

ÍNDICE

RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
RESUM	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Oxidación selectiva de hidrocarburos ligeros.....	3
1.2 Las olefinas en la industria petroquímica	4
1.2.1 Problemática del empleo de olefinas	7
1.3 Hidrocarburos saturados como alternativa al empleo de olefinas	9
1.4 Aspectos clave en la oxidación selectiva de alcanos ligeros sobre óxidos metálicos mixtos	11
1.5 Obtención de olefinas a partir de alcanos	17
1.6 Obtención de compuestos oxigenados a partir de alcanos.....	22
1.7 Oxidación y amoxidación selectiva de propano	25
1.7.1 Aspectos generales	25
1.7.2 Sistemas catalíticos para oxidación y amoxidación selectiva de propano	28
1.8 Catalizadores OMM de Mo-V para oxidación de propano a ácido acrílico	31
1.8.1 Antecedentes.....	31
1.8.2 Características de los catalizadores basados en OMM con Mo-V	33
1.8.3 Propiedades catalíticas de las fases M1 y M2	40
1.8.4 Síntesis de catalizadores basados en OMM con Mo y V.....	42
1.9 Cinética y mecanismos de reacción para la oxidación de propano a ácido acrílico.....	46
1.10 Objetivos y alcance de la Tesis.....	56
2. EXPERIMENTAL	59
2.1 Preparación de catalizadores	61

2.1.1	Preparación de catalizadores bronce con Molibdeno y Vanadio.....	61
2.1.1.1	Método hidrotermal.....	61
2.1.1.2	Método de co-precipitación.....	61
2.1.2	Preparación de catalizadores de pirofosfato de vanadilo (VPO)	62
2.1.3	Tratamientos térmicos de activación de catalizadores.....	63
2.1.3.1	Activación térmica en aire.....	63
2.1.3.2	Activación térmica en N ₂	64
2.1.3.3	Activación en condiciones de reacción.	64
2.1.4	Tratamientos después de la activación	65
2.1.4.1	Incorporación de promotores por impregnación	65
2.1.4.2	Eliminación de fases cristalinas por lavado	66
2.2	Técnicas de caracterización de catalizadores.	67
2.2.1	Análisis químico por AES-ICP.....	67
2.2.2	Determinación de la superficie específica (BET).....	68
2.2.3	Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA).....	70
2.2.4	Difracción de rayos X en polvo (DRX).....	71
2.2.5	Espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (RD UV-vis).....	74
2.2.6	Espectroscopía de absorción infrarroja (IR)	75
2.2.6.1	Procedimiento IR transmisión.....	76
2.2.6.2	Procedimiento FTIR de adsorbente-adsorbato.....	76
2.2.7	Espectroscopía Laser Raman (LSR).....	77
2.2.8	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	79
2.2.9	Espectroscopía XANES.....	80
2.2.10	Microscopía Electrónica.....	82
2.2.10.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos-X.....	83
2.2.10.2	Microscopía electrónica de Transmisión (TEM y HRTEM)	86
2.2.11	Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	88
2.3	Ensayos catalíticos.....	91
2.3.1	Sistema de reacción	91
2.3.2	Preparación del lecho catalítico	93

2.3.3	Descripción de un experimento o ensayo catalítico.....	94
2.3.4	Análisis de los productos de reacción.....	96
2.3.5	Parámetros descriptores de las propiedades catalíticas.....	99
2.3.6	Alcance de la reacción térmica u homogénea.....	100
3.	ÓXIDOS MIXTOS Mo-V-X CON Y SIN Nb.....	101
3.1	Catalizadores Mo-V-X (X= Sn, Sb, Bi ó Te)	103
3.1.1	Consideraciones generales.....	103
3.1.2	Resultados y discusión.....	104
3.1.2.1	Caracterización físico-química de los materiales.....	104
3.1.2.2	Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propano.....	115
3.2	Estudio preliminar sobre la incorporación de Nb en catalizadores Mo-V-X (X= Te ó Sb).....	117
3.2.1	Consideraciones generales.....	117
3.2.2	Caracterización físico-química de los materiales	120
3.2.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	125
3.2.4	Discusión.....	127
3.3	Efecto de la incorporación de Nb y/o ácido oxálico en la síntesis hidrotermal de catalizadores Mo-V-Te.....	130
3.3.1	Consideraciones generales.....	130
3.3.2	Caracterización físico-química de los materiales	131
3.3.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	141
3.3.4	Discusión.....	143
3.4	Conclusiones.....	146
4.	ÓXIDOS MIXTOS Mo-V-Sb PROMOVIDOS CON METALES ALCALINOS.....	149
4.1	Incorporación de metales alcalinos sobre catalizadores Mo-V-Sb mediante impregnación.....	154
4.1.1	Consideraciones generales.....	154
4.1.2	Caracterización físico-química de los materiales	155

4.1.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	160
4.1.4	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propeno.....	163
4.1.5	Discusión.....	166
4.1.5.1	Influencia de los metales alcalinos en la actividad y estabilidad térmica de catalizadores Mo-V-Sb.....	166
4.1.5.2	Influencia de los metales alcalinos en la selectividad a ácido acrílico de los catalizadores Mo-V-Sb.....	171
4.1.5.3	Sobre la relación atómica K/Mo óptima.....	176
4.2	Incorporación de metales alcalinos en el gel de síntesis.....	178
4.2.1	Consideraciones generales.....	178
4.2.2	Caracterización fisico-química de los materiales.....	179
4.2.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	193
4.2.4	Discusión.....	197
4.3	Influencia de los tratamientos térmicos de activación.....	205
4.3.1	Consideraciones generales.....	205
4.3.2	Caracterización fisico-química de los materiales.....	206
4.3.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	221
4.3.4	Discusión.....	224
4.4	Conclusiones.....	230
5.	CATALIZADORES Mo-V-Sb CON FASE M1 PURA.....	235
5.1	Aspectos clave del método de preparación.....	237
5.1.1	Consideraciones generales.....	237
5.1.2	Caracterización fisico-química de los materiales.....	239
5.1.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	251
5.1.4	Discusión.....	257
5.2	Catalizadores óxidos MoV-Sb-A con fase M1 pura (A= Li, Na, K, Rb ó Cs).....	260
5.2.1	Consideraciones generales.....	260

5.2.2	Caracterización fisico-química de los materiales	260
5.2.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	266
5.2.4	Discusión	269
5.3	Influencia del método de incorporación de potasio en catalizadores de fase M1 pura.	271
5.3.1	Consideraciones generales.....	271
5.3.2	Caracterización fisico-química de los materiales	272
5.3.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	282
5.3.4	Discusión	285
5.4	Conclusiones.....	288
6.	ÓXIDOS MIXTOS DE Mo y V PARA OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCANOS LIGEROS.....	293
6.1	Deshidrogenación oxidativa de etano (DHO).....	297
6.1.1	Consideraciones generales.....	297
6.1.2	DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Te-Nb	299
6.1.3	DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Sb impregnados con cationes de metales alcalinos	302
6.1.4	DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Sb preparados con cationes de metales alcalinos en el gel de síntesis	306
6.1.5	DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Sb con fase M1 pura	311
6.1.6	Discusión	315
6.2	Oxidación selectiva de n-butano.....	319
6.2.1	Consideraciones generales.....	319
6.2.2	Caracterización de catalizadores.....	320
6.2.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de n-Butano	322
6.2.4	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de 1-Buteno	325
6.2.5	Estudio mediante FTIR de 1-buteno adsorbido	329
6.2.6	Discusión	334

6.2.6.1	Sobre la naturaleza de las fases cristalinas.....	334
6.2.6.2	Sobre el esquema de reacción en la oxidación de n-butano.....	336
6.3	Estudio comparativo de la oxidación parcial de alcanos C ₂ -C ₄	339
6.3.1	Consideraciones generales.....	339
6.3.2	Discusión.....	340
6.4	Conclusiones.....	345
7.	CONCLUSIONES GENERALES.....	349
	GENERAL REMARKS.....	355
	BIBLIOGRAFÍA.....	361
	ANEXO I: Índice de Tablas, Esquemas y Figuras.....	375
	ANEXO II: Reactivos utilizados.....	393
	ANEXO III: Gestión de residuos.....	399
	ANEXO IV: Curriculum obtenido durante el período de Tesis doctoral....	405
	ANEXO V: Scientific publications from results obtained during the Thesis period and related with the present task.....	411