



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TESIS DOCTORAL

BRONCES DE ÓXIDO DE VANADIO COMO CATALIZADORES PARA LA ACTIVACIÓN SELECTIVA DE ENLACES C-H Y S-H

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA-CSIC)

Programa de Doctorado en Química Sostenible

Presentada por:

Lidia Ruiz Rodríguez

Dirigida por:

Prof. José Manuel López Nieto

Valencia, julio de 2020

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Hace seis años vine a Valencia para realizar la presente tesis doctoral en el ITQ con la ayuda de una beca FPI gracias al CSIC.

En este apartado quiero agradecer a todas esas personas que han formado parte de esta experiencia.

En primer lugar, quiero agradecer a mi director de tesis José Manuel López Nieto por confiar en mí y concederme la oportunidad de realizar la presente tesis, por introducirme en el mundo de la catálisis, enseñarme, guiarme y aconsejarme en todo momento. También tengo que agradecer al Profesor Fabrizio Cavani por permitirme realizar la estancia en el Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" bajo su supervisión, con la ayuda de Giada.

Gracias a Enrique Rodríguez Castellón por su confianza y aconsejarme realizar la tesis en el ITQ. También le estoy muy agradecida por enseñarme y ayudarme con la técnica XPS.

Agradezco muchísimo a los técnicos del ITQ por su gran labor y participación en la presente tesis, realizando las medidas de caracterización necesarias, y con la máxima rapidez posible, para el desarrollo de la investigación. Estoy muy gratificada de haber formado parte del grupo de investigación de José Manuel, un grupo ejemplar de compañerismo, éxito y trabajo en equipo: Dolo, Amada, Segundo, Dani, Alessandro, Nathalia, José y Agustín. Quiero dar las gracias a mis compañeros del ITQ por sus ayudas y horas compartidas en los laboratorios. Sobre todo, gracias a mis amigos: Marta, Nuria, Aída, Adrián, Eva, Yannick, Edi y Vicent, por los almuerzos, comidas, cenas, cervezas, buenos momentos de risas y charlas...

Quiero agradecer también a mi familia, especialmente a mis padres: Josefa y Salvador, por estar siempre tan cerca de mí a pesar de la distancia, escucharme, aconsejarme y ayudarme cuando siempre lo he necesitado y, por motivarme y apoyarme con gran ilusión para conseguir esta tesis.

Por último, quiero dar las gracias a la familia García por ser como mi segunda familia en Valencia, en especial Alberto por formar parte de esta etapa de mi vida, compartiendo buenos momentos juntos.

A todos ellos, muchas gracias.

RESUMEN

En los últimos años, debido al aumento de la contaminación global y su impacto sobre el medio ambiente, se ha puesto especial énfasis en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos respetuosos con el medioambiente. La síntesis de nuevos materiales, para su aplicación como catalizadores activos y selectivos en procesos de petroquímica y de eliminación de contaminantes, es uno de los campos de investigación más activo dentro del área de los procesos químicos. Entre los diferentes tipos de materiales, se ha puesto de manifiesto el interés en el desarrollo de catalizadores basados en óxidos mixtos no estequiométricos, empleados para reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos y de derivados de la biomasa, o incluso para la eliminación de contaminantes.

En la presente tesis doctoral se estudia, de forma comparativa, la síntesis y caracterización de bronce de óxidos de vanadio del tipo $M_xV_2O_5$ (donde $M = Na, Ag, Ca$ y Cu), en especial aquellos con estructura β - $M_xV_2O_5$ (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$), y su empleo como catalizadores para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental y para la oxidación parcial de etanol y metanol.

En primer lugar, se prepararon los catalizadores por el método hidrotermal y fueron caracterizados mediante el empleo de diferentes técnicas físico-químicas: adsorción de N_2 , DRX, TPR- H_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM), EDX y las espectroscopias Raman, FTIR y XPS. Los resultados de la caracterización mostraron que las características estructurales y texturales de los materiales sintetizados dependen del precursor metálico y de la relación M/V empleada en el gel de síntesis. Pero, además, ambos factores afectan de forma diferente dependiendo del metal y del bronce de óxido de vanadio estudiado.

A continuación, se estudió el comportamiento catalítico de materiales basados en bronce de óxido de vanadio, tales como β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$. Pero también, la influencia de la presencia de otras fases cristalinas (V_2O_5 , vanadatos metálicos y otros tipos de bronce de vanadio

RESUMEN

$M_xV_2O_5$) sobre la actividad catalítica y la selectividad para la reacción de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno. Los resultados que se exponen en la presente memoria, confirman que los bronce de óxido de vanadio con estructura monoclinica ($\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\beta'\text{-Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$) son activos y selectivos en la reacción de oxidación parcial de H_2S a azufre. Además, la actividad aumenta con la reducibilidad del bronce debido no sólo a la presencia de pares $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$, sino también, a la influencia del metal incorporado ($\text{M}^{n+}\cdots\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$) que afecta de manera diferente a las propiedades redox de los átomos de vanadio. Por otra parte, la caracterización de los catalizadores después de reacción muestra que la estructura cristalina de dichos bronce es estable durante la reacción, mientras que la presencia de otras fases (V_2O_5 o vanadato) da lugar a una disminución de la actividad catalítica y de la estabilidad de dichos catalizadores.

Finalmente, el estudio comparativo de la oxidación parcial de metanol y etanol sobre los bronce de óxido de vanadio ($\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\beta'\text{-Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$) confirman que estos materiales son también activos y selectivos a la formación del correspondiente aldehído, si bien el comportamiento catalítico (cuando comparamos la selectividad a altas conversiones de alcohol) depende no sólo de la habilidad redox de los átomos de vanadio (y la posible velocidad de reoxidación del catalizador durante la reacción), sino también de las características ácidas de estos materiales, impurezas de Na^+ y Ca^{2+} , y reactividad del alcohol. Del estudio de la transformación aeróbica de ambos alcoholes se desprende que la actividad catalítica para la conversión de etanol es mayor que para la conversión de metanol. Además, en general, la selectividad a formaldehído (a partir de metanol) o acetaldehído (a partir de etanol) es similar entre ellos, y también similar al V_2O_5 . Esto podría estar relacionado con la influencia del estado de oxidación de los átomos de vanadio en los catalizadores durante la reacción, lo que podría ser consecuencia de pequeños cambios con respecto a lo observado para la reacción de oxidación de H_2S . También se discuten las diferencias en el mecanismo de reacción para la transformación de ambas moléculas.

RESUM

Als últims anys, a causa de l'augment de la contaminació global i l'impacte sobre el medi ambient, s'ha posat especial èmfasi en el desenvolupament de nous processos catalítics respectuosos amb el medi ambient. La síntesi de nous materials, per a la seua aplicació com a catalitzadors actius i selectius en processos de petroquímica i d'eliminació de contaminants, el qual és un dels camps d'investigació més actiu de l'àrea dels processos químics. I, entre els diferents tipus de materials, s'ha posat de manifest l'interès en el desenvolupament de catalitzadors basats en òxids mixtes no estequiomètrics, empleats per reaccions d'oxidació parcial d'hidrocarburs i de derivats de la biomassa, o fins i tot per l'eliminació de contaminants.

En la present tesi doctoral s'estudia, de forma comparativa, la síntesi i caracterització de bronzes d'òxid de vanadi del tipus $M_xV_2O_5$ (on $M = Na, Ag, Ca$ y Cu), en especial aquells amb estructura β - $M_xV_2O_5$ (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$), i la seua utilització com a catalitzadors per a l'oxidació parcial de sulfurs d'hidrogen a sofre elemental i per a l'oxidació parcial d'etanol i metanol.

En primer lloc, es van preparar els catalitzadors pel mètode hidrotermal i van ser caracteritzats per la utilització de tècniques fisicoquímiques: adsorció de N_2 (S_{BET}), DRX, TPR- H_2 , microscòpia de barrejada (SEM), EDX i les espectroscòpies Raman, FTIR i XPS. Els resultats de la caracterització mostraren que les característiques estructurals i texturals dels materials sintetitzats depenen del precursor metàl·lic i de la relació M/V empleada en el gel de síntesi. Però a més a més, tots dos factors afecten de forma diferent depenent del tipus de metall i del bronze de òxid de vanadi estudiat.

A continuació, es va estudiar el comportament catalític de materials basats en bronzes d'òxid de vanadi, tals com β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$. Però, també l'influència de la presència d'impureses d'altres fases cristal·lines (com el V_2O_5 , vanadats metàl·lics i altres tipus de bronzes de vanadi

RESUM

$M_xV_2O_5$) sobre l'activitat catalítica i la selectivitat per a la reacció d'oxidació parcial de sulfur d'hidrogen a sofre elemental. Els resultats que s'exposen en la present memòria, confirmen que els bronzes d'òxid de vanadi en estructura monoclínic (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$) són actius i selectius en la reacció d'oxidació parcial de H_2S . I, a més a més, l'activitat augmenta en la reductibilitat del bronze degut no sols a la presència de parells V^{4+} - O - V^{5+} en aquests bronzes, sinó també la influència del metall incorporat ($M^{n+}\dots V^{4+}$ - O - V^{5+}) que afecta de manera diferent les propietats redox dels àtoms de vanadi. Per altra banda, la caracterització dels catalitzadors després de la reacció, mostra que l'estructura cristal·lina d'aquests bronzes és estable durant la reacció, mentrestant la presència d'altres fases (V_2O_5 o vanadat) dona lloc a la disminució de l'activitat catalítica i de l'estabilitat de aquests catalitzadors.

Finalment, l'estudi comparatiu de l'oxidació parcial de metanol i etanol sobre els bronzes de òxid de vanadi (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$) confirmen que aquests materials són també actius i selectius a la formació del corresponent aldehyd, si bé el comportament catalític (quan comparem la selectivitat a altes conversions d'alcohol) depèn no sols de l'habilitat redox dels àtoms de vanadi (i la possible velocitat de re-oxidació del catalitzador durant la reacció), sinó també de les característiques àcides d'aquests materials, impureses de Na^+ i Ca^{2+} , i reactivitat de l'alcohol. De l'estudi de la transformació aeròbica d'ambdós alcohols es desprèn que l'activitat catalítica per a la conversió d'etanol és major que per a la conversió de metanol. Aleshores, en general, la selectivitat a formaldehyd (a partir de metanol) o la selectivitat a acetaldehyd (a partir d'etanol) és similar entre ells, i també similar al V_2O_5 . Això podria estar relacionat amb la influència de l'estat d'oxidació dels àtoms de vanadi en els catalitzadors durant la reacció, el que podria ser conseqüència de xicotets canvis respecte a allò observat per a la reacció d'oxidació de H_2S . També es discuteix les diferències als mecanismes de reacció per a la transformació d'ambdues molècules.

ABSTRACT

In last years, the increase in global pollution and its negative impact on the environment has led to the development of new environmentally friendly catalytic processes. The synthesis of new materials, for application as active and selective catalysts in petrochemical and pollutant removal processes, it is one of the most active fields of research in the area of chemical processes. There is special interest in the development of catalysts based on non-stoichiometric mixed, used for partial oxidation reactions of hydrocarbons and biomass derivatives, or even for the removal of contaminants.

The present doctoral thesis presents a study, in a comparative way, on the synthesis and characterization of $M_xV_2O_5$ vanadium oxide bronzes (for $M = Na, Ag, Ca$ y Cu), specifically catalysts with structure β - $M_xV_2O_5$ (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ and β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$), and its use as catalyst in the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulphur and partial oxidation of ethanol and methanol.

Firstly, it was prepared the catalysts by hydrothermal method and the physico-chemical characterizations of catalysts have been determined by using: adsorption of N_2 , DRX, TPR- H_2 , scanning electron microscope (SEM), EDX, Raman spectroscopy, FTIR and XPS. The results of characterization showed that the structural and textural properties of the synthesized materials depend on the metal precursor and the M/V ratio used in the synthesis gel. But, in addition, both factors affect differently depending on the type of metal and the vanadium oxide bronze studied.

In a second step, the catalytic behaviour of materials based on vanadium oxide bronzes, such as β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ and β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$, were studied. Also, it has been studied the influence of the presence other crystalline phases (V_2O_5 , metal vanadate and other vanadium bronzes $M_xV_2O_5$) on the catalytic performance of these catalysts for the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulphur. The results have allowed us to confirm that the vanadium oxide bronzes with monoclinic structure (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ and β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$) are active and selective in the partial oxidation of H_2S to sulphur. In

ABSTRACT

addition, the catalytic activity increases with the catalyst reducibility, due not only to the presence of V^{4+} -O- V^{5+} pairs in these bronzes, but also to the influence of the incorporated metal ($M^{n+}\cdots V^{4+}$ -O- V^{5+}) that differently affects the redox properties of vanadium atoms. On the other hand, the characterization of the catalysts after reaction shows that the β - $M_xV_2O_5$ crystalline structure is stable during the partial oxidation of H_2S , while catalysts presenting other crystalline phases (V_2O_5 or vanadate) decrease both the catalytic activity and the stability of some catalysts.

Finally, a comparative study of the partial oxidation of methanol and ethanol (to formaldehyde and acetaldehyde, respectively) on vanadium oxide bronzes (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ and β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$) have confirmed that these materials are active and selective to the formation of the corresponding aldehyde. However, their catalytic behaviour (especially when comparing selectivity at high alcohol conversion) strongly depends not only on the redox ability of vanadium atoms (and the possible rate of catalyst reoxidation during the reaction), but also of the acidic characteristics of these materials, impurities of Na^+ or Ca^{2+} , and the reactivity of alcohols. The study of the aerobic transformation of both alcohols shows that the catalytic activity for the conversion of ethanol is greater than for the conversion of methanol. In addition, in general, similar results to formaldehyde (from methanol) or acetaldehyde (from ethanol) have been observed, presenting also selectivity to aldehyde similar to pure V_2O_5 . This could be related to influences on the oxidation states of vanadium atoms in the catalysts during the reaction, which could be as a consequence of small changes with respect to observed during the H_2S oxidation. Also, it was discussed the differences in the mechanism of reaction for the transformation of both methanol and ethanol.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA QUÍMICA VERDE.....	3
1.2. CATÁLISIS.....	5
1.3. CATÁLISIS HETEROGÉNEA: REACCIONES DE OXIDACIÓN PARCIAL SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS.....	9
1.4. CATALIZADORES DE VANADIO BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS.....	19
1.4.1. Catalizadores basados en pirofosfato de vanadilo, $(VO)_2P_2O_7$	20
1.4.2. Catalizadores VSbO con estructura tipo rutilo.....	24
1.4.3. Polioxometalatos con vanadio y estructura tipo Keggin.....	25
1.4.4. Catalizadores basados en bronce de molibdeno y vanadio, $MoV(M)O$	27
1.4.5. Bronces de óxidos mixtos de $MoVTe(Sb)NbO$	28
1.4.6. Catalizadores basados en bronce de wolframio y vanadio.....	31
1.5. BRONCES DE OXIDO DE VANADIO (VOB).....	32
1.5.1. Estructura cristalina del V_2O_5 y formación de bronce de óxido de vanadio.....	33
1.5.2. Estructura cristalina de la fase $\beta-M_xV_2O_5$	38
1.6. OBJETIVOS.....	41
REFERENCIAS.....	42

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. METODOLOGÍA.....	55
2.2. REACTIVOS.....	56
2.2.1. Gases.....	56
2.2.2. Líquidos.....	57
2.2.3. Sólidos.....	58

2.3. SÍNTESIS HIDROTÉRMAL.....	58
2.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	61
2.4.1. Difracción de Rayos-X (DRX).....	61
2.4.2. Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA).....	63
2.4.3. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (DR UV-Vis).....	64
2.4.4. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).....	65
2.4.5. Espectroscopia Raman.....	66
2.4.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	68
2.4.7. Resonancia paramagnética electrónica (EPR).....	69
2.4.8. Microscopía electrónica.....	71
2.4.9. Análisis textural. Isotermas de adsorción de nitrógeno.....	74
2.4.10. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	75
2.5. OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCOHOLES (METANOL Y ETANOL).....	76
2.5.1. Sistema de reacción.....	76
2.5.2. Ensayo catalítico.....	78
2.5.3. Análisis e identificación de los productos de reacción.....	78
2.5.4. Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.....	80
2.6. OXIDACIÓN PARCIAL DE SULFURO DE HIDRÓGENO A AZUFRE.....	82
2.6.1. Sistema de reacción.....	82
2.6.2. Ensayo catalítico.....	83
2.6.3. Análisis e identificación de los productos de reacción.....	83
2.6.4. Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.....	84
2.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS).....	85

REFERENCIAS.....	90
3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	
3.1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	93
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	97
3.2.1. Caracterización físico-química de los catalizadores Na-V-O.....	97
3.2.2. Caracterización físico-química de los catalizadores Ag-V-O.....	111
3.2.3. Caracterización físico-química de los catalizadores Ca-V-O.....	124
3.2.4. Caracterización físico-química de los catalizadores Cu-V-O.....	138
3.3. CONSIDERACIONES FINALES.....	149
REFERENCIAS.....	155
4. OXIDACIÓN PARCIAL DE SULFURO DE HIDRÓGENO	
4.1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	161
4.1.1. Proceso Claus Modificado.....	164
4.1.2. Eliminación de H ₂ S del gas de cola del Proceso Claus Modificado....	167
4.1.3. Oxidación catalítica selectiva de H ₂ S.....	168
4.2. CONSIDERACIONES PREVIAS.....	172
4.3. RESULTADOS CATALÍTICOS Y DISCUSIÓN.....	174
4.3.1. Oxidación parcial de H ₂ S con catalizadores Na-V-O.....	174
4.3.1.1. Estudio catalítico.....	176
4.3.1.2. Caracterización de los catalizadores Na-V-O antes de la reacción.....	178
4.3.1.3. Caracterización de los catalizadores Na-V-O después de la reacción.....	182
4.3.1.4. Discusión de los resultados.....	185
4.3.2. Oxidación parcial de H ₂ S con catalizadores Ag-V-O.....	186

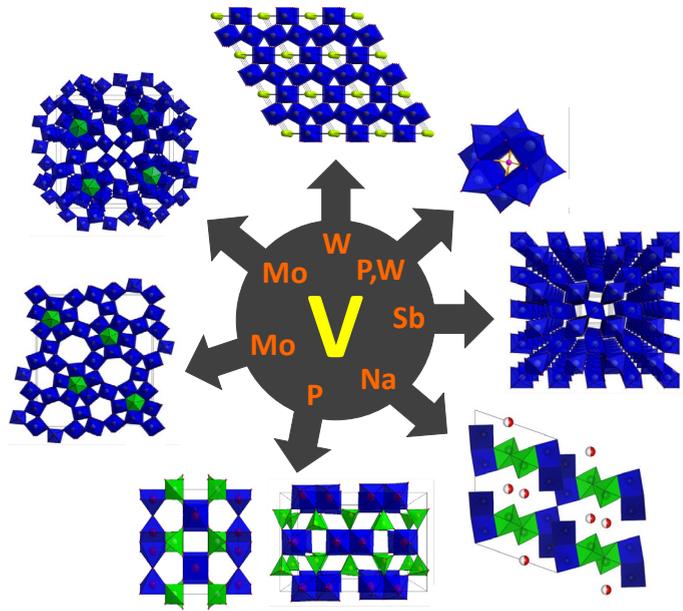
4.3.2.1. Estudio catalítico.....	188
4.3.2.2. Caracterización de los catalizadores Ag-V-O antes de la reacción.....	192
4.3.2.3. Caracterización de los catalizadores Ag-V-O después de la reacción.....	196
4.3.2.4. Discusión de los resultados.....	199
4.3.3. Oxidación parcial de H ₂ S con catalizadores Ca-V-O.....	200
4.3.3.1. Estudio catalítico.....	202
4.3.3.2. Caracterización de los catalizadores Ca-V-O antes de la reacción.....	206
4.3.3.3. Caracterización de los catalizadores Ca-V-O después de la reacción.....	208
4.3.3.4. Discusión de los resultados.....	210
4.3.4. Oxidación parcial de H ₂ S con catalizadores Cu-V-O.....	211
4.3.4.1. Estudio catalítico.....	212
4.3.4.2. Caracterización de los catalizadores Cu-V-O antes de la reacción.....	215
4.3.4.3. Caracterización de los catalizadores Cu-V-O después de la reacción.....	218
4.3.4.4. Discusión de los resultados.....	221
4.4. CONSIDERACIONES FINALES.....	222
REFERENCIAS.....	227
5. OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCOHOLES	
5.1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	233
5.2. CONSIDERACIONES PREVIAS.....	249
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	251

5.3.1. Oxidación parcial de alcoholes con catalizadores Na-V-O.....	251
5.3.1.1. Oxidación parcial de metanol.....	251
5.3.1.2. Oxidación parcial de etanol.....	256
5.3.1.3. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS).....	259
5.3.1.4. Discusión de los resultados.....	265
5.3.2. Oxidación parcial de alcoholes con catalizadores Ag-V-O.....	268
5.3.2.1. Oxidación parcial de metanol.....	268
5.3.2.2. Oxidación parcial de etanol.....	271
5.3.2.3. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS).....	274
5.3.2.4. Discusión de los resultados.....	276
5.3.3. Oxidación parcial de alcoholes con catalizadores Ca-V-O.....	279
5.3.3.1. Oxidación parcial de metanol.....	279
5.3.3.2. Oxidación parcial de etanol.....	282
5.3.3.3. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS).....	284
5.3.3.4. Discusión de los resultados.....	286
5.3.4. Oxidación parcial de alcoholes con catalizadores Cu-V-O.....	287
5.3.4.1. Oxidación parcial de metanol.....	288
5.3.4.2. Oxidación parcial de etanol.....	290
5.3.4.3. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS).....	292
5.3.4.4. Discusión de los resultados.....	293
5.4. CONSIDERACIONES FINALES.....	295
REFERENCIAS.....	308

6. CONCLUSIONES	315
ANEXO 1. ÍNDICE DE TABLAS, ESQUEMAS Y FIGURAS	321
ANEXO 2. PUBLICACIONES	341

INTRODUCCIÓN

Capítulo 1



1.1. LA QUÍMICA VERDE

En las últimas décadas se ha puesto de manifiesto cómo la actividad humana ha supuesto un aumento de la contaminación global, lo que está generando grandes problemas relacionados con el medio ambiente y su conservación, y el denominado cambio climático. Además, un consumo desaforado de materias primas y energía pone en peligro la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades. Es por esto que, desde hace ya algunos años, hayan aparecido nuevos enfoques para remediar, en lo posible, el impacto medioambiental actual. La creación de la Comisión por el Medio Ambiente y Desarrollo en 1983 por parte de Naciones Unidas dio lugar a la elaboración del concepto de sostenibilidad [1]. Así, el desarrollo sostenible se define como: “la satisfacción de las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades”.

Ya en la década de los setenta, del siglo pasado, se implementaron varias leyes ambientales, como la Ley de Aire Limpio (1970), la Ley de Agua Potable Segura (1974), la Ley de Control de Sustancias Tóxicas (1976), o la Ley de Aire Limpio y de Prevención de la Contaminación (1990), indicando la intención del gobierno americano por resolver los problemas a través de las regulaciones [2].

Es en este contexto que, a principio de los años noventa del siglo pasado, aparece el término de Química Verde (Green Chemistry) [3, 4], que posteriormente fue incorporado por la EPA (*Environmental Protection Agency* de Estados Unidos) y la EEA (*European Environmental Agency*) [5-7]. La Química Verde aparece como una nueva forma de enfocar la síntesis de sustancias químicas, y que tiene como objetivo desarrollar nuevos procesos químicos más amigables con la salud y el medio ambiente. Se trata de prevenir o, por lo menos, minimizar la contaminación desde su origen [3]. Es una filosofía que se aplica a todas las áreas de la química, no a una sola disciplina de la química, y trata de aplicar soluciones científicas innovadoras a problemas ambientales del mundo real.

La Química Verde se basa en 12 principios formulados originalmente a finales de los años 90 del pasado siglo por Paul Anastas y John Warner [3, 4] (**Figura 1.1**). Estos principios pueden resumirse en: 1) Prevención en la formación de subproductos; 2) Economía atómica; 3) Síntesis químicas menos peligrosas; 4) Diseño de productos químicos más seguros; 5) Empleo de disolventes y compuestos auxiliares más seguros; 6) Diseño de procesos con eficiencia energética; 7) Uso de materias primas renovables; 8) Reducción o eliminación de la derivatización; 9) Desarrollo de procesos catalíticos efectivos; 10) Productos degradables; 11) Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación; 12) Química más segura, para la prevención de accidentes.



Figura 1.1. Los 12 principios de la Química Verde. Adaptado de ref. [3, 4].

Estos principios de la Química Verde ofrecen una ruta estratégica para construir un futuro más sostenible. Se trata, por tanto, de un conjunto de principios que se deberían ir incorporando paulatinamente, lo que facilitará el desarrollo de procesos más respetuosos con el medio ambiente.

De entre estos principios, hay tres que están más directamente ligados a los estudios actuales para la mejora de la industria química: el empleo de materias primas sostenibles, el aumento de la selectividad (disminución de los subproductos) del proceso y, sobre todo, el empleo de la catálisis (lo que ha favorecido un mayor

interés en la síntesis de nuevos catalizadores más efectivos). A continuación, nos detendremos en este último aspecto.

1.2. CATÁLISIS

La importancia de la catálisis, y la síntesis de catalizadores efectivos para la industria química, quedó de manifiesto mucho antes de que aparecieran los conceptos de la Química Verde. Fue Berzelius (1836) el primero en emplear la palabra catálisis para explicar algunos resultados experimentales tales como la transformación de azúcares por ácidos, la descomposición del H_2O_2 o la oxidación de etanol a ácido acético con catalizadores de Pt [8, 9].

Si bien ya en el siglo XIX aparecen los primeros procesos industriales en los que se emplean catalizadores, es a partir de principios del siglo XX, y de manera más intensa a partir de la década de 1930, cuando se intensifica el desarrollo de procesos catalíticos industriales [5, 8, 9]. Hoy en día, los catalizadores se usan en todos los sectores de la industria química (**Figura 1.2**): Química básica, Refinación de petróleo, Petroquímica, Química Fina o en la eliminación de contaminantes.

En Química básica se emplean catalizadores en la síntesis de ácido nítrico, ácido sulfúrico, amoníaco, metanol o hidrocarburos aromáticos; en Refino, en procesos tales como el craqueo catalítico, alquilación, reformado catalítico, e hidrotratamientos; en Petroquímica y Química fina para la síntesis de intermedios químicos y polímeros. Para ello se cuenta con un gran número de materiales basados en metales y óxidos metálicos (másicos o soportados) con alta eficiencia.

Por último, en el caso de los procesos para la mejora del medio ambiente, el empleo de catalizadores está extendido a la eliminación de contaminantes (tales como NO, H_2S , CO e hidrocarburos) en fuentes móviles o estacionarias; como son los convertidores catalíticos para vehículos ligeros (gasolina) o para vehículos pesados (diésel), o los monolitos catalíticos para la eliminación de contaminantes en centrales térmicas, etc. [10-12].

En la actualidad, se estima que el empleo de catalizadores contribuye en la sexta parte del valor de las mercancías manufacturadas de los países industrializados, siendo 15 de los 20 productos químicos sintéticos de mayor producción en Estados Unidos producidos directa o indirectamente mediante procesos catalíticos. Además, los catalizadores desempeñan un papel cada vez más importante en la búsqueda y logro de un medio más limpio, no sólo mediante su uso en la eliminación de contaminantes, sino, también, por el desarrollo de procesos industriales más limpios que generen menos subproductos [13].



Figura 1.2. Sectores de la industria química que emplean catalizadores. Adaptado de ref. [13].

El uso de la catálisis es esencial para la viabilidad económica de la industria de fabricación de productos químicos. Además, el empleo de catalizadores es fundamental para controlar las emisiones de contaminantes gaseosos a la atmósfera, especialmente de automóviles y plantas de energía eléctrica. Más del 90% de todas las moléculas empleadas actualmente como combustibles para el transporte, en algún momento durante su fabricación, han pasado por un proceso catalítico, y aproximadamente el 80% de todos los productos químicos se fabrican con la ayuda de catálisis y más del 20% de todos los productos industriales dependen de alguna tecnología catalítica [14].

El volumen mundial de catalizadores fue de 6,647 millones de toneladas en 2015 [15]. Así, se ha estimado que el mercado mundial de catalizadores es de unos 28.567 millones de dólares, y se espera que alcance los 40.000 millones de dólares para 2022, con un crecimiento anual del 4,8% [15]. Atendiendo al sector empleado, vemos que el uso de catalizadores para la eliminación de contaminantes es, por el momento, el sector que tiene un mayor consumo de catalizadores (**Tabla 1.1**) [16, 17].

Tabla 1.1. Mercado mundial de catalizadores 2003-2009 (en millones de dólares) [16].

Sector	2003	2006	2009	Incremento (2003-09)
Refino	2,464	2,682	2,946	3,3%
Petroquímica	2,195	2,340	2,491	2,2%
Polímeros	2,568	2,999	3,425	5,6%
Química Fina e Intermedios	1,276	1,621	1,965	9,0%
Eliminación contaminantes	3,581	5,028	5,704	9,9%
Total	12,084	14,670	16,531	6,1%

Según el tipo de catalizador, el mercado de catalizadores se divide en: metales, zeolitas, óxidos y sulfuros de metales de transición (estequiométricos o no estequiométricos), materiales organometálicos y enzimas. En el caso de catalizadores heterogéneos es posible clasificarlos en función de las propiedades responsables de su comportamiento catalítico. Así, los catalizadores pueden clasificarse en tres grandes grupos [13]:

i) Catalizadores con propiedades redox, usados en reacciones de oxidación (parcial o total), hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis, o halogenación. La característica principal de estos catalizadores es la presencia de elementos de metales de transición (en forma de sales, complejos, sulfuros, cloruros, óxidos o metales) [8, 13].

ii) Catalizadores con propiedades ácido-base, útiles en reacciones de alquilación, hidratación, deshidratación, oligomerización, craqueo, transferencia de

H e isomerización, en los que algunos aniones (cloruro, sulfato, fosfato, etc.) o los materiales zeolíticos han adquirido una especial importancia [18, 19].

iii) Catalizadores polifuncionales, como es el caso de los materiales usados en el reformado, la oligomerización o la aromatización de parafinas. Son, en general, una mezcla de metales y/o óxidos metálicos con propiedades redox y ácido-base [13, 20, 21].

En la **Tabla 1.2** se muestran algunas de las reacciones catalíticas más importante en la industria petroquímica [22], en el que los óxidos metálicos (puros o soportados) son los catalizadores o precursores de catalizadores.

Tabla 1.2. Principales procesos industriales en petroquímica usando catalizadores de óxidos metálicos o soportados [9, 22].

Reacción	Catalizador
Reformado con vapor de hidrocarburos (para formar CO + H ₂)	Ni/Al ₂ O ₃
Reformado seco de metano (para formar CO ₂ + 2H ₂)	Ni/Al ₂ O ₃
Water gas shift (para formar CO ₂ + H ₂)	Óxido de hierro/óxido mixto Zn, Cu, Cr
Síntesis de metanol a partir de CO + CO ₂ + H ₂	Cu-Zn-O/Al ₂ O ₃
Reformado con vapor de metanol (para formar CO ₂ + 3H ₂)	Cu-Zn-O/Al ₂ O ₃
Metanol a hidrocarburos (proceso MTG)	Zeolita (H-MFI)
Metanol a olefinas ligeras (proceso MTO)	Zeolita (Chabazita o SAPO-34)
Metátesis de olefinas	Re-O, Ru-O & W-O
Deshidrogenación de alcanos (C ₂ -C ₅) a olefinas	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ o Pt/Al ₂ O ₃
Deshidrogenación/aromatización catalítica de alcanos C ₃ -C ₄ a compuestos aromáticos (proceso Cyclar)	Pt/Zeolita (Ga-MFI)
Hidrogenación de ácidos carboxílicos (aromáticos) a aldehídos	ZrO ₂
Hidrodesulfuración de destilados de petróleo	Co-Mo-O, Ni-Mo-O, Ni-W-O/γ-Al ₂ O ₃
Gas de síntesis (CO + H ₂) a hidrocarburos (combustibles)	Co soportado y catalizador de Fe (FT)
Isomerización de parafinas (C ₅ -C ₁₂)	WO _x /ZrO ₂ o SO ₄ /ZrO ₂
Epoxidación de olefinas	Titanosilicato (TS-1)
Oxidación parcial de metanol a formaldehído	Ag/SiO ₂ o Fe ₂ (MoO ₄) ₃
Amoxidación de propileno a acrilonitrilo	Mo-Bi-O (multicomponentes)
Oxidación de acroleína a ácido acrílico	Mo-V-W-Cu-O
Oxidación de <i>n</i> -butano a anhídrido maleico	(VO) ₂ P ₂ O ₇
Oxidación de <i>o</i> -Xileno a anhídrido ftálico	V ₂ O ₅ /TiO ₂ (anatasa)
Etileno + HCl + O ₂ (a dicloroetano)	ZnO, Cr ₂ O ₃ , CuO
Oxidación de SO ₂ a SO ₃ (para producir H ₂ SO ₄)	Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ o α-Al ₂ O ₃
Oxidación de H ₂ S a SO ₂ y H ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ o α-Al ₂ O ₃
Reducción catalítica (SCR) de NO _x	V ₂ O ₅ + (WO ₃ o MoO ₃)/TiO ₂
Reducción catalítica (SCR) de NO _x a alta temperatura	Cu/Zeolita (chabazita)
Eliminación de gases en tubo de escape de vehículos	Pt-Rh-Pd

1.3. CATÁLISIS HETEROGÉNEA: REACCIONES DE OXIDACIÓN PARCIAL SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS

En las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos, los átomos de oxígeno se incorporan a moléculas inorgánicas u orgánicas con la formación de aldehídos, cetonas, anhídridos, ácidos, hidroperóxidos y epóxidos. También, las reacciones de inserción oxidativa de nitrógeno (reacciones de amoxidación), en presencia de mezclas oxígeno/amoníaco, con formación de nitrilos son consideradas como reacciones de oxidación, así como la transformación de enlaces C-C en enlaces C=C y de enlaces C-H en C=O, con la formación de agua (deshidrogenación oxidativa) [13, 23-26]. Pero, las reacciones de oxidación parcial también se emplean en procesos de eliminación de contaminantes. Un caso claro es la transformación de sulfuro de hidrógeno en azufre, catalizada por óxidos metálicos [27, 28].

Los procesos de oxidación catalítica selectiva de hidrocarburos son de gran importancia en Petroquímica para la producción de intermedios y/o monómeros en la industria de polímeros: cloruro de vinilo, óxido de etileno, acroleína, ácido acrílico, acrilonitrilo, ácido metacrílico y metacrilatos, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, etc. Aproximadamente el 50% de los principales productos químicos y más del 80% de los monómeros se sintetizan por medio de al menos una etapa de oxidación catalítica selectiva heterogénea [8, 9, 24-26, 29, 30].

Si bien, durante gran parte del siglo XX la mayoría de los estudios se habían centrado en la oxidación selectiva de olefinas e hidrocarburos aromáticos (en particular la oxidación de propeno a acroleína y la amoxidación de propeno a acrilonitrilo) [30, 31], a partir de la última década del siglo XX se intensificaron los estudios sobre la oxidación parcial de alcanos ligeros (C_2 a C_4), bien hacia la obtención de olefinas C_2 - C_4 (mediante procesos de deshidrogenación oxidativa de alcanos) o hacia la formación de aldehídos y ácidos carboxílicos (mediante procesos de oxidación parcial de alcanos) [31-35]. Y, más recientemente, hacia la transformación selectiva de derivados de la biomasa [25, 26, 36-39].

Durante estas últimas cuatro décadas, se han ido conociendo con mayor detalle la naturaleza de los centros activos y los mecanismos de reacción de muchos de los procesos de oxidación parcial, lo que ha favorecido la mejora sustancial de muchos de los procesos industriales [25-30, 40-50]. Pero, también, existe un mayor conocimiento de los factores esenciales que se deberían controlar en la preparación de nuevos catalizadores [6, 7, 51-53].

En el caso de catalizadores para procesos de oxidación parcial, R.K. Grasselli [54, 55] propuso siete factores (“Seven Pillars”) claves a considerar en el diseño apropiado de catalizadores efectivos para las reacciones de oxidación:

i) El oxígeno de la red del óxido metálico puede actuar como un agente oxidante más versátil y selectivo para los hidrocarburos que el oxígeno molecular (generalmente implicado en procesos de oxidación total).

ii) Los enlaces M-O y M=O del óxido metálico no deben ser débiles (ya que favorecen la oxidación total) ni demasiado fuerte (que causan la inactividad). Las propiedades óptimas, generalmente se encuentran en óxidos anfóteros covalentes como, por ejemplo: molibdatos, antimoniatos, vanadatos...

iii) Una estructura cristalina adecuada acomodará de forma más efectiva los enlaces M-O de fortaleza intermedia y las vacantes aniónicas (reducción) sin colapso estructural, proporcionando una transferencia rápida de electrones, vacantes y la difusión de especies oxígeno (lo que permite un mecanismo de oxidación-reducción, redox, sin que la estructura colapse).

iv) Unas propiedades redox del óxido metálico en las que la eliminación del oxígeno de la red durante la etapa de oxidación de los hidrocarburos le siga una rápida reincorporación de especies oxígeno (regeneración de los centros activos por oxígeno gaseoso, directo o indirecto).

v) Multifuncionalidad: los óxidos metálicos catalíticamente eficaces son generalmente multimetálicos (al menos bimetálicos) y multifuncionales (al menos

bi-funcionales, por ejemplo, capaces de abstracción de α -H y de la inserción de especies O^-/NH^-).

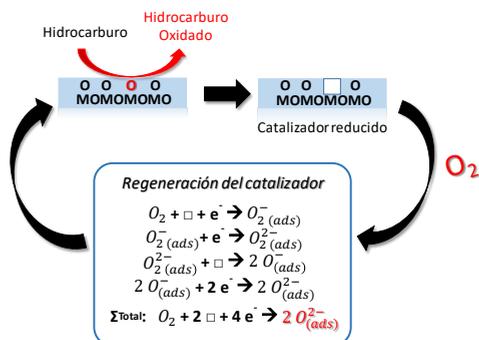
vi) Aislamiento de sitios activos para evitar la combustión. Los átomos de oxígeno de la red (sitios catalíticamente activos) deben distribuirse en la superficie de un catalizador de oxidación selectiva en una disposición que proporcione la limitación del número de oxígenos activos en agrupaciones aisladas (dominios).

vii) Cooperación de fases en un catalizador multicomponente o catalizador soportado: cuando las funciones catalíticas claves no se pueden incorporar en una sola estructura cristalina, se pueden tener dos o más fases cristalinas (que contengan funciones complementarias) para cooperar entre sí (epitaxia/capas).

En los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos, el principal mecanismo de reacción está basado en un modelo de oxidación-reducción, redox o Mars-van Krevelen (MvK) [56]. En este caso, el reactivo (hidrocarburo) se oxida con las especies de oxígeno activo (O^{2-}) de la superficie del catalizador. Para completar el ciclo y regenerar el catalizador, el oxígeno de la fase gaseosa (O_2) se incorpora a la estructura cristalina para llenar las vacantes que dejan las especies de oxígeno de la red (O^{2-}) [6, 7], de acuerdo con el **Esquema 1.1**.

La reoxidación del catalizador no suele ser simple y generalmente requiere que las vacantes de oxígeno en el catalizador emigren hacia la superficie del catalizador (donde tiene lugar la disociación del oxígeno molecular). En una segunda etapa, los átomos de oxígeno de la fase gaseosa (O_2), se adsorben (de forma disociativa o no disociativa) formándose especies activas de oxígeno (O^- y O_2^-), las cuales se incorporarán en la estructura cristalina del catalizador. Las especies de oxígeno selectivas en las reacciones de oxidación selectiva son especies oxígeno O^{2-} (de la superficie del catalizador), las cuales van a ser las responsables del ataque al enlace C-H del hidrocarburo (etapa que en muchas reacciones es la etapa limitante), lo que afecta a la actividad catalítica. Además, estas especies O^{2-} también se pueden incorporar al hidrocarburo para formar el producto de oxidación parcial, por lo que

la naturaleza de los centros M-O y M=O también definen la selectividad al producto deseado [57].



Esquema 1.1. Mecanismo Mars-van Krevelen (MvK).

El mecanismo redox o MvK, que se propuso inicialmente para la oxidación de hidrocarburos mono y poli aromáticos sobre catalizadores basados en óxido de vanadio [56], se generalizó posteriormente a otros sustratos (tales como olefinas, alcoholes o alcanos) y a otros tipos de catalizadores, no sólo considerando óxidos metálicos simples (tales como óxido de molibdeno, óxido de cerio, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de cromo, etc.), sino también en óxidos metálicos mixtos (basados en molibdatos, antimoniatos, o vanadatos metálicos) [27-30, 32, 38, 40-50].

Por tanto, las propiedades estructurales de los óxidos metálicos M_xO_y confieren una selectividad específica en reacciones de oxidación. Estas propiedades dependen de la naturaleza de los pares redox Mⁿ⁺/M^{(n-p)+}, pero, también, de la longitud, fuerza y energía de los enlaces M-O, el grado de agregación de los átomos del metal, y la presencia de defectos aniónicos (vacantes o exceso de aniones, en particular O²⁻) y/o catiónicos (vacantes o exceso de catión) [31]. Por otra parte, la movilidad de las especies de oxígeno en la superficie o en el interior de las partículas

del catalizador es también una característica importante del catalizador (ya que van a favorecer una mayor/menor regeneración de los centros activos) [27-31, 38].

Los catalizadores de oxidación selectiva generalmente contienen un catión de metal de transición tal como Mo, V, y, en menor medida, W, Ti, Cr o Mn [27-31, 38-50]. En el caso de los oxocaciones como el catión vanadilo (VO^{2+}) o el catión molibdenilo (MoO_2^{2+}), aparecen diferentes tipos de enlaces entre el vanadio o molibdeno y los átomos de oxígeno (presencia de enlaces M-O y M=O de diferente longitud de enlace). Por otra parte, los cationes V^{5+} ó Mo^{6+} pueden encontrarse en un entorno octaédrico (rodeados de seis especies O^{2-} , formando algún enlace doble V=O ó Mo=O), o tetraédrico (rodeados de cuatro especies O^{2-} , y un menor carácter de enlace doble V=O ó Mo=O). Pero, en el caso de los cationes con un entorno octaédrico, el enlace $\text{V}\cdots\text{O}$ ó $\text{Mo}\cdots\text{O}$ en posición trans al doble enlace V=O ó Mo=O, respectivamente, es más largo y su energía de enlace es más débil. Por lo tanto, estos oxígenos se pueden retirar fácilmente, pasando la coordinación del V^{5+} o del Mo^{6+} a ser del tipo pirámide cuadrada (con cinco enlaces M-O²⁻).

Otra característica importante de estos elementos es que los entornos octaédricos (VO_6) en óxidos con diferente estado de oxidación (como, por ejemplo, V_2O_5 y V_2O_4) son muy similares. Pero, comparado con las especies V^{5+} , los enlaces $\text{O}=\text{V}^{4+}$ y $\text{V}^{4+}\cdots\text{O}$ son más largos y débiles, y el volumen del octaedro cambia muy poco. Por lo tanto, en una primera aproximación, se puede esperar una transferencia de electrones más fácil: pares $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$ o $\text{Mo}^{6+} \leftrightarrow \text{Mo}^{5+}$ ($r_i = 0,059$ nm y $0,061$ nm para Mo^{6+} y Mo^{5+} , respectivamente) y, por tanto, unas propiedades catalíticas algo diferentes [31].

Sin embargo, y aunque todos los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos pueden explicarse mediante un proceso redox, o Mars-van Krevelen. En algunos casos, hay que tener en cuenta otros mecanismos de reacción de oxidación, que pueden estar facilitando la etapa determinante de la velocidad de reacción. En este sentido, en las reacciones de oxidación selectiva en fase gaseosa

existen principalmente tres mecanismos de reacción diferentes (**Figura 1.3**): el modelo redox o Mars-van Krevelen, el modelo de Langmuir-Hinshelwood y el modelo de Eley-Rideal.

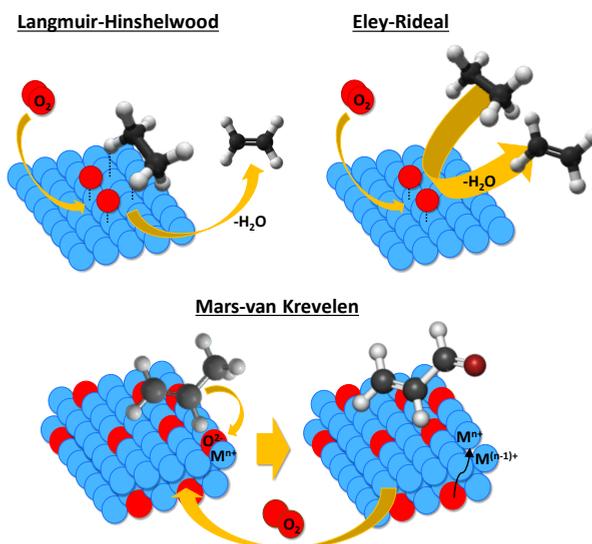


Figura 1.3. Mecanismos de oxidación selectiva en fase gaseosa. Adaptado de ref. [58, 59].

La mayoría de las reacciones superficiales proceden a través de un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood donde dos especies, a (que podría ser O_2) y b (hidrocarburo) que han sido quimisorbidos en la superficie del catalizador, reaccionan para formar un producto que finalmente se desorbe de la superficie del catalizador. En cambio, en el mecanismo de Eley-Rideal, uno de los reactivos en fase gaseosa (hidrocarburo) reacciona directamente con una especie adsorbida (O_2), para, posteriormente, el producto de la reacción se desorba [58, 59].

Si bien durante la segunda parte del siglo XX fueron los catalizadores basados en óxido de molibdeno y molibdatos metálicos [27, 28, 30, 34, 38], y en menor medida de antimoniatos [27, 28, 34, 38] o telluromolibdatos metálicos [27, 28, 34, 38, 60], los materiales más estudiados para reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos, en los últimos treinta años el vanadio parece el elemento de mayor

interés en reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos saturados [6, 7, 25-30, 35, 38-49] o de compuestos derivados de la biomasa [25, 26, 37]. En la **Tabla 1.3** se muestra una amplia gama de reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos de interés industrial estudiadas en los últimos años.

Tabla 1.3. Ejemplos de reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos.

Substrato	Producto	Catalizador	Campo de estudio
Metanol	Formaldehído	Ag o Mo-Fe-O	Industrial
Etano	Etileno	MoVTeNb, Promotores NiO	Investigación
	Acetaldehído	Mo/SiO ₂ Molibdato de alcalinos	Investigación
	Ac. Acético Cloruro de vinilo	Pd-Mo/V/Nb Cu/Cl/Ce	Planta Piloto Planta Piloto
Etileno	Óxido de etileno	Ag-K-Cl/Alúmina	Industrial
	Acetaldehído	Pd, Cu, Ag	Industrial
	Ácido Acético	Pd/POM	Industrial
	Acetato de vinilo	Pd/Cu	Industrial
	Cloruro de vinilo	Pd-Cu/Cl/Ce	Industrial
Propano	Propileno	V/Silicato V/Mg/O (Mg ₂ V ₂ O ₇)	Investigación Investigación
		Óxido de propileno	TS-1
	Acroleína	(Ag)BiMoV	Investigación
	Acrilonitrilo	V/M/Sb/O (VSbO ₄ -Rutilo) M = Al, W, Sn...	Demostración
	Ácido Acrílico	MoV/(Te,Sb)/Nb ((Te ₂ O)Mo ₂₀ O ₅₇) MoV/(Te,Sb)/Nb (Ortorrómico)	Planta Piloto Planta Piloto
		V/P/Mo/O (POM tipo Keggin, A ₄ Mo ₁₁ VPMoO ₄₀); M = H ⁺ , Cs ⁺ ...	Investigación
Propileno	Óxido de propileno	TS-1 Au/TiO ₂	Industrial Investigación
		Acroleína	Bi-Mo-(Fe,Co,K)
	Acrilonitrilo	Bi-Mo-(Fe,Co,K)	Industrial
	Ácido Acrílico	Bi-Mo-(Fe,Co,K) + MoVW	Industrial
<i>n</i> -Butano	Anhídrido maleico	V-P-O	Industrial
	Acrilonitrilo	V-P-O ((VO) ₂ P ₂ O ₇)	Industrial
	Butadieno	V ₂ O ₅	Investigación
1-Buteno	Anhídrido maleico	VPO	Industrial
Butilenos	Butadieno	Bi-Mo	Industrial
Isobutano	Isobuteno	VO _x /Soportado	Investigación
	Metacroleína	Mo-V-O, POM	Investigación
	Ácido Metacrílico	Sn-Sb-O, POM	Investigación
Isobuteno	Metacroleína	Bi-Mo-(Fe,Co,K)	Industrial
	Ácido Metacrílico	Bi-Mo-(Fe,Co,K) + MoVW	Industrial
Benceno	Anhídrido maleico	V-Mo-O	Industrial
<i>o</i> -Xileno	Anhídrido ftálico	VO _x /TiO ₂	Industrial
<i>p</i> -Xileno	Ácido Tereftálico	Acetatos (Co, Mn, Br)	Industrial
Ciclohexano	Cicloexanol/ona	Acetatos (Co, Mn)	Industrial
Glicerol	Ácido Acrílico	W/V/O (A _n BO _x , bronce hexagonal) A = Na ⁺ , Cs ⁺ ...; B = W, V, Mo, Nb	Investigación

Catalizadores con vanadio

El vanadio es uno de los metales más abundantes en la naturaleza y aparece en, aproximadamente, 152 minerales diferentes, dado que es un elemento que presenta diferentes estados de oxidación [61]. Los óxidos de vanadio se emplean en las industrias del esmaltado, la metalurgia, la cerámica, el vidrio, y la pintura, como componentes eléctricos y electrónicos, y como catalizadores. Son materiales bien conocidos que encuentran varias aplicaciones industriales tales como sensores de gas, electroquímica, dispositivos de conmutación óptica, materiales de cátodos reversibles para baterías de litio. Pero, además, los óxidos de vanadio y en especial el pentóxido de vanadio se usan como catalizadores en reacciones de oxidación parcial en procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos, así como en reacciones de reducción catalítica selectiva de NO_x con amoníaco o urea [61].

En disolución, los estados de oxidación más importantes del vanadio son V^{5+} y V^{4+} , formando diferentes especies en disolución, las cuales van a depender del pH y la concentración del compuesto de vanadio en la disolución. En la **Figura 1.4** se muestra un esquema para disoluciones con V^{5+} donde se representan las diferentes regiones en las que una especie de óxido de vanadio es estable (diagrama de Pourbaix) [61].

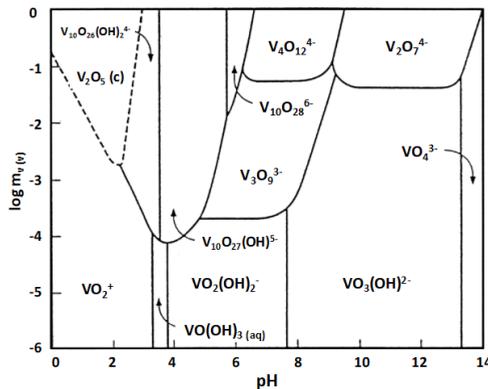


Figura 1.4. Diagrama de Pourbaix del vanadio, mostrando las diferentes especies de vanadio en función del pH de la disolución y el potencial a 25 °C para una disolución 1M [61].

En el caso de materiales tratados térmicamente, los óxidos más usuales son V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 y VO (**Figura 1.5**). Sin embargo, el sistema V_2O_3 - V_2O_5 es relativamente complejo, con la existencia de un gran número de óxidos con estados de oxidación intermedios [62]. Aunque, inicialmente se propusieron hasta cinco fases cristalinas para el sistema V_2O_3 - V_2O_5 : V_2O_3 , la fase β ($VO_{1,65}$ - $VO_{1,80}$), fase α ($VO_{1,80}$ - $VO_{2,00}$), fase α' ($VO_{2,09}$ - $VO_{2,23}$) y V_2O_5 [63]. Posteriormente, se identificaron hasta ocho intermedios, cuyas composiciones se pueden expresar de acuerdo con las fórmulas V_nO_{2n-1} ($n = 3, 4, \dots, 8$, y $n = \infty$), para materiales entre V_2O_3 y VO_2 (también denominadas como fases tipo Magneli), y V_nO_{2n+1} (o $V_{2n}O_{5n-2}$) ($n = 6$) para materiales entre VO_2 y V_2O_5 (también denominadas como fases Wadsley) [64-68] como se muestra en la **Figura 1.5**.

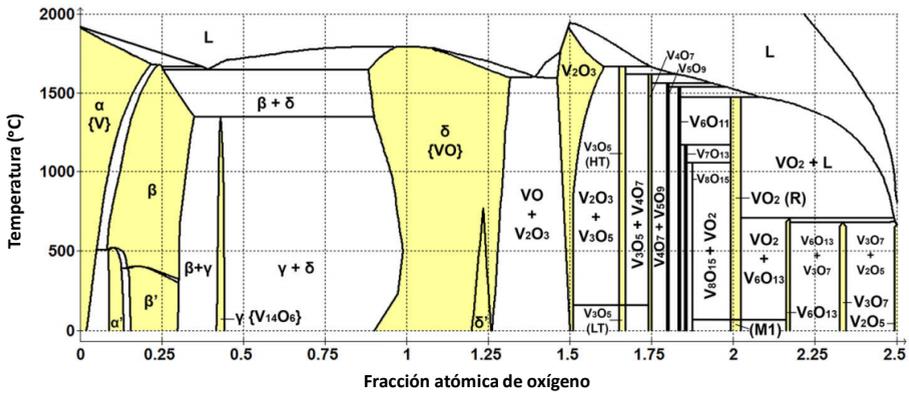


Figura 1.5. Diagrama de fase vanadio-oxígeno (las partes resaltadas representan las regiones de fase única) [67a].

Por otro lado, Kosuge propuso un diagrama de fases para los óxidos de vanadio en función de la temperatura de calcinación como el descrito en la **Figura 1.6** [69].

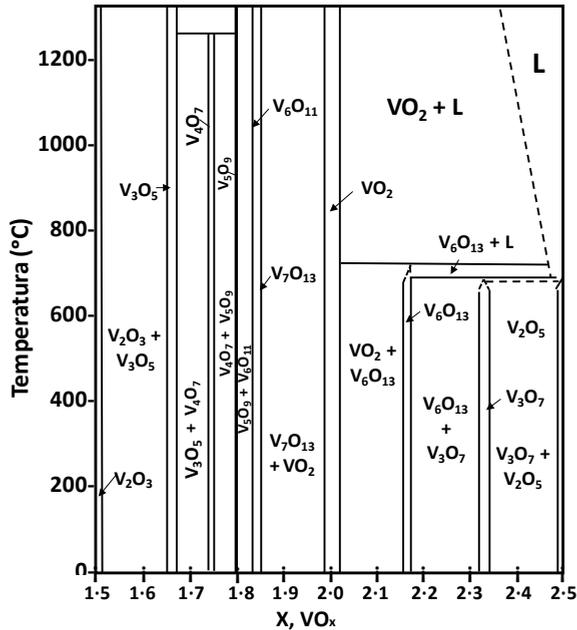


Figura 1.6. Diagramas de fases para los óxidos de vanadio en función de la temperatura de calcinación [69].

En el caso de catalizadores, cabe destacar los basados en V_2O_5 [43, 47, 49, 70-73], pero también algunos materiales basados en fases Wadsley (V_nO_{2n+1}) tales como V_3O_5 [69, 74, 75], V_6O_{13} [76] o V_4O_9 [77, 78], y también de V_2O_3 [79] o VO_2 [79].

Catalizadores basados en óxido de vanadio soportado

Los óxidos de vanadio soportados en otro óxido metálico (que denominaremos como VO_x/MO) han tenido una especial atención en las últimas tres décadas, debido a sus costos relativamente menores, menor impacto ambiental y, especialmente, por la alta actividad y selectividad mostrada hacia muchos procesos industrialmente importantes. Uno de los catalizadores más relevantes es el desarrollado para la producción de ácido sulfúrico, mediante la oxidación de SO_2 , catalizada por pentóxido de vanadio/sulfato-pirosulfato alcalino ($V_2O_5-K_2SO_4-SO_3$) sobre SiO_2 [80]. Otros ejemplos del empleo de catalizadores basados en óxido de

vanadio soportado sobre óxidos inertes (como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 , CeO_2 y MgO [40, 48, 81-88]) son: la oxidación de *o*-xileno a anhídrido ftálico [89, 90], amoxidación de compuestos aromáticos y metilaromáticos [91-94], oxidación selectiva de metanol a formaldehído [95, 96], oxidación de metano a formaldehído [97-101], oxidación de etanol a acetaldehído o ácido acético [102-108], o la deshidrogenación oxidativa (ODH) de alcanos ligeros a olefinas C_2 - C_4 [86, 109-111]. De entre estos, cabe destacar los estudios en los que el óxido de vanadio se distribuye sobre la superficie del catalizador formando una monocapa [81-84, 86].

Además, los óxidos de vanadio han sido también estudiados para reacciones de eliminación de contaminantes atmosférico resultantes de procesos industriales, no solo para mejorar la calidad de sus productos, sino que también, para reducir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera y ajustarse a normativas medioambientales: reducción catalítica selectiva de NO_x [112, 113], proceso simultáneo de combustión y reducción de NO_x [114], oxidación de SO_2 [115, 116], oxidación selectiva de H_2S [75, 76, 117-122], o desulfuración oxidativa (ODS) de compuestos de azufre (tales como mercaptanos, tiofenos y benzotiofenos) presentes en destilados del petróleo [123].

1.4. CATALIZADORES DE VANADIO BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS

Los óxidos mixtos constituyen una importante familia de catalizadores para la oxidación parcial de hidrocarburos que se ha utilizado ampliamente en la industria petroquímica desde 1960 para producir compuestos oxigenados (oxidación de propeno a acroleína) o nitrogenados (amoxidación de propileno a acrilonitrilo) [34]. En estos casos, el elemento clave era el molibdeno (en especial el molibdato de bismuto) o el antimonio (el antimoniato de hierro).

De la misma manera, a partir de los años 70 del siglo pasado se empezaron a desarrollar nuevos sistemas catalíticos para la oxidación selectiva de hidrocarburos en fase gaseosa, basados en óxidos metálicos mixtos, en el que el elemento clave era

el vanadio [35, 124]. En todos los casos las mejoras de las propiedades catalíticas observadas en estos materiales se deben tanto a la existencia de estructuras cristalinas adecuadas como a la presencia de diferentes centros activos (o funciones catalíticas) a distancias atómicas. En este sentido se pueden proponer cuatro características básicas en estos tipos de catalizadores [35]:

i) la multifuncionalidad debe estar en la misma estructura para facilitar posibles etapas consecutivas de la reacción, suprimiendo, en lo posible, la desorción de los intermedios de reacción y la aparición de reacciones secundarias;

ii) centros activos (para la oxidación) aislados, en el que la presencia de especies oxígeno con poca movilidad minimicen las etapas de combustión;

iii) las características ácido/base de la superficie del catalizador pueden afectar a la desorción de los productos (y a la selectividad);

iv) la estabilidad de los productos (y la temperatura de reacción) es un factor determinante que afecta a la selectividad del proceso.

De entre los diferentes sistemas catalíticos propuestos en los últimos años basados en óxidos mixtos con vanadio, caben destacar los siguientes catalizadores en los que se muestra una estructura cristalina como la activa y selectiva [35, 124]: pirofosfato de vanadilo; el sistema V-Sb-O rutilo; bronces de Mo-V-O con estructura ortorrómbica (denominada como fase M1).

1.4.1. Catalizadores basados en pirofosfato de vanadilo, $(VO)_2P_2O_7$

Los catalizadores más destacados basados en el sistema VPO son aquellos que muestran la estructura de fosfato de vanadio, δ -VOPO₄ (**Figura 1.7-A** derecha), y de pirofosfato de vanadilo $(VO)_2P_2O_7$ (VPP) (**Figura 1.7-A** izquierda), los cuales son activos y selectivos en la oxidación del *n*-butano a anhídrido maleico (AM). La reacción sobre este catalizador se lleva a cabo mayoritariamente en el plano (100) donde se exponen los sitios activos para la oxidación del *n*-butano [124].

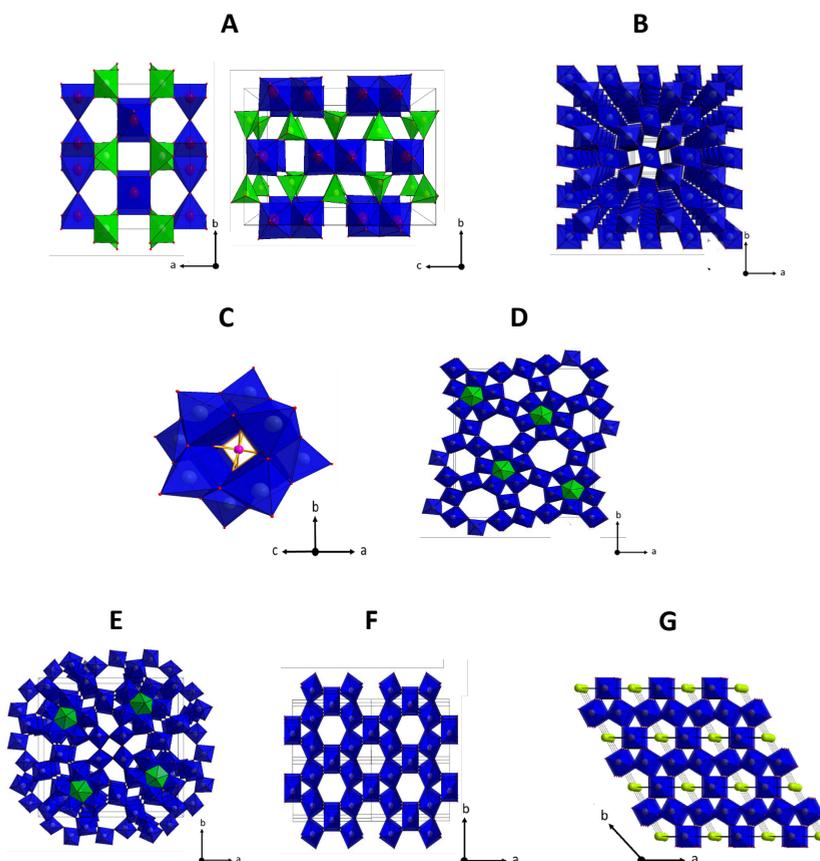
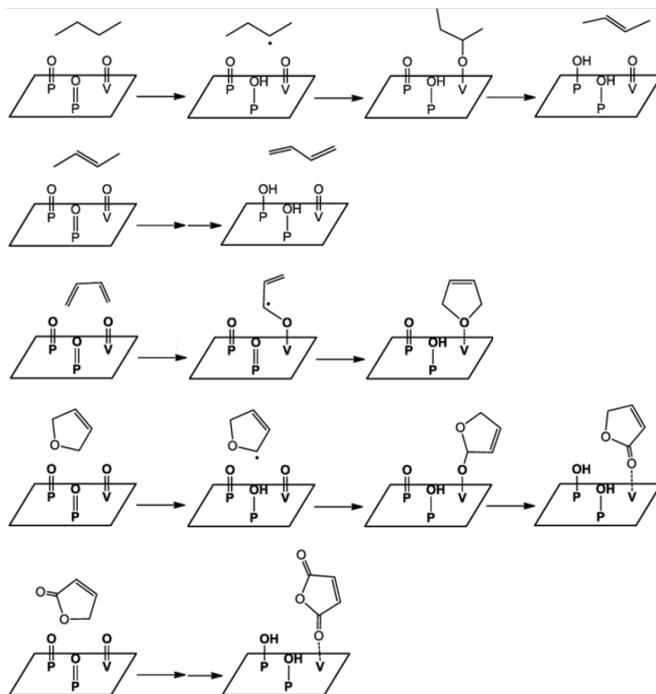


Figura 1.7. Estructuras cristalinas empleadas en procesos de oxidación selectiva: A) pirofosfato de vanadilo (VPO); B) fase rutilo V-Sb-O; C) polioxometalatos tipo Keggin; D) bronce de molibdeno, fase M1, $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$; E) bronce tetragonal M_5O_{14} ; F) bronce de molibdeno, fase M2, $(\text{TeO})\text{M}_3\text{O}_9$; y G) bronce de wolframio hexagonal $h\text{-WO}_x$. Adaptado de ref. [124].

En el **Esquema 1.2** se muestra el mecanismo de reacción en que el *n*-butano se convierte secuencialmente en buteno, butadieno, dihidrofurano, crotonolactona y finalmente anhídrido maleico (AM). Este mecanismo comienza con la abstracción de un átomo de H por un grupo P=O, seguido de la adsorción del radical formado sobre un centro V=O, seguido de una segunda abstracción de H por otro grupo P=O.

El producto de cada conversión se desorbe y reacciona con la superficie del catalizador reoxidada [125].



Esquema 1.2. Mecanismo de oxidación del *n*-butano a anhídrido maleico (AM) en catalizadores de pirofosfato de vanadilo (VPO) [125].

En la **Figura 1.8-A** se muestra la etapa de abstracción de H del enlace C-H del *n*-butano por el grupo P=O, que a su vez está unido a un V^{5+} . De acuerdo con la bibliografía [125, 126], la capacidad de escisión del enlace P=O para abstraer un H se debe a su fuerte basicidad junto con la capacidad reductora de los iones V^{5+} , dando lugar a la reducción del V^{5+} a V^{4+} y formación de grupos P-OH en la superficie del catalizador.

Por otro lado, los sitios ácidos de Lewis V^{4+} contribuyen a la alta selectividad a anhídrido maleico (AM) evitando la combustión de AM. Además, los grupos P-OH

son sitios ácidos de Brönsted que actúan aislando los centros activos (V-O-V) y evitando la combustión del *n*-butano a óxidos de carbono, pero, a su vez, facilitan la interacción con dichos compuestos intermedios insaturados, fomentando los ataques oxidativos específicos hasta la formación selectiva de AM [124, 125].

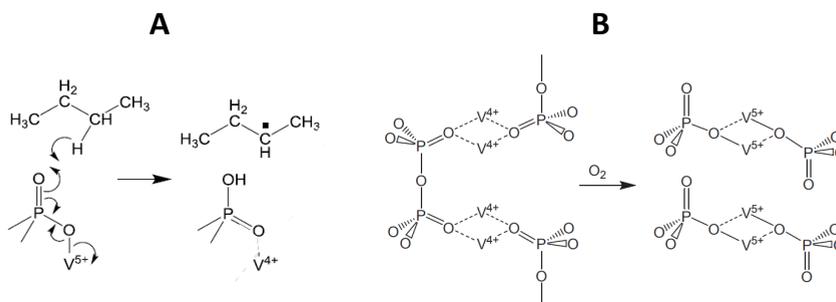
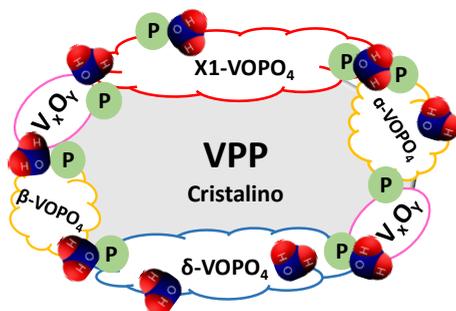


Figura 1.8. A) Activación del enlace C-H del *n*-butano; y B) Reoxidación de los sitios activos en catalizadores de pirofosfato de vanadilo (VPO) [124, 125].

Por último, en la **Figura 1.8-B** se muestra la posible etapa de reoxidación de los centros activos por el oxígeno en fase gaseosa. Es decir, la estructura (VO)₂P₂O₇ presenta centros aislados (de V y P), con propiedades redox (ligadas a pares V⁵⁺/V⁴⁺), con propiedades ácidas adecuadas (relacionadas con la presencia de tetraedros PO₄), y la facilidad de la regeneración del catalizador en condiciones de reacción.

Existen un gran número de publicaciones científicas [127-129] y de patentes [130] en los últimos treinta años en los que se muestran estudios del mecanismo de reacción y la influencia del método de preparación del catalizador o la influencia de la incorporación de promotores. La estructura de un catalizador VPO podría describirse como una mezcla de partículas compuestas de V-P-O, en las que la fase pirofosfato de vanadilo estaría en el interior, a modo de soporte [37, 58, 129], y sobre esta fase cristalina se soportan una gran variedad de fases VPO amorfas y fases de fosfatos cristalinos (α -, β -, δ -, y X1-VOPO₄) [129] (**Esquema 1.3**). Las fases δ -VOPO₄ y

X1-VOPO₄ son activas y selectiva para la oxidación de *n*-butano a anhídrido maleico, mientras las fases α-VOPO₄ y β-VOPO₄ son poco selectivas [129, 131].



Esquema 1.3. Estructura de un catalizador VPO [129].

Recientemente, se ha propuesto la obtención de anhídrido maleico a partir de 1-butanol (un derivado de la biomasa) empleando catalizadores similares a los usados para la oxidación de *n*-butano [132].

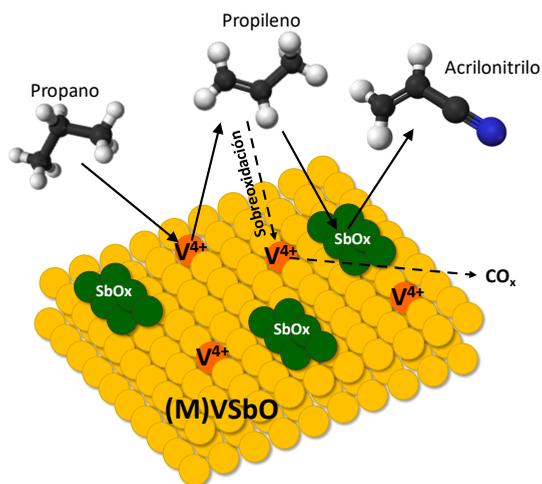
1.4.2. Catalizadores VSbO con estructura tipo rutilo

Los catalizadores VSbO con estructura tipo rutilo (**Figura 1.7-B**) es uno de los óxidos mixtos con V más estudiados al final de los años ochenta, en los que el Sb (que se encuentra con un estado de oxidación +5) y el vanadio (que se encuentra como V⁴⁺ y V³⁺) son los componentes principales del catalizador activo y relativamente selectivo para la amoxidación de propano a acrilonitrilo. Este catalizador, desarrollado por SOHIO (más tarde BP y ahora Ineos) [133], no se ha empleado a nivel industrial [134-136].

En la **Esquema 1.4** se muestra como el propano se transforma inicialmente en propileno (en los centros activos aislados de V⁴⁺) para luego transformarse en acrilonitrilo en la fase SbO_x depositada sobre la estructura *quasi*-VSbO [124].

En los últimos años se ha estudiado la incorporación de otros elementos trivalentes o tetravalentes (por ejemplo, Mⁿ⁺ = Fe³⁺, Cr³⁺, Ga³⁺, Al³⁺, Bi³⁺, Ti⁴⁺, y W⁴⁺)

con el objetivo de mejorar las peculiaridades estructurales y el comportamiento catalítico [136-140], observándose que la incorporación de M^{n+} en la red cristalina aumenta la concentración de vacantes catiónicas y especies aisladas de V^{4+} en los sistemas (M)VSbO. Esto parece favorecer un aumento del rendimiento a acrilonitrilo, evitándose, al mismo tiempo, las etapas de combustión (tanto del reactivo como del producto deseado).



