalizadores másicos y soportados, ii) catalizadores impregnados y iii) catalizadores mixtos aglomerados. La diferencia entre los materiales soportados e impregnados se basa principalmente en que los catalizadores impregnados son obtenidos por la humectación (impregnación) de un soporte previamente formado con soluciones de la fase activa. Una vez realizada la impregnación se realizan las demás operaciones unitarias de secado y calcinación. Por otra parte, los catalizadores soportados incluyen la formación del soporte y la fase activa en un mismo proceso. Por otra parte, los catalizadores mixtos

aglomerados hacen referencia a la mezcla de fases activas con un soporte previamente formado o con un precursor de soporte. En este tipo de materiales dependiendo de la agitación (tiempo y velocidad) y de los procesos térmicos (secado y calcinación) se generarán aglomerados de las fases activas [16]. Una vez elegido el tipo de método a emplear, se procede con las operaciones unitarias requeridas para su síntesis. En la Figura 3 se presentan las principales operaciones unitarias usualmente aplicadas en la preparación de catalizadores [16].



Figura 3. Operaciones unitarias para la preparación de catalizadores. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 3 se observan las diferentes operaciones unitarias empleadas para la síntesis de materiales catalíticos; dependiendo del método de preparación seleccionado se debe aplicar un grupo de operaciones unitarias específico. De la misma manera, se observa una relación directa con las preguntas direccionadoras mencionadas previamente, ya que la elección de una u otra operación unitaria es afectada por cada una de las respuestas que arroje las preguntas direccionadoras para la preparación de catalizadores. Para el caso particular, en el presente documento se centrará la atención en dos métodos de preparación de materiales catalíticos; los materiales soportados preparados por el método sol-gel y los materiales impregnados.

3.1 Síntesis sol-gel

En la década de los setenta, se desarrolló un método sol-gel, de un solo paso, para sintetizar metales en geles inorgánicos. Este método consistió en disolver un precursor de metal adecuado en una solución alcohólica que contenía el precursor del soporte [19], [20]. Con el fin de mantener la alta porosidad del gel húmedo, en el material final seco, se empleó secado super crítico imaginado como un camino para remover el solvente del gel sin causar el colapso de este y evitando los efectos destructivos de la presión capilar [21].

En las siguientes décadas de los ochenta y noventa, se propuso el uso de ligandos funcionalizados que permitieran anclar complejos metálicos al gel de sílice en un proceso de un solo paso [22]. Además de obtener partículas metálicas uniformes, de tamaño nanométrico y distribuidas homogéneamente en una matriz de sílice, varios estudios mostraron que el uso de tales ligandos funcionalizados traían mejoras significativas en la morfología del material final y una considerable simplificación en la fabricación, puesto que la morfología ventajosa tipo aerogel puede obtenerse después de un fácil proceso de secado por evaporación permitiendo evitar dificultades técnicas inherentes al secado súper crítico [23].

El uso de catalizadores mono o bimetálicos, preparados de esta manera (y llamados catalizadores cogelados), en algunas reacciones de interés industrial demostraron que los catalizadores mostraban altas actividades y selectividades, excelente transferencia de masa, razonable estabilidad y fácil regeneración, en comparación con muchos catalizadores convencionales [24].

Con base en lo anterior y teniendo presente que durante el proceso de síntesis por el método sol-gel se evidencian diferentes fases, a continuación, se presenta las definiciones puntuales que se relacionan con el proceso.

En primera medida, un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido; por otra parte, un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersada es tan pequeña ($\approx 1 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones son dominadas por efectos de corto alcance, como atracciones de Van Der Waals y fuerzas electrostáticas resultado de cargas superficiales [17]. Finalmente, un gel puede interpretarse como fases sólidas y líquidas continuas de dimensiones coloidales.

Así, continuidad (fases continuas) significa que uno podría viajar a través de la fase sólida de un lado de la

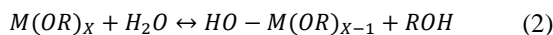
muestra a la otra sin tener que entrar en el líquido; e inversamente, se podría hacer el mismo viaje completamente dentro de la fase líquida. Dado que ambas fases son de dimensión coloidal, un segmento de línea que se origina en un poro y que corre perpendicularmente a la superficie sólida más próxima, debe resurgir en otro poro a menos de $1 \mu\text{m}$ de distancia. De forma similar, un segmento que se origina dentro de la fase sólida y que pasa perpendicularmente a través de la pared de poro debe volver a entrar en la fase sólida a una distancia de $1 \mu\text{m}$ [17].

De esta manera, en principio se designó proceso sol-gel al proceso en el cual un gel es formado a partir de las partículas de un sol, cuando fuerzas atractivas causan que estén juntas como formando una red. En otras palabras, el proceso sol-gel debe implicar la formación de un gel por la agregación de partículas en un sol. Sin embargo, el proceso sol-gel es a menudo usado en la literatura para designar un proceso que lleva a un gel (o algunas veces a una suspensión) a partir de una solución homogénea de precursores de monómeros solubles, cualesquiera que sean los mecanismos físicos o químicos subyacentes. En efecto, otros mecanismos de agregación han sido sugeridos en varios casos [17]. Con base en lo anterior, casi todos los óxidos de metal pueden sintetizarse por el proceso sol-gel. Literatura abundante puede encontrarse sobre SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , así como, la correspondiente mezcla de óxidos [25]–[27]. De hecho, todos los materiales tipo óxido porosos usados en la catálisis heterogénea como soporte o precursores de soportes catalíticos, pueden prepararse por el método sol-gel [17]. De esta forma, el mejor material de partida para la preparación sol-gel de óxidos metálicos son la clase de compuestos metalorgánicos conocidos como alcóxidos de metal [27]. Todos los metales forman alcóxidos que tienen la siguiente fórmula general:



donde M es un metal (Si , Zr , Al , $\text{Ti} \dots$), R es un grupo alquilo (más frecuentes $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, ó $-\text{C}_4\text{H}_9$) y x es el estado de valencia del metal (por ejemplo: $x=4$ con Si , Zr y Ti y $x=3$ con Al).

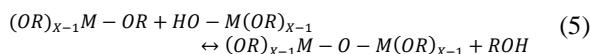
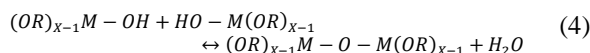
Los alcóxidos metálicos, los cuales son solubles en etanol, son precursores populares porque son rápidamente hidrolizados al correspondiente hidróxido, excepto el más estudiado entre ellos, tetraetil ortosilicato (tetraetóxido de silicio, tetraetoxisilano) TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, el cual requiere un catalizador ácido o básico para la hidrólisis [17]. La reacción es llamada hidrólisis porque un ion hidroxilo se une al átomo del metal como se presenta en la siguiente reacción:



donde, nuevamente, R es un grupo alquilo y por lo tanto ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y el catalizador presente, la hidrólisis se puede completar hasta que todos los grupos OR sean reemplazados por OH .



