

ESTUDIO DEL EFECTO DE DIFERENTES SOPORTES MIXTOS EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA Y LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE CATALIZADORES DE $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$

R. RANGEL^{1*}, J.L. CERVANTES LÓPEZ¹, J. ESPINO¹, R. NÚÑEZ-GONZÁLEZ²,
P. BARTOLO-PÉREZ³, A. GÓMEZ-CORTÉS⁴ y G. DÍAZ⁴

¹ División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México. C.P. 58060

² Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Mérida, Yucatán, México, C.P. 97310

³ Departamento de Matemáticas, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México, C.P. 83000

⁴ Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. C.P. 04510

*Autor de correspondencia: rrangel@umich.mx

(Recibido marzo 2014; aceptado agosto 2014)

Palabras clave: actividad catalítica, oxidación de monóxido de carbón, óxidos mixtos, catalizadores soportados

RESUMEN

Se preparó una serie de catalizadores de $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y carbón activado (C^*). El propósito principal fue comparar el uso de diferentes soportes, así como también valorar el efecto de la temperatura de síntesis de los catalizadores en términos de su eficacia y de conversión en la reacción de oxidación de monóxido de carbono (CO) y en su temperatura de activación. La fase activa de los catalizadores, $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, se sintetizó a partir de los compuestos de alta pureza $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, empleando el método de co-precipitación química, y posteriormente soportada por el método de impregnación en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ó C^* . Estos sistemas catalizador/soporte se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y área superficial (método BET). Con respecto a la actividad catalítica, el compuesto con mayor eficacia en la conversión de CO a CO_2 fue $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6/\text{C}^*$, que se preparó a 500 °C; se activó a 125 °C logrando una conversión de 90 %. Se concluye que existe un efecto de la temperatura de síntesis y del tipo de soporte que influye en los diferentes valores de actividad catalítica encontrados.

Key words: catalytic activity, carbon monoxide oxidation, mixed oxides, supported catalyst

ABSTRACT

A series of $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ catalysts supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ and activated carbon (C^*) were synthesized. The aim was to compare the different supports and calcination temperature of catalysts, studying their efficiency and activation temperature in the CO oxidation reaction. The catalysts active phase, $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, was made by means of chemical precipitation procedure starting from high purity $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ compounds, which

afterwards, were supported on Al_2O_3 - SiO_2 , SiO_2 - TiO_2 and C^* through impregnation. The catalysts characterization was carried out by means of X ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and surface area determination (BET method). Regarding the catalytic activity the $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6/\text{C}^*$ compound synthesized at 500°C was the best catalyst being activated at 125°C reaching 90 % conversion. It is concluded that was observed an effect of calcination temperature and the support on the different values reached for the catalytic activity.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años el desarrollo industrial ha originado la incorporación de gran número de sustancias tóxicas al ambiente, lo que ocasiona que se contamine y modifique su naturaleza de manera considerable (Hill 2004). La disminución de las emisiones de CO_x , NO_x y SO_x es una tarea importante debido a sus efectos en la atmósfera como son la corrosión, la lluvia ácida y la destrucción de la capa de ozono (Seinfeld 2006). Un medio adecuado para disminuir esos efectos nocivos es la oxidación catalítica, la cual ha sido probada como un medio eficiente y económico para la conversión de estos óxidos (Labhsetwar *et al.* 2006). Una reacción empleada para tal fin es la oxidación del monóxido de carbono (CO), para la cual se han reportado varios sistemas catalíticos basados en metales simples o mixtos soportados (Burris 2010).

Algunos de los compuestos empleados en procesos de oxidación catalítica son los óxidos de la familia del bismuto (conocidos como familia Aurivillius), de fórmula general $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$, donde $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{etc.}$ y $\text{B} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}$, entre otros. Estas estructuras consisten de formaciones alternadas tipo perovskita y tipo fluorita. Las formaciones tipo perovskita pueden contener hasta ocho capas ($m = 1 - 8$) (Maczka *et al.* 2010).

La eficiencia como catalizador es de los compuestos Bi_2WO_6 y Bi_2MoO_6 para procesos de oxidación de CO ha sido mostrada (Rangel *et al.* 2000, Rangel *et al.* 2001). Estas estructuras presentan tres fases como función de la temperatura α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y γ - Bi_2MoO_6 , para las cuales se ha estudiado la actividad catalítica en procesos de oxidación. Se ha encontrado que las fases α y β resultan más eficientes en la oxidación del propileno, lo cual es atribuido a que estas fases poseen una cantidad mayor de sitios activos en comparación con la fase γ - Bi_2MoO_6 (Le *et al.* 2003). Asimismo se han reportado estudios de la oxidación de acroleína en los cuales se discute el efecto de mezclar, en diferentes

proporciones, las fases α , β y γ . En estos estudios se obtuvo que las mayores eficiencias se lograron con mezclas de las fases β y γ por lo que se cree que existe un efecto sinérgico entre ambas y que la actividad mostrada es debida al gran número de sitios activos de la fase β . Mientras que se atribuye a la fase γ la capacidad de transportar el oxígeno activo hacia la superficie (Le *et al.* 2005, 2008). En el pasado también se han reportado sistemas mixtos $\text{Bi}_2\text{M}_{(x)}\text{W}_{(1-x)}\text{O}_6$ preparados por la ruta de estado sólido con el objetivo de determinar sus propiedades ferroeléctricas (Castro *et al.* 2003).

Las soluciones sólidas $\text{Bi}_2\text{M}_{(x)}\text{W}_{(1-x)}\text{O}_6$, han mostrado efectividad cuando se prepara por la ruta de estado sólido al evaluarse la actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono. Se ha demostrado que en algunos casos estas fases oxidan con mayor eficiencia y se activan a una temperatura menor en comparación con los óxidos de Bi_2WO_6 ó Bi_2MoO_6 (Rangel *et al.* 2012). Como sistemas soportados, se ha publicado que una fase de $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ depositada en $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ es superior en su capacidad de oxidación de CO en comparación con los óxidos de Bi_2WO_6 ó Bi_2MoO_6 , evaluados de manera individual (Rangel *et al.* 2012). La razón de este comportamiento se encuentra en la facilidad con la que una parte del oxígeno contenido en las estructuras $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, que posee gran movilidad, incrementa la cantidad de oxígeno disponible en la superficie del sistema $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$, con lo que se promueve una mayor conversión de CO a una temperatura relativamente baja de 125°C . Otro caso de estudio de catalizadores de Bi_2MoO_6 soportados se ha desarrollado acerca de la oxidación selectiva de propileno a acroleína empleando catalizadores de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{SiO}_2$, preparados por impregnación en los que se ha estabilizado la fase β - Bi_2MoO_6 (Duc *et al.* 2011). Los estudios demostraron que una relación 1:1 (β - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{SiO}_2$) permite obtener la mejor dispersión y la mayor conversión hacia acroleína.