Esquema 1.4. Reacción de amoxidación de propano a acrilonitrilo en catalizadores (M)VSbO con estructura tipo rutilo. Adaptado de ref. [124].

1.4.3. Polioxometalatos con vanadio y estructura tipo Keggin

Los polioxometalatos son agregados inorgánicos con carácter aniónico de gran volumen, formados por oxígeno y metales de transición. El tamaño de estos polianiones varía dependiendo de la composición y el método de síntesis [141-143]. Así, se pueden obtener desde aniones pequeños tipo Lindqvist (es decir, $M_6O_{19}^{2-}$, $M = Mo$ o W), intermedios como la estructura Keggin ($PM_{12}O_{40}^{n-}$, como ocurre con $PMo_{12}O_{40}^{3-}$), hasta aquellos con un número alto de metales como es el anión tipo Preyssler ($NaP_5W_{30}O_{110}^{14-}$). Incluso, los denominados polioxomolibdatos gigantes, con 150-300 átomos de Mo, propuestos por Müller [144].

Sin embargo, los más comunes son aquellos denominados tipo Keggin, $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (**Figura 1.7-C**), donde X es el heteroátomo (P^{5+} , Si^{4+} , o B^{3+}) y M están formado por metales de transición del grupo 5 y 6 (Mo, W, V, Nb, Ta), mientras que la carga del anión se equilibra con cationes alcalinos (Na^+ , K^+) o amonio (NH_4^+) [141-143]. Estos materiales presentan una gran variedad de estructuras bien definidas dentro de un amplio rango de composición, y a su vez presentan centros ácidos Brönsted y centros redox (en especial con V) haciéndolos de interés en el campo de la catálisis [141, 142, 145-147].

Los polioxometalatos con estructura Keggin del tipo P-Mo-O y P-Mo-V-O son catalizadores industriales para la oxidación de metacroleína a ácido metacrílico [148, 149]. Además, se han estudiado como catalizadores para la oxidación en fase gaseosa de isobutano a ácido metacrílico [150, 151] y la oxidación de *n*-pentano a anhídrido maleico [152], así como para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de isobutano a isobuteno. Posteriormente, algunos materiales modificados se han estudiado también en reacciones de oxidación. Así, materiales basados en ácido molibdofosforico y molibdovanadofosforico con niobio, e intercambiados con piridina ($\text{NbPMo}_{12}\text{pyr}$ y $\text{NbPMo}_{11}\text{Vpyr}$, respectivamente) se estudiaron como catalizadores de oxidación parcial de alcanos ligeros, en especial propano a ácido acrílico y *n*-butano a anhídrido maleico. Sin embargo, los resultados mostraron alta actividad con una selectividad no demasiado alta [153, 154]. También, son catalizadores relativamente efectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno [155].

En general, se ha demostrado que la presencia de V (como V^{5+} y/o V^{4+}) es fundamental para la aplicación de estos materiales en reacciones de oxidación en fase gaseosa [152]. Además, los sitios ácidos de Brönsted permiten una rápida desorción de los productos, ya que, si los sitios ácidos no estuvieran simultáneamente presentes junto con los sitios redox, los productos parcialmente oxidados estarían fuertemente unidos a la superficie del óxido por O^{2-} nucleófilos, lo que conduciría a su oxidación total en óxidos de carbono [152].

1.4.4. Catalizadores basados en bronce de molibdeno y vanadio, MoV(M)O

A principio de los años 90 del siglo pasado, investigadores de Mitsubishi propusieron un sistema catalítico basado en óxidos mixtos multicomponentes, MoVTe(Sb)NbO, activos y selectivos para la amoxidación de propano a acrilonitrilo o la oxidación de propano a ácido acrílico [156-158]. Estudios posteriores mostraron que estos catalizadores eran activos y relativamente selectivos para la oxidación de *n*-butano a ácido y/o anhídrido maleico [159], pero sobre todo eran muy activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno [160, 161]. En todos estos casos, las propiedades catalíticas de estos materiales están relacionados con la presencia de la estructura cristalina $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) (**Figura 1.7-D**) [162, 163], llamada fase M1, la cual se puede describir como un bronce ortorrómbico de molibdeno y vanadio [161-164]. Junto a esta estructura cristalina, y dependiendo del método de síntesis, se observa un segundo bronce de Mo y V, un bronce hexagonal, denominado como M2 [165].

Pero, esta no es la única estructura tipo bronce de interés industrial. Así, los catalizadores multicomponentes MoVWCuO con una estructura de bronce tetragonal, M_5O_{14} ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{W}$) [166] (**Figura 1.7-E**), se emplean industrialmente en la oxidación de acroleína a ácido acrílico [167]. En este caso, se ha observado que se pueden incorporar otros elementos como promotores, tales como Mn, Fe y Cu, que mejoran las propiedades catalíticas y la estabilidad térmica del catalizador [168-170].

Los bronce de óxidos de tungsteno y molibdeno han sido ampliamente estudiados desde su descubrimiento en el siglo pasado, debido a sus colores brillantes y su alta conductividad eléctrica. Más recientemente, el interés de conducción resultó de su uso potencial en pantallas electrocromáticas y otros sistemas electroquímicos. Sus estructuras cristalinas se basan generalmente en octaedros WO_6 o MoO_6 compartiendo esquinas, lo que proporciona túneles de tamaño y forma variables que conducen a una química de intercalación interesante

[171, 172]. Además, estas estructuras experimentan fácilmente reacciones redox. La singularidad de estos materiales se debe en gran parte al método de síntesis empleado. En efecto, los bronce de molibdeno y de wolframio, estudiados a mediados del siglo pasado, y preparados por reacciones en estado sólido, muestran diferentes estructuras cristalinas dependiendo de los estados de oxidación de los elementos incorporados y la presencia de cationes [173-175]. Pero, en el último cuarto de siglo, la síntesis de algunos de estos materiales se ha llevado mediante síntesis en condiciones suaves (precipitación o hidrotermal) [173-175]. Resaltar los trabajos de M. Stanley Wittingham, premio Nobel de química en 2019 por sus trabajos en el desarrollo de las pilas de litio [176], publicando diferentes trabajos sobre la síntesis hidrotermal de bronce de óxidos metálicos [175, 177], y en especial de óxido de vanadio [177], así como la síntesis de algunos (oxi)fosfatos de metales y de óxidos de vanadio para baterías de litio [178].

Estas estructuras se caracterizan por estar formadas por octaedros de WO_6 o MoO_6 compartiendo esquinas a lo largo del plano cristalográfico ab , formando canales con diferentes tamaños (canales de 5, 6 y 7 miembros, ocupados o vacíos), y con crecimiento del cristal a lo largo de la dirección del eje c , típico en los bronce de óxidos metálicos [171, 179]. La presencia de otros elementos V y Nb , pero también Te y Sb desempeñan papeles importantes como promotores estructurales (tanto en la formación y estabilización térmica de dichos óxidos mixtos), pero también en la actividad catalítica. Pero, en estos casos, el Mo y V participan en el proceso de oxidación, estando presentes en diferentes estados de oxidación: Mo^{5+} , Mo^{6+} , V^{4+} y V^{5+} .

1.4.5. Bronce de óxidos mixtos de MoVTe(Sb)NbO

Los óxidos mixtos multicomponentes MoVTe(Sb)NbO son catalizadores de interés en catálisis por ser activo y selectivo para la reacción de amoxidación de propano a acrilonitrilo y oxidación parcial de propano a ácido acrílico [156, 157, 164, 180, 181], y para la ODH de etano a etileno [159, 160]. Estos catalizadores

MoVTe(Sb)NbO están generalmente formados por dos fases cristalinas [124, 162-164, 180-182]: i) una con estructura ortorrómbica $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) (**Figura 1.7-D**), también descrita como $(\text{TeO})_{0,86}\text{Mo}_{7,48}\text{V}_{1,52}\text{NbO}_{28}$ [182], llamada fase M1; y ii) otra con estructura formada por una celda unidad ortorrómbica distorsionada $(\text{TeO})\text{M}_3\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) (**Figura 1.7-F**), descrito como $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$ [165], llamada fase M2. Si bien la fase activa y selectiva es la fase M1 [124, 162-164, 180-182].

Una de las principales diferencias entre las dos fases es que la fase M1 contiene centros V^{4+} y V^{5+} , mientras que la fase M2 sólo muestra especies V^{4+} . Esta es una de las principales razones por las que la fase M1 es capaz de activar parafinas, mientras que la fase M2 sólo es activa y selectiva en la oxidación de olefinas [183].

Otra diferencia significativa entre las dos fases es que la fase M1 se puede obtener con o sin Nb^{5+} [124, 162-164, 180-182], mientras que la fase M2 no contiene Nb [183]. La presencia de especies Nb^{5+} es un factor clave para la estabilización de canales pentagonales [159, 184-194], favoreciendo una mayor estabilidad térmica de la fase M1 y una menor presencia de sitios ácidos en la superficie del catalizador [187]. Todo ello, favorece una mejora sustancial del rendimiento a ácido acrílico o acrilonitrilo durante la oxidación y amoxidación de propano. Los estudios sobre la estructura de este tipo de materiales, indican que el Nb^{5+} se encuentra ocupando los canales pentagonales, al igual que pasaría con el vanadio en materiales sin niobio, pero mejorando la selectividad a ácido acrílico (a altas conversiones) y evitando la combustión del ácido acrílico [186].

Por otra parte, la fase M1 de los catalizadores MoVTeNbO [124], es activa y muy selectiva en el ODH de etano a etileno; alcanzándose rendimientos a etileno del 75% [159, 160], lo que puede ser atractivo desde un punto de vista de aplicación industrial. El excelente rendimiento se debe a la presencia de octaedros de VO_6 aislados (formando pares $\text{V}^{5+}\text{-O-Mo}^{5+}$), siendo los átomos de vanadio los centros activos para la activación del alcano [160, 195]. Pero, sobre todo, lo que diferencia

estos materiales al resto de catalizadores usados para ODH de etano, es su baja reactividad para la oxidación del etileno, lo que hace que la selectividad para ODH de etano sea muy alta. Aunque por el momento no está del todo aclarado, la presencia de Te y/o Sb y Nb en estos catalizadores son claves para alcanzar altas selectividades a etileno. Pero, también parece claro que la importancia de los anillos de 7 miembros en la estructura cristalina M1, sin ocupar por ningún elemento, son claves para la activación oxidativa de los alcanos C₂-C₃ [196, 197].

Una particularidad que tienen la preparación de estos catalizadores es que, a diferencia de los bronce sintetizados en el siglo pasado, las estructuras cristalinas se obtienen empleando métodos suaves (precipitación o hidrotermal) y tratándolos térmicamente en N₂ a temperaturas de 400-600 °C [182, 186, 188]. En la **Figura 1.9** se muestra de forma esquemática el ensamblaje estructural seguido en la formación de la estructura tetragonal M₅O₁₄ o de la fase activa denominada como M1 [182].

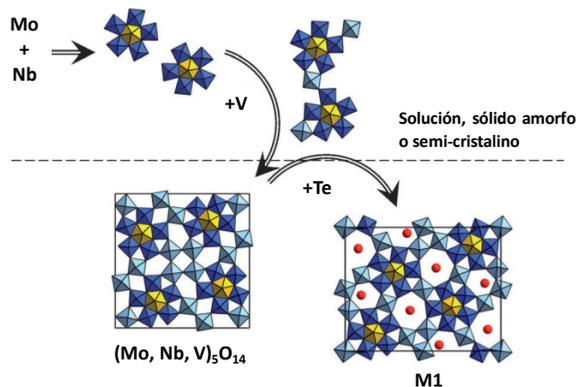


Figura 1.9. Formación de la estructura tetragonal M₅O₁₄ y de la fase M1 [182].

Sin embargo, a diferencia de otros materiales de vanadio, el estudio de la incorporación de otros promotores metálicos (tales como W, P, B, Cu, Ti, Sn, Ge, Re, Mn Pd, W, Ru, Au y Ga) no ha conducido a una mejora clara de las propiedades catalíticas de estos catalizadores [198-203].

1.4.6. Catalizadores basados en bronce de wolframio y vanadio

En los últimos años, y dado el interés alcanzado en la síntesis de catalizadores basados en bronce de Mo y V, se ha estudiado también la síntesis de materiales basados en bronce de wolframio, en especial bronce de W y V. Los primeros resultados obtenidos mostraban la síntesis de bronce W-V-Nb-O con estructura tetragonal que presentan propiedades interesantes para la oxidación de H₂S a azufre o la eliminación de compuestos clorados mediante reacciones de oxidación [204].

Pero, sobre todo, los mejores resultados se han obtenido para los bronce W-V-Nb-O con estructura hexagonal [205-208], que tratan de catalizadores activos y selectivos para la transformación, en un solo paso, del glicerol en ácido acrílico [206-208].

La estructura cristalina del bronce hexagonal (*h*-WO_x) está formada por octaedros WO₆ compartiendo vértices y formando canales de tres y seis miembros en el plano *ab* (**Figura 1.7-G**). En realidad, estos materiales están formados por octaedros W⁶⁺ y W⁵⁺, estos últimos estabilizados por un catión que se aloja en el canal de seis miembros, por lo que la concentración de especies W⁵⁺ es limitada [208]. Los átomos de W pueden ser parcialmente reemplazados por otros elementos tales como V, Mo y Nb [207-210], dando lugar a los catalizadores multifuncionales *h*-WV(Mo,Nb)O_x, donde los átomos W (y Nb) proporcionan los sitios ácidos (preferiblemente del tipo Brønsted), mientras que los átomos V (y Mo) proporcionan las características redox. Además, la incorporación de V y/o Nb aumenta la estabilidad térmica con respecto al *h*-WO_x [206].

Las propiedades ácidas de los bronce *h*-WV(Nb)O_x [205-208, 211, 212] se atribuye a (i) los H⁺ localizados en los canales hexagonales y a (ii) los enlaces M-OH (M = W, V) presentes en la superficie. Los centros ácidos de Brønsted pueden considerarse sitios activos para la deshidratación de glicerol a la acroleína, observándose que los catalizadores con Nb presentan mayor fortaleza ácida (dando mayores rendimientos a acroleína en la deshidratación de glicerol). Sin embargo, los

átomos de vanadio (presentes como V^{5+} y V^{4+}) son los centros activos para la reacción de oxidación selectiva de acroleína a ácido acrílico. La presencia adecuada de centros ácidos y redox permite alcanzar rendimientos a ácido acrílico, aproximadamente, del 60% [213].

1.5. BRONCES DE OXIDO DE VANADIO (VOB)

Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores basados en óxido de vanadio (V_2O_5), másicos o soportados, son activos y selectivos en la oxidación parcial de H_2S a azufre [77, 78, 115-121]. Sin embargo, mediante estudio de espectroscopia Raman en condición operando y XAS in-situ [77, 78], se determinó que la fase activa en la formación de azufre a partir de H_2S era un óxido parcialmente reducido (V_4O_9) que se forma durante la reacción (**Figura 1.10**). Pero, además, se observó que la selectividad a azufre aumentaba con la formación de V_4O_9 en el catalizador. Esto se ha explicado por el hecho de que presentan pares V^{5+} - O - V^{4+} , los cuales podrían facilitar la formación de azufre al inhibir la combustión de azufre a SO_2 (reacción no deseada) [77]. Por tanto, las características de los catalizadores basados en óxido de vanadio deberían modificarse con el fin de mejorar el comportamiento catalítico [77, 78, 121].

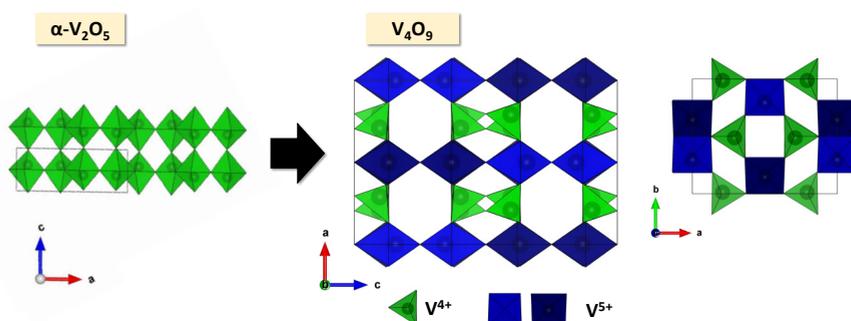


Figura 1.10. Transformación de la fase $\alpha-V_2O_5$ en V_4O_9 durante la reacción de oxidación parcial de H_2S .

De esta forma, se ha encontrado que los catalizadores de óxido de vanadio promovidos con metal monovalentes o divalentes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , Cu^+ y Cu^{2+}) dan lugar a la formación de un bronce de óxido de vanadio (VOB), del tipo $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (**Figura 1.11**), que son activos, selectivos y relativamente estables durante la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a bajas temperaturas de reacción (es decir, entre 160-200 °C) [122]. Por tanto, es interesante estudiar las propiedades catalíticas de este tipo de material en reacciones de oxidación parcial.

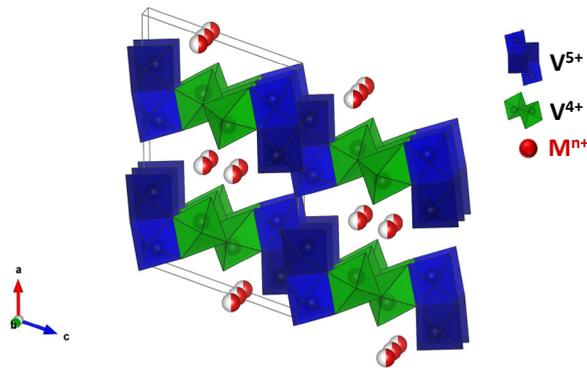


Figura 1.11. Estructura cristalina del $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

1.5.1. Estructura cristalina del V_2O_5 y formación de bronces de óxido de vanadio (VOB)

En la **Figura 1.12** se muestra la estructura cristalina del V_2O_5 ortorrómbico ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$), la cual presenta una estructura laminar de cadenas dobles de pirámides de bases cuadradas (VO_5) compartiendo vértices y esquinas a lo largo del eje c . En cada celda unidad existen tres tipos de átomos de oxígeno no equivalentes (que denominaremos como O_I , O_{II} y O_{III}).

El O_I es un oxígeno terminal (del grupo vanadilo, $\text{V}=\text{O}_I$ y $\text{V}-\text{O}_I$) con dos longitudes de enlace diferentes, uno de ellos es un enlace corto y fuerte con una longitud de 1.577 Å (d_1) y el otro es más débil y largo (enlace de Van der Waals) con

una longitud de enlace de 2.793 Å, que conecta dos capas adyacentes en la estructura del α - V_2O_5 . Ambos átomos de oxígeno vanadilo están orientados a lo largo del eje c. El O_{II} es el oxígeno puente que conecta dos átomos de V adyacentes con una longitud de enlace de 1,78 Å (d_2). Y los oxígenos llamados O_{III} con diferentes longitudes, 1.88 (d_3) y 2.02 Å (d_4), se encuentran compartiendo vértices con otros VO_5 que forman la cadena simple $[V_2O_5]_n$ [214, 215].

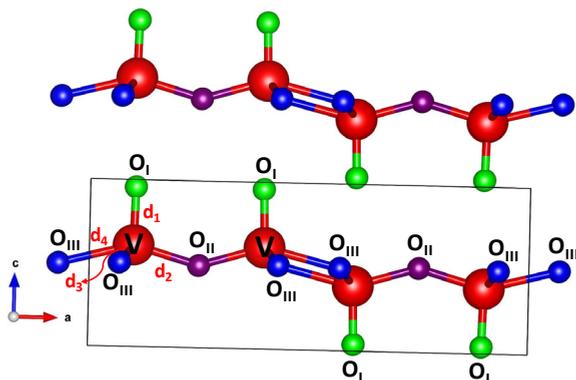


Figura 1.12. Representación de la celda unidad del α - V_2O_5 y los tres tipos de oxígeno (O_I , O_{II} y O_{III}). Adaptado de ref. [214, 215].

La flexibilidad de la estructura laminar del $[V_2O_5]_n$ conectadas entre sí por fuerzas de Van der Waals permite la intercalación no estequiométrica de cationes metálicos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , etc.) dentro de la red cristalina, acompañado de la reducción parcial de especies V^{5+} a V^{4+} (formación de pares $V^{5+}-O-V^{4+}$ en las capas de $[V_2O_5]_n$), dando lugar a la formación de una amplia familia de bronce de óxidos de vanadio, $M_xV_2O_5$ [216-223]. En estos casos, los cationes M^{n+} se encuentran compensando la deficiencia de carga originada por la reducción parcial de especies V^{5+} . Un claro ejemplo es la síntesis hidrotérmal de bronce de vanadio (en especial la fase β - $M_xV_2O_5$) que se obtiene a partir de V_2O_5 en presencia de diferentes cationes mono, di o trivalentes (**Fig. 1.13**) [224].

Los bronce de óxido de vanadio (VOB) $M_xV_2O_5$ representan una interesante familia de compuestos cristalinos que presentan diferentes estructuras y propiedades fisicoquímicas, fuertemente relacionadas con la estequiometría y la naturaleza de los elementos M (alcalinos, alcalinotérreos, pero también Ag, Cu, Pb, etc.) y como consecuencia de la presencia de la valencia mixta del vanadio (V^{5+} y V^{4+}) [177, 216, 225]. Los VOB son compuestos semiconductores o conductores, por lo que aparecen como materiales atractivos para aplicaciones tecnológicas en áreas que van desde la fotocatalisis a termistores, adsorbentes o revestimientos de baja fricción [216, 225].

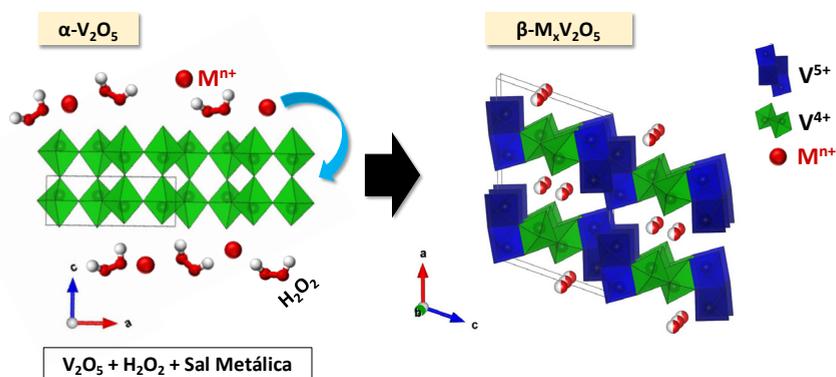


Figura 1.13. Síntesis hidrotérmica del bronce de óxido de vanadio $\beta-M_xV_2O_5$ a partir del $\alpha-V_2O_5$.

En la **Figura 1.14** se muestra algunas de las estructuras cristalinas de bronce de óxido de vanadio $M_xV_2O_5$ (VOB), formados como consecuencia de la flexibilidad estructural del V_2O_5 , los cuales muestran diferentes entornos de coordinación del vanadio (octaedros, octaedros distorsionados, pirámides cuadradas o tetraedros), la formación de pares redox V^{5+}/V^{4+} y la presencia de metales (monovalentes o divalentes) con diferente relación M/V, los cuales facilitan la compensación de carga por la incorporación de especies V^{4+} [222, 226]. Como ocurre con los bronce de otros metales de transición (Mo, W, Nb, Ti), el vanadio forma una amplia variedad

de estructuras cristalinas, con estructuras formando láminas y/o túneles (o huecos). Esto se debe al tamaño (pequeño) y naturaleza iónico-covalente del ion vanadio, donde a menudo el vanadio octaédrico se distorsiona, incluso al punto de formar pirámides de base cuadrada. Esta distorsión resulta en bronce de vanadio estructuralmente complejos con una amplia variedad de propiedades químicas, físicas y electroquímicas directamente asociadas con la estequiometría variable de los cationes metálicos (alcalino, alcalinotérreo, Cu, Ag, Zn ...) y la valencia mixta del vanadio (V^{5+} y V^{4+}) [217, 222, 227].

Todas estas fases cristalinas de bronce de vanadio, VOB, se caracterizan por presentar una estructura laminar (con láminas simples y/o dobles) de $[V_2O_5]_n$. Dependiendo del tamaño, la carga y la polarizabilidad del catión, así como de la concentración del catión incorporado en la estructura cristalina del V_2O_5 , da lugar a la formación de determinadas fases cristalinas [216, 228]. En la **Figura 1.14** se muestra la formación de las primeras estructuras cristalinas de los bronce de óxidos de vanadio. La investigación de los detalles de la estructura cristalina del V_2O_5 muestra que la coordinación del vanadio es de pirámide cuadrada, con una monocapa de $[V_2O_5]$, la cual se construye mediante pares de unidades VO_5 compartiendo vértices. A partir de esta unidad simple, se puede describir todas las estructuras de VOB que muestran una monocapa, tales como α - $M_xV_2O_5$ (M = todos los elementos), ϵ -, δ -, γ - $Li_xV_2O_5$, α' - $Na_xV_2O_5$ y $Cu_{0.64}V_2O_5$ [222]. Por otra parte, se han descrito los mecanismos estructurales que gobiernan las transiciones de fase $\epsilon \rightarrow \delta$, $\delta \rightarrow \gamma$, así como las transformaciones por rupturas o deslizamientos cristalográficas, y la inversión de VO_5 SP de ϵ (o α) en las redes 3D de las fases β - o β' - $M_xV_2O_5$ [222].

Las fases α - y α' - $M_xV_2O_5$, ortorrómbica, se obtienen generalmente a muy bajos contenidos de catión M ($0 < x < 0,01$), teniendo en cuenta que los cationes que forman estas fases son, generalmente, cationes pequeños (por ejemplo, Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}) [229-231]. Pero, en ambas fases (α - y α' - $M_xV_2O_5$), se mantiene la estructura de láminas simples de $[V_2O_5]_n$ (D1), en el que una pequeña cantidad de cationes se introducen entre las capas, siendo idénticos todos los sitios cristalográficos del

vanadio, y estabilizando la deficiencia de carga como consecuencia de la formación de cationes V^{4+} (en pirámides de base cuadrada $[V^{4+}O_5]$). Sin embargo, no se han descrito las fases α - y α' - $M_xV_2O_5$ para el caso de cationes metálicos más grandes (K^+ , Ag^+ y Sr^{2+}), dado que estos cationes no pueden acomodarse fácilmente en el espacio interlaminar de la estructura V_2O_5 .

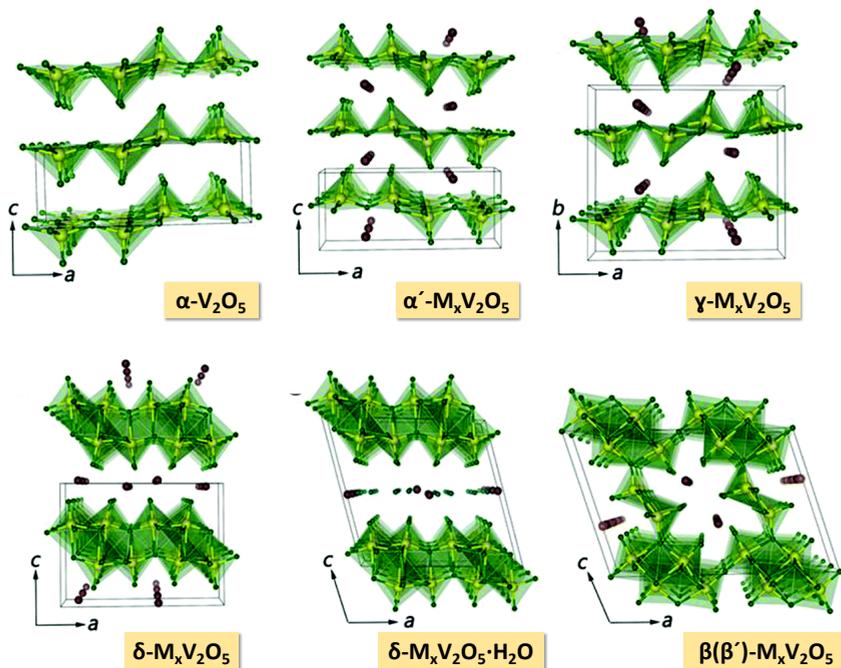


Figura 1.14. Estructuras cristalinas del óxido de vanadio y de los bronces de óxido de vanadio: α - V_2O_5 ; α' - $M_xV_2O_5$; γ - $M_xV_2O_5$; δ - $M_xV_2O_5$; δ - $M_xV_2O_5 \cdot xH_2O$; y $\beta(\beta')$ - $M_xV_2O_5$. Adaptada de ref. [216].

La fase γ - $M_xV_2O_5$, ortorrómbica, como por ejemplo γ - LiV_2O_5 [232], también es una estructura laminar con contenidos mayores de un catión de radio pequeño.

Por el contrario, las fases δ - $M_xV_2O_5$ y ϵ - $M_xV_2O_5$, con estructura monoclinica, se observan para contenidos de catión: $0,67 < x < 0,86$ (δ - $M_xV_2O_5$) y $0,86 < x < 1$ (ϵ - $M_xV_2O_5$) [233]. Estas fases cristalinas están formadas por la fusión de dos capas

simples de $[V_2O_5]_n$ formando capas dobles de V_4O_{10} (D2), y en las que los átomos de vanadio se encuentran como octaedros VO_6 distorsionados, separados por capas periódicas de cationes metálicos.

La fase $\beta(\beta')$ - $M_xV_2O_5$, denominada como fase Wadsley, se caracteriza por una estructura de túnel cuasi-1D, abierta en la zona donde residen los cationes metálicos dentro del túnel intersticial, y en los que el túnel está formado por cadenas de octaedros $[VO_6]$ (compartiendo aristas y esquinas) y pirámides de base cuadradas $[VO_5]$ (compartiendo aristas) [216].

Los bronce de vanadio del tipo β - y β' - $M_xV_2O_5$ (donde x varía de 0,2 a 0,8 y $M = Na, Ca, Sr, Pb, Cu$ o Fe) presentan una estructura monoclinica. El valor máximo para x en β - $M_xV_2O_5$ con cationes (tales como Na, K o Ag) es de, aproximadamente, 0,33. Pero, en compuestos que tienen cationes más pequeños, como Cu^+ o Li^+ , las regiones monofásicas se extienden hasta $x = 0,64$ o $0,49$; respectivamente.

1.5.2. Estructura cristalina de la fase β - $M_xV_2O_5$

Como se ha señalado anteriormente, en la fase $\beta(\beta')$ - $M_xV_2O_5$ se distinguen tres tipos de vanadio [223, 229, 234] a lo largo del eje c . En la **Figura 1.15** se presenta la estructura $\beta(\beta')$ - $M_xV_2O_5$ junto a los tres tipos de vanadíos: i) átomos de vanadio tipo 1, V_1 (representado por octaedros de color azul), que se encuentra formando una capa simple de octaedros compartiendo aristas; ii) átomos de vanadio tipo 2, V_2 (octaedros de color amarillo), que forma una capa de octaedros compartiendo vértices; y iii) átomos de vanadio tipo 3, V_3 (representado sólo por átomos de color verde), que presentan capas de átomos de vanadio con coordinación piramidal de base cuadrada, VO_5 , en los que comparten vértices. Mediante espectroscopia Raman polarizado del bronce β - $Ca_{0,33}V_2O_5$ se conoce que el par $V^{5+}-O-V^{4+}$ se encuentra localizado en los pares V_1-O-V_3 , mientras que los V_2 se encuentra siempre en estado de oxidación +5 a temperatura ambiente [216].

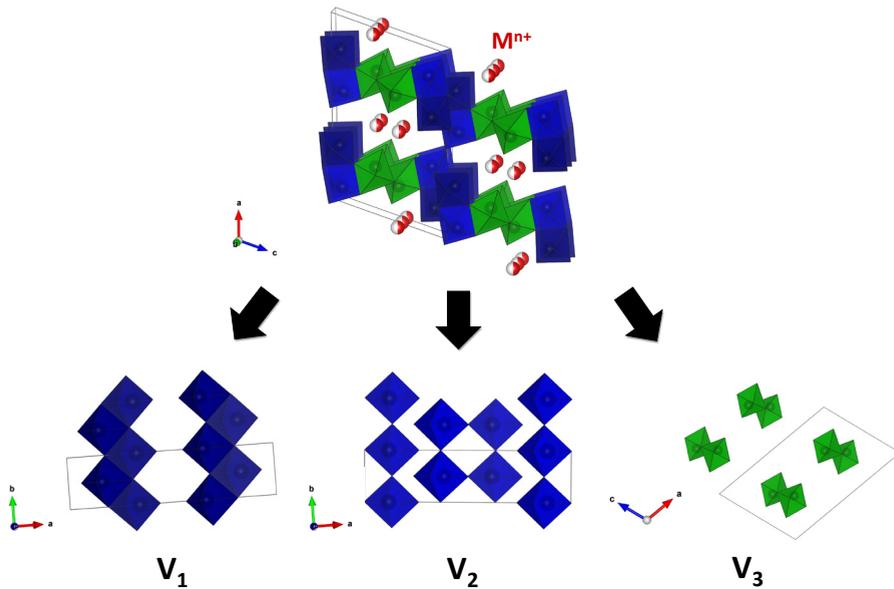


Figura 1.15. Estructura cristalina del $\beta(\beta')$ - $M_xV_2O_5$ y los tres tipos de vanadio (V_1 , V_2 y V_3).

Existen diferentes métodos de síntesis de $\beta(\beta')$ - $M_xV_2O_5$, que incluyen reacción en estado sólido [235-240], alta presión [241], método sol-gel [242-245], por impregnación de compuestos de vanadio con sales de metales alcalinos y posterior calcinación [122] o mediante síntesis hidrotermal [224, 225, 246-254].

Con respecto a las aplicaciones de los bronce de óxidos de vanadio, existe interés en el empleo del pentóxido de vanadio [255] o de bronce de óxido de vanadio [256-259] como materiales para el cátodo de baterías de iones de litio, como sensores de gases [254, 260], pero también como posibles fotocatalizadores [261]. Por otra parte, estos materiales se han estudiado como posibles catalizadores en diferentes reacciones. Este es el caso de la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre [122, 224, 247], pero también aparecen varios estudios sobre el posible uso de estos materiales en la descomposición de SO_3 [262], deshidrogenación oxidativa de propano [263], oxidación de tolueno [264], oxidación en fase vapor y aminólisis oxidativa de heterociclos y derivados [265], reducción selectiva de óxido de

nitrógeno [266], o en la oxidación en fase líquida de antraceno empleando peróxido de hidrógeno [267].

1.6. OBJETIVOS

A partir del estado del arte sobre el desarrollo de nuevos materiales basados en óxidos de metales de transición para reacciones de oxidación parcial, se desprende el interés de desarrollar nuevos métodos de síntesis, u optimizar los existentes, para obtener nuevos materiales con estructuras conocidas, que permitan tener los centros activos necesarios para llevar a cabo las reacciones de oxidación parcial a estudiar.

El objetivo principal de esta tesis es intentar comprender el modo en que afectan los parámetros de síntesis de catalizadores basados en bronce de óxido de vanadio y estudiar los materiales como catalizadores en dos reacciones de interés fundamental e industrial: la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre y la oxidación parcial de etanol a acetaldehído y/o ácido acético.

Para ello, en primer lugar, se estudiará la optimización de la síntesis de bronce de óxidos de vanadio con sodio, plata, calcio y cobre, en especial de la fase β - $M_xV_2O_5$, empleando diferentes relaciones M/V (M = Na, Ag, Ca, Cu) y diferentes sales del catión a incorporar. Se llevará a cabo un estudio de caracterización estructural y textural de los materiales (antes y después de la etapa de activación térmica) a fin de conocer las características físico-químicas de los materiales.

En una segunda parte, se llevará a cabo el estudio de las propiedades catalíticas de estos materiales en las dos reacciones en cuestión (la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno y la oxidación parcial de etanol). Se analizará la influencia del procedimiento de síntesis, la presencia de impurezas (u otras fases cristalinas) y la naturaleza del promotor (Na, Ag, Ca o Cu) sobre las propiedades catalíticas de estos materiales.

Por último, se llevará a cabo un estudio comparativo de los materiales más efectivos en ambos procesos y las propiedades de los catalizadores con el fin de conocer las características de los centros activos.

REFERENCIAS

- [1] G. H. Brundtland, “*Nuestro futuro común*”, Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, Naciones Unidas (1987).
- [2] <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/history-of-green-chemistry.html>
- [3] P. T. Anastas, J. C. Warner, “*Green Chemistry: Theory and Practice*”, New York: Oxford University Press (1998).
- [4] H. C. Erythropel, J. B. Zimmerman, T. M. de Winter, L. Petitjean, F. Melnikov, C. H. Lam, A. W. Lounsbury, K. E. Mellor, N. Z. Janković, Q. Tu, L. N. Pincus, M. M. Falinski, W. Shi, P. Coish, D. L. Plata, P. T. Anastas, “*The Green Chemistry: 20 years after taking root with the 12 principles*”, *Green Chemistry* 20 (2018) 1929.
- [5] B. Török, T. Dransfield, “*Green Chemistry: Historical Perspectives and Basic Concepts*”, *Green Chemistry*, Elsevier (2018), pp. 3.
- [6] European Environmental Agency, “*Chemicals for a sustainable future*”. Report of the EEA Scientific Committee Seminar Copenhagen, 17 May 2017, EEA, Luxembourg (2018).
- [7] P. Lanzafame, S. Perathoner, G. Centi, S. Gross, E. J. M. Hens, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5182.
- [8] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, “*Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*”, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2012).
- [9] J. C. Vedrine, “*Fundamentals of heterogeneous Catalysis*”, in “*Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*”, J. C. Vedrine (Ed.), Elsevier 1000 AE Amsterdam (2018), Cap. 1, pp. 1.
- [10] M. Olga Guerrero-Pérez, *Catalysts* 8 (2018) 564.
- [11] S. Wacławek, V. V. T. Padil, M. Černík, *Ecol. Chem. Eng. S.* 25 (2018) 9.
- [12] N. Bion, F. Can, X. Courtois, D. Duprez, “*Transition metal oxides for combustion and depollution processes*”, in “*Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*”, J. C. Vedrine (Ed.), Elsevier 1000 AE Amsterdam (2018), Cap. 6, pp. 287.
- [13] F. Cavani, F. Trifirò, *Catal. Today* 34 (1997) 269.
- [14] C. Marcilly, *J. Catal.* 216 (2003) 47.
- [15] <https://www.freedoniagroup.com/industry-study/world-catalysts-3217.htm>
- [16] D. Sanfilippo, “*The catalytic process from laboratory to the industrial plant*” (special issue), *Catalysis Today* 34 (1997) 259; b) D. Sanfilippo, <http://www.eolss.net/sample-chapters/c06/e6-190-03-00.pdf>
- [17] J. C. Vedrine, “*Concluding remarks and challenges of heterogeneous catalysis on metal oxides*”, in “*Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*”, J. C. Vedrine (Ed.), Elsevier 1000 AE Amsterdam (2018), Cap. 9, pp. 551.
- [18] A. Corma, “*Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions*”, *Chem. Rev.* 95 (1995) 559.

- [19] H. Hatori, Y. Ono, *“Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications”*, C.R.C Press, Taylor & Francis Group (2015).
- [20] J. J. Spivey, G. Hitchings, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 792.
- [21] S. Sartipi, M. Makkee, F. Kapteijn, J. Gascon, *Catal. Sci Technol.* 4 (2014) 893.
- [22] J. C. Védrine, *Catalysts* 7 (2017) 341.
- [23] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* 101 (2001) 953.
- [24] D. Duprez, F. Cavani, *“Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis”*, Imperial College Press, London (2014).
- [25] F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner, F. Trifirò, *“Sustainable Industrial Chemistry”*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [26] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *“Selective oxidation by Heterogeneous catalysis”*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).
- [27] X. Zhang, Y. Tang, S. Qu, J. Da, Zh. Hao, *ACS Catal.* 5 (2015) 1053.
- [28] A. D. Wiheeb, I. K. Shamsudin, M. A. Ahmad, M. N. Murat, J. Kim, M. R. Othman, *Rev. Chem. Eng.* 29 (2013) 449.
- [29] P. Arpentier, F. Cavani, F. Trifirò, *“The Technology of Catalytic Oxidations”*, Editions Technip, Paris (2001).
- [30] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Adv. Catal.* 30 (1981) 133.
- [31] a) J. C. Vedrine, I. Fecheté, *C. R. Chimie* 19 (2016) 1203; b) I. Fecheté, J. C. Vedrine, *C. R. Chimie* 21 (2018) 408; c) J. C. Vedrine, *ChemSusChem* 12 (2019) 577.
- [32] F. Ivars, J. M. López Nieto, *“Lighth alkanes Oxidation: Targets Reached and Current challenges”* in *“Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis”*, D. Duprez, F. Cavani (Eds.), Imperial College Press, London (2014), Cap. 24, pp. 767.
- [33] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113.
- [34] R. K. Grasselli, *Catal. Today* 49 (1999) 141.
- [35] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifirò, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 413.
- [36] F. Cavani, *Catal. Today* 157 (2010) 8.
- [37] F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem* 2 (2009) 508.
- [38] J. M. López Nieto, B. Solsona, *“Gas phase Heterogeneous partial oxidation reactions”*, in *“Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis”*, J.C. Vedrine Ed., Cap. 5, Elsevier 1000 AE Amsterdam (2018), Cap. 5, pp. 211.
- [39] F. Cavani, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 1175.
- [40] J. Haber, *Top. Catal.* 52 (2009) 970.
- [41] R. Schlögl, *Top. Catal.* 54 (2011) 627.

- [42] J. F. Brazdil, *Catalysts* 8 (2018) 103.
- [43] I. E. Wachs, K. Routray, *ACS Catal.* 2 (2012) 1235.
- [44] J. C. Vedrine, *Appl. Catal. A: Gen* 474 (2014) 40.
- [45] I. Hermans, E. S. Spier, U. Neuenschwander, N. Turra, A. Baiker, *Top. Catal.* 52 (2009) 1162.
- [46] R. Schlögl, "Concepts in Selective Oxidation of Small Alkane Molecules", in "Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization", N. Mizuno (Ed.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009), Cap. 1, pp. 1.
- [47] F. Cavani, N. Ballarini, S. Luciani, *Top. Catal.* 52 (2009) 935.
- [48] N. Mizuno, "Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis, Design, Reactions and Characterization", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [49] J. T. Grant, J. M. Venegas, W. P. McDermott, I. Hermans, *Chem. Rev.* 18 (2018) 2769.
- [50] J. C. Vedrine, *Top. Catal.* 21 (2002) 97.
- [51] X. Carrier, S. Royer, E. Marceau, "Synthesis of metal oxide catalysts", in "Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis", J.C. Vedrine (Ed.), Elsevier 1000 AE Amsterdam (2018), Cap. 2, pp. 43.
- [52] J. Regalbuto, "Catalyst Preparation: Science and Engineering", C.R.C Press, Taylor & Francis Group (2006).
- [53] K. P. de Jong, "Synthesis of solid Catalysts", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [54] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* 21 (2002) 79.
- [55] R. K. Grasselli, *Catal. Today* 238 (2014) 10.
- [56] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41.
- [57] F. Trifirò, I. Pasquon, *J. Catal.* 12 (1968) 412.
- [58] W. H. Weinberg, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 479.
- [59] R. J. Baxter, P. Hu, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 4379.
- [60] G. Centi, F. Trifirò, *Appl. Catal. A: Gen* 143 (1996) 3.
- [61] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* 78 (2003) 25.
- [62] J. Stringer, *J. Less-Common Met.* 8 (1965) 1.
- [63] E. Hoeschek, W. Klemm, *Z. anorg. Allg. Chem.* 242 (1939) 63.
- [64] G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 1599.
- [65] S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1161.
- [66] S. Yamazaki, Ch. Li, K. Ohoyama, M. Nishi, M. Ichihara, H. Ueda, Y. Ueda, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1496.
- [67] [67] a) P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman, *J. Raman Spectrosc.* 50 (2019) 1226; b) Y. -B. Kang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3187.
- [68] N. Bahlawane, D. Lenoble, *Chem. Vap. Depos.* 20 (2014) 299.
- [69] K. Kosuge, *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967) 1613.

- [70] J. M. López Nieto, *Top. Catal.* 41 (2006) 3.
- [71] S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Prog. Surf. Sci.* 73 (2003) 117.
- [72] E. Bordes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 67 (1991) 21.
- [73] R. Berenguer, M. O. Guerrero-Pérez, I. Guzmán, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *ACS Omega* 2 (2017) 7739.
- [74] A. Bielański, J. Piwowarczyk, J. Poźniczek, *J. Catal.* 113 (1988) 334.
- [75] D. Weber, C. Wessel, C. Reimann, C. Schwickert, A. Müller, T. Ressler, R. Pöttgen, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 8524.
- [76] A. Andersson, S. T. Lundin, *J. Catal.* 58 (1979) 383.
- [77] J. P. Holgado, M. D. Soriano, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 155 (2010) 296.
- [78] M. D. Soriano, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. B: Environ.* 92 (2009) 271.
- [79] E. V. Kondratenko, O. Ovsitser, J. Radnik, M. Schneider, R. Kraehnert, U. Dingerdissen, *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 98.
- [80] R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew, "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", Chapman & Hall, London (1997), pp.621.
- [81] G. C. Bond, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 91.
- [82] I. E. Wachs, B. Weckhuysen, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 67.
- [83] I. E. Wachs, G. Deo, B. M. Weckhuysen, A. Andreini, M. A. Vuurman, M. de Boer, M. D. Amiridis, *J. Catal.* 161 (1996) 211.
- [84] M. D. Amiridis, I. E. Wachs, G. Deo, J. -M. Jehng, D. S. Kim, *J. Catal.* 161 (1996) 247.
- [85] G. Centi, *Appl. Catal. A: Gen.* 147 (1996) 267.
- [86] T. Blasco, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 117.
- [87] L. Artiglia, S. Agnoli, G. Granozzi, *Coord. Chem. Rev.* 301-302 (2015) 106.
- [88] M. O. Guerrero-Pérez, *Catal. Today* 285 (2017) 226.
- [89] C. R. Dias, M. F. Portgela, M. Galan-Fereres, M. A. Bañares, M. L. Granados, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Catal. Lett.* 43 (1997) 117.
- [90] M. G. Nobbenhuis, A. Baiker, P. Barnickel, A. Wokaun, *Appl. Catal. A: Gen.* 85 (1992) 157.
- [91] M. Sanati, A. Andersson, L. R. Wallenberg, B. Rebenstorf, *Appl. Catal. A: Gen.* 106 (1993) 51.
- [92] K. V. Narayana, A. Venugopal, K. S. R. Rao, S. K. Masthan, V. V. Rao, P. K. Rao, *Appl. Catal. A: Gen.* 167 (1998) 11.
- [93] F. Cavani, F. Trifirò, P. Jirru, K. Habersberger, Z. Tvarruková, *Zeolites* 8 (1988) 12.
- [94] P. Cavalli, F. Cavani, I. Manenti, F. Trifirò, *Catal. Today* 1 (1987) 245.
- [95] L. J. Burcham, G. Deo, X. Gao, I. E. Wachs, *Top. Catal.* 11 (2000) 85.
- [96] P. Forzatti, E. Tronconi, A. S. Elmi, G. Busca, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 387.
- [97] M. A. Bañares, L. J. Alemany, M. López Granados, M. Faraldos, J. L. G. Fierro, *Catal. Today* 33 (1997) 73.

- [98] A. Parmaliana, F. Fursteri, A. Mezzapica, M. S. Scurrrell, N. Giordano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 751.
- [99] R. G. Herman, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C. -B. Wang, H. Hu, I. E. Wachs, M. M. Bhasin, *Catal. Today* 37 (1997) 1.
- [100] L. D. Nguyen, S. Loridant, H. Launay, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *J. Catal.* 237 (2006) 38.
- [101] P. Wallis, E. Schonborn, V. N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab, *RSC Adv.* 5 (2015) 69509.
- [102] J. L. Lakshmi, T. R. B. Jones, M. Gurgi, J. M. Miller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 152 (2000) 99.
- [103] H. -M. Lin, S. -T. Kao, K. -M. Lin, S. -G. Chang, S. -G. Shyu, *J. Catal.* 224 (2004) 156.
- [104] R. Tesser, V. Maradei, M. Di Serio, E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1623.
- [105] J. H. Kwak, J. E. Herrera, J. Z. Hu, Y. Wnag, C. H. F. Peden, *Appl. Catal. A: Gen.* 300 (2006) 109.
- [106] R. J. Chimentao, J. E. Herrera, J. H. Kwak, F. Medina, Y. Wang, C. H. F. Peden, *Appl. Catal. A: Gen.* 332 (2007) 263.
- [107] Y. -C. Lin, C. -H. Chang, C. -C. Chen, J. -M. Jehng, S. -G. Shyu, *Catal. Commun.* 9 (2008) 675.
- [108] X. Li, E. Iglesia, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 9324.
- [109] J. M. López Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, H. Knozinger, F. Melo, M. I. Vázquez, *J. Catal.* 189 (2000) 147.
- [110] K. Wada, H. Yamada, E. Watanabe, T. Mitsudo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 1771.
- [111] S. Benomar, A. Massó, B. Solsona, R. Issaadi, J. M. López Nieto, *Catalysts* 8 (2018) 126.
- [112] P. Forzatti, *Appl. Catal. A Gen.* 222 (2001) 221.
- [113] J. -K. Lai, I. E. Wachs, *ACS Catal.* 8 (2018) 6537.
- [114] J. Schobing, V. Tschamber, J. -F. Brilhac, A. Auclair, Y. Hohl, *C.R. Chimie* 21 (2018) 221.
- [115] J. P. Dunn, P. R. Koppula, H. G. Stenger, I. E. Wachs, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 103.
- [116] J. P. Dunn, H. G. Stenger, I. E. Wachs, *J. Catal.* 181 (1999) 233.
- [117] M. I. Kim, W. D. Ju, K. H. Kim, D. -W. Park, S. S. Hong, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 159 (2006) 225.
- [118] K. V. Bineesh, D. R. Cho, S. Y. Kim, B. R. Jermy, D. W. Park, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2040.
- [119] V. Palma, D. Barba, V. Gerardi, *J. Clean. Prod.* 111 (2016) 69.
- [120] W. Taifan, J. Baltrusaitis, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 2919.
- [121] D. Soriano, J. A. Cecilia, A. Natoli, J. Jiménez-Jiménez, J. M. López Nieto, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Today* 254 (2015) 36.
- [122] M. D. Soriano, J. M. López Nieto, F. Ivars, P. Concepción, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Today* 192 (2012) 28.
- [123] L. Cedeño-Caero, E. Hernández, F. Pedraza, F. Murrieta, *Catal. Today* 107-108 (2005) 564.

- [124] A. Chierogato, J. M. López Nieto, F. Cavani, *Coord. Chem. Rev.* 301-302 (2015) 3.
- [125] M. -J. Cheng, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 4600.
- [126] M. -J. Cheng, R. Fu, W. A. Goddard, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1748.
- [127] N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzone, T. Monti, *Top. Catal.* 38 (2006) 147.
- [128] S. Böcklein, G. Mestl, S. Veronika Auras, J. Wintterlin, *Top. Catal.* 60 (2017) 1682.
- [129] G. Mestl, D. Lesser, T. Turek, *Top. Catal.* 59 (2016) 1533.
- [130] F. Trifirò, R. K. Grasselli, *Top. Catal.* 57 (2014) 1188.
- [131] G. Koyano, T. Okuhara, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 767.
- [132] G. Pavarelli, J. Velasquez Ochoa, A. Caldarelli, F. Puzzo, F. Cavani, J. L. Dubois, *ChemSusChem* 8 (2015) 2250.
- [133] L. C. Glaeser, J. F. Brazdil, A. Toft, Pat US 4,835,125 (1988); b) A. T. Guttmann, R. K. Grasselli, J. F. Brazdil, Pat. US 4,746,641 (1988).
- [134] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifirò, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 143.
- [135] R. Catani, G. Centi, F. Trifirò, R. K. Grasselli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 107.
- [136] G. Centi, R. K. Grasselli, F. Trifirò, *Catal. Today* 13 (1992) 661.
- [137] J. Bilde, P. Delichere, L. Burel, S. Loidant, J. M. M. Millet, *Appl. Catal. A: Gen.* 468 (2013) 341.
- [138] N. Ballarini, F. Cavani, M. Cimini, F. Trifirò, J. M. M. Millet, U. Cornaro, R. Catani, *J. Catal.* 241 (2006) 255.
- [139] E. Arcozzi, N. Ballarini, F. Cavani, M. Cimini, C. Lucarelli, F. Trifirò, P. Delichere, J. M. M. Millet, P. Marion, *Catal. Today* 138 (2008) 97.
- [140] N. Ballarini, F. Cavani, S. Di Memmo, F. Zappoli, P. Marion, *Catal. Today* 141 (2009) 264.
- [141] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 30 (1991) 34.
- [142] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1994) 113.
- [143] D. L. Long, R. Tsunashina, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1736.
- [144] a) A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bogge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 2122; b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bogge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 3359.
- [145] M. Misono, *Chem. Commun.* (2001) 1141.
- [146] I. K. Song, M. A. Barteau, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 212 (2004) 229.
- [147] M. A. Barteau, J. E. Lyons, I. K. Song, *J. Catal.* 216 (2003) 236.
- [148] K. Nagai, *Appl. Catal. A: Gen* 221 (2001) 367.
- [149] L. Zhou, L. Wang, S. Zhang, R. Yan, Y. Diao, *J. Catal.* 329 (2015) 431.
- [150] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifirò, *Top. Catal.* 23 (2003) 119.
- [151] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Trovarelli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204-205 (2003) 599.

- [152] G. Centi, J. M. López Nieto, C. Iapaluscci, K. Brückman, E. M. Serwicka, *Appl. Catal.* 46 (1989) 197.
- [153] J. H. Holles, C. J. Dillon, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.* 218 (2003) 42.
- [154] J. H. Holles, C. J. Dillon, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.* 218 (2003) 54.
- [155] J. M. Galonia, A. P. Wight, A. P. Blanc, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.* 236 (2005) 356.
- [156] T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki, Pat. US 5,380,933 (1995), asignada a Mitsubishi.
- [157] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 112 (1997) 473.
- [158] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Vaarkamp, M. Hatano, *J. Catal.* 169 (1997) 394.
- [159] B. Solsona, F. Ivars, P. Concepción, J. M. López Nieto, *J. Catal.* 250 (2007) 128.
- [160] J. M. López Nieto, P. Botella, M. I. Vázquez, A. Dejoz, *Chem. Commun.* 8 (2002) 1906.
- [161] P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J. M. López Nieto, M. I. Vázquez, J. González-Calbet, *J. Catal.* 225 (2004) 428.
- [162] J. M. M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. C. Jumas, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 77.
- [163] J. M. M. Millet, E. Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda, J. L. Dubois, *Appl. Catal. A: Gen.* 244 (2003) 359.
- [164] P. Botella, E. García-González, J. M. López Nieto, J. M. González-Calbet, *Solid State Sci.* 7 (2005) 507.
- [165] E. García-González, J. M. López Nieto, P. Botella, J. M. González-Calbet, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4416.
- [166] E. Rödel, O. Timpe, A. Trunschke, G. A. Zenkovets, G. N. Kryukova, R. Schlögl, T. Ressler, *Catal. Today* 126 (2007) 112.
- [167] G. Mestl, *Top. Catal.* 38 (2006) 69.
- [168] S. Breiter, M. Estenfelder, H. -G. Lintz, A. Tenten, H. Hibst, *Appl. Catal. A: Gen.* 134 (1996) 81.
- [169] G. Mestl, C. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 162 (2000) 455.
- [170] A. Drochner, P. Kampe, N. Menning, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* 37 (2014) 398.
- [171] P. Labbe, *Key Eng. Mat.* 68 (1992) 293.
- [172] M. Goudjil, E. Gutiérrez-Puebla, P. Bonazzi, E. Lunedei, D. Mezaoui, L. Bindi, *Z. Kristallogr.* 234(9) (2019) 569.
- [173] M. Greenblatt, *Chem. Rev.* 88 (1988) 31.
- [174] L. Bartha, A. B. Kiss, T. Szalay, *Int. J. Refract. Met. H.* 13 (1995) 77.
- [175] J. -D. Guo, M. S. Whittingham, *Int. J. Modern Phys. B* 7 (1993) 4145.
- [176] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/whittingham/facts/>
- [177] T. Chirayil, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2629

- [178] M. S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P.Y. Zavalij, N.A. Chernova, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3362–3379
- [179] N. S. P. Bhuvanesh, J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2297.
- [180] H. Tsuji, Y. Koyasu, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5608.
- [181] R. K. Grasselli, D. J. Buttrey, P. DeSanto, J. D. Burrington, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, T. Weingand, *Catal. Today* 91-92 (2004) 251.
- [182] M. Sanchez Sanchez, F. Girgsdies, M. Jastak, P. Kube, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 7194.
- [183] P. Botella, J. M. López Nieto, B. Solsona, *Catal. Lett.* 78 (2002) 383.
- [184] M. M. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 1.
- [185] R. K. Grasselli, *Catal. Today* 99 (2005) 23.
- [186] W. Ueda, D. Vitry, T. Kato, N. Watanabe, Y. Endo, *Res. Chem. Intermed.* 32 (2006) 217.
- [187] M. Baca, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *Catal. Communications* 6 (2005) 215.
- [188] P. Concepción, S. Hernández, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 92.
- [189] W. D. Pyrz, D. A. Blom, N. R. Shiju, V. V. Guilants, T. Vogt, D. J. Buttrey, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10043.
- [190] P. DeSanto, D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, W. D. Pyrz, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, T. Vogt, B. H. Toby, *Top. Catal.* 38 (2006) 31.
- [191] G. Y. Popova, T. V. Andrushkevich, Y. A. Chesalov, L. M. Plyasova, L. S. Dovlitova, E. V. Ischenko, G. I. Aleshina, M. I. Khramov, *Catal. Today* 144 (2009) 312.
- [192] P. Beato, A. Blume, F. Girgsdies, R. E. Jentoft, R. Schlögl, O. Timpe, A. Trunschke, G. Weinberg, Q. Basher, F. A. Hamid, S. B. A. Hamid, E. Omar, L. M. Salim, *Appl. Catal. A: Gen.* 307 (2006) 137.
- [193] A. C. Sanfiz, T. W. Hansen, A. Sakthivel, A. Trunschke, R. Schlögl, A. Knoester, H. H. Brongersma, M. H. Looi, S. B. A. Hamid, *J. Catal.* 258 (2008) 35.
- [194] N. R. Shiju, A. J. Rondinone, D. R. Mullins, V. Schwartz, S. H. Overbury, V. V. Guliants, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6611.
- [195] J. M. López Nieto, B. Solsona, P. Concepción, F. Ivars, A. Dejoz, M. I. Vázquez, *Catal. Today* 157 (2010) 291.
- [196] P. Botella, E. García-González, J. M. López Nieto, J. M. González-Calbet, *Solid State Sci.* 7 (2005) 507.
- [197] S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, W. Ueda, *Appl. Catal. A: Gen.* 474 (2014) 10.
- [198] S. Hernández-Morejudo, A. Massó, E. García-González, P. Concepción, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. A: Gen.* 504 (2015) 51.
- [199] S. S. Kum, B. Y. Jo, S. H. Moon, *Appl. Catal. A: Gen.* 365 (2009) 79.
- [200] B. Y. Jo, S. S. Kum, S. H. Moon, *Appl. Catal. A: Gen.* 378 (2010) 76.
- [201] P. Biswas, J. Woo, V. V. Guliants, *Catal. Commun.* 12 (2010) 58.
- [202] R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, *Top. Catal.* 50 (2008) 66.
- [203] B. Deniau, J. M. M. Millet, S. Loidant, N. Christin, J. L. Dubois, *J. Catal.* 260 (2008) 30.

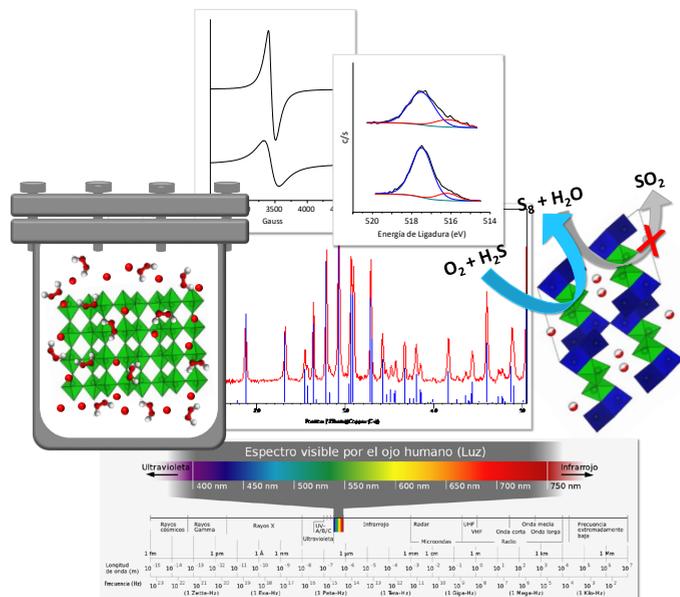
- [204] N. Blanch Raga, M. D. Soriano, A. E. Palomares, P. Concepción, J. Martínez-Triguero, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. B: Env.* 130-131 (2013) 36
- [205] M. D. Soriano, P. Concepción, J. M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chem.* 13 (2011) 2954.
- [206] A. Chierigato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M. D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 197 (2012) 58.
- [207] A. Chierigato, M. D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. B: Environ.* 150-151 (2014) 37.
- [208] D. Delgado, A. Chierigato, M. D. Soriano, E. Rodríguez-Aguado, L. Ruiz-Rodríguez, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2018) 1204.
- [209] J. Gopalakrishnan, N. S. P. Bhuvanesh, A. R. Raju, *Chem. Mater.* 6 (1994) 373.
- [210] J. Livage, *Coord. Chem. Rev.* 178-180 (1998) 999.
- [211] J. Deleplanque, J. -L. Dubois, J. -F. Devaux, W. Ueda, *Catal. Today* 157 (2010) 351.
- [212] L. Dupont, M. Sundberg, *J. Solid State Chem.* 136 (1998) 284.
- [213] A. Chierigato, M. D. Soriano, E. García-González, G. Puglia, F. Basile, P. Concepción, C. Bandineli, J. M. López Nieto, F. Cavani, *ChemSusChem* 8 (2015) 398.
- [214] R. Basu, A. K. Prasad, S. Dhara, A. Das, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 26539.
- [215] J. Galy, *Acta Crystallogr.* 42 (1986) 1467.
- [216] a) P. M. Marley, G. A. Horrocks, K. E. Pelcher, S. Banerjee, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5181; b) P. M. Marley, T. A. Abtew, K. E. Farley, G. A. Horrocks, R. V. Dennis, P. Zhang, S. Banerjee, *Chem. Sci.* 6 (2015) 1712.
- [217] P. Rozier, C. Satto, J. Galy, *Solid State Sci.* 2 (2000) 595.
- [218] V. A. Streltsov, P. N. H. Nakashima, A. N. Sobolev, R. P. Ozerov, *Acta Cryst. B* 61 (2005) 17.
- [219] W. Gulbinski, T. Suszko, W. Sienicki, B. Warcolinski, *Wear* 254 (2003) 129.
- [220] F. Y. Robb, W. S. Glaunsinger, *J. Solid State Chem.* 30 (1979) 107.
- [221] W. Guo, W. D. Chemelewski, O. Mabayoje, P. Xiao, Y. Zhang, C. B. Mullins, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 27220.
- [222] J. Galy, *J. Solid State Chem.* 100 (1992) 229.
- [223] J. Yamaura, T. Yamauchi, E. Ninomiya, H. Sawa, M. Isobe, H. Yamada, Y. Ueda, *J. Magn. Magn. Mat.* 272-276 (2004) 438.
- [224] M. D. Soriano, E. Rodríguez-Castellón, E. García-González, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 238 (2014) 62.
- [225] N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon, M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2526.
- [226] J. Galy, D. Lavaud, A. Casalot, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 2 (1970) 531.
- [227] J. Galy, M. Dolle, T. Hungria, P. Rozier, J. -Ph. Monchoux, *Solid State Sci.* 10 (2008) 976.
- [228] H. T. Evans, J. M. Hughes, *Am. Mineral.* 75 (1990) 508.
- [229] Y. Ueda, M. Isobe, T. Yamauchi, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 951.

- [230] T. Yamauchi, Y. Ueda, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 104529-1.
- [231] T. Yamauchi, M. Isobe, Y. Ueda, *Solid State Sci.* 7 (2005) 874.
- [232] H. Wang, J. Isobe, T. Shimizu, D. Matsumura, T. Ina, H. Yoshikawa, *J. Power Sources* 360 (2017) 150.
- [233] S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 1371.
- [234] C. Sellier, F. Boucher, E. Janod, *Solid State Sci.* 5 (2003) 591.
- [235] I. D. Raistrick, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 425.
- [236] P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard, A. Casalot, *Mat. Res. Bull.* 1 (1996) 95.
- [237] A. Darriet, J. Galy, P. Hagnmuller, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 604.
- [238] G. A. Kolta, I. F. Hewaidy, N. S. Felix, N. N. Girgis, *Thermoch. Acta* 6 (1973) 165.
- [239] A. M. El-Sayed, S. M. A. Mousa, *J. Chinese Chem. Soc.* 53 (2006) 559.
- [240] W. M. Shaheen, I. H. A. El Maksod, *J. Alloys Comp.* 476 (2009) 366.
- [241] K. Rabia, A. Pashkin, S. Frank, G. Obermeier, S. Horn, M. Hanfland, C. A. Kuntscher, *High Pressure Res.* 29 (2009) 504.
- [242] J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, L. Znaidi, N. Baffier, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 886.
- [243] G. Fang, J. Zhou, C. Liang, Y. Cai, A. Pan, X. Tan, Y. Tang, Sh. Liang, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 14408.
- [244] Y. Kim, J. B. Goodenough, *Electrochem. Solid State Lett.* 12 (2009) A73.
- [245] Y. -J. Liu, J. A. Cowen, A. Kplan, D. C. DeGroot, J. Schindler, C. R. Knnewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1616.
- [246] a) L. Znaidi, N. Baffier, M. Huber, *Mat. Res. Bull.* 24 (1989) 1501; b) N. Baffier, L. Znaidi, M. Huber, *Mat. Res. Bull.* 25 (1990) 705.
- [247] M. D. Soriano, A. Vidal-Moya, E. Rodríguez-Castellón, F. V. Melo, M. T. Blasco, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 259 (2015) 237.
- [248] S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 1371.
- [249] Y. Xu, X. Han, L. Zheng, W. Yan, Y. Xie, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14466.
- [250] E. Khoo, J. Wang, J. Ma, P. S. Lee, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 8368.
- [251] H. Liu, Y. Wang, L. Li, K. Wang, E. Hosono, H. Zhou, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7885.
- [252] a) Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, *J. Solid State Chem.* 150 (2000) 330; b) Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, O. Tamada, *Mat. Res. Bull.* 32 (1997) 59.
- [253] A. Michailovski, M. Wörle, D. Sheptyakov, G. R. Patzke, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 5.
- [254] a) H. Fu, H. Xie, X. Yang, X. An, X. Jiang, A. Yu, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 411; b) H. Zeng, Q. Wang, Y. Rao, *RSC Adv.* 5 (2015) 3011; c) P. M. Marley, S. Singh, T. A. Abteew, Ch. Jaye, D. A. Fischer, P. Zhang, G. Sambandamurthy, S. Banerje, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 21235; d) R. Saravanan, V. K. Gupta, E. Mosquera, F. Gracia, V. Narayanan, A. Stephen, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 521.
- [255] J. Yao, Y. Li, R. C. Massé, E. Uchaker, G. Cao, *Energy Storage Mater.* 11 (2018) 205.
- [256] D. Kundu, B. D. Adams, V. Duffort, Sh. H. Vajargah, L. F. Nazar, *Nature Energy* 1 (2016) 1.
- [257] C. Xia, J. Guo, P. Li, X. X. Zhang, H. N. Alshareef, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 3943.

- [258] Q. Wang, J. Xu, W. Zhang, M. Mao, Z. Wei, L. Wang, Ch. Cui, Y. Zhub, J. Ma, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 8815.
- [259] E. A. Esparcia, M. S. Chae, J. D. Ocon, S. -T. Hong, *Chem. Mater.* 30 (2018) 3690.
- [260] A. V. Grigorieva, S. M. Badalyan, E. A. Goodilin, M. N. Rummyantseva, A. M. Gaskov, A. Birkner, Y. D. Tretyakov, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 5247.
- [261] Sh. Feng, X. Chen, Y. Zhou, W. Tu, P. Li, H. Li, Zh. Zou, *Nanoscale* 6 (2014) 1896.
- [262] T. Kawada, H. Yamashita, Q. Zheng, M. Ma, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 20646.
- [263] T. Ono, Y. Tanaka, T. Takeuchi, K. Yamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 159 (2000) 293.
- [264] Zh. -G- Yan, S. L. T. Andersson, *J. Catal.* 131 (1991) 350.
- [265] E. Dziluma, S. Giller, V. Slavinska, V. Evgrashin, D. Kreile, A. Strautina, I. Milman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1 (1976) 187.
- [266] H. Bosch, A. Bongers, G. Enoch, R. Snel, J. R. H. Ross, *Catal. Today* 4 (1989) 139.
- [267] A. V. Vurasko, Li Petrov, V. L. Volkov, A. A. Novoselova, *Petrol. Chem.* 32 (1992) 128.

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo 2



2.1. METODOLOGÍA

La metodología de investigación llevada a cabo durante la tesis se puede describir de acuerdo con cuatro grandes apartados:

- i) Preparación de bronces de óxidos de vanadio, en especial aquellos con estructura β - $M_xV_2O_5$, incorporando diferentes iones metálicos M ($M^{n+} = Na^+$, Ag^+ , Ca^{2+} y Cu^+). Para la síntesis se empleó el método hidrotermal.
- ii) Determinación de las propiedades físico-química de los catalizadores sintetizados utilizando las siguientes técnicas:
 - Difracción de rayos-X (DRX) para obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases cristalinas presentes en los materiales.
 - Análisis térmico gravimétrico (TG-DTA) para conocer las temperaturas de transición de fases cristalinas en distintos medios de activación (aire, N_2 , hidrógeno), de gran importancia en la optimización de la etapa de activación térmica de los materiales de síntesis.
 - Análisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno para determinar la superficie específica de los catalizadores.
 - Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman, las cuales nos permitirán conocer los modos de vibración de los distintos óxidos metálicos y sus modificaciones durante la incorporación de M^{n+} .
 - Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (DR UV-Vis) para determinar el estado de oxidación y el entorno de coordinación de las especies vanadio.
 - Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para conocer la naturaleza y composición de la superficie del catalizador (en especial las especies de V^{4+} , elemento clave en la actividad catalítica).

- Resonancia paramagnética electrónica (EPR) para conocer y cuantificar especies paramagnéticas tales como $V^{4+}(d^1)$.
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos-X (EDX) para conocer la morfología y determinar la composición elemental, respectivamente.
 - Reducción a temperatura programada (TPR- H_2) para evaluar el grado de reducibilidad de los elementos con propiedades redox presentes en los catalizadores.
- i) Realización de ensayos catalíticos en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre.
- ii) Estudio de las propiedades catalíticas en la oxidación parcial de metanol/etanol para estudiar las propiedades ácidas-redox de los materiales. Además, se utilizó la espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) de moléculas adsorbidas (etanol) para evaluar la naturaleza de los intermedios de reacción y centros activos del catalizador.

2.2. REACTIVOS

A continuación, se mencionan los reactivos (gases, líquidos y sólidos) utilizados en la síntesis de los catalizadores y para la realización de los ensayos catalíticos.