La otra opción durante la síntesis es detener la reacción mientras el metal es solo parcialmente hidrolizado $M(OR)_x-n(OH)_n$. Así, dos moléculas parcial o completamente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación como se presenta en las siguientes ecuaciones.



Por definición, la condensación libera una pequeña molécula como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar para construir grandes y largas cadenas de silicio, aluminio, titanio o zirconio por un proceso de polimerización en medio alcohólico [17]. En la Figura 4 se presenta la química básica asociada a la formación de un material típico por sol-gel.

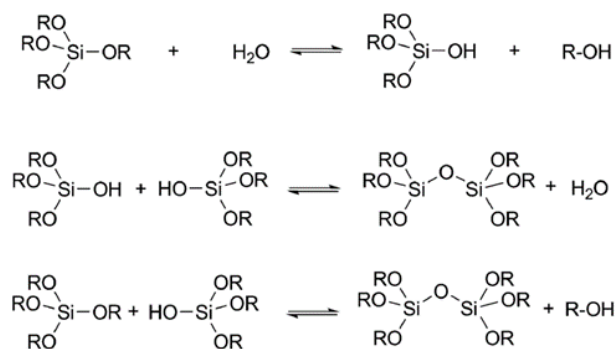


Figura 4. Química asociada a la formación de un material por sol-gel. Fuente: [17].

En el caso de alcóxidos de silicio, la hidrólisis ocurre por un ataque nucleofílico del oxígeno contenido en el agua sobre el átomo de silicio y es más rápido y completo cuando se emplea un catalizador ácido (HCl , CH_3COOH , HF) o básico (NH_3 , KOH , aminas). Bajo condiciones ácidas, es probable que un grupo alcóxido sea protonado en un primer paso rápido. La densidad de electrones se retira del silicio haciéndolo más electrofílico y así más susceptible a ser atacado por agua [17].

Bajo condiciones básicas, es más probable que el agua se disocie para producir aniones hidroxilos nucleofílicos en un primer paso rápido. El anión hidroxilo luego ataca el átomo de silicio; la polimerización para formar enlaces siloxano ocurre ya sea por una reacción de condensación produciendo agua o produciendo alcohol [17].

Dependiendo de las condiciones, puede obtenerse un amplio espectro de estructuras que van desde redes moleculares a partículas coloidales puede resultar. A pesar de que la condensación de grupos silanoles puede proceder térmicamente sin involucrar un catalizador, el uso de catalizadores ácidos o básicos similares a los usados para la hidrólisis es a menudo útil y varios mecanismos han sugerido explicar el rol del catalizador [25], [28].

Una importante ventaja importante de la química sol-gel sobre las técnicas convencionales de preparación de óxidos, es la posibilidad que esta ofrece de preparar óxidos mezclados, como SiO_2-ZrO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , entre otros, con un excelente control de la mezcla debido a su capacidad para ajustar la reactividad relativa del precursor [27], [29], [30]. Por otra parte, una posible desventaja que puede presentarse se atribuye a la dispersión de la fase activa del material catalítico, en este aspecto, puede ocurrir que esta no quede disponible en la superficie del catalizador, por el contrario, quedando inmersa en la red del óxido empleado como soporte influyendo así en la actividad catalítica del material [31].

De acuerdo con lo anterior, se evidencia un amplio trabajo realizado en la síntesis sol-gel, así como grandes aportes para comprender cada una de las etapas implicadas en el proceso. De esta manera, en el siguiente apartado se abordará otro de los métodos empleados para la preparación de catalizadores, que, si bien por sí solo no sería un método, sino más bien una operación unitaria en la síntesis de catalizadores soportados, es interesante y muy empleado en la industria catalítica.

3.2 Síntesis por impregnación

La síntesis por impregnación de materiales catalíticos se incluye en el grupo de materiales soportados. Los catalizadores soportados son usualmente empleados porque combinan la dispersión relativamente alta (cantidad de superficie activa) con un alto grado de termo estabilidad. Usualmente, la preparación de catalizadores soportados alinea todas las operaciones unitarias buscando dispersar el agente activo en un soporte, el cual puede ser inerte o catalíticamente activo; la humectación del soporte con una solución o un "lodo" de precursores de la fase activa es la operación que caracteriza este tipo de preparaciones [16].

La mayoría de los catalizadores sólidos contienen dos componentes; el componente activo y el soporte. El soporte suministra la forma y el tamaño del catalizador, además determina el área superficial externa, la fuerza mecánica y la estructura porosa del mismo. Generalmente el componente catalíticamente activo es aplicado dividido finamente sobre la superficie externa del soporte, sin embargo, la distribución deseada depende de las condiciones bajo las cuales el catalizador va a ser empleado [32].

Para garantizar la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos, el tamaño de partícula del catalizador juega un papel importante, de la misma manera, es considerado que la longitud de los poros del catalizador afecta la velocidad de la reacción mucho más que el diámetro de estos. Así mismo, es necesario tener presente que el tamaño de partícula del catalizador influye en la presión del sistema, puntualmente en el lecho catalítico, lo cual convierte al pequeño tamaño de partícula del catalizador como una limitante, ya que usualmente se busca que los sistemas catalíticos trabajen a las menores presiones posibles [32].

Con base en lo anterior, una distribución uniforme del componente activo a través del soporte es más ventajoso y atractivo, sin tener que llegar a tamaños de partícula menores a 5 mm. Por otra parte, también se debe tener presente que la velocidad de reacción es determinada por la velocidad de transporte de los reactivos a los sitios activos, en este caso, la opción más favorable es depositar partículas catalíticamente activas en la parte externa de los materiales, buscando de esta manera mejorar la adsorción y difusión de los reactivos y productos sobre el catalizador [32].

De la misma manera, cuando reacciones catalíticas consecutivas pueden llevar a productos no deseados y de esta manera disminuir la selectividad, es útil colocar el componente activo sobre la superficie externa del catalizador, esta ubicación de los centros activos sobre la superficie del soporte se denomina cáscara de huevo. Por otra parte, los catalizadores que contienen sitios catalíticamente activos sobre la superficie (cáscara de huevo) pueden perder la actividad por desgaste, por lo tanto, es mucho más favorable depositar el componente activo en una capa subsuperficial llevando a una distribución tipo clara de huevo. De esta manera, cuando los reactivos o productos de reacción puedan generar algunos componentes que envenenen los sitios activos, una distribución tipo clara de huevo es muy favorable, toda vez que dichos venenos quedarán en la capa externa de material catalítico [32].