Recientemente, Imanaka *et al.* (2011) han reportado la oxidación de monóxido de carbono a temperatura

próxima a la ambiental empleando catalizadores de $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en condiciones con presencia de humedad. Un caso de estudio con catalizadores soportados $\text{PdO/Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ fue también probado en la reacción de oxidación de CO en la cual se reportan valores de conversión de 100 % a una temperatura de aproximadamente 150 °C (Osorio *et al.* 2006). Sin embargo, en ambos casos la naturaleza compleja de los soportes y el costo asociado al platino y al paladio representan una desventaja.

Asimismo, el carbón activado (C^*) se emplea usualmente como soporte debido a que además de poseer valores de área superficial relativamente elevados, actúa como un soporte activo para reacciones de oxidación. Un ejemplo es el trabajo de Wang *et al.* (2010) en el que utilizaron la preparación del sistema compuesto por catalizadores Pd-Cu tipo Wacker soportados en carbón activado, en ausencia y presencia de humedad. Los resultados para estos catalizadores muestran compuestos con estructura mesoporosa provista de grupos funcionales de oxígeno. Estos grupos funcionales permiten distribuir de manera homogénea las especies Pd^{2+} y Cu^{2+} que consiguen obtener una conversión elevada de CO, aún en condiciones con presencia de humedad relativa elevada. Lamentablemente no se presentan datos sobre la estabilidad de estas estructuras y el costo asociado al Pd puede limitar su uso. En la actualidad, el empleo de carbón activado y de nanoestructuras de carbón como soporte de catalizadores es un tópico de mucha actividad por parte de la comunidad científica (Sheng-Shu *et al.* 2012) y de ahí se deriva nuestro interés.

Al ser la oxidación catalítica una tópico de investigación constante, se pretende incluir en los estudios actuales el desarrollo de nuevos catalizadores que resulten eficientes, que logren activarse a temperaturas relativamente bajas (próximas a la temperatura ambiente) y cuyos costos de producción sean competitivos.

En ese sentido, el presente trabajo aborda la síntesis de fases mixtas $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.1}\text{W}_{0.9}\text{O}_6$ y $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_6$ obtenidas por coprecipitación química que forman una solución sólida y soportándolas en los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y C^* .

Este proyecto representa una diferencia con respecto a los anteriormente descritos debido a que no se pretende exponer un reporte acerca de la preparación de mezclas de fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ó $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, ni tampoco se consideró la evaluación de mezclas de los sistemas $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$.

Por lo que nuestra hipótesis consistió en asumir que el molibdeno y el tungsteno presentarían un

efecto sinérgico favorable a la oxidación de CO al formar la solución sólida $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$. Al mismo tiempo, se buscó que los soportes propuestos proveyeran no solamente un medio para dispersar la fase activa, sino que llegaran a participar activamente en la reacción para facilitar el transporte de oxígeno hacia la superficie del catalizador. Adicionalmente se propuso encontrar el mejor soporte que brindara un buen rendimiento y que a su vez promoviera una dispersión adecuada y estabilidad térmica.

El objetivo planteado en el presente estudio fue encontrar la combinación adecuada del catalizador $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ -soporte ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ó C^*) que muestre el mejor valor de temperatura de activación y de conversión de CO a CO_2 .

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis

Los compuestos de $\text{Bi}_2\text{M}_{(x)}\text{W}_{(1-x)}\text{O}_6$ fueron preparados por co-precipitación química, mediante una variante experimental del método reportado por (Baerns 1997), el cual refiere únicamente la preparación de compuestos Bi_2MoO_6 . En nuestra experimentación hemos ajustado los valores de pH para provocar la precipitación simultánea de los elementos Mo y W. Las sales empleadas en la preparación de los compuestos fueron $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Los catalizadores se prepararon estequiométricamente y controlando el pH con HNO_3 [1M] ó NH_4OH [1M], para ajustar a un valor de pH = 5. El material resultante fue filtrado, lavado y sometido a secado (80 °C durante 12 h). La fase activa se incorporó gradualmente al soporte elegido, empleando como medio de disolución alcohol isopropílico y agitando continuamente en una proporción 10 % de fase activa por 90 % del soporte (w/w). Por último, los catalizadores fueron secados, pulverizados y calcinados durante 3 h a 500 ó 700 °C. Los soportes mixtos considerados en este estudio fueron $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Sigma-Aldrich) y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (Sigma-Aldrich), en relación 1:1 y carbón activado (Sigma-Aldrich).

Caracterización.

Para la determinación del área superficial se empleó un equipo RIG 100. La adsorción de nitrógeno se efectuó a -196 °C, por el método de un solo punto con base en el modelo de BET. Las muestras fueron pretratadas con un flujo de helio a 200 °C por 2 h antes de la adsorción con nitrógeno. El aparato se calibró con una muestra estándar de caolinita (CaO), para

medir áreas superficiales bajas. Para áreas superficiales altas, se utilizó una mezcla de sílica-alúmina como muestra estándar.

Los estudios de morfología y microanálisis de los catalizadores se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un sistema JEOL JSM 5300, acoplado con un analizador dispersivo de energía (EDAX) a un voltaje de 20 kV y 10^{-6} Torr de presión.

Los análisis por difracción de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro analítico Philips X'Pert a través de radiación Cu-K α en condiciones de voltaje de 40 kV y 30 mA de corriente. Previo al análisis los catalizadores fueron molidos en un mortero de ágata y pasados por malla 100, serie Tyler.

La reacción de oxidación fue llevada a cabo en un intervalo de temperatura de 100 a 450 °C, en un sistema de flujo continuo cuyo esquema se presenta en la **figura 1**. Se utilizó un reactor de cuarzo de 1 cm de diámetro exterior y un horno con programación de temperatura. Este consta de un cilindro vertical de 15.24 cm y una longitud de 17.78 cm. En su interior lleva un tubo de cuarzo de 2 cm de diámetro nominal el cual es calentado a través de una resistencia eléctrica de 16 ohms.

Para llevar a cabo la reacción se empleó una relación de flujo en volumen de 1/5 (CO/O₂), ambos diluidos en He al 95 %. La cantidad de catalizador utilizada fue de 0.2 g y los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases con una columna de acero inoxidable de 4 m de longitud y 1/8" de diámetro empacada con tamiz molecular 5 A operando isotérmicamente a 70 °C.