2.2.1. Gases

En la **Tabla 2.1** se representan los gases empleados para la realización de los test catalíticos y la síntesis de los catalizadores. Todos los reactivos gaseosos utilizados presentan una pureza mayor del 99 %.

Tabla 2.1. Gases empleados

Gases	
Helio	Abelló Linde, S. A.
Aire sintético	Obtenido de un generador de aire
Nitrógeno	Obtenido de un generador de N ₂
Oxígeno	Obtenido de un generador de O ₂
Sulfuro de hidrógeno	Abelló Linde, S. A.
Dióxido de azufre	Abelló Linde, S. A.

Además, se emplearon balas de mezclas de otros gases (butadieno, butenos, propano, etano, etileno, metano, CO, CO₂, etc.) con el fin de conocer los tiempos de retención y calcular sus factores de respuesta en cromatografía de gases.

2.2.2. Líquidos

En la **Tabla 2.2** se muestran los reactivos líquidos utilizados en la preparación de los materiales y en los tests catalíticos.

Tabla 2.2. Líquidos empleados

Líquidos	
Agua ultrapura o milli-Q	Obtenida con un equipo MILLIPORE
Agua desionizada	Obtenida mediante filtros y resinas de intercambio iónico
Agua oxigenada, H ₂ O ₂ 35% wt	Merck
Ácido clorhídrico, HCl 37% wt	Scharlab
Ácido nítrico, HNO ₃ 65% wt	Scharlab
Acetona, CH ₃ COCH ₃	Panreac
Metanol, CH ₃ OH "Supragradient"	Scharlab
Etanol, CH ₃ CH ₂ OH absoluto	Scharlab

También se usaron otros líquidos como: formaldehído, dimetiléter, dimetoximetano, formiato de metilo, ácido fórmico, acetaldehído, dietiléter, acetato

de etilo y ácido acético para el calibrado (determinación de los tiempos de retención y factores de respuesta) del cromatógrafo de gases.

2.2.3. Sólidos

En la **Tabla 2.3** se detallan los reactivos sólidos empleados para la síntesis de los catalizadores.

Tabla 2.3. Sólidos empleados

Sólidos	
Cloruro de sodio, NaCl	Merck
Acetato de sodio, CH ₃ COONa	Merck
Cloruro de plata, AgCl	Merck
Nitrato de plata, AgNO ₃	Merck
Acetato de plata, CH ₃ COOAg	Merck
Cloruro de calcio, CaCl ₂	Merck
Acetato de calcio hidratado, (CH ₃ COO) ₂ Ca·xH ₂ O	Merck
Oxalato de calcio, CaC ₂ O ₄	Merck
Cloruro de cobre (I), CuCl	Merck
Acetato de cobre (I), CH ₃ COOCu	Merck
Pentóxido de vanadio, V ₂ O ₅	Merck
Metavanadato amónico, NH ₄ VO ₃	Merck
Hidróxido de sodio, NaOH	Merck
Carburo de silicio, SiC (tamaño de partícula 0,6-0,8 mm)	Carlo Erba

2.3. SÍNTESIS HIDROTHERMAL

Los catalizadores se prepararon mediante el método hidrotermal [1], que consiste en la síntesis de monocristales a partir de una solución acuosa de los diferentes precursores (sales metálicas y V₂O₅) a alta temperatura (por encima del punto de ebullición del agua) y presión, facilitando la interacción entre el solvente y los diferentes precursores [2]. La síntesis por el método hidrotermal depende de algunos factores, tales como:

- Precursores utilizados
- Concentración de los precursores
- Orden de incorporación de los precursores
- pH del gel acuoso
- Incorporación de aditivos (ácidos, bases, oxidantes, reductores, etc.)
- Atmósfera de síntesis (aire o N₂)
- Temperatura
- Presión
- Tiempo de síntesis

En este tipo de síntesis, el H₂O y los precursores se calientan en un sistema cerrado (autoclave) a temperatura por encima del punto de ebullición del H₂O, haciendo que la presión interior aumente y con ello facilitando la disolución e interacción de los precursores. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos difíciles de disolver en condiciones habituales, se logran disolver y reaccionan con los demás precursores. Además, el H₂O a alta temperatura y presión se disocia en H₃O⁺ y OH⁻ comportándose como ácido y base.

En el **Esquema 2.1** se muestra la metodología de síntesis seguida para la preparación de los catalizadores. Primero se prepara un gel acuoso a partir de V₂O₅, H₂O₂ al 35% *en peso* y una sal del metal M incorporado (Mⁿ⁺ = Na⁺, Ag⁺, Ca²⁺ y Cu⁺) con una relación M/V entre 0,09 y 0,68. Después, el gel de síntesis se introduce en un recipiente de teflón, y este a su vez en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave está provisto con un sistema de dos válvulas que permite introducir una corriente de N₂ la cual desplaza el O₂ y crea una atmósfera inerte en el interior del recipiente de síntesis, ajustando finalmente la presión de N₂ a 2 bar. El autoclave se introduce en una estufa a 175 °C durante 72 horas. Transcurrido el tiempo de síntesis, se abre el autoclave, se filtra a vacío, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C durante 16 horas. Finalmente, para obtener el catalizador, los sólidos obtenidos de la síntesis hidrotermal fueron activados térmicamente a 500 °C en una corriente de N₂ durante 2 horas, tras estudiar previamente que la fase cristalina del

bronce de vanadio monoclinico $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ se favorece cuando el material de síntesis es calcinado en N_2 [3].



Esquema 2.1. Síntesis de los catalizadores.

En la **Tabla 2.4** se disponen los diferentes precursores metálicos empleados en la preparación del gel de síntesis y la nomenclatura de los respectivos catalizadores obtenidos. Los catalizadores se denominan como M-Y-z, donde M indica el catión metálico incorporado (M = Na, Ag, Ca y Cu), Y el precursor metálico utilizado (Y: CL=Cloruro, NIT=Nitrato, ACE=Acetato y OXA=Oxalato) y z corresponde a la relación $(100 \times \text{M}/\text{V})$ usados en la preparación del gel de síntesis.

Tabla 2.4. Precursores metálicos usados en la síntesis y nombre utilizado para los catalizadores

Na^+		Ag^+		Ca^{2+}		Cu^+	
Precursor	Nombre	Precursor	Nombre	Precursor	Nombre	Precursor	Nombre
NaCl	NA-CL-z	AgCl	AG-CL-z	CaCl ₂	CA-CL-z	CuCl	CU-CL-z
CH ₃ COONa	NA-ACE-z	AgNO ₃	AG-NIT-z	(CH ₃ COO) ₂ Ca	CA-ACE-z	CH ₃ COOCu	CU-ACE-z
		CH ₃ COOAg	AG-ACE-z	CaC ₂ O ₄	CA-OXA-z		

De manera comparativa se estudia el óxido de vanadio ortorrómbico ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) preparado a partir del NH_4VO_3 calcinado a 500 °C en aire durante 2 horas.

2.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron utilizando diversas técnicas instrumentales:

2.4.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X de polvo es una técnica de análisis no destructiva capaz de evaluar (identificar, cuantificar y/o estudiar) las fases cristalinas presentes en cualquier tipo de material, así como determinar la estructura cristalina de los sólidos [4].

Los rayos-X son dispersados al interactuar con los electrones de los átomos. Para entender la difracción, es decir, la interacción de los rayos-X con los sólidos cristalinos, hay que tener en cuenta la periodicidad de las estructuras cristalinas, definidas por unos planos reticulares (conjunto de planos paralelos y equidistantes que pasan por puntos reticulares) con índices de Miller (hkl) (Figura 2.1).

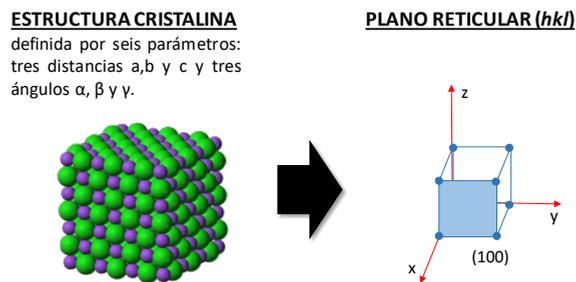
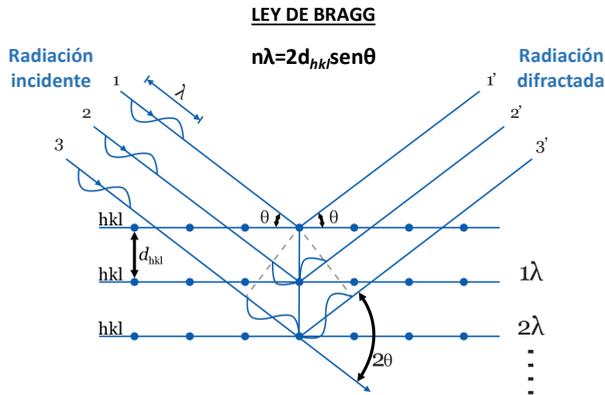


Figura 2.1. Planos reticulares hkl de una estructura cristalina.

La técnica DRX de polvo se basa en el análisis de la radiación difractada cuando un haz de rayos-X monocromática incidente interactúa con los planos reticulares de la estructura cristalina de un sólido con un ángulo de incidencia (θ) variable. La difracción del haz de rayos-X incidente se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina de un sólido.

Como se observa en la **Figura 2.2**, para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espacio interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo a la ecuación de Bragg: $n\lambda=2d_{hkl}\text{sen}\theta$; donde n es un número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$), λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos reticulares con índice de Miller (hkl) y $\text{sen}\theta$ es el seno del ángulo de difracción según la **Figura 2.2**. Por lo tanto, una vez conocidos los valores de los espaciados de los planos reticulares d_{hkl} (en Å) se puede deducir los parámetros de la celda unidad [4].



La representación gráfica de la intensidad de radiación que llega al detector frente al ángulo θ se le denomina diagrama de difracción o difractograma. El valor del ángulo θ de cada pico depende del espaciado d_{hkl} y este valor a su vez es característico de cada estructura cristalina, de modo que el difractograma de una fase cristalina es única, lo que permite su identificación.

Las medidas de difracción de rayos-X de los catalizadores se obtuvieron usando un difractómetro *PANalytical X'Pert PRO* con radiación $\text{Cu K}\alpha$ y un detector *X'Celerator* en geometría Bragg-Brentano operando a 40 keV y 30 mA. Las fases se

identificaron mediante la coincidencia de patrones experimentales con el archivo de difracción de polvo JCPDS en el rango de $2\theta = 5-50^\circ$.

2.4.2. Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA)

El análisis térmico gravimétrico (TG) mide la variación porcentual en el peso de un material frente a la temperatura o el tiempo cuando se le aplica un programa de temperatura controlada y una atmósfera específica. La variación del peso proporciona información sobre fenómenos físicos como transiciones de fase, absorción y desorción; así como también fenómenos químicos que incluyen descomposición térmica y reacción de gas-sólido (por ejemplo, oxidación o reducción) [5, 6].

El calentamiento programado a velocidad constante se produce dentro de un pequeño horno, en el cual se coloca el portamuestra conectado a una balanza que mide y registra gráficamente las variaciones de peso a diversas temperaturas. La reacción térmica puede ocurrir bajo una variedad de atmósferas que incluyen: aire, vacío, gas inerte o gases oxidantes/reductores [6].

La derivada de la curva termogravimétrica determina puntos de inflexión útiles para interpretaciones en profundidad, así como cambios calóricos (análisis térmico diferencial, DTA) sufridos por la muestra para detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos.

El equipo de análisis térmico utilizado es el *NETZSCH STA 449 F3* Jupiter® que permite la medida simultánea de cambios de masa y efectos térmicos. Las medidas se realizaron con 30 mg de muestras en atmósfera inerte de nitrógeno hasta 600 °C, con una rampa estándar de calentamiento de 10 °C/min. Para eliminar el oxígeno en el horno, se realizaron previamente 3 ciclos de vacío y purga.

2.4.3. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (DR UV-Vis)

La radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 180-800 nm produce transiciones electrónicas de un estado fundamental a un estado excitado de las especies metálicas. La mayoría de los iones de metales de transición absorben energía en la región UV-Vis del espectro produciendo transiciones electrónicas intra-atómicas (transiciones d-d en átomos metálicos) e inter-atómicas (ligando-metal) [7].

La espectroscopia UV-Vis es una técnica de excitación en la que se mide, por absorción, las frecuencias que producen saltos electrónicos de un estado fundamental a un estado excitado de un sistema material, para determinar el estado de oxidación y sus distintos entornos de coordinación (tipo de ligando y geometría de coordinación) de las especies metálicas de los catalizadores. Pero en las muestras poco transparentes se mide la radiación reflectada que tiene lugar en todas las direcciones del espacio como consecuencia de procesos de absorción y dispersión por parte de una muestra cuando es irradiada por un haz de radiación UV-Vis, dando lugar a la espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (DR UV-Vis) [7].

La espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (DR UV-Vis) proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región ultravioleta y/o visible de la radiación electromagnética. Permitiendo estudiar las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras, así como el entorno de los átomos metálicos.

Los espectros DR UV-Vis de los catalizadores se registraron en un espectrofotómetro marca *Varian* modelo *Cary 5* en el rango de 200-800 nm. Antes de medir las muestras se mide un patrón inerte de sulfato de bario (no absorbe en

la región UV-Vis) que luego usará el equipo para corregir la línea base de los espectros experimentales.

2.4.4. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración o rotación específicas que corresponden a los niveles de energía de la molécula, originando modificaciones en el momento dipolar de la molécula. Cuando la frecuencia de uno de estos movimientos vibracionales coincide con la frecuencia de la radiación incidente se produce un fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte de la molécula (**Figura 2.3**) [8].

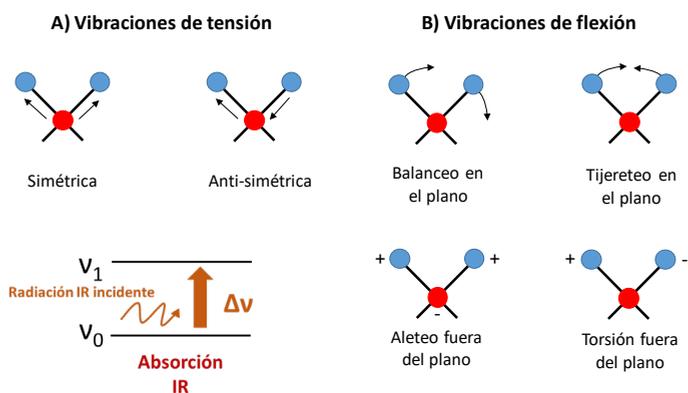


Figura 2.3. Tipos de vibraciones moleculares: a) vibración de tensión; y b) vibración de flexión.

Por lo tanto, el espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo que genera una transición entre niveles vibracionales o rotacionales en una molécula, permitiendo obtener información estructural (tipo de enlace y fortaleza), superficial y de las propiedades ácido-base de los materiales [8]. Su uso está muy generalizado en el estudio de materiales inorgánicos ya que la posición y la intensidad de las bandas están

relacionados con la estructura, fortaleza del enlace y número de especies activas en el infrarrojo [6].

En el desarrollo de la presente tesis se empleó la espectroscopia FTIR para obtener información acerca de la naturaleza del catalizador, en cuanto a vibraciones de red (de las fases cristalinas) y tipos de enlaces metal-oxígeno presentes (M=O y M-O-M), cuyas bandas para las especies de vanadio se encuentran en el intervalo comprendido entre 300 y 1100 cm^{-1} [9]. Para ello, 20 mg de catalizador pulverulento se mezcló con bromuro potásico (KBr) y se prensaron para obtener una pequeña pastilla traslúcida. Los espectros FTIR de los catalizadores fueron adquiridos a temperatura ambiente en la región de 300-3900 cm^{-1} empleando un espectrómetro *NICOLET 710 FTIR*, con una resolución espectral de 1 cm^{-1} y 128 acumulaciones en cada espectro.

2.4.5. Espectroscopia Raman

Cuando una molécula es irradiada con una radiación electromagnética, esta radiación incidente puede ser transmitida, absorbida o dispersada. Como se muestra en la **Figura 2.4**, la radiación dispersada puede ser elástica (dispersión Rayleigh) o inelástica (dispersión Stoke o anti-Stoke). Una pequeña porción de la radiación incidente es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la radiación incidente. Siendo la radiación inelástica Stoke la que mide la espectroscopia Raman [10, 11].

La espectroscopia Raman estudia la dispersión inelástica (dispersión Raman) de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser (en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano), proporcionando información precisa acerca de las vibraciones moleculares (modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia) que experimentan los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas (vibraciones moleculares que se producen

además a frecuencias características para cada compuesto químico), permitiendo obtener así información química y estructural sobre el material [10, 11].

Las bandas más interesantes para la determinación de las estructuras de los óxidos de vanadio están comprendidas entre $100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Así como, las bandas asociadas a las vibraciones de tensión correspondientes al enlace V=O terminal aparecen entre $770\text{ y }1050\text{ cm}^{-1}$, las de M-O-M entre $500\text{ y }800\text{ cm}^{-1}$, y las asociadas a las vibraciones de flexión por debajo de los 400 cm^{-1} [12].

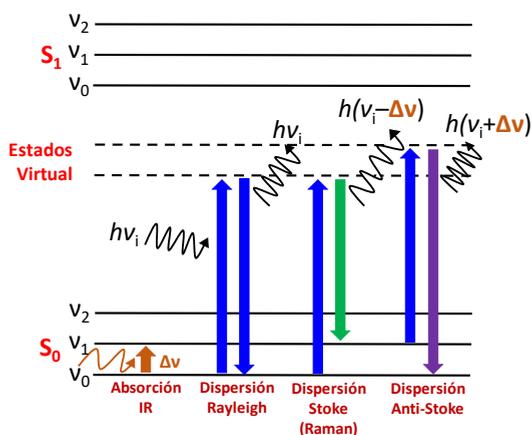


Figura 2.4. Diagrama de niveles de energía que representa la absorción infrarroja, los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.

Para la caracterización de los catalizadores se utilizó la espectroscopia Raman como técnica complementaria a la espectroscopia FTIR. Los espectros Raman se registraron en condiciones ambientales y se midieron en la región $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ usando un espectroscopio *Renishaw 1000 In Via* equipado con un microscopio Olympus. Las muestras se excitaron con un láser de ion argón (514 nm) con una potencia de 20 mW . Los espectros fueron recolectados usando geometría de dispersión trasera con un ángulo de 180° entre la iluminación y la radiación completa. Se trata de una técnica de análisis no destructiva que se realiza

directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial.

2.4.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), conocido comúnmente como espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA), es una técnica ampliamente utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de la superficie de materiales sólidos, y se lleva a cabo irradiando una muestra con rayos-X y analizando la energía de los electrones emitidos. Los fotones de la radiación incidente (rayos-X) tienen un poder de penetración limitado en un sólido, del orden de 1-10 micrómetros, e interactúan con los electrones de los átomos para dar lugar al efecto fotoeléctrico (**Figura 2.5-A**).

La energía cinética (E_k) de los electrones emitidos se relaciona con la energía de ligadura del electrón (E_B) y con la energía de los fotones de rayos-X incidentes ($h\nu$) mediante la ecuación: $E_k = h\nu - E_B - \phi$, donde ϕ es la función de trabajo del espectrómetro [13].

En los espectros XPS se registra la señal recogida en un analizador en función de la energía de ligadura del electrón emitido (E_B). La energía de ligadura (E_B) puede considerarse como la energía de ionización del átomo, por lo que depende de su estado de oxidación y entorno de coordinación. Por lo tanto, a partir de los espectros XPS se obtienen información cualitativa y cuantitativa de las especies químicas presentes en la superficie del material sólido.

Además de los electrones emitidos durante el proceso fotoeléctrico, se emiten los electrones Auger debido a la relajación de los iones excitados que quedan después de la fotoemisión (**Figura 2.5-B**). Esta emisión de electrones Auger ocurre aproximadamente 10^{-14} segundos después del proceso fotoeléctrico [13]. La medición de estos electrones da lugar a la espectroscopia de electrones Auger (AES).

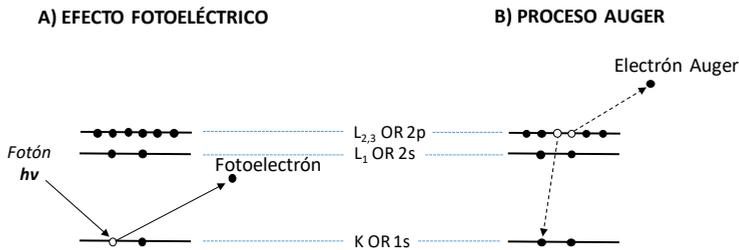


Figura 2.5. A) Proceso fotoeléctrico; y B) Proceso Auger.

Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrofotómetro *Physical Electronics* (PHI VersaProbe II Scanning XPS Microprobe) equipado con una fuente de radiación monocromática $K\alpha$ (100 μm , 100 w, 20 kV, 1486,6 eV). Los espectros se registraron en modo de paso constante de energía de 23,5 eV, usando un diámetro de área de análisis de 100 μm . Durante el análisis se mantuvo una presión en la cámara de ionización por debajo de 5×10^{-6} Pa. La energía de ligadura se determinó con una precisión de $\pm 0,1$ eV, tomando como referencia para hacer las medidas la señal del carbono adventicio C 1s (284,8 eV). En primer lugar, para el análisis de los catalizadores se utilizó un tiempo de adquisición corto de 10 minutos para examinar las regiones C 1s y V 2p a fin de evitar, en la medida de lo posible, la fotoreducción de las especies V^{5+} .

2.4.7. Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) es una técnica espectroscópica que permite analizar especies con electrones desapareados.

En la **Figura 2.6-A** se muestra un electrón desapareado aislado con su momento angular de spin $S = \frac{1}{2}$. Éste tiene dos posibles estados de espín ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) que se degeneran en ausencia de un campo magnético externo. Cuando se le aplica un campo magnético externo al electrón desapareado (B_0), da lugar al efecto Zeeman (**Figura 2.6-B**) y el espín del electrón se alinea de forma paralela o antiparalela al campo. Estas orientaciones tienen diferentes energías $E_{1/2}$ y $E_{-1/2}$ [14].

Además del momento angular de spin (S), el electrón posee un momento angular orbital (L) cuando gira alrededor de un orbital. Estos dos momentos magnéticos (S y L) interactúan, y la energía de esta interacción spin-orbital depende de sus orientaciones relativas (**Figura 2.6-C**). La magnitud de la contribución del acoplamiento spin-orbital depende del tamaño del núcleo que contiene el electrón desapareado, de forma que el orbital produce un segundo campo magnético (δB) que interactúa con el spin. Por lo tanto, el valor del factor g_e se puede cambiar por g (introduciendo la contribución del acoplamiento spin-orbital) [14].

La diferencia de energía entre ambos estados del spin ante un campo magnético externo (B_0) es: $\Delta E = g\beta B_0$, donde β es el magnetón de Bohr, B_0 el valor del campo magnético externo aplicado, ΔE la energía entre los dos niveles de spin y g un factor propio de la especie metálica paramagnética, que aporta información química sobre el estado de oxidación y la naturaleza del enlace [14].

En el experimento EPR se irradia la muestra con microondas de una frecuencia electromagnética establecida ($h\nu$) y barriendo con un campo magnético externo variable (B_0), de forma que para un valor determinado de B_0 se da la absorción de energía. Por lo tanto, el valor de g se puede calcular a partir de ν (en GHz) y B_0 (en gauss) utilizando la ecuación: $g = h\nu / \beta B_0$.

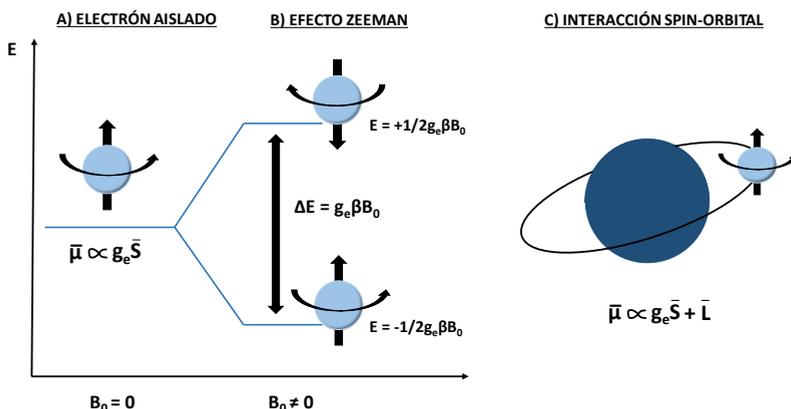


Figura 2.6. A) Electrón desapareado aislado; B) Efecto Zeeman; y C) Interacción Spin-Orbital.

Debido a que los orbitales se encuentran orientados en la molécula, la magnitud del momento angular orbital (L) depende de la dirección, es decir, es anisotrópico. Por lo tanto, para cada molécula paramagnética existe un sistema de ejes único, donde los factores g medidos a lo largo de estos ejes se llaman g_x , g_y y g_z . Existen tres clases de anisotropías con diferentes espectros de absorción: isotrópico (cuando $g_x=g_y=g_z$ y darían tres picos de absorción en el espectro), axial ($g_x=g_y \neq g_z$ y darían dos picos de absorción) y rómbico ($g_x \neq g_y \neq g_z$ y tres picos de absorción) [14].

Los espectros EPR de los catalizadores se registraron a -170 °C con un espectrómetro *Bruker EMX-12* trabajando en la banda X, con una frecuencia de modulación de 100 kHz y 1 G de amplitud.

2.4.8. Microscopía electrónica

Las técnicas de microscopía electrónica se basan en el estudio de la interacción de un haz de electrones paralelos con la materia para obtener información local acerca de la forma de las partículas y de la morfología y textura de la superficie de los materiales, así como de su composición química [6].

En la **Figura 2.7** se muestra las diferentes respuestas que da un material al ser estimulado con un haz de electrones paralelo. Estas interacciones originan algunas técnicas como la i) microscopía electrónica de barrido (SEM) y ii) microscopía electrónica de transmisión (TEM).

i) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) es una técnica capaz de producir una imagen tridimensional de la superficie del espécimen utilizando la interacción de un haz de electrones paralelos sobre la muestra. La técnica de SEM analiza de forma sincronizada la emisión de electrones secundarios o retrodispersados para generar una imagen tridimensional de la superficie del espécimen [15].

Además, el haz de electrones incidente puede provocar una serie de tránsitos electrónicos dando lugar a un ion excitado. El ion excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior dando lugar a la emisión de rayos-X. Cada elemento tiene un espectro de emisión de rayos-X característico, por lo que proporciona un método de análisis elemental llamado espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDS o EDX) [15]. El microanálisis por dispersión de energías de rayos-X es una técnica rápida y eficiente capaz de detectar la composición elemental de una muestra a nivel micro y nanométrico.

En la presente tesis se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX) para estudiar la morfología y composición química de los catalizadores, respectivamente. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico *JEOL* modelo *JSM 6300 LINK ISIS*, equipado con un emisor termo-iónico convencional. Las muestras fueron previamente recubiertas de una fina capa de carbono.

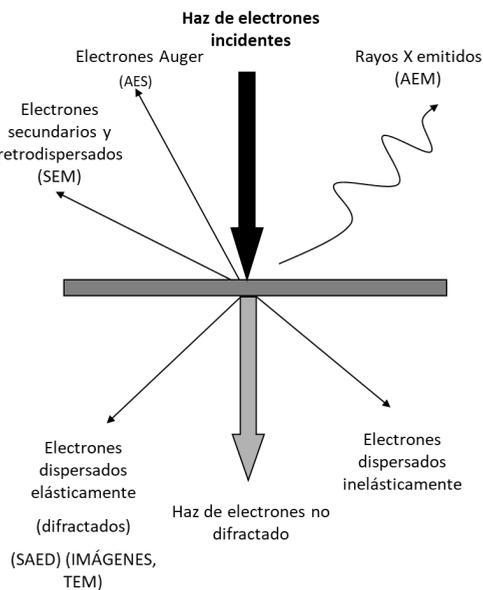


Figura 2.7. Interacciones electrón-muestra.

ii) Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión o TEM (Transmission Electron Microscopy) es una técnica que analiza los electrones transmitidos a través de una muestra ultra-fina, donde dichos electrones interactúan con la muestra a medida que pasa por ella generando una imagen de contraste, de resolución a escala nanométrica. A partir de la técnica TEM se obtiene información sobre la morfología y tamaño de cristal, y también nos permite estudiar al detalle la estructura de los mismos, como la orientación del cristal, intercrecimientos o defectos cristalinos, e incluso, si se dan las condiciones adecuadas, se puede observar hasta la disposición de los átomos mediante el uso combinado de HRTEM y análisis de imagen por Transformada de Fourier (FT).

En la presente tesis usamos la modalidad STEM (Scanning TEM), donde el haz de electrones se enfoca sobre la muestra y se realiza un barrido igual que en SEM, solo que aquí en vez de detectar los electrones secundarios se captan los electrones transmitidos. En función de que se analicen los electrones dispersados por la muestra o no, obtendremos imágenes de campo oscuro o campo claro, respectivamente. Es utilizado junto a la espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX) para analizar la presencia de elementos químicos por zonas, puntuales, de línea y mapeados.

Las micrografías electrónicas de transmisión se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo 200 kV marca *JEOL* modelo *JEM 2100F*. Las muestras se prepararon por suspensión del sólido en etanol y tratamiento en ultrasonidos durante un minuto. Posteriormente, la suspensión se dejó decantar y se extrajo una gota de la parte superior de la misma que se depositó sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono (honey carbon film).

2.4.9. Análisis textural. Isotermas de adsorción de nitrógeno

La fisisorción de gases es una técnica de análisis de propiedades texturales (superficie específica, volumen y tamaño de poros) basada en la interacción entre un gas (en este caso N₂) y el sólido que se quiere caracterizar.

La estructura porosa se analiza mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, que se desarrollan variando la presión relativa (P/P^0) del gas N₂ a una temperatura constante y registrando el volumen de gas adsorbido en la superficie del sólido. Mediante este análisis se puede determinar el área superficial o específica mediante los modelos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [6, 16, 17].

En el modelo de BET, la adsorción física de un gas sobre la superficie sólida a temperaturas cercanas al punto de ebullición del gas da lugar a la adsorción de varias capas de moléculas (multicapas); por lo que será necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde solo a una capa monomolecular. Para ello se considera que no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial), no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas y las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Cuando se forma una monocapa existe un equilibrio dinámico con el adsorbato, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos es igual a la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados. La Ecuación 1 describe este estado de equilibrio:

$$\frac{P}{V(P^0-P)} = \frac{[1+(C-1)]}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión P , V_m es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa, P^0 es la presión de vapor saturado del gas y C es la constante BET que está relacionada con el calor neto de adsorción.

La representación de la Ecuación 1 tiene una parte lineal en un rango limitado de presiones relativas en el que se produce la adsorción de la monocapa. De los

valores de la pendiente y de la ordenada en el origen de la curva se calculan los valores de V_m y C . Conocido V_m se puede calcular el área superficial del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato y el número total de moléculas adsorbidas.

Una vez que se ha determinado el volumen de la monocapa, el área superficial del sólido se obtiene según la Ecuación 2:

$$A = \frac{[V_m \cdot a_m \cdot N \cdot 10^{-18}]}{22,414} \quad m^2 \cdot g^{-1} \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde V_m es el volumen de la monocapa en $cm^3 g^{-1}$, a_m es el área de la molécula de adsorbato en nm^2 , N es el número de Avogadro y 22,414 es el volumen de un mol de gas ideal en condiciones normales en $cm^3 g^{-1}$.

En la presente tesis, para la medida del área superficial de los catalizadores se emplearon 100 mg de material con un tamaño de partícula entre 0,25-0,6 mm. El área superficial BET de los catalizadores se calculó a partir de las adsorción-desorción de N_2 a 77K en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*. Las muestras fueron desgasificadas in-situ a 400 °C y a vacío antes de la adsorción.

2.4.10. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

La reducción a temperatura programada de H_2 (TPR- H_2) se utiliza para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte. Este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de las mismas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte.

La técnica TPR- H_2 consisten en una reacción de reducción en la cual se emplea una mezcla gaseosa diluida de H_2 (en Ar) como agente reductor, y en la que la temperatura de reacción disminuye la concentración de H_2 en la mezcla reductora debido al consumo de H_2 por la propia reacción, lo que modifica la conductividad

térmica del agente reductor (mezcla de H₂ y Ar). La variación de la conductividad térmica durante el transcurso del experimento se registra en un detector de conductividad térmica (TCD). Su representación en función del tiempo y la temperatura da lugar a un perfil característico que refleja la reducibilidad del metal presente en el catalizador. La cantidad de H₂ consumido en la reducción se determina a partir del área generada por el perfil de la curva de reducción y un calibrado previo (mL H₂/número de cuentas) del detector de conductividad térmica, que se realiza utilizando un óxido metálico de referencia (CuO, NiO, etc.).

Los experimentos de TPR-H₂ se llevó a cabo en un *Micromeritics Autochem 2910* equipado con un detector TCD, usando 0,05 g de catalizador recién calcinado y aumentando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹, bajo un caudal de 50 mL min⁻¹ (10% de H₂/Ar (% en volumen)).

2.5. OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCOHOLES (METANOL Y ETANOL)

2.5.1. Sistema de reacción

Los experimentos catalíticos para la oxidación parcial de metanol y etanol se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. En la **Figura 2.8** se muestran las partes del reactor.

La alimentación del reactor consistió en una mezcla gaseosa C_xH_nOH/O₂/N₂ con una relación molar de 6/13/81% (con C_xH_nOH como metanol o etanol); con un flujo total de 100 mL/min, y tiempo de contacto (W/F) de 7 g_{cat}·h·(mol_{C_xH_nOH})⁻¹. En la relación molar del alimento hay que tener en cuenta los límites de explosividad en reacciones de oxidación.

En el reactor se introdujo 100 mg de catalizador (con un tamaño de partícula entre 0,25-0,60 mm) diluido con 200 mg de SiC (con un tamaño de partícula entre 0,6-0,8 mm) a fin de evitar problemas de difusión de gases, formación de puntos

calientes que favorezcan la auto oxidación y sobrepresión en las líneas, y favorecer la homogeneidad de la reacción dentro del reactor.

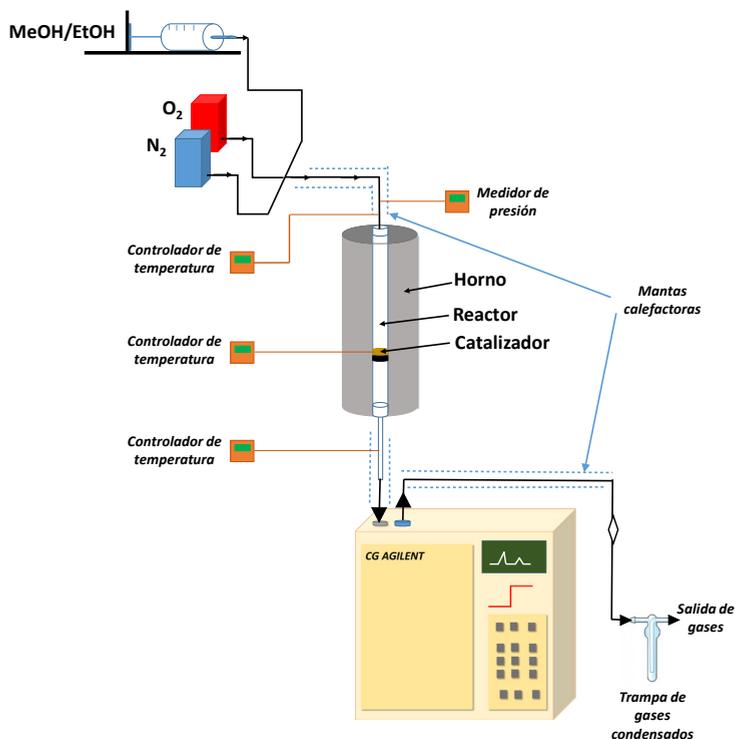


Figura 2.8. Diagrama representativo del reactor empleado en la reacción de oxidación parcial de alcoholes (metanol y etanol).

En los experimentos se utilizó un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, con una longitud de 330 mm y un diámetro interno y externo de 10 mm y 12 mm, respectivamente. El reactor está colocado en vertical en el interior del horno (encamisado), proporcionando el calor necesario para alcanzar la temperatura deseada.

El cromatógrafo de gases está conectado en línea al reactor para analizar cualitativamente y cuantitativamente los productos formados en la reacción y los reactivos (metanol y etanol) no convertidos.

2.5.2. Ensayo catalítico

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a presión atmosférica y en el rango de temperaturas comprendido entre 180-350 °C.

El metanol y etanol en estado líquido se alimenta, a través de una bomba perfusora de alta precisión, directamente en el lecho catalítico pasando previamente por un precalentador (que se encuentra a 150 °C) donde se vaporiza y mezcla con el oxígeno y el nitrógeno. La presión dentro del reactor se mide mediante un indicador situado en la parte superior del reactor, mientras que la temperatura del lecho catalítico se lee por un termopar situado hasta la mitad del lecho catalítico. Las líneas de entrada y salida del reactor están calefactadas a 150 °C para evitar que el metanol y etanol, y los productos químicos formados condensen y formen sólidos por enfriamiento que taponen las conducciones.

2.5.3. Análisis e identificación de los productos de reacción

El análisis de los productos de reacción y los reactivos sin reaccionar se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases *AGILENT 7890A* conectado en línea al sistema de reacción, equipado con dos columnas de cromatografías (para la separación de los compuestos de reacción) conectada a un detector de conductividad térmica (TCD), y una columna conectada a un detector de ionización de llama (FID). El sistema de columnas conectadas al TCD son,

- RESTEK Rt[®]-U-BOND (30 m, 0.53 mm DI, 20 μm, $T_{\text{max. prog}} = 190$ °C). Con esta columna se consigue separar CO₂, etileno, etano, formaldehído, H₂O, dimetiléter, metanol, acetaldehído, formiato de metilo, dimetoximetano, etanol, dietiléter, acetato de etilo, ácido acético y ácido fórmico.

- Tamiz molecular, HP MOLESIEVE (30 m, 0.53 mm DI y 25 μm), para la separación de O_2 , N_2 y CO .

Y la columna conectada al FID es,

- HP-FFAP (50 m, 0.32 mm DI y 0,5 μm), que separa el metanol, formaldehído, dimetiléter, formiato de metilo, dimetoximetano, ácido fórmico, etanol, acetaldehído, dietiléter, acetato de etilo y ácido acético.

Los productos analizados se inyectan en forma de gas en el inyector, el cual está conectado a un *loop* que permite la inyección en el canal del TCD y del FID. Para obtener una separación óptima de los componentes se estableció un programa de separación donde está involucrado cambios de válvulas y rampas de temperaturas. Los componentes se separan en función del tiempo de retención (T_R) específico de cada componente (para unas condiciones de análisis determinadas), que trata del tiempo que tarda en atravesar la columna de cromatografía. Cada uno de los componentes tiene una señal determinada en los detectores (TCD y FID) llamado factor de respuesta (F_i). En la **Tabla 2.5** se detallan los tiempos de retención y factores de respuesta relativos al metanol y etanol para el detector TCD.

Para identificar cada uno de los componentes y determinar su tiempo de retención (T_R) y factor de respuesta (F_i) en los detectores (TCD y FID) se usaron patrones de cada uno de ellos. En el calibrado se necesita relacionar la concentración de los componentes con sus señales correspondientes medida en los detectores para calcular su factor de respuesta específico: $F_i = C_i/A_i$, donde C_i es la concentración, A_i es la señal del detector (área bajo el pico cromatográfico correspondiente) y F_i es el factor de respuesta absoluto del compuesto i .

Los factores de respuesta no son siempre los mismos, siendo diferentes para cada especie i ; por ello, se define el factor de respuesta absoluto de i respecto del componente j como el cociente entre el factor de respuesta absoluto de i y el factor

de respuesta absoluto de j : $F_{ij} = F_i/F_j$, donde j se refiere al reactivo e i se refiere al producto de reacción determinado.

Tabla 2.5. Tiempo de retención y factores de respuestas relativos al C_xH_nOH para el detector TCD.

Productos	T_R (min)	F_R relativos al MeOH	F_R relativos al EtOH
CO ₂	4,7	1,02	0,97
CH ₂ =CH ₂ ^a	4,9		0,94
CH ₃ CH ₃ ^b	5,2		1,01
CH ₄ ^c	9,1	0,60	
HCHO ^d	11,5	0,70	
CO	16,3	0,80	0,64
CH ₃ OCH ₃ ^e	18,7	1,35	
CH ₃ OH ^f	22,5	1	
CH ₃ CHOH ^g	23,1		1,01
HCOOCH ₃ ^h	24,4	2,04	
(CH ₃ O) ₂ CH ₂ ⁱ	26,2	1,75	
CH ₃ CH ₂ OH ^j	25,1		1
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃ ^k	25,9		1,16
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ ^l	27,9		1,05
CH ₃ COOH ^m	28,4		1
HCOOH ⁿ	29,6	1,11	

^aEtileno; ^bEtano; ^cMetano; ^dFormaldehído; ^eDimetiléter; ^fMetanol; ^gAcetaldehído; ^hFormiato de metilo; ⁱDimetoximetano; ^jEtanol; ^kDietiléter; ^lAcetato de etilo; ^mÁcido acético; ⁿÁcido fórmico.

2.5.4. Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento

Se define la conversión de un compuesto j (X_j) como el número de moles del compuesto j que han reaccionado por cada mol de dicho componente presente inicialmente (Ecuación 3).

$$X_j = \frac{\sum_{\text{Productos}} \frac{A_i \cdot \omega_i}{F_{ij} \cdot \omega_j}}{A_j + \sum_{\text{Productos}} \frac{A_i \cdot \omega_i}{F_{ij} \cdot \omega_j}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

dónde j se refiere al reactivo (metanol o etanol); i denota al producto de reacción; A_i es el área encerrada bajo el pico correspondiente al compuesto i ; F_{ij} es el factor de

respuesta relativo de i ; X_j es la conversión del reactivo j ; ω_i es el número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular de i ; y ω_j es el número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular de j .

Se define la selectividad a un producto i respecto del reactivo j (S_{ij}) como la proporción del reactivo j reaccionado que se ha convertido en el producto i (Ecuación 4).

$$S_{ij} = \frac{\frac{A_i \cdot \omega_i}{F_{ij} \cdot \omega_j}}{\sum_{\text{Productos}} \frac{A_i \cdot \omega_i}{F_{ij} \cdot \omega_j}} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Se define el rendimiento a un producto i respecto del reactivo j (R_{ij}) como la proporción inicial del reactivo j que se ha convertido en el producto i . Puede calcularse multiplicando la conversión del reactivo j por la selectividad al producto i respecto del reactivo j (Ecuación 5).

$$R_{ij} = \frac{\frac{A_i \cdot \omega_i}{F_{ij} \cdot \omega_j}}{A_j + \sum_{\text{Productos}} \frac{A_i \cdot \omega_i}{F_{ij} \cdot \omega_j}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Otro concepto importante es el tiempo de contacto (W/F), que da una idea de cuánto tiempo tarda el alimento en atravesar el lecho catalítico. Aquí, se ha definido W/F como el cociente entre la masa del catalizador (en gramos) y el caudal molar del hidrocarburo (C_xH_nOH) en la mezcla reactante (en moles/h). En condiciones habituales de trabajo, la conversión de reactivo aumentará cuando lo haga el tiempo de contacto.

2.6. OXIDACIÓN PARCIAL DE SULFURO DE HIDRÓGENO A AZUFRE

2.6.1. Sistema de reacción

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. En la **Figura 2.9** se muestra el sistema de reacción empelado, que puede dividirse en tres partes:

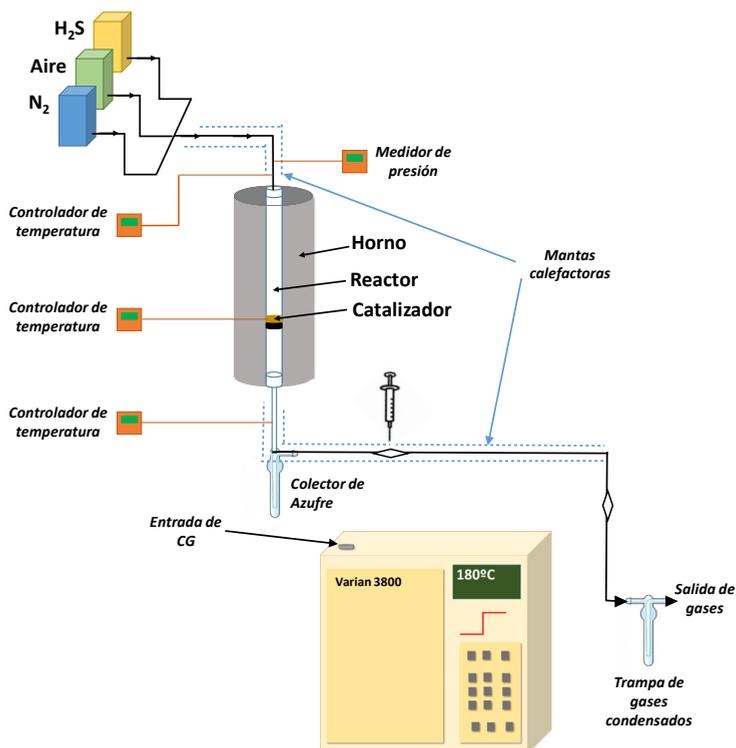


Figura 2.9. Diagrama representativo del reactor empleado para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre.

La alimentación consistía en una mezcla de H_2S /Aire/ He con una composición molar de 1,2/5,0/93,8 y un flujo total de 130 mL/min.

En el reactor de cuarzo se introdujo 100 mg de catalizador (con un tamaño de partícula entre 0,25 y 0,60 mm) mezclado con 200 mg de SiC. El reactor de cuarzo utilizado tiene una longitud de 330 mm y un diámetro interno y externo de 10 mm y 12 mm, respectivamente. Y se encuentra colocado en vertical en el interior del horno.

El análisis de la corriente de efluentes (reactivos y productos de reacción) se llevó a cabo por cromatografía de gases.

2.6.2. Ensayo catalítico

Todos los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a presión atmosférica y temperatura de 180 °C durante un tiempo de flujo de 5 horas.

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) diluido con He procedente de una bala se alimenta directamente en el lecho catalítico a través de un caudalímetro másico para gases, pasando previamente por un precalentador (que se encuentra a 130 °C) para asegurarnos de que entre en forma gas y facilitar la mezcla con el aire. La presión dentro del reactor se mide mediante un indicador situado en la parte superior del reactor, mientras que la temperatura del lecho catalítico se lee por un termopar situado hasta la mitad del lecho. La línea de salida del reactor esta calefactada a 165 °C para evitar que el azufre formado durante la reacción solidifique en las líneas y tapone las conducciones (el punto de fusión del azufre es 115 °C). Cada 30 minutos de reacción se analiza la corriente gaseosa que sale del reactor, extrayendo 1 mL de alícuota gaseosa e inyectándola en el cromatógrafo de gases.

2.6.3. Análisis e identificación de los productos de reacción

Para el análisis de los productos de reacción y los reactivos sin reaccionar se empleó un cromatógrafo de gases *Varian 3800*, que cuenta con un sistema de dos columnas de cromatografías (para la separación de los compuestos de reacción) y un detector de conductividad térmica (TCD).

El sistema de columnas está compuesto por una columna Tamiz molecular 13X (columna de 1,5 m de largo y 1/8" de diámetro externo, rellena de un tamiz molecular con una microporosidad de 5 Å) para separar y analizar el O₂ y N₂ de las corrientes gaseosas, y una columna Hayesep A (columna de 1,8 m de largo y 1/8" de diámetro externo, que soporta una temperatura máxima de 165 °C) para separar el sulfuro de hidrógeno (H₂S), el agua y el dióxido de azufre (SO₂).

Para identificar y cuantificar cada uno de los componentes i, se determinó el tiempo de retención (T_R) y factor de respuesta (F_i) de cada uno de ellos (**Tabla 2.6**).

Tabla 2.6. Tiempo de retención y factores de respuestas relativos al H₂S.

Productos	T _R (min)	F _R relativos al H ₂ S
O ₂	5,084	0,41
N ₂	7,186	0,42
H ₂ S	13,493	1
SO ₂	18,481	2,52

2.6.4. Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento

La conversión de H₂S (X_{H₂S}), la selectividad (S_S) y el rendimiento (R_S) a azufre se calcularon utilizando las siguientes expresiones:

$$X_{H_2S} = \frac{[H_2S]_{alimentado} - [H_2S]_{analizado}}{[H_2S]_{alimentado}} \cdot 100$$

siendo [H₂S] la concentración molar de H₂S.

$$S_S = \frac{\text{Moles de S formado}}{\text{Moles de H}_2\text{S reaccionados}} \cdot 100$$

donde los moles de H₂S reaccionados es igual a la suma de moles de S y SO₂ formados.

$$R_S = \frac{X_{H_2S} \cdot S_S}{100}$$

2.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS)

En los últimos años, se han desarrollados sistemas analíticos in-situ para lograr una descripción detallada de los cambios estructurales que experimentan los catalizadores durante la reacción. La espectroscopia infrarroja (FTIR) es una técnica ampliamente usada para caracterizar las propiedades ácido-base y las fases metálicas de los materiales. Esta técnica FTIR se limita al análisis de muestras transparentes a la radiación IR, pero algunas muestras no pueden analizarse debido a la falta de transmisión. La técnica de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) [18] utiliza la reflectancia difusa para vencer dichos obstáculos y analizar materiales in-situ durante la reacción.

Cuando un haz de radiación infrarroja incide sobre un material compuesto por partículas finas, el haz incidente puede interactuar con las partículas de varias formas como se muestra en la **Figura 2.10**. En primer lugar, la radiación puede ser reflejada por la superficie de las partículas sin penetrar en ellas. En segundo lugar, el haz puede sufrir múltiples reflexiones al incidir sobre la superficie de las partículas. Y, por último, el haz puede penetrar en una o más partículas y dispersarse por la matriz de la muestra. Éste fenómeno se llama reflectancia difusa y es medido en la técnica DRIFTS, ya que ésta componente contiene datos similares a los de un espectro de transmisión (FTIR). Por esta razón, la técnica DRIFTS es ventajoso desde el punto de vista de la espectroscopia infrarroja (FTIR). Sin embargo, la reflexión difusa no puede separarse ópticamente de la reflexión especular.

En general, existen una serie de propiedades específicas del material que pueden influir en la calidad del espectro DRIFT. Éstas son las siguientes: índice de refracción de la muestra, dimensión de la partícula, densidad de empaquetamiento, homogeneidad, concentración, y coeficientes de absorción. En el caso de materiales inorgánicos o fuertemente absorbentes, las tres primeras propiedades pueden causar distorsiones significativas en la forma y la intensidad relativa de las bandas,

hasta el punto de tener bandas negativas. Para disminuir la reflexión especular de las partículas más grandes, la muestra debe ser molida en partículas muy pequeñas ($10\ \mu\text{m}$). Y si la muestra es demasiado absorbente, debe diluirse en una matriz no absorbente (cloruro de potasio, KCl, o bromuro de potasio, KBr). En general, la dilución garantiza una penetración más profunda del rayo incidente y una menor reflexión especular, aumentando así la contribución al espectro de los componentes que contienen datos sobre las propiedades de absorbancia (reflexión difusa).

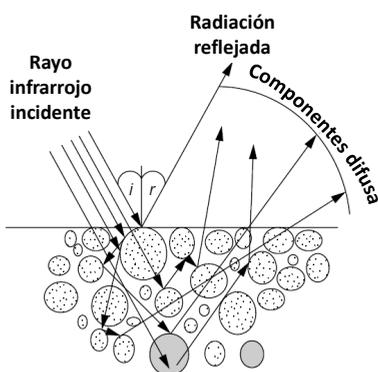


Figura 2.10. Interacción de la radiación infrarroja con las partículas de un material. Adaptado de ref. [18].

En la **Figura 2.11-A** se muestra el aparato utilizado para medir en DRIFTS. En este, el haz infrarrojo incidente se enfoca mediante una serie de espejos en la superficie de la muestra, colocada en un portamuestra. La radiación difusa a través del polvo es recogida por otros espejos y enviada al detector.

El equipo DRIFTS puede equiparse con una celda de alta temperatura y alta presión para realizar análisis de reactividad in-situ. Como se muestra en la **Figura 2.11-B**, el portamuestra está formado por un crisol cerámico que contiene una resistencia de calentamiento y un termopar, este se coloca dentro de una cúpula con una ventana de seleniuro de zinc. Para eliminar el calor y mantener constante la temperatura de reacción, la cúpula está rodeado por serpentines que transportan

una corriente de gas nitrógeno mantenida a baja temperatura por un intercambiador de calor sumergido en nitrógeno líquido. Para evitar la condensación en las ventanas, el caudal de nitrógeno líquido debe regularse en función de la temperatura final de la muestra. En la **Figura 2.11-C** se ve que la cúpula tiene una entrada y una salida de gases reactivos. Los gases pasan a través de la muestra desde abajo hacia arriba. Esta dirección de flujo ofrece la ventaja de controlar termostáticamente los gases y rastrear las reacciones superficiales a las temperaturas deseadas. Esta celda permite someter la muestra en condiciones reactivas insertando mezclas de gases, alcanzar altas temperaturas y presión, y registrar los espectros DRIFTS a temperaturas elevadas.

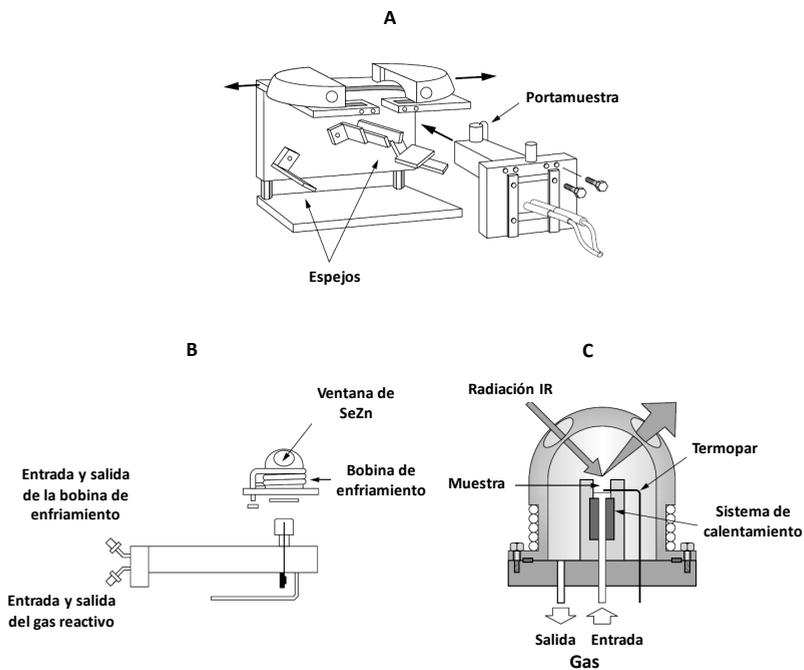


Figura 2.11. Equipo DRIFTS: A) Aparato para mediciones de reflexión difusa; B) Portamuestra; y C) Cúpula. Adaptado de ref. [18].

La técnica DRIFTS ofrece una serie de ventajas, tales como: preparación simple de muestras; capacidad de analizar muestras no transparentes, superficies y revestimientos irregulares (polímero, etc.); exposición de la muestra a condiciones de reacción simuladas; y análisis de los cambios experimentados en la superficie del material, registrando el espectro a temperatura elevada y/o bajo presión. El principal inconveniente que presenta dicha técnica, es que existe un gradiente de temperatura entre el borde superior y el fondo del crisol que contiene la muestra. Y, además, no puede estudiar todo el espesor del lecho catalítico, sino solo la superficie de la muestra. En consecuencia, pueden registrarse diferencias entre las bandas de las especies en la superficie y las obtenidas al analizar los gases que salen de la cúpula. Esta es la razón por la cual, en nuestro caso, el análisis de superficie es insuficiente para estudiar la reacción, y los gases que salen de la celda DRIFTS deben ser analizados, ya sea por análisis infrarrojo o por espectrometría de masas.

Por lo tanto, dado que los espectros DRIFTS se registran in-situ, se puede "ver" el catalizador funcionando al monitorear los cambios de especies en su superficie. El análisis por espectroscopia infrarroja de los gases que salen de la celda DRIFTS proporciona datos adicionales. La información que se puede obtener mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRFIT) es cualitativa, ya que la técnica no permite realizar mediciones cuantitativas de alta calidad. La técnica DRIFTS también podría permitir el estudio no solo a presión atmosférica sino también a varias decenas de bar, por lo que sugiere el uso de la espectroscopia DRIFTS como herramienta de caracterización diseñada para el trabajo con catalizadores en condiciones muy similares a las encontradas durante una reacción catalítica.

En la presente tesis, se llevaron a cabo experimentos DRIFTS in-situ para comprender la forma en que el etanol se adsorbe y se transforma en la superficie del catalizador. Para ello, 80 mg de catalizador pulverulento se colocó en la celda DRIFTS y se pretrató a 450 °C en un flujo He (10 ml/min) durante 90 minutos para eliminar cualquier molécula adsorbida sobre el material. A continuación, se ajustó la

temperatura de la muestra a 300 °C y se alimentó con etanol diluido en He ($F_{\text{EtOH}} = 0,36 \mu\text{L/h}$ y $F_{\text{He}}=8 \text{ mL/min}$) durante 2 horas. El equipo IR utilizado fue un *Bruker Vertex 70* con un accesorio de celda Pike Diffus IR. Los espectros se registraron utilizando un detector de telurio de cadmio y mercurio (MCT), con 128 scans a una resolución de 2 cm^{-1} , y se deconvolucionaron utilizando la función de ajuste incorporada en el software OPUS.

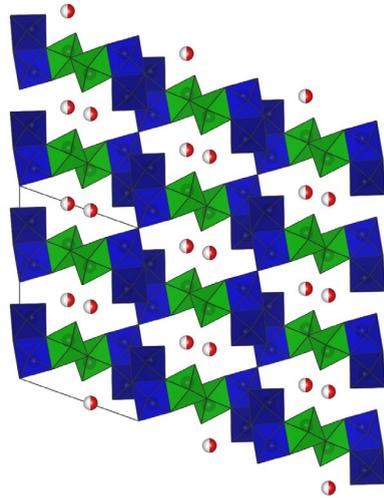
Por otro lado, los gases formados en la celda durante la reacción se analizaron por espectrometría de masas para obtener información inequívoca sobre los diversos productos formados en la transformación anaeróbica de etanol. El espectrómetro de masas utilizado es un *EcoSys-P de European Spectrometry Systems*.

REFERENCIAS

- [1] H. Liu, Y. Wang, L. Li, K. Wang, E. Hosono, H. Zhou, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7885.
- [2] S. Feng, G. -H. Li, “*Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*”, in “*Modern Inorganic Synthetic Chemistry*”, 2nd Edition, Elsevier (2017), pp. 73.
- [3] M. D. Soriano, A. Vidal-Moya, E. Rodríguez-Castellón, F. V. Melo, M. T. Blasco, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 259 (2015) 237.
- [4] A. K. Chatterjee, “*X-Ray Diffraction*”, in “*Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*”, V. S. Ramachandran, J. J. Beaudoin (Eds.), William Andrew (2001), Cap. 8, pp. 275.
- [5] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Analyst* 88 (1963) 906.
- [6] M. Faraldos, C. Goberna Selma, “*Técnicas de análisis y caracterización de materiales*”, 2ª Edición, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (2019).
- [7] M. Che. J. C. Vedrine, “*Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2012).
- [8] J. Ryczkowski, *Catalysis Today* 68 (2001) 263.
- [9] I. E. Wachs, *Catalysis Today* 27 (1996) 437.
- [10] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, “*Principles of instrumental analysis*”, 6th Edition, Cengage Learning (2006)
- [11] E. Smith, G. Dent, “*Modern Raman spectroscopy: a practical approach*”, John Wiley & Sons, England, Chichester (2005).
- [12] M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
- [13] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, “*Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*”, Perki-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1979).
- [14] M. M. Roessler, E. Salvadori, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2534.
- [15] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, “*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*”, Third Edition, Springer US (2003).
- [16] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, “*Characterization of porous solid and powders: surface area, pore size and density*”, Springer Netherlands (2004).
- [17] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [18] T. Armaroli, T. Bécue, S. Gautier, “*Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ Analysis of Catalysts*”, in *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 59 (2004) 215.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Capítulo 3



3.1. CONSIDERACIONES GENERALES

Como se comentó en la introducción, el vanadio aparece en más de 150 minerales, en parte debido a su carácter multivalente, presentando diferentes estados de oxidación [1]. Entre ellos hay que destacar los óxidos de vanadio, muy útil para una amplia variedad de aplicaciones [1, 2]. Además, los óxidos de vanadio, en gran medida el pentóxido de vanadio (V_2O_5), se usan como catalizadores (másicos o soportados) en reacciones de oxidación parcial, así como en reacciones de reducción catalítica selectiva de NO_x con amoníaco o urea [3, 4].

De acuerdo con lo expuesto en la introducción, la incorporación de ciertos iones metálicos (M^{n+}) en la estructura cristalina del pentóxido de vanadio (V_2O_5) promueve transformaciones estructurales del V_2O_5 dando lugar a la formación de nuevas fases metaestables, que se denominan como bronce de óxido de vanadio (VOB), con fórmula general $M_xV_2O_5$ [2]. Estos bronce de vanadio representan una extensa familia de fases con estructuras cristalinas originales y una amplia variedad de propiedades químicas y físicas, íntimamente asociadas con la estequiometría variable de los elementos metálicos incorporados y la presencia de pares V^{4+} -O- V^{5+} [2-8].

En la **Figura 3.1** se muestra la variedad de bronce de vanadio sintetizados a alta temperatura (mayor de 400 °C), en los que la presencia de una determinada fase depende del estado de oxidación del vanadio y/o de la composición del material (en términos de $x = M^{n+}/V$) [9-11]. Los bronce de vanadio, β - y β' - $M_xV_2O_5$ (x varía entre 0,2 y 0,8; y $M = Na, Ca, Sr, Li, K, Pb, Cu, Ag$ o Fe), son compuestos no estequiométricos con interesantes propiedades eléctricas y magnéticas debido a la incorporación de iones M^{n+} en la estructura del óxido de vanadio, favoreciendo y estabilizando la presencia de especies $V^{4+}(d^1)$ [12]. La diferencia entre las fases β - y β' - $M_xV_2O_5$ está relacionada con el contenido de ion metálico (M^{n+}) y su disposición, dando un límite teórico superior de $x = 0,33$ y $0,66$ para las fases β - y β' -, respectivamente [13, 14]. Recientemente, estos bronce han tenido una mayor atención debido, en parte, a la

superconductividad encontrada para los materiales β - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ y β' - $\text{Cu}_{0,65}\text{V}_2\text{O}_5$. Pero, también, a su posible uso como electrodos recargables [15] o a su incorporación en dispositivos para la determinación selectiva de iones [16].

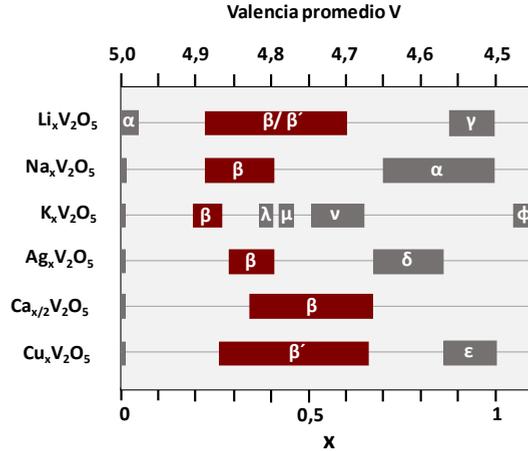
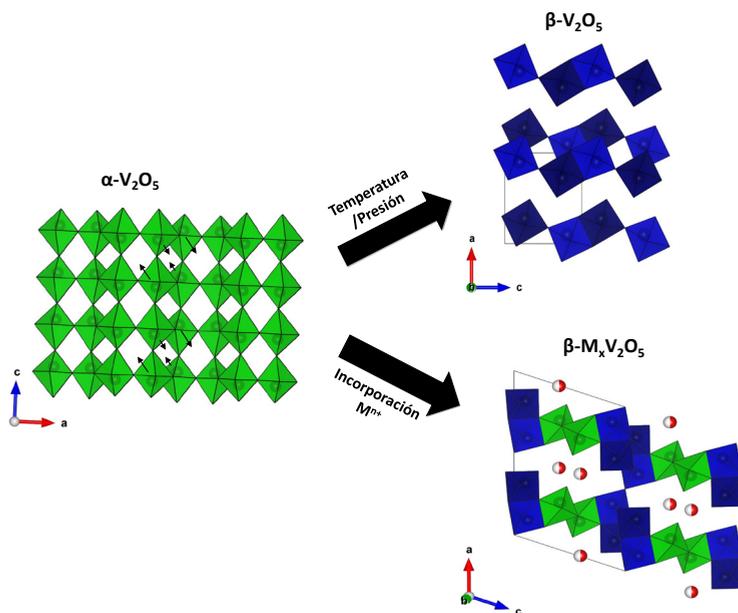


Figura 3.1. Bronces de óxido de vanadio formados a 400 °C en función del estado de oxidación del vanadio y/o de la composición de los materiales ($x = \text{M}^{n+}/\text{V}$). Adaptada de ref. [9].

Tal y como se muestra en el **Esquema 3.1**, la fase ortorrómbica del pentóxido de vanadio (α - V_2O_5) puede transformarse en la fase monoclinica β - V_2O_5 o en el bronce de vanadio monoclinico β - $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$. La estructura de la fase cristalina β - V_2O_5 se puede considerar como el material de partida para la formación de una nueva serie de bronceos de óxido de vanadio (β - $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$), con los cationes M^{n+} intercalados entre las capas de octaedros de vanadio. El mecanismo de transformación estructural de la fase ortorrómbica (α - V_2O_5) en la fase monoclinica (β - V_2O_5) a alta presión/temperatura ha sido reportado anteriormente [17, 18]. La estructura cristalina del α - V_2O_5 y β - V_2O_5 está formado por poliedros de VO_6 unidos entre sí, compartiendo vértices y aristas. En el caso de la fase α - V_2O_5 , el vanadio se encuentra desplazado hacia uno de los vértices del octaedro VO_6 , por lo que se podría interpretar que está formado por pirámides de base cuadrada VO_5 con una distancia

V-O interlaminar de 2.8 Å. Por tanto, la transformación de la fase α - V_2O_5 en la fase β - V_2O_5 requiere el desplazamiento de las cadenas de poliedros VO_5 del α - V_2O_5 y, con ello, la ruptura de enlaces V-O, y enlaces puentes V-O-V, dando lugar a la formación de nuevas cadenas de octaedros VO_6 característicos de la fase β - V_2O_5 .



Esquema 3.1. Transformación estructural del pentóxido de vanadio ortorrómbico (α - V_2O_5) en las fases monoclinicas β - V_2O_5 y β - $M_xV_2O_5$.

Además, la estructura laminada del α - V_2O_5 permite la intercalación de cationes entre las capas, con la correspondiente alteración estructural del plano formado por las unidades de VO_5 (pirámides de base cuadrada unidas entre sí compartiendo esquinas y bordes), adoptando diferentes estructuras dependiendo del tamaño, carga y polarización del catión [3]. Para el caso de la formación de la fase monoclinica β - $M_xV_2O_5$, la inserción de cationes da lugar a la unión de capas VO_5 para formar una estructura de túnel (cuasi-1D, abierta), donde los cationes metálicos residen dentro de los sitios del túnel intersticial. Es decir, la celda unidad está

formado por cadenas de octaedros $[\text{VO}_6]$ y de pirámides de base cuadrada $[\text{VO}_5]$ compartiendo bordes y esquinas.

Recientemente, *Marley y col.* [2] muestran, de forma comparativa, los diferentes métodos de síntesis y las propiedades físico-químicas de diferentes compuestos de vanadio, con especial atención a los bronceos de vanadio del tipo $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (donde M^{n+} es el catión intercalado). Por otra parte, en los últimos años, se ha incrementado el número de estudios encaminados a la síntesis de este tipo de materiales [6, 19-27], así como de sus propiedades catalíticas para reacciones de interés, tales como la descomposición de SO_3 [28], o la oxidación parcial de H_2S [6, 29, 30], en los que han mostrado ser estructuras estables y selectivas.

En este capítulo se estudia, de forma comparativa, la síntesis y caracterización de materiales basados en óxidos mixtos de vanadio y metales mono- o divalentes (Na^+ , Ag^+ , Ca^{2+} y Cu^+), con especial atención a la formación de los bronceos de vanadio: $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\beta'\text{-Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$.

Los catalizadores estudiados en este capítulo se prepararon por el método hidrotermal, a 175 °C (3 días), a partir de disoluciones acuosas de V_2O_5 , H_2O_2 (al 35% *en peso*) y una sal del metal a incorporar. Se ha estudiado la influencia de la composición (relación atómica M/V) como el tipo de precursor metálico empleado en el gel de síntesis sobre las características estructurales y texturales de los materiales sintetizados. El método de síntesis se ha llevado a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el capítulo 2 (Apartado 2.3). Los sólidos obtenidos, se han lavado con agua, secado a 100 °C durante 16h y activados térmicamente a 500 °C en N_2 (2h) [30]. De manera comparativa, se ha preparado un óxido de vanadio ortorrómbico ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$).

Los catalizadores se han caracterizado mediante el empleo de diferentes técnicas físico-químicas: adsorción de N_2 (S_{BET}), DRX, TPR- H_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y las espectroscopias Raman, FT-IR y XPS.

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.2.1. Caracterización físico-química de los catalizadores Na-V-O

En este apartado estudiamos la influencia de la incorporación del catión Na^+ en la estructura de los catalizadores Na-V-O, usando cloruro de sodio (NaCl) o acetato de sodio (CH_3COONa) como precursores. Los catalizadores se denominan como NA-Y-z, donde Y se refiere al precursor metálico usado (NA-CL-z o NA-ACE-z corresponden a los materiales preparados con NaCl o CH_3COONa , respectivamente), mientras que z corresponde a la relación ($100 \times \text{Na/V}$) usada en la preparación del gel de síntesis. Así, para una relación Na/V en el gel de síntesis de 0,09; z será 9. En la **Tabla 3.1** se muestran las características generales de los catalizadores Na-V-O sintetizados.

Tabla 3.1. Características generales de los catalizadores Na-V-O activados térmicamente

Catalizador	Na/V en gel	Relación atómica Na/V		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	H_2 consumido (mmol g^{-1}) ^[c]
		Global ^[a]	Superficie ^[b]		
V_2O_5	-	-	-	5,9	12,8
NA-CL-17	0,17	0,09	0,07	n.d.	13,3
NA-CL-33	0,33	0,09	0,13	n.d.	10,6
NA-CL-51	0,51	0,23	n.d.	3,1	12,6
NA-CL-68	0,68	0,19	n.d.	4,3	10,2
NA-CL-85	0,85	0,26	0,16	7,5	12,6
NA-ACE-9	0,09	0,14	n.d.	n.d.	n.d.
NA-ACE-17	0,17	0,21	0,16	18,4	12,5
NA-ACE-33	0,33	0,31	n.d.	n.d.	n.d.
NA-ACE-51	0,51	n.d.	n.d.	n.d.	11,8

^a Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^b Calculado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

^c H_2 consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR- H_2).

En el caso de los materiales de la serie **NA-CL-z**, se han observado áreas superficiales en torno a $6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, similares a las observadas para el óxido de vanadio

(V₂O₅). En cambio, en el caso de los materiales de la serie **NA-ACE-z**, el área superficial ha sido mayor, en torno a 18 m² g⁻¹.