Con base en lo anterior es importante tener presente que los catalizadores empleados industrialmente pueden ser desarrollados fácilmente por la aplicación de componentes activos por impregnación. Comercialmente un gran rango de soportes está disponible en diferentes formas y tamaños, de áreas superficiales específicas, diferentes estructuras de poros y quizá lo más importante con la fuerza mecánica requerida [32]. Así, la pregunta que surge es ¿Cómo es la adsorción sobre la superficie del soporte? Es decir, ¿Qué tipo de interacciones se generan? Las respuestas a las anteriores preguntas permitirán comprender un poco más acerca de los materiales catalíticos soportados, preparados por impregnación; así como, reconocer las operaciones unitarias que se siguen durante la síntesis.

Respondiendo a las preguntas, la adsorción de un precursor de un componente activo de una solución impregnante sobre la superficie de un soporte puede determinar la distribución final del componente activo a través del soporte luego del secado. Los primeros reportes acerca de difusión y adsorción en sistemas heterogéneos se dieron a finales de la década de los sesenta, sugiriendo una relación entre la adsorción del precursor y la distribución del componente activo [33]–[35]. De la misma manera, el efecto de la impregnación de los componentes adsorbidos sobre la distribución en el soporte fue estudiada extensamente, presentando expresiones matemáticas útiles relacionadas con resultados experimentales [36].

Cuando el precursor del componente activo es aplicado para la adsorción sobre la superficie del soporte, la carga que puede lograrse es pequeña, por lo tanto, la adsorción de precursores activos es empleada a menudo con metales preciosos. La aplicación más efectiva para la impregnación de soportes catalíticos es adicionando un volumen de solución impregnante igual al volumen de poro del soporte; a este procedimiento se le denomina impregnación húmeda incipiente o impregnación seca [37]. Durante este proceso la impregnación ocurre de manera pronta ya que la interacción solución-soporte ocurre rápidamente. El precursor activo disuelto es transportado por convección en los poros del soporte, un procedimiento análogo es la impregnación por inmersión [37]. Es importante resaltar que la difusión a través de los líquidos es un proceso lento, un cálculo basado en el número de Fourier indica que para asumir la misma concentración tanto en la fase líquida como en el sistema de poros pueden pasar fácilmente 10 horas [32].

De acuerdo con lo anterior, a pesar de que la interacción solución-soporte puede ocurrir rápidamente, una de las variables para garantizar una buena distribución de la fase activa será el tiempo que permanezca el sistema en

impregnación. Extendiendo el periodo de tiempo de contacto entre el soporte y la solución que contiene el precursor activo, se conseguirá un aumento en el espesor de la capa del componente activo [32]. Revisando en la literatura, hasta ahora no se distingue si en el proceso de impregnación de un soporte ocurre una adsorción o una interacción química, se ha estudiado diferentes sistemas buscando identificar con claridad lo que ocurre, así como, verificar la influencia de la adición de ácidos inorgánicos como el nítrico u orgánicos como el ácido oxálico o el ácido tartárico [38]. Los resultados obtenidos sugieren la formación de una distribución de clara de huevo al ser empleados en la preparación de materiales catalíticos de platino soportados en alúmina, esto es debido a que, el ácido reacciona más fácilmente con la superficie de la alúmina que con el hexacloruro de platino, lo cual conlleva a la inmovilización del metal en la parte interior del soporte [32].

De esta manera, se observa, como se mencionó previamente, que el método de preparación de catalizadores por impregnación permite obtener materiales catalíticos con diferentes distribuciones. Dentro de estas se distingue las denominadas yema de huevo, si los centros activos están en el interior del soporte; clara de huevo si el componente activo se ubica en una zona subsuperficial y por último la denominada cáscara de huevo, en el cual los sitios activos están sobre la superficie del soporte. Por otra parte, la variable que influye en la distribución de los componentes activos, morfología y propiedades de este tipo de materiales catalíticos es principalmente el tiempo de impregnación, sin dejar a un lado las propiedades físicas y químicas propias tanto del soporte como del componente activo a emplear.

Hasta ahora se ha mencionado la parte inicial del proceso de preparación de este tipo de materiales, a continuación, se abordará las etapas siguientes de secado y calcinación las cuales también influyen en las propiedades finales del catalizador a obtener.

Para iniciar, es necesario tener presente que luego de la impregnación la distribución de un precursor disuelto no adsorbido sobre la superficie del soporte es uniforme. El paso siguiente durante la preparación corresponde al secado; para comprender si el secado puede afectar la distribución del precursor es necesario considerar algunos aspectos relacionados con esta operación empleando materiales porosos.

El transporte de humedad en materiales porosos puede proceder por un movimiento del líquido a la superficie externa debido a un flujo de vapor (agua o solvente empleado) a través de los poros del material o por

movimiento del líquido adsorbida dentro de las capas de material. Con base en esto, el movimiento del líquido dentro del soporte o dentro de las capas del material puede afectar la distribución del precursor activo [32].

La velocidad de secado es función del tiempo; inicialmente la velocidad es constante, el transporte de vapor de la superficie externa del catalizador junto al flujo de calor determina la velocidad de secado. Así mismo, dentro del material poroso fuerzas capilares son las responsables del transporte rápido de líquido a la superficie externa; cuando el transporte del líquido a la superficie externa del material catalítico ya no puede mantenerse, áreas de la superficie empiezan a secarse. En este momento, la velocidad de secado es determinada por la evaporación del líquido de la superficie externa y también por el flujo de vapor a través de los poros vacíos en las áreas secas [32].

Con base en lo anterior, las fuerzas capilares juegan un rol muy importante durante el proceso de secado. Dependiendo de la fuerza de las interacciones dipolo-dipolo o ión-dipolo que se generen entre la solución que contiene el precursor del sitio activo y las paredes del material poroso el líquido fluirá a la superficie externa para luego pasar a estado gaseoso. En ese proceso de transporte del líquido, el componente activo va migrando desde el interior del soporte al exterior lo cual influirá en el tipo de ubicación que tome, siendo externa usualmente, pero modificando las condiciones de síntesis (pH principalmente) se puede lograr ubicar en lugares subsuperficiales o internos del soporte.