Con la intención de eliminar humedad y posibles residuos que hubiesen permanecido en el material antes de iniciar la reacción, los catalizadores fueron pretratados con un flujo de aire seco de 60 mL/min a 400 °C durante 1 h.

Para efectos de simplicidad se estableció la nomenclatura BiMo9W = Bi₂Mo_{0.9}W_{0.1}O₆, BiMoW1 = Bi₂Mo_{0.1}W_{0.9}O₆, S = SiO₂, A = Al₂O₃, T = TiO₂.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes que se observan en la **figura 2** confirman que la coprecipitación fue llevada a cabo adecuadamente, ya que el tamaño de grano de la fase activa en todos los catalizadores es menor de 1 μ m y de forma esférica. La distribución es homogénea y no se aprecia segregación preferencial. Los granos observados del soporte de A-S poseen forma esférica con un tamaño de partícula promedio de 25 nm (**Fig. 2a**). Los catalizadores que se aprecian depositados sobre el soporte de SiO₂-TiO₂ (**Fig. 2b**) oscilan entre 0.1-0.5 μ m con una dispersión homogénea de la fase activa. El C* empleado como soporte presenta una forma de canales y es el lugar en donde se aprecia que se deposita de mayor forma la fase activa. En este material se observa un tamaño de partícula inferior a 0.5 μ m (**Fig. 2c**). En cuanto a la dispersión y el tamaño de las estructuras logradas a 700 °C (**Fig. 2d, e y f**), no se distingue de manera significativa un cambio en comparación con los sistemas preparados a 500 °C. Adicionalmente las