También, la relación Na/V incorporada en el sólido depende de la sal empleada. Así, en los materiales de la serie **NA-ACE-z** la incorporación de sodio al catalizador es mucho mayor que en el caso de los materiales de la serie **NA-CL-z**. Por tanto, la presencia de acetato en el gel de síntesis podría favorecer la reducción parcial de las especies V⁵⁺ a V⁴⁺, lo que podría favorecer una mayor incorporación de iones Na⁺ en la estructura. Por otro lado, el hecho de tener un compuesto orgánico en el gel de síntesis podría favorecer un aumento del área superficial de los catalizadores de la serie **NA-ACE-z**.

Los patrones de difracción de rayos-X de los materiales de síntesis (sin ser activados térmicamente) se muestran, de forma comparativa, en la **Figura 3.2**. En el caso de las muestras de la serie **NA-CL-z** (**Fig. 3.2-A**), se observa la presencia de los picos característicos de la fase del bronce monoclinico β-Na_{0,33}V₂O₅ (JCPDS: 00-24-1155). Además, se observa un pico intenso a 2θ = 7° correspondiente al plano (001) de la fase ortorrómbica V₂O₅ con H₂O intercalada, V₂O₅·nH₂O (JCPDS: 00-40-1296) [31, 32], en el que la separación entre capas en dicho plano (001) puede variar de 0,43 a 1,4 nm dependiendo del grado de intercalación de las moléculas de H₂O [33]. Por otra parte, en los difractogramas de las muestras NA-CL-17 y NA-CL-33 aparecen además picos de difracción a 2θ = 15,4; 20,3 y 21,7°; correspondientes a la fase cristalina α-V₂O₅ (JCPDS: 00-09-0387).

En la **Figura 3.2-B** se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras de la serie **NA-ACE-z**. En el caso de la muestra NA-ACE-17, se observan los picos de difracción característicos de la fase β-Na_{0,33}V₂O₅, junto con un pico intenso a 2θ = 8° asociado con el plano (001) de la fase V₂O₅ hidratada. Sin embargo, cuando aumenta la relación Na/V en el gel de síntesis se ve favorecida la formación de la fase Na₂V₆O₁₆·nH₂O (JCPDS: 00-16-0601), con reflexiones a 2θ = 7,2; 11,2; 14,6; 17,2; 24; 28,8; 30,6; 39,7; 43,9 y 45,5° [34, 35], junto con impurezas de V₂O₅·nH₂O.

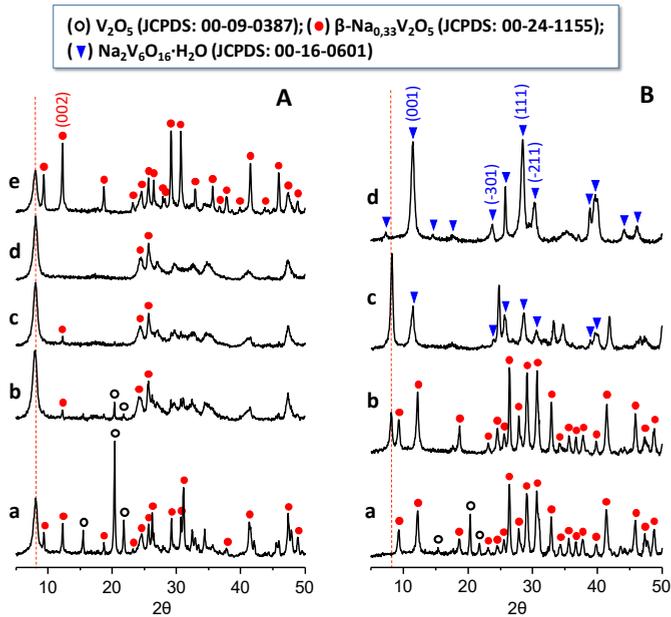


Figura 3.2. DRX de los materiales Na-V-O de síntesis, sin activación térmica. A) Materiales de la serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. B) Materiales de la serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-9; b) NA-ACE-17; c) NA-ACE-33; y d) NA-ACE-51.

En la **Figura 3.3** se muestran los resultados de DRX de los catalizadores activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ durante 2 horas. De la comparación de estos resultados se desprende una clara influencia de la relación Na/V del gel de síntesis en la naturaleza de las fases cristalinas formadas. En el difractograma del V₂O₅ ortorrómbico (JCPDS: 00-09-0387), los picos de difracción más intensos corresponden a los planos (001) y (110), que aparecen a 2θ = 20,26 y 26,2°; respectivamente. Mientras que la incorporación de sodio en el gel de síntesis promueve la transformación parcial o total del V₂O₅ a la fase monoclinica del bronce β-Na_{0,33}V₂O₅ (JCPDS: 00-24-1155), que se caracteriza por la presencia de reflexiones a 2θ = 9,3; 1,2; 18,7; 23,1; 24,5; 25,6; 26,3; 27,8; 28,2; 29,1; 30,6; 32,8; 34,9; 35,6; 36,7; 37,7; 41,5 y 45,9°. Para el caso de las muestras NA-CL-17 y NA-ACE-9 se observa un pico intenso a 2θ = 20,26°; característico del V₂O₅, sugiriendo la existencia de

microcristales de V_2O_5 con crecimiento preferente en el plano (001). Este, sin embargo, no se observa en catalizadores con mayores contenidos de sodio.

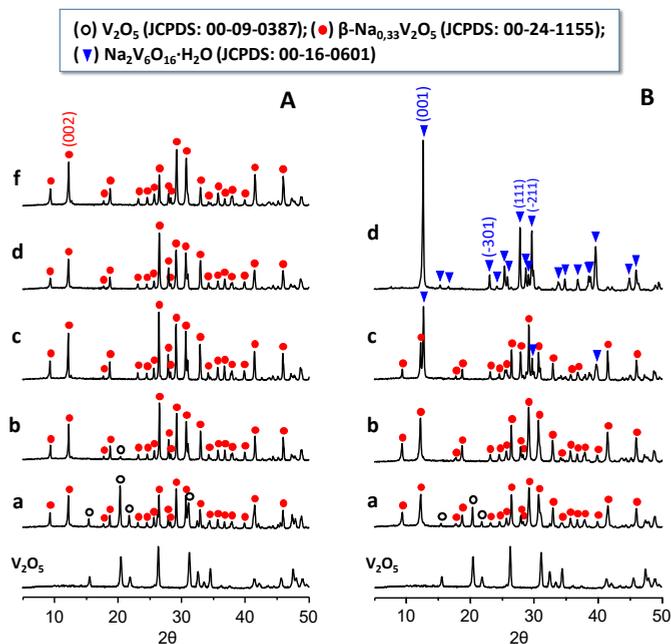


Figura 3.3. DRX de los materiales Na-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N_2 (2h). A) Materiales de la serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. B) Materiales de la serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-9; b) NA-ACE-17; c) NA-ACE-33; y d) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el DRX del V_2O_5 ortorrómbico.

Por tanto, la fase $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ se observa de forma mayoritaria en los materiales de la serie **NA-CL-z** cuando la relación Na/V en el gel de síntesis es mayor de 0,33 (**Figura 3.3-A**). Mientras que, en los materiales de la serie **NA-ACE-z** (**Figura 3.3-B**), esta fase se observa mayoritariamente para una relación Na/V en el gel de síntesis de 0,17. Sin embargo, para relaciones Na/V elevadas se favorece la formación del bronce monoclinico $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ (JCPDS: 00-16-0601), si bien el pico de difracción más importante, relacionado con la reflexión (001) del bronce de vanadio hidratado ($\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), se desplaza hacia ángulos mayores, y los picos

relacionados con los planos (-301), (111) y (-211) se desplazan hacia ángulos menores. Esto podría deberse a que una vez tratados los materiales térmicamente a 500 °C, los parámetros reticulares cambian al eliminarse el H₂O cristalino durante dicho tratamiento [34, 36], tal y como verificaremos posteriormente a partir de los resultados termogravimétricos.

En la **Figura 3.4** se muestran los resultados del análisis termogravimétricos de algunos materiales Na-V-O frescos (no tratados térmicamente): NA-CL-17, NA-CL-33, NA-CL-85, NA-ACE-17 y NA-ACE-51.

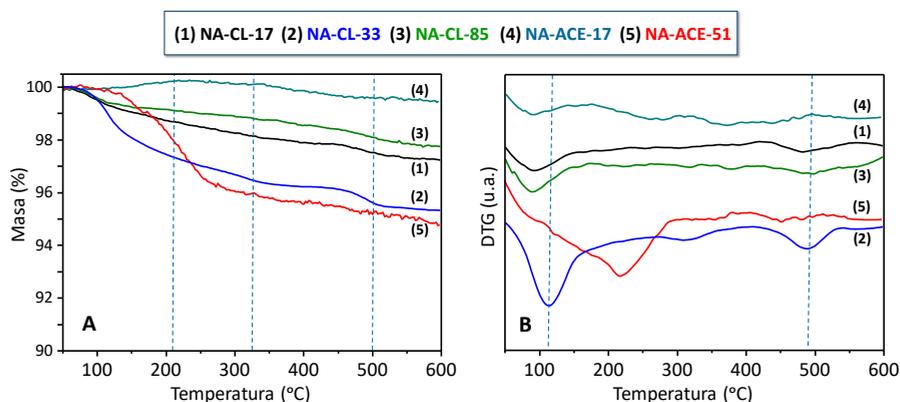


Figura 3.4. Resultados de TG (A) y DTG (B) de los materiales Na-V-O de síntesis, sin activación térmica: (1) NA-CL-17, (2) NA-CL-33, (3) NA-CL-85, (4) NA-ACE-17 y (5) NA-ACE-51. Condiciones de operación: atmósfera de N₂ (50 mL min⁻¹) y velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

En todos los casos se observan dos pérdidas de masa: i) hasta la temperatura de 210 °C (con pérdidas entre un 0,5-3,0 % en peso, aproximadamente), que corresponde a la eliminación del agua adsorbida físicamente y enlazada químicamente en las capas del V₂O₅ [37]; y ii) entre 210-500 °C, con un pico endotérmico a 480 °C en el DTG, que se atribuye a la formación del bronce monoclinico β -Na_{0,33}V₂O₅. A partir de 500 °C no se ven cambios de masa ni cambios en el DTG, lo que sugiere que la fase β -Na_{0,33}V₂O₅ es estable térmicamente.

Destacar que, en el caso del catalizador NA-ACE-51, se observan dos etapas de deshidratación hasta 250 °C. Esto está de acuerdo con los resultados presentados en la literatura, y se debe a la pérdida de agua adsorbida físicamente y las moléculas de agua que forma parte de la estructura $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para dar lugar a la fase $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ [35].

De acuerdo con estos resultados, la fase hidratada $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se descompone durante el tratamiento térmico dando lugar a la formación mayoritaria del bronce de vanadio $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, si bien el V_2O_5 permanece como impureza en el caso del catalizador NA-CL-17. Por otra parte, se ha observado que la formación del bronce $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ está más favorecida cuando se emplea una sal orgánica de sodio como precursor (acetato sódico), debido a que el acetato podría favorecer una reducción parcial del V^{5+} a V^{4+} y una mayor incorporación de los iones Na^+ , lo que haría que, en este caso, el empleo de concentraciones de sodio superiores a la relación estequiométrica necesaria para la formación del bronce $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}/\text{V} > 0,17$) favorezca la formación de la fase $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$. Mientras que, en el caso de las muestras de la serie **NA-CL-z**, se necesita una relación Na/V mayor de 0,33 para la formación del bronce $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha estudiado la morfología de los cristales para los materiales Na-V-O activados térmicamente, en especial de los catalizadores que presentaron por DRX la fase del bronce monoclinico $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$. En la **Figura 3.5** se muestran las micrografías SEM de los catalizadores NA-CL-17 (**Fig. 3.5a**), NA-CL-51 (**Fig. 3.5b**), NA-CL-85 (**Fig. 3.5c**), NA-ACE-9 (**Fig. 3.5d**), NA-ACE-17 (**Fig. 3.5e**) y NA-ACE-33 (**Fig. 3.5f**).

En el caso del material NA-CL-17, se observa la presencia mayoritaria de partículas granuladas junto con algunas agujas. También, por EDX se observó que la muestra no es homogénea, con algunas partículas presentando composiciones en el cristal similares a las del óxido de vanadio puro (V_2O_5), lo que estaría de acuerdo con los resultados de DRX.

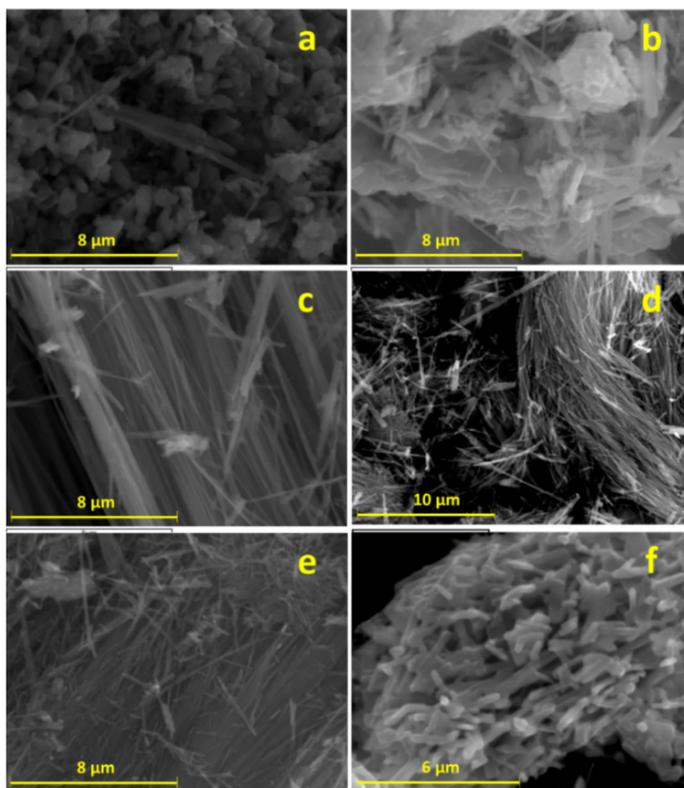


Figura 3.5. Imágenes SEM de los materiales NA-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h): a) NA-CL-17; b) NA-CL-51; c) NA-CL-85; d) NA-ACE-9; e) NA-ACE-17; y f) NA-ACE-33.

En cambio, los materiales NA-CL-51 y NA-CL-85 muestran valores de EDX mucho más homogéneos. En ambos casos, se observan cristales con forma de agujas, siendo la longitud de las agujas mayor cuando aumenta la relación Na/V en el gel de síntesis, lo que está de acuerdo con resultados publicados anteriormente [29]. Debemos señalar que el catalizador NA-ACE-17 sintetizado a partir del acetato de sodio, al igual que los materiales NA-CL-51 y NA-CL-85, está formado por varillas largas (que de acuerdo con los resultados de DRX corresponden a β -Na_{0,33}V₂O₅). En cambio, en el caso del catalizador NA-ACE-33 (en el que se observa la presencia mayoritaria de la fase Na₂V₆O₁₂ por DRX) se observa una morfología diferente, en la

que se proyecta nano varillas 1D ensambladas entre sí formando nanoramilletes [38].

En la **Figura 3.6** se representan los espectros Raman para los catalizadores de las series **NA-CL-z** y **NA-ACE-z**, mientras que en las **Tabla 3.2** y **3.3** se muestran las bandas más características y los modos de vibración correspondientes a las fases cristalinas α - V_2O_5 y β - $Na_{0,33}V_2O_5$, respectivamente [39, 40].

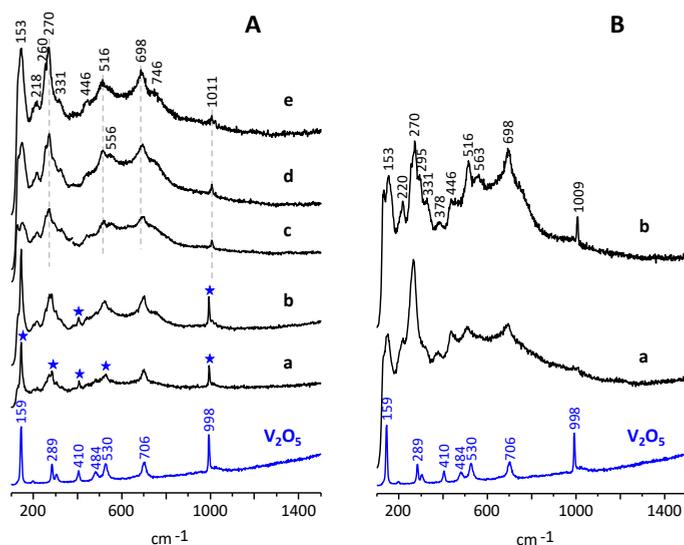


Figura 3.6. Espectros Raman de los catalizadores Na-V-O activados térmicamente a 500 °C en N_2 . A) Materiales de la serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. B) Materiales de la serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-17; y b) NA-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

En el caso del catalizador sin promotor se observa la presencia de bandas a 159, 203, 289, 305, 410, 489, 530, 706 y 998 cm^{-1} , relacionados con los modos vibracionales del α - V_2O_5 [39, 41, 42]. Mientras que, en el caso de los catalizadores con sodio, se observa claramente la presencia de bandas a, aproximadamente, 130, 153, 218, 260, 270, 331, 446, 516, 556, 698, 746 y 1011 cm^{-1} , características de la estructura β - $Na_{0,33}V_2O_5$, [43-45]. En ese sentido, la presencia de bandas relacionadas

con la fase α - V_2O_5 disminuye a medida que aumenta la relación Na/V en el gel de síntesis, lo que está de acuerdo con los resultados de DRX.

Tabla 3.2. Modos de vibración por espectroscopia Raman del α - V_2O_5 [39].

(cm^{-1})	α - V_2O_5
998	$\nu(V=O_1)$
706	$\nu(V-O_2-V)$
530	$\nu(V-O_3)$
489	$\delta(V-O_2-V)$
410	$\delta(V=O_1)$
305	$\delta(V-O_3)$
289	$\delta(V=O_1)$
203	$[VO_5-VO_5]$
159	$[VO_5-VO_5]$

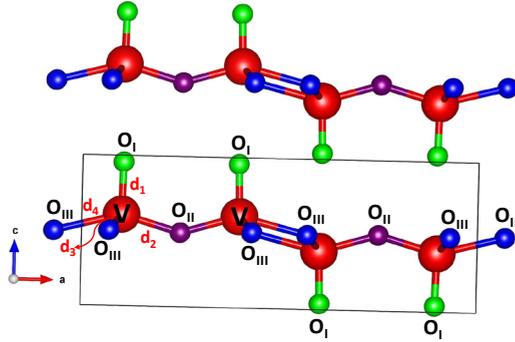
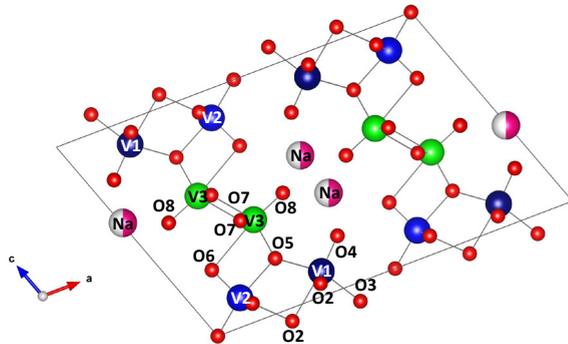


Tabla 3.3. Modos de vibración por espectroscopia Raman del β - $Na_{0,33}V_2O_5$ [40].

(cm^{-1})	β - $Na_{0,33}V_2O_5$
1027	$\nu(V_3-O_8)$
1013	$\nu(V_2-O_6)$
990	$\nu(V_1-O_4)$
747	$\nu(V_3-O_5) + \nu(V_1-O_5)$
556	$\nu(V_1-O_3)$
516	$\nu(V_3-O_7)$
462	$\nu(V_2-O_5) + \nu(V_1-O_5-V_3)$
697	$\nu_{as}(V_1-O_2-V_1)$
657	$\nu_s(V_2-O_3) + \nu(V_3-O_7)$



En la **Figura 3.7** se presentan los espectros FTIR de los catalizadores Na-V-O activados térmicamente a 500 °C. El espectro de la muestra pura V_2O_5 se caracteriza por la presencia de bandas a 1020 cm^{-1} (asignada a la banda de vibración de

estiramiento del enlace V=O), 828 cm^{-1} (relacionado con la vibración de estiramiento V-O-V) y las bandas en el rango 450-650 cm^{-1} (relacionado con la vibración oscilante V-O-V) [29, 46].

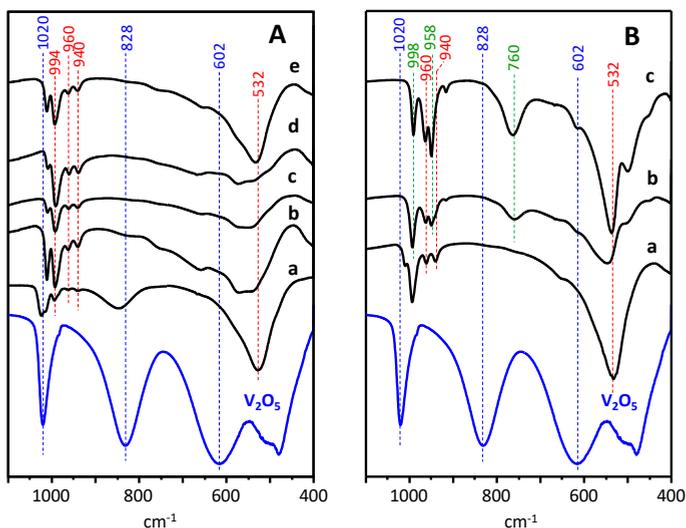


Figura 3.7. Espectros FTIR de los catalizadores Na-V-O activados térmicamente a 500 °C en N_2 . A) Materiales de la serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. B) Materiales de la serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-17; b) NA-ACE-33; y c) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

Para las muestras con sodio, la intensidad de la banda a 1020 cm^{-1} se desplaza a valores más bajos (1012-1008 cm^{-1}) al aumentar la relación Na/V, lo que sugiere la presencia de los enlaces $\nu(\text{V}^{5+}=\text{O})$ y $\nu(\text{V}^{4+}=\text{O})$ [47]. Además, los catalizadores con menor contenido de sodio, NA-CL-17 y NA-CL-33 (**Figura 3.7-A**), presentan la banda característica del V_2O_5 a 828 cm^{-1} , lo que confirma la presencia de las dos fases: V_2O_5 y $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$. También, en los catalizadores NA-V-O se observan nuevas bandas a 994, 960 y 940 cm^{-1} , mientras que la banda a 602 cm^{-1} del V_2O_5 se desplaza a valores menores (570-540 cm^{-1}) en los materiales con sodio [48]. La banda a 994 cm^{-1} está relacionada con la disminución de la fuerza del enlace V=O debido a la presencia de especies V^{4+} , mientras que la banda en 960 cm^{-1} podría estar relacionada con la

presencia de la fase β - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ [49, 50]. Así, la incorporación de cationes Na^+ podría favorecer cierta disminución del carácter de doble enlace de las especies $\text{V}=\text{O}$, estabilizando la presencia parcial de especies V^{4+} [47]. Los cambios en el enlace $\text{V}=\text{O}$ por la adición de Na^+ estaría causada por la transferencia de electrones del catión Na^+ al ion vanadio para formar/estabilizar el grupo $\text{V}^{4+}=\text{O}$.

En los materiales de la serie **NA-ACE-z** (Fig. 3.7-B) se observan las bandas características del bronce β - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ a 994, 960, 940 y 532 cm^{-1} . Sin embargo, en el caso de los catalizadores NA-ACE-33 y NA-ACE-51, se observan las bandas características del hexavanadato $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ a 998, 958 y 760 cm^{-1} . Aparentemente, las bandas a 998 y 958 cm^{-1} se deben al estiramiento del enlace $\text{V}=\text{O}$ de los octaedros y pirámides de base cuadrada distorsionada, mientras que la banda a 760 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ [34]. Por lo tanto, los datos de FTIR confirman en su totalidad los resultados obtenidos por DRX.

Con el fin de conocer la concentración de especies V^{4+} en los catalizadores, se ha llevado a cabo un estudio por reflectancia difusa (DR UV-Vis) de las muestras calcinadas. Los correspondientes espectros DR UV-Vis se muestran en las **Figuras 3.8 y 3.9**.

De acuerdo con lo reportado en bibliografía, el pentóxido de vanadio sintetizado presenta tres bandas características del V_2O_5 ortorrómbico en la región 200-550 nm relacionadas con la transferencia de carga entre el O^{2-} y V^{5+} . La absorción centrada a 240 nm corresponde a especies V^{5+} en coordinación tetraédrica, la banda a 330 nm se asigna a la absorción del V^{5+} en coordinación cuadrado piramidal y la banda a 460 nm a la transferencia de electrones de O^{2-} a V^{5+} en coordinación octaédrica [29, 51-54]. Estas bandas también se observan en los catalizadores de la serie **NA-CL-z** (Fig. 3.8), si bien la banda a 330 nm se desplaza hacia menor λ y la intensidad aumenta a medida que aumenta la cantidad de Na^+ , por lo que dicha banda puede relacionarse con la presencia de especies V^{4+} en coordinación cuadrado piramidal [55].

Por otra parte, en aquellos catalizadores que presentaron mayoritariamente la fase $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ por DRX, se observa una banda entre 600-800 nm en el espectro DR UV-Vis, la cual está relacionada con la presencia de especies V^{4+} aisladas [29, 51, 56]. La intensidad de esta banda, característica de las transiciones d-d de las especies V^{4+} aisladas, aumenta con el contenido de Na^+ en el catalizador, lo que confirmaría la presencia creciente de la fase $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ al aumentar la relación Na/V.

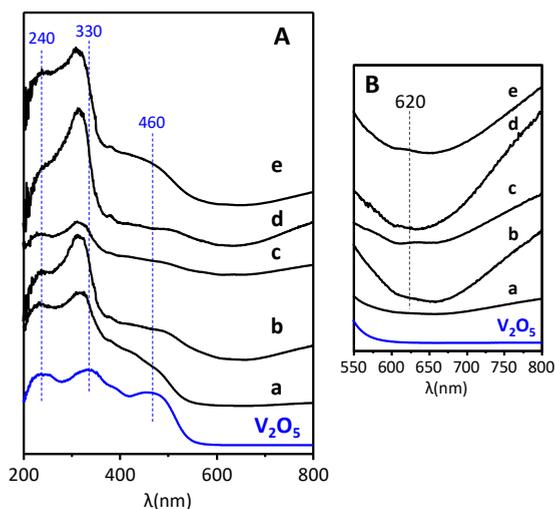


Figura 3.8. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **NA-CL-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

Los espectros DR UV-Vis para los catalizadores de la serie **NA-ACE-z** se presentan en la **Figura 3.9**. En todos los casos, se observa la presencia de la banda de absorción a 620 nm (transiciones d-d de especies V^{4+} aisladas). Además, en el caso de los catalizadores NA-ACE-33 y NA-ACE-51, se observa una banda de absorción en el rango 400-550 nm propio de los vanadatos [29, 57]. En ese sentido, destacar que, en general, la intensidad de la banda a 330 nm disminuye cuando se forman dichos vanadatos [57].

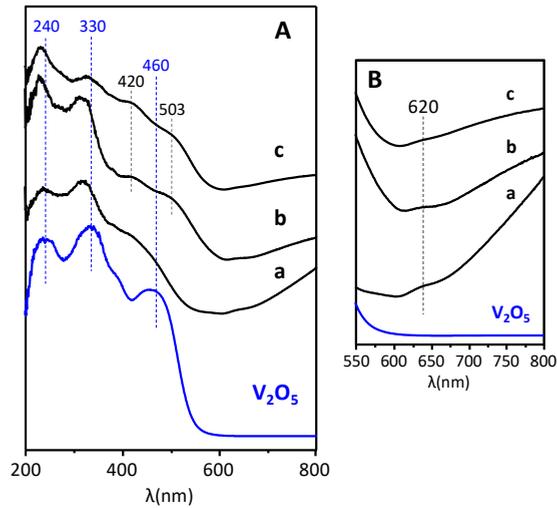


Figura 3.9. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **NA-ACE-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) NA-ACE-17; b) NA-ACE-33; y c) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

De acuerdo con los resultados de caracterización, la síntesis del bronce monoclinico $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ depende tanto de la sal de sodio como de la relación molar Na/V empleada en la preparación del gel de síntesis, si bien la formación de dicho bronce está favorecida cuando se emplea el acetato sódico con una relación Na/V en el gel de síntesis similar a la estequiométrica del bronce (es decir $\text{Na}/\text{V} = 0,17$), lo que sugiere que todo el sodio del gel de síntesis se incorpora al sólido Na-V-O. En cambio, cuando se emplea el cloruro sódico como precursor, se necesita una relación Na/V mayor de 0,33 para obtener la fase $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ pura, es decir, parte del sodio utilizado en la síntesis no se incorpora al sólido. Quizás, la presencia del anión acetato podría favorecer la reducibilidad parcial de parte de las especies V^{5+} a V^{4+} y, con ello, favorecer la incorporación de los iones Na^+ al material Na-V-O, dando lugar a la formación de la fase $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$. Por otra parte, la presencia de un compuesto orgánico podría favorecer la obtención de una mayor área superficial (en torno a $18,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Por otro lado, se ha llevado a cabo un estudio por reducción a temperatura programada (TPR-H₂) para conocer la reducibilidad de los átomos de vanadio en los catalizadores Na-V-O: NA-CL-17, NA-CL-51, NA-CL-85, NA-ACE-17 y NA-ACE-51. En la **Figura 3.10** se muestran los resultados de TPR-H₂ de dichos catalizadores. Con fines comparativos, se han incluido los resultados de TPR-H₂ para el óxido de vanadio (V₂O₅).

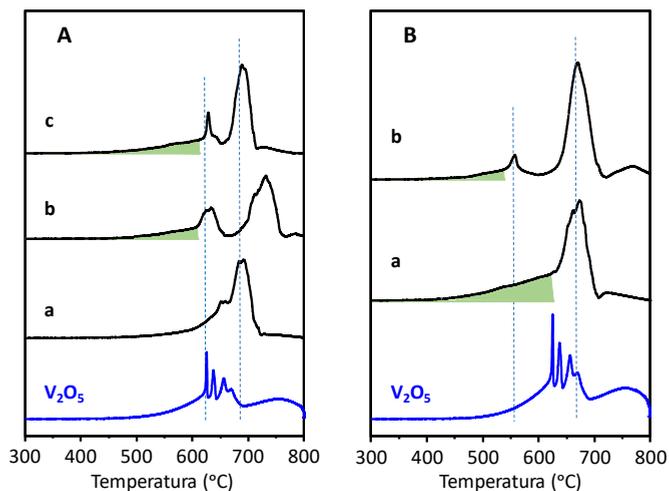
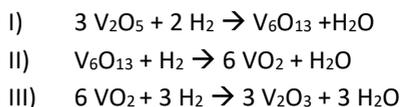


Figura 3.10. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂) de los catalizadores Na-V-O activados térmicamente. A) Materiales de la serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-51; y c) NA-CL-85. B) Materiales de la serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-17; y b) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el perfil de TPR-H₂ del V₂O₅ ortorrómbico.

El V₂O₅ ortorrómbico presenta cuatro picos de reducción en el rango de temperatura entre 600 y 720 °C [6, 58], con valores de temperaturas para dichos máximos de reducción (T_M) de 625, 640, 655 y 670 °C. De acuerdo con la bibliografía, estos máximos de reducción están relacionados con la reducción del V₂O₅ a V₆O₁₃, VO₂ y V₂O₃ [59]:



Los dos primeros máximos de reducción (625 y 640 °C) corresponden a los primeros dos pasos. El tercer y cuarto máximo de reducción (655 y 670 °C) representan el último paso (de VO_2 a V_2O_3), que claramente comprende más de una etapa, siendo el V_6O_{11} uno de los posibles compuestos intermedios [59].

Sin embargo, los perfiles de reducción para los materiales con sodio varían solamente en dos de los máximos de reducción. Los materiales de la serie **NA-CL-z**, presentan un primer máximo de reducción a 630 °C, que al igual que para el V_2O_5 , se asigna a la reducción de las especies V^{5+} en superficie. Por otro lado, el segundo máximo de reducción aparece a más alta temperatura (690 °C), lo que sugiere la presencia de especies de vanadio menos reducibles, quizás como consecuencia de la presencia de sodio (que actuaría como donador de electrones), lo que facilitaría un aumento de la densidad electrónica en las especies de vanadio, afectando a la reducibilidad de las especies vanadio [60]. En el caso de los catalizadores de la serie **NA-ACE-z**, las temperaturas de los máximos de reducción aparecen a valores menores (560 y 670 °C), lo que sugiere que la síntesis de materiales con el acetato favorece la formación de sólidos con una mayor reducibilidad del vanadio (quizás condicionada por la formación del bronce). Además, en los catalizadores NA-CL-51, NA-CL-85 y NA-ACE-17 se observa un máximo relativo a 500 °C que probablemente corresponde a las especies de vanadio más reductoras de la superficie del bronce.

3.2.2. Caracterización físico-química de los catalizadores Ag-V-O

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los bronce de óxido de vanadio con plata. En estudios previos, se ha observado que el empleo de cloruro de plata (AgCl) en la síntesis hidrotermal de este tipo de materiales, conduce mayoritariamente a la formación de V_2O_5 cristalino para relaciones Ag/V entre 0,09 y 0,33 [17]. Es por ello que, en nuestro caso, el estudio se ha dirigido al empleo de otras sales de plata: bien nitrato de plata (AgNO_3) o acetato de plata (CH_3COOAg), usando en ambos casos una relación molar Ag/V en

el gel de síntesis entre 0,09 y 0,33. Sin embargo, y sólo con fines comparativos, se incluirán en algunos casos, materiales sintetizados con cloruro de plata.

Los catalizadores se denominan como AG-CL-z, AG-NIT-z y AG-ACE-z para el caso de las síntesis con cloruro de plata, nitrato de plata o acetato de plata, respectivamente, y donde z corresponde a la relación (100 x Ag/V) usada en la preparación del gel de síntesis. Las características físico-química de los materiales preparados con plata se detallan en la **Tabla 3.4**, en el que se ha incluido, además, las características del V₂O₅.

Tabla 3.4. Características generales de los catalizadores Ag-V-O activados térmicamente

Catalizador	Ag/V en gel	Relación atómica Ag/V		S _{BET} (m ² g ⁻¹)	H ₂ consumido (mmol g ⁻¹) ^[c]
		Global ^[a]	Superficie ^[b]		
V ₂ O ₅	-	-	-	5,9	12,8
AG-CL-9	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	7,2
AG-CL-17	0,17	0,17	0,21	4,4	11,7
AG-CL-33	0,33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
AG-NIT-9	0,09	0,07	n.d.	23,4	10,8
AG-NIT-17	0,17	0,18	0,25	8,3	11,5
AG-NIT-33	0,33	0,32	0,35	n.d.	11,1
AG-ACE-9	0,09	0,07	n.d.	8,2	12,9
AG-ACE-17	0,17	0,16	0,20	8,1	11,8
AG-ACE-33	0,33	0,33	0,44	n.d.	11,0

^a Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^b Calculado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

^c H₂ consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

Independiente de la sal de plata utilizada, la relación molar Ag/V en los materiales sintetizados es similar a la relación Ag/V empleada en la síntesis. Sin embargo, el área superficial (S_{BET}) varía en función del precursor y/o la relación molar Ag/V usada en el gel de síntesis. En la mayoría de los casos, el área superficial de las muestras con plata es similar a la observada en el V₂O₅, excepto para el catalizador AG-NIT-9 que muestra un área superficial muy superior (23,4 m² g⁻¹).

En la **Figura 3.11** se muestran los difractogramas de rayos-X de los materiales de síntesis (sin activar térmicamente). En los materiales de la serie **AG-CL-z** se observan la presencia de AgCl de síntesis, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ con un pico intenso a $2\theta = 7^\circ$ y la formación de óxidos de plata (Ag_2O y Ag_2O_3). Sin embargo, en los materiales de las series **AG-NIT-z** y **AG-ACE-z** se observa los picos de Bragg que definen la fase cristalina del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ (JCPDS: 01-81-1740). También, en las muestras AG-CL-33 y AG-ACE-9 se observan picos de difracción a $2\theta = 15,4; 20,3; 21,7; 26,2; 31; 32,4$ y $47,3^\circ$ característicos del $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ortorrómbico.

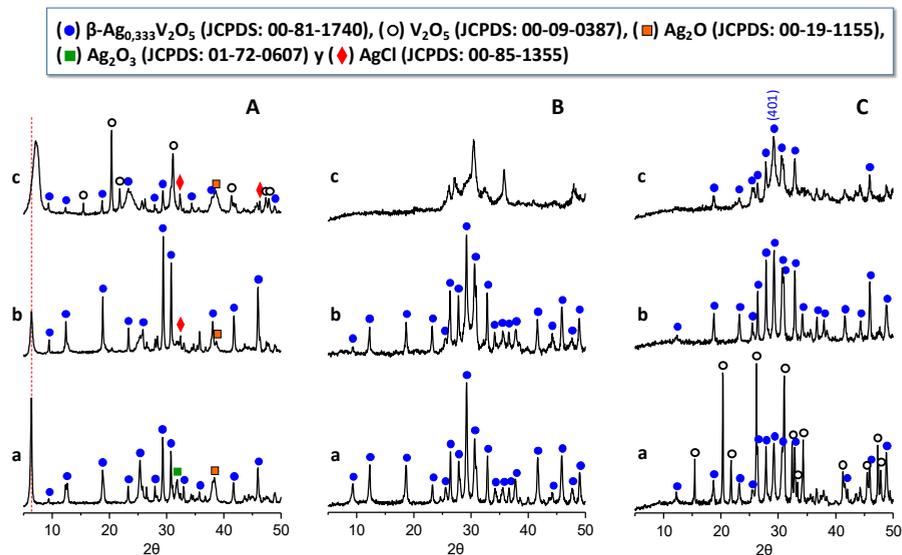


Figura 3.11. DRX de los materiales Ag-V-O de síntesis, sin activación térmica. A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; b) AG-CL-17; y c) AG-CL-33. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33.

Por otra parte, en la **Figura 3.12** se muestran los patrones de difracción de los catalizadores tratados térmicamente a 500°C en atmósfera de N_2 . En todos ellos se observan picos de difracción a $2\theta = 12,2; 18,7; 23,1; 25,4; 26,3; 27,8; 29,2; 30,6; 30,9; 32,8; 33; 34,2; 36,7; 37,9; 41,6; 44,3; 45,9; 48,7$ y 49° , relacionados con la fase

cristalina del bronce β - $\text{Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ (JCPDS: 01-81-1740). Sin embargo, tal y como se observó para las mismas muestras sin calcinar, en los materiales de la serie **AG-CL-z** y la muestra AG-ACE-9 se observa la presencia de V_2O_5 (con picos a $2\theta = 15,4; 20,3; 21,7; 32,4$ y $47,3^\circ$).

Los DRX de los materiales de la serie **AG-CL-z** sugieren la presencia de V_2O_5 , V_2O_3 y Ag metálica (**Fig. 3.12-A**). Un aumento de la relación Ag/V no varía la distribución de fases cristalinas, observándose mayoritariamente la formación de cristales de V_2O_5 . Esto podría deberse a la baja solubilidad del cloruro de plata, favoreciendo la precipitación del AgCl durante la síntesis.

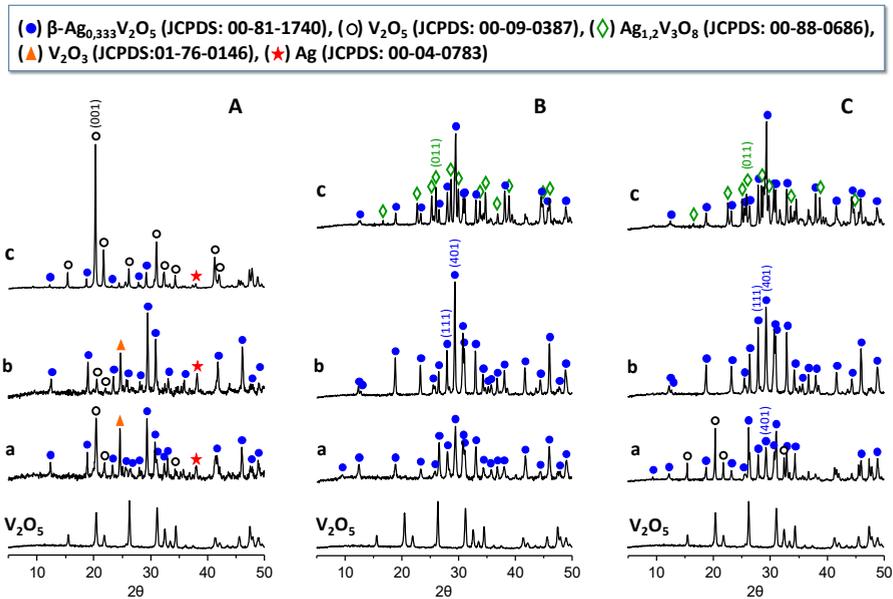


Figura 3.12. DRX de los materiales Ag-V-O activados térmicamente a 500°C en atmósfera de N_2 (2h). A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; b) AG-CL-17; y c) AG-CL-33. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el DRX del V_2O_5 ortorrómbico.

En el caso de los materiales preparados con nitrato de plata (serie **AG-NIT-z**, **Fig. 3.12-B**) o con acetato de plata (serie **AG-ACE-z**, **Fig. 3.12-C**), al aumentar la relación Ag/V en el gel de síntesis a valores superiores a 0,17; se observa también la aparición de nuevos picos de difracción a $2\theta = 16,6; 22,6; 25,3; 25,9; 28,7; 29,1; 29,4; 29,9; 33,7; 34,8$ y $38,8^\circ$ característicos de la fase cristalina $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ (JCPDS: 00-88-0686). Por lo tanto, altos contenidos de plata en el gel de síntesis dan lugar a la formación de la fase $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ (con una relación Ag/V en el cristal de 0,4), superior a la observada para el bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ (con una relación Ag/V de 0,17) [61].

En la **Figura 3.13** se muestran los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras de síntesis, sin tratar térmicamente, que presentaron mayoritariamente la fase $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$, es decir, las muestras AG-CL-17, AG-NIT-17, AG-NIT-33, AG-ACE-17 y AG-ACE-33.

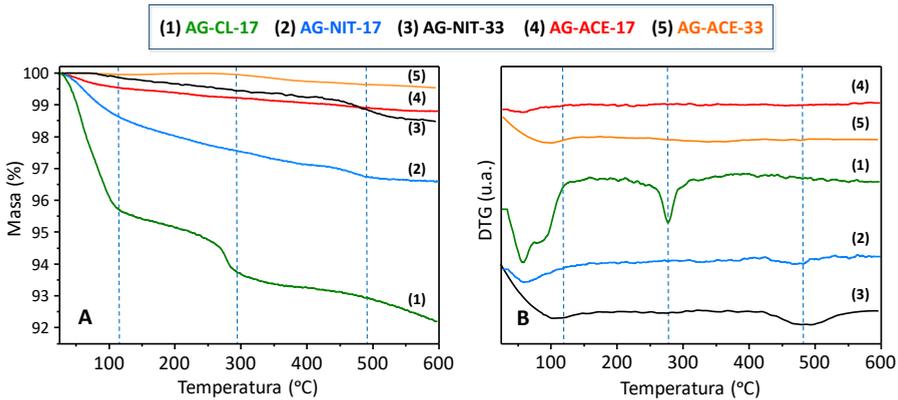


Figura 3.13. Resultados de TG (A) y DTG (B) de los materiales Ag-V-O de síntesis, sin activación térmica: (1) AG-CL-17, (2) AG-NIT-17, (3) AG-NIT-33, (4) AG-ACE-17 y (5) AG-ACE-33. Condiciones de operación: atmósfera de N_2 (50 mL min^{-1}) y velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

En el caso de los materiales preparados con nitrato de plata (AG-NIT-17 y AG-NIT-33) se observan principalmente dos pérdidas de masa entre 50-120 $^\circ\text{C}$, las cuales se corresponden con la pérdida de agua adsorbida. Además, se observa una

pérdida de masa a 480 °C, atribuida a la eliminación de amoniaco (o iones amonio) procedente de los nitratos empleado en la síntesis. En cambio, para las muestras preparadas a partir del acetato de plata (AG-ACE-17 y AG-ACE-33) no se observan cambios de peso significativos, si bien, por DTG, se observa un pico endotérmico a 170 °C, que podría asignarse a la evaporación del agua fisisorbida y/o enlazada químicamente.

En los análisis TG/DTG de la muestra AG-CL-17 fresca (sin activar térmicamente) se aprecian dos pérdidas de masa (con procesos endotérmicos). La primera pérdida de masa (hasta 120 °C) corresponde a la evaporación del agua adsorbida físicamente y/o enlazada químicamente. Mientras que, la segunda pérdida de masa (entre 210-325 °C), se debe a la descomposición del precursor y reorganización estructural del intermedio de síntesis hidrotermal dando lugar a la formación del bronce de vanadio.

En la **Figura 3.14** se muestran fotografías de microscopia electrónica de barrido (SEM) de los catalizadores Ag-V-O tratados térmicamente.

En todos ellos se observan claramente morfologías similares, con partículas en forma de varillas cuya longitud puede ser de varios micrómetros. Por lo que se puede concluir que, la morfología de las fases del bronce β -Ag_{0,333}V₂O₅ y Ag_{1,2}V₃O₈ son similares [62, 63]. En el catalizador AG-CL-17 (**Fig. 3.14, imagen a y b**) se ven varillas de mayor tamaño con respecto a los demás catalizadores.

Por otro lado, y para confirmar la presencia y distribución de las partículas de plata sobre los catalizadores Ag-V-O activados, se han estudiado algunos de estos catalizadores (AG-CL-17 y AG-ACE-17) mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la modalidad STEM junto a la espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (STEM-EDX).

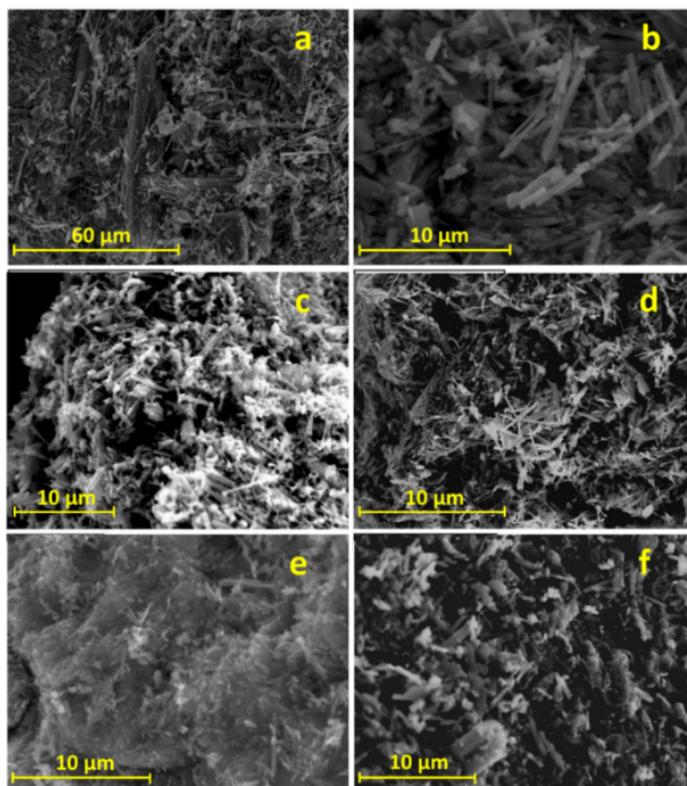


Figura 3.14. Imágenes SEM de los materiales Ag-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h): a) AG-CL-17; b) AG-CL-17; c) AG-NIT-17; d) AG-NIT-33; e) AG-ACE-17; y f) AG-ACE-33.

En la **Figura 3.15** se muestran las micrografías obtenidas para los catalizadores AG-CL-17 y AG-ACE-17. En ambas imágenes se pueden observar unas varillas largas correspondiente al bronce β -Ag_{0,333}V₂O₅, con una relación molar Ag/V de 0,11. Además, en ambos casos se aprecia la presencia de partículas esféricas, con un tamaño medio de 20 nm, depositadas homogéneamente sobre las varillas. Estas partículas fueron analizadas por EDX y se determinó que tienen una relación molar Ag/V > 1,5. Esto nos indicaría que podría tratarse de partículas de plata depositadas sobre la superficie del bronce (varillas). También, cabe destacar que el catalizador AG-CL-17 presenta mayor densidad de partículas de plata sobre la superficie.

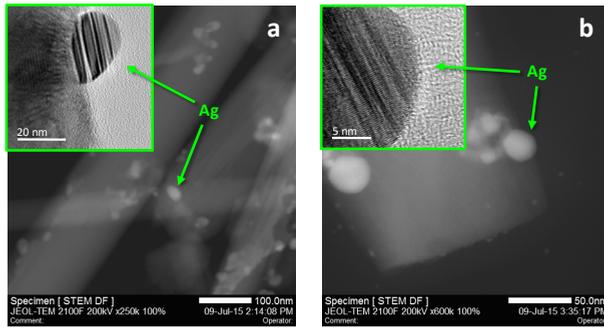


Figura 3.15. Micrográficas TEM y STEM de los catalizadores a) AG-CL-17 y b) AG-ACE-17.

Por otra parte, en la **Figura 3.16** se muestran los resultados de espectroscopia Raman de los catalizadores Ag-V-O. La aparición de bandas a 163, 223, 270, 380, 440, 509, 560, 695 y 990 cm^{-1} , está relacionada con la presencia del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ [40, 43-45]. Sin embargo, en el caso del catalizador AG-ACE-9, sólo se aprecia la presencia de las bandas características del V_2O_5 ortorrómbico [39].

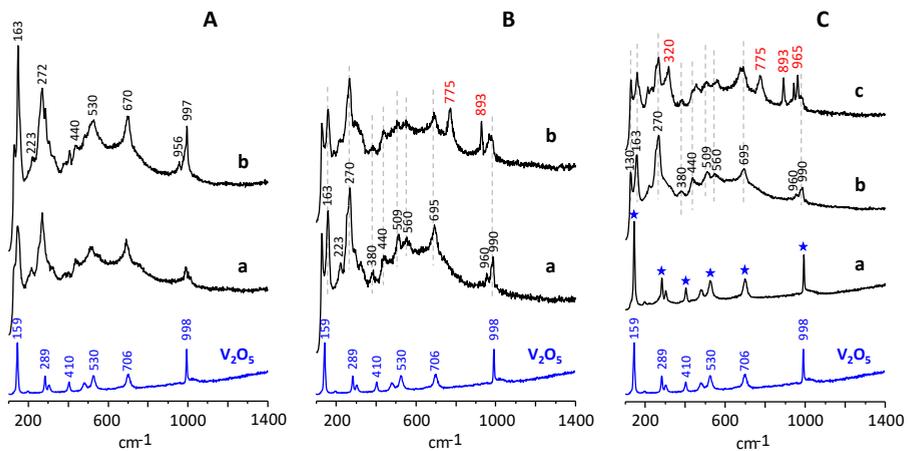


Figura 3.16. Espectros Raman de los catalizadores Ag-V-O activados térmicamente a 500 °C en N_2 . A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; y b) AG-CL-17. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

Por otro lado, los espectros Raman de los catalizadores AG-NIT-33 y AG-ACE-33 muestran una disminución en la intensidad de las bandas relacionadas con el bronce. Además, aparecen bandas a 320, 775, 893, 944 y 965 cm^{-1} que podrían estar relacionadas con la fase $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ (tal y como se ha observado por DRX). Las bandas a 944 y 965 cm^{-1} se podrían atribuir a las vibraciones simétricas y asimétricas de estiramiento de las unidades VO_4 , y la banda intensa a 893 cm^{-1} corresponde con la vibración de los enlaces V-O-Ag y/o O-V-O, tal y como se observa en el vanadato de plata (AgVO_3) [57].

Los resultados de los espectros FTIR de los catalizadores Ag-V-O también confirman la presencia de la fase cristalina $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (**Figura 3.17**). En todos los casos, los espectros de los materiales con plata muestran cambios significativos respecto al espectro del óxido de vanadio, probablemente como consecuencia de cambios estructurales resultantes de la interacción $\text{Ag}^+\cdots\text{V-O}$. Las bandas de absorción en el rango 900-1020 cm^{-1} se atribuyen al modo de vibración del enlace V=O (debido a cambios en el estado de oxidación del vanadio). Así, tanto para los materiales de la serie **AG-NIT-z** (**Fig. 3.17-B**) como para los materiales **AG-ACE-z** (**Fig. 3.17-C**), se observa cambios en la banda de vibración correspondiente al enlace V=O del V_2O_5 , de forma que la banda a 1020 cm^{-1} se desplaza a 1008 y 990 cm^{-1} (debido al alargamiento de la longitud del enlace V=O, lo que sugiere la presencia de especies V^{4+} al insertar el ion Ag^+) [64, 65]. Dichas bandas se desplazan hacia una frecuencia menor (965 y 920 cm^{-1}) en los catalizadores preparados con una relación Ag/V mayor de 0,17. El aumento del contenido de plata favorece la formación de la fase $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$, con una mayor incorporación de Ag^+ y un aumento de la concentración de especies V^{4+} [66]. Las bandas en la región 700-900 cm^{-1} están relacionadas en el V_2O_5 con los modos de vibración de estiramiento del enlace V-O-V. Sin embargo, dicha banda no se observa para las muestras que presenta la fase del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$.

En el caso de los materiales AG-NIT-33 y AG-ACE-33, aparecen tres modos de vibración del V-O-V a 880, 773 y 690 cm^{-1} que podría estar relacionado también con la fase $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ [66], mientras que las bandas entre 400 y 700 cm^{-1} estarían

relacionadas con la vibración de los átomos de vanadio y la cadena de átomos de oxígeno a través del enlace V-O_c [65]. Así, la banda a 602 cm⁻¹ se desplaza a frecuencias menores como consecuencia de la interacción del ion Ag⁺ formando el enlace Ag⁺...V-O (que debilita la fuerza del enlace V-O).

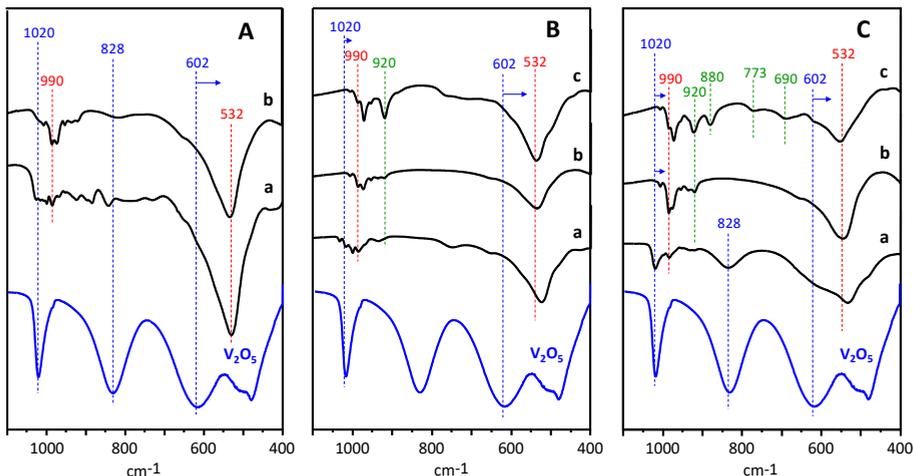


Figura 3.17. Espectros FTIR de los catalizadores Ag-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; y b) AG-CL-17. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.

En las **Figuras 3.18 a 3.20** se presentan de forma comparativa los espectros DR UV-Vis de los catalizadores de las series **AG-CL-z** (**Figura 3.18**), **AG-NIT-z** (**Figura 3.19**) y **AG-ACE-z** (**Figura 3.20**).

Aunque en los espectros DR UV-Vis de los catalizadores con contenidos de plata relativamente bajos (AG-CL-17, AG-NIT-9, AG-NIT-17, AG-ACE-9 y AG-ACE-17) se observan tres bandas de absorción similares a las observadas en V₂O₅ (entre 200-250, a 330 y a 460 nm), la intensidad de dichas bandas disminuye a medida que aumenta la incorporación de plata en el catalizador. Ahora bien, la banda a 330 nm

se desplaza hacia valores menores con el incremento de plata en el sólido. Además, se puede observar que un aumento en la relación Ag/V favorece la aparición de una banda ancha (entre 600-700 nm) relacionada con las transiciones d-d de las especies V^{4+} [55]. Por tanto, estos resultados sugieren un aumento de la presencia de especies V^{4+} .

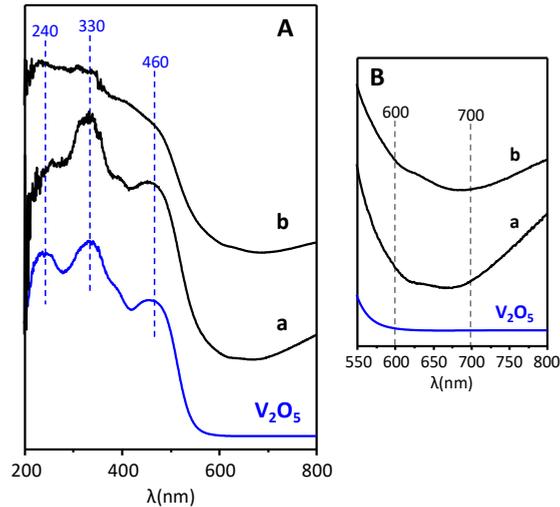


Figura 3.18. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **AG-CL-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) AG-CL-9; y b) AG-CL-17. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

Por otra parte, en los catalizadores preparados con relaciones Ag/V en el gel de síntesis altos ($Ag/V = 0,33$), se observa la presencia de dos bandas en el rango 400-500 nm, las cuales también se observan en el vanadato de plata ($AgVO_3$) [57]. En nuestro caso, y de acuerdo con los resultados de DRX, estas dos bandas podrían estar relacionadas con la presencia de la fase $Ag_{1,2}V_3O_8$.

Por último, en el espectro DR UV-Vis del catalizador AG-CL-9 (**Figura 3.18**) se observa las bandas características del V_2O_5 ortorrómbico, confirmando la presencia de cristales de V_2O_5 junto al bronce de vanadio.

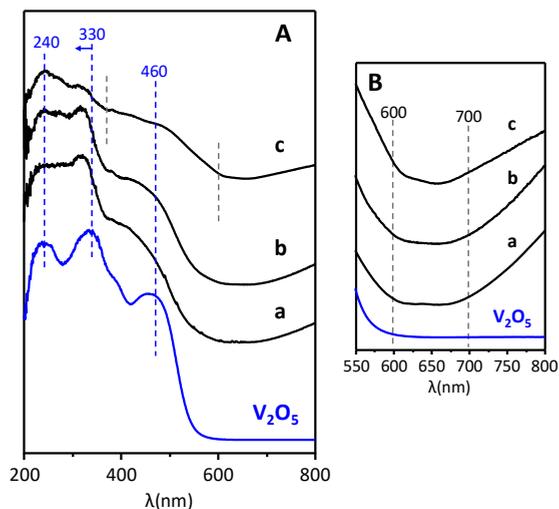


Figura 3.19. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **AG-NIT-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

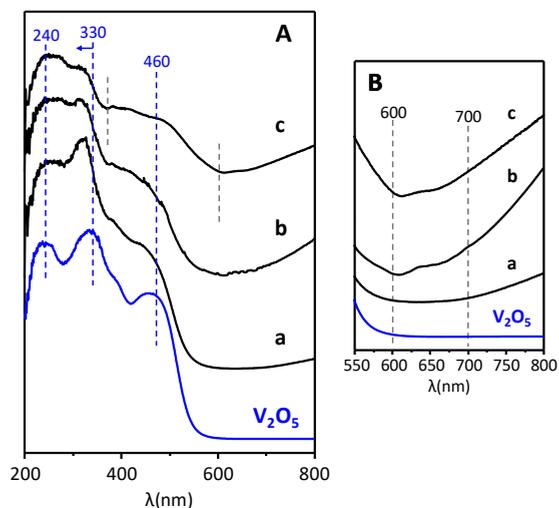


Figura 3.20. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **AG-ACE-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

De acuerdo con estos resultados, la síntesis de la fase cristalina $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ depende del precursor metálico y de la relación Ag/V empleada en el gel de síntesis. La formación del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ está favorecido para una relación Ag/V de 0,17 cuando se utiliza como precursor el nitrato o el acetato de plata. Sin embargo, cuando la relación atómica Ag/V en el gel de síntesis es mayor de 0,17; se favorece la formación de la fase $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$.

Con el fin de conocer la reducibilidad de estos catalizadores, en la **Figura 3.21** se muestran los resultados de TPR- H_2 de los catalizadores Ag-V-O. Como referencia se ha incluido el perfil de reducción del V_2O_5 . Como se ha comentado anteriormente, la reducción del V_2O_5 se produce en el rango 600-720 °C ($3 \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_6\text{O}_{13} \rightarrow 3 \text{VO}_2 \rightarrow 3 \text{V}_2\text{O}_3$). Sin embargo, en los materiales con plata los perfiles de TPR- H_2 y los valores de temperatura de los máximos de reducción (T_M) cambian.

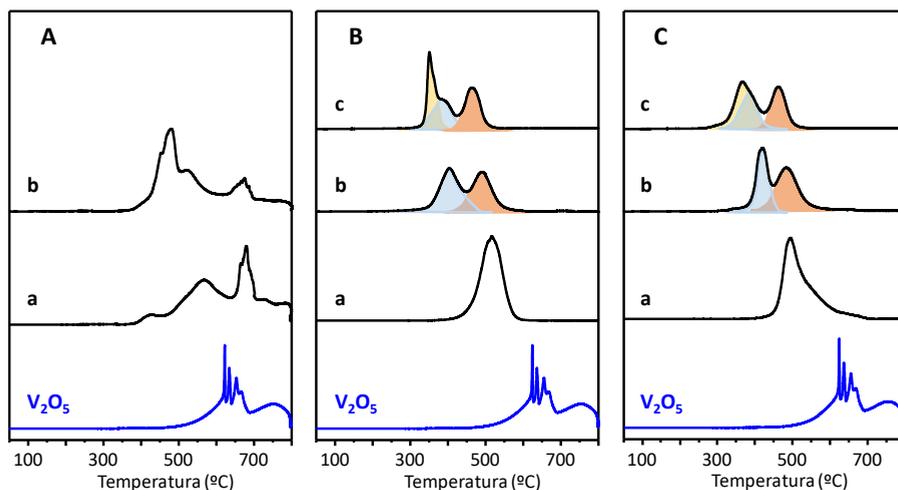


Figura 3.21. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2) de los catalizadores Ag-V-O activados térmicamente. A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; y b) AG-CL-17. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; c) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el perfil de TPR- H_2 del V_2O_5 ortorrómbico.

Para los catalizadores AG-NIT-17 y AG-ACE-17 se observan dos picos de reducción entre 400 y 500 °C. De acuerdo con la caracterización de estos materiales, estos máximos de reducción deben estar relacionados con la reducción de especies V^{5+} (presentes en el bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$) a especies V^{4+} y con la reducción de especies V^{4+} a V^{3+} , respectivamente. Mientras que, los catalizadores AG-CL-9 y AG-CL-17 presentan, además, picos de reducción entre 600 y 720 °C (similares a los observados para el V_2O_5).

Por último, para los catalizadores con una relación Ag/V mayor de 0,17; se puede observar un tercer pico de reducción a temperaturas (T_M) menores, además de aquellos picos de reducción características del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$. Este pico de reducción, en torno a 350 °C, se atribuye a la reducción de cationes Ag^+ a Ag-metálico, descritos para la fase $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ [58].

3.2.3. Caracterización físico-química de los catalizadores Ca-V-O

Los catalizadores Ca-V-O se han preparado por el método hidrotermal, a partir de V_2O_5 , empleando diferentes relaciones molares Ca/V, y las siguientes sales de calcio: cloruro de calcio (CaCl_2), acetato de calcio hidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) u oxalato de calcio (CaC_2O_4) (**Tabla 3.5**). Los catalizadores se denominan como CA-CL-z, CA-ACE-z o CA-OXA-z, respectivamente, donde z se refiere a la relación usada en la preparación del gel de síntesis (100 x Ca/V).

Los resultados de análisis químico de los catalizadores de las series **CA-ACE-z** y **CA-OXA-z** (determinados por EDX) muestran poca variación con respecto a la relación Ca/V empleado en el gel de síntesis, lo que sugiere una incorporación de vanadio y calcio proporcional a los contenidos del gel de síntesis (**Tabla 3.5**). Por otra parte, el área superficial (S_{BET}) de estos catalizadores es mayor respecto al V_2O_5 .

Tabla 3.5. Características generales de los catalizadores Ca-V-O activados térmicamente

Catalizador	Ca/V en gel	Relación atómica Ca/V		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	H_2 consumido (mmol g^{-1}) ^[c]
		Global ^[a]	Superficie ^[b]		
V_2O_5	-	-	-	5,9	12,8
CA-CL-17	0,17	0,08	n.d.	n.d.	3,5
CA-CL-33	0,33	0,08	n.d.	n.d.	n.d.
CA-CL-51	0,51	0,10	n.d.	n.d.	9,7
CA-ACE-9	0,09	0,08	n.d.	n.d.	10,3
CA-ACE-17	0,17	0,15	0,19	8,2	8,52
CA-ACE-33	0,33	0,27	n.d.	n.d.	8,47
CA-OXA-9	0,09	0,06	n.d.	n.d.	11,7
CA-OXA-17	0,17	0,15	0,23	13,4	9,42
CA-OXA-33	0,33	0,30	0,39	16,7	6,67
CA-OXA-51	0,51	0,43	n.d.	20,9	7,69

^a Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^b Calculado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

^c H_2 consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR- H_2).

En la **Figura 3.22** se muestran los difractogramas de rayos-X obtenidos para los materiales Ca-V-O de síntesis (es decir, sin activación térmica). Los difractogramas de las muestras CA-CL-z (**Figura 3.22-A**) presentan un pico intenso a $2\theta = 6,2^\circ$; que corresponde al plano (002) del V_2O_5 monoclinico hidratado, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 00-25-1006). Pero, cuando la relación molar Ca/V en el gel de síntesis aumenta, se observa la presencia de nuevas reflexiones, más intensas, a $2\theta = 8,3$; $19,7$; $25,2$; $25,6$; $31,7$; $33,8$; $42,6$; $46,8$ y $50,6^\circ$; relacionadas con la fase del bronce monoclinico hidratado, $\delta\text{-Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 00-88-0579) [69], así como con picos a $2\theta = 13,1$; $14,9$; $17,6$ y $29,3^\circ$; descritos para la fase del vanadato hidratado $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 00-29-0392).

En el caso de los materiales de la serie **CA-ACE-z** (**Figura 3.22-B**), las fases cristalinas presentes dependen de la concentración de acetato de calcio empleado en el gel de síntesis. Así, en los materiales CA-ACE-9 y CA-ACE-17, se observa una

fase amorfa, aunque en el caso de la muestra CA-ACE-17, se observa, además, un pico intenso a $2\theta = 8,3^\circ$; que podría estar relacionado con la presencia de la fase δ - $\text{Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, el DRX del catalizador CA-ACE-33, con picos de difracción a $2\theta = 10,8; 16,5; 29,1; 31,8; 39,2; 40,9$ y $44,5^\circ$; junto a la presencia de picos, de menor intensidad, a $2\theta = 18,2; 19,5; 25,1; 25,9; 27,9; 28; 36,8; 37; 39,7$ y $49,6^\circ$; sugiere la presencia del bronce monoclinico hidratado $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 00-33-0317), y del vanadato de calcio CaV_2O_6 (JCPDS: 00-73-0186), respectivamente.

Por otro lado, en las muestras preparadas con oxalato de calcio, se observa la formación mayoritaria del bronce hidratado, δ - $\text{Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, así como, la presencia minoritaria de picos de difracción a $2\theta = 18,2; 19,5; 25,1; 25,9; 27,9; 28; 30,2; 36,9; 39,7; 45,8; 47,3$ y $49,6^\circ$ (debido al oxalato de calcio hidratado empleado en la síntesis, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (JCPDS: 00-73-0186), cuya intensidad de los picos aumenta con la concentración de oxalato de calcio empleado en la síntesis (**Figura 3.22-C**).

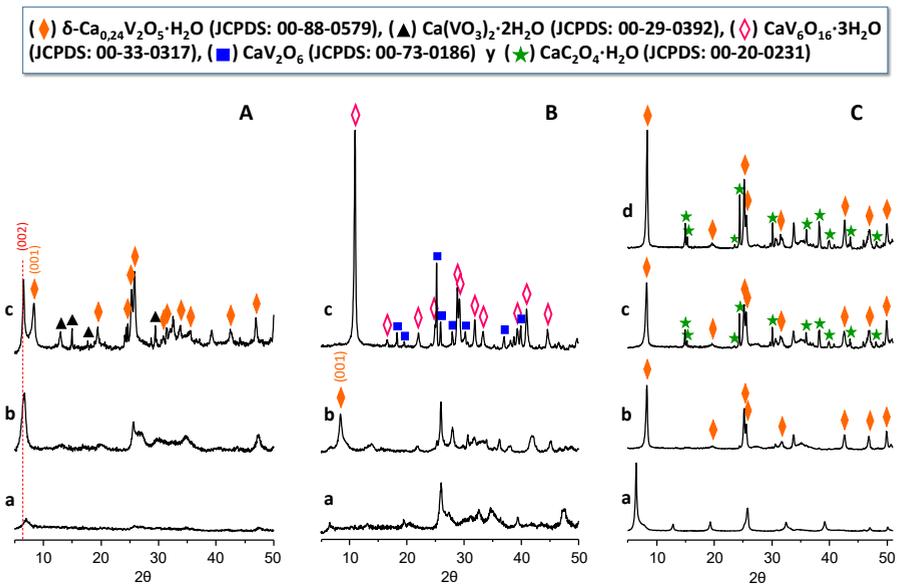


Figura 3.22. DRX de los materiales Ca-V-O de síntesis, sin activación térmica. A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17; b) CA-CL-33; y c) CA-CL-51. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51.

En la **Figura 3.23** se presentan los patrones de difracción para los materiales Ca-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂ durante 2 horas. Los catalizadores de la serie **CA-CL-z**, con una relación Ca/V en el gel de síntesis menor de 0,51; presentaron mayoritariamente la fase cristalina del V₂O₅ ortorrómbico (JCPDS: 00-09-0387), con picos de difracción a 2θ = 15,4; 20,3; 21,7; 26,2; 31; 32,4; 34,3; 41,3; 42,1; 45,5 y 48,8° (**Fig. 3.23-A**). Mientras que, el material preparado con una relación Ca/V = 0,51 presenta picos de difracción a 2θ = 9,3; 12,2; 18,7; 24,5; 25,6; 25,7; 26,3; 29,1; 30,7; 32,9; 37,8; 41,4; 46; 48,7 y 50,2°; relacionados con la fase cristalina del bronce monoclinico β-Ca_{0,17}V₂O₅ (JCPDS: 00-26-1165), y picos menos intensos a 2θ = 18,2; 19,5; 25,1; 27,9; 28; 30,2; 36,8 y 39,7°; relacionados con el vanadato de calcio, CaV₂O₆ (JCPDS: 00-73-0186).