Posteriormente se calcinan los materiales, esto puede llevarse a cabo en una atmósfera inerte, reductora o en aire; típicamente se realiza a temperaturas mayores a las que se usará el material catalítico en la reacción y la regeneración de este. Varios procesos ocurren durante la calcinación, entre ellos: i) pérdida de agua enlazada químicamente, (el agua que presentaba interacciones de tipo Van der Waals es removida en el proceso de secado) ii) pérdida de dióxido de carbono, iii) modificación de la textura a través de la sinterización (pequeños cristales o partículas que aumentan su tamaño), iv) modificación de la estructura, v) generación de la fase activa y vi) estabilización de las propiedades mecánicas del material [16].

Cabe resaltar que dependiendo de la temperatura de calcinación se obtendrá una u otra fase del componente activo, de la misma manera, controlando la temperatura se puede influir en la morfología del catalizador; incrementando la temperatura se colapsan los microporos y por lo tanto incrementa el tamaño de poro promedio. Con base en lo anterior, la calcinación al igual que todas

las operaciones unitarias durante la síntesis de materiales influirá en la actividad catalítica del material, para el caso específico, la calcinación dependerá de dos variables específicas que son la temperatura y tiempo lo cual conllevará a especies químicas puntuales.

4. Síntesis de materiales de hierro, molibdeno y vanadio por el método sol-gel para la oxidación de metanol: Caso de estudio

En el presente apartado se plantea una serie de pasos ordenados que se debe seguir para la síntesis y evaluación de materiales catalíticos. De esta manera y basados en las preguntas orientadoras se presentará los resultados obtenidos durante la evaluación de catalizadores de hierro, molibdeno y vanadio en el proceso de oxidación catalítico de metano y metanol.

De esta manera, dando respuesta a la primera pregunta orientadora que sugiere reconocer el proceso químico que se quiere estudiar, se identifica que el proceso de interés es la oxidación catalítica selectiva de metano y metanol con el objetivo de obtener formaldehído. Continuando con la segunda pregunta orientadora las transformaciones físicas y químicas implicadas se relacionan con la abstracción de hidrógeno en un paso inicial para formar radicales metilos a partir de metano y radicales metóxi a partir de metanol, por medio de la adsorción disociativa de estos [39], [40]

Posteriormente la tercera pregunta sugiere identificar las leyes científicas implicadas. Para este caso y con base en las sustancias intermedias formadas, los diferentes productos de reacción se verán afectados por el tipo de reacción que ocurra. Así, dependiendo de los centros activos pueden ocurrir reacciones tipo ácido base o reacciones de oxidación-reducción [41]. En cuanto a las condiciones de reacción (cuarta pregunta orientadora) para reacciones en fase gaseosa, los aspectos que influyen directamente en la activación de los reactivos son la temperatura y la presión.

Para el caso del metano, la activación es una tarea difícil y requiere altas temperaturas (arriba de 500 °C) ya que la molécula consiste en un átomo de C rodeado por cuatro átomos de H (CH₄) y la hibridación sp³ de los orbitales atómicos del carbono hacen el enlace carbono-hidrógeno muy fuerte [42]. Por otra parte, la activación de metanol (sobre el grupo hidroxilo) no requiere temperaturas tan elevadas, a partir de 200 °C ya se pueden observar productos (dimetil éter) atribuidos a reacciones sobre centros ácidos del catalizador [43], [44]. A mayores temperaturas se activa los centros redox del catalizador y se obtiene formaldehído como producto de oxidación del metanol [45], [46].

La siguiente pregunta, relacionada con las propiedades de los productos de reacción del proceso es clave, ya que permite establecer variables como la relación de alimentación de los reactivos al reactor y el tiempo de contacto, con el fin de optimizar el rendimiento hacia los productos de interés. Así, para la oxidación selectiva de metano se debe encontrar una relación metano/oxígeno que garantice que el ciclo redox del catalizador se mantenga favorecido hacia la reoxidación del material catalítico y tiempos de contacto bajos con el fin de evitar la sobreoxidación de los productos que conduzcan a la formación de óxidos de carbono. Ocurre algo igual en el proceso de oxidación de metanol, solo que para esta reacción el proceso de activación ocurre a temperaturas más bajas.

Así, el formaldehído que se forma a partir de la oxidación de metano debe desorber rápidamente ya que la alta temperatura (entre 500 y 700 °C) lo oxida rápidamente a óxidos de carbono [42]. Para lograr esto, el tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador debe ser corto maximizando el rendimiento a formaldehído. Por otra parte, en la oxidación de metanol se observan productos de reacción desde 200 °C, el primero de ellos es dimetil éter, atribuido a centros ácidos del catalizador [43]. En la medida que aumenta la temperatura, se activa el ciclo redox y se incrementa la formación de formaldehído [47]. El formaldehído formado, puede seguir dos rutas; i) continuar la oxidación a ácido fórmico y este a óxidos de carbono o reaccionar con el metanol de la alimentación para producir dimetoximetano y agua [41].

Finalmente, dando respuesta a la última pregunta el sistema de reacción, puntualmente el reactor catalítico, debe ser inerte y soportar temperaturas de hasta 700 °C; de esta manera, una excelente opción es un reactor de cuarzo.

Teniendo en cuenta las respuestas a las preguntas anteriores, se identificaron los aspectos más importantes del proceso que se quiere evaluar, posteriormente la pregunta se enfoca en el método de síntesis. Para este caso particular se seleccionó el método sol-gel por las siguientes razones: i) permite tener áreas superficiales altas, valores arriba de $500 \frac{m^2}{g}$; ii) alta dispersión de los centros activos. En este aspecto, se debe considerar que si bien, el método sol-gel permite alta dispersión de las especies activas, también puede generar la oclusión de estas, iii) versatilidad durante la síntesis; iv) posibilidad de formación de materiales bimetalicos y v) buena estabilidad térmica [27], [31].

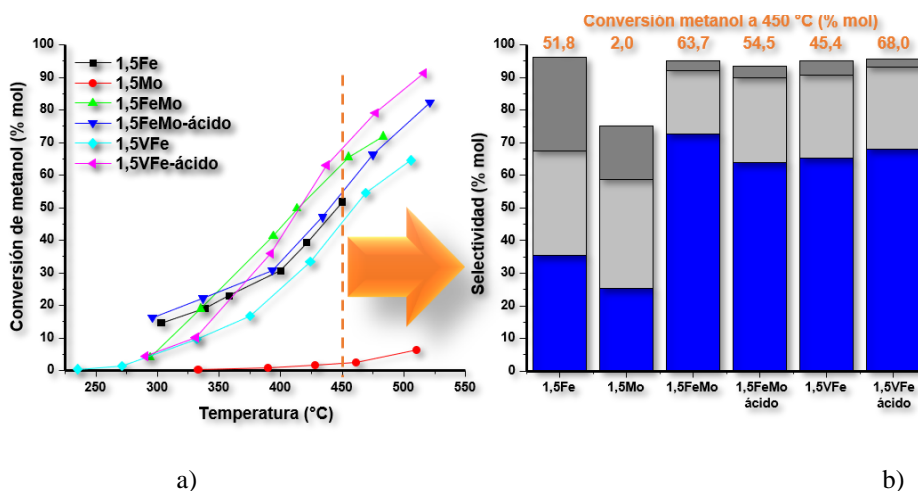


Figura 5. a) Conversión de metanol en función de la temperatura y b) Selectividad a formaldehído (■), monóxido de carbono (■) y dióxido de carbono (■).

Teniendo en cuenta lo anterior, a continuación, se presentan los resultados de la actividad catalítica de catalizadores monometálicos de hierro y molibdeno y materiales bimetalicos de hierro-molibdeno y hierro-vanadio en la reacción de oxidación selectiva de metano y metanol. Todos los materiales fueron preparados por el método sol-gel y calcinados a 750 °C, la descripción detallada del proceso de síntesis se encuentra en publicaciones previas [31], [48].

Los experimentos catalíticos para la oxidación parcial de metano y metanol se realizaron en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica. El rango de temperatura de reacción fue entre 200 y 550 °C para la oxidación de metanol y entre 500 y 750 °C para la oxidación de metano. Se emplearon 100 mg de catalizador diluido con carburo de silicio en una relación en masa catalizador/carburo de silicio (1:0,5). La alimentación consistió en una relación molar de 6,0/13,0/81,0 (metanol/oxígeno/nitrógeno) y 32,0/4,3/63,7 (metano/oxígeno/helio). El análisis de los reactivos y productos fue llevado a cabo por cromatografía de gases usando un detector de conductividad térmica (TCD) [48].

En la Figura 5a, se presentan los resultados de la actividad catalítica de los materiales en la oxidación selectiva de metanol. Los materiales están nombrados xMetal, donde x hace referencia a la carga del metal expresada en porcentaje en masa. De la misma manera, con el fin de identificar la influencia del medio ácido durante la síntesis de los catalizadores, se presentan los resultados de materiales nombrados xMetal-ácido, los cuales fueron sintetizados empleando ácido nítrico, previo a la formación del gel.

Se observa la influencia de la temperatura en la actividad catalítica de los materiales, así, en la medida que la temperatura, aumenta la conversión de metanol también (Figura 5a). De la misma manera, se resalta que los materiales bimetalicos tienen mejor comportamiento que los materiales monometálicos lo cual se relaciona con uno de los pilares mencionados, denominado cooperación de fases. Se puede observar que el material más activo incluye hierro y vanadio sintetizado en medio ácido. El bajo pH durante la síntesis influye en la hidrólisis del precursor de silicio y de esta manera en la dispersión de las especies metálicas de hierro y vanadio. Como se mencionó previamente, los materiales fueron calcinados a 750 °C en atmosfera oxidante lo cual permitió obtener óxidos de hierro y vanadio con el mayor estado de oxidación. Así, los óxidos de hierro son basados en una red de aniones O²⁻ empaquetados en la cual los pequeños cationes Fe se ubican entre intersticios coordinados octaédricos y tetraédricos [49].

Bajo condiciones reductoras de calcinación, se forma wustita (Fe_{1-x}O), que se clasifica en el grupo de los minerales que cristaliza de forma cúbica, los cuales contienen Fe²⁺ en sitios octaédricos y a menudo no es estequiométrico con deficiencia de cationes. Bajo condiciones oxidantes se forma la hematita (α -Fe₂O₃) la cual cristaliza de acuerdo con la estructura de corindón (sistema trigonal, clase hexagonal escalenoédrica). La hematita contiene Fe³⁺ en los sitios octaédricos. Entre la wustita (condiciones reductoras) y la hematita (condiciones oxidantes) se encuentra la magnetita (Fe₃O₄) una espinela con Fe³⁺ en sitios tetraédricos y una mezcla 50:50 de Fe²⁺ y Fe³⁺ en sitios octaédricos [49].

En cuanto al vanadio y debido a la temperatura de calcinación se obtuvieron óxidos de vanadio con estado de oxidación +5. El V_2O_5 es un óxido ácido de color naranja en el cual los iones de vanadio están presentes en octaedros distorsionados. La estructura de V_2O_5 a menudo se aproxima a tener cintas en zigzag de pirámides cuadradas de V_2O_5 [50].

De esta manera, los óxidos de hierro y vanadio generan un proceso sinérgico que permite la activación de la molécula de metanol. Así, el mecanismo de oxidación catalítica de metanol ha sido investigado ampliamente y sugiere, en un primer paso, la formación de grupos metóxi [45], [46]. La formación de estos grupos intermedios se debe a la adsorción disociativa de metanol sobre un sitio dual ácido-base, formado por un catión accesible y un ion oxígeno de la superficie [39], [40]. La posterior transformación de los grupos metóxi adsorbidos se debe principalmente a dos aspectos: i) fuerza ácida del centro activo sobre el cual están adsorbidos (influencia hacia reacciones de deshidratación) y ii) la naturaleza de los centros activos cercanos (influirán hacia reacciones redox). Dicho de otra manera, la desorción de los productos de reacción puede ser más favorecida sobre sitios ácidos débiles con respecto a sitios ácidos fuertes [46].

Con base en lo anterior, el orden de los materiales con respecto a la actividad catalítica de metanol a 450 °C fue $1,5VFe\text{-ácido} > 1,5FeMo > 1,5FeMo\text{-ácido} > 1,5Fe > 1,5VFe > 1,5Mo$ (Figura 5a). Ahora, en cuanto a la selectividad a la misma temperatura se observa como mayor producto de formación formaldehído a excepción de material catalítico monometálico de molibdeno.

Nuevamente los materiales bimetalicos tienen un mejor comportamiento en cuanto a la selectividad hacia formaldehído con valores cercanos al 70 % en mol. La diferencia es pequeña entre los catalizadores bimetalicos con respecto a la selectividad a formaldehído, sin embargo, el mejor de ellos es $1,5FeMo$. Puntualmente, uno de los métodos industriales para la producción de formaldehído a partir de metanol emplea materiales catalíticos de molibdato de hierro [51]. De esta manera, estudios de la superficie de catalizadores de molibdato de hierro han permitido concluir que es sumamente importante que la superficie esté dominada por especies de molibdeno y que el molibdeno tiende a segregarse sobre la superficie, aunque los niveles de carga sean muy bajos [52]. Así, el rendimiento del catalizador depende críticamente de los niveles de molibdeno en la superficie.

Finalmente, para la oxidación de metanol se puede concluir que los materiales bimetalicos presentan mejor actividad y selectividad con respecto a los catalizadores monometálicos. Hay un efecto sinérgico entre el hierro y molibdeno tanto en la actividad como en la selectividad hacia formaldehído, atribuido a la cooperación de fases y a la multifuncionalidad de los sitios activos. Por otra parte, no se observa influencia del medio ácido en la síntesis en cuanto a la selectividad a formaldehído.

Comparando la actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos, ahora en la oxidación selectiva de metano (Figura 6a) se observa que a medida que aumenta la temperatura aumenta la conversión del hidrocarburo.

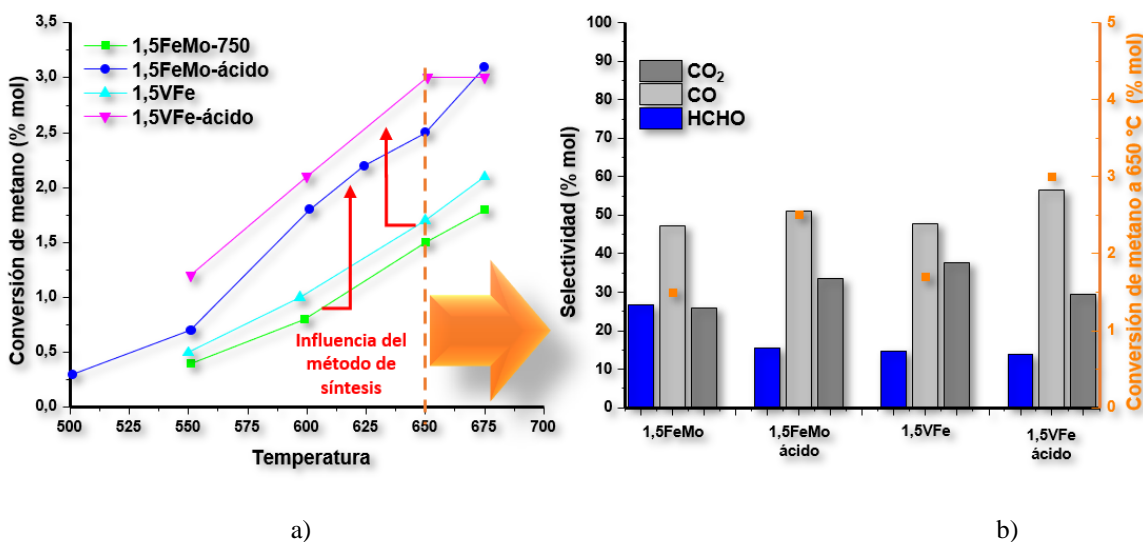


Figura 6. a) Conversión de metano en función de la temperatura y b). Selectividad a formaldehído, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

El material más activo a 650 °C incluye hierro y vanadio sintetizado en medio ácido. De esta manera, el orden de los materiales en cuanto a la actividad de metano a 650 °C fue: 1,5VFe-ácido > 1,5FeMo-ácido > 1,5VFe > 1,5FeMo.

Importante notar que, para la oxidación selectiva de metano, el medio ácido durante la síntesis si influye de manera marcada en la actividad catalítica (Figura 6a). La mayor actividad de los materiales en los cuales se incluyó ácido nítrico durante la síntesis, con respecto a los materiales que no incluyeron ácido se puede atribuir a las propiedades físicas y químicas del catalizador en la medida que: i) el medio ácido influye en la hidrólisis del precursor de silicio, ii) las reacciones de condensación en medio ácido conllevan a la formación de estructuras más lineales, lo cual favorece la disponibilidad de los centros activos del catalizador y iii) la dispersión de las especies metálica sobre la sílice es mayor [48].

De esta manera, la mayor actividad se relaciona con la dispersión de las especies de óxidos metálicos, sugiriendo la presencia de sitios aislados (otro pilar mencionado previamente) que incrementan la actividad catalítica. Así, la hipótesis de sitio aislado establece que los oxígenos de red de la superficie reactiva deben estar espacialmente aislados unos de otros en grupos definidos sobre la superficie del catalizador para lograr mayor selectividad [10]. Con base en lo anterior, los oxígenos de los enlaces metal-oxígeno están aislados favoreciendo la activación del metano.

En cuanto a la selectividad a formaldehído a 650 °C el material que presenta mejor comportamiento es 1,5FeMo (Figura 6b). Este comportamiento se explica desde la cooperación de fases y la estructura de acogida en el material catalítico, en vista que se tienen especies de hierro (Fe_2O_3) y molibdeno (MoO_3) con el mayor estado de oxidación (sitios ácidos Lewis) que influyen en la activación de la molécula de metano y en reacciones selectivas a formaldehído mediante la formación inicial del radical metil peróxido. Otra opción para la obtención de formaldehído se basa en la formación previa de metanol por la reacción entre el grupo metilo adsorbido (CH_3^* -adsorbido) y oxígeno (de red o de alimentación), el metanol luego se oxida a formaldehído generando como subproducto hidrógeno [53].

En la Figura 6b se observa la formación de óxidos de carbono debido a su mayor estabilidad a la temperatura de reacción con respecto al formaldehído. Este comportamiento, se debe en gran medida, a la oxidación total de los productos intermedios de reacción. Es importante observar que la producción de monóxido de carbono es mayor que la de dióxido de carbono,

permitiendo confirmar la formación de productos intermedios como metanol, el mismo formaldehído, que continúan el proceso de oxidación a monóxido y dióxido de carbono.

Por otra parte, se ha establecido para la oxidación de metano los diferentes tipos de productos y el rendimiento en función de la temperatura de reacción. Se destaca, que en el rango de temperatura entre 400 y 600 °C se da la formación de productos oxigenados con rendimientos inferiores al 5 % en mol; entre 600 y 900 °C se favorece el acoplamiento oxidativo de metano para la formación de etano y eteno. Así mismo, se observa la obtención de gas de síntesis (mezcla $\text{CO} + \text{H}_2$) en rangos de temperatura entre 500 y 1200 °C [54]. Finalmente, a temperaturas superiores a 1200 °C se favorece la combustión produciendo dióxido de carbono y agua ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) [54]. En este orden de ideas, los valores obtenidos de formaldehído a partir de la oxidación directa de metano están en el rango reportado.

5. Conclusiones

Con el paso de los años se han adelantado grandes esfuerzos en el campo de la catálisis, con el fin último de mejorar los procesos químicos buscando materiales activos, selectivos y estables que permitan altos rendimientos y de esta manera bajos costos de producción.

Los procesos catalíticos heterogéneos que buscan la oxidación selectiva deben tener en cuenta al menos siete principios fundamentales que influirán en los resultados de la actividad catalítica a realizar.

La aplicación de las preguntas direccionadoras para la síntesis de materiales catalíticos permitirá abordar los diversos y complejos procesos de oxidación selectiva de manera sistemática y con una visión general de los posibles resultados, dejando en un segundo plano el ensayo y error que, hasta el momento, si bien ha brindado resultados importantes, no debe ser la manera de trabajar en la ciencia.

Con base en las preguntas direccionadoras se identifica que para la oxidación selectiva de metano y metanol se debe sintetizar materiales con centros activos capaces de activar las moléculas de metano o metanol sin que potencien reacciones secuenciales que lleven a la obtención de productos no deseados como óxidos de carbono.

La mejor actividad en la oxidación catalítica de metanol es observada cuando se emplearon catalizadores bimetalicos lo cual se relaciona con la cooperación de fases entre las especies metálicas. Al incluir hierro y molibdeno, se forman capas o interfases que pueden comunicarse unas con otras y por lo tanto generar una cooperación que influye en la activación de la molécula de metanol.

En la oxidación catalítica de metano la activación del enlace C-H es el primer paso crucial en la formación de productos de oxidación parcial o productos de combustión; una vez el primer enlace C-H se rompe, el fragmento resultante CH_3 es altamente reactivo y dependiendo de la disponibilidad y tipos de centros activos se llevan a cabo reacciones de oxidación parcial hacia metanol y formaldehído o de combustión produciendo CO_2 y H_2O .

Agradecimientos

A Colciencias (ahora Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación) convocatoria 647. A José Manuel López Nieto, del Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia, España; por permitir la realización de los ensayos de actividad catalítica de metanol. A Benjamín Solsona de la Universidad de Valencia, España; por los análisis de la actividad catalítica de metano. Al grupo de investigación Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales - APRENA- de la Universidad Nacional de Colombia.

Referencias

- [1] D. Burtron, "Development of the Science of Catalysis", en *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley, 2008, pp. 17-38, doi: 10.1002/9783527610044.hetc0002
- [2] G. Somorjai, "Surfaces - An introduction", en *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 1st ed.*, Wiley, 1994, pp. 1-36.
- [3] U. Nieken, O. Watzenberger, "Periodic operation of the Deacon process", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 13-14, pp. 2619-2626, Jul. 1999, doi: 10.1016/S0009-2509(98)00490-4
- [4] M.-Á. Gómez-García, I. Dobrosz-Gómez, E. GilPavas, J. Rynkowski, "Simulation of an industrial adiabatic multi-bed catalytic reactor for sulfur dioxide oxidation using the Maxwell-Stefan model", *Chem. Eng. J.*, vol. 282, pp. 101-107, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.CEJ.2015.02.013
- [5] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, "Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO_2 Reforming", *Adv. Catal.*, vol. 48, pp. 297-345, Jan. 2004, doi: 10.1016/S0360-0564(04)48004-3
- [6] V. Sadykov *et al.*, "Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 204, no. 1, pp. 59-87, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00506-8
- [7] A. Lattes, "De l'hydrogénation catalytique à la théorie chimique de la catalyse: Paul Sabatier, chimiste de génie, apôtre de la décentralisation", *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.*, vol. 3, no. 9, pp. 705-709, 2000, doi: 10.1016/S1387-1609(00)01184-1
- [8] R. Zimdahl, "Nitrogen", *Six Chem. That Chang. Agric.*, Colorado, CO, USA: Elsevier, 2015, pp. 55-72.
- [9] J. M. López Nieto, B. Solsona, "Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions", *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, pp. 211-286, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-811631-9.00005-3
- [10] R. K. Grasselli, "Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis", *Top. Catal.*, vol. 21, no. 1-3, pp. 79-88, 2002, doi: 10.1023/A:1020556131984
- [11] P. Mars, D. W. Van Krevelen, "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 3, pp. 41-59, 1954, doi: 10.1016/S0009-2509(54)80005-4
- [12] B. M. Reddy, "Redox Properties of Metal Oxides", en *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, Boca Raton, FL, USA: CRC Press Taylor & Francis, 2005, pp. 215-246.
- [13] B. K. Hodnett, *Heterogeneous Catalytic Oxidation*. London, United Kingdom: John Wiley & Sons Inc., 2000.
- [14] A. J. Medford *et al.*, "From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis", *Journal of Catalysis*, vol. 328, pp. 36-42, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2014.12.033
- [15] S. P. S. Andrew, "Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 1431-1445, 1981, doi: 10.1016/0009-2509(81)85106-8

- [16] C. Perego, P. Villa, "Catalyst preparation methods", *Catal. Today*, vol. 34, pp. 281-305, 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00055-7
- [17] B. Heinrichs, S. Lambert, N. Job, J. P. Pirard, "Sol-Gel Synthesis of Supported Metals", en *Catalyst Preparation Science and Engineering*, Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007, pp. 163-208.
- [18] N. R. Hunter, H. D. Gesser, L. A. Morton, P. S. Yarlagadda, "Methanol Formation at High Pressure by the Catalyzed Oxidation of Natural Gas and by the Sensitized Oxidation of Methane", *Appl. Catal.*, vol. 57, pp. 45-54, 1990, doi: 10.1016/S0166-9834(00)80722-8
- [19] S. Teichner, G. Gardes, "Methods for the Manufacture of Composite Catalysts Containing a Composition of a Transition Metal on a Support", US3963646A.
- [20] M. Astier *et al.*, "Preparation and Catalytic Properties of Supported Metal or Metal-Oxide on Inorganic Oxide Aerogels", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 1, no. 3, pp. 315-330, 1976, doi: 10.1016/S0167-2991(08)63961-0
- [21] S. Kistler, "Coherent Expanded-Aerogels", *J. Phys. Chem.*, vol. 36, no. 1, pp. 52-64, 1931, doi: 10.1021/j150331a003
- [22] A. Kaiser, C. Gorsmann, C. Schubert, "Influence of the Metal Complexation on Size and Composition of Cu/Ni Nano-Particles Prepared by Sol-Gel Processing", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1-3, pp. 795-799, 1997, doi: 10.1007/BF02436940
- [23] B. Heinrichs, F. Noville, J. P. Pirard, "Pd/SiO₂-cogelled aerogel catalysts and impregnated aerogel and xerogel catalysts: Synthesis and characterization", *J. Catal.*, vol. 170, no. 2, pp. 366-376, 1997, doi: 10.1006/jcat.1997.1772
- [24] S. Lambert, C. Cellier, P. Grange, J. P. Pirard, B. Heinrichs, "Synthesis of Pd/SiO₂, Ag/SiO₂, and Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts: Study of metal dispersion and catalytic activity", *J. Catal.*, vol. 221, no. 2, pp. 335-346, 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2003.07.014
- [25] C. J. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, CA, USA: Academy Press, Inc, 1990.
- [26] D. Ward, E. Ko, "Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 2, pp. 421-433, 1995, doi: 10.1021/ie00041a001
- [27] M. Schneider, A. Baiker, "Titania-based aerogels", *Catal. Today*, vol. 35, pp. 339-365, 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00164-2
- [28] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1-3, pp. 31-50, 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90005-1
- [29] A. J. Lecloux, J. P. Pirard, "High-temperature catalysts through sol-gel synthesis", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 146-152, 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00034-9
- [30] D. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, "Titania-Silica Mixed Oxides: I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties", *J. Catal.*, vol. 153, no. 1, pp. 165-176, 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1118
- [31] W. G. Cortés Ortiz, A. Baena Novoa, C. A. Guerrero Fajardo, "Structuring-agent role in physical and chemical properties of Mo/SiO₂ catalysts by sol-gel method", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 89, no. 2, pp. 416-425, 2019, doi: 10.1007/s10971-018-4892-7
- [32] J. Geus, "Production of Supported Catalysts by Impregnation and (Viscous) Drying", en *Catalyst Preparation Science and Engineering*, 2007, pp. 341-370, doi: 10.1201/9781420006506
- [33] P. B. Weisz, "Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems Part 1", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 63, pp. 1801-1806, 1967, doi: 10.1016/j.leukres.2014.12.005
- [34] P. B. Weisz, "Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems Part 2", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 63, pp. 1807-1814, 1967, doi: 10.1039/TF9676301807
- [35] P. B. Weisz, "Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems Part 3", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 63, pp. 1815-1823, 1967, doi: 10.1039/TF9676301815
- [36] S. Lee, R. Aris, "The Distribution of Active ingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 27, no. 2, pp. 207-340, 1985, doi: 10.1080/01614948508064737

- [37] E. Gaigneaux, D. De Vos, P. Jacobs, J. Martens, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*. Belgica: Elsevier science, 2002.
- [38] J. Richardson, J. Harker, "Crystallisation", en *Coulson and Richardson's Chemical Engineering, 5th ed.*, Oxford, Reino Unido: Elsevier science, 2002, pp. 827-897, doi: 10.1016/b978-0-08-101096-9.09001-4
- [39] M. Ai, "Catalytic activity for the oxidation of methanol and the acid-base properties of metal oxides", *J. Catal.*, vol. 54, no. 3, pp. 426-435, Oct. 1978, doi: 10.1016/0021-9517(78)90090-8
- [40] N. Pernicone, F. Lazzerin, G. Liberti, G. Lanzavecchia, "On the mechanism of CH₃OH oxidation to CH₂O over MoO₃-Fe₂(MoO₄)₃ catalyst", *J. Catal.*, vol. 14, no. 4, pp. 293-302, Aug. 1969, doi: 10.1016/0021-9517(69)90319-4
- [41] D. Delgado *et al.*, "Influence of Phase Composition of Bulk Tungsten Vanadium Oxides on the Aerobic Transformation of Methanol and Glycerol", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 10, pp. 1204-1211, 2018, doi: 10.1002/ejic.201800059
- [42] R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, "Methane Oxidation on Metal Oxides", en *Metal Oxides Chemistry and Applications*, J. L. G. Fierro, Ed. New York, NY, USA: Taylor & Francis Group, 2006, pp. 463-482.
- [43] J. M. Tatibouët, "Methanol oxidation as a catalytic surface probe", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 148, no. 2, pp. 213-252, 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(96)00236-0
- [44] H. Hu, I. E. Wachs, "Catalytic properties of supported molybdenum oxide catalysts: In situ Raman and methanol oxidation studies", *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 27, pp. 10911-10922, 1995, doi: 10.1021/j100027a035
- [45] Y. C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan, I. E. Wachs, "Photo-oxidation of methanol using MoO₃TiO₂: Catalyst structure and reaction selectivity", *J. Catal.*, vol. 94, no. 1, pp. 108-119, 1985, doi: 10.1016/0021-9517(85)90086-7
- [46] J. S. Chung, R. Miranda, C. O. Bennett, "Mechanism of partial oxidation of methanol over MoO₃", *J. Catal.*, vol. 114, no. 2, pp. 398-410, Dec. 1988, doi: 10.1016/0021-9517(88)90043-7
- [47] I. E. Wachs, G. Deo, M. V. Juskelis, B. M. Weckhuysen, "Methanol oxidation over supported vanadium oxide catalysts: New fundamental insights about oxidation reactions over metal oxide catalysts from transient and steady state kinetics", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 109, pp. 305-314, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0167-2991(97)80417-X
- [48] W. G. Cortés Ortiz *et al.*, "Partial oxidation of methane and methanol on FeO_x-, MoO_x- and FeMoO_x-SiO₂ catalysts prepared by sol-gel method: A comparative study", *Mol. Catal.*, vol. 491, no. February, pp. 110982, 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2020.110982
- [49] G. S. Parkinson, "Iron oxide surfaces", *Surf. Sci. Rep.*, vol. 71, no. 1, pp. 272-365, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.surfrep.2016.02.001
- [50] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, "Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis", *Catal. Today*, vol. 78, pp. 25-46, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00323-1
- [51] L. Kong *et al.*, "Green and rapid synthesis of iron molybdate catalyst by mechanochemistry and their catalytic performance for the oxidation of methanol to formaldehyde", *Chem. Eng. J.*, vol. 364, pp. 390-400, May 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.01.164
- [52] B. R. Yeo *et al.*, "The surface of iron molybdate catalysts used for the selective oxidation of methanol", *Surf. Sci.*, vol. 648, pp. 163-169, 2016, doi: 10.1016/j.susc.2015.11.010
- [53] M. Brown, N. Parkyns, "Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde", *Catal. Today*, vol. 8, pp. 305-335, 1991, doi: 10.1016/0920-5861(91)80056-F
- [54] V. Arutyunov, "Direct Methane to Methanol: Historical and Kinetics Aspects", en *Methanol: Science and Engineering*, Oxford: Reino Unido: Elsevier B.V., 2018, pp. 129-172.