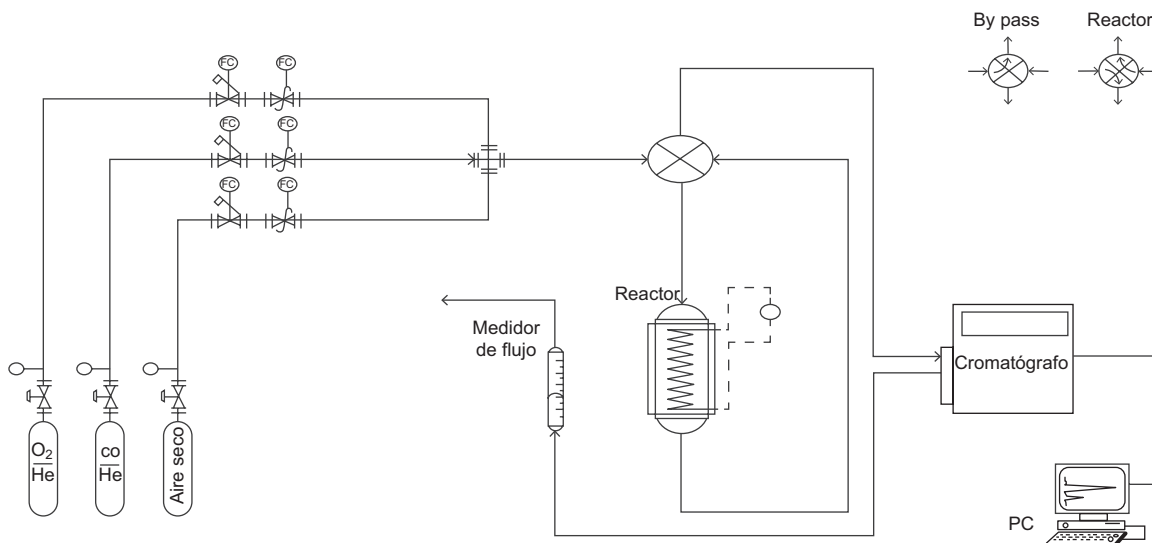


Fig. 1. Diagrama esquemático del sistema de reacción empleado

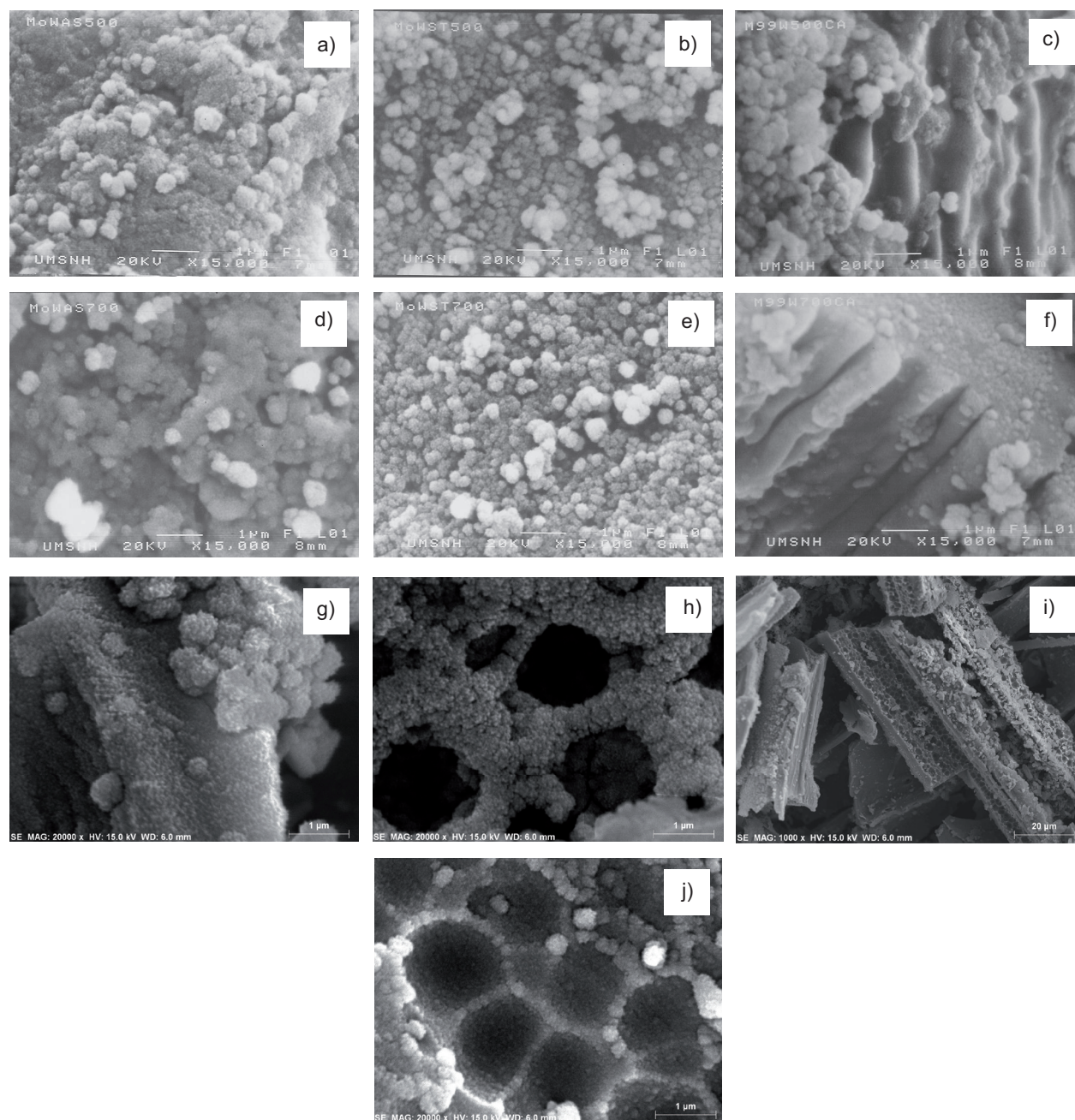


Fig. 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores soportados: a) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{A-S-500}^\circ\text{C}$, b) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{S-T-500}^\circ\text{C}$, c) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{C}^*-500^\circ\text{C}$, d) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{A-S-700}^\circ\text{C}$, e) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{S-T-700}^\circ\text{C}$, f) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{C}^*-700^\circ\text{C}$, g) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{C}^*-500^\circ\text{C}$, h) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{C}^*-500^\circ\text{C}$, i) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{C}^*-700^\circ\text{C}$, j) $\text{BiMo}_9\text{W}_1/\text{C}^*-700^\circ\text{C}$ A= Al_2O_3 , S= SiO_2 , T= TiO_2

figuras 2g y j muestran detalles de los catalizadores soportados en C^* preparados a 500 y 700 $^\circ\text{C}$, en las que se aprecia la estructura favorable muy porosa de los soportes de C^* . Por ejemplo, la figura 2h permite observar los poros de esta estructura con un diámetro de 1 mm. Estos poros permiten circular con facilidad a los gases reactivos y son una de las razones de su efectividad como soportes de

catalizadores. También se observa en las figuras 2i y j el interior de los canales de la estructura del sistema $\text{Bi}_2\text{Mo}_9\text{W}_1/\text{C}^*$ donde es posible distinguir la forma de la cavidad interna de estos compuestos, la cual presenta microcavidades cóncavas en las que se deposita la fase activa. Asimismo esta forma promoverá la turbulencia de los gases que atraviesan estas estructuras, contribuyendo a incrementar el contacto entre la fase activa y

los gases involucrados en la reacción. En general, se considera que los catalizadores son homogéneos en cuanto a su tamaño y a la dispersión de la fase activa.

Área superficial

Los resultados de área superficial se presentan en el **Cuadro I** para los compuestos Bi_2MoO_6 y Bi_2WO_6 puros sinterizados a las temperaturas de 500 y de 700 °C que se prepararon con el propósito de establecer una comparación con los sistemas soportados. Los valores para estos compuestos son relativamente bajos, pero son razonables de acuerdo con el método empleado de coprecipitación química (Ji Chul *et al.* 2008). Inicialmente se tiene un área de 4.8 m²/g para el compuesto Bi_2MoO_6 calcinado a 500 °C la cual disminuye a 2.5 m²/g debido al efecto de sinterización cuando se eleva la temperatura a 700 °C. Una tendencia similar se observa en el compuesto de Bi_2WO_6 que posee un valor inicial de área de 8.0 m²/g, el cual disminuye de manera inversa al ascenso de la temperatura a un valor de 5.3 m²/g. Este comportamiento es observado consistentemente en sistemas preparados por el método de estado sólido, para los cuales se reporta que los valores logrados por la ruta de estado sólido son siempre inferiores a la síntesis por coprecipitación química (Rangel *et al.* 2002, Le *et al.* 2005). Las diferencias que aquí se reportan son significativas, dado que los valores de área reportados por métodos similares por otros autores, oscilan entre 1 y 3 m²/g. Adicionalmente, podemos observar que como consecuencia del incremento en la temperatura de calcinación, los valores de área decrecen en 50 %.

CUADRO I. DATOS DE ÁREA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Temperatura (°C)
Bi_2MoO_6	4.76	500
Bi_2MoO_6	2.45	700
Bi_2WO_6	7.97	500
Bi_2WO_6	5.25	700
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.1}\text{W}_{0.9}\text{O}_6/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	273.79	500
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.1}\text{W}_{0.9}\text{O}_6/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	264.77	700
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.90}\text{W}_{0.1}\text{O}_6/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	267.98	500
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.90}\text{W}_{0.1}\text{O}_6/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	262.81	700
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.1}\text{W}_{0.9}\text{O}_6/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	81.63	500
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.1}\text{W}_{0.9}\text{O}_6/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	69.07	700
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.90}\text{W}_{0.1}\text{O}_6/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	67.07	500
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.90}\text{W}_{0.1}\text{O}_6/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	36.40	700
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.90}\text{W}_{0.1}\text{O}_6/\text{C}^*$	129.16	500
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.90}\text{W}_{0.1}\text{O}_6/\text{C}^*$	22.74	700

De manera contraria, los sistemas soportados muestran valores de área superficial muy superiores. Los catalizadores con mayores valores de área superficial fueron los soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, para las fracciones de molibdeno de 0.1 y 0.90, los cuales tienen área superficial entre 262 y 267 m²/g. El soporte más sensible con respecto a la temperatura de sinterización es el carbón, debido a que su área decrece de 129.2 m²/g a 22.7 m²/g para 500 y 700 °C, respectivamente. Al comparar los sistemas BiMo1W y BiMoW9 soportados, encontramos que el cambio de concentración de la fracción de molibdeno de 0.10 a 0.90 afecta apreciablemente a los catalizadores soportados en $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Lo anterior debido a que su área decrece en 17 % cuando los sistemas BiMo1W/S-T y BiMoW9/S-T son sinterizados a 500 °C. Este resultado es más notable cuando ambos catalizadores se sometieron a un calentamiento de 700 °C en el que se observa una reducción del 50 %.

Difracción de rayos X

Los resultados de difracción de rayos X se muestran en la **figura 3**. Con el propósito de verificar que los valores en el ángulo 2θ (grados) fueran interpretados de manera correcta y que en el caso de existir algún corrimiento (desplazamiento) no se atribuyese a un error de calibración del equipo, se analizó un estándar de KBr y se encontró que no presentaba desviaciones con respecto a los valores esperados. La **figura 3a** presenta los espectros de difracción de los catalizadores de molibdeno con fracción de 0.90 soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. En estos se identificó la formación de la fase ortorrómbica de Bi_2MoO_6 a la temperatura de sinterización de 500 °C. Es posible afirmar que existe un efecto de la temperatura de sinterización con respecto a la formación de la fase cristalográfica, dado que a una temperatura de 700 °C se estabiliza la fase monoclinica del Bi_2MoO_6 . Adicionalmente se observó que los valores correspondientes a las reflexiones de estos compuestos se encuentran desplazados ligeramente del valor reportado para este compuesto en la base de datos PCPDF-WIN 2010. Por ejemplo, la reflexión principal (131) para el sistema $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.90}\text{W}_{0.1}\text{O}_6/\text{A-S}$ aparece en un valor de 28.29 °(2 θ), mientras que de acuerdo con la tarjeta de difracción 21-0102, la reflexión que corresponde al compuesto Bi_2MoO_6 debería de aparecer en 29.31 °(2 θ), lo cual representa una diferencia considerable de 1.02 °(2 θ). Este desplazamiento se atribuye a la inclusión del W en la estructura del Bi_2MoO_6 . Este cambio observado no tiene una relación con el tipo de soporte empleado, sino más bien con el hecho de que el tungsteno afecta al ambiente electrónico del entorno del compuesto Bi_2MoO_6 .

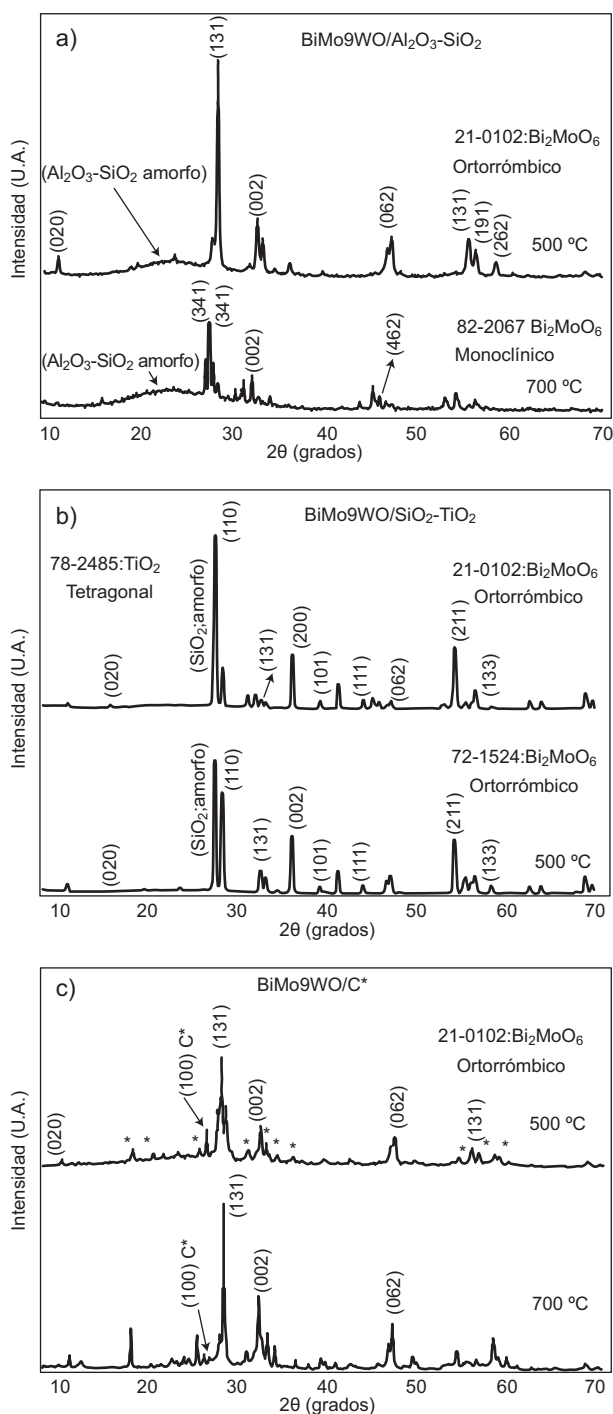


Fig. 3. Imágenes de difracción de rayos X para los catalizadores $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, soportados en a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, b) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y c) C^* .

Nuestras observaciones concuerdan con aquellas obtenidas recientemente por Voronkova *et al.* (2011) en las que se demuestran que las soluciones $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ preparadas por la ruta de estado sólido siguen un comportamiento lineal de acuerdo con la ley de

Vegard en las dimensiones cristalográficas de estos compuestos como función de la sustitución. La conclusión del trabajo de Voronkova *et al.* (2011) es que a medida que se incrementa el contenido de Mo, los parámetros a y c de la estructura ortorrómbica crecen, mientras que la dimensión b disminuye. Este comportamiento también coincide con los resultados obtenidos por otros autores cuando se preparan compuestos $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ por el método de síntesis hidrotérmica. En dichos resultados se reporta una tendencia similar en la evolución de los parámetros a , b y c en la que a medida que aumenta el contenido de Mo el volumen de la celda se incrementa (Zhang *et al.* 2011). En los casos mencionados se reporta un desplazamiento hacia la izquierda, es decir hacia valores bajos en el ángulo (2θ) tal como se aprecia en los resultados de esta investigación.

Desviaciones similares persisten en los espectros de difracción obtenidos para los sistemas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y C^* . Adicionalmente se distingue una reflexión de baja intensidad de tipo amorfo, la cual corresponde al soporte A-S empleado a ambas temperaturas de síntesis.

Para el caso del sistema BiMoW/S-T (**Fig. 3b**) se observó que se estabiliza únicamente la fase ortorrómbica del compuesto Bi_2MoO_6 . Este soporte muestra una fase más cristalina (reflexiones más agudas y de mayor altura) en comparación con el soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Para el catalizador soportado en C^* (**Fig. 3c**) se logró identificar la formación de la estructura ortorrómbica del Bi_2MoO_6 (fase γ) a baja temperatura, mientras que a 700 °C se encontró que predomina la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ pero que contiene cantidades menores de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (monoclínica). Asimismo se observó la presencia de una fase señalada como (*), la cual no fue posible identificar.

En las **figuras 4a-c** se muestran las imágenes generadas mediante el programa XCrystDen (Kokalj *et al.* 2003) que describen a las estructuras de Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_9\text{W}_1\text{O}_6$, y $\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{W}_9\text{O}_6$ en las que se asume la formación de una estructura ortorrómbica. La estructura inicial de Bi_2MoO_6 está compuesta por capas formadas por láminas octaédricas MO_6 y por capas Bi-O-Bi . Cada entidad MO_6 se encuentra conectada por medio de un átomo de oxígeno ubicado en una esquina del octaedro. Para el caso de los compuestos con sustitución $\text{Bi}_2\text{Mo}_9\text{W}_1\text{O}_6$ y $\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{W}_9\text{O}_6$ los elementos sustituyentes W ó Mo también forman láminas octaédricas que se alternan (**Fig. 4b y c**).

Actividad catalítica

Los resultados de actividad para la reacción de oxidación de CO en los diferentes catalizadores se muestran en las **figuras 5 a 8**. En la **figura 5** se han incluido las gráficas de actividad correspondientes

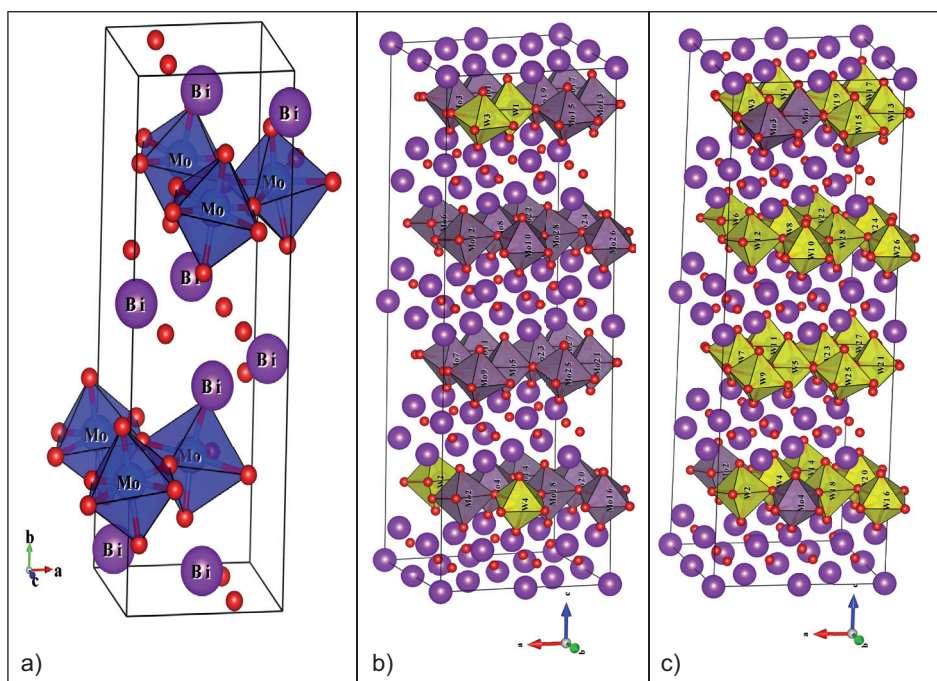


Fig. 4. Imágenes generadas mediante el programa XCrystDen (Kokalj *et al.* 2003). a) Bi_2MoO_6 , b) $\text{Bi}_2\text{Mo}_9\text{W}_1\text{O}_6$, c) $\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{W}_9\text{O}_6$.

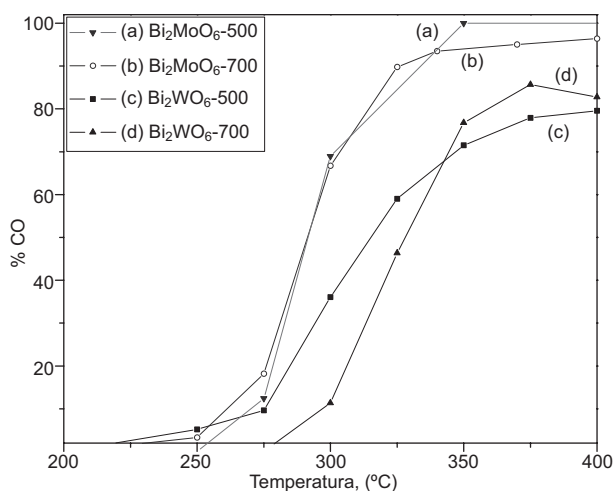


Fig. 5. Gráfico de conversión de monóxido de carbono como función de la temperatura para los compuestos Bi_2MoO_6 calcinados a 500 °C, figura a) y 700 °C figura b). Bi_2WO_6 preparados a 500 °C, figura c) y 700 °C, figura d)

a los compuestos Bi_2MoO_6 y Bi_2WO_6 calcinados a 500 y a 700 °C para establecer una comparación con respecto a los sistemas soportados. En este caso los compuestos de molibdato de bismuto alcanzan los mejores valores de conversión activándose a una temperatura de 275 °C. Sin embargo, el compuesto calcinado a 500 °C es el que logra una conversión del 100 % a una temperatura

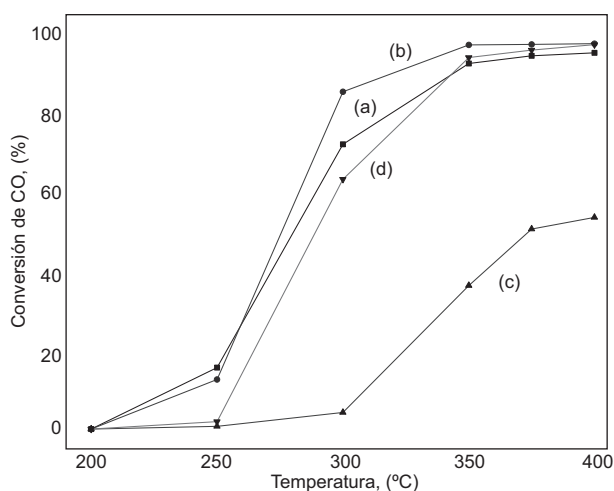


Fig. 6. Gráfico de conversión de monóxido de carbono como función de la temperatura para los compuestos $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. a) BiMo_1W_9 calcinado a 500 °C, b) BiMo_1W_9 calcinado a 700 °C, c) BiMo_9W_1 calcinado a 700 °C y d) BiMo_9W_1 calcinado a 500 °C

de 350 °C, en tanto que con el mismo tipo de compuesto calcinado a 700 °C se obtiene una conversión de 95 %. Ambos mantienen esta conversión de CO al incrementar la temperatura. Con respecto al Bi_2WO_6 , si bien el compuesto calcinado a 500 °C se activa a 275 °C, convierte únicamente el 85 % de CO a los 450 °C. Mientras que el catalizador preparado a

700 °C convierte eficientemente el CO hasta lograr un 80 % a los 375 °C, pero se desactiva a temperaturas superiores.

En la **figura 6** se muestran los resultados de actividad para el sistema BiMoW/A-S. Con excepción del catalizador BiMo9W/A-S calcinado a 700 °C que se activó a los 300 °C y que únicamente logró convertir CO en 50 % a temperatura de 400 °C, los demás catalizadores se activaron a temperatura próxima a 250 °C con conversiones entre 96 y 98 % a una temperatura cercana a los 375 °C. Lo anterior ocurrió tanto para el compuesto rico en W como el que contiene la mayor proporción de Mo. En este caso, de acuerdo con los resultados de los análisis de difracción de rayos X, se debe recordar que para el sistema BiMo9W/A-S, preparado a 700 °C se determinó que la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ es la que predomina. Por tanto, se concluye que existe un efecto adverso cuando la fase presente es únicamente la β .

En la **figura 7** se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores BiMoW/S-T. Estos catalizadores se activan a 250 °C. Los catalizadores BiMo9W preparados a ambas temperaturas muestran que cuando se lleva a cabo la reacción de oxidación se presenta una inflexión a 300 °C. Ésta es indicadora de que existen diferentes sitios de adsorción de las moléculas de CO y de O_2 que logran activarse a diferente temperatura. En el caso de los catalizadores BiMoW9 se aprecia la curva característica con forma de S. Sin embargo, todos los catalizadores permiten

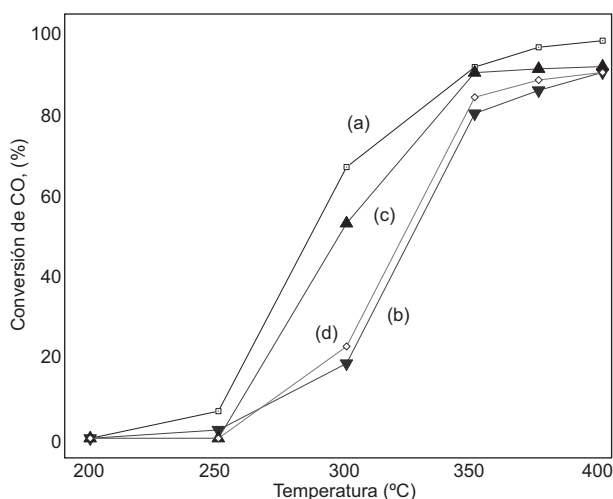


Fig. 7. Gráfico de conversión de monóxido de carbono como función de la temperatura para los compuestos $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6 / \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. a) BiMo1W9 calcinado a 500 °C, b) BiMo9W1 calcinado a 500 °C, c) BiMo1W9 calcinado a 700 °C y d) BiMo9W1 calcinado a 700 °C.

obtener conversiones del 90 % alrededor de los 350 °C. Únicamente mediante el compuesto BiMoW9/S-T se alcanza una conversión de 100 % a temperatura de 400 °C.

El análisis para los sistemas soportados en C^* revela que la mayor actividad catalítica se presenta en los compuestos con una fracción de Mo de 0.90. Por ejemplo se obtuvo una temperatura de activación de 100 °C para el compuesto BiMo9W1/ C^* preparado a 500 °C con una conversión de 98 % a una temperatura de 300 °C. Mientras que el compuesto BiMo9W1/ C^* se encuentra que se activa a temperatura de aproximadamente 120 °C, alcanzando una conversión de 90 % a temperatura de 300 °C (**Fig. 8**).

Al hacer una comparación del C^* con respecto a los sistemas mixtos soportados en A-S y S-T, se observa que el C^* es un factor determinante para reducir de manera importante la temperatura de activación. Esto se debe a que el carbón sirve como un soporte activo que promueve el reemplazo de electrones en la superficie del sistema BiMo9W1, además de dar lugar a la movilidad del oxígeno en los catalizadores BiMo9W1. Adicionalmente al relacionar estos resultados con aquellos obtenidos mediante difracción de rayos X, se observa que en estos catalizadores se encuentra presente la fase ortorrómbica, con excepción del compuesto BiMo9W1/A-S en la cual la fase predominante fue la monoclinica (β).

Se puede afirmar que el tipo de soporte, la relación Mo/W y la temperatura de síntesis juegan un papel importante en las propiedades estructurales y reactivas de estos sistemas. De ellos, la fase ortorrómbica del compuesto $\text{Bi}_2\text{Mo}_9\text{W}_1$ y el tipo de soporte son

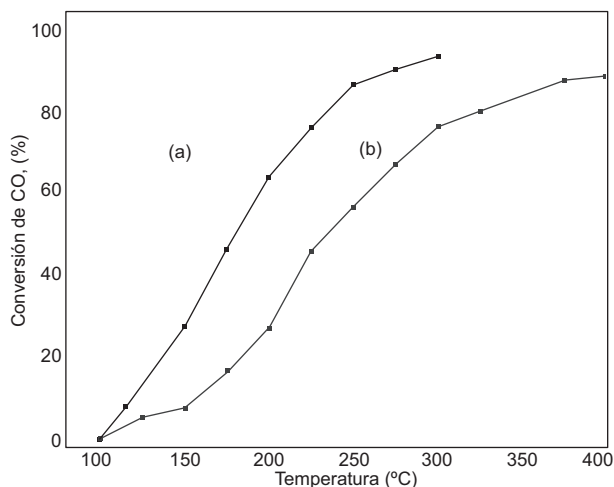


Fig. 8. Actividad catalítica de CO en presencia de (a) BiMo9W1O₆ / C^* calcinado a 500 °C, (b) BiMo9W1O₆ / C^* , calcinado a 700 °C.

los factores fundamentales para lograr conversiones elevadas a temperatura relativamente baja. El sistema Bi-Mo-W/C* es el que resulta más eficiente en el proceso de oxidación de CO.

Es clara la capacidad del C* como soporte activo que provee electrones adicionales al sistema BiMoW con lo cual se incrementa a su vez la capacidad de óxido reducción que hace más efectiva la oxidación del CO.

CONCLUSIONES

De los resultados hasta aquí expuestos se desprende que el mejor sistema catalizador-soporte es el $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6/\text{C}^*$, calcinado a 500 °C que se activó a los 120 °C, con una conversión del 90 % a los 300 °C. El uso del C* como soporte incrementó la movilidad del oxígeno y con ello su efectividad como catalizador. De acuerdo con otros resultados publicados, la temperatura de activación aquí lograda es la más baja para sistemas reportados Bi_2MoO_6 ó Bi_2WO_6 .

Para la mayoría de los casos se estabilizó la fase ortorrómbica (γ). En ningún caso se detectó la presencia de óxidos residuales por lo que se considera que se formaron soluciones sólidas verdaderas del sistema $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$. Es posible afirmar que estos catalizadores son muy eficientes en la conversión de CO a CO_2 .

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo técnico brindado por L. López Baños, del IIM-UNAM en la obtención de los datos de difracción de rayos X. A P. Huidobro del IF-UNAM por su apoyo en la determinación de la actividad catalítica. A F. Solorio del IIM-UMSNH por su colaboración en la obtención de las imágenes de microscopía de barrido.

REFERENCIAS

- Baerns M., Buyevskaya O. V., Kubik M., Maiti G., Ovsitser O. y Seel O. (1997). Catalytic partial oxidation of propane to acrolein. *Cat. Today*. 33, 85-96.
- Bullock R. M. (2010). *Catalysis without precious metals*. Wiley, Hoboken, Nueva Jersey, 306 p.
- Castillo S., Morán-Pineda M. y Gómez R. (2001). Reduction of NO by CO under oxidizing conditions over Pt and Rh supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ binary oxides. *Cat. Commun.* 2, 295-300.
- Castro A., Bégué P., Jiménez B., Ricote J., Jiménez R. y Galy J. (2003). New $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ solid solution: Mechanosynthesis, structural study and ferro-electric properties of the $x=0.75$ member. *Chem. Mater.* 15, 3395-3401.
- Colón G., Hidalgo M. C. y Navío J. A. (2002) A novel preparation of high surface area TiO_2 nanoparticles from alkoxide precursor and active carbon as additive. *Cat. Today*. 76, 91-101.
- Duc D. T., Ha H. N., Fehrmann R., Riisager A. y Le M. T. (2011). Selective oxidation of propylene to acrolein by silica-supported bismuth molybdate catalysts. *Res. Chem. Intermed.* 37, 605-616.
- Hill M. K. (2004). *Understanding Environmental Pollution. A Primer*. Cambridge University Press. Londres, Reino Unido. 468 pp.
- Imanaka N., Masui T., Imadzu H. y Yasuda K. (2011). Carbon monoxide oxidation at room temperature on $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ catalysts. *Chem. Commun.* 47, 11032-11034.
- Ji Chul J., Howon L., Heesoo K., Young-Min Ch., Tae Jin K., Seong Jun L., Seung-Hoon O., Yong Seung K. e In Kyu S. (2008). Preparation, characterization and catalytic activity of Bi-Mo-based catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene. *Res. Chem. Intermed.* 34, 827-833.
- Kokalj A. (2003). Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comp. Mater. Sci.* 28, 155-168.
- Labhsetwar N., Biniwale R.B., Kumar R., Rayalu S. y Devotta S. (2006). Application of supported perovskite-type catalysts for vehicular emission control. *Cat. Surv. from Asia*. 10, 55-64.
- Lee M. T., Craenenbroeck J. V., Van Driessche I. y Hoste S. (2003). Bismuth molybdate catalysts synthesized using spray drying for the selective oxidation of propylene. *Applied Catalysis A: General* 249, 355-364.
- Lee M. T., Van Well W. J. M., Stoltze P., Van Driessche I. y Hoste S. (2005). Synergy effects between bismuth molybdate catalyst phases (Bi/Mo from 0.75 to 2) for the selective oxidation of propylene to acrolein. *Applied Catalysis A: General* 282, 189-194.
- Lee M. T., Luong H. B., Van Well W. J. M., Van Driessche I. y Hoste, S. (2008). The synergy effect between gamma and beta phase of bismuth molybdate catalysts. Is there any relation between conductivity and catalytic activity?. *Cat. Today*. 131, 566-571.
- Maczka M., Ptak M., Kepinski L., Tomaszewski P. E. y Hanuza J. (2010). X-ray, SEM, Raman and IR studies of $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ prepared by Pechini method. *Vib. Spectrosc.* 53, 199.
- Pérez-Ororio G., Petranovskii V, Simakov A. (2006). $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ catalysts: effect of the sol-gel support composition. *Cat. Lett.* 110, 53-60.

- Rangel R., Bartolo-Pérez P., Gómez-Cortés A., Díaz G. y Galván D. H. (2001). Comparison between g- Bi_2MoO_6 and Bi_2WO_6 catalysts in the CO oxidation. *J. Mat. Synt. Proc.* 9, 207-212.
- Rangel R., Bartolo-Pérez P., Gómez-Cortés A., Díaz G. y Galván D. H. (2002). Study of microstructure and catalytic activity of g- Bi_2MoO_6 and Bi_2WO_6 compounds. *Surf. Rev. Lett.* 9, 1779-1783.
- Rangel R., Maya R. y García R. (2012). Novel $[\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2, \text{La}_{2-y}\text{Ce}_y\text{O}_3]/\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_6$ Catalysts for CO Oxidation at low temperature. *Catal. Sci. and Technol.* 2, 639-642.
- Rangel R., Bartolo-Pérez P. y Martínez E. (2012). Catalytic activity and X-ray photoelectron spectroscopy performance of $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_6$ solid solutions. *Catal. Sci. Technol.* 2, 847-852.
- Seinfeld J. H. y Pandis S. N. (2012). *Atmospheric Chemistry and Physics-From Air Pollution to Climate Change*. Wiley, Nueva York, 1232 p.
- Sheng-Shu D., Perathoner S. y Senti G. (2012). Catalysis on nano-carbon materials: Going where to?. *Cat. Today.* 186, 1-6.
- Voronkova V. I., Kharitonova E. P. y Rudniskaya O. G. (2011). Polymorphism and Properties of $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ Aurivillius Phases. *Inorg. Mat.* 47, 193-191.
- Wang L., Zhou Y., Liu Q., Guo Y. y Lu G. (2010). Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Cat. Today.* 153, 184-188.
- Zhang, L. y Zhu Y. (2011). Effects of Mo replacement on the structure and visible light induced photocatalytic performances of Bi_2WO_6 photocatalyst. *ACS Catal.* 1, 841-848.