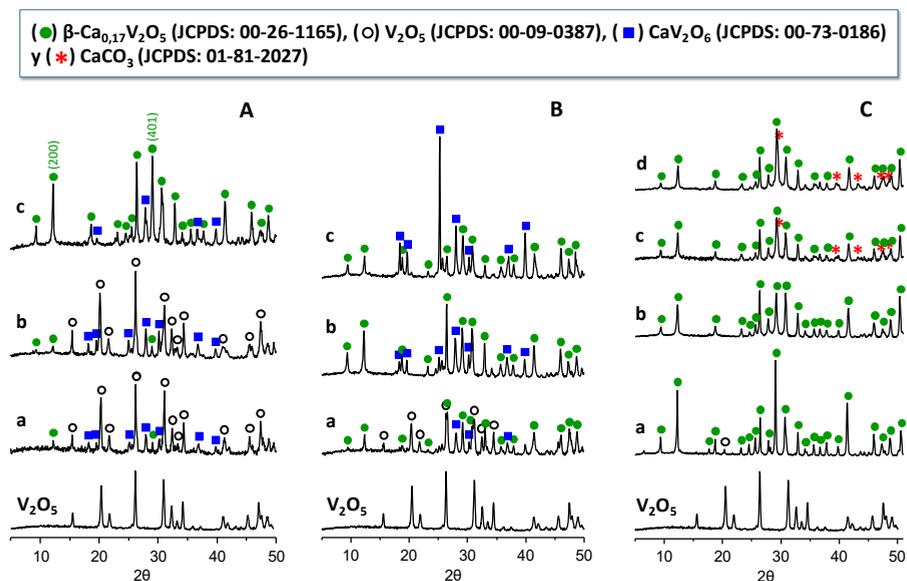


Figura 3.23. DRX de los materiales Ca-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h). A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17; b) CA-CL-33; y c) CA-CL-51. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51. Con fines comparativos se ha incluido el DRX del V₂O₅ ortorrómbico.

En el caso de los materiales de la serie **CA-ACE-z**, los resultados de DRX sugieren la formación de la fase $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ (**Figura 3.23-B**), especialmente en el caso del catalizador CA-ACE-17, con un 70 % de dicha fase (concentración estimada a partir de la relación de intensidades de los picos de Bragg de las distintas fases presente en el catalizador). Además, la intensidad de los picos relacionados con la fase CaV_2O_6 aumenta con la relación Ca/V.

En la **Figura 3.24** se presenta la estructura cristalina de la fase CaV_2O_6 (JCPDS: 00-73-0186) formada durante la síntesis hidrotérmal, siendo estable durante la activación térmica.

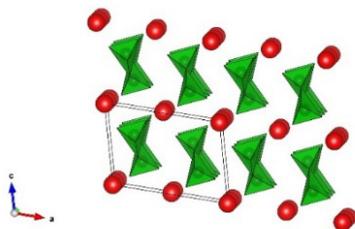


Figura 3.24. Estructura cristalina del vanadato de calcio (CaV_2O_6).

En los catalizadores de la serie **CA-OXA-z** (**Figura 3.23-C**), los resultados de DRX confirman la presencia mayoritaria de la fase del bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$; aunque también se observan picos de difracción característicos del CaCO_3 (a $2\theta = 23; 29,4; 36; 39,4; 43,1; 47,5$ y $48,5^\circ$) cuando la relación Ca/V es mayor de 0,17.

En la **Figura 3.25** se muestran los resultados del análisis termogravimétrico (TG/DTG) de los materiales Ca-V-O frescos (antes de ser activados térmicamente en atmósfera inerte), con especial atención a aquellos que por DRX presentaron mayoritariamente la fase del bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$, es decir, los materiales: CA-CL-51, CA-ACE-17, CA-OXA-17 y CA-OXA-33.

En el caso de la serie **CA-OXA-z** (CA-OXA-17 y CA-OXA-33) se observan tres pérdidas de masa (en todos los casos con procesos endotérmicos): i) una pérdida de masa hasta 170 °C, que corresponde a la eliminación del agua adsorbida físicamente y enlazada químicamente en la fase $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ii) una pérdida de masa entre 170 y 230 °C, debida a la eliminación del agua intersticial de la fase $\delta\text{-Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [69]; y iii) una pérdida de masa a 500 °C, aproximadamente, relacionada con la descomposición térmica del CaC_2O_4 y la posible formación de CaCO_3 [70], en el que la pérdida de masa y absorción de calor aumentan con la cantidad de oxalato de calcio hidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) presente en el material.

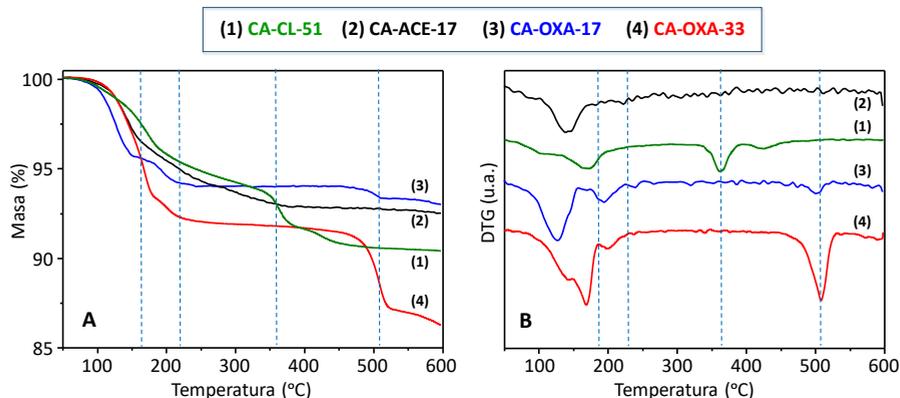
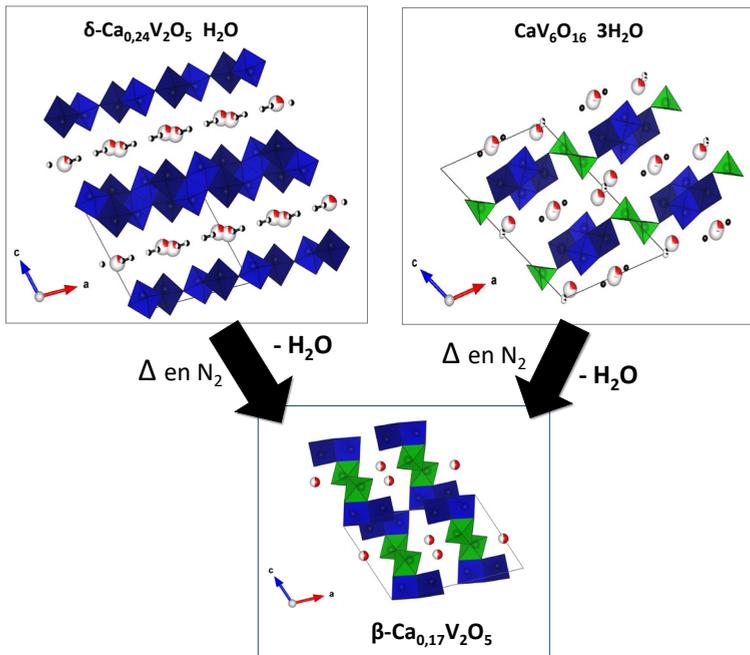


Figura 3.25. Resultados de TG (A) y DTG (B) de los materiales Ca-V-O de síntesis, sin activación térmica: (1) CA-CL-51, (2) CA-ACE-17, (3) CA-OXA-17 y (4) CA-OXA-33. Condiciones de operación: atmósfera de N_2 (50 mL min^{-1}) y velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} .

En cambio, para la muestra CA-CL-51, los tres cambios de masa (acompañados de procesos endotérmicos) son: i) pérdida de masa hasta 200 °C, debido a la eliminación de agua superficial y deshidratación de la fase V_2O_5 hidratada; ii) entre 200 y 350 °C corresponde con la eliminación del agua intersticial de las fases $\delta\text{-Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [69, 71]; y iii) a partir de 360 °C, debido a la eliminación de cloruros. Sin embargo, en el caso de la muestra CA-ACE-17, la pérdida de masa hasta 360 °C podría deberse a la eliminación de agua superficial e

intersticial del V_2O_5 hidratado, pero también de los precursores del bronce tales como $\delta\text{-Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En el **Esquema 3.2** se representa la posible transformación estructural de las fases $\delta\text{-Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en la fase cristalina $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ durante la activación térmica. La eliminación del agua intersticial de la fase $\delta\text{-Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ da lugar a que las capas de VO_6 octaédricos se desplacen y colapsen, compartiendo vértices entre V_2 octaédricos, y produciendo pirámides cuadradas VO_5 , formando así la estructura cristalina del bronce de interés, $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ [69]. También se puede observar que la fase $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta una estructura monoclinica, parecida a la del bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$, por lo que la eliminación de las moléculas de agua daría lugar a la formación directa del $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$.



Esquema 3.2. Transformación estructural de las fases $\delta\text{-Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en la fase cristalina $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ durante la activación térmica a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en N_2 .

La morfología de los cristales que componen los catalizadores activados térmicamente se han estudiado por microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que la composición química global y local se ha determinado por microanálisis de rayos-X (EDX). En la **Figura 3.26** se muestran las imágenes SEM obtenidas en aquellos catalizadores que presentaron mayoritariamente la fase del bronce β - $\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$. En el caso del catalizador CA-CL-51 (**Fig. 3.26a**), se observan cristales grandes, con forma de varillas, similares a las reportadas en materiales que presentaban conjuntamente las fases β - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_{1,164}\text{V}_3\text{O}_8$ [29].

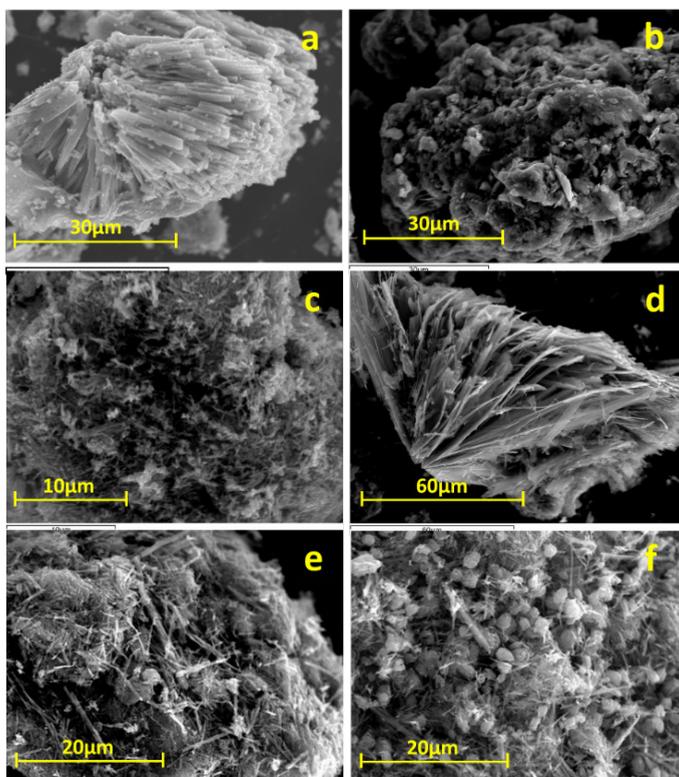


Figura 3.26. Imágenes SEM de los materiales Ca-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N_2 (2h): a) CA-CL-51; b) CA-ACE-9; c) CA-ACE-17; d) CA-ACE-33; e) CA-OXA-17; y f) CA-OXA-51.

En el caso de los catalizadores de la serie **CA-ACE-z** (Figura 3.26, imágenes **b-d**) se observan diferentes morfologías dependiendo de la concentración de acetato de calcio empleada en la síntesis: i) cristales grandes en forma de gránulos, típicos del V_2O_5 [16], en el catalizador CA-ACE-9; y ii) cristales con forma de agujas, característicos del bronce monoclinico β - $M_xV_2O_5$ [3, 72], en el catalizador CA-ACE-17. En cambio, para el catalizador CA-ACE-33, se observan cristales laminares, probablemente relacionados con la fase CaV_2O_6 [73].

Por otro lado, las imágenes SEM de los catalizadores de la serie **CA-OXA-z** (Figura 3.26, imágenes **e y f**) muestran la presencia de cristales en forma de agujas, relacionados con el bronce monoclinico, y que es la fase mayoritaria para el catalizador CA-OXA-17. En cambio, en el catalizador CA-OXA-51 se ve la presencia de gránulos esféricos que pueden asignarse al $CaCO_3$ [74].

En cuanto a la composición química global de estos catalizadores, los resultados obtenidos por EDX sugieren una gran similitud entre la relación Ca/V empleada en el gel de síntesis y la cantidad de calcio incorporada al catalizador (Tabla 3.5). En el caso del catalizador CA-OXA-51, se ha determinado la composición química de los diferentes tipos de partículas, observándose que existen diferencias significativas en la composición dependiendo de la morfología de los cristales. Así, los cristales con forma de agujas presentan una relación Ca/V = 0,35 y los gránulos una relación Ca/V = 1,3. Estos resultados confirman que las agujas corresponden a la fase del bronce β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y los gránulos a la fase $CaCO_3$.

En la Figura 3.27 se representan los espectros Raman de los catalizadores Ca-V-O activados térmicamente. En los catalizadores CA-CL-17, CA-ACE-9 y CA-OXA-9 se observa la presencia de V_2O_5 (lo que está de acuerdo con los resultados de DRX). Además, en el caso del catalizador CA-OXA-9 se observan bandas a 258 y 693 cm^{-1} que corresponden al bronce monoclinico, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$.

Por otra parte, e independientemente del precursor metálico utilizado para la síntesis de los catalizadores Ca-V-O, los materiales preparados con una relación

Ca/V mayor de 0,17 muestran espectros Raman que sugieren la presencia mayoritaria de la fase β -Ca_{0,17}V₂O₅. Los modos de simetría A_g se observan a 258, 331, 443, 509 y 982 cm⁻¹, mientras que tres modos de simetría B_g se observan a 132, 157 y 693 cm⁻¹ [45]. En general, los espectros Raman de las fases β -Ca_{0,17}V₂O₅ y β -Na_{0,33}V₂O₅ coinciden, si bien existen algunas discrepancias debido a la diferencia que hay en los estados de oxidación de los átomos de vanadio [40, 75].

En el caso de los catalizadores CA-ACE-17 y CA-ACE-33, se observa, además, una banda a 884 cm⁻¹, característica del vanadato CaV₂O₆ [76], y que se ha asignado al modo ν (V-O₁). Esta banda, aparece desplazada 90 cm⁻¹ respecto de dicha banda en el V₂O₅ (**Figura 3.24**), probablemente por interacción de las especies vanadio con los cationes Ca²⁺, que facilita una disminución de la fortaleza del enlace V-O₁.

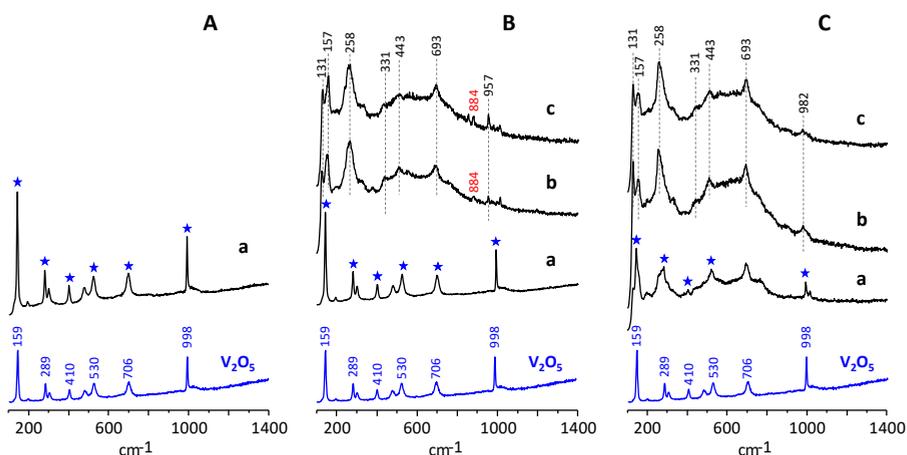


Figura 3.27. Espectros Raman de los catalizadores Ca-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; y c) CA-OXA-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.

En la **Figura 3.28** se muestran los espectros FTIR de los catalizadores de la serie **CA-CL-z** (**Fig. 3.28-A**), **CA-ACE-z** (**Fig. 3.28-B**) y **CA-OXA-z** (**Figura 3.28-C**).

Los catalizadores CA-CL-51 y CA-ACE-17 presentan las bandas características del bronce monoclinico β - $M_xV_2O_5$ a 990, 970, 880 y 560 cm^{-1} , en el que la posición de las bandas en la región de 1000-970 cm^{-1} está relacionada con la proporción V^{5+}/V^{4+} , debido a la vibración de estiramiento de los enlaces $\nu(V^{5+}=O)$ y $\nu(V^{4+}=O)$ (un mayor desplazamiento a valores menores indica una mayor proporción de especies V^{4+}).

Las bandas en la región de 900-800 cm^{-1} se asignan a la vibración de estiramiento de enlaces puente, V-O-V y/o V-O...Ca²⁺, de las especies vanadio VO₅ (en coordinación piramidal), y las bandas en el rango 450-650 cm^{-1} se deben a la vibración perpendicular al plano definido por los enlaces V-O-V y V-O...Ca²⁺ [77, 78]. Señalar que, en el caso de las muestras CA-CL-17 y CA-ACE-9, se observan, además, las bandas características del V₂O₅ a 1020 y 828 cm^{-1} .

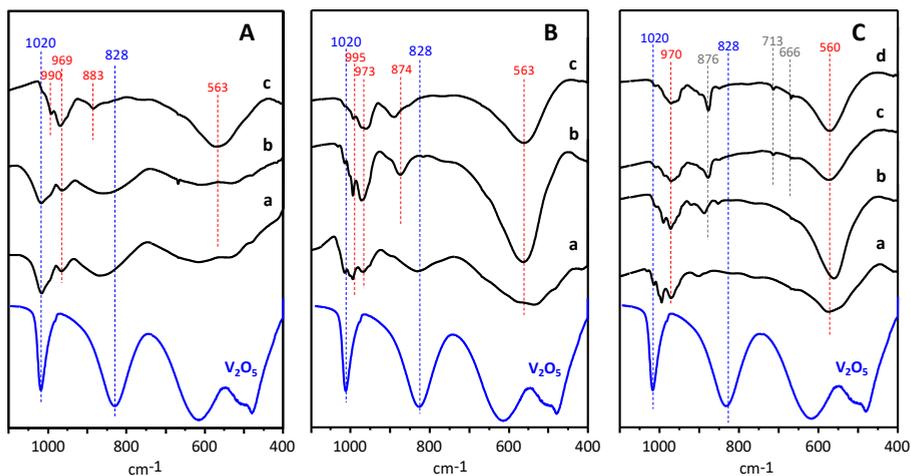


Figura 3.28. Espectros FTIR de los catalizadores Ca-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17; b) CA-CL-33; y c) CA-CL-51. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.

En la **Figura 3.28-C** se muestran los espectros FTIR de los catalizadores de la serie **CA-OXA-z**. En todos ellos se observan las bandas características del bronce monoclinico $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$, a 994 y 970 cm^{-1} (relacionadas con los enlaces $\text{V}=\text{O}$, en vanadios con diferente estado de oxidación), las bandas en el rango de 850-950 y a 560 cm^{-1} asignadas a los enlaces $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ y $\text{V}-\text{O}\cdots\text{Ca}^{2+}$. Además, los catalizadores CA-OXA-33 y CA-OXA-51 presentan picos característicos de la fase cristalina CaCO_3 , con bandas a 876 cm^{-1} (vibración del grupo CO_3^{2-}) y 713 cm^{-1} (asignada al enlace $\text{Ca}-\text{O}$) [74, 79].

Por tanto, los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia FTIR confirman las conclusiones obtenidas a partir de los resultados por Raman, si bien, los espectros FTIR de los materiales CA-OXA-z muestran, además, la presencia de las bandas relacionadas con el CaCO_3 .

En las **Figuras 3.29 a 3.31** se presentan los espectros de reflectancia difusa (DR UV-Visible) para los catalizadores de las series **CA-CL-z**, **CA-ACE-z** y **CA-OXA-z**, respectivamente.

Los catalizadores CA-CL-17, CA-CL-33 y CA-ACE-9 presentan una banda centrada a 460 nm que indica la presencia de V_2O_5 [80-82]. Por otro lado, y excepto para el catalizador CA-CL-17 (que sólo presenta el V_2O_5), se observa un desplazamiento de la banda de 330 nm a menor longitud de onda. Al igual que para los catalizadores promovidos con sodio, este desplazamiento está relacionado con la presencia del bronce de vanadio.

Además, en todos los catalizadores Ca-V-O, se han observado bandas en la región entre 600 y 800 nm, lo que indica la presencia de especies de vanadio en estado de oxidación +4 [82], confirmando la formación de compuesto parcialmente reducidos, tal como el bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$. Por otra parte, cabe destacar la baja intensidad en el espectro DR UV-Vis del catalizador CA-OXA-51 (**Figura 3.31, espectro d**). Esto podría deberse a la presencia de la fase CaCO_3 , cuya absorción es débil entre la longitud de onda 250-400 nm [83].

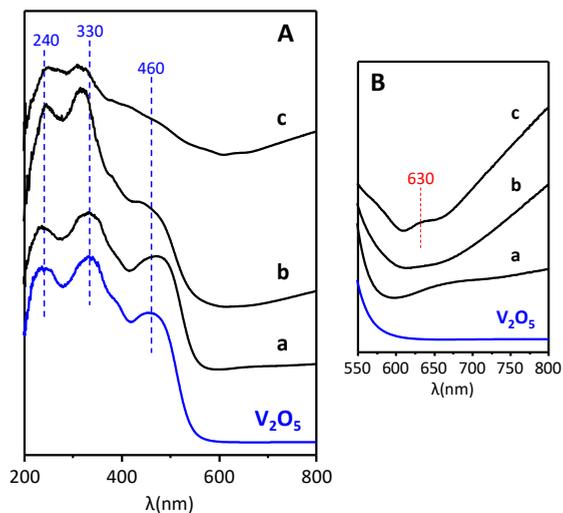


Figura 3.29. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CA-CL-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CA-CL-17; b) CA-CL-33; y c) CA-CL-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

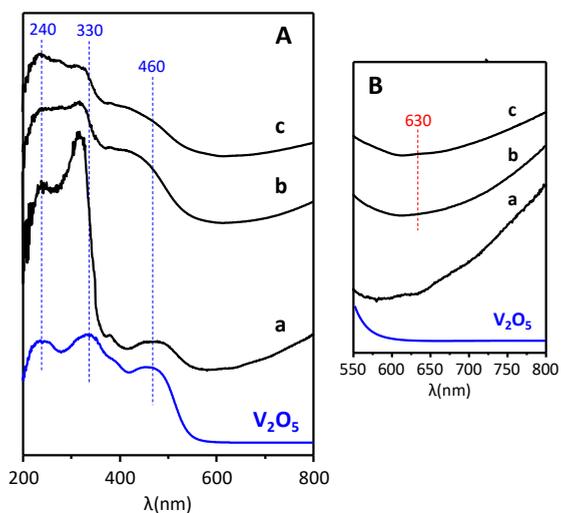


Figura 3.30. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CA-ACE-z**, activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

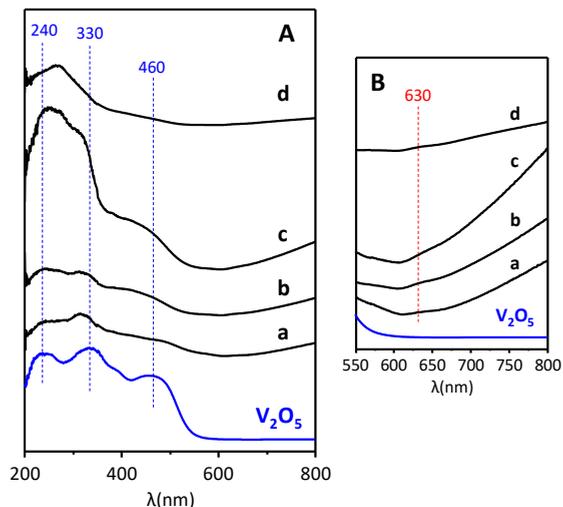


Figura 3.31. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CA-OXA-z**, activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

En la **Figura 3.32** se muestran los resultados de reducibilidad (TPR- H_2) de los catalizadores Ca-V-O. En todos los catalizadores estudiados, se observa un primer pico de consumo de hidrógeno a partir de 619 °C, temperatura próxima a la observada para el V_2O_5 puro.

Sin embargo, el consumo total de hidrógeno es menor respecto del obtenido para el V_2O_5 (**Tabla 3.5**). Estos resultados indican que los materiales Ca-V-O están parcialmente reducidos, y que la incorporación de calcio en la estructura estabiliza la presencia de especies V^{4+} . En efecto, independientemente del precursor utilizado en la síntesis de estos catalizadores, se observa un pico de reducción a partir de 700 °C, lo que sugiere una cierta estabilización de las especies V^{4+} en estos materiales [84].

Por otro lado, a 708 °C se puede observar un pico de consumo de hidrógeno, que podría deberse a la descomposición del carbonato de calcio [85]. El consumo de hidrógeno relacionado con dicho pico es mayor para los catalizadores de la serie

CA-OXA-z (Figura 3.32-C), confirmando los resultados de DRX, e indicando que el CaCO_3 se descompone a partir de 600 °C, formando CaO .

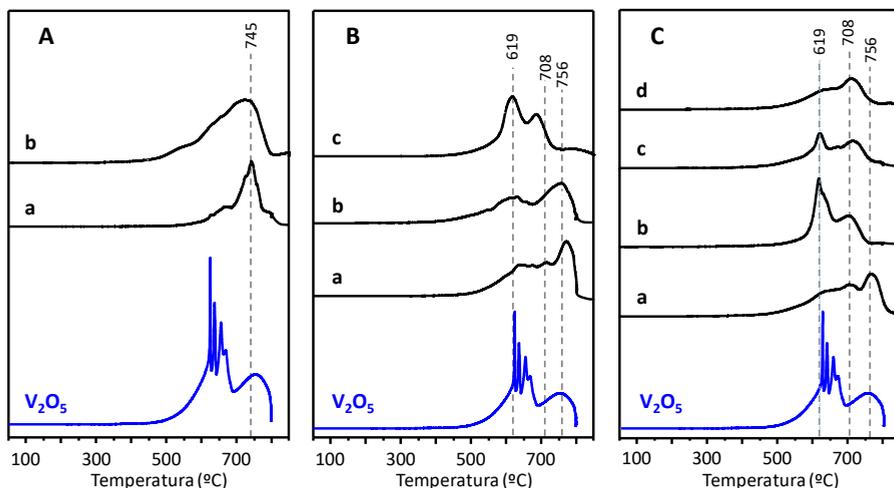


Figura 3.32. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2) de los catalizadores Ca-V-O activados térmicamente. A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17; y b) CA-CL-51. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51. Con fines comparativos se ha incluido el TPR- H_2 del V_2O_5 ortorrómbico.

3.2.4. Caracterización físico-química de los catalizadores Cu-V-O

Entre los bronce de óxido de vanadio, $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$, la familia del bronce de vanadio con cobre podría ser algo diferente, ya que el cobre puede estar presente con diferentes estados de oxidación (Cu^+ y/o Cu^{2+}). Así, de acuerdo con estudios previos por DRX y XPS [86], la fase cristalina β' - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0,26 \leq x \leq 0,64$) se formula como $\text{Cu}^+_{xt} \text{Cu}^{2+}_{x(1-t)} \text{V}^{5+}_{2-x(2-t)} \text{V}^{4+}_{x(2-t)} \text{O}_5$, donde t representa la cantidad de Cu(I) .

En este apartado se muestra el estudio de la síntesis y caracterización de catalizadores basados en óxido mixtos de Cu-V-O. Los materiales se prepararon por el método hidrotermal, usando como precursores: cloruro de cobre (I) (CuCl) o

acetato de cobre (I) (CH_3COOCu). Los catalizadores se denominan como CU-Y-z, donde Y hace referencia al precursor de cobre empleado (Y = CL o ACE, en el caso de utilizar cloruro o acetato de cobre, respectivamente) y donde z corresponde a la relación ($100 \times \text{Cu/V}$) usada en la preparación del gel de síntesis.

En la **Tabla 3.6** se presentan algunas características físico-químicas de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en N_2 durante 2 horas.

Tabla 3.6. Características generales de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente

Catalizador	Cu/V en gel	Relación atómica Cu/V		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	H_2 consumido (mmol g^{-1}) ^[c]
		Global ^[a]	Superficie ^[b]		
V_2O_5	-	-	-	5,9	12,8
CU-CL-17	0,17	0,02	n.d.	n.d.	13,2
CU-CL-25	0,25	0,04	n.d.	n.d.	13,7
CU-CL-33	0,33	0,06	n.d.	n.d.	13,8
CU-ACE-9	0,09	0,08	0,12	n.d.	13,5
CU-ACE-17	0,17	0,11	0,20	n.d.	13,4
CU-ACE-25	0,25	0,20	0,31	7,1	13,0
CU-ACE-33	0,33	0,28	0,47	8,8	13,2

^a Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^b Calculado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

^c H_2 consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR- H_2).

En la **Figura 3.33** se muestran los difractogramas de rayos-X de los materiales Cu-V-O frescos (antes de la activación térmica). En todos los casos, e independientemente de la sal de cobre utilizada, se observan los picos característicos de la fase V_2O_5 hidratada, correspondiente a los planos (001), (003), (004) y (005). Además, para los materiales preparados con una relación $\text{Cu/V} > 0,17$ se observa la presencia de picos de difracción a $2\theta = 12,3; 28,8; 29,6; 29,8; 33,9; 35; 35,2$ y $37,8^\circ$; lo que sugiere la presencia de la fase $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 00-046-1443).

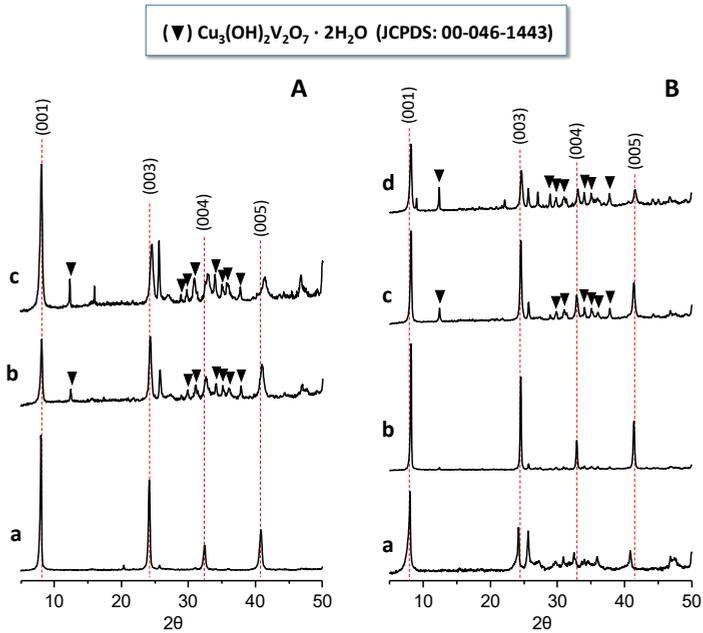


Figura 3.33. DRX de los materiales Cu-V-O de síntesis, sin activación térmica. A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33.

Por otro lado, los difractogramas de rayos-X de las muestras Cu-V-O activadas térmicamente a 500 °C en N_2 se muestran en la **Figura 3.34**. Independientemente del precursor de cobre empleado, la incorporación de cobre en la estructura cristalina del V_2O_5 favorece la transformación parcial del V_2O_5 en la fase del bronce de vanadio monoclinico β' - $\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$ (JCPDS: 01-79-0796), el cual se caracteriza por la presencia de picos a $2\theta = 9,16; 12,15; 18,80; 24,46; 26,39; 28,65; 31,16; 33,09; 37,25; 39,73; 40,93$ y $46,23^\circ$. En los catalizadores con una relación molar Cu/V en el gel de síntesis mayor de 0,17 se favorece, además, la formación de la fase cristalina del vanadato de cobre CuV_2O_6 (JCPDS: 01-74-2117), con picos de difracción a $2\theta = 20,7; 26,7; 29,3; 31,7; 33,6; 42,1; 42,2$ y $44,8^\circ$ [87, 88].

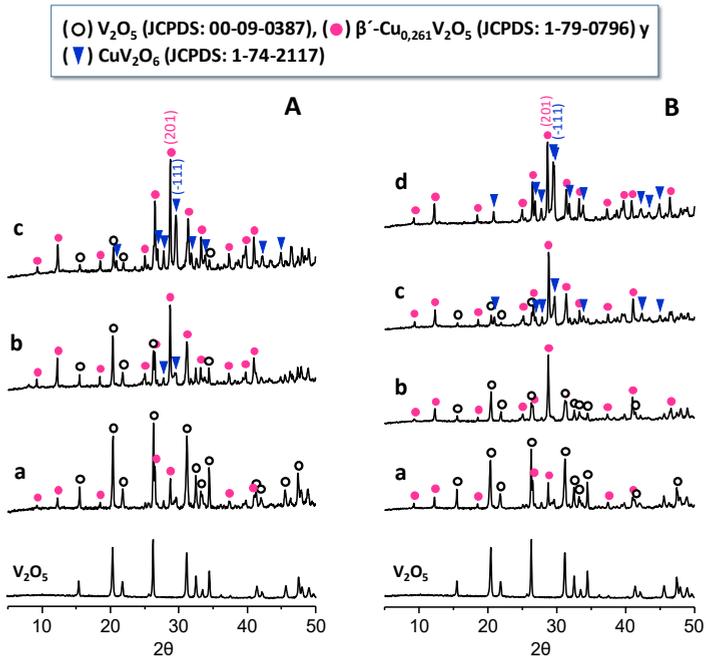


Figura 3.34. DRX de los materiales Cu-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h). A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el DRX del V₂O₅ ortorrómbico.

En la **Figura 3.35** se muestran los perfiles de TG/DTG de algunos de los materiales Cu-V-O obtenidos mediante síntesis hidrotermal. En ellos se pueden observar dos regiones diferenciadas de pérdida de masa: i) una pérdida de masa entre 100 y 200 °C, con un pico endotérmico en la curva DTG, que corresponde a la eliminación del agua adsorbida físicamente entre las láminas del V₂O₅ hidratado; y ii) una pérdida de masa a 300 °C, con un pico endotérmico en el perfil DTG, como consecuencia de la reacción de los precursores para formar la fase del bronce β'-Cu_{0,261}V₂O₅. Además, en los materiales CU-CL-33 y CU-ACE-33 se observa una pérdida de masa (con un pico en la curva DTG) a, aproximadamente, 200 °C que podría corresponder a la deshidratación y descomposición térmica de la fase Cu₃(OH)₂V₂O₇·2H₂O [89].

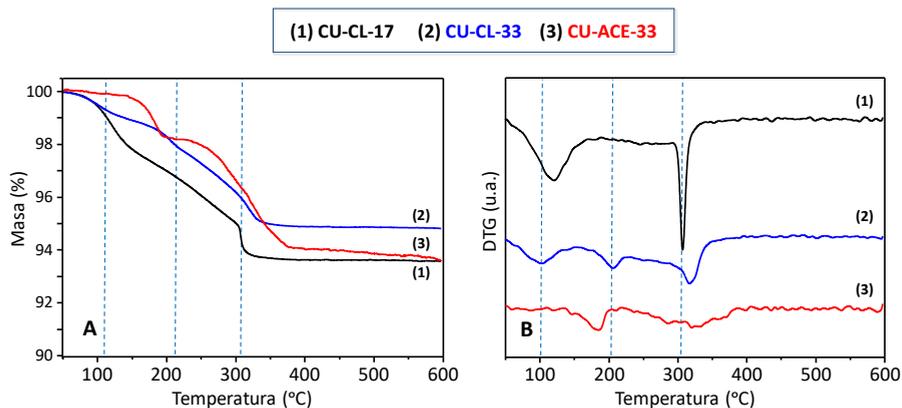
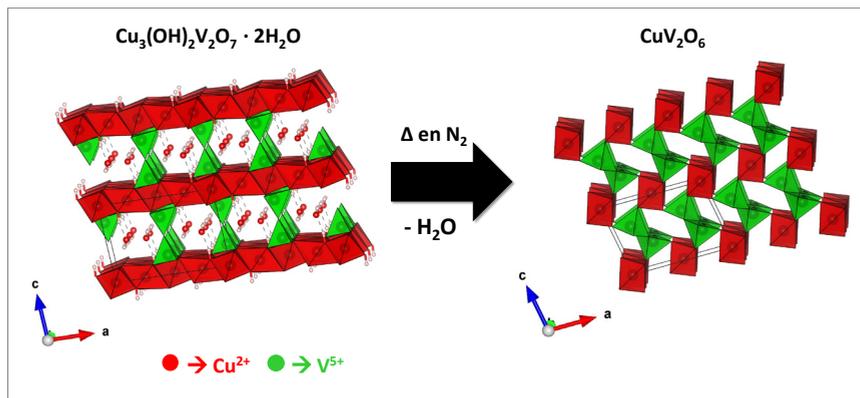


Figura 3.35. Resultados de TG (A) y DTG (B) de los materiales Cu-V-O de síntesis, sin activación térmica: (1) CU-CL-17, (2) CU-CL-33, y (3) CU-ACE-33. Condiciones de operación: atmósfera de N_2 (50 mL min^{-1}) y velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} .

Por tanto, de los resultados mostrados hasta el momento, y de acuerdo con la literatura [90], se podría concluir que la fase hidratada $Cu_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$, formada inicialmente, puede dar lugar a la formación de la fase cristalina CuV_2O_6 durante el tratamiento térmico por descomposición.

En efecto, algunos de los materiales sin activar (como, por ejemplo, los catalizadores CU-CL-25; CU-CL-33; CU-ACE-25 y CU-ACE-33) que mostraban la presencia de los picos característicos de la fase $Cu_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$ en el DRX (**Figura 3.33**), dan lugar a la formación de CuV_2O_6 tras la activación térmica a 500 °C (**Figura 3.34**).

Por tanto, en el **Esquema 3.3** se muestra, de forma tentativa, la posible evolución en la transformación de fase durante el tratamiento térmico a 500 °C desde la fase $Cu_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$ a la fase CuV_2O_6 .



Esquema 3.3. Transformación de la fase $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la fase cristalina CuV_2O_6 durante la activación térmica a 500 °C en N_2 .

Por otro lado, en la **Figura 3.36** se muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) de algunos catalizadores Cu-V-O. En dichas microfotografías se constatan diferentes morfologías dependiendo del precursor de cobre y de la relación Cu/V empleado en la síntesis.

Debemos señalar que, en todos los casos, se observa cierta heterogeneidad en la forma y en el tamaño de los cristales, probablemente debido a la presencia de mezcla de fases detectadas en estos catalizadores. También se observa la presencia de cristales con formas laminares en el caso de las muestras de la serie **CU-CL-z**.

Sin embargo, cabe destacar que en los catalizadores de la serie **CU-ACE-z**, muestras CU-ACE-9 y CU-ACE-17 (**Fig. 3.36**, imágenes **c** y **d**, respectivamente), aparecen claramente cristales con una morfología diferente, en forma de nanohilos, típica del bronce de óxido de vanadio (β' - $\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$), lo que estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X.

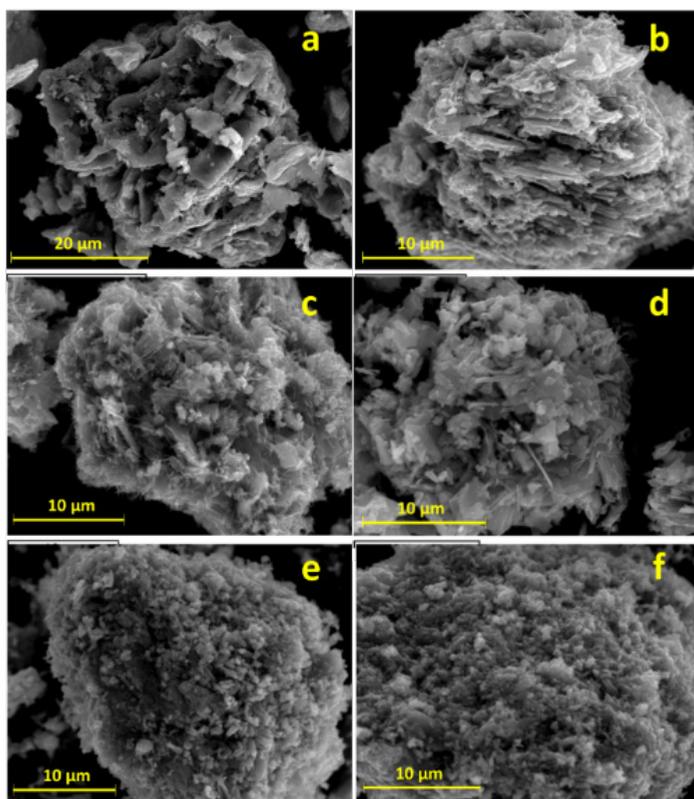


Figura 3.36. Imágenes SEM de los materiales Cu-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h): a) CU-CL-17; b) CU-CL-33; c) CU-ACE-9; d) CU-ACE-17; e) CU-ACE-25; y f) CU-ACE-33.

En la **Figura 3.37** se muestran los espectros Raman de los catalizadores Cu-V-O. Excepto para el catalizador CU-ACE-33, se observa la presencia de bandas a 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 y 159 cm⁻¹, lo que indica la presencia de cristales de V₂O₅ [91]. Además, en los espectros de las muestras CU-CL-25, CU-CL-33, CU-ACE-25 y CU-ACE-33 se observa bandas adicionales a 902, 786, 710, 512, 435, 365, 256, 199 y 147 cm⁻¹ que indican la presencia de CuV₂O₆, algunas de estas bandas atribuidas a las vibraciones del enlace Cu-O [91, 92].

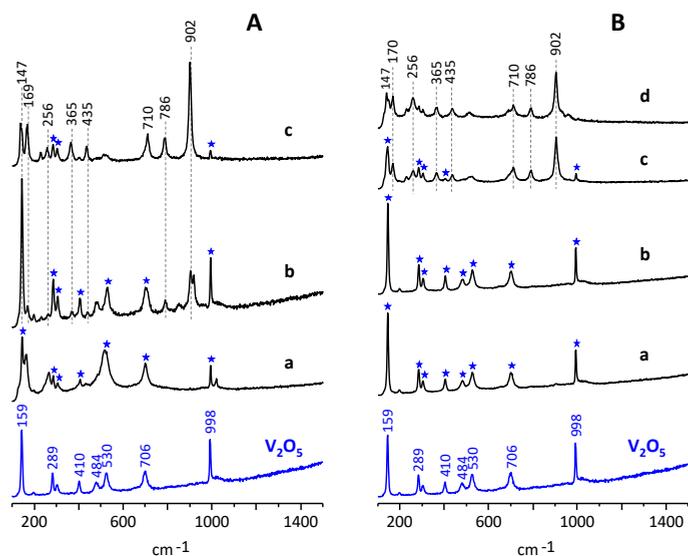


Figura 3.37. Espectros Raman de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.

Por otra parte, la banda asociada al modo de vibración del enlace V-O₁ se desplaza ~90 cm⁻¹ a menor frecuencia, apareciendo la banda a 902 cm⁻¹ (mientras que dicha banda aparece a 998 cm⁻¹ en el V₂O₅). Esto se debe a que el cobre aparece incorporado en el espacio interlaminar entre dos láminas del V₂O₅ ortorrómbico y la fuerza electrostática de atracción entre los átomos de cobre y el oxígeno terminal O₁ da lugar a cierta debilidad de la fuerza del enlace V-O₁ [92]. Debe notarse que en los espectros no se observan bandas relacionadas con el bronce β'-Cu_{0,261}V₂O₅, posiblemente esto podría deberse a que las bandas asociadas a las especies de V⁴⁺ son muy débiles con respecto al V⁵⁺ cuando se utiliza un láser de 514 nm [93]. Por esta razón, las muestras también fueron estudiadas por FTIR.

Los espectros FTIR de los catalizadores Cu-V-O se muestran en la **Figura 3.38**. En ellos se observan la aparición de nuevas bandas conforme la relación Cu/V

aumenta. Así, para bajos contenidos de cobre se observa la presencia de bandas a 1020, 828 y 650-400 cm^{-1} , relacionadas con el V_2O_5 [6].

La presencia de cobre favorece una disminución en la intensidad de la banda a 1020 cm^{-1} (asignada a la vibración $\nu(\text{V}=\text{O})$ en V_2O_5) y la aparición de otras dos bandas, a 1007 y 985 cm^{-1} , características del bronce β' - $\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$, y que se asignan a las vibraciones $\nu(\text{V}^{5+}=\text{O})$ y $\nu(\text{V}^{4+}=\text{O})$, respectivamente [94].

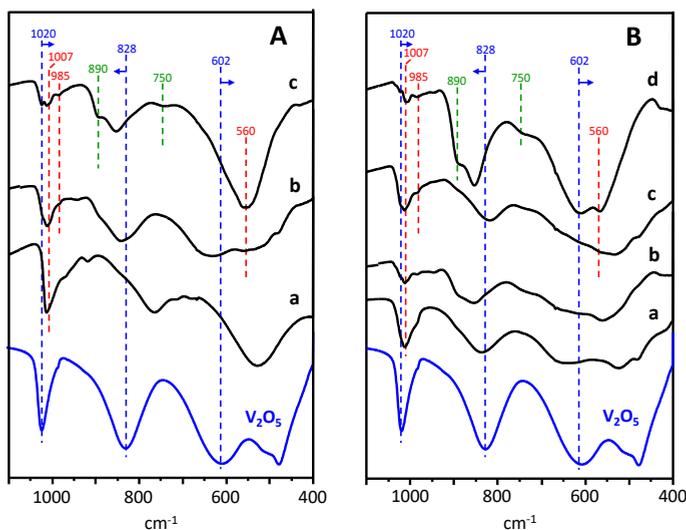


Figura 3.38. Espectros de FTIR de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente a 500 °C en N_2 . A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.

En el caso de los catalizadores CU-CL-33 y CU-ACE-33, se observa claramente la presencia de las bandas características del bronce β' - $\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$ (en la región entre 950 y 800 cm^{-1}) asignadas a la vibración de estiramiento V-O-V y V-O... $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, y el desplazamiento de bandas, a 1007 y 985 cm^{-1} , causado por la presencia de especies V^{5+} y V^{4+} [95]. También hay cambios en la banda que aparece entre 450 y 600 cm^{-1} , debido a cambios en la vibración perpendicular al plano definido por los enlaces V-

O-V y V-O...Cu⁺/Cu²⁺ [70, 71]. Por último, los catalizadores CU-CL-33 y CU-ACE-33 presentan otras bandas adicionales a 890, 750 y entre 650-550 cm⁻¹, que generalmente se asignan a la fase CuV₂O₆ [96, 97].

En la **Figura 3.39** y **Figura 3.40** se presentan los espectros de reflectancia difusa (DR UV-Vis) de las muestras Cu-V-O activadas térmicamente. En los catalizadores con relación Cu/V ≤ 0,17 en el gel de síntesis se observa sólo la presencia de bandas a 223, 330 y 478 nm (V₂O₅).

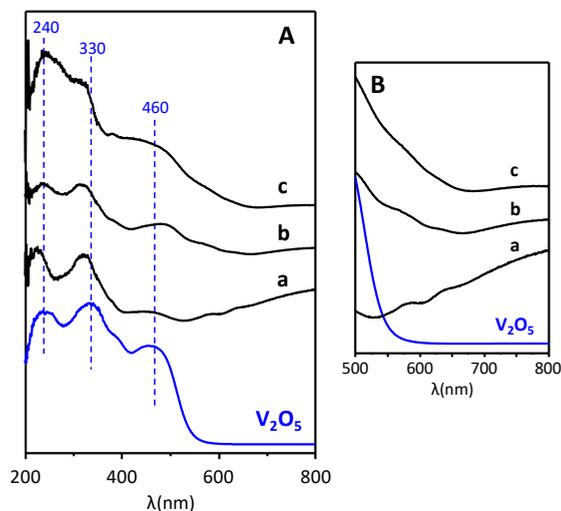


Figura 3.39. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CU-CL-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.

Hay que destacar que los catalizadores con relación Cu/V ≥ 0,25 muestran el borde de absorción hasta 650 nm, aproximadamente, debido probablemente a las transiciones electrónicas de los O²⁻ hacia el V⁵⁺ de los grupos VO₄³⁻ que componen la fase cristalina del vanadato de cobre (CuV₂O₆) [98]. Pero, además, en los correspondientes espectros ampliados se observa una banda a 620 nm propia de las transiciones d-d de las especies V⁴⁺ que forman la fase del bronce β'-Cu_{0,261}V₂O₅ [55].

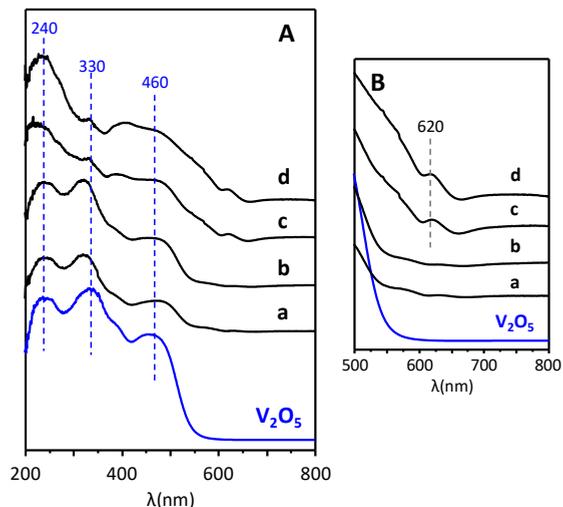


Figura 3.40. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CU-ACE-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.

Por otro lado, en la **Figura 3.41** se representan los resultados de TPR-H₂ de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente. La reducibilidad de los catalizadores Cu-V-O es superior a la observada para el V₂O₅ (**Tabla 3.6**), lo que está de acuerdo con resultados previos [99, 100]. Así, la temperatura del máximo de reducción (T_M) es menor que la temperatura observada para el V₂O₅ [6, 58, 101], pero mayor que la observada para los óxidos de cobre (los cuales se observan en general por debajo de 250 °C) [102-104].

En el caso de los catalizadores preparados a partir del acetato de cobre (**Figura 3.41-B**), se observa claramente la presencia de un pico de reducción ancho, en el que la temperatura del máximo de reducción (T_M) disminuye al aumentar el contenido de cobre en el catalizador, desde 575 °C (catalizador CU-ACE-9) hasta 423 °C (catalizador CU-ACE-33). En cambio, para los materiales sintetizados a partir del CuCl, se observan dos picos de reducción, uno correspondiente a la reducción de las especies de cobre y vanadio en las fases β'-Cu_{0,261}V₂O₅ y CuV₂O₆, y otro segundo,

en torno a 650 °C, que corresponde a la reducción de la fase V_2O_5 . Por tanto, e independientemente del catalizador, todos ellos presentan una reducibilidad mayor que la observada para el óxido de vanadio.

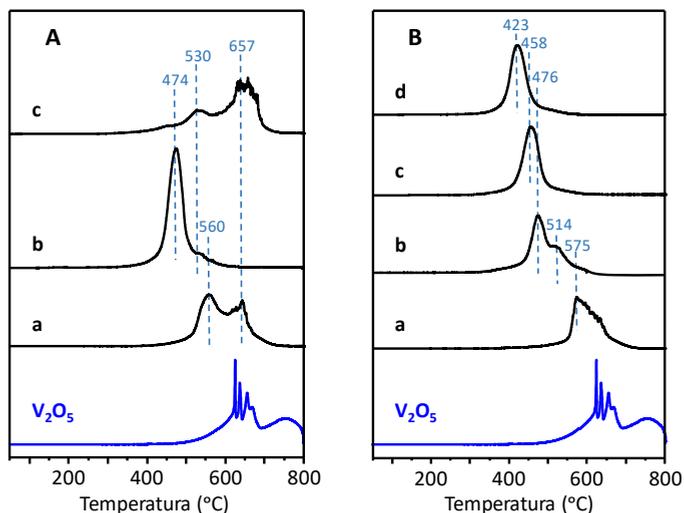


Figura 3.41. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2) de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente. A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el TPR- H_2 del V_2O_5 ortorrómbico.

3.3. CONSIDERACIONES FINALES

Los resultados de caracterización mostrados en el apartado anterior, sugieren que la síntesis de la fase β y/o β' de los bronce de óxido de vanadio, del tipo $\beta-Na_{0,33}V_2O_5$, $\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$, $\beta-Ca_{0,17}V_2O_5$ y $\beta'-Cu_{0,261}V_2O_5$, depende en gran medida del precursor metálico, así como de la relación M/V en el gel de síntesis; pero ambos factores afectan de forma diferente dependiendo del bronce estudiado. En todos los casos, la solubilidad del precursor del metal parece ser clave a la hora de favorecer una mayor/menor incorporación del metal a la estructura del óxido de vanadio, lo que es necesario para obtener finalmente el bronce de vanadio.

En la **Tabla 3.7** se muestra, de forma comparativa, las fases cristalinas observadas en los materiales Na-V-O, tras la síntesis hidrotermal (material fresco) y tras el tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de N₂ (catalizador).

Tabla 3.7. Fases cristalinas observadas por DRX en los materiales Na-V-O, frescos y activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ durante 2 h.

Catalizador	Na/V en gel	Fases cristalinas en materiales frescos		Fases cristalinas en materiales activados	
		mayoritaria	otras	mayoritaria	otras
V ₂ O ₅	-	-	-	α-V ₂ O ₅	-
NA-CL-17	0,17	α-V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅
NA-CL-33	0,33	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	V ₂ O ₅ β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
NA-CL-51	0,51	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	-
NA-CL-68	0,68	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	-
NA-CL-85	0,85	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	-
NA-ACE-9	0,09	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
NA-ACE-17	0,17	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	-
NA-ACE-33	0,33	Na ₂ V ₆ O ₁₆ ·H ₂ O	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Na ₂ V ₆ O ₁₆	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅
NA-ACE-51	0,51	Na ₂ V ₆ O ₁₆ ·H ₂ O	-	Na ₂ V ₆ O ₁₆	-

Los catalizadores NA-CL-51, NA-CL-68, NA-CL-85 y NA-ACE-17, es decir, los materiales tratados térmicamente, presentan mayoritariamente la fase cristalina del bronce β-Na_{0,33}V₂O₅. Sin embargo, sólo los materiales NA-CL-85 y NA-ACE-17 presentan la fase β-Na_{0,33}V₂O₅ de forma mayoritaria tras la síntesis hidrotermal. Por tanto, cuando se emplea el cloruro de sodio como precursor, se necesita una relación Na/V mayor de 0,33 en el gel de síntesis y, además, el material de síntesis obtenidos tiene que ser tratado térmicamente a 500 °C para obtener el bronce β-Na_{0,33}V₂O₅. Esto sugiere que la síntesis del bronce β-Na_{0,33}V₂O₅ está favorecida por la presencia del acetato de sodio en cantidades estequiométrica a las requeridas para obtener el bronce, es decir, una relación atómica Na/V = 0,17. La presencia del anión acetato

podría favorecer, en las condiciones hidrotermales empleadas, cierta reducibilidad de las especies V^{5+} a V^{4+} durante la síntesis, y con ello la incorporación de iones Na^+ , favoreciendo la síntesis del bronce de vanadio $\beta-Na_{0,33}V_2O_5$.

En la **Tabla 3.8** se muestra, de forma comparativa, las fases cristalinas de los materiales Ag-V-O frescos y tratados térmicamente a 500 °C. Los DRX de los catalizadores AG-NIT-9, AG-NIT-17 y AG-ACE-17 activados térmicamente indican la presencia de la fase cristalina del bronce $\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$. Sin embargo, en los materiales de la serie **AG-CL-z** se observa la formación del bronce con impurezas de V_2O_5 , V_2O_3 y Ag-metálico.

Tabla 3.8. Fases cristalinas observadas por DRX en los materiales Ag-V-O, frescos y activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N_2 durante 2 h.

Catalizador	Ag/V en gel	Fases cristalinas en materiales frescos		Fases cristalinas en materiales activados	
		mayoritaria	otras	mayoritaria	otras
V_2O_5	-	-	-	$\alpha-V_2O_5$	-
AG-CL-9	0,09	$V_2O_5 \cdot nH_2O$	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$ Ag_2O Ag_2O_3	V_2O_5	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$ V_2O_3 Ag
AG-CL-17	0,17	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	$V_2O_5 \cdot nH_2O$ Ag_2O AgCl	$\beta-Ag_{0,33}V_2O_5$	V_2O_5 V_2O_3 Ag
AG-CL-33	0,33	V_2O_5	$V_2O_5 \cdot nH_2O$ $\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$ Ag_2O AgCl	V_2O_5	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$ Ag
AG-NIT-9	0,09	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	-	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	-
AG-NIT-17	0,17	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	-	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	-
AG-NIT-33	0,33	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	-	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	$Ag_{1,2}V_3O_8$
AG-ACE-9	0,09	V_2O_5	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	V_2O_5	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$
AG-ACE-17	0,17	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	-	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	-
AG-ACE-33	0,33	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	-	$\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$	$Ag_{1,2}V_3O_8$

Por tanto, la síntesis del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ está favorecida por el empleo de nitrato de plata o acetato de plata, preferentemente en cantidades similares a la estequiometría del bronce ($\text{Ag}/\text{V} = 0,17$). Este comportamiento podría estar relacionado con la mayor solubilidad de dichas sales frente al cloruro de plata. En el caso del empleo del acetato de plata, se debería tener en cuenta la capacidad reductora del anión acetato, facilitando la reducción parcial de especies V^{5+} a V^{4+} , y con ello una mayor incorporación de cationes Ag^+ , y la formación del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$. Sin embargo, el empleo de concentraciones altas de Ag^+ en el gel de síntesis ($\text{Ag}/\text{V} > 0,17$) da lugar a la formación de una fase cristalina diferente, $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$, con mayor concentración de especies V^{4+} .

En el caso de los materiales Ca-V-O (**Tabla 3.9**), sólo el catalizador CA-OXA-17 presenta la fase cristalina del bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ puro. Sin embargo, los catalizadores de las series **CA-CL-z** y **CA-ACE-z** presentan la formación del bronce junto a la fase del vanadato de calcio (CaV_2O_6) e impurezas de V_2O_5 de síntesis. Sólo los catalizadores CA-CL-51 y CA-ACE-17 muestran mayoritariamente la fase $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$.

Por otro lado, en los materiales preparados a partir de oxalato de calcio (con una relación $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{V} > 0,09$) se forma mayoritariamente la fase $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$. Por lo tanto, la síntesis del bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ está favorecida con el empleo de oxalato de calcio en cantidades próximas a la estequiometría del bronce, aunque la formación del bronce se produce durante el tratamiento térmico por descomposición de la fase $\delta\text{-Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esto sugiere que el posible poder reductor del anión oxalato podría favorecer la reducción de las especies de V^{5+} a V^{4+} durante la síntesis hidrotermal, formándose un bronce intermedio hidratado ($\delta\text{-Ca}_{0,24}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), el cual durante el tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ da lugar a la deshidratación y reorganización estructural formando el bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$.

Tabla 3.9. Fases cristalinas observadas por DRX en los materiales Ca-V-O, frescos y activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ durante 2 h.

Catalizador	Ca/V en gel	Fases cristalinas en materiales frescos		Fases cristalinas en materiales activados	
		mayoritaria	otras	mayoritaria	otras
V ₂ O ₅	-	-	-	α-V ₂ O ₅	-
CA-CL-17	0,17	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	δ-Ca _{0,24} V ₂ O ₅ ·H ₂ O	V ₂ O ₅	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅ CaV ₂ O ₆
CA-CL-33	0,33	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	δ-Ca _{0,24} V ₂ O ₅ ·H ₂ O	V ₂ O ₅	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅ CaV ₂ O ₆
CA-CL-51	0,51	δ-Ca _{0,24} V ₂ O ₅ ·H ₂ O	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O Ca(VO ₃) ₂ ·2H ₂ O	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	CaV ₂ O ₆
CA-ACE-9	0,09	δ-Ca _{0,24} V ₂ O ₅ ·H ₂ O	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	V ₂ O ₅	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅ CaV ₂ O ₆
CA-ACE-17	0,17	δ-Ca _{0,24} V ₂ O ₅ ·H ₂ O	CaV ₂ O ₆	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	CaV ₂ O ₆
CA-ACE-33	0,33	CaV ₆ O ₁₆ ·3H ₂ O	CaV ₂ O ₆	CaV ₂ O ₆	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅
CA-OXA-9	0,09	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	-	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
CA-OXA-17	0,17	δ-Ca _{0,24} V ₂ O ₅ ·H ₂ O	-	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	-
CA-OXA-33	0,33	δ-Ca _{0,24} V ₂ O ₅ ·H ₂ O	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	CaCO ₃
CA-OXA-51	0,51	δ-Ca _{0,24} V ₂ O ₅ ·H ₂ O	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	CaCO ₃

Por último, en la **Tabla 3.10** se presentan las fases cristalinas observadas en los materiales Cu-V-O frescos (tras la síntesis hidrotermal) y en los materiales activados térmicamente. Independientemente de la relación Cu/V en el gel de síntesis, ni el empleo como precursores de cloruro de cobre (I) ni de acetato de cobre (I) favorecen unas condiciones óptimas para obtener el bronce β'-Cu_{0,261}V₂O₅ durante la síntesis hidrotermal. Sin embargo, se observa la formación de la fase β'-Cu_{0,261}V₂O₅ tras la calcinación a 500 °C.

Las síntesis llevadas a cabo con una relación Cu/V > 0,17 parecen favorecer la formación mayoritaria de la fase β'-Cu_{0,261}V₂O₅, aunque contaminada con vanadato de cobre (CuV₂O₆) y V₂O₅. Otro hecho a destacar es que sólo los materiales frescos que presentaron la fase Cu₃(OH)₂V₂O₇·2H₂O, mostraron la formación mayoritaria del bronce β'-Cu_{0,261}V₂O₅ tras el tratamiento térmico a 500 °C, siendo el catalizador

preparado con acetato de cobre (y con una relación Cu/V > 0,17) el precursor a partir del cual se ha obtenido de forma mayoritaria la fase β' -Cu_{0,261}V₂O₅.

Tabla 3.10. Fases cristalinas observadas por DRX en los materiales Cu-V-O, fresco y activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ durante 2 h.

Catalizador	Cu/V en gel	Fases cristalinas en materiales frescos		Fases cristalinas en materiales activados	
		mayoritaria	otras	Mayoritaria	otras
V ₂ O ₅	-	-	-	α -V ₂ O ₅	-
CU-CL-17	0,17	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O		V ₂ O ₅	β' -Cu _{0,261} V ₂ O ₅
CU-CL-25	0,25	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Cu ₃ (OH) ₂ V ₂ O ₇ ·2H ₂ O	V ₂ O ₅	β' -Cu _{0,261} V ₂ O ₅ CuV ₂ O ₆
CU-CL-33	0,33	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Cu ₃ (OH) ₂ V ₂ O ₇ ·2H ₂ O	β' -Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ CuV ₂ O ₆
CU-ACE-9	0,09	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O		V ₂ O ₅	β' -Cu _{0,261} V ₂ O ₅
CU-ACE-17	0,17	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O		β' -Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
CU-ACE-25	0,25	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Cu ₃ (OH) ₂ V ₂ O ₇ ·2H ₂ O	β' -Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ CuV ₂ O ₆
CU-ACE-33	0,33	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Cu ₃ (OH) ₂ V ₂ O ₇ ·2H ₂ O	β' -Cu _{0,261} V ₂ O ₅	CuV ₂ O ₆

REFERENCIAS

- [1] a) B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catalysis Today* 78 (2003) 25; b) R. R. Langeslay, D. M. Kaphan, C. L. Marshall, P. C. Stair, A. P. Sattelberger, M. Delferro, *Chem. Rev.* 119 (2019) 2128.
- [2] a) N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon, M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2526; b) J. Yao, Y. Li, R. C. Massé, E. Uchaker, G. Cao, *Energy Storage Mater.* 11 (2018) 205.
- [3] a) P. M. Marley, G. A. Horrocks, K. E. Pelcher, S. Banerjee, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5181; b) P. M. Marley, T. A. Abtew, K. E. Farley, G. A. Horrocks, R. V. Dennis, P. Zhang, S. Banerjee, *Chem. Sci.* 8 (2015) 1712
- [4] a) B. Grzybowska-Swierkosz, F. Trifiró, J. C. Vedrine, "Vanadia catalysts for selective oxidation of hydrocarbons and their derivatives", Special issue, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 1; b) R. R. Langeslay, D. M. Kaphan, C. L. Marshall, P. C. Stair, A. P. Sattelberger, M. Delferro, *Chem. Rev.* 119 (2019) 2128.
- [5] a) A. Chiericato, J. M. López Nieto, F. Cavani, *Coord. Chem. Rev.* 301–302 (2015) 3; b) I. E. Wachs, *Dalton Trans.* 42 (2013) 11762; c) M. Olga Guerrero-Pérez, *Catal. Today* 285 (2017) 226.
- [6] M. D. Soriano, J. M. López Nieto, F. Ivars. P. Concepción, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Today* 192 (2012) 28.
- [7] a) X. Liu, J. Zeng, H. Yang, K. Zhoua, D. Pan, *RSC Adv.* 8 (2018) 4014; b) M. Liu, Dr. B. Su, Dr. Y. Tang, X. Jiang, A. Yu, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700885; c) P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman, *J. Raman Spectrosc.* 50 (2019) 1226.
- [8] a) P. Rozier, C. Satto, J. Galy, *Solid State Sci.* 2 (2000) 595; D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2800.
- [9] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe, Y. Ueda, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 351.
- [10] a) H. T. Evans Jr., J. M. Hughes, *Am. Mineral.* 75 (1990) 508; b) B. B. Scholtens, *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 1533.
- [11] J. -P. Monchoux, M. Dollé, P. Rozier, J. Galy, *Solid State Ion.* 182 (2011) 24-31.
- [12] H. Yamada, Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn* 68 (1999) 2735.
- [13] H. Yamada, Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000) 1437.
- [14] V. A. Streltdov, P. N. H. Nakashima, A. N. Sobolev, R. P. Ozerov, *Acta Cryst. B* 61 (2005) 17.
- [15] J. Yao, Y. Li, R. C. Massé, E. Uchaker, G. Cao, *Energy Storage Mater.* 11 (2018) 205.
- [16] O. A. Smirnova, A. M. Michailova, Y. V. Seryanov, *Russ. J. Electrochem.* 39 (2003) 11049.
- [17] V. P. Filonenko, M. Sundberg, P. -E. Werner, I. P. Zibrovc, *Acta Cryst. B* 60 (2004) 375.
- [18] M. B. Smirnov, V. Yu. Kazimirov, R. Baddour-Hadjean, K. S. Smirnov, J. -P. Pereira-Ramos, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 115.
- [19] K. -T. Li, Z. -H. Chi, *Appl. Catal., A: Gen.* 206 (2001) 197.
- [20] T. N. Mashapa, J. D. Rademan, M. J. Janse van Vuuren, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6338.
- [21] M. Y. Shin, C. M. Nam, D. W. Park, J. S. Chung, *Appl. Catal. A: Gen.* 211 (2001) 213.

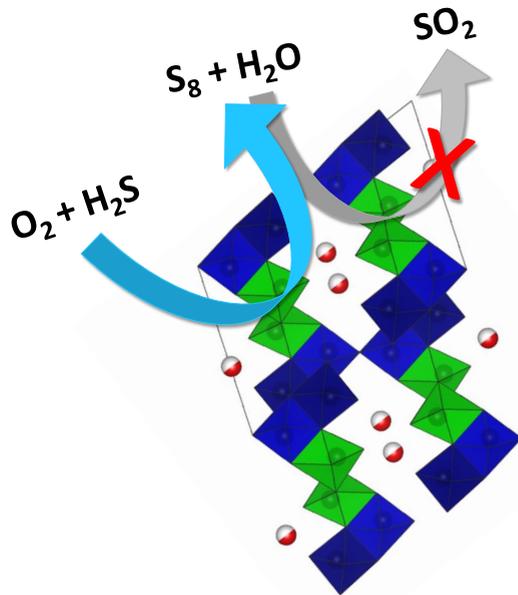
- [22] M. Y. Shin, D. W. Park, J. S. Chung, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 409.
- [23] M. W. Song, M. Kang, K. L. Kim, *React. Kinet. Catal. Lett.* 78 (2003) 3651.
- [24] K. V. Bineesh, D. K. Kim, D. W. Kim, H. J. Cho, D. W. Park, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 302.
- [25] X. Zhang, G. Y. Dou, Z. Wang, J. Cheng, H. L. Wang, C. Y. Ma, Z. P. Hao, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 2778.
- [26] V. Palma, D. Barba, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 21524.
- [27] a) P. Rozier, C. Satto, J. Galy, *Solid State Sci.* 2 (2000) 595; b) V. A. Streltsov, P. N. H. Nakashima, A. N. Sobolev, R. P. Ozerov, *Acta Cryst.* B61 (2005) 17; c) W. Gulbinski, T. Suszko, W. Sieniicki, B. Warcolinski, *Wear* 254 (2003) 129.
- [28] T. Kawada, S. Hinokuma, M. Machida, *Catal. Today* 242 (2015) 268-273.
- [29] M. D. Soriano, E. Rodríguez-Castellón, E. García-González, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 238 (2014) 62.
- [30] M. D. Soriano, A. Vidal-Moya, E. Rodríguez-Castellón, F.V. Melo, M.T. Blasco, J.M. López Nieto, *Catal. Today* 259 (2015) 237.
- [31] V. Petkov, P. N. Trikalitis, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, T. Vogt, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10157.
- [32] Q. T. Qu, Y. Shi, L. L. Li, W. L. Guo, Y. P. Wu, H. P. Zhang, S. Y. Guan, R. Holze, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1325.
- [33] Y. Chen, G. Yang, Z. Zhang, Xi. Yang, W. Hou, J. -J. Zhu, *Nanoscale* 2 (2010) 2131.
- [34] H. Wang, W. Wang, Y. Ren, K. Huang, S. Liu, *J. Power Sources* 199 (2012) 263.
- [35] W. Avansi Jr., C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro, *Mat. Chem. Phys.* 127 (2011) 56.
- [36] D. Zhou, S. Liu, H. Wang, G. Yan, *J. Power Sources* 227 (2013) 111.
- [37] S. Liang, Y. Yu, T. Chen, A. Pan, S. Zhang, J. Zhou, Y. Tang, X. Tan, *Mat. Lett.* 109 (2013) 92.
- [38] V. Soundharrajan, B. Sambandam, S. Kim, M. H. Alfaruqi, D. Y. Putro, J. Jo, S. Kim, V. Mathew, Y. -K. Sun, J. Kim, *Nano Lett.* 18 (2018) 2402.
- [39] B. A. Bhat, G. R. Khan, K. Asokan, *RSC Adv.* 5 (2015) 52602.
- [40] R. Baddour-Hadjean, S. Bach, N. Emery, J. P. Pereira-Ramos, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 11296
- [41] T. Kawada, H. Yamashita, Q. Zheng, M. Machida, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2243.
- [42] R. Basu, A. K. Prasad, S. Dhara, A. Das, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 26539.
- [43] G. A. Horrocks, M. F. Likely, J. M. Velazquez, S. Banerjee, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 15265.
- [44] S. Franck, C. A. Kuntscher, I. Gregora, T. Yamauchi, Y. Ueda, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 75128.
- [45] Z. V. Popovic, M. J. Konstantinovic, V. V. Moshchalkov, M. Isobe, Y. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter.* 15 (2003) L139.
- [46] Y. Repelin, E. Hudson, L. Abello, G. Lucazeau, *Spectrochim. Acta A* 41 (1985) 993.
- [47] U. Bentrup, A. Martin, G. -U. Wolf, *Thermoch. Acta* 398 (2003) 131.
- [48] H. Bosch, A. Bongers, G. Enoch, R. Snel, J. R. H. Ross, *Catal. Today* 4 (1989) 139.
- [49] T. Ono, Y. Tanaka, T. Takeuchi, K. Yamamoto, *J. Mol. Catal. A* 159 (2000) 293.

- [50] A. Martin, U. Bentrup, G. U. Wolf, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 131.
- [51] M. D. Soriano, J. A. Cecilia, A. Natoli, J. Jiménez-Jiménez, J. M. López Nieto, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Today* 254 (2015) 36.
- [52] X. Gao, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem B* 104 (2000) 1261.
- [53] M. K. Chine, F. Sediri, N. Gharbi, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3422.
- [54] Y. Zhang, J. Zheng, Q. Wang, T. Hu, F. Tian, C. Meng, *Appl. Surf. Sci.* 399 (2017) 151.
- [55] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Adv.* 5 (2015) 63382.
- [56] E. V. Kondratenko, M. Baerns, *Appl. Catal., A: Gen.* 222 (2001) 133.
- [57] H. Tian, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23491.
- [58] M. M. Koranne, J. G. Goodwin, G. Marcelin, *J. Catal.* 148 (1994) 369.
- [59] H. Bosch, B. J. Kip, J. G. Van Ommen, P. J. Gellings, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 80 (1984) 2479.
- [60] R. J. Chimentao, J. E. Herrera, J. H. Kwak, F. Medina, Y. Wang, C. H. F. Peden, *Appl. Catal. A: Gen* 332 (2007) 263.
- [61] P. Rozier, J. Galy, *J. Solid State Chem.* 134 (1997) 294.
- [62] S. Liang, T. Chen, A. Pan, J. Zhou, Y. Tang, R. Wu, *J. Power Sources* 233 (2013) 304.
- [63] Y. Xu, X. Han, L. Zheng, W. Yanb, Y. Xie, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14466.
- [64] J. Wang, G. Gao, X. Zhou, J. Wu, H. Yang, Q. Li, G. Wu, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 2459.
- [65] A. Surca, B. Orel, *Electroch. Acta* 44 (1999) 3051.
- [66] Z. Hui-Liang, Z. Wei, D. Xiang, F. Xian-Cai, *Journal of catalysis* 129 (1991) 426.
- [67] X. Ge, H. -L. Zhang, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 186.
- [68] R. Tossici, R. Marassi, M. Berrettoni, S. Stizza, G. Pistoia, *Solid State Ion.* 57 (1992) 227.
- [69] P. M. Marley, S. Banerjee, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 5264.
- [70] P. Le Parlouër, "Thermal Analysis and Calorimetry Techniques for Catalytic Investigations", in "Calorimetry and Thermal Methods in catalysis", A. Aroux (ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013), Cap. 2, pp. 51.
- [71] S. Jouanneau, A. Verbaere, D. Guyomard, *J. Solid State Chem.* 172 (2003) 116.
- [72] H. Fei, X. Liu, H. Li, M. Wei, *J. Colloid Interf. Sci.* 418 (2014) 273.
- [73] P. Parhi, S. Upreti, A. Ramanan, *Crystal Growth & Design* 10 (2010) 5078.
- [74] C. -L. Yao, C. -X. Qi, J. -M. Zhu, W. -H. Xu, *J. Chil. Chem. Soc.* 55 (2010) 270-273.
- [75] Z. V. Popovic, M. J. Konstantinovic, R. Gajic, V. N. Popov, M. Isobe, Y. Ueda, V. V. Moshchalkov, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 184303.
- [76] A. Kobsch, R. T. Downs, K. J. Domanik, *Acta Cryst. E* 72 (2016) 1280.
- [77] M. Najdoski, V. Koleva, S. Demiri, *Mat. Res. Bul.* 47 (2012) 737.
- [78] V. V. Fomichev, P. I. Ukrainskaya, T. M. Ilyin, *Spectroch. Acta A* 53 (1997) 1833.
- [79] M. Galván-Ruiz, J. Hernández, L. Baños, J. Noriega-Montes, E. Rodríguez-García, *J. Mater. Civ. Eng.* 21 (2009) 694.

- [80] B. M. Weckhuysen, I. P. Vannijvel, R. A. Schoonheydt, *Zeolites* 15 (1995) 482.
- [81] U. Scharf, M. Schraml Marth, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87* (1991) 3299.
- [82] P. Concepción, M. T. Navarro, T. Blasco, J. M. López Nieto, B. Panzacchi, F. Rey, *Catal. Today* 96 (2004) 179.
- [83] S. Sun, H. Ding, X. Hou, *Materials* 11 (2018) 1131.
- [84] U. Bentrup, A. Martin, G. -U. Wolf, *Thermoch. Acta* 398 (2003) 131.
- [85] C. E. Quincoces, S. Dicundo, A. M. Álvarez, M. G. González, *Mat. Lett.* 50 (2001) 21.
- [86] J. -M. Savariault, E. Deramond, J. Galy, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 209 (1994) 405.
- [87] W. Guo, W. D. Chemelewski, O. Mabayoje, P. Xiao, Y. Zhang, C. B. Mullin, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 27220.
- [88] L. Huang, X. Zhao, L. Zhang, L. Shi, J. Zhang, *D. Zhang, Nanoscale* 7 (2015) 2743.
- [89] S. Ni, D. He, X. Yanga, T. Li, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) L142.
- [90] H. Ma, S. Zhang, W. Ji, Z. Tao, J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5361.
- [91] T. Kawada, H. Yamashita, Q. Zheng, M. Machida, *Solid State Ion.* 176 (2005) 2243.
- [92] Y. J. Wei, K. W. Nam, G. Chen, C. W. Ryu, K. B. Kim, *Solid State Ion.* 176 (2005) 2243.
- [93] K. V. Bineesh, D. R. Cho, S. Y. Kim, B. R. Jermy, D. W. Park, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2040.
- [94] U. Bentrup, A. Martin, G. -U. Wolf, *Thermoch. Acta* 398 (2003) 131.
- [95] F. Coustier, J. Hill, B. B. Owens, S. Passerini, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1999) 1355.
- [96] E. J. Baran, C. I. Cabello, A. G. Nord, *J. Raman Spectrosc.* 18 (1987) 405.
- [97] C. H. J. Patridge, Ch. Jaye, H. Zhang, A. C. Marschilok, D. A. Fischer, E. S. Takeuchi, S. Banerjee, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3145.
- [98] F. Wang, H. Zhang, L. Liu, B. Shin, F. Shan, *J. Alloys Comp.* 672 (2016) 229.
- [99] W. Hou, Q. Wang, Z. Guo, J. Li, Y. Zhou, J. Wang, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1006.
- [100] L. Dong, L. Zhang, Ch. Sun, W. Yu, Zhu J, L. Liu, B. Liu, Y. Hu, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, *ACS Catal.* 1 (2011) 468.
- [101] J. M. Kanervo, M. E. Harlin, A. O. I. Krause, M. A. Bañares, *Catal. Today* 78 (2003) 171.
- [102] Y. Xiong, X. Ya, Ch. Tang, L. Zhang, Y. Cao, Y. Deng, F. Gao, L. Dong, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 4416.
- [103] X. Zhao, L. Huang, H. Li, H. Hu, J. Han, L. Shi, D. Zhang, *Chin. J. Catal.* 36 (2015) 1886.
- [104] W. -P. Dow, Y. -P. Wang, T. -J. Huang, *Appl. Catal. A Gen.* 190 (2000) 25.

OXIDACIÓN PARCIAL DE SULFURO DE HIDRÓGENO

Capítulo 4



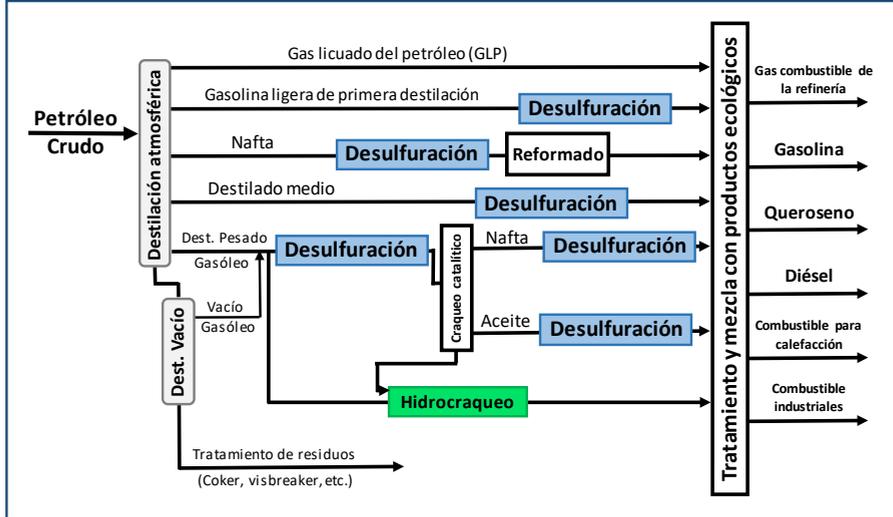
4.1. CONSIDERACIONES GENERALES

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) está presente como un desecho peligroso en muchas actividades industriales [1]. Este se encuentra en el petróleo, gas natural, gases volcánicos y aguas termales, y se produce de forma natural cuando el azufre elemental entra en contacto con la materia orgánica a altas temperaturas [2, 4], y representa un factor de riesgo grave de intoxicación aguda y crónica para los trabajadores.

El carbón representa otra fuente natural de H_2S en muchos países. Y, en un contexto más estrechamente relacionado con las actividades antrópicas, la extracción de petróleo y los procesos petroquímicos son una de las fuentes más importantes de la producción de sulfuro de hidrógeno [5], como resultado de las emisiones durante las fases de operación o de las emisiones debidas a accidentes [6]. Las estrictas restricciones legales que limitan la concentración de azufre en los combustibles requieren altos rendimientos en la hidrosulfuración de petróleo crudo [7], o de otras fracciones específicas de petróleo [8]. En ese sentido, se han encontrado más de 3.500 compuestos de azufre diferentes en el petróleo crudo, tales como: tioles, tioéteres, disulfuros, derivados de tiofeno y polibenzotiofenos [9]. Estas últimas moléculas se someten a la desulfuración con una dificultad considerable con respecto a las tres primeras especies químicas indicadas en la lista mencionada anteriormente, y este aspecto representa una tarea desafiante en la investigación petroquímica actual. En el **Esquema 4.1** se presenta un esquema simple de reacciones de desulfuración de una refinería de petróleo, produciendo H_2S [10].

Sin embargo, el sulfuro de hidrógeno es una molécula de señalización, reconocida recientemente, con acciones citoprotectoras muy potentes [11]. En ese sentido, los campos de la fisiología y farmacología del H_2S han crecido rápidamente en los últimos años, pero se deben abordar una serie de cuestiones fundamentales

para avanzar en nuestra comprensión de la biología y el potencial clínico del H₂S en el futuro [11].



Esquema 4.1. Procesos de desulfuración de una refinación de petróleo [10].

El H₂S es un gas incoloro, inflamable, maloliente (con olor a huevo podrido), siendo letal cuando la concentración en el aire excede de 700 ppm [12]. Además, el H₂S, tanto en forma gaseosa como en disolución, es muy corrosivo para las tuberías e instalaciones de las industrias. El H₂S es un veneno para muchos de los catalizadores (en especial de metales nobles) empleados en procesos industriales como los procesos de hidrogenación, reformado y síntesis de amoníaco. Por lo tanto, es muy importante eliminar, en lo posible, el H₂S de las instalaciones durante la producción [2].

El H₂S se oxida a dióxido de azufre (SO₂) durante los procesos de combustión, el cual es también altamente tóxico y corrosivo, y causante de la lluvia ácida cuando se libera a la atmosfera [13]. Debido a las consecuencias negativas que tiene la emisión de H₂S y SO₂, las regulaciones ambientales se han vuelto estrictas con las

emisiones de dichos gases. Por lo tanto, para cumplir con los requisitos para la protección del medio ambiente, los gases que contienen azufre deben de ser tratados antes de su emisión a la atmósfera.

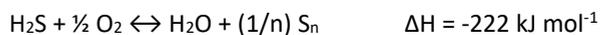
Por otro lado, la materia prima empleada en los procesos de combustión (petróleo, gas natural, carbón, etc.) es cada vez más escasa, por lo que se explotan cantidades cada vez mayores de materia prima más pobre (con un número de elementos químicos no deseables). Por ello, hoy en día se presta especial atención al estudio y desarrollo de tecnologías eficientes que ayuden no sólo a la producción de energía, sino también, a la recuperación de otros productos químicos valiosos tales como el azufre. En ese sentido, el azufre elemental se considera como una de las materias primas básicas en la industria química, por eso, la remoción y conversión del H_2S y SO_2 a azufre elemental ha merecido gran atención.

Hoy en día existen varias tecnologías comerciales [2, 14-17] para la eliminación del H_2S y SO_2 y/o para la recuperación del azufre a partir del H_2S y SO_2 . Estos incluyen la absorción, adsorción, conversión química y, más recientemente, las membranas catalíticas.

La absorción, mediante el empleo de columnas convencionales de absorción (usando soluciones acuosas de alcanolaminas) [15, 18, 19] o de membranas de contacto (sistemas de membrana que se utilizan principalmente para contactar dos fases y promover la transferencia de masa entre ellas) [20]. Mediante la adsorción, el H_2S se puede eliminar por medio de dos tipos de adsorbentes [19, 21]: i) el primer adsorbente, un material carbonoso, adsorbe físicamente el H_2S a temperatura ambiente; y ii) el segundo adsorbente, un óxido metálico, que puede funcionar en un amplio rango de temperaturas (25-1600 °C), puede disminuir la concentración de H_2S hasta 10 ppm [22]. También, cabe destacar el empleo de reactores catalíticos de membrana (para la descomposición del H_2S a 700 °C en azufre e hidrógeno) [23], o el Proceso Claus Modificado [24, 25].

4.1.1. Proceso Claus Modificado

El proceso Claus Modificado es ampliamente utilizado en comparación con otros procesos para producir azufre elemental a partir de H₂S presente en los gases de las refinerías de petróleo, gas natural, gasificación de carbón y otras infraestructuras. En el año 1883, el científico inglés Carl Friedrich Claus inventó el llamado proceso Claus [26], que consiste en un proceso formado por una etapa catalítica seguida de la condensación del azufre producido. Siendo la reacción principal del proceso reversible,

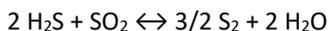
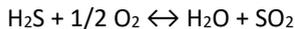


La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y empleando como catalizador la bauxita. El principal problema del catalizador Claus es su desactivación con el tiempo debido a la sulfatación de la superficie. Para evitar la sulfatación, el rango de temperaturas de trabajo es de 203-315 °C. Así, el azufre formado se recupera en un condensador a la salida del reactor, y el H₂S no convertido queda retenido pasando los gases residuales por un purificador con óxido de hierro, o bien eliminado por incineración, convirtiéndose en SO₂.

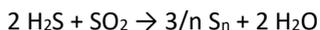
Debido a la exotermicidad de la reacción y el hecho de que el calor se disipa por radiación, el "horno de Claus" está limitado a procesar pequeñas cantidades de H₂S. Por lo que sólo se conseguía rendimientos del 80-90%. En este sentido, se realizaron intentos de mejorar la disipación del calor instalando serpentines de refrigeración en el horno y reciclando los gases residuales previamente enfriados al reactor, pero en general los diseños no fueron satisfactorios.

En 1936, la empresa alemana Interessen-Gemeinschaft Farbenindustrie AG introdujo el llamado Proceso Claus Modificado [27-30], el proceso más utilizado por la industria del gas natural y refinerías de petróleo para recuperar el azufre elemental de los gases que contiene H₂S y SO₂. Siendo el azufre elemental útil en las industrias de fertilizante, caucho, cosméticos y productos farmacéuticos.

El proceso Claus Modificado comprende principalmente dos etapas de reacción que incluyen secciones térmicas y catalíticas. En la primera etapa, un tercio del H₂S inicial se quema en un horno a alta temperatura (1000-1200 °C) para formar SO₂. La reacción continúa entre el SO₂ formado y H₂S sin reaccionar, para producir azufre, que se recupera en estado líquido o sólido.



En la segunda etapa catalítica, el H₂S restante se hace reaccionar con el SO₂ formado a más baja temperatura (en el rango 200-350 °C) sobre un catalizador basado en dióxido de aluminio o titanio para producir más azufre elemental. En la etapa catalítica, se produce principalmente S₈, ya que es una reacción exotérmica, mientras que en la etapa térmica se forma principalmente S₂,



En la **Figura 4.1** se representa un esquema del proceso Claus Modificado. Este proceso está formado por un horno y tres reactores catalíticos en serie. En la primera etapa térmica, la alimentación (gas con H₂S) se divide en dos flujos, la primera corriente se mezcla con aire y se alimenta al horno para formar SO₂, mientras que la segunda parte de la corriente se inyecta en la parte central del horno para reaccionar con el SO₂ y formar azufre elemental. Por lo general, alrededor del 60-70% de la cantidad total de azufre elemental se produce en la sección térmica, y para evitar la condensación del azufre en las tuberías y recuperar el calor del efluente, la corriente de salida del horno se enfría, y el azufre elemental se condensa y se separa del efluente del horno. A continuación, dicho efluente de salida del horno se calienta y se alimenta al primer reactor catalítico, dando lugar a la segunda etapa catalítica. La corriente de salida del primer reactor catalítico se enfría en la caldera para separar el azufre elemental formado del efluente y se vuelve a calentar y alimentar al segundo reactor. En general, la recuperación catalítica de azufre consta de tres

subpasos que incluyen calentamiento, reacción catalítica, enfriamiento y condensación.

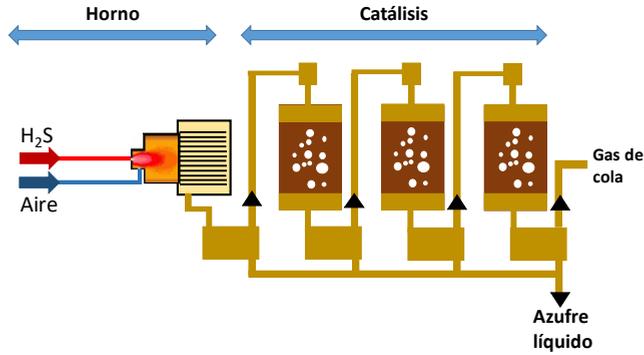
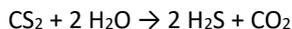
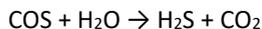


Figura 4.1. Esquema del proceso Claus Modificado [31].

El catalizador de Claus utilizado en la etapa catalítica debe de presentar una serie de propiedades texturales y macroporosidades (con áreas de más de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, macroporosidades superiores a $0,15 \text{ mL/g}$ y radios de macroporos altos), ya que la deposición de azufre en los poros del catalizador da lugar a una disminución de la actividad. El catalizador de Claus más utilizado es la alúmina esférica activada no promovida, con un área superficial de $325 \text{ m}^2/\text{g}$, macroporosidad de $0,14 \text{ mL/g}$ y radio de macroporo de 5226 \AA . Otros catalizadores también utilizados en el proceso de Claus es la bauxita activada, catalizador de hidrogenación $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y alúmina activa Kaiser S-201. En general, los catalizadores de alúmina pueden desactivarse por sulfatación, pero también por deposición de carbono, adsorción de superficie o condensación del azufre, reduciendo las conversiones del H_2S , con la consecuencia de un mayor contenido de azufre en el gas de cola y un incremento en los costos de limpieza del gas de cola.

Por otro lado, en el proceso Claus se forman otros compuestos de azufre como el disulfuro de carbono (CS_2) y el oxisulfuro de carbono (COS) [32], que a

menudo pueden contribuir del 20 al 50% de los contaminantes en el gas de cola. Los CS₂ y COS son hidrolizados en la etapa catalítica para formar H₂S,



Para alcanzar la conversión más alta posible de CS₂ y COS, la temperatura de salida del primer reactor catalítico debe exceder los 350 °C. Pero bajo esta condición, la conversión de H₂S y SO₂ es pequeña. Por lo tanto, para mantener una mayor conversión de H₂S, los reactores segundo y tercero operan a una temperatura justo por encima del punto de condensación del vapor de azufre (en el rango 200-350 °C). Sin embargo, el reactor catalítico a menudo sufre una disminución de la actividad del catalizador de alúmina debido a la adsorción de agua, dificultando la hidrólisis del COS y disminuyendo la conversión a H₂S.

El proceso Claus Modificado presenta limitaciones termodinámicas en la etapa térmica, siendo el rendimiento de azufre en la primera etapa del 60-70%. Por lo que es importante usar un catalizador adecuado en la etapa catalítica para aumentar el rendimiento, pudiéndose alcanzar una conversión del 94-98%. Por lo tanto, la eliminación eficiente de H₂S es difícil, ya que el 3-5% de H₂S se deja en el gas de cola.

4.1.2. Eliminación de H₂S del gas de cola del Proceso Claus Modificado

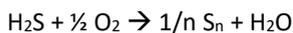
Para lograr una producción más limpia y sostenible, la impureza de H₂S (3-5%) debe eliminarse de manera efectiva y eficiente, para ello se han desarrollado diferentes técnicas de purificación del gas de cola [16, 33, 34]. Entre estos procesos encontramos tres tipos de tecnologías: reacción Claus a baja temperatura, reducción-absorción-reciclado (u oxidación-absorción-reciclado), y oxidación catalítica selectiva de H₂S. En la **Tabla 4.1** podemos ver una comparación entre ellas [2].

Tabla 4.1. Tecnologías de tratamiento del gas de cola del proceso Claus. Adaptado de ref. [2].

	Mecanismo	Rendimiento al azufre (%)	Contenido de H₂S	Coste
Método Claus a baja temperatura	El gas de cola (H ₂ S y SO ₂) prosigue en la reacción de Claus a baja temperatura (normalmente 130 °C, por debajo del punto de rocío del azufre) sobre un catalizador especial	98,5-99,5	>1500 ppm	Bajo
Reducción-absorción-reciclado	Los compuestos de azufre son hidrogenados a H ₂ S y luego absorbido usando una solución MDEA; después de eliminar el vapor, se devuelve el H ₂ S para proceder en la reacción de Claus	≥99,8	<300ppm	Alto
Oxidación catalítica selectiva de H₂S	El H ₂ S reacciona directamente con O ₂ sobre un catalizador adecuado para producir azufre elemental	98,5-99,5	>1500 ppm	Bajo

4.1.3. Oxidación catalítica selectiva de H₂S

La tecnología de oxidación catalítica selectiva de H₂S es de gran interés y tiene un enfoque muy prometedor como resultado de su integridad termodinámica [2]. Sin embargo, la característica clave en este proceso es el desarrollo de un nuevo catalizador que evite tanto la reacción inversa de Claus como la oxidación del azufre elemental a SO₂ [2, 30, 35-47].



La oxidación catalítica de H₂S se puede realizar a temperaturas de reacción por encima o por debajo del punto de rocío del azufre (180 °C). Así, el proceso es continuo cuando la temperatura de reacción es superior a 180 °C. Sin embargo, el proceso es discontinuo cuando la temperatura es inferior a 180 °C, ya que el azufre elemental generado durante el proceso se condensa dentro de los microporos del catalizador, y se requiere una regeneración periódica para eliminar este azufre depositado.

Por lo tanto, en muchos casos, el catalizador juega un doble papel: i) como catalizador para la oxidación directa de H_2S en aire; y ii) como adsorbente para eliminar el azufre formado por quimisorción y mantenerlo dentro de la estructura de los poros para una eliminación más fácil. En este sentido, los materiales de carbono son los catalizadores más adecuados para el proceso discontinuo debido a su alta área superficial específica. Pero, para el proceso continuo, se han propuesto diferentes tipos de materiales, entre ellos los óxidos metálicos con propiedades redox, para facilitar la oxidación selectiva de H_2S [2].

En la década de los ochenta, del siglo pasado, se desarrollaron dos procesos catalíticos basados en la oxidación selectiva irreversible del H_2S a azufre elemental, llamados el proceso MODOP [2, 48] y el proceso Super-Claus [2, 49]. Ambos procesos implican la modificación del sistema convencional del proceso Claus y la aplicación de un catalizador de titanio (en el proceso MODOP) o de óxido de hierro/óxido de cromo soportado en α -alúmina (en el proceso Super-Claus). Pero, para el caso del catalizador de titanio se necesita cantidades estequiométricas de oxígeno y el catalizador se envenena fácilmente con la presencia de vapor de agua durante la reacción de oxidación. En cambio, el catalizador del proceso Super-Claus es insensible a altas concentraciones de vapor de agua y al exceso de oxígeno, y es extremadamente selectivo para la oxidación de H_2S , aumentando la recuperación de azufre en más del 99% y reduciendo la emisión de SO_2 en más del 50%. Además, los compuestos como COS , CS_2 , H_2 y CO no se ven afectados [49].

Además de los dos catalizadores comercializados anteriores, los catalizadores basados en óxidos metálicos son los más empleados y estudiados en el proceso continuo de oxidación catalítica selectiva de H_2S . La principal característica de los catalizadores a base de óxidos metálicos es que pueden funcionar constantemente en determinadas relaciones molares de $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Entre los óxidos metálicos estudiados en los últimos años encontramos gran diversidad [50]: MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 , Sb_6O_{13} , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , CuO , etc. Pero, para una relación

molar $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2 = 0,5$ la actividad catalítica sigue el siguiente orden: $\text{V}_2\text{O}_5 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{CoO} > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Sb}_6\text{O}_{13} > \text{CuO} > \text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{MgO} \approx \text{Cr}_2\text{O}_3$. Entre estos, el V_2O_5 , MgO y Mn_2O_3 se consideran los catalizadores más selectivos [2]. Pero, en las últimas décadas, los catalizadores basados en óxido de hierro y en óxido de vanadio han sido los más estudiados [2, 36-41, 45-47, 51-60].

El óxido de hierro tiene una actividad relativamente alta para la oxidación de H_2S , pero su selectividad a azufre es bastante baja. Por lo tanto, para mejorar la selectividad y el rendimiento catalítico se han estudiado la incorporación de diversos metales en la estructura del óxido de hierro, tales como el cerio, antimonio, estaño, niobio, níquel, cromo y molibdeno; mostrando excelentes rendimientos catalíticos para un amplio rango de temperatura [2, 51-54].

Sin embargo, en los últimos años, los materiales basados en óxido de vanadio (máscicos o soportados), incluyendo óxidos metálicos binarios y ternarios (tales como MoVO_x , MgVO_x , FeVO_x , BiVO_x , CrVO_x , TiVO_x , MnVO_x , ZrVO_x y óxidos de vanadio promovidos con metales alcalinos), han merecido una atención especial debido a que mostraron ser potencialmente efectivos para la oxidación parcial de H_2S a azufre tanto empleando cantidades estequiométricas de oxígeno como empleando un exceso de oxígeno en la alimentación [2, 36-41, 45-47, 55-60].

Por otro lado, hay que destacar que el óxido de vanadio (V_2O_5) por sí solo ha mostrado ser un catalizador activo y selectivo para la oxidación selectiva de H_2S en el rango de temperaturas de 180-220 °C [45], aunque su comportamiento catalítico depende en gran medida de las condiciones de reacción (especialmente la temperatura de reacción). Así, para evitar la formación de SO_2 (producto de combustión) y mejorar la selectividad a azufre, la reacción debería llevarse a cabo en el rango de temperaturas de 180-200 °C [38, 39, 56].

Estudios de espectroscopia Raman operando y XAS in-situ [38, 39] confirman que la fase V_2O_5 (soportados o máscicos) se transforma en un óxido parcialmente reducido, V_4O_9 , durante la reacción [38, 39]. Este óxido es activo, selectivo y estable

en condiciones de reacción en el intervalo de temperaturas entre 180 y 220 °C [39]. Por otra parte, se ha propuesto que la alta selectividad a azufre elemental parece deberse a la presencia de pares V^{4+} - O - V^{5+} , los cuales pueden reducir la velocidad de reacciones consecutivas (combustión de azufre y/o H_2S a SO_2) [38].

En la **Figura 4.2** se representa la estructura del V_2O_5 ortorrómbico, formados por pirámides de base cuadrada VO_5 , que comparten bordes y esquinas, en donde las diferentes capas de V_2O_5 se mantienen unidas mediante interacciones débiles vanadio-oxígeno (con una distancia V-O de, aproximadamente, 2,793 Å) [61]. Sin embargo, durante la reacción de oxidación selectiva de H_2S en el rango de temperaturas de 160-200 °C, el V_2O_5 se transforma en V_4O_9 [62], una estructura ortorrómbica, $Cmcm$, con tres tipos de especies de vanadio: octaedros distorsionados VO_6 , pirámides VO_5 y tetraedros VO_4 [63], con estados de oxidación +4 (en VO_6 y VO_5), +5 (en VO_4) y una relación V^{4+}/V^{5+} de 1.

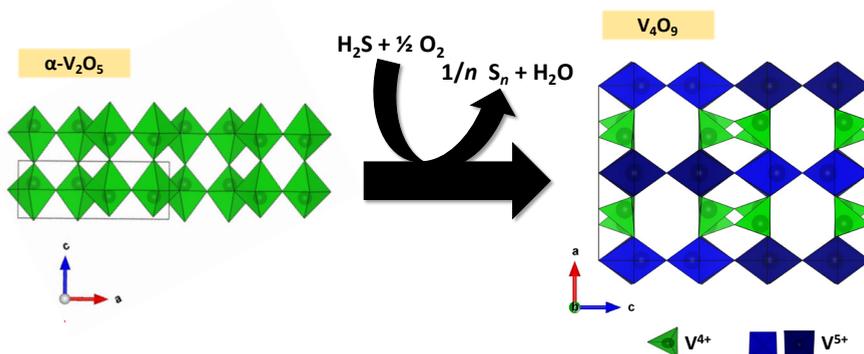


Figura 4.2. Evolución de la fase cristalina V_2O_5 a V_4O_9 durante la reacción de oxidación selectiva de H_2S [38].

Por tanto, y de acuerdo con estos resultados, las características de los catalizadores basados en óxido de vanadio deberían adaptarse a las condiciones de reacción requeridas con el fin de mejorar su comportamiento catalítico [38, 39, 55]. En catálisis, es común usar modificadores o promotores para mejorar las

propiedades catalíticas, y/o estabilizar ciertas estructuras cristalinas [64]. En el caso de los catalizadores de óxido de vanadio (másicos o soportados), estos promotores pueden actuar como especies que interaccionan (o no interaccionan) con el centro activo, dependiendo de la estructura molecular. Por tanto, la reactividad de la especie de óxido de vanadio en la superficie se puede modificar por la presencia de promotores [65].

En este sentido, el grupo del ITQ, ha llevado a cabo una investigación con el fin de conocer la influencia de la presencia de ciertos soportes [38, 39, 55] y ciertos promotores, inicialmente de metales alcalinos [56], para mejorar las propiedades catalíticas del V_2O_5 en la reacción de oxidación de H_2S a azufre. Durante este estudio se observó que la presencia de alcalinos favorecía, en los casos más selectivos, la formación de un bronce de óxido de vanadio (VOB) [56, 62, 66]. Es por esto que en el presente capítulo se muestran las propiedades catalíticas de materiales basados en óxidos mixtos M-V-O (M = Na, K, Cs, Ca, Cu, Ag), con especial atención a aquellos materiales que mostraron la presencia de bronce de óxidos de vanadio monoclinicos del tipo β - $M_xV_2O_5$, los cuales parecen ser activos, selectivos y relativamente estables durante la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre a bajas temperaturas de reacción (es decir, 160-200 °C) [56, 57, 62, 63]. Esto podría deberse, al igual que en el caso de la fase V_4O_9 , a la presencia de pares V^{4+} - O - V^{5+} , siendo las especies V^{4+} estabilizadas con la incorporación de los cationes M^{n+} [62].

4.2. CONSIDERACIONES PREVIAS

En este capítulo se estudiará la influencia de la incorporación de un catión metálico M^{n+} (Na^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^+ / Cu^{2+}) dentro de la estructura cristalina del V_2O_5 (con la formación de bronce de vanadio), así como la influencia del contenido metálico usado en la síntesis, en el comportamiento catalítico para la reacción de oxidación selectiva de H_2S .

Principalmente se evaluará el comportamiento catalítico de los catalizadores M-V-O que presenten mayoritariamente la fase cristalina del bronce de vanadio monoclinico β - $M_xV_2O_5$ ($M^{n+} = Na^+, Ag^+, Ca^{2+}, Cu^+/Cu^{2+}$), pero también, la influencia de la presencia de otras fases cristalinas (tales como el V_2O_5 ortorrómbico, vanadatos metálicos y otros tipos de bronce de vanadio $M_xV_2O_5$ con diferente relación M/V) sobre la actividad catalítica y la selectividad a azufre.

En los últimos años, el grupo de investigación del ITQ ha estudiado la reactividad de los catalizadores de óxido de vanadio en el rango de temperaturas 160-260 °C, observándose que la conversión de H_2S incrementa con la temperatura, pero una reoxidación rápida del catalizador favorece la conversión de azufre elemental a SO_2 (disminuyendo la selectividad a azufre) para temperaturas de reacción superiores a 200 °C [39]. Es decir, a bajas temperaturas de reacción, la formación de SO_2 es más lenta que la oxidación de H_2S en azufre, lo que parece favorecer altas selectividades a azufre. Sin embargo, para temperaturas de reacción superiores a 200 °C, se favorece la ruptura de los enlaces S-S dando lugar la combustión del azufre a SO_2 (lo cual está favorecida por la rápida reoxidación de las especies de vanadio a V^{5+} , favoreciendo la formación de SO_2) [67]. Este tipo de comportamiento también se ha propuesto para catalizadores que contenían algún bronce de óxido de vanadio, β - $M_xV_2O_5$ [56].

Por lo tanto, los experimentos catalíticos presentados en esta memoria, se llevarán a cabo en un reactor tubular de lecho fijo a presión atmosférica, a una temperatura de reacción de 180 °C, y tiempos de reacción de hasta 5 h. Para ello, se emplearán 0,1 g de catalizador (diluido con CSi, con una relación en peso catalizador/CSi de 1/4) y una alimentación H_2S /aire/He con relación molar 1,25/5/93,8; para un tiempo de contacto, W/F, de $31,2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1} \text{ mol } H_2S^{-1}$.

Después de los ensayos catalíticos, los catalizadores usados se han estudiado por difracción de rayos X (DRX) y por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para conocer posibles cambios estructurales, así como la composición superficial y

el estado de oxidación (en la superficie del catalizador) de los elementos que componen el catalizador.

4.3. RESULTADOS CATALÍTICOS Y DISCUSIÓN.

4.3.1. Oxidación parcial de H₂S con catalizadores Na-V-O

En la **Tabla 4.2** se muestran las características más representativas de los catalizadores Na-V-O estudiados para la reacción de oxidación parcial de H₂S. Los catalizadores se han preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el capítulo 3 (Apartado 3.1).

Tabla 4.2. Características generales de los catalizadores Na-V-O

Catalizador	Relación Na/V		Fase cristalina mayoritaria	Fases cristalinas minoritarias	TPR-H ₂	
	Gel [a]	EDX [b]			TCM [c]	H ₂ consumido (mmol g ⁻¹) [d]
V ₂ O ₅	0	0	V ₂ O ₅	-	600-730	12,8
NA-CL-17	0,17	0,09	V ₂ O ₅	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	692	13,3
NA-CL-33	0,33	0,09	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	731	10,6
NA-CL-51	0,51	0,23	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	-	765	12,6
NA-CL-85	0,85	0,26	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	-	691	12,6
NA-ACE-17	0,17	0,21	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	-	672	12,5
NA-ACE-33	0,33	0,31	Na ₂ V ₆ O ₁₆	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	n.d.	n.d.
NA-ACE-51	0,51	n.d.	Na ₂ V ₆ O ₁₆	-	670	11,8

^a Relación molar utilizado en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^c Temperatura de consumo máximo de hidrógeno (en °C).

^d H₂ consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

En general, la composición química final de los catalizadores depende del precursor metálico empleado en la síntesis de estos materiales, de forma que los catalizadores preparados con cloruro sódico (serie **NA-CL-z**) presentan una relación molar Na/V (calculado por EDX) menor a la relación Na/V empleada en el gel de

síntesis. En cambio, en los catalizadores sintetizados a partir de acetato de sodio (**NA-ACE-z**), la relación molar Na/V presente en los catalizadores es similar a la relación Na/V en el gel de síntesis. Por lo tanto, la incorporación de iones Na^+ dentro de la estructura cristalina del V_2O_5 está favorecida por el empleo de acetato de sodio en el gel de síntesis. Esto podría deberse al hecho de que la presencia de acetato en el gel de síntesis podría favorecer una reducción parcial de las especies V^{5+} de la estructura del V_2O_5 , formándose especies V^{4+} , lo que facilitaría la incorporación de los iones Na^+ .

También, se puede observar que, independientemente del precursor metálico utilizado, cuando la relación real Na/V corresponde con la relación estequiométrica del bronce monoclínico que se quiere sintetizar, $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, dicha fase es mayoritaria. Esto explica que el bronce $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ se forme mayoritariamente en los catalizadores NA-CL-51, NA-CL-85 y NA-ACE-17 (donde la relación atómica Na/V del sólido es próximo a 0,17). Sin embargo, en aquellos materiales en los que se observa una menor relación Na/V ($\text{Na}/\text{V} < 0,17$), la fase cristalina mayoritaria es V_2O_5 , mientras que si la relación Na/V es mayor de 0,17 aparece la presencia de la fase cristalina del vanadato ($\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$).

Por otro lado, en la **Tabla 4.2** se muestran los resultados obtenidos mediante TPR- H_2 : i) H_2 consumido, y ii) temperatura para alcanzar el consumo máximo de hidrógeno (TCM). Comparativamente se han incluido los resultados obtenidos para el óxido de vanadio puro. Estos resultados sugieren que los catalizadores Na-V-O muestran una reducibilidad menor (en términos de temperatura e hidrógeno consumido) que el observado para el V_2O_5 puro. En efecto, los picos de reducción se desplazan hacia mayores temperaturas cuando se incrementa el contenido de sodio en los catalizadores. Pero, debemos recordar que, en el caso de los catalizadores NA-CL-51, NA-CL-85 y NA-ACE-17 se observó un máximo relativo a 500 °C que probablemente corresponde a las especies más reactivas de la superficie del bronce (**Figura 3.10**).

4.3.1.1. Estudio catalítico

A continuación, estudiamos los resultados catalíticos de los catalizadores Na-V-O durante la reacción de oxidación parcial de H_2S a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas. Con fines comparativos, estudiaremos también las propiedades catalíticas del V_2O_5 ortorrómbico puro.

La **Figura 4.3** muestra la variación de la conversión H_2S frente al tiempo de reacción para los catalizadores preparados a partir de cloruro sódico (serie **NA-CL-z**, **Fig. 5.3-A**) y para los preparados con acetato de sodio (serie **NA-ACE-z**, **Fig. 5.3-B**).

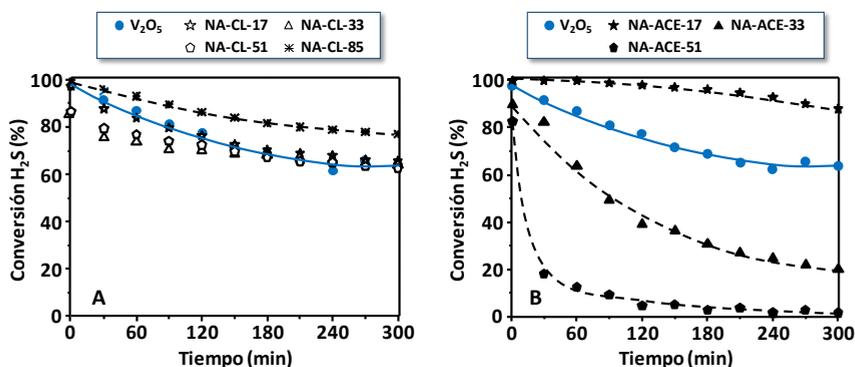


Figura 4.3. Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción para los catalizadores Na-V-O: A) Serie **NA-CL-z**; y B) Serie **NA-ACE-z**. Con fines comparativos se han incluido los resultados para el óxido de vanadio puro (V_2O_5).

La actividad catalítica de los catalizadores de la serie **NA-CL-z** es similar a la observada para el catalizador de óxido de vanadio (V_2O_5), siendo mayor para el catalizador con mayor relación Na/V (catalizador NA-CL-85). En cambio, en los catalizadores de la serie **NA-ACE-z** (**Figura 4.3-B**) se observa que la conversión de sulfuro de hidrógeno depende de la relación Na/V: la conversión de sulfuro de hidrógeno disminuye a medida que aumenta la relación Na/V, siendo el catalizador NA-ACE-51 menos activo.

Con respecto a la selectividad de los productos de reacción, el azufre fue el producto mayoritario (con una selectividad mayor del 90%), mientras que el SO_2 se ha observado en todos los casos como un producto minoritario de reacción, pues trata de un producto de combustión del azufre.

En la **Figura 4.4** se muestra la variación de la selectividad al producto minoritario (SO_2) con el tiempo de reacción. En general, se observa que la selectividad a SO_2 disminuye con el tiempo de reacción, pero, también disminuye con el aumento de la relación Na/V del catalizador (independientemente del precursor de sodio empleado), mostrando selectividades a SO_2 menores del 2% (es decir, selectividades a azufre superiores al 98%) a partir de 60 min de reacción.

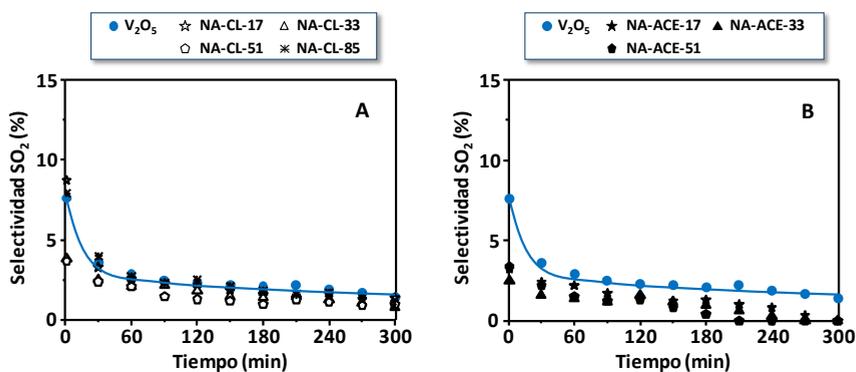


Figura 4.4. Valores de la selectividad a SO_2 en función del tiempo de reacción de los catalizadores Na-V-O: A) Serie **NA-CL-z**; y B) Serie **NA-ACE-z**. Con fines comparativos se muestra los resultados para el V_2O_5 .

Sin embargo, dado que la selectividad a azufre y la posible extensión de la reacción de combustión de azufre a SO_2 dependen de la conversión de sulfuro de hidrógeno, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de la selectividad a azufre elemental (producto de interés) frente a la conversión de H_2S (**Figura 4.5**). En general, se puede observar que los catalizadores que mostraron mayoritariamente la fase del bronce $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (es decir, los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17) son

los más selectivos, con una selectividad a azufre mayor del 97 % para una conversión de H₂S del 90 %.

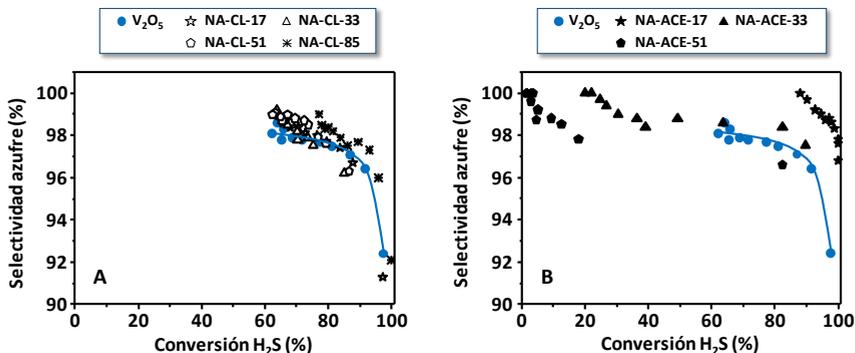


Figura 4.5. Valores de selectividad a azufre en función de la conversión de H₂S para los catalizadores Na-V-O: A) Serie **NA-CL-z**; y B) Serie **NA-ACE-z**. Con fines comparativos se representa los resultados para el V₂O₅.

A la vista de los resultados catalíticos obtenidos, resulta evidente que la fase activa y selectiva para la formación de azufre elemental es el bronce de vanadio β -Na_{0,33}V₂O₅, mostrando los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17 la mayor conversión y selectividad respecto del óxido de vanadio puro (V₂O₅). Además, en todos los catalizadores, al igual que para el V₂O₅ e independientemente de las fases cristalinas que tengan, se observa una disminución inicial de la conversión H₂S a cortos tiempos de reacción hasta alcanzar una estabilidad del catalizador (el cual se observa para tiempos de unas tres horas de reacción), esto se debe a la reducción parcial de los centros activos de los catalizadores durante la oxidación de H₂S. Esta pérdida de actividad inicial es mucho mayor para el catalizador NA-ACE-51, cuya fase cristalina mayoritaria es el vanadato Na₂V₆O₁₆.

4.3.1.2. Caracterización de los catalizadores Na-V-O antes de la reacción

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores Na-V-O frescos, tanto por resonancia paramagnética electrónica

(EPR) como por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), con el fin de conocer la naturaleza de las especies vanadio en los catalizadores estudiados.

En la **Figura 4.6-A** se presentan los espectros EPR de los catalizadores Na-V-O más representativos. En todos ellos se observa la señal isotrópica típica de las especies V^{4+} (d^1) a 3450 G, donde el valor de los factores de Landé ($g_{||}$ y g_{\perp}) son similares ($g = 1,96$). Esta señal se debe a que el vanadio +4 tiene simetría axial y su espectro consiste en dos picos a $g_{||} = 1,95$ y $g_{\perp} = 1,98$. Pero, dado que el vanadio tiene un isótopo estable mayoritario (^{51}V con $I = 7/2$), cada pico ($g_{||}$ y g_{\perp}) se desdobra en $(2I + 1)$ líneas. Sin embargo, debido a que la constante de acoplamiento hiperfina A es muy grande y, dado que existe interacción spin-spin entre las especies de V^{4+} cercanas, no se observa la estructura hiperfina dando lugar a la superposición de las líneas $g_{||}$ con g_{\perp} (causando un efecto llamado overshoot) [68].

También, en dicha figura se observa que la intensidad de la señal para el catalizador NA-ACE-17 es el doble respecto a los catalizadores preparados a partir de cloruro sódico (serie **NA-CL-z**), lo que sugiere que el catalizador NA-ACE-17 posee una mayor concentración de especies V^{4+} .

Por otra parte, a partir de los datos de espectroscopia XPS estudiaremos la composición química en la superficie de los catalizadores, así como el estado de oxidación en el que se encuentra los átomos de vanadio. En la **Figura 4.6-B** se muestran los espectros XPS en la región V $2p_{3/2}$. Es conocido que el V_2O_5 usado en reacción (el cual muestra por DRX la formación de la fase V_4O_9) presenta dos contribuciones, a 517,7 eV y 515,6 eV, los cuales se han asignado a especies V^{5+} y V^{4+} , respectivamente [55].

En el caso de los catalizadores Na-V-O, los espectros XPS de la señal V $2p_{3/2}$ se pueden deconvolucionar en dos componentes: i) una banda intensa, centrada a 517,5-517,7 eV (asignado a las especies de V^{5+}); y ii) una segunda banda cuya intensidad es débil, localizado entre 516-516,3 eV, indicando la presencia minoritaria

de especies V^{4+} en los catalizadores [69]. La relación V^{4+}/V^{5+} en la superficie de los catalizadores se muestran en la **Tabla 4.3**. En general, un aumento del contenido de sodio en la superficie de los catalizadores favorece un incremento de la relación V^{4+}/V^{5+} , alcanzando un valor de 0,2 para el catalizador NA-CL-85 y de 0,32 para el catalizador NA-ACE-17.

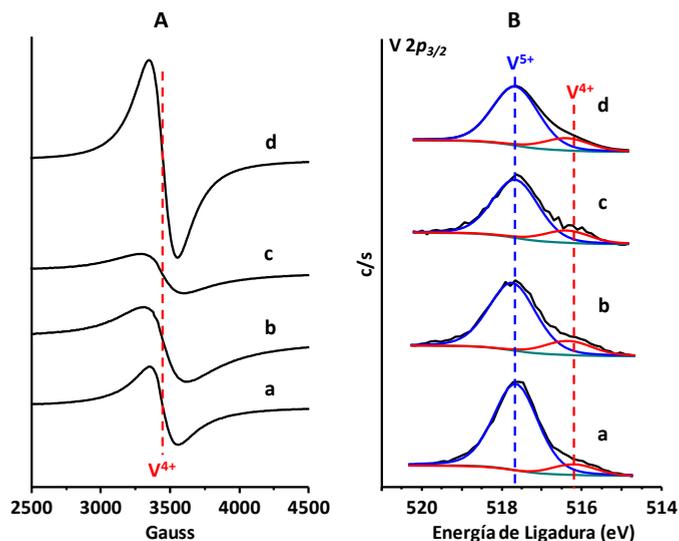


Figura 4.6. Espectros EPR (A) y XPS de la señal $V 2p_{3/2}$ (B), de los catalizadores Na-V-O: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-85; y d) NA-ACE-17.

Es conocido que, la relación atómica V^{4+}/V^{5+} en la estructura monoclinica del bronce de vanadio $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ es de 1/5 [70]. Por tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos por XPS, podemos concluir que los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17 presentan relaciones V^{4+}/V^{5+} similares o ligeramente superiores al bronce de vanadio $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, lo que, de acuerdo con los resultados de DRX, confirman la presencia mayoritaria del bronce de vanadio (**Tabla 4.2**).

Por otro lado, en la **Tabla 4.3** se observa que los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17 presentan contenidos de sodio similares ($\text{Na}/\text{V} = 0,16$) y composiciones

químicas en la superficie semejantes, aunque con una relación V^{4+}/V^{5+} algo diferente. En ese sentido, el catalizador preparado a partir del acetato de sodio presenta mayor contenido de V^{4+} ($V^{4+}/V^{5+} = 0,32$).

Tabla 4.3. Resultados XPS de los catalizadores Na-V-O

Catalizador	Relación atómica		Energías de Ligadura (eV) ^[a]			Relación V^{4+}/V^{5+}
	O/V/Na	Na/V	O 1s	Na 1s	V $2p_{3/2}$	
NA-CL-17	71/27/2	0,07	530,5 (88%)	1071,5	516,2 (11%)	0,12
			532,2 (9%)		517,7 (89%)	
			534 (3%)			
NA-CL-33	70/26/4	0,13	530,4 (86%)	1071,5	516,3 (16%)	0,19
			531,9 (11%)		517,7 (84%)	
			533,8 (3%)			
NA-CL-85	71/25/4	0,16	530 (76%)	1071,2	516,1 (17%)	0,20
			531,4 (17%)		517,5 (83%)	
			533,3 (7%)			
NA-ACE-17	72/24/4	0,16	530 (77%)	1071,1	516 (23%)	0,32
			531,3 (17%)		517,5 (77%)	
			533,3 (6%)			

^a En paréntesis, porcentaje de cada tipo de especie.

Por tanto, de acuerdo con los resultados de EPR (contenidos globales de especies V^{4+}) y de XPS (contenidos superficiales de especies V^{4+}), podemos concluir que la reducción parcial de las especies V^{5+} en los sólidos promovidos con sodio va en paralelo con la incorporación de iones Na^+ en la estructura del V_2O_5 , los cuales parecen estar favorecidos cuando el catalizador se ha sintetizado en presencia de acetato de sodio (NA-ACE-17), facilitando la síntesis del bronce β - $Na_{0,33}V_2O_5$ con una concentración de especies V^{4+} algo mayor que el resto de catalizadores, tanto en el interior de la estructura como en la superficie del catalizador.

4.3.1.3. Caracterización de los catalizadores Na-V-O después de la reacción

En estudios realizados anteriormente, se observó que el V_2O_5 ortorrómbico se transforma selectivamente a V_4O_9 durante la oxidación parcial de H_2S , siendo dicha fase activa y selectiva en la reacción [38, 39]. Por esta razón, es interesante estudiar la naturaleza de las fases cristalinas en los catalizadores Na-V-O después de los ensayos catalíticos con el fin de conocer la estabilidad de las fases cristalinas durante la reacción de oxidación parcial de H_2S . Para ello, se ha estudiado tanto la naturaleza de las fases cristalinas como las características superficiales de los catalizadores usados en reacción, a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h.

En la **Figura 4.7** se muestran comparativamente los difractogramas de rayos-X de los catalizadores Na-V-O usados en la oxidación de sulfuro de hidrógeno. Con fines comparativos, se ha incluido, además, el difractograma del óxido de vanadio (V_2O_5) después de reacción, el cual, de acuerdo con resultados previos [39], resultó ser la fase V_4O_9 .

En todos los catalizadores Na-V-O usados se observa que las fases cristalinas del bronce $\beta\text{-Na}_{0,33}V_2O_5$ y del vanadato $Na_2V_6O_{16}$ son estables después de reacción, mientras que el V_2O_5 se transforma en V_4O_9 durante la oxidación de H_2S .

En la **Figura 4.8** se muestran los espectros XPS de la región V $2p_{3/2}$ y S $2p_{3/2}$ de los catalizadores usados que resultaron más activos y selectivos en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno (es decir, las muestras NA-CL-85 y NA-ACE-17). En la región V $2p_{3/2}$ (**Figura 4.8-A**) se observa que, en la superficie de ambos catalizadores, al igual que para los catalizadores frescos, existen especies de vanadio +5 y +4. Pero, la relación V^{4+}/V^{5+} obtenida para los catalizadores usados (**Tabla 4.4**) aumenta respecto de los valores alcanzados en los materiales frescos (**Tabla 4.3**).

Por otro lado, los espectros XPS obtenidos en la región S $2p_{3/2}$ (**Figura 4.8-B**) muestran dos contribuciones a 163-165 eV y 168-170 eV, asignadas a las especies de

azufre elemental y sulfatos adsorbidas en la superficie de los catalizadores, respectivamente [39, 55].

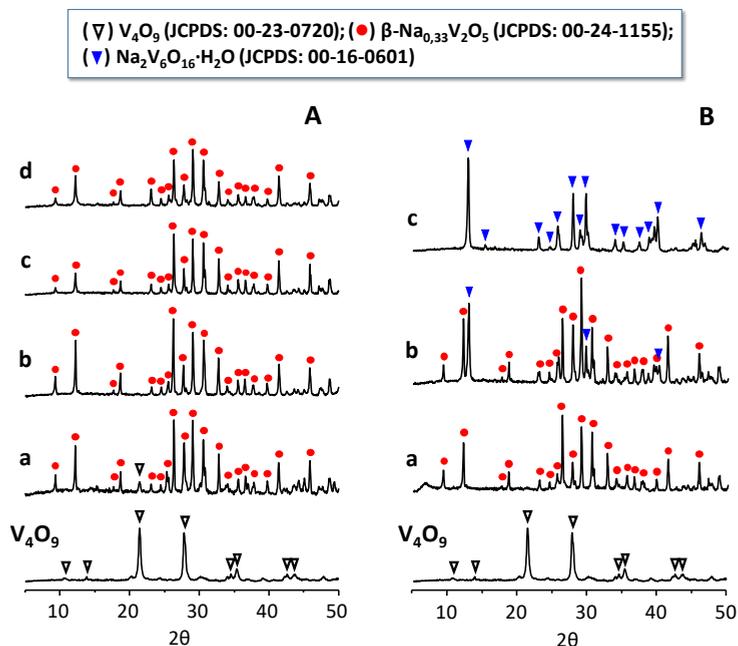


Figura 4.7. DRX de los catalizadores Na-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S . A) Serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; y d) NA-CL-85. B) Serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-17; b) NA-ACE-33; y c) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el DRX de la fase V_4O_9 .

Por otro lado, tanto en los espectros XPS de la región $S\ 2p_{3/2}$ (**Figura 4.8-B**) como en la **Tabla 4.4** se observa que el catalizador NA-CL-85 presenta una concentración de azufre elemental depositado en su superficie mayor que en el catalizador NA-ACE-17. Pero, además, el porcentaje de especies sulfatos en el catalizador NA-CL-85 (92%) es también mayor respecto del catalizador NA-ACE-17 (73%), lo que explicaría la mayor desactivación observada en el catalizador NA-CL-85 durante la oxidación de H_2S .

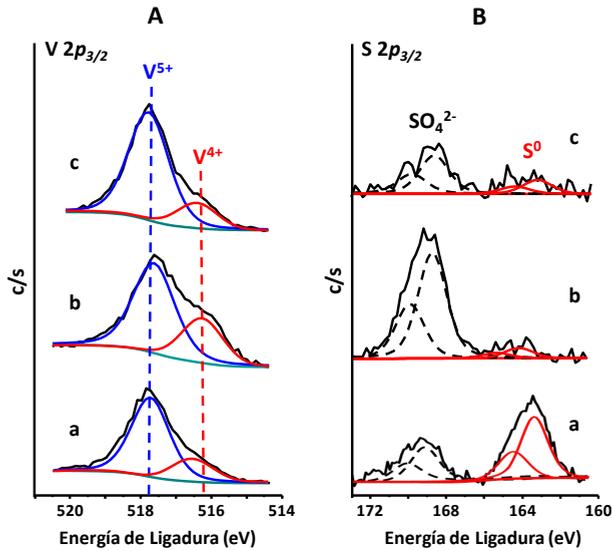


Figura 4.8. Espectros XPS de la señal V $2p_{3/2}$ (A) y S $2p_{3/2}$ (B), de los catalizadores: V_2O_5 (a); NA-CL-85 (b); y NA-ACE-17 (c) después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S .

Tabla 4.4. Resultados XPS de los catalizadores Na-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S

Catalizador	XPS catalizador usado						
	O/V/Na/S	Na/V	V $2p_{3/2}$	O 1s	S ²⁻	S ⁰	SO ₄ ²⁻
V_2O_5 (V_4O_9) ^[a]	-	0	516,4 (29%) 517,7 (71%)	530,6 (77%) 531,7 (18%) 533,2 (5%)	0%	66%	34%
NA-CL-85	68/24/4/4	0,18	516,3 (31%) 517,6 (69%)	530,2 (66%) 531,7 (25%) 533,3 (8%)	0%	8%	92%
NA-ACE-17	67/31/1/1	0,04	516,4 (27%) 517,8 (73%)	530,3 (76%) 531,5 (18%) 533 (6%)	0%	27%	73%

^a El catalizador V_2O_5 es en realidad V_4O_9 después de reacción.

Por lo tanto, la fase cristalina del bronce $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ es estable en condiciones de reacción y la relación $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ aumenta durante la reacción de oxidación, favoreciendo un aumento de la concentración de pares $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$ superficial debido a la reducción parcial de los pares $\text{V}^{5+}\text{-O-V}^{5+}$.

4.3.1.4. Discusión de los resultados

Los resultados catalíticos, junto a los datos de espectroscopia y difracción, ha demostrado que los catalizadores que presentan como fase cristalina principal el bronce $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (NA-CL-85 y NA-ACE-17) son estables, activos y selectivos a la formación de azufre elemental (con selectividad a azufre mayor del 98% para una conversión de H_2S del 90%).

En el bronce de vanadio monoclinico $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (**Figura 4.9**), los cationes Na^+ se encuentran localizados dentro de los túneles y canales de la red V-O-V del pentóxido de vanadio, dando lugar a la formación de enlaces $\text{Na}^+\cdots\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$ dentro de la estructura [71]. Estos pares $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$, al igual que para el V_4O_9 , son centros activos y selectivos a la formación de azufre elemental ya que disminuye la oxidación consecutiva del azufre a SO_2 [38].

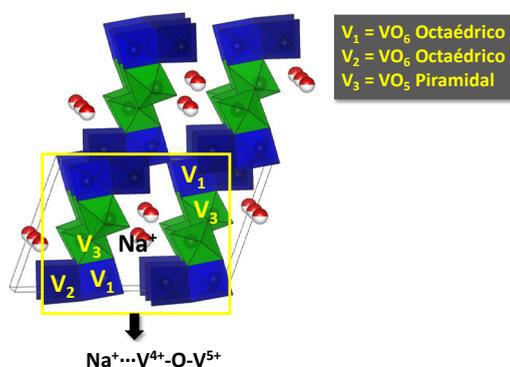


Figura 4.9. Estructura cristalina del $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$.

En el catalizador NA-CL-85 se observó que la conversión de H₂S y selectividad a SO₂ inicial decae durante las tres primeras horas, hasta alcanzar estabilidad catalítica. Esto se debe a que, durante la reacción de oxidación, al igual que para el V₂O₅, se produce la reducción parcial de los pares V⁵⁺-O-V⁵⁺ de la superficie aumentando la concentración de pares V⁴⁺-O-V⁵⁺.

Por otro lado, el catalizador preparado a partir del acetato sódico (NA-ACE-17) presenta mayor concentración de especies V⁴⁺ en la superficie, es decir, mayor número de centros activos V⁴⁺-O-V⁵⁺ debido a que el acetato favorece la reducción de las especies V⁵⁺ durante la síntesis, dando lugar a la formación de un bronce de vanadio con mayor centro activos (V⁴⁺-O-V⁵⁺). Esto explicaría por qué el catalizador NA-ACE-17 es más activo (cuya conversión de H₂S es mayor del 90%), más selectivo a azufre (mostrando bajo porcentaje de especies sulfatos en la superficie tras reacción) y, a su vez, más estable catalíticamente con respecto al NA-CL-85.

4.3.2. Oxidación parcial de H₂S con catalizadores Ag-V-O

En la **Tabla 4.5** se presentan, de forma comparativa, las características de los catalizadores Ag-V-O empleados en los estudios de la reacción de oxidación selectiva de H₂S. Independientemente del precursor de síntesis utilizado (AgCl, AgNO₃ o Ag(CH₃COO)), la relación atómica Ag/V presente en los catalizadores (determinado por EDX) es igual a la utilizada en el gel de síntesis. Sin embargo, las fases cristalinas que muestran los catalizadores por DRX dependen del precursor utilizado.

Así, los catalizadores sintetizados a partir de cloruro de plata (serie **AG-CL-z**) presenta la fase cristalina del bronce de vanadio β-Ag_{0,333}V₂O₅ junto al V₂O₅ y Ag metálica. En cambio, los catalizadores preparados a partir de AgNO₃ (serie **AG-NIT-z**) tienen como fase cristalina mayoritaria el bronce β-Ag_{0,333}V₂O₅. Por otro lado, los catalizadores sintetizados a partir de acetato de plata (serie **AG-ACE-z**) muestran la fase del bronce mayoritariamente cuando la relación Ag/V en el gel de síntesis es mayor de 0,09. Además, tanto en la serie **AG-NIT-z** como en la serie **AG-ACE-z** se

observa la formación de la fase $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ cuando la relación Ag/V en el gel de síntesis es mayor de 0,17. Por tanto, la síntesis de la fase cristalina del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ está favorecida por el empleo de AgNO_3 o $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$, pero está poco favorecida con el empleo de AgCl . Estas diferencias se deben a la mayor solubilidad de las sales AgNO_3 o $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ y la mayor incorporación del catión Ag^+ en la estructura cristalina del V_2O_5 durante la síntesis.

Tabla 4.5. Características generales de los catalizadores Ag-V-O

Catalizador	Relación Ag/V		Fase cristalina mayoritaria	Fases cristalinas minoritarias	TPR-H ₂	
	Gel ^[a]	EDX ^[b]			TCM ^[c]	H ₂ consumido (mmol g ⁻¹) ^[d]
V ₂ O ₅	0	0	V ₂ O ₅	-	600-700	12,8
AG-CL-9	0,09	n.d.	V ₂ O ₅	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{Ag}$	680	7,2
AG-CL-17	0,17	0,17	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{Ag}$	452	11,7
AG-NIT-9	0,09	0,07	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	-	516	10,8
AG-NIT-17	0,17	0,18	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	-	403	11,5
AG-NIT-33	0,33	0,32	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$	350	11,1
AG-ACE-9	0,09	0,07	V ₂ O ₅	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	495	12,9
AG-ACE-17	0,17	0,16	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	-	420	11,8
AG-ACE-33	0,33	0,33	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$	367	11,0

^a Relación molar utilizado en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^c Temperatura de consumo máximo de hidrógeno (en °C).

^d H₂ consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

Por otro lado, en la **Tabla 4.5** se puede observar que la reducibilidad de los catalizadores Ag-V-O es mayor que la observada para el catalizador de óxido de vanadio (V₂O₅), presentando una menor temperatura para el máximo consumo de hidrógeno. Esto sugiere que la presencia de los cationes Ag⁺ dentro de la estructura de las fases $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ afecta a la reducibilidad de las especies activas V⁴⁺-O-V⁵⁺, siendo más reducibles. Por otra parte, en los catalizadores con $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$

podría darse también la reducción de los cationes Ag^+ a Ag metálica a una temperatura de, aproximadamente, 350 °C [72].

4.3.2.1. Estudio catalítico

Los resultados catalíticos durante la oxidación parcial de H_2S a 180 °C sobre los catalizadores Ag-V-O se muestran, de forma comparativa, en las **Figuras 4.10 a 4.12**.

En la **Figura 4.10** se muestra la variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción (para un tiempo total de reacción de 5 h). En todos los catalizadores, la actividad inicial decae durante las tres primeras horas de reacción, aunque se observa una cierta estabilidad para tiempos de reacción más largos. Sin embargo, se pueden observar ciertas diferencias en el comportamiento catalítico dependiendo del precursor de plata empleado en la síntesis de estos catalizadores.

En el caso de los catalizadores de la serie **AG-CL-z (Figura 4.10-A)**, estos son ligeramente más activos que el V_2O_5 , aumentando la actividad y estabilidad catalítica con la relación Ag/V. Esto se debe a que estos catalizadores presentan la fase β - $\text{Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$.

En cambio, en los catalizadores de la serie **AG-ACE-z (Figura 4.10-B)** la actividad depende de la relación atómica Ag/V: i) los catalizadores AG-ACE-9 y AG-ACE-17 son más activos que el V_2O_5 ; y ii) el catalizador AG-ACE-33 muestra una actividad catalítica muy inferior al V_2O_5 .

Por otro lado, los catalizadores de la serie **AG-NIT-z** presentan mayor actividad catalítica y mayor estabilidad que el V_2O_5 , siendo la conversión de H_2S ligeramente mayor para el catalizador AG-NIT-33 (**Figura 4.10-C**).

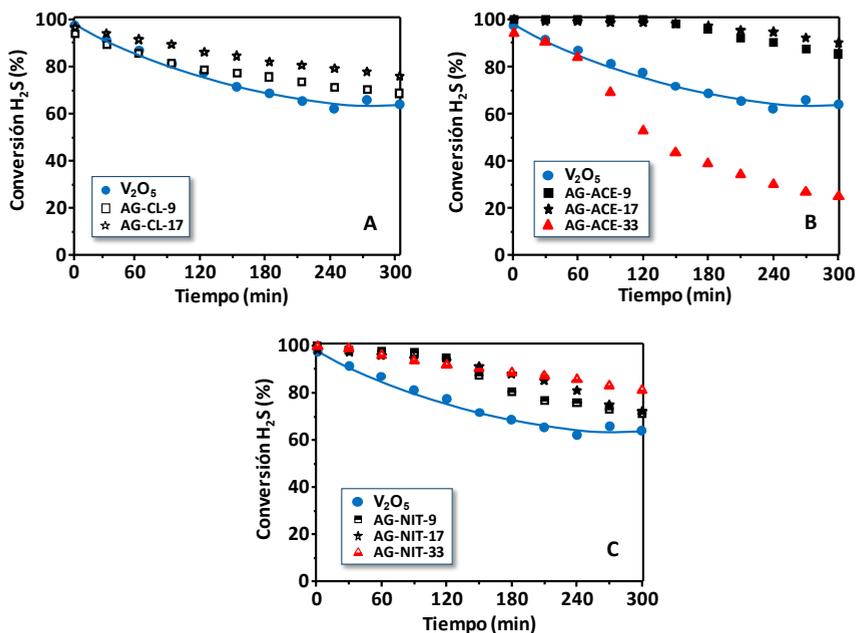


Figura 4.10. Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción para los catalizadores Ag-V-O: A) Serie **AG-CL-z**; B) Serie **AG-ACE-z**; y C) Serie **AG-NIT-z**. Con fines comparativos se han incluido los resultados para el V_2O_5 .

En todos los casos, los productos principales de la reacción de oxidación selectiva de H_2S sobre los catalizadores Ag-V-O son el azufre (producto mayoritario), y el dióxido de azufre (producto minoritario). En la **Figura 4.11** se presenta la variación de la selectividad a SO_2 en función del tiempo de reacción. En todos ellos, la selectividad a SO_2 disminuye inicialmente (durante, aproximadamente, los primeros 60 minutos de reacción), presentando todos los catalizadores de Ag-V-O selectividades a SO_2 similares al del V_2O_5 puro (menor del 5%) a tiempos de reacción superiores a 2 h.

Sólo en el caso de los catalizadores de la serie **AG-ACE-z** (**Fig. 4.11-B**) se observaron inicialmente selectividades a SO_2 de entre 10-20%.

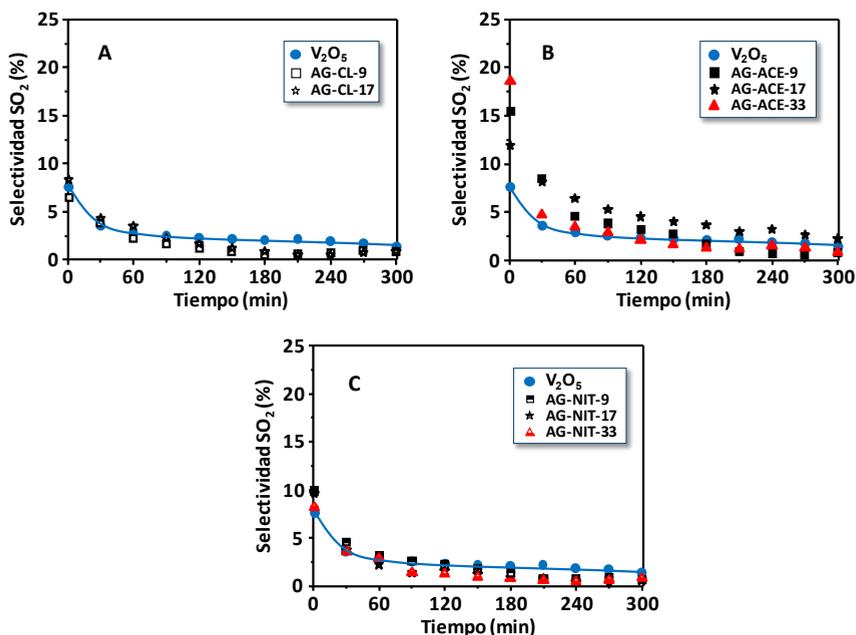


Figura 4.11. Valores de la selectividad a SO₂ en función del tiempo de reacción de los catalizadores Ag-V-O: A) Serie **AG-CL-z**; B) Serie **AG-ACE-z**; y C) Serie **AG-NIT-z**. Con fines comparativos se muestra los resultados para el V₂O₅.

Por otro lado, se ha estudiado la variación de la selectividad a azufre con la conversión de H₂S (**Fig. 4.12**), encontrando diferencias significativas dependiendo del precursor metálico usado en la síntesis de los catalizadores Ag-V-O.

En el caso de los catalizadores de la serie **AG-CL-z** (**Fig. 4.12-A**), se observa que, para una conversión de H₂S determinada, la selectividad a azufre es similar a la observada para el V₂O₅, independientemente de la relación atómica Ag/V. En cambio, los catalizadores de la serie **AG-NIT-z** (**Figura 4.12-C**) presentan una selectividad a azufre mayor del 95% para una conversión de H₂S del 90%, disminuyendo a mayor conversión.

Por otro lado, la selectividad a azufre para los catalizadores **AG-ACE-z** (**Figura 4.12-B**) depende de la relación atómica Ag/V, decreciendo la selectividad a azufre

(para un 90% de conversión de H_2S) de acuerdo con: AG-ACE-9 (99%) > AG-ACE-17 (97%) > V_2O_5 (96%) > AG-ACE-33 (95%). Además, la selectividad a azufre disminuye hasta el 85% para una conversión de H_2S del 100%.

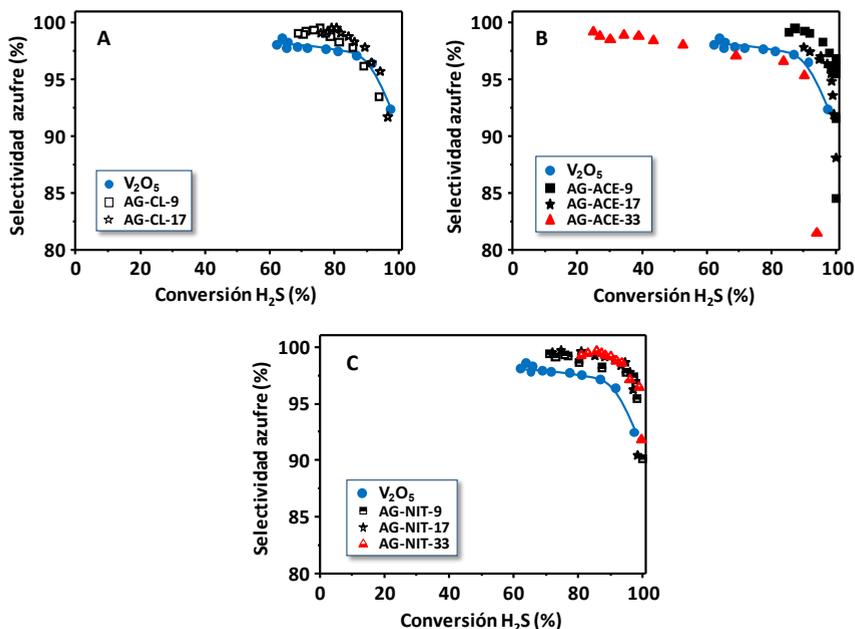


Figura 4.12. Valores de selectividad a azufre en función de la conversión de H_2S para los catalizadores Ag-V-O: A) Serie **AG-CL-z**; B) Serie **AG-ACE-z**; y C) Serie **AG-NIT-z**. Con fines comparativos se representa los resultados para el V_2O_5 .

Tras estudiar los resultados catalíticos, los catalizadores preparados a partir de nitrato de plata (AG-NIT-z) y acetato de plata (AG-ACE-z), con una relación atómica Ag/V entre 0,09 y 0,33; son más activos y selectivos para la formación de azufre que el catalizador V_2O_5 ortorrómbico. Esto podría deberse a que estos catalizadores muestran de forma mayoritaria la presencia del bronce de vanadio, $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$.

En cambio, los catalizadores preparados a partir de cloruro de plata (AG-CL-z) muestran un comportamiento similar al V_2O_5 puro debido a que presentan de forma mayoritaria cristales de V_2O_5 junto al bronce de vanadio.

4.3.2.2. Caracterización de los catalizadores Ag-V-O antes de la reacción

Para entender mejor el comportamiento catalítico de los catalizadores Ag-V-O, se ha estudiado el estado de oxidación en la que se encuentra las especies de plata y vanadio en los catalizadores. Para ello, se han empleado la resonancia paramagnética electrónica (EPR) y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para los catalizadores más representativos: AG-NIT-17, AG-NIT-33, AG-ACE-17 y AG-ACE-33. Con fines comparativos, los resultados de estos catalizadores se han comparado con los obtenidos para el V_2O_5 y el V_4O_9 (fase resultante de la transformación del V_2O_5 en la reacción de oxidación selectiva de H_2S).

En la **Figura 4.13** se muestran los espectros EPR para los catalizadores Ag-V-O junto con el espectro del V_4O_9 . En los espectros de los catalizadores AG-NIT-17 y AG-ACE-17 se pueden ver claramente, al igual que para el V_4O_9 , la señal isotrópica con un factor $g = 1,96$ típica de las especies V^{4+} ($3d^1$). Por otro lado, en los espectros de los catalizadores AG-NIT-33 y AG-ACE-33 se observan la señal axial característica de iones Ag^+ (espín nuclear $I = 1/2$ con $(2I + 1)$ dos componentes hiperfinas $g_x \approx g_y > g_z$) centrada a 3450 G, interaccionado con las especies de V^{4+} , es decir, se muestra la señal hiperfina resultante de la interacción entre el electrón desapareado del V^{4+} ($3d^1$) con el spin nuclear de iones Ag^+ ($4d^9$) con el que está enlazado [73]. Por lo tanto, esto nos indica mayor concentración de enlaces $Ag^+ \cdots V^{4+} - O - V^{5+}$ dentro de la estructura cristalina de los catalizadores AG-NIT-33 y AG-ACE-33.

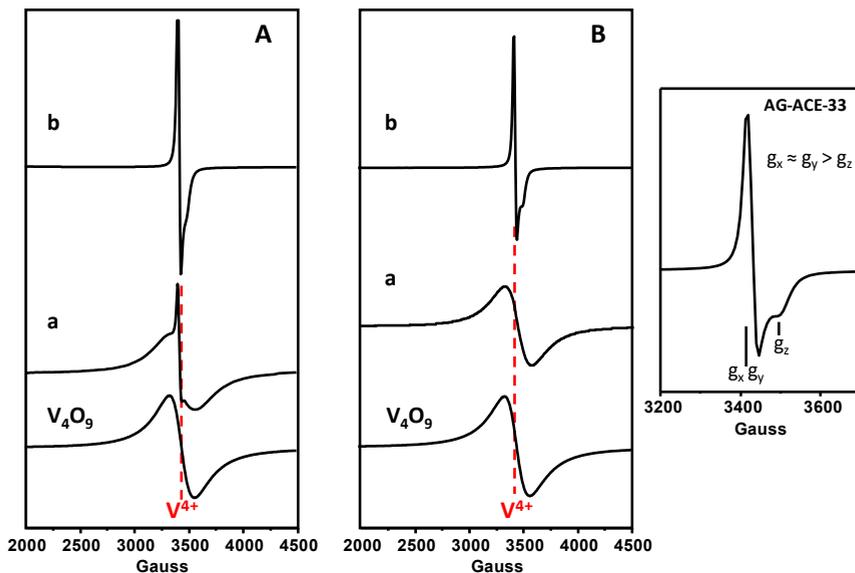


Figura 4.13. Espectros EPR de los catalizadores Ag-V-O. A) Serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-17; y b) AG-NIT-33. B) Serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-17; y b) AG-ACE-33. Con fines comparativos se muestra el espectro EPR de la fase V_4O_9 .

También se ha estudiado el estado de oxidación en la que se encuentra la plata y el vanadio en la superficie de los catalizadores. En la **Figura 4.14-A** y **Figura 4.14-B** se muestran los espectros XPS de la región Ag $3d$ y espectros de los electrones Auger (Ag MNN), respectivamente. En la región Ag MNN se observan dos picos, asignados a los electrones Auger Ag $M_5N_4N_4$ y Ag $M_4N_4N_4$, cuyos parámetros Auger (APs) se calculan a partir de las ecuaciones 1 y 2:

$$AP-3d_{5/2}, M_5N_4N_4 = BE \text{ Ag } 3d_{5/2} + KE \text{ Ag } M_5N_4N_4 \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$AP-3d_{5/2}, M_4N_4N_4 = BE \text{ Ag } 3d_{5/2} + KE \text{ Ag } M_4N_4N_4 \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde $BE \text{ Ag } 3d_{5/2}$ es la energía de ligadura (en eV) de la señal Ag $3d_{5/2}$, y $KE \text{ Ag } MNN$ la energía cinética de los electrones Auger Ag MNN. A través de los parámetros de Auger (APs) podemos distinguir la plata metálica (Ag^0) de la plata oxidada [74].

En la **Tabla 4.6** se muestran los valores de BE Ag $3d_{5/2}$ y APs de los electrones Ag $3d_{5/2}$, $M_5N_{45}N_{45}$ y Ag $3d_{5/2}$, $M_4N_{45}N_{45}$. Los valores de APs están comprendido entre 718,3-718,5 eV y 723,9-724,1 eV, por lo que nos indica que no existe plata metálica (Ag^0) en la superficie de los catalizadores. Además, los espectros de la región Ag $3d$ corresponden a un doblete simple típico de especies Ag^+ formando un óxido metálico, cuyo valor de la componente Ag $3d_{5/2}$ está entre 367,6-367,9 eV. Por lo tanto, la plata se encuentra en la superficie de los catalizadores como Ag^+ en la estructura cristalina del óxido mixto de vanadio [66].

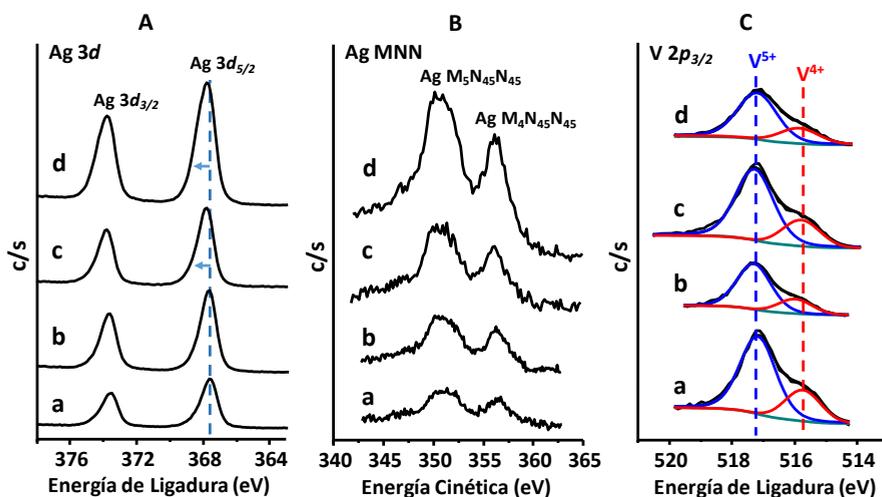


Figura 4.14. Espectros XPS de la señal Ag $3d$ (A), Ag MNN (B) y V $2p_{3/2}$ (C), de los catalizadores Ag-V-O: a) AG-NIT-17; b) AG-NIT-33; c) AG-ACE-17; y d) AG-ACE-33.

Con respecto al vanadio, se utilizó el doblete V $2p_{1/2}$ y V $2p_{3/2}$ en el análisis de los espectros. La deconvolución de la región V $2p_{3/2}$ (**Figura 4.14-C**) muestra la presencia de especies de vanadio con estados de oxidación +5 y +4, con los picos centrados a 517,2 eV y 515,7 eV, respectivamente.

Con relación a la concentración atómica superficial (ver **Tabla 4.6**), en todos los catalizadores se observa que la relación V^{4+}/V^{5+} es ligeramente superior a la

propuesta para el bronce de óxido de vanadio monoclinico ($V^{4+}/V^{5+} \approx 0,30$). Esto podría deberse a la mayor concentración de especies Ag^+ en la superficie de los catalizadores, lo que podría favorecer una mayor concentración de especies de vanadio parcialmente reducidas (V^{4+}) en la superficie del catalizador.

Tabla 4.6. Resultados XPS de los catalizadores Ag-V-O

Catalizador	Relación atómica		Energías de Ligadura (eV) ^[a]		
	O/V/Ag	Ag/V	O 1s	Ag 3d _{5/2}	V 2p _{3/2}
AG-NIT-17	66,5/26,8/6,8	0,25	529,9 (71%)	367,6	515,7 (27%)
			531,1 (23%)	718,5 (M ₅ N ₄₅ N ₄₅)	517,2 (73%)
			532,8 (5%)	724,1 (M ₄ N ₄₅ N ₄₅)	
AG-NIT-33	65,8/25,3/9	0,35	530,1 (79%)	367,7	516,2 (22%)
			531,4 (17%)	718,3 (M ₅ N ₄₅ N ₄₅)	517,5 (78%)
			533 (4%)	723,9 (M ₄ N ₄₅ N ₄₅)	
AG-ACE-17	69,5/25,4/5,1	0,20	530,3 (69%)	367,9	516,1 (25%)
			531,2 (25%)	718,4 (M ₅ N ₄₅ N ₄₅)	517,6 (75%)
			532,5 (5%)	724 (M ₄ N ₄₅ N ₄₅)	
AG-ACE-33	66/23,5/10,4	0,44	530,1 (73%)	367,8	515,9 (24%)
			531,1 (22%)	718,3 (M ₅ N ₄₅ N ₄₅)	517,2 (76%)
			532,3 (5%)	723,9 (M ₄ N ₄₅ N ₄₅)	

^a En paréntesis, porcentaje de cada tipo de especie.

Por lo tanto, a partir de los resultados de DRX, los cuales se confirman también con los resultados de EPR y XPS, se puede concluir que los catalizadores AG-NIT-17 y AG-ACE-17 muestran mayoritariamente el bronce de óxido de vanadio (β -Ag_{0,333}V₂O₅). Pero, además, se observa una concentración relativamente alta de enlaces $Ag^+ \cdots V^{4+} - O - V^{5+}$ en la superficie de los catalizadores.

Por otro lado, los catalizadores AG-NIT-33 y AG-ACE-33 (con una relación Ag/V alta) muestran una menor relación V^{4+}/V^{5+} respecto de los otros catalizadores Ag-V-O estudiados, probablemente debido a la presencia de la fase cristalina Ag_{1,2}V₃O₈.

4.3.2.3. Caracterización de los catalizadores Ag-V-O después de la reacción

Para entender mejor el comportamiento de los catalizadores Ag-V-O durante la reacción de oxidación parcial de H₂S, y conocer la estabilidad de las fases cristalinas, se ha estudiado la naturaleza de dichas fases cristalinas y la composición superficial de los catalizadores después del estudio catalítico. Con fines comparativos se incluyen los resultados obtenidos para el V₄O₉ (el cual se observa en el catalizador V₂O₅ usado en reacción).

En la **Figura 4.15** se muestran los resultados de DRX de los catalizadores usados en reacción (muestras AG-NIT-17, AG-NIT-33, AG-ACE-17 y AG-ACE-33). En todos ellos, se puede observar la presencia de la fase cristalina del bronce β-Ag_{0,333}V₂O₅, lo que indica que dicha fase cristalina es estable durante la reacción de oxidación de sulfuro de hidrógeno.

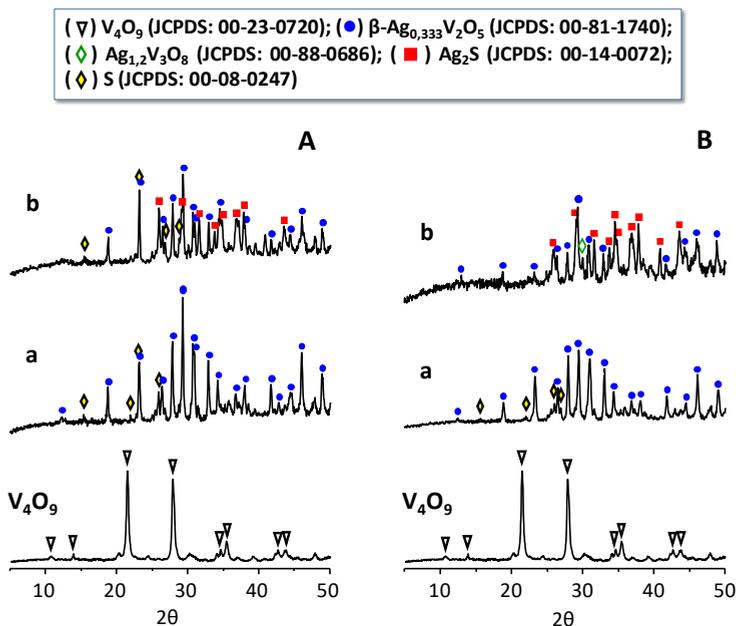


Figura 4.15. DRX de los catalizadores Ag-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrogeno. A) Serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-17; y b) AG-NIT-33. B) Serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-17; y b) AG-ACE-33. Se representa el V₄O₉ para comparar.

Pero, además, aparecen picos pequeños característicos del azufre elemental a $2\theta = 15,4; 21,9; 23,1; 25,9; 26,8$ y $27,8^\circ$ (JCPDS: 00-08-0247) debido a la formación de pequeños cristalitas de azufre durante la reacción. También en los catalizadores AG-NIT-33 y AG-ACE-33 se pueden observar picos de difracción característicos de la fase cristalina Ag_2S (JCPDS: 00-14-0072), a $2\theta = 26; 28,9; 31,5; 33,6; 34,4; 34,7; 36,6; 36,8; 37,1; 37,7; 40,7$ y $43,4^\circ$.

Por otro lado, en la **Figura 4.16** y en la **Tabla 4.7** se muestran los espectros y resultados cuantitativos de XPS, respectivamente, de los catalizadores AG-NIT-17, AG-ACE-17 y AG-ACE-33.

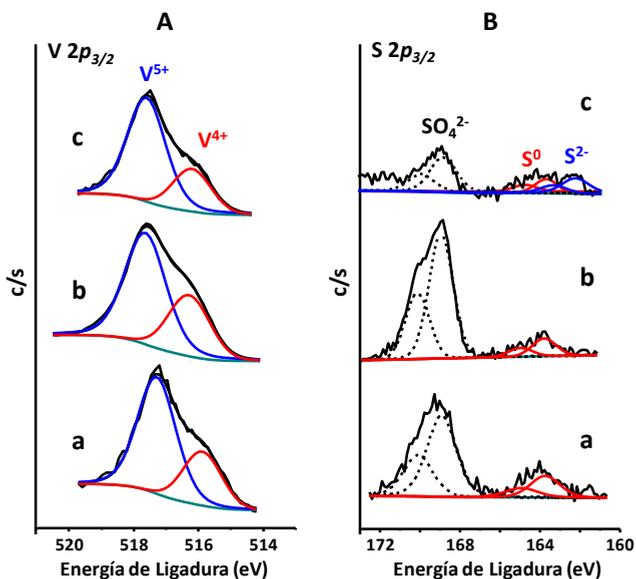


Figura 4.16. Espectros XPS de la señal V $2p_{3/2}$ (A) y S $2p_{3/2}$ (B), de los catalizadores Ag-V-O: a) AG-NIT-17; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33 después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S .

Al igual que para los catalizadores frescos, el espectro XPS en la región V $2p_{3/2}$ de los catalizadores usados (**Figura 4.16-A**) puede descomponerse en dos contribuciones, que de acuerdo con sus valores de energía de ligadura corresponden

a las especies de V^{4+} y V^{5+} . Además, se puede ver que la contribución asignada a las especies de V^{4+} aumenta en una proporción similar en todos los catalizadores (**Tabla 4.7**).

En la **Figura 4.16-B** se presentan los espectros XPS en la región $S\ 2p_{3/2}$ de los catalizadores usados. En ellos se puede observar dos componentes localizados a 168,3-168,6 eV (los cuales se han atribuido a especies de sulfatos) y 163,3-163,7 eV (asociado a azufre elemental). Por otro lado, en el catalizador AG-ACE-33 también se observa una banda a 162,0 eV, que podría deberse a especies sulfuro presente en la superficie del catalizador.

Por otra parte, la contribución atribuida al azufre elemental sobre el catalizador V_2O_5 usado (denominado como V_4O_9) es mayor que la contribución de las especies sulfato (**Tabla 4.7**). En cambio, en el caso de los catalizadores Ag-V-O, las especies sulfato representan la mayor contribución (en torno a 70-88%).

Tabla 4.7. Resultados XPS de los catalizadores Ag-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S

Catalizador	XPS catalizador usado						
	O/V/Ag/S	Ag/V	V $2p_{3/2}$	O 1s	S ²⁻	S ⁰	SO ₄ ²⁻
V_2O_5 (V_4O_9) ^[a]	-	0	516,4 (29%) 517,7 (71%)	530,6 (77%) 531,7 (18%) 533,2 (5%)	0%	66%	34%
AG-NIT-17	69/23/4/4	0,19	515,9 (30%) 517,3 (70%)	530,1 (65%) 531,5 (25%) 532,9 (10%)	0%	21%	79%
AG-ACE-17	70/25/3/3	0,11	516,4 (33%) 517,8 (67%)	530,5 (63%) 531,9 (27%) 533,3 (9%)	0%	12%	88%
AG-ACE-33	74/18/6/2	0,35	516,3 (27%) 517,7 (73%)	530,1 (63%) 531,6 (20%) 533,3 (10%) 534,9 (7%)	30%	0%	70%

^a El catalizador V_2O_5 es en realidad V_4O_9 después de reacción.

Por lo tanto, el estudio por DRX y XPS de los catalizadores usados sugiere que el bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ es una fase cristalina estable que, durante la reacción de oxidación parcial de H_2S mantiene la presencia de pares $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$, aunque la concentración de especies V^{4+} aumenta durante la reacción. Por otro lado, la fase $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ se transforma en $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ y Ag_2S durante la reacción de oxidación, lo que explicaría la baja actividad catalítica de la muestra AG-ACE-33 (con un 30% de Ag_2S en la superficie).

4.3.2.4. Discusión de los resultados

Los catalizadores AG-NIT-17 y AG-ACE-17, formados principalmente por el bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$, presentan gran número de enlaces $\text{Ag}^+\cdots\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$, por lo que muestra mayor reducibilidad con respecto al V_2O_5 y, por lo tanto, son catalizadores más activos que el V_2O_5 . Además, al igual que en el V_2O_5 , la actividad catalítica y la selectividad a SO_2 inicial decae durante las tres primeras horas de reacción y luego se estabiliza debido a que, al comienzo de la reacción, en la superficie de los catalizadores hay mayor número de pares $\text{V}^{5+}\text{-O-V}^{5+}$ responsable de la reoxidación del H_2S a SO_2 y con el tiempo se reducen parcialmente formando los pares $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$, estables y selectivos en la reacción de oxidación parcial de H_2S .

En cambio, los catalizadores formados mayoritariamente por $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ (AG-NIT-33 y AG-ACE-33) son menos estables y activos que el V_2O_5 debido a que se transforma en $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ y Ag_2S durante la reacción, y el Ag_2S formado se encuentra depositado en la superficie bloqueando los centros activos del catalizador y con ello desactivando la reacción de oxidación parcial de H_2S .

Por lo tanto, el bronce de vanadio monoclinico $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ es estable, activo y selectivo a la formación de azufre elemental con respecto al V_2O_5 , obteniéndose una selectividad a azufre mayor del 95% para una conversión del 90%.

4.3.3. Oxidación parcial de H₂S con catalizadores Ca-V-O

En este apartado se mostrarán los resultados catalíticos en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno para los catalizadores Ca-V-O, los cuales, de acuerdo con los resultados de DRX (Capítulo 3, Apartado 3.2.3), presentan mayoritariamente la fase cristalina del bronce monoclínico β -Ca_{0,17}V₂O₅, aunque, en algunos casos, se haya observado la presencia de otras fases (V₂O₅ y CaV₂O₆). En ese sentido, estudiaremos la influencia de los precursores de calcio (cloruro de calcio, acetato de calcio u oxalato de calcio) en el comportamiento catalítico de los materiales que presenta el bronce β -Ca_{0,17}V₂O₅.

En la **Tabla 4.8** se muestran, de forma comparativa, las características físico-químicas de los catalizadores estudiados. Para el caso de los catalizadores sintetizados a partir del cloruro de calcio (serie **CA-CL-z**), la relación atómica Ca/V determinado por EDX es menor a la empleada en el gel de síntesis.

Mientras que, en los catalizadores sintetizados a partir de las sales orgánicas (acetato y oxalato de calcio; series **CA-ACE-z** y **CA-OXA-z**, respectivamente), las relaciones atómicas Ca/V en los sólidos es similar a las usadas en el gel de síntesis. Por otro lado, los catalizadores de las series **CA-CL-z** y **CA-ACE-z** muestran la formación de la fase del vanadato CaV₂O₆, cosa que no ocurre en los catalizadores de la serie **CA-OXA-z**.

Por lo tanto, el empleo de acetato de calcio como precursor favorece la inserción del catión Ca²⁺ en la estructura del V₂O₅ formando el bronce, pero también el vanadato de calcio (**Tabla 4.8**). En cambio, el empleo del oxalato de calcio facilita la reducción parcial de especies V⁵⁺ a V⁴⁺ y la inserción de Ca²⁺ en la estructura del V₂O₅ durante la síntesis hidrotermal, favoreciendo la síntesis del bronce de vanadio monoclínico β -Ca_{0,17}V₂O₅ mayoritariamente cuando se emplean relaciones Ca/V > 0,09 debido a que es un agente altamente reductor en comparación con el acetato.

Tabla 4.8. Características generales de los catalizadores Ca-V-O

Catalizador	Relación Ca/V		Fase cristalina mayoritaria	Fases cristalinas minoritarias	TPR-H ₂	
	Gel ^[a]	EDX ^[b]			TCM ^[c]	H ₂ consumido (mmol g ⁻¹) ^[d]
V ₂ O ₅	0	0	V ₂ O ₅	-	600-700	12,8
CA-CL-17	0,17	0,08	V ₂ O ₅	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅ + CaV ₂ O ₆	745	3,5
CA-CL-51	0,51	0,10	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	CaV ₂ O ₆	724	9,7
CA-ACE-17	0,17	0,15	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	CaV ₂ O ₆	756	8,52
CA-ACE-33	0,33	0,27	CaV ₂ O ₆	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	619	8,47
CA-OXA-9	0,09	0,06	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	765	11,7
CA-OXA-17	0,17	0,15	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	-	618	9,42
CA-OXA-33	0,33	0,30	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	-	620	6,67

^a Relación molar utilizado en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^c Temperatura de consumo máximo de hidrógeno (en °C).

^d H₂ consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

En base a los resultados obtenidos por TPR-H₂ de los catalizadores Ca-V-O (Cap. 3, Apartado 3.2.3) se puede concluir que los catalizadores que presentan mayoritariamente la fase β-Ca_{0,17}V₂O₅ (es decir, los catalizadores CA-OXA-17 y CA-OXA-33) muestran una temperatura para el consumo máximo de hidrogeno (TCM) menor que el observado para el catalizador sin promotor (V₂O₅), lo que sugiere que la presencia de enlaces Ca²⁺...V⁴⁺-O-V⁵⁺ podría facilitar la reducción de las especies vanadio. En cambio, los catalizadores que presentan la fase del vanadato de calcio (CaV₂O₆) muestran una temperatura TCM mayor que la observada en el V₂O₅, lo que sugiere que las especies de vanadio en el vanadato de calcio son más estables frente a la reducción [75]. Por otro lado, el consumo de H₂ durante los experimentos TPR-H₂ es menor con respecto al V₂O₅ debido a la presencia de una concentración importante de especies V⁴⁺ en el bronce.

4.3.3.1. Estudio catalítico

Al igual que en los apartados anteriores, el estudio catalítico se ha llevado a cabo en las siguientes condiciones de reacción:

En la **Figura 4.17** se muestra la variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción para la oxidación de H_2S sobre los catalizadores Ca-V-O.

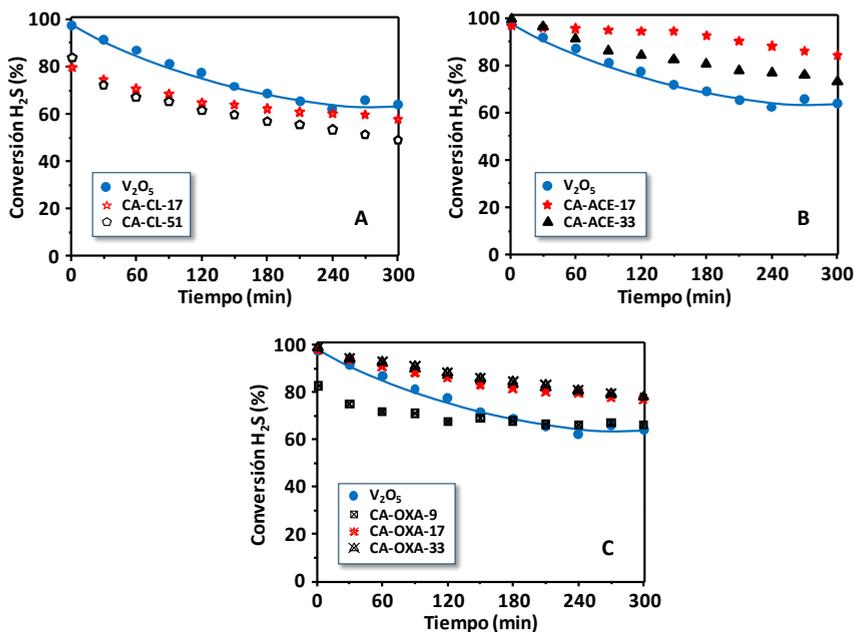


Figura 4.17. Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción para los catalizadores Ca-V-O: A) Serie **CA-CL-z**; B) Serie **CA-ACE-z**; y C) Serie **CA-OXA-z**. Con fines comparativos se han incluido los resultados para el V_2O_5 .

Los catalizadores de la serie **CA-CL-z** (**Figura 4.17-A**) muestran una actividad catalítica menor que la observada para el V_2O_5 . Por otro lado, los catalizadores de la serie **CA-ACE-z** (**Figura 4.17-B**) son más activos que el V_2O_5 .

Los catalizadores de la serie **CA-OXA-z** (Figura 4.17-C) son también más activos que el V_2O_5 , excepto el catalizador **CA-ACE-9** (que muestra valores de conversión semejantes al V_2O_5).

En todos los casos, los productos mayoritarios de reacción durante la reacción de oxidación de H_2S fueron el azufre elemental (mayoritario) y el SO_2 (minoritario). En la **Figura 4.18** se muestra la variación de la selectividad a SO_2 (el cual es un producto de combustión del azufre) con el tiempo de reacción.

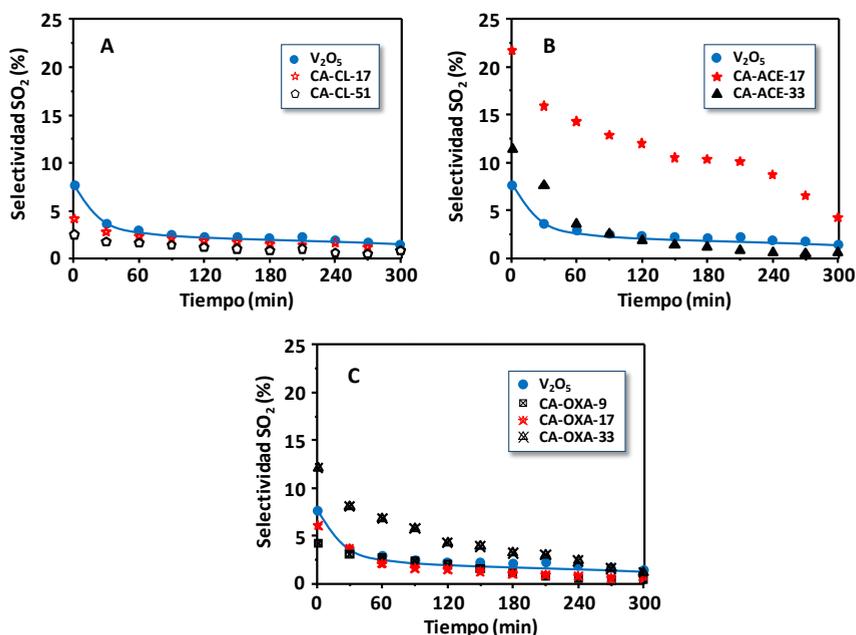


Figura 4.18. Valores de selectividad a SO_2 en función del tiempo de reacción de los catalizadores Ca-V-O: A) Serie **CA-CL-z**; B) Serie **CA-ACE-z**; y C) Serie **CA-OXA-z**. Con fines comparativos se muestra los resultados para el V_2O_5 .

En general, se observa que los catalizadores que presenta mayoritariamente la fase cristalina del bronce β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ (CA-ACE-17, CA-OXA-17 y CA-OXA-33) son

más selectivos a la formación de SO_2 (o menos selectivos a la formación de azufre elemental), aunque la selectividad a SO_2 disminuye con el tiempo de reacción.

Por otro lado, si consideramos la variación de la selectividad a azufre elemental frente a la conversión de H_2S (Figura 4.19) se observa que los catalizadores Ca-V-O presentan selectividades a azufre similares o menores a las observadas para el V_2O_5 .

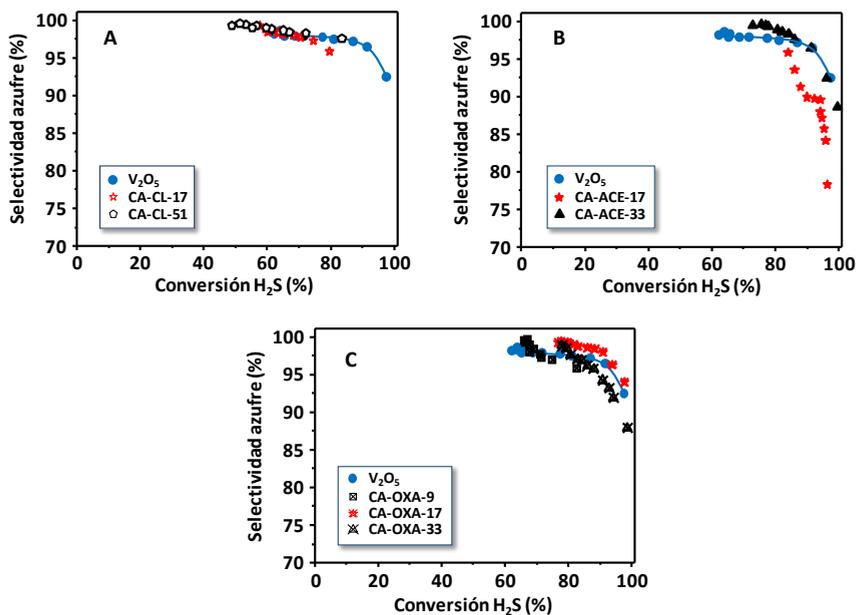


Figura 4.19. Valores de selectividad a azufre en función de la conversión de H_2S para los catalizadores Ca-V-O: A) Serie **CA-CL-z**; B) Serie **CA-ACE-z**; y C) Serie **CA-OXA-z**. Con fines comparativos se representa los resultados para el V_2O_5 .

Por lo tanto, en vista a los resultados catalíticos, los catalizadores que presenta principalmente la fase cristalina del bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ (CA-ACE-17, CA-OXA-17 y CA-OXA-33) son más activos. En cambio, la presencia de la fase del vanadato CaV_2O_6 en el catalizador disminuye la conversión de H_2S , esto podría deberse a que la reducibilidad de la fase CaV_2O_6 es menor en comparación al bronce.

En todos los casos se observó que la actividad inicial decae con el tiempo de reacción debido a la reducción parcial de los enlaces V^{5+} -O- V^{5+} superficiales a V^{4+} -O- V^{5+} .

En la **Figura 4.20** se representan los valores de conversión de H_2S frente a la temperatura de consumo máximo de hidrógeno (TCM), para tiempos de reacción de 120 (**Figura 4.20-A**) y 300 min (**Figura 4.20-B**). En dicha figura, se puede observar que aquellos catalizadores que presentaron la fase del bronce β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ (CA-OXA-17 y CA-OXA-33) son más activos a menores TCM, que aquellos que mostraban otras fases cristalinas. Esto sugiere que la mayor reducibilidad de dichos catalizadores influye de manera positiva en la actividad catalítica, y que por tanto la fase β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ es activa y selectiva para esta reacción.

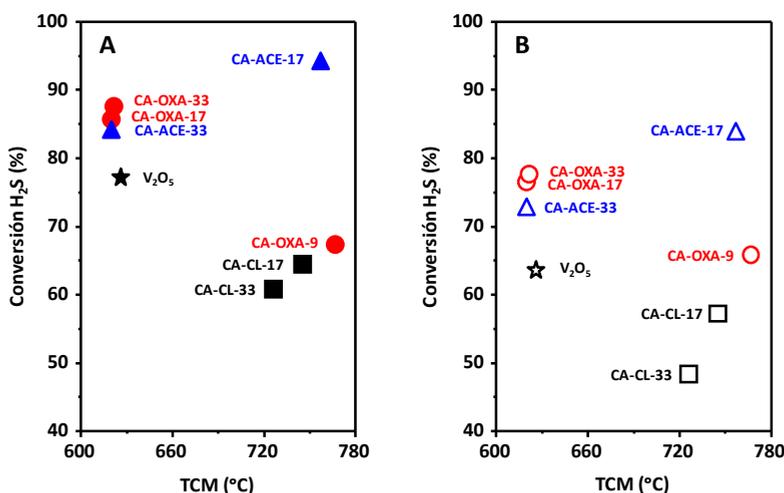


Figura 4.20. Valores de conversión H_2S (%), para un tiempo de reacción de 120 min (A) y 300 min (B), en función de la temperatura de consumo máximo de hidrógeno (TCM) para los catalizadores Ca-V-O. Con fines comparativos se representa el V_2O_5 .

Por otro lado, la selectividad a la formación de azufre elemental es menor para el caso de los catalizadores que presentan principalmente el bronce β - $Ca_{0,17}V_2O_5$, aunque dicha selectividad aumenta con el tiempo de reacción debido a la reducción parcial de los enlaces V^{5+} -O- V^{5+} superficiales.

4.3.3.2. Caracterización de los catalizadores Ca-V-O antes de la reacción

A continuación, estudiamos la composición química de los catalizadores más activos (CA-ACE-17, CA-OXA-17 y CA-OXA-33) y el estado de oxidación en que se encuentran los elementos que lo forman. Para ello usamos las técnicas de EPR y XPS.

En la **Figura 4.21-A** se muestran los espectros EPR de los catalizadores CA-ACE-17 y CA-OXA-17. En ambos casos, al igual que para el V_4O_9 , se observa la señal anisotrópica $g = 1,96$ típica de especies de V^{4+} (con especies V^{4+} próximas entre sí). También, se puede observar que la señal EPR para el catalizador CA-OXA-17 es mayor que la del CA-ACE-17, con valores de concentración de especies V^{4+} de 1,6% y 0,8% para el CA-OXA-17 y CA-ACE-17, respectivamente. Esto nos confirmaría que, realmente, el catalizador CA-OXA-17 presenta una mayor proporción del bronce β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ tal y como se había sugerido a partir de los resultados de DRX.

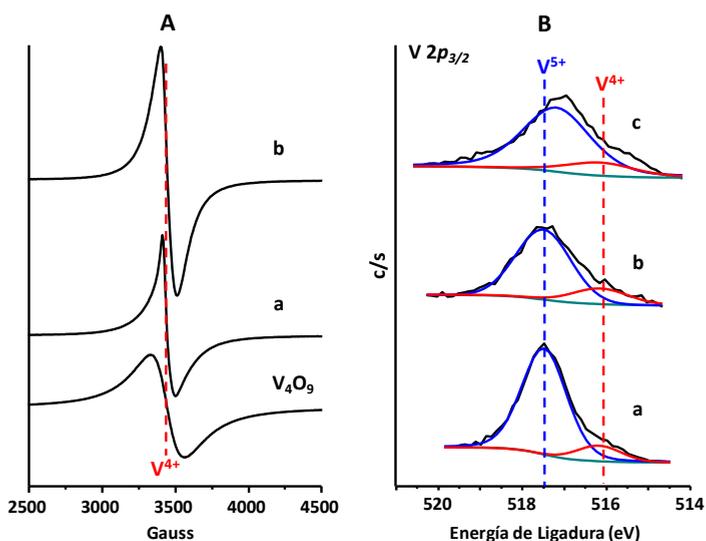


Figura 4.21. Espectros EPR (A) y XPS de la señal $V\ 2p_{3/2}$ (B), de los catalizadores Ca-V-O: a) CA-ACE-17; b) CA-OXA-17; y c) CA-OXA-33. Con fines comparativos se muestra el espectro EPR del V_4O_9 .

A partir de los espectros XPS de la región V $2p_{3/2}$ (**Figura 4.21-B**), se observa la presencia de vanadio con estado de oxidación +5 y +4 en la superficie de los catalizadores. Por otro lado, en la **Tabla 4.9** se muestra la proporción de especies vanadio en superficie. Los catalizadores CA-OXA-17 y CA-OXA-33 presentan una relación V^{4+}/V^{5+} próximo a 0,20 en la superficie de los catalizadores, confirmando la formación del bronce monoclinico β - $M_xV_2O_5$ [70]. El catalizador CA-ACE-17 presenta una relación V^{4+}/V^{5+} menor a 0,20 (probablemente debido a la presencia de la fase del vanadato CaV_2O_6).

Por otro lado, los espectros XPS de la señal Ca $2p_{3/2}$ muestran una banda a 347,1 eV (**Tabla 4.9**), lo que confirma la presencia de especies Ca^{2+} en la superficie de los catalizadores [76].

Tabla 4.9. Resultados XPS de los catalizadores Ca-V-O

Catalizador	Relación atómica		Energías de Ligadura (eV) ^[a]		
	O/V/Ca	Ca/V	O 1s	Ca $2p_{3/2}$	V $2p_{3/2}$
CA-ACE-17	71,1/24,2/4,7	0,19	529,9 (78%)	347,1	516,2 (12%)
			531,2 (15%)		517,5 (88%)
			532,7 (7%)		
CA-OXA-17	69,6/24,7/5,7	0,23	530,1 (75%)	347,5	516 (16%)
			531,2 (19%)		517,1 (84%)
			532,7 (6%)		
CA-OXA-33	70,5/21,3/8,2	0,39	530,1 (72%)	347,3	516,1 (18%)
			531,4 (18%)		517,5 (82%)
			532,8 (10%)		

^a En paréntesis, porcentaje de cada tipo de especie.

Por lo tanto, a partir del estudio de los resultados de EPR y XPS se concluye que los catalizadores CA-OXA-17 y CA-OXA-33 presenta principalmente una relación V^{4+}/V^{5+} similar a la observada para el bronce de vanadio monoclinico β - $Ca_{0,17}V_2O_5$.

4.3.3.3. Caracterización de los catalizadores Ca-V-O después de la reacción

Para conocer el comportamiento catalítico de los catalizadores Ca-V-O se ha estudiado tanto las fases cristalinas como el estado de oxidación del vanadio en la superficie de los catalizadores tras el estudio catalítico. A partir de los difractogramas de rayos-X (DRX) de los catalizadores usados (**Fig. 5.22**), se puede concluir que el bronce β - $\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ y el vanadato CaV_2O_6 son fases estables durante la reacción de oxidación.

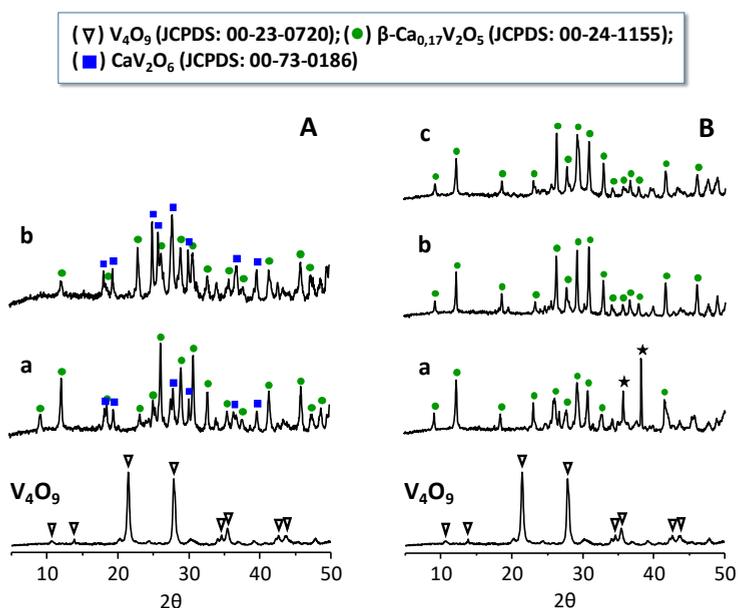


Figura 4.22. DRX de los catalizadores Ca-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrogeno. A) Serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-17; y b) CA-ACE-33. B) Serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; y c) CA-OXA-33. Se representa el V_4O_9 para comparar.

Por otro lado, en los espectros XPS de la señal $\text{V } 2p_{3/2}$ (**Figura 4.23-A**) se observa que, excepto para el catalizador CA-OXA-33, la relación $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ superficial aumenta respecto de la observada en los catalizadores frescos (**Tabla 4.10**). Por otro

lado, en el catalizador CA-OXA-33, se observa un aumento en la relación Ca/V superficial, lo que sugiere ciertos cambios durante la reacción.

Por otro lado, en la **Figura 4.23-B**, se muestran los espectros XPS para la región S $2p_{3/2}$. En ellos, se aprecia la presencia de bandas características de las especies sulfatos ($169,5\text{-}170,9\text{ eV}$) y azufre elemental ($163,7\text{-}165,3\text{ eV}$), si bien la proporción de especies sulfatos es mayor con respecto a la de azufre. Además, en la **Figura 4.23-C** vemos que la señal XPS del Ca $2p_{3/2}$ se desplaza a mayor energía de ligadura con valores en torno a 348 eV , característico de la formación de CaSO_4 en la superficie de los catalizadores [76].

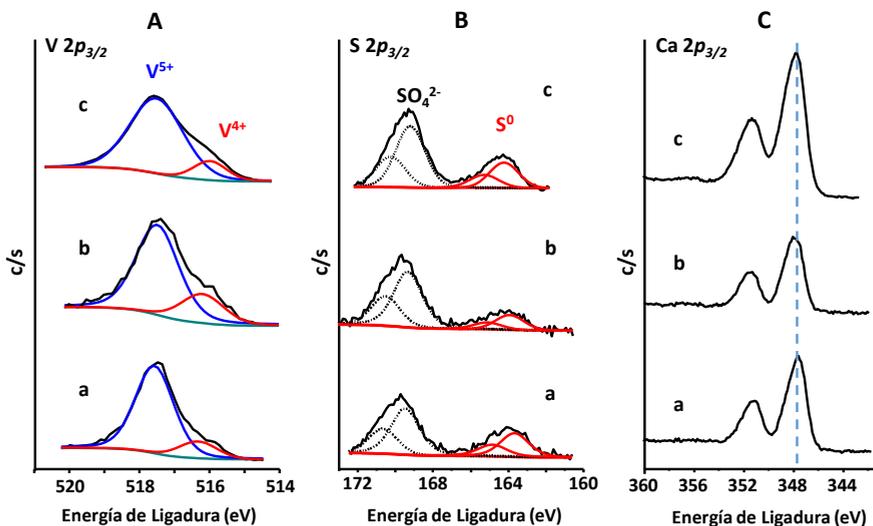


Figura 4.23. Espectros XPS de la señal V $2p_{3/2}$ (A), S $2p_{3/2}$ (B) y Ca $2p_{3/2}$ (C), de los catalizadores Ca-V-O: a) CA-ACE-17; b) CA-OXA-17; y c) CA-OXA-33 después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S .

Por tanto, de acuerdo con los resultados de DRX y XPS de los catalizadores usados, podemos concluir que tanto la fase cristalina del bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ como el vanadato de calcio (CaV_2O_6) son estables en condiciones de reacción. Por otro lado, la relación $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ superficial presente en los catalizadores usados es mayor

que la observada para los catalizadores frescos, lo que sugiere una reducción parcial de las especies activas V^{5+} a V^{4+} durante la reacción de oxidación (**Tabla 4.10**). Sin embargo, en el catalizador CA-OXA-33 usado, se observa una relación V^{4+}/V^{5+} menor respecto a la observada en el catalizador fresco, junto con un aumento de la concentración de calcio ($Ca/V = 0,55$) después de reacción, lo cual parece ser el resultado de la formación de $CaSO_4$ en la superficie del catalizador. Por tanto, en este caso, parte del bronce se degradaría durante la reacción.

Tabla 4.10. Resultados XPS de los catalizadores Ca-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S

Catalizador	XPS catalizador usado						
	O/V/Ca/S	Ca/V	V $2p_{3/2}$	O 1s	S ²⁻	S ⁰	SO ₄ ²⁻
V_2O_5 (V_4O_9) ^[a]	-	0	516,4 (29%)	530,6 (77%)	0%	66%	34%
			517,7 (71%)	531,7 (18%)			
				533,2 (5%)			
CA-ACE-17	70/23/4/3	0,19	516,3 (15%)	530,1 (73%)	0%	29%	71%
			517,6 (85%)	531,6 (15%)			
				532,9 (12%)			
CA-OXA-17	73/21/3/3	0,16	516,2 (23%)	530,2 (65%)	0%	20%	80%
			517,5 (77%)	531,8 (19%)			
				533,1 (17%)			
CA-OXA-33	71/16/9/4	0,55	516 (13%)	530,4 (61%)	0%	34%	67%
			517,5 (87%)	532,2 (24%)			
				533,5 (15%)			

^a El catalizador V_2O_5 es en realidad V_4O_9 después de reacción.

4.3.3.4. Discusión de los resultados

La fase cristalina del bronce de vanadio monoclinico $\beta-Ca_{0,17}V_2O_5$ es activa, selectiva a la formación de azufre elemental y relativamente estable durante la reacción de oxidación parcial de H_2S . Sin embargo, aunque estos catalizadores son más activos que el V_2O_5 , son menos selectivos que el V_2O_5 , dando lugar a una mayor formación de SO_2 . Este comportamiento catalítico quizás se debe a que el bronce

β - $\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ se estaría descomponiendo parcialmente (al menos en la superficie del catalizador), favoreciendo la formación del sulfato de calcio (CaSO_4).

En cuanto a la estabilidad catalítica, la conversión de H_2S y la selectividad a SO_2 disminuye con el tiempo. Esta pérdida de actividad, podría deberse a la formación del CaSO_4 en la superficie, el cual podría bloquear los centros activos.

Por lo tanto, los catalizadores preparados a partir del oxalato de calcio (CA-OXA-17 y CA-OXA-33), que presenta principalmente la fase del bronce β - $\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ y muestran una concentración de V^{4+} superficial relativamente alta, son los catalizadores más activos, selectivos y estables de las tres series estudiadas. Si bien, el catalizador CA-OXA-33 es menos selectivo a la formación de azufre elemental (es decir, más selectivo a SO_2 durante las tres primeras horas de reacción).

4.3.4. Oxidación parcial de H_2S con catalizadores Cu-V-O

Finalmente, se ha estudiado el comportamiento catalítico de los catalizadores Cu-V-O para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno. En la **Tabla 4.11** se muestran las características físico-químicas de los catalizadores Cu-V-O estudiados.

Los catalizadores preparados a partir de cloruro de cobre (I) (serie **CU-CL-z**) presentan una relación Cu/V (determinada por EDX) menor a la utilizada en el gel de síntesis. En cambio, los catalizadores sintetizados con acetato de cobre (I) (serie **CU-ACE-z**) tienen una relación Cu/V semejante a la empleada en el gel de síntesis. Por lo que, la intercalación del catión Cu^+ dentro de la estructura cristalina del V_2O_5 esta favorecida cuando se utiliza el acetato de cobre (I) como precursor. Esto se debe a que el acetato es un agente reductor y favorece la reducción de las especies V^{5+} a V^{4+} y con ello la incorporación del catión Cu^+ en la estructura cristalina del V_2O_5 , dando lugar a la formación del bronce de vanadio β' - $\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$. Además, se puede observar que la fase cristalina CuV_2O_6 aumenta conforme aumenta la concentración de Cu^+ en el gel de síntesis.

Tabla 4.11. Características generales de los catalizadores Cu-V-O

Catalizador	Relación Cu/V		Fase cristalina mayoritaria	Fases cristalinas minoritarias	TPR-H ₂	
	Gel ^[a]	EDX ^[b]			TCM ^[c]	H ₂ consumido (mmol g ⁻¹) ^[d]
V ₂ O ₅	0	0	V ₂ O ₅	-	600-700	12,8
CU-CL-17	0,17	0,02	V ₂ O ₅	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	560	13,2
CU-CL-25	0,25	0,04	V ₂ O ₅	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅ + CuV ₂ O ₆	474	13,7
CU-CL-33	0,33	0,06	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ + CuV ₂ O ₆	657	13,8
CU-ACE-9	0,09	0,08	V ₂ O ₅	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	575	13,5
CU-ACE-17	0,17	0,11	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	476	13,4
CU-ACE-25	0,25	0,20	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ + CuV ₂ O ₆	458	13,0
CU-ACE-33	0,33	0,28	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	CuV ₂ O ₆	423	13,2

^a Relación molar utilizado en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^c Temperatura de consumo máximo de hidrógeno (en °C).

^d H₂ consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

Por otro lado, los resultados de TPR-H₂ (**Tabla 4.11**) sugieren que, en todos los casos, la reducibilidad de los catalizadores es superior a la observada para el V₂O₅, y la temperatura de consumo máximo de hidrógeno (TCM) es menor que para el V₂O₅ puro, disminuyendo con la incorporación de cobre. En este sentido, es conocido que la presencia de cobre en catalizadores de óxido de vanadio aumenta la reducibilidad de las especies vanadio [77, 78].

4.3.4.1. Estudio catalítico

A continuación, estudiaremos el comportamiento catalítico de los catalizadores Cu-V-O en función del precursor metálico empleado en la síntesis. Al igual que en los apartados anteriores, el estudio catalítico se ha llevado a cabo en las siguientes condiciones de reacción:

En la **Figura 4.24-A** se muestra la variación de la conversión de H₂S con el tiempo de reacción durante la oxidación parcial de H₂S sobre los catalizadores de la

serie **CU-CL-z**. En todos ellos se observa un comportamiento similar, con una actividad catalítica inicial inferior a la observada para el V_2O_5 , pero con una pérdida de actividad con el tiempo de reacción muy inferior a la observada para el óxido puro.

Por otro lado, en la **Figura 4.24-B** se muestra la variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción para los catalizadores preparados a partir de acetato de cobre (I) (serie **CU-ACE-z**). Se puede observar que el contenido de cobre incorporado tiene una gran influencia en la actividad catalítica y en la estabilidad del catalizador. Así, la conversión de H_2S aumenta (alcanzando valores próximos al 100%) al aumentar la relación atómica Cu/V. Por otro lado, en los catalizadores preparados con una relación Cu/V en el gel de síntesis mayor de 0,09, se observa una pérdida de actividad muy pequeña. Sólo en el caso del catalizador CU-ACE-9 se observó una pérdida de actividad muy grande.

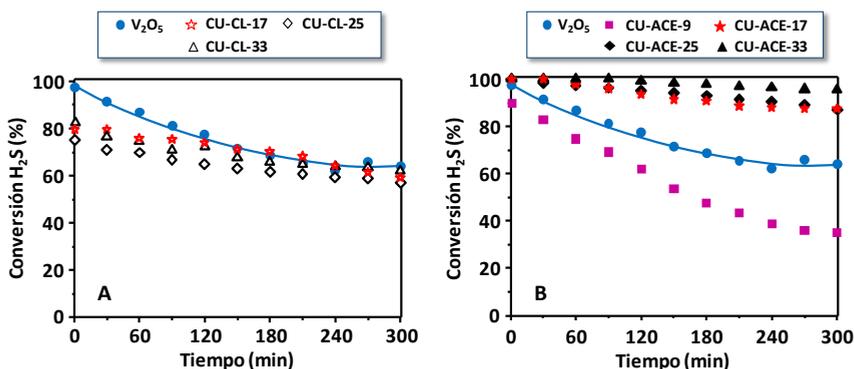


Figura 4.24. Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción para los catalizadores Cu-V-O: A) Serie **CU-CL-z**; y B) Serie **CU-ACE-z**. Con fines comparativos se han incluido los resultados para el V_2O_5 .

Al igual que para los otros bronce de vanadio, los productos principales de la reacción de oxidación parcial de H_2S sobre los bronce de óxidos mixto Cu-V-O son el azufre (producto mayoritario) y el SO_2 (como producto minoritario).

En la **Figura 4.25** se presenta la variación de la selectividad a SO_2 con el tiempo de reacción sobre los catalizadores Cu-V-O. Independientemente del precursor de síntesis empleado, los catalizadores muestran durante los primeros minutos de reacción una selectividad a SO_2 mayor que la observada para el óxido de vanadio puro. Pero, la selectividad a SO_2 disminuye con el tiempo de reacción, alcanzando valores similares a los observados para el V_2O_5 puro a partir de 1 h de reacción (selectividades a SO_2 menor del 5%).

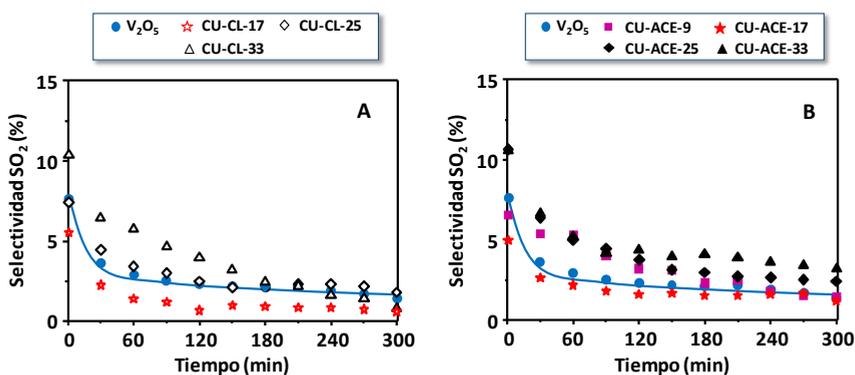


Figura 4.25. Valores de selectividad a SO_2 en función del tiempo de reacción de los catalizadores Cu-V-O: A) Serie CU-CL-z; y B) Serie CU-ACE-z. Con fines comparativos se muestra los resultados para el V_2O_5 .

En la **Figura 4.26** se muestra la variación de la selectividad a azufre elemental con la conversión de H_2S . En los catalizadores de la serie CU-CL-z (**Figura 4.26-A**), y para valores de conversión de H_2S igual o superior al 80%, la selectividad a azufre es menor que para el catalizador V_2O_5 puro. En cambio, los catalizadores de la serie CU-ACE-z (**Figura 4.26-B**) presentan valores de selectividad a azufre superiores al 95% para conversiones de H_2S de hasta el 90%, alcanzándose valores de selectividad a azufre del 90% para conversiones de H_2S cercanas al 100%.

Por lo tanto, los catalizadores de Cu-V-O preparados a partir de acetato de cobre (I) (con una relación atómica Cu/V mayor de 0,09) son activos y selectivos a la

reacción de oxidación parcial de H_2S con respecto al V_2O_5 . Y, como se vio en la **Tabla 4.11**, la mayor reducibilidad de estos catalizadores va acompañada con un aumento de la conversión de H_2S sin disminuir la selectividad a azufre, lo que sugiere que la mayor actividad y selectividad catalítica de los catalizadores **CU-ACE-z** se relaciona principalmente con su mayor reducibilidad, asociada a la naturaleza de las especies Cu^+ y/o $\text{Cu}^{2+}\dots\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$ en los bronce de óxidos mixtos **Cu-V-O**.

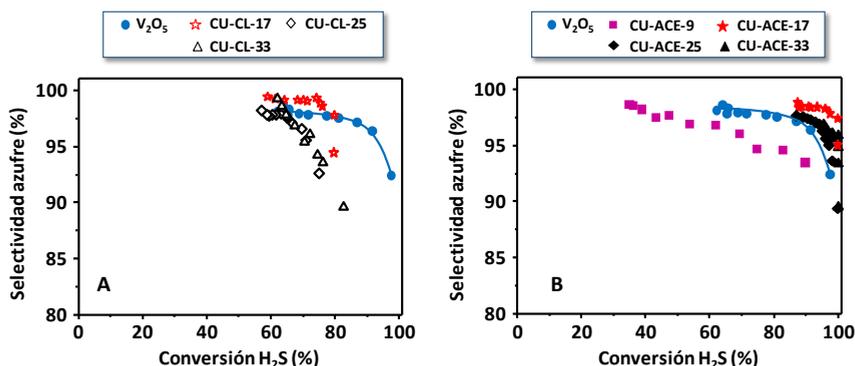


Figura 4.26. Valores de selectividad a azufre en función de la conversión de H_2S para los catalizadores **Cu-V-O**: A) Serie **CU-CL-z**; y B) Serie **CU-ACE-z**. Con fines comparativos se representa los resultados para el V_2O_5 .

4.3.4.2. Caracterización de los catalizadores **Cu-V-O** antes de la reacción

Con el fin de determinar la presencia de diferentes estados de oxidación del vanadio y cobre, se ha llevado a cabo un estudio de caracterización por resonancia paramagnética electrónica (EPR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) de los catalizadores de la serie **CU-ACE-z**.

La resonancia paramagnética electrónica es una técnica sensible a iones paramagnéticos tales como el V^{4+} ($3d^1$) y Cu^{2+} ($3d^9$). Estos centros electrónicos activos con spin desapareado dan lugar a una señal EPR con un giro electrónico $S = 1/2$. Las especies iónicas V^{4+} ($3d^1$) tiene un spin nuclear $I = 7/2$ que da lugar a una

única señal EPR formada por un tensor magnético de Landé isotrópico en $g = 1,96$. Mientras que el espectro EPR de las especies Cu^{2+} es axialmente simétrico, en el cual el acoplamiento hiperfino (las especies de Cu^{2+} ($3d^9$) tiene un espín nuclear $I = 3/2$ y, por lo tanto, $(2I + 1)$ cuatro componentes paralelas y cuatro perpendiculares hiperfinas) es claramente evidente para la componente g_{\parallel} [79-81]. En la **Figura 4.27-A** se muestran los espectros EPR de los catalizadores CU-ACE-17, CU-ACE-25 y CU-ACE-33, así como del V_4O_9 (obtenido a partir del V_2O_5 puro tras la reacción de oxidación parcial de H_2S).

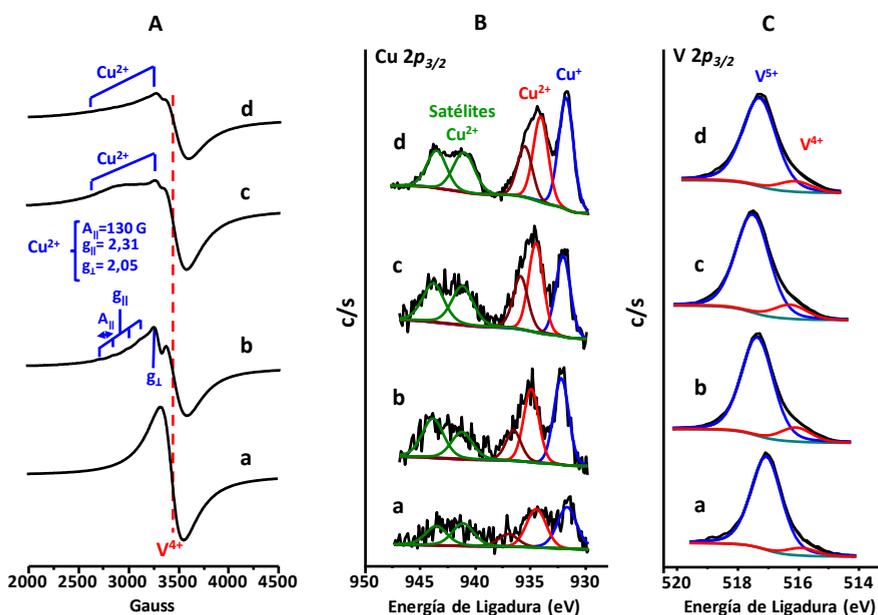


Figura 4.27. A) Espectros EPR de los catalizadores V_4O_9 (a); CU-ACE-17 (b); CU-ACE-25 (c); y CU-ACE-33 (d). Espectros XPS de la señal $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (B) y $\text{V } 2p_{3/2}$ (C) para los catalizadores CU-ACE-9 (a); CU-ACE-17 (b); CU-ACE-25 (c); y CU-ACE-33 (d).

En todos los casos se observa la única señal EPR asociada a las especies de vanadio V^{4+} . Además, los catalizadores dopados con cobre muestran la señal EPR asociada a las especies de cobre Cu^{2+} con los cuatro componentes paralelos [66, 80].

Por otro lado, en la **Figura 4.27-B** (y en la **Tabla 4.12**) se presentan los espectros XPS de alta resolución del Cu $2p_{3/2}$ para todos los catalizadores de la serie **CU-ACE-z**. En ellos se pueden distinguir las señales correspondientes a las especies Cu^+ y Cu^{2+} , a 932 y 934 eV, respectivamente. Además, aparecen picos satélites intensos en el rango de 940-945 eV, indicando que los iones Cu^{2+} están de forma mayoritaria [82].

Tabla 4.12. Resultados XPS de los catalizadores de la serie **CU-ACE-z**

Catalizador	Relación atómica		Energías de Ligadura (eV) ^[a]		
	O/V/Cu	Cu/V	O 1s	Cu $2p_{3/2}$	V $2p_{3/2}$
CU-ACE-9	71,6/25,4/2,9	0,12	529,7 (60%)	931,6 (38%)	515,9 (15%)
			530,5 (30%)	934,4 (46%)	517 (85%)
			532,6 (10%)	936,9 (16%)	
CU-ACE-17	71,2/24,1/4,7	0,20	530,4 (68%)	932,5 (44%)	516,3 (13%)
			531,2 (24%)	935,1 (39%)	517,7 (87%)
			532,5 (8%)	936,7 (18%)	
CU-ACE-25	70,4/22,5/7,1	0,31	530,5 (57%)	932,2 (35%)	516,5 (10%)
			531,2 (37%)	934,6 (40%)	517,8 (90%)
			532,5 (6%)	936,1 (25%)	
CU-ACE-33	72,3/18,7/8,9	0,47	530,1 (66%)	932 (42%)	516,1 (11%)
			531 (25%)	934,3 (35%)	517,3 (89%)
			532,5 (9%)	935,7 (23%)	

^a En paréntesis, porcentaje de cada tipo de especie.

La deconvolución de la región V $2p_{3/2}$ (**Figura 4.27-C**) muestra la presencia de especies V^{5+} (señal a 517 eV) y V^{4+} (señal centrada a 515 eV) en los catalizadores. En la **Tabla 4.12** se observa que la relación $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ presente en la superficie de los catalizadores es cercano a la propuesta para el bronce de vanadio $\beta\text{-Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$. Pero, la concentración final de V^{4+} relacionada con el bronce es difícil de determinar, debido a la presencia de V_2O_5 y CuV_2O_6 .

Por lo tanto, los resultados EPR y XPS sugieren la presencia de especies Cu^+ y, sobre todo, de especies Cu^{2+} , las cuales deberían estar ocupando los túneles

intersticiales del bronce β' -Cu_{0,261}V₂O₅ y compensando el balance de carga junto a las especies V⁴⁺ [83]. Además, los catalizadores CU-ACE-25 y CU-ACE-33 presentan una mayor intensidad en las señales XPS para las especies Cu²⁺ y V⁵⁺ (**Tabla 4.12**) debido a la presencia de la fase cristalina CuV₂O₆ junto al bronce β' -Cu_{0,261}V₂O₅.

4.3.4.3. Caracterización de los catalizadores Cu-V-O después de la reacción

Para estudiar la estabilidad de las fases cristalinas de los catalizadores Cu-V-O durante la oxidación parcial de H₂S, se realizaron estudios de caracterización (mediante DRX y XPS) de los catalizadores más activos (serie **CU-ACE-z**) después de reacción. En la **Figura 4.28** se muestran los difractogramas de DRX de los catalizadores de la serie **CU-ACE-z** después de 5 h de reacción (a 180 °C). De forma comparativa, se ha incluido además el difractograma del catalizador V₂O₅ usado en reacción (el cual muestra la presencia mayoritaria de la fase V₄O₉).

(▽) V₄O₉ (JCPDS: 00-23-0720); (●) β' -Cu_{0,261}V₂O₅ (JCPDS: 01-79-0796);
(◇) S (JCPDS: 00-08-0247), (△) CuS (JCPDS: 00-06-0464)

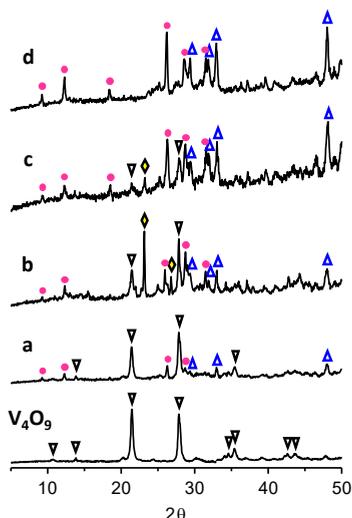


Figura 4.28. DRX de los catalizadores Cu-V-O de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33 después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrogeno. Se representa el V₄O₉ para comparar.

En el caso de los catalizadores usados de la serie **CU-ACE-z**, se observa de forma mayoritaria la presencia de la fase β' -Cu_{0,261}V₂O₅. Sin embargo, tenemos que destacar que la fase CuV₂O₆, presente en los catalizadores frescos, no se observa después de la reacción. También se observa la presencia de azufre y de CuS. Por tanto, podemos concluir que la desaparición de la fase CuV₂O₆ podría estar implicada en la formación de CuS y β' -Cu_{0,261}V₂O₅. Por lo tanto, los resultados DRX sugieren que el bronce β' -Cu_{0,261}V₂O₅ es estable en las condiciones de reacción empleadas.

Por otro lado, en la **Tabla 4.13** se muestran los resultados de XPS de los catalizadores usados en reacción, mientras que en la **Figura 4.29** se muestran los espectros XPS en el rango de V $2p_{3/2}$ (**Figura 4.29-A**) y S $2p_{3/2}$ (**Figura 4.29-B**).

Tabla 4.13. Resultados XPS de los catalizadores de la serie **CU-ACE-z** después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S

Catalizador	XPS catalizador usado						
	O/V/Cu/S	Cu/V	V $2p_{3/2}$	O 1s	S ²⁻	S ⁰	SO ₄ ²⁻
V ₂ O ₅ (V ₄ O ₉) ^[a]	-	0	516,4 (29%) 517,7 (71%)	530,6 (77%) 531,7 (18%) 533,2 (5%)	0%	66%	34%
CU-ACE-9	67/21/5/7	0,22	516,7 (43%) 517,7 (57%)	530,7 (74%) 532,1 (21%) 533,3 (5%)	38%	26%	36%
CU-ACE-17	64/19/6/11	0,27	516,7 (44%) 517,8 (56%)	530,8 (78%) 532,1 (18%) 533,4 (4%)	45%	38%	17%
CU-ACE-25	65/16/8/13	0,30	516,4 (26%) 517,7 (74%)	530,6 (58%) 532 (34%) 533,3 (9%)	37%	26%	37%
CU-ACE-33	61/20/8/11	0,50	516,3 (29%) 517,7 (71%)	530,6 (49%) 532 (40%) 533,4 (11%)	43%	22%	35%

^a El catalizador V₂O₅ es en realidad V₄O₉ después de reacción.

En el caso de los resultados para el rango de $V 2p_{3/2}$, se observan cambios importantes en la relación V^{4+}/V^{5+} ; con valores de 0,75 y 0,80 para las muestras CU-ACE-9 y CU-ACE-17, respectivamente. Estos valores son superiores al observado para el catalizador V_2O_5 usado en la reacción (es decir, la fase V_4O_9 que muestra una relación V^{4+}/V^{5+} de 0,41), lo cual puede estar relacionado con la presencia simultánea de las fases V_4O_9 y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$. En cambio, para los catalizadores CU-ACE-25 y CU-ACE-33, la relación V^{4+}/V^{5+} es menor (0,34 y 0,41; respectivamente), debido a la ausencia de V_4O_9 (y la presencia creciente de CuS, lo que liberaría parte de las especies V^{4+}).

Es evidente que la relación V^{4+}/V^{5+} observada para la muestra CU-ACE-33 (de 0,41) es un valor alto respecto al propuesto para el bronce β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$. Sin embargo, la espectroscopia XPS es una técnica superficial, lo que sugiere un posible enriquecimiento de V^{4+} en la superficie del catalizador.

Por otro lado, en la **Figura 4.29-B** se muestran los espectros XPS en el rango $S 2p_{3/2}$ de los catalizadores de la serie **CU-ACE-z**. En todos ellos, se observan tres dobletes con valores a 161,8 eV (debido a especies S^{2-}), 163,3-163,7 eV (asignados al azufre elemental) y a 168,3-168,6 eV (asociado a especies SO_4^{2-}) [55]. Por otro lado, en la **Tabla 4.13** se observa que los catalizadores CU-ACE-17 y CU-ACE-25 presentan la mayor concentración de azufre en la superficie del catalizador, lo que estaría de acuerdo con resultados de DRX de los catalizadores utilizados (**Figura 4.28-B**). Sin embargo, la formación de S en la superficie del catalizador podría disminuir la accesibilidad de las moléculas de H_2S a los centros activos, causando desactivación parcial del catalizador con el tiempo. En ese sentido, el catalizador CU-ACE-33, que parece ser el catalizador más activo y selectivo para la oxidación a H_2S , presenta el mayor contenido de S^{2-} y SO_4^{2-} , y el menor contenido de S en la superficie del catalizador.

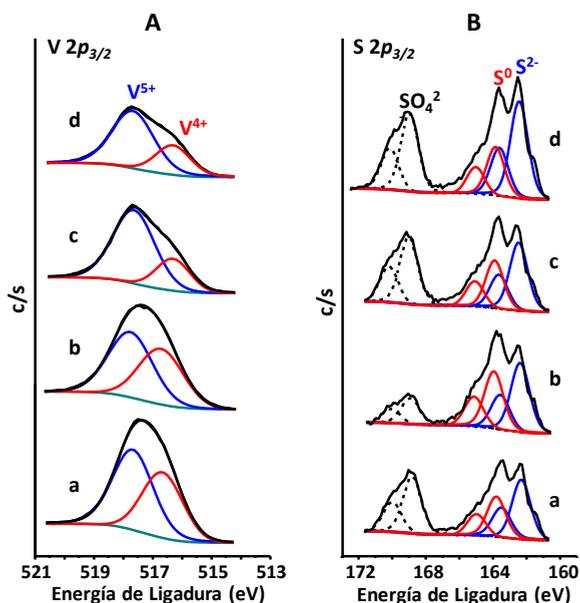


Figura 4.29. Espectros XPS de la señal V $2p_{3/2}$ (A) y S $2p_{3/2}$ (B), de los catalizadores: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33 después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S .

En vista de los resultados obtenidos, la fase cristalina del bronce de vanadio β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$ es estable durante la oxidación parcial de H_2S a azufre, mientras que la fase CuV_2O_6 se transforma en β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$ y CuS durante la reacción y, la fase V_2O_5 se reduce a V_4O_9 . Además, la relación V^{4+}/V^{5+} superficial aumenta en los catalizadores usados debido a la reducción parcial de los centros V^{5+} .

4.3.4.4. Discusión de los resultados

Tras la caracterización de los catalizadores, antes y después de las pruebas catalíticas, se concluye que el bronce β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$ es una fase cristalina activa, selectiva y estable durante la oxidación parcial de H_2S a azufre. Y además la fase CuV_2O_6 se transforma en β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$ y CuS durante la reacción (lo que explica su ausencia en los DRX de los catalizadores usados). De acuerdo con los resultados de

TPR-H₂, las especies de vanadio del bronce es fácilmente reducible, por lo que explicaría su alta actividad con respecto al V₂O₅. En cambio, la selectividad a la formación de azufre no decrece debido a la presencia de los pares V⁴⁺-O-V⁵⁺ en la estructura del bronce (donde las especies de V⁴⁺ se encuentran estabilizadas por los cationes Cu⁺ y/o Cu²⁺), que además de promover la reacción de oxidación de H₂S (debido a la alta reducibilidad de los enlaces Cu⁺ y/o Cu²⁺...V⁴⁺-O-V⁵⁺) limita los productos de oxidación. Por lo tanto, los catalizadores CU-ACE-25 y CU-ACE-33 son los más activos y selectivos para la oxidación parcial de H₂S ya que presentan mayoritariamente la fase β'-Cu_{0,261}V₂O₅ después de 1 h de reacción.

4.4. CONSIDERACIONES FINALES

Los catalizadores preparados a partir de acetato (cuando M = Na, Ag y Cu), y oxalato (para M = Ca), mostraron un comportamiento catalítico interesante para la reacción de oxidación parcial de H₂S, tanto en términos de conversión de H₂S como de selectividad a azufre. Además, aquellos materiales sintetizados a partir de una relación M/V entre 0,17 y 0,33 presentaron valores de conversión H₂S mayor del 80%, mostrando una estabilidad del catalizador alta durante los 300 min de reacción.

En la **Tabla 4.14** se incluyen las fases cristalinas y la relación molar V⁴⁺/V⁵⁺ presentes en dichos catalizadores antes y después de la reacción de oxidación parcial de H₂S. En general, se puede observar que los catalizadores NA-ACE-17, AG-ACE-17, CA-OXA-17 y CA-OXA-33 presentan mayoritariamente la fase cristalina del bronce de óxido de vanadio (tipo β) y tienen en la superficie una relación molar V⁴⁺/V⁵⁺ entre 0,20 y 0,30 (característicos de la fase cristalina del bronce). En cambio, los catalizadores CU-ACE-17 y CU-ACE-33 presentan una relación V⁴⁺/V⁵⁺ menor del 0,20 debido a las impurezas de vanadatos y/o V₂O₅.

Por otro lado, en la **Tabla 4.14** se observa que las fases cristalinas del bronce y vanadatos (tales como Na₂V₆O₁₆ y Ag_{1,2}V₃O₈) son estables durante la reacción de oxidación parcial. En cambio, las fases cristalinas V₂O₅ y CuV₂O₆ se reducen formando

V_4O_9 y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$, respectivamente. Además, en todos aquellos catalizadores que presentan estas fases cristalinas (V_2O_5 y CuV_2O_6) se observa una relación V^{4+}/V^{5+} en la superficie (después de reacción) superior a la observada para los mismos catalizadores frescos, debido a un aumento de la reducción parcial de las especies V^{5+} .

Tabla 4.14. Características de los catalizadores, antes y después de la reacción de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno

Catalizador	Antes de reacción			Después de reacción		
	Fases cristalinas ^[a]		V^{4+}/V^{5+} ^[b]	Fases cristalinas ^[a]		V^{4+}/V^{5+} ^[b]
	mayoritaria	otras		mayoritaria	otras	
V_2O_5	α - V_2O_5	-	0,09	V_4O_9	-	0,41
NA-ACE-17	β - $Na_{0,33}V_2O_5$	-	0,32	β - $Na_{0,33}V_2O_5$	-	0,37
NA-ACE-33	$Na_2V_6O_{16}$	β - $Na_{0,33}V_2O_5$	n.d.	$Na_2V_6O_{16}$	β - $Na_{0,33}V_2O_5$	n.d.
AG-ACE-17	β - $Ag_{0,333}V_2O_5$	-	0,33	β - $Ag_{0,333}V_2O_5$	S	0,49
AG-ACE-33	β - $Ag_{0,333}V_2O_5$	$Ag_{1,2}V_3O_8$	0,32	β - $Ag_{0,333}V_2O_5$	$Ag_{1,2}V_3O_8$ Ag_2S	0,37
CA-OXA-17	β - $Ca_{0,17}V_2O_5$	-	0,19	β - $Ca_{0,17}V_2O_5$	-	0,30
CA-OXA-33	β - $Ca_{0,17}V_2O_5$	-	0,22	β - $Ca_{0,17}V_2O_5$	-	0,15
CU-ACE-17	β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$	V_2O_5	0,15	V_4O_9	β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$ S CuS	0,79
CU-ACE-33	β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$	CuV_2O_6	0,12	β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$	CuS	0,41

^a Determinado por difracción de rayos-X (DRX).

^b Calculado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

En la **Figura 4.30-A** se incluyen, de forma comparativa, los valores de conversión H_2S (a 120 minutos de reacción) para los diferentes catalizadores estudiados. En general, se observa que los catalizadores con relación $M/V = 0,17$ son más activos que el V_2O_5 puro o que los catalizadores preparados con una relación $M/V = 0,33$ (y que presentan otras fases, tipo vanadato, $Na_2V_6O_{16}$ y $Ag_{1,2}V_3O_8$). Esto podría sugerir que la fase cristalina del bronce monoclinico β - y β' - es activa para la reacción de oxidación parcial de H_2S , alcanzándose en las condiciones de reacción empleadas, valores de conversión de H_2S mayor del 85%. Así, la actividad catalítica

disminuye de acuerdo con $\text{Cu/V (0,17)} \approx \text{Cu/V (0,33)} \approx \text{Ag/V (0,17)} \approx \text{Na/V (0,17)} > \text{Ca/V (0,17)} \approx \text{Ca/V (0,33)} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Ag/V (0,33)} > \text{Na/V (0,33)}$.

Por otro lado, hay que destacar que los dos catalizadores de cobre (preparados con una relación Cu/V de 0,17 y 0,33) presentan una actividad catalítica similar, aunque las fases cristalinas en los catalizadores frescos sean algo diferente. Sin embargo, los resultados de caracterización después de reacción sugieren que si bien el catalizador con Cu/V = 0,17 presenta la fase del bronce de vanadio, el catalizador con Cu/V = 0,33 presenta V_4O_9 y $\beta\text{-Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$.

En la **Figura 4.30-B** se muestran los valores de selectividad a SO_2 , el cual, como se ha mencionado anteriormente, es un producto de combustión del azufre. Estos valores nos dan también el grado de selectividad a azufre (único producto primario). Se puede ver que la selectividad a SO_2 es menor del 1,5% para los catalizadores con Na, Ca o Cu (NA-ACE-17, CA-OXA-17 y CU-ACE-17), valores sensiblemente inferiores a los observados para el V_2O_5 y muy inferior respecto a los respectivos catalizadores con altos contenidos de metal. Esto sugiere también que el bronce de óxido de vanadio monoclinico (β y β') es selectivo a la formación de azufre elemental, siendo muy baja la combustión de azufre sobre dichos materiales.

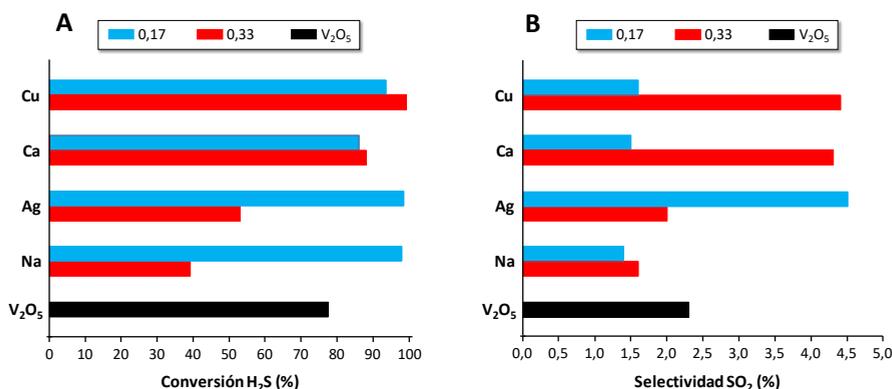


Figura 4.30. Valores de conversión H_2S (A) y selectividad SO_2 (B) a 120 min de reacción de oxidación parcial de H_2S para los catalizadores con relación M/V de 0,17 (azul) y 0,33 (rojo). Con fines comparativos se representa los resultados para el V_2O_5 .

En efecto, si tenemos en cuenta los resultados para la serie con Cu, que muestran una actividad catalítica similar (**Figura 4.30-A**), el catalizador que sólo presenta la fase β' -Cu_{0,261}V₂O₅ después de reacción (Cu/V = 0,17) favorece mucho menos la combustión de azufre y la formación de SO₂.

Por otro lado, se ha estudiado la posible influencia de la reducibilidad de los catalizadores sobre la actividad catalítica. Para ello estudiamos los catalizadores que presentan mayoritariamente la fase del bronce monoclinico, es decir, aquellos sintetizados a partir de una relación M/V = 0,17. En la **Figura 4.31-A** se representa la conversión de H₂S (a un tiempo de reacción de 120 y 300 min) frente a la temperatura de consumo máximo de hidrógeno (TCM, obtenido por TPR-H₂). En el caso del catalizador NA-ACE-17, se ha considerado una temperatura del máximo de reducción relativo a 500°C. En general, la conversión de H₂S disminuye con el aumento de la TCM, es decir, la actividad catalítica para la oxidación de H₂S aumenta con el incremento de la reducibilidad del catalizador. Así, el orden de actividad catalítica disminuye de acuerdo con: AG-ACE-17 > CU-ACE-17 > NA-ACE-17 > CA-OXA-17 > V₂O₅.

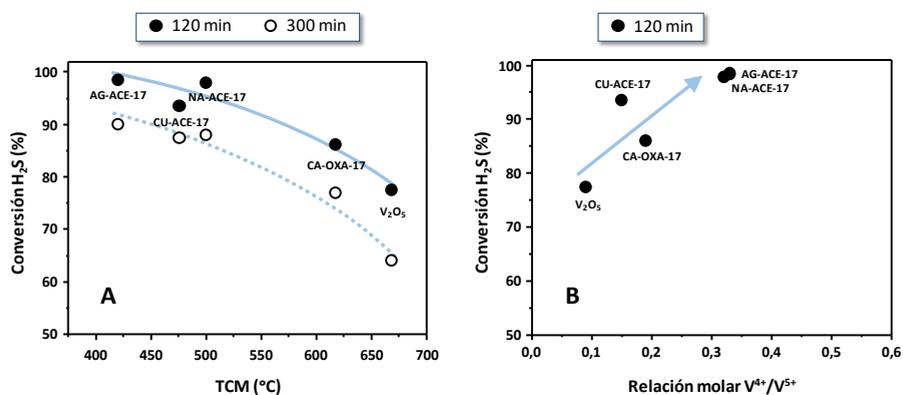


Figura 4.31. A) Variación de la conversión H₂S (a un tiempo de reacción de 120 y 300 min) frente a la temperatura de consumo máximo de hidrógeno (TCM) para los catalizadores con relación M/V = 0,17. B) Variación de la conversión H₂S (a un tiempo de reacción de 120 min) frente a la relación V⁴⁺/V⁵⁺ en la superficie de los catalizadores con relación M/V = 0,17. Con fines comparativos se presenta los resultados para el V₂O₅.

Por otro lado, si se considera la posible influencia de la relación molar V^{4+}/V^{5+} en la actividad catalítica para la oxidación de H_2S (**Figura 4.31-B**), para conversiones de H_2S obtenidas a 120 min, se observa una cierta correlación entre conversión y relación V^{4+}/V^{5+} , es decir, la actividad estaría favorecida por un aumento de la concentración de centros V^{4+} (probablemente ligado a la presencia del bronce de vanadio).

Por lo tanto, los catalizadores que presentan mayoritariamente la fase cristalina del bronce monoclinico (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$) son activos, selectivos y estables para la reacción de oxidación parcial de H_2S . Además, la actividad aumenta con la reducibilidad del bronce. Dicho comportamiento catalítico parece deberse a la presencia de pares $V^{4+}-O-V^{5+}$ en dichos bronces, los cuales son centros activos para la oxidación de H_2S y selectivos a la producción de azufre ya que pueden reducir la velocidad de la reacción consecutiva (combustión de azufre a SO_2).

No se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de la relación V^{4+}/V^{5+} de los catalizadores usados, dado que, aunque los resultados de XPS muestran cambios en los estados de oxidación de vanadio, la presencia de otros compuestos de azufre (y pequeños cambios en la preparación de la muestra) podrían alterar el valor real de la concentración de especies V^{4+} superficiales. Probablemente, sea necesario hacer un estudio in-situ o en condiciones operando para tener valores más reales.

REFERENCIAS

- [1] E. De Rademaeker, G. Suter, H. J. Pasman, B. Fabiano, *Process Saf. Environ. Prot.* 92 (2014) 280.
- [2] X. Zhang, Y. Tang, S. Qu, J. Da, Z. Hao, *ACS Catal.* 5 (2015) 1053.
- [3] S. A. Naman, A. Veziroglu, *NATO Sci. Peace Secur. Ser. C Environ. Secur.* 128 (2013) 93.
- [4] A. P. Reverberi, J. J. Klemes, P. S. Varbanov, B. Fabiano, *J. Cleaner Prod.* 136 (2016) 72.
- [5] B. Gao, X. Han, H. Zhang, *Procedia Eng.* 45 (2012) 898.
- [6] B. Fabiano, F. Curro, *Process Saf. Environ. Prot.* 90 (2012) 357.
- [7] A. T. Jarullah, I. M. Mujtaba, A. S. Wood, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 859.
- [8] Z. Deng, T. Wang, Z. Wang, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 480.
- [9] R. Hua, J. Wang, H. Kong, J. Liu, X. Lu, G. Xu, *J. Sep. Sci.* 27 (2004) 691.
- [10] <https://mep.metrohm.com.au/2017/02/22/mercaptans-and-hydrogen-sulfide-derived-from-crude-oil-according-to-astm-d3227-and-uop163/>
- [11] Y. Zhao, T. D. Biggs, M. Xian, *Chem. Commun.* 50 (2014) 11788.
- [12] J. Jiang, A. Chan, S. Ali, A. Saha, K. J. Haushalter, W. M. Lam, M. Glasheen, J. Parker, M. Brenner, S. B. Mahon, H. H. Patel, R. Ambasadhan, S. A. Lipton, R. B. Pilz, G. R. Boss, *Sci. Rep.* 6 (2016) 20831.
- [13] <https://www.saludgeoambiental.org/dioxido-azufre-SO2>
- [14] A. K. Gupta, S. Ibrahim, A. A. Shoaibi, *Prog. Energy Comb.* 54 (2016) 65.
- [15] K. V. Bineesh, D. -K. Kim, M. -I. Kim, D. -W. Park, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 204.
- [16] A. D. Wiheeb, I. K. Shamsudin, M. A. Ahmad, M. N. Murat, J. Kim, M. R. Othman, *Rev. Chem. Eng.* 29 (2013) 449.
- [17] J. S. Eow, "Recovery of Sulfur from Sour Acid Gas: A Review of the Technology", in *Environm. Progress* 21 (2002) 143.
- [18] A. S. Berrouk, R. Ochieng, *Fuel Process. Technol.* 127 (2014) 20.
- [19] R. Sitthikhankaew, S. Predapitakkun, R. W. Kiattikomol, S. Pumhiran, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, *Energy Procedia* 9 (2011) 1.
- [20] R. Faiz, M. Al-Marzouqi, *Sep. Purif. Technol.* 76 (2011) 351.
- [21] a) A. Bagreev, T. J. Badosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 672; b) M. Seredych, T. J. Badosz, *Mater. Chem. Phys* 113 (2009) 946.
- [22] M. D. Dolan, A. Y. Ilyushechkin, K. G. McLennan, S. D. Sharma, *Asia Pac. J. Chem. Eng.* 7 (2012) 1.
- [23] a) K. Akamatsu, M. Nakane, T. Sugawara, T. Hattori, S. I. Nakao, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 16; b) F. J. Trujillo, K. M. Hardiman, A. A. Adesina, *Chem Eng J* 143 (2008) 273.
- [24] R. Yan, D. T. Liang, L. Tsen, J. H. Tay, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4460.
- [25] V. V. Shinkarev, A. M. Glushenkov, D. G. Kuvshinov, G. G. Kuvshinov, *Carbon* 48 (2010) 2004.

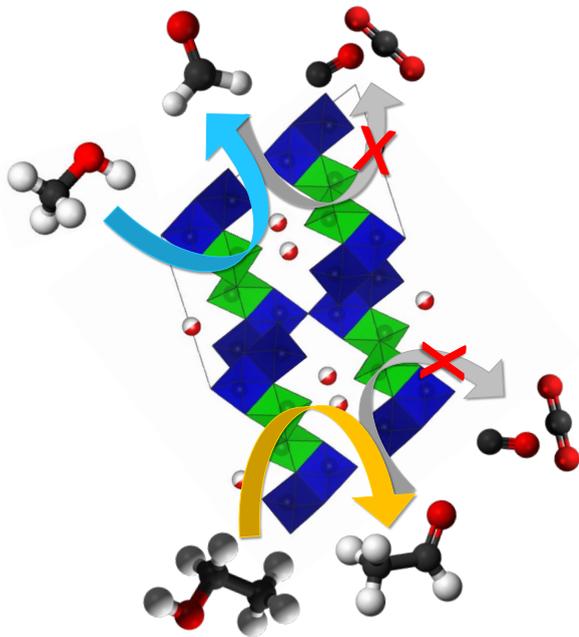
- [26] X. Zhang, G. Dou, Z. Wang, L. Li, Y. Wang, H. L. Wang, Z. Hao, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 104.
- [27] A. Piéplu, O. Saur, J. -C. Lavalley, O. Legendre, C. Nédez, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40 (1998) 409.
- [28] H. Ghahraloud, M. Farsi, M. R. Rahimpour, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 76 (2017) 1.
- [29] S. Zarei, H. Ganji, M. Sadi, M. Rashidzadeh, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 31 (2016) 747.
- [30] R. El-Bishtawi, N. Haimour, *Fuel Process. Technol.* 86 (2004) 245.
- [31] M. Sassi, A. K. Gupta, *Am. J. Environ. Sci.* 4 (5) (2008) 502.
- [32] B. M. Khudenko, G. M. Gitman, T. E. P. Wechsler, *J. Environ. Eng.* 119 (1993) 1233.
- [33] P. D. Clark, N. I. Dowling, M. Huang, W. Y. Svrcek, W. D. Monnery, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 497.
- [34] A. K. Gupta, S. Ibrahim, A. Al Shoaibi, *Progress in Energy and Combustion Science* 54 (2016) 65.
- [35] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* 78 (2003) 25.
- [36] M. I. Kim, W. D. Ju, K. H. Kim, D. -W. Park, S. S. Hong, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 159 (2006) 225.
- [37] K. V. Bineesh, D. R. Cho, S. Y. Kim, B. R. Jermy, D. W. Park, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2040.
- [38] J. P. Holgado, M. D. Soriano, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 155 (2010) 296.
- [39] a) M. D. Soriano, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. B: Environ.* 92 (2009) 271; b) J. A. Cecilia, M. D. Soriano, A. Natoli, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto, *Materials* 11 (2018) 1562.
- [40] V. Palma, D. Barba, V. Gerardi, *J. Clean. Prod.* 111 (2016) 69.
- [41] W. Taifan, J. Baltrusaitis, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 2919.
- [42] A. A. Davydov, V. I. Marshneva, M. L. Shepotko, *Appl. Catal. A: Gen.* 244 (2003) 93.
- [43] K. -T. Li, Z. -H. Chi, *Appl. Catal. A: Gen.* 206 (2001) 197.
- [44] T. N. Mashapa, J. D. Rademan, M. J. Janse van Vuuren, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6338.
- [45] M. Y. Shin, C. M. Nam, D. W. Park, J. S. Chung, *Appl. Catal. A: Gen.* 211 (2001) 213.
- [46] M. Y. Shin, D. W. Park, J. S. Chung, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 409.
- [47] M. W. Song, M. Kang, K. L. Kim, *React. Kinet. Catal. Lett.* 78 (2003) 365.
- [48] R. Kettner, N. Liermann, *Oil Gas J.* 11 (1983) 63.
- [49] P. F. M. T. van Nisselrooy, J. A. Laga, *Catal. Today* 16 (1993) 263.
- [50] A. A. Davydov, V. I. Marshneva, M. L. Shepotko, *Appl. Catal. A: Gen.* 244 (2003) 93.
- [51] D. D. Eslek Koyuncu, S. Yasyerli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 5223.
- [52] K. -T. Li, C. -S. Yen, N. -S. Shyu, *Appl. Catal. A: Gen.* 156 (1997) 117.
- [53] K. -T. Li, C. -H. Huang, *Can. J. Chem. Eng.* 77 (1999) 1141.
- [54] D. -W. Park, B. -G. Kima, M. -I. Kima, I. Kima, H. -C. Woo, *Catal. Today* 93-95 (2004) 235.

- [55] M. D. Soriano, J. A. Cecilia, A. Natoli, J. Jiménez-Jiménez, J. M. López Nieto, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Today* 254 (2015) 36.
- [56] M. D. Soriano, J. M. López Nieto, F. Ivars, P. Concepcion, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Today* 192 (2012) 28.
- [57] K. V. Bineesh, D. K. Kim, D. W. Kim, H. J. Cho, D. W. Park, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 302.
- [58] X. Zhang, G. Y. Dou, Z. Wang, J. Cheng, H. L. Wang, C. Y. Ma, Z. P. Hao, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 2778.
- [59] V. Palma, D. Barba, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 21524.
- [60] K. -T. Li, M. -Y. Huang, W. -D. Cheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 621.
- [61] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 3.
- [62] M. D. Soriano, E. Rodríguez-Castellón, E. García-González, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 238 (2014) 62.
- [63] S. Yamazaki, C. H. Li, K. Ohoyama, M. Nishi, M. Ichihara, H. Ueda, Y. Ueda, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1496.
- [64] J. C. Vedrine, I. Fechet, *C. R. Chim.* 19 (2016) 1203.
- [65] I. E. Wachs, *Appl. Catal. A: Gen* 391 (2011) 36.
- [66] M. D. Soriano, A. Vidal-Moya, E. Rodríguez-Castellón, F. V. Melo, M. T. Blasco, J. M. López Nieto, *Catal. Today* 259 (2015) 237.
- [67] M. Steijns, F. Derks, A. Verloop, P. Mars, *J. Catal.* 42 (1976) 87.
- [68] A. Adamski, P. Zapala, L. Chmielarz, J. A. J. Rodriguez, G. Djéga-Mariadassou, Z. Sojka, *Catal. Today* 176 (2011) 318.
- [69] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, R. De Gryse, *J. Electron Spectrosc.* 135 (2004) 167.
- [70] T. Yamauchi, M. Isobe, Y. Ueda, *Solid State Sci.* 7 (2005) 874.
- [71] P. M. Marley, G. A. Horrocks, K. E. Pelcher, S. Banerjee, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5181.
- [72] X. Ge, H. -L. Zhang, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 186.
- [73] A. Baldansuren, R. -A. Eichel, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 6664.
- [74] A. M. Ferrara, A. P. Carapeto, A. M. Botelho do Rego, *Vacuum* 86 (2012) 1988.
- [75] U. Bentrup, A. Martin, G. -U. Wolf, *Thermoch. Acta* 398 (2003) 131.
- [76] <http://www.xpsfitting.com>
- [77] W. Hou, Q. Wang, Z. Guo, J. Li, Y. Zhou, J. Wang, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1006.
- [78] L. Dong, L. Zhang, Ch. Sun, W. Yu, Zhu J, L. Liu, B. Liu, Y. Hu, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, *ACS Catal.* 1 (2011) 468.
- [79] Y. -J. Liu, J. A. Cowen, T. A. Kaplan, D. C. DeGroot, J. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1616.
- [80] V. -I. Merupo, S. Velumani, K. Ordon, N. Errien, J. Szade, A. -H. Kassiba, *CrystEngComm* 17 (2015) 3366.

- [81] B. Sumalatha, I. Omkaram, T. Rajavardhana Rao, Ch. Linga Raju, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 3143.
- [82] E. A. Souza, R. Landers, M. H. Tabacniks, L. P. Cardoso, A. Gorenstein, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5885.
- [83] C. H. J. Patridge, Ch. Jaye, H. Zhang, A. C. Marschilok, D. A. Fischer, E. S. Takeuchi, S. Banerjee, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3145.

OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCOHOLES

Capítulo 5



5.1. CONSIDERACIONES GENERALES

En los últimos años, se ha incrementado el uso de la biomasa como materia prima para la producción de productos químicos y combustibles. Este es el caso de la lignina, celulosa, hemicelulosa, bioalcoholes o ácidos grasos [1, 2]. De entre todos estos, cabe destacar el empleo de bioalcoholes, tales como el metanol, etanol y glicerol, ya que tienen la ventaja de convertirse en productos de interés industrial, empleando en muchos casos un proceso sencillo (single pot) con el uso de catalizadores heterogéneos apropiados.

El metanol es una de las sustancias químicas industriales más utilizadas en el mundo desde el siglo XIX. El metanol (CH_3OH) es, por tanto, un producto químico utilizado en cientos de productos cotidianos, incluidos plásticos, pinturas, cosméticos y combustibles. Es también un recurso energético (utilizado en los sectores marino, automotriz y eléctrico) y un recurso emergente de energía renovable [3].

La producción de metanol, con más de 90 plantas de metanol a nivel mundial, supone una capacidad de producción de alrededor de 100 millones de toneladas métricas al año. Y, tal y como se observa para el caso de la producción en China (Figura 5.1), la demanda ha ido creciendo significativamente para producir múltiples derivados.

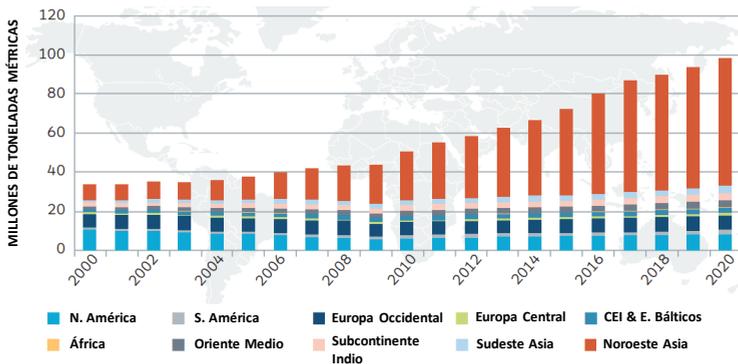


Figura 5.1. Demanda mundial de metanol. Adaptado de ref. [4].

En efecto, además de derivados tales como formaldehído (proceso de oxidación parcial y/o deshidrogenación catalítica) o ácido acético (mediante un proceso de carbonilación) [5], el uso creciente de metanol va también en paralelo con la mayor demanda de dimetiléter (DME) [6], olefinas ligeras (proceso MTO, “methanol to olefins”) [7, 8], o incluso de la síntesis directa de gasolina (proceso MTG, “methanol to gasoline”) [7, 9].

El metanol se produce mediante un proceso de dos etapas [10]. En la primera, el gas natural (o carbón) se reforma con vapor para producir una mezcla de gas de síntesis (CO , CO_2 y H_2) en presencia de un catalizador de níquel [11]; y en la segunda etapa, un catalizador de óxido de cobre/zinc/alúmina convierte el gas de síntesis en metanol a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y 50-100 atm de presión [12, 13]. El metanol resultante de dicho proceso también contiene pequeñas cantidades de subproductos tales como dimetiléter, acetona y formiato de metilo, pero se aplica un proceso de destilación de múltiples etapas para convertirlo a una pureza del 99% [14].

El metanol es un componente clave en la industria química para la producción de cientos de productos químicos que forman parte de nuestra vida cotidiana (**Figura 5.2-A**) ya que es el reactivo de partida para la síntesis de varios productos, incluidos hidrocarburos y productos de oxidación. Entre los procesos de oxidación, la producción de formaldehído es la parte más importante (29% del total del consumo de metanol en el año 2016; y supuso más de 52 millones de Tm en 2017) [15]. El formaldehído se emplea para la producción de resinas, colas y diversos plásticos, y para la producción de ácido acético que se utiliza esencialmente para la producción de fibras de poliéster y plásticos de PET (**Figura 5.2-B**).

En 1923, BASF desarrolló la producción de formaldehído a escala industrial a partir de catalizadores de plata. En la actualidad existen dos procesos industriales para la transformación de metanol a formaldehído [16]: i) el proceso de deshidrogenación/oxidación, denominado proceso “*metanol ballast*”, en el cual metanol puro y aire forman la alimentación del reactor, empleando catalizadores de

plata [17-19], y ii) el proceso de oxidación parcial, denominado proceso “*water ballast*”, donde además se le adiciona agua a la mezcla de reactivos, empleando catalizadores basados en molibdato de hierro [20-24].

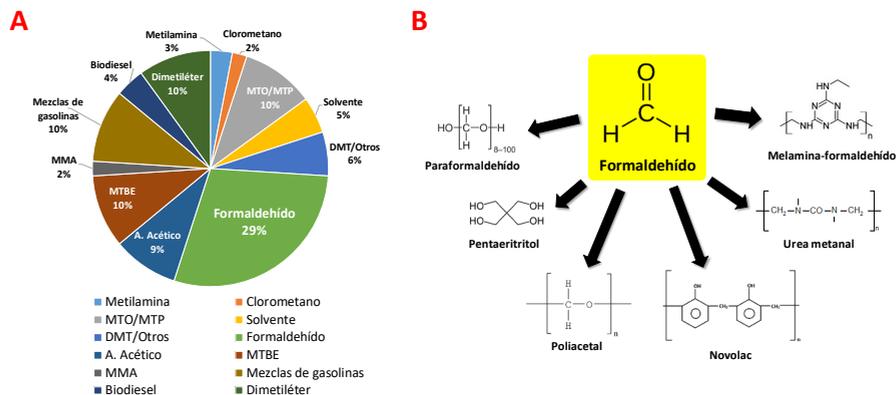


Figura 5.2. A) Usos de metanol en el año 2016 [4]; B) Monómeros derivados del formaldehído.

En los catalizadores de plata, el formaldehído se produce por oxidación parcial de metanol (**Ecuación 5.1**) y deshidrogenación de metanol (**Ecuación 5.2**). Pero ninguna de las reacciones es dominante y el proceso global es exotérmico. En cambio, en los catalizadores de molibdato de hierro, el formaldehído se produce solo por oxidación con metanol.

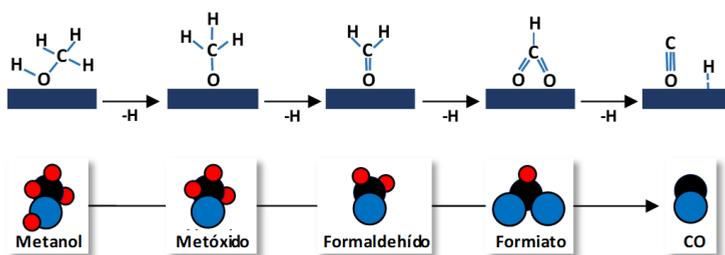


El catalizador con plata opera a presión atmosférica con una mezcla de aire rico en metanol (alrededor del 50% v/v) y una temperatura de reacción en el rango de 560-600 °C [17-19]. En estas condiciones la conversión de metanol es del 65-75%, pero en condiciones óptimas puede ser del 90-95%. El metanol sin reaccionar se separa de la mezcla de reacción y se recicla. Dependiendo de las condiciones de operación, el rendimiento de formaldehído puede exceder el 89%.

La alternativa es el empleo de catalizadores basados en molibdato de hierro que, en la actualidad, supone un 45% de la producción mundial de formaldehído [20-24]. El proceso que emplea un catalizador basado en molibdato de hierro trabaja con exceso de aire y bajas concentraciones de metanol para asegurar una conversión casi completa y evitar los límites explosivos del metanol (que ocurre para composiciones con concentraciones de metanol de 6,7-36,5% vol. en aire). En este caso, la temperatura de reacción es inferior a 400 °C para asegurar la estabilidad del catalizador y evitar reacciones secundarias. Y el rendimiento de formaldehído puede ser superior al 95% (para conversiones de metanol de hasta 98-99%). Pero a pesar de que los rendimientos sean más altos (una conversión aproximadamente del 99%) que para los catalizadores de plata (con una conversión del 89%), el proceso con plata representa el 55% de producción, pues las plantas de producción son más económicas, la concentración de formaldehído es mayor (en el caso de las plantas con molibdato de hierro, el formaldehído está diluido en agua), los costes del catalizador son menores y el catalizador se pueden regenerar más fácilmente [20, 21, 25]. También existen procesos híbridos, que utilizan catalizadores de plata y Mo-Fe-O en reactores sucesivos, que permiten tener las ventajas de ambos procesos simultáneamente [26].

En las dos últimas décadas se han propuesto diferentes tipos de catalizadores alternativos para la oxidación del metanol, basados en óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos, y entre los que destacan los catalizadores de óxidos de vanadio soportado [27-31]. Los óxidos binarios, tales como $SbVO_x$ [32-34], han sido también propuestos en los últimos años, presentando una selectividad a formaldehído mayor que la observada para el óxido de vanadio soportado en sílice, dado que la concentración relativa de especies activas (especies monoméricas VO_x) es mayor en óxidos mixtos [35]. El oxígeno nucleofílico de las especies $V=O^{2+}$ insaturadas es activo en la quimisorción de metanol y su posterior transformación hacia formaldehído [34].

El mecanismo de oxidación parcial del metanol a formaldehído sobre óxidos metálicos ha sido objeto de numerosos estudios [35-39]. La oxidación selectiva del metanol sobre catalizadores de óxidos de metales de transición implica la formación inicial de un grupo metóxido quimisorbido (Cat-OCH₃) que, posteriormente, se transforman en formaldehído como resultado de la escisión del enlace C-H por especies de oxígeno activas presentes en la superficie del catalizador (oxígeno nucleofílico, O*) [36, 37] (**Esquema 5.1**).



Esquema 5.1. Mecanismo de oxidación de metanol sobre óxidos metálicos.

La adsorción disociativa del metanol se producirá en un centro ácido-base formado por un catión accesible (centro ácido de Lewis) y un oxígeno nucleofílico (centro básico, O*). Y la transformación del grupo metóxido adsorbido dependerá de la fuerza ácida del centro en el que se adsorbe, y de la naturaleza de los centros activos en las proximidades. Por lo tanto, un conocimiento de la concentración de grupos metóxido quimisorbido en la superficie del catalizador es la clave para poder cuantificar el número de centros activos disponibles en la superficie de un catalizador [37].

Cuando los centros ácidos son de fortaleza media o débil, la reacción procede mediante una deshidrogenación, siendo el oxígeno nucleófilo (O*) el responsable de extraer el protón del enlace C-H de las especies metóxido, formando así formaldehído quimisorbido en la superficie. Por último, el centro de adsorción debe

ser lo suficientemente débil como para permitir una fácil desorción del formaldehído. Por otro lado, la desorción de los productos de reacción está más favorecida por un centro ácido débil que por uno fuerte. La formación selectiva de formaldehído requerirá centros ácidos y básicos débiles para limitar la abstracción de H y evitar una adsorción demasiado fuerte de formaldehído.

Pero, la oxidación de metanol puede conducir también a la formación de diversos productos (tales como formiato de metilo, dimetoximetano, etc.) dependiendo de la naturaleza del catalizador, la temperatura de reacción, la conversión de metanol o la presión parcial de reactivos. Así, si en la superficie del catalizador los centros ácidos son fuertes (Brönsted) y los centros básicos (oxígeno nucleofílico, O*) son débiles, sólo se favorece la deshidratación de metanol y la formación de dimetiléter (DME).

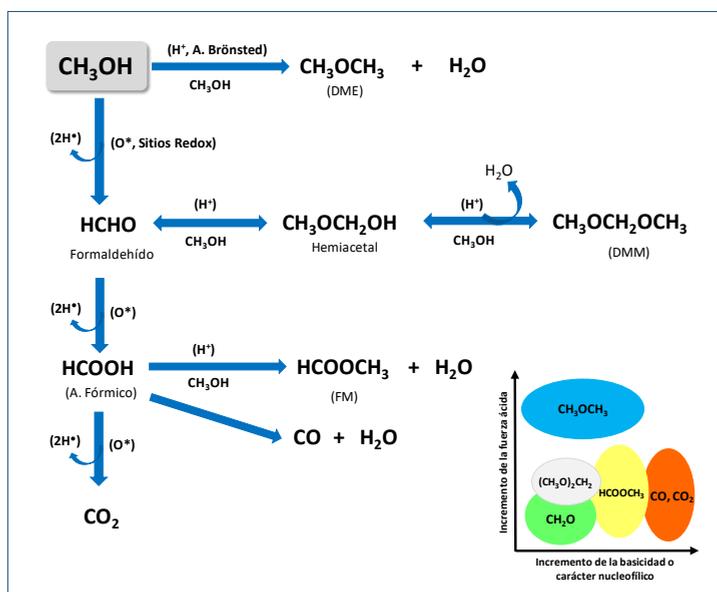
Si los centros ácidos no son demasiado fuertes, el tiempo de residencia de las especies formaldehído adsorbido se vuelve lo suficientemente largo como para reaccionar con grupos metóxido vecinos o con metanol adsorbido para formar una especie de dimetoximetano (DMM). Esta reacción no se produce a altas temperaturas ya que la velocidad de desorción de formaldehído aumenta con la temperatura de reacción.

Si los centros ácidos y básicos son más fuertes que los necesarios para la formación de DMM, el formaldehído no se desorberá fácilmente de la superficie del catalizador y se favorecerá la oxidación a formiato (CHOO-Cat), el cual podría reaccionar rápidamente con el metanol para formar formiato de metilo (FM) o bien favorecer el proceso de combustión y la formación de óxidos de carbono (CO y CO₂; CO_x).

Por lo tanto, y dependiendo de las características del catalizador, la transformación del metanol se puede resumir en tres reacciones principales: (i) reacciones de oxidación, que necesitan especies oxígeno del catalizador (y la presencia de oxígeno molecular para regenerar los centros parcialmente reducidos-

proceso redox), y que implica la formación de formaldehído, ácido fórmico y óxidos de carbono; (ii) reacciones de deshidratación, que puede llevarse a cabo en ausencia de oxígeno sobre catalizadores ácidos, y que están implicados en la formación de DME; y (iii) reacciones multifuncionales, tanto redox como ácidas, implicadas en la formación de dimetoximetano y formiato de metilo.

En el **Esquema 5.2** se muestra la transformación aeróbica de metanol. A partir de este esquema simplificado, se deduce que la selectividad a los productos de reacción estará determinada por las propiedades ácido-base y propiedades redox de la superficie de los catalizadores. Esto significa que la reacción es sensible a la estructura de la superficie del catalizador.



Esquema 5.2. Transformación aeróbica de metanol. Adaptado de ref. [27].

Una ventaja del metanol en comparación con otras moléculas es su alta sensibilidad a la naturaleza de los centros activos de la superficie del catalizador y la posibilidad de generar diferentes productos de reacción, lo que hace que la reacción

de oxidación parcial de metanol también pueda usarse para determinar, en condiciones in-situ, la naturaleza ácido-base y redox de los centros catalíticamente activos de los catalizadores [28, 29, 38-41]. Y, a diferencia del etanol (en el que se podrían dar también reacciones de ruptura C-C), el metanol da lugar a menos reacciones no deseadas. Por lo tanto, el metanol puede actuar como una molécula de estudio cuando trabaja con baja conversión.

Por otra parte, y además de emplearse la transformación de metanol (aeróbica/anaeróbica) para conocer las características ácido-base de catalizadores [41], dicha reacción también ha sido estudiada en paralelo con otras reacciones de interés, tales como la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano [42] o la oxidohidratación de glicerol [27], con el fin de conocer las características de los centros activos. Recientemente, se ha propuesto también la adsorción/desorción de metanol, seguida de DRIFTS in-situ, para determinar la concentración de centros activos en catalizadores de óxido de níquel dopado con Nb^{5+} (catalizadores selectivos en la reacción de ODH de etano) [43].

Por otro lado, hay que destacar que, en la industria química, la producción de etanol es una de las posibles aplicaciones de interés sobre el empleo de la biomasa. El bioetanol se emplea en la actualidad como un combustible renovable (aditivo de gasolinas), pero también se utiliza para la obtención de productos químicos de interés en la industria petroquímica (acetaldehído, ácido acético, acetato de etilo, dietiléter, etileno, 1,3-butadieno, aromáticos, propileno, hidrocarburos de cadena larga, acetona, 1-butanol, etc.) [44].

El acetaldehído es uno de los intermedios más importante para la producción de productos químicos. En 1993, la capacidad de producción mundial de acetaldehído fue de $2,4 \cdot 10^6$ toneladas/año (de las cuales $0,65 \cdot 10^6$ toneladas/año fueron de Europa Occidental, $0,42 \cdot 10^6$ toneladas/año de Japón y $0,23 \cdot 10^6$ toneladas/año de EEUU). Aunque, en la actualidad, el acetaldehído se obtiene mediante el proceso Wacker a partir de etileno [45, 46], éste podría también

obtenerse a partir del etanol por deshidrogenación, oxidación o deshidrogenación oxidativa, lo que podría dar lugar a nuevas tecnologías industriales [46].

La reacción de deshidrogenación de etanol a acetaldehído ha sido ampliamente estudiada, usando catalizadores de cobre, paladio, oro, vanadio, molibdeno y otros óxidos metálicos soportados, donde la naturaleza del soporte influye en la selectividad de la reacción [44, 47]. Pero, debido al crecimiento constante de la producción mundial de bioetanol, la producción de acetaldehído a través de la oxidación del etanol se ha convertido en un proceso factible pues se puede llevar a cabo a una temperatura más baja, y se ha estudiado que tiene un tercio del costo energético y una disminución en la emisión de CO₂, en comparación con la reacción en atmósfera inerte [48]. Por lo tanto, la oxidación parcial de etanol es una posible alternativa al proceso Wacker, pudiéndose llevar a cabo de manera más simple, en un solo paso, y empleando reactores tubulares de lecho fijo. Sin embargo, todavía es necesario desarrollar catalizadores menos costosos, que operen a temperatura baja (< 230 °C), con una actividad catalítica y selectividad a acetaldehído alta.

Los óxidos metálicos mixtos se han estudiado intensamente para la oxidación de alcoholes ligeros [49]. En ese sentido, una de las aplicaciones industriales más importante de óxidos metálicos en la oxidación de alcoholes es el empleo del catalizador basado en molibdato de hierro (con un cierto exceso de óxido de molibdeno) para la oxidación selectiva de metanol a formaldehído.

Al igual que para la producción de formaldehído, el posible proceso comercial en fase gas para la producción de acetaldehído utilizan catalizadores heterogéneos de plata a 480 °C, con una conversión del 74-82% y una selectividad del 80%. Sin embargo, estos catalizadores presentan una serie de inconvenientes en cuanto a su desactivación, por lo que el desarrollo de nuevos catalizadores con una selectividad completa a partir de la oxidación/deshidrogenación del etanol es importante para la industria.

Los catalizadores de óxidos metálicos han sido ampliamente estudiados para la oxidación selectiva de etanol en fase gas. En la **Tabla 5.1** se muestra una comparación de algunos catalizadores basados en óxidos simples y binarios [50].

Tabla 5.1. Oxidación selectiva de etanol a acetaldehído sobre catalizadores de óxidos simples y óxidos binarios ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/1/3$; $W/F = 13,6 \text{ g}_{\text{Cat}} \text{ h mol}^{-1}$) [50].

Catalizadores	Temperatura (°C)	Conversión etanol (%)	Selectividad acetaldehído (%)
Bi_2O_3	350	40,1	68,8
MoO_3	350	96,1	59,5
Sb_2O_4	350	32,4	96,6
SnO_2	350	82,3	66,2
ZnO	350	30,5	98,6
V_2O_5	350	94,0	65,4
CeO_2	350	68,2	13,5
TiO_2	350	53,7	80,0
MnO_2	350	76,8	56,7
Cr_2O_3	350	95,6	73,0
Mo-Sb-O	350	99,7	79,5
Mo-Bi-O	350	94,1	66,2
Sb-Fe-O	350	60,4	86,0
Mo-V-O	350	97,8	59,5
Bi-Ce-O	350	54,8	31,7
Bi-V-O	350	98,5	81,4

Con los años se han estudiado extensamente los óxidos VO_x y MoO_x soportados para la reacción de oxidación selectiva de etanol. En particular, el óxido de vanadio soportado por ser activo y selectivo para una serie de reacciones industriales importantes, por lo que ha sido ampliamente estudiado para la reacción de oxidación parcial de etanol. Los catalizadores de óxido de vanadio soportado son activos y selectivo en la transformación aeróbica de etanol a acetaldehído/ácido acético. Pero se ha demostrado que la actividad catalítica depende del soporte: Al_2O_3 [51, 52], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [53], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [54], SiO_2 [55], SiO_2 mesoporoso [56], TiO_2 [52, 57-59], $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [52], $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [52, 54, 60-62], $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [55] y $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ [55, 60]. Pero algunos de ellos pueden reducirse parcialmente durante la reacción, disminuyendo la selectividad a los productos deseados [60, 63].

Los catalizadores de óxido de vanadio juegan un papel importante en la catálisis redox heterogénea debido a la variedad de estados de oxidación (el vanadio puede presentar estados de oxidación entre +3 y +5) y la gran variedad de estructuras cristalinas (con los átomos de vanadio con diferentes tipos de coordinación) que pueden presentar los compuestos de vanadio. En las últimas décadas se ha reportado la importancia de los catalizadores de óxido de vanadio soportados en un amplio rango de reacciones de oxidación, en los que la actividad y selectividad dependen en gran medida de dos factores: i) la concentración de vanadio, y ii) las características del soporte que influyen en la naturaleza de las especies de vanadio [64, 65]. En efecto, el vanadio puede formar diferentes estructuras sobre la superficie del soporte [32]: especies monoméricas, diméricas o poliméricas (con coordinación tetraédrica u octaédrica), así como cristales de pentóxido de vanadio (V_2O_5). Los catalizadores activos poseen una fase de óxido de vanadio dispersada molecularmente (monocapa) que es más activa y selectiva que el V_2O_5 cristalino. Como podemos ver en la **Figura 5.3**, en este caso se distinguen tres tipos diferentes de enlaces [32]: V=O terminal, puente V-O-V y V-O-Soporte. Los enlaces V=O y V-O-V no están involucrados en la reactividad, mientras que se puede observar un efecto dramático en la actividad y la selectividad como consecuencia del tipo de soporte, por lo que cabe pensar que la reactividad depende de la fuerza del enlace V-O-Soporte. Por lo tanto, la reactividad está determinada por el soporte de óxido específico (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 y Nb_2O_5) [28, 32].

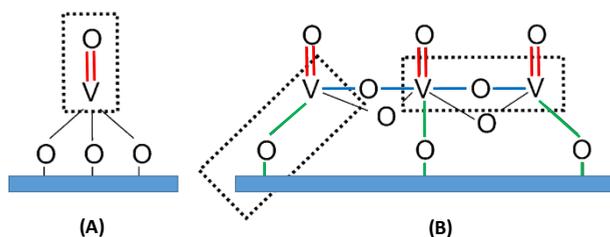


Figura 5.3. Tres tipos de enlaces V-O presente en especies monoméricas VO_4 (A) y especies poliméricas VO_x (B), caracterizado por V=O, V-O-V y V-O-Soporte. Adaptado de ref. [32].

Los catalizadores de óxido de vanadio (másicos y soportados) son activos y selectivos en la transformación aeróbica de metanol y etanol a formaldehído y acetaldehído, respectivamente, bajo condiciones suaves de temperatura (150-250 °C) y presión (1 atm) [66-68]. Al igual que en otras reacciones de oxidación, se reconoce que el soporte tiene un fuerte impacto en el comportamiento catalítico de los catalizadores soportados, favoreciendo o inhibiendo la agregación de óxido de vanadio en la superficie y permitiendo que los enlaces V-O-Soporte estén más o menos implicados en la reacción de oxidación. Cabe destacar que el TiO₂ como soporte interactúa fuertemente con el óxido de vanadio, favoreciendo la dispersión molecular de la fase activa y con ello mejorando la actividad y selectividad del catalizador [32, 67], produciendo acetaldehído mediante la oxidación en fase gaseosa de etanol acuoso a 180-185 °C con una selectividad superior al 90% para una conversión de etanol superior al 95% [68].

También, se ha reportado la incorporación de cationes Na⁺ al VO_x soportado sobre sílice mesoporosa (MCM-41) y TiO₂ (anatasa). Donde el Na⁺ influye en la dispersión de los dominios VO_x, reduce la reducibilidad de los VO_x y, además, neutraliza los centros ácidos presentes en el catalizador, eliminando la acidez de la superficie y por lo tanto evitando la formación de etileno y aumentando la selectividad a acetaldehído [69].

Por otra parte, es conocido que, en el caso de los catalizadores de vanadio soportado, la presencia de metanol o etanol puede producir cambios estructurales en la superficie del catalizador, dependiendo del alcohol alimentado [70].

Para el caso de las reacciones de oxidación, se conoce que las propiedades redox del catalizador desempeñan un papel fundamental en la determinación de la actividad catalítica [71], y para el caso particular de los catalizadores de óxido metálico se observa que los metales alcalinos mejoran la actividad redox [72]. Para mejorar los rendimientos de los productos deseados en reacciones de oxidación parciales, es común usar modificadores o promotores [73]. En el caso de los

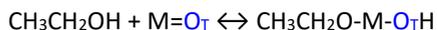
catalizadores de óxido de vanadio (másicos o soportados), estos promotores pueden actuar como especies que interaccionan (o no interaccionan) dependiendo de la estructura molecular. Por tanto, la reactividad de la especie de óxido de vanadio en la superficie se puede modificar por la presencia de promotores [36, 74]. De hecho, en los últimos años se ha estudiado el efecto de la inserción de metales alcalinos en el rendimiento catalítico en diferentes reacciones [75]. Por ejemplo, la incorporación de potasio en los catalizadores de vanadia influye en la actividad, disminuyendo su potencial redox y al mismo tiempo aumentando la selectividad en las reacciones de oxidación [76]. Se ha propuesto una explicación atribuyendo propiedades electropositivas a los iones alcalinos que debilitan la quimisorción de adsorbentes donadores de electrones, ya que ellos mismos son donantes de electrones [77]. Además, estudios de la oxidación parcial de tolueno a aldehídos en catalizadores de vanadia que contienen metales alcalinos han demostrado que la conversión de tolueno y la selectividad a aldehídos es una función del tamaño del catión alcalino [78, 79]; un resultado que parece estar en línea con la hipótesis del efecto electrónico.

Por lo tanto, el óxido de vanadio es uno de los principales componentes en la catálisis para la oxidación selectiva. En general, la incorporación de elementos metálicos a la estructura del óxido de vanadio da lugar a la formación de otras fases tales como el ortovanadato ($3M_2O \cdot V_2O_5$), el pirovanadato ($2M_2O \cdot V_2O_5$), el metavanadato ($M_2O \cdot V_2O_5$) y el bronce de vanadio ($M_xV_2O_5$), que presentan cambios en la fortaleza de los enlaces $V=O$, en la capacidad de transferencia de oxígeno, en la velocidad de transferencia de carga en las reacciones catalíticas y en las propiedades ácidas/básicas de la superficie [80].

El etanol en condiciones de oxidación puede transformarse selectivamente en acetaldehído, ácido acético, óxido de etileno, etileno, éter dietílico y acetato de etilo dependiendo de las propiedades superficiales (propiedades ácido-base y redox) del catalizador. En el **Esquema 5.3** vemos la oxidación/deshidratación del etanol.

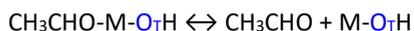
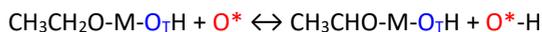
Los pasos importantes involucrados en la reacción de oxidación selectiva de etanol son: (i) adsorción y activación del etanol en el centro metálico, y (ii) descomposición de las especies etóxido (paso determinante de la velocidad) para formar los diferentes productos. Sin embargo, la formación selectiva de cualquier producto específico está esencialmente controlada por la naturaleza de los centros activos presentes en la superficie: M=O, M-O-M, M-O-M', donde M es el ion metálico activo.

De forma similar a la oxidación parcial de metanol, en la oxidación parcial de etanol sobre catalizadores basados en óxidos metálicos, el etanol se quimisorbe en la superficie del catalizador para formar grupos etóxido e hidroxilos (de un oxígeno terminal, O_T).



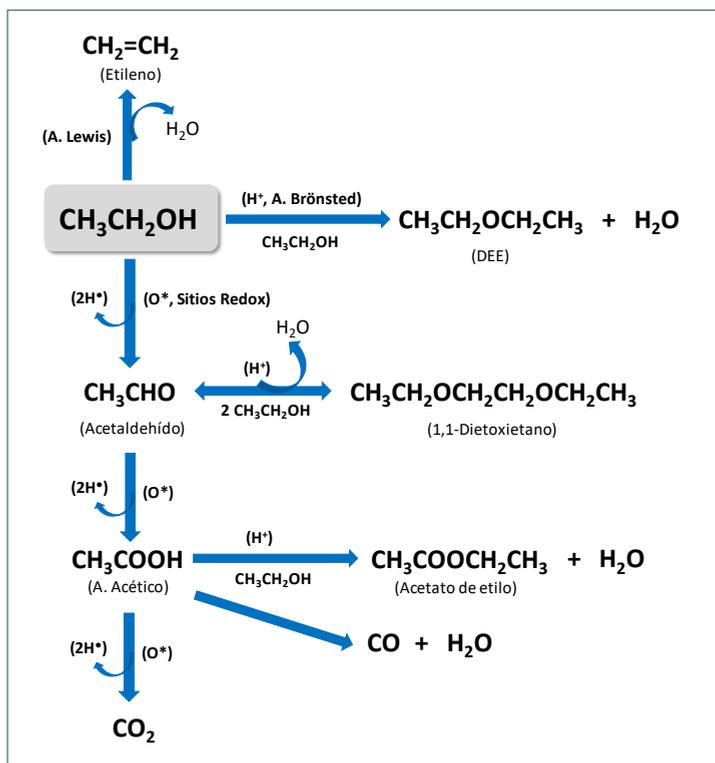
En el siguiente paso, las especies etóxido pueden dar lugar a dos reacciones paralelas conocidas por la oxidación de etanol: (i) la especie etóxido reacciona con otro grupo etóxido absorbido en un centro ácido de Brønsted para dar lugar a dietiléter o (ii) puede reaccionar con un centro redox (oxígeno nucleófilo que actúa como base de Lewis, O*) formando acetaldehído.

La formación de acetaldehído sigue el mecanismo de Mars-van Krevelen cuando los centros ácidos son de fortaleza media o débil, la reacción procede por la ruta de deshidrogenación a la que el oxígeno nucleófilo que actúa como base de Lewis (O*, representa el puente M-O*-M'), extrae el protón del enlace C-H del grupo CH₂ de la especie etóxido quimisorbido formando un acetilo, que se desorbe como acetaldehído, y la reducción simultánea de la superficie del catalizador mediante la eliminación de un oxígeno reticular (O*). Finalmente, la superficie reducida recupera su estado de oxidación por quimisorción disociativa de O₂ [81].





La electronegatividad del átomo metálico activo es importante para la formación de acetaldehído, pues juega un papel importante en la disponibilidad del oxígeno reticular (O^*) para la formación de acetaldehído [82].

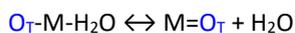
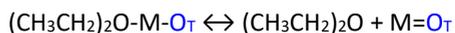


Esquema 5.3. Oxidación/deshidratación de etanol.

El acetaldehído adsorbido puede oxidarse en ácido acético o directamente en CO_2 y H_2O ; o interactuar en centros ácidos (H^+) con otras dos moléculas de etanol

para producir 1,1-dietoxietano. Por otro lado, el ácido acético puede reaccionar con otra molécula de etanol en un centro ácido fuerte (H^+) para formar acetato de etilo.

En cambio, la formación de dietiléter implica un mecanismo de reacción SN_2 entre dos especies etóxido adsorbida. En esta reacción no hay reducción de la superficie del catalizador, si no deshidratación.



Por otro lado, cuando el etóxido reacciona con un centro ácido de Lewis, este puede abstraer un H del grupo CH_3 dando lugar a la formación de etileno.

Por lo tanto, la transformación aeróbica de metanol y etanol es sensible a la naturaleza superficial (propiedades ácido-base y redox) del catalizador y se ha empleado ampliamente como moléculas sondas para identificar la naturaleza y la densidad de centros activos en los catalizadores de óxidos metálicos [27, 51, 60, 82-84]. Además, se han estudiado paralelamente con otras reacciones tales como ODH de propano en catalizadores de vanadia soportada [85] y transformación aeróbica de glicerol [86].

Sin embargo, existen pocos estudios comparativos para la oxidación parcial de ambos alcoholes [52, 74, 87-90]. De lo publicado hasta el momento se desprende que las propiedades catalíticas están relacionadas con las diferencias en reactividad del alcohol y la estabilidad de los productos de reacción, así como de la distribución de los centros activos en la superficie del catalizador.

Por otro lado, y tal como se describía anteriormente, en las últimas décadas se han publicado la importancia de las propiedades ácidas y básicas en los catalizadores de óxidos de vanadio para las reacciones de oxidación parcial y el efecto que tiene la incorporación de promotores alcalinos en la estructura del V_2O_5

sobre dichas propiedades [68, 69]. La incorporación de metales alcalinos provoca una disminución de la concentración de oxígeno electrofílico ($V^{5+}=O^{\delta+}$) responsable de la oxidación total, es decir, los cationes alcalinos M^{n+} dan lugar a la formación de mayor número de oxígenos nucleofílicos debido a la formación de enlaces $M^{n+}\cdots V^{4+}=O^{\delta-}$ responsable de la oxidación parcial, ya que las especies de V^{4+} formadas y estabilizadas por el M^{n+} tiene menos carácter electronegativo que el V^{5+} y por lo tanto da lugar a la debilidad del enlace $V=O$. Además, se ha observado que el tamaño del catión alcalino M^{n+} influye en la basicidad del catalizador y en la selectividad para la reacción de oxidación parcial, de forma que cuando aumenta el tamaño del catión incrementa la basicidad y selectividad a productos de oxidación parcial, ya que decrece la acidez en la superficie del V_2O_5 y con ello se suprime la absorción fuerte del producto para dar a reacción de oxidación total [69, 91].

Por lo tanto, las características ácido-base de los catalizadores de vanadio se pueden modificar con la incorporación de metales alcalinos debido a la formación de oxígenos más nucleofílicos ($V^{4+}=O$) y con ello aumenta la selectividad a la oxidación parcial. También, las incorporaciones de promotores metálicos promueven la formación de fases cristalinas de bronce tales como el β - $M_xV_2O_5$, donde el vanadio presenta valencia mixta (+5 y +4) y los centros activos (especies vanadilo, $V^{4+}=O$) se encuentran separados y estabilizados por la presencia de cationes M^{n+} . Así, la oxidación parcial de alcoholes puede ayudar a entender mejor el papel de dichos promotores metálicos en los catalizadores [68, 69, 92]. Más aún si se hacen estudios comparativos entre diferentes alcoholes.

5.2. CONSIDERACIONES PREVIAS

En este capítulo se estudiará la influencia de la incorporación de un catión metálico M^{n+} (Na^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^+/Cu^{2+}) dentro de la estructura cristalina del V_2O_5 , con la formación de bronce de vanadio, así como la influencia del contenido metálico usado en la síntesis en el comportamiento catalítico para la reacción de oxidación parcial de metanol.

Se evaluará el comportamiento catalítico de los catalizadores M-V-O que presenten principalmente la fase cristalina del bronce de vanadio monoclinico β - $M_xV_2O_5$ ($M^{n+} = Na^+, Ag^+, Ca^{2+}, Cu^+/Cu^{2+}$), pero también la influencia de la presencia de otras fases cristalinas (tales como el V_2O_5 ortorrómbico, vanadatos metálicos y otros bronces de vanadio $M_xV_2O_5$ con diferente relación M/V) sobre la actividad catalítica y la selectividad.

El objetivo de este capítulo es determinar el rol de los cationes metálicos M^{n+} en las propiedades ácido-base/redox de la superficie de los catalizadores, para ello estudiaremos el comportamiento catalítico de aquellos catalizadores que presenten principalmente la fase del bronce β - $M_xV_2O_5$ ($M = Na, Ag, Ca$ y Cu) en las reacciones de oxidación parcial de metanol y etanol.

Los experimentos catalíticos para la oxidación parcial del metanol y etanol se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, a presión atmosférica y en el rango de temperatura de 180-350 °C, usando 100 mg de catalizador (diluido con SiC, con una relación en volumen catalizador/CSi de 1/2) y una alimentación con una relación molar $MeOH/O_2/N_2 = 6/13/81$ o $EtOH/O_2/N_2 = 6/13/81$, para un flujo total de 100 mL min^{-1} .

Por otra parte, y para entender mejor el comportamiento catalítico del bronce β - $M_xV_2O_5$ ($M = Na, Ag, Ca$ y Cu), se estudiará las especies moleculares intermedias formadas y adsorbidas en la superficie del catalizador empleando la espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) in-situ.

Además, después del estudio catalítico, los catalizadores se han estudiado por difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para conocer posibles cambios estructurales y de composición, así como el estado de oxidación en la superficie del catalizador de los elementos que componen el catalizador.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.3.1. Oxidación parcial de alcoholes con catalizadores Na-V-O

En este apartado se estudia las propiedades superficiales ácidas/redox de los catalizadores Na-V-O realizando un estudio comparativo para la oxidación parcial de ambos alcoholes (metanol y etanol). En la **Tabla 5.2** se presentan algunas de las características físico-químicas de los catalizadores Na-V-O más interesantes que evaluaremos en reacción, estos catalizadores presentan mayoritariamente la fase cristalina del bronce $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$. Además, se realizará un estudio catalítico comparativo para conocer cómo influye la relación Na/V y el precursor metálico de síntesis.

Tabla 5.2. Características generales de los catalizadores Na-V-O

Catalizador	Relación Na/V		Fases cristalinas		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
	Gel ^[a]	EDX ^[b]	Mayoritaria	Minoritaria	
V_2O_5	-	-	-	-	5,9
NA-CL-17	0,17	0,09	V_2O_5	$\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	n.d.
NA-CL-51	0,51	0,23	$\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	-	3,1
NA-CL-85	0,85	0,26	$\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	-	7,5
NA-ACE-17	0,17	0,21	$\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	-	18,4

^a Relación molar utilizado en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

5.3.1.1. Oxidación parcial de metanol

En la **Figura 5.4** se muestra la evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-V-O. Con fines comparativos se muestra la actividad catalítica del óxido de vanadio puro (V_2O_5).

La actividad catalítica de los catalizadores NA-CL-17 y NA-CL-51 es muy similar a la observada para el óxido de vanadio. En cambio, los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17 presentan una actividad catalítica superior. De acuerdo con estos

resultados, la actividad catalítica de estos catalizadores para la oxidación de metanol depende en gran medida de la relación Na/V y del precursor empleando en la síntesis, de forma que, si comparamos la actividad catalítica a una temperatura de 250 °C, la conversión de metanol varía de la siguiente manera: NA-ACE-17 > NA-CL-85 > NA-CL-51 ≈ NA-CL-17 ≈ V₂O₅.

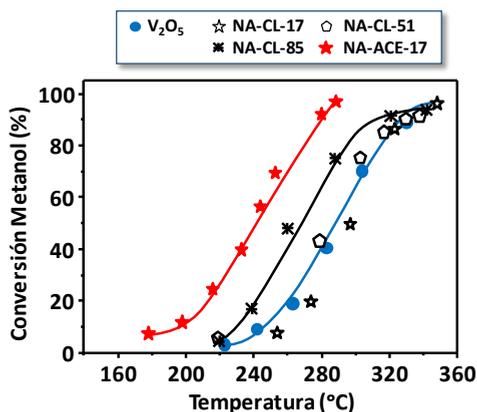


Figura 5.4. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el óxido de vanadio (V₂O₅).

Por otro lado, los productos mayoritarios de reacción durante la reacción de oxidación de metanol fueron formaldehído (FA), dimetoximetano (DMM), dimetiléter (DME) y óxidos de carbono (CO_x). En la **Figura 5.5** se muestra, comparativamente, la variación de la selectividad a los diferentes productos de reacción con la conversión de metanol.

La selectividad a formaldehído varía dependiendo de las características del catalizador (**Figura 5.5-A**). Así, los catalizadores NA-CL-17 y NA-CL-51 son más selectivos a la formación de formaldehído (con valores de selectividad mayores del 85%, para un 50% de conversión de metanol). En cambio, los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17, al igual que el V₂O₅, son menos selectivos a formaldehído (con valores

de selectividad inferiores al 80%, para un 50% de conversión de metanol). Además, en estos dos últimos casos, la selectividad a formaldehído disminuye drásticamente cuando la conversión de metanol aumenta al 60%.

Por tanto, la selectividad a formaldehído depende de la composición del catalizador (la selectividad disminuye con el aumento de la relación molar Na/V), y es mínima para el catalizador preparado con acetato de sodio (NA-ACE-17).

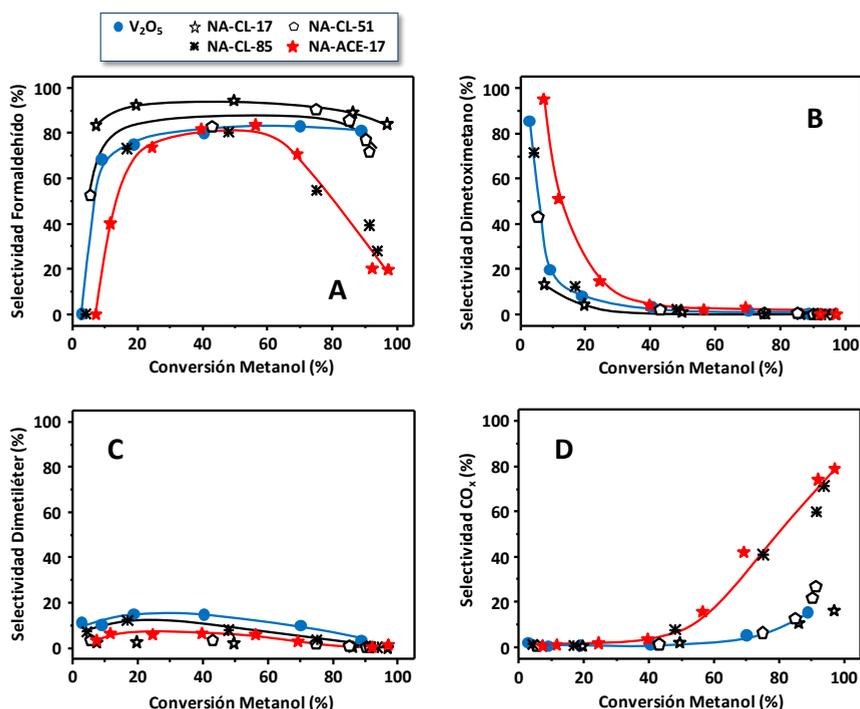


Figura 5.5. Variación de la selectividad a los productos de reacción en función de la conversión de metanol para los catalizadores Na-V-O: A) formaldehído; B) dimetoximetano; C) dimetiléter; y D) óxidos de carbono (CO_x). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

Por otra parte, el dimetoximetano es otro de los productos de oxidación parcial de metanol. En la **Figura 5.5-B** se presenta la variación de la selectividad a dimetoximetano en función de la conversión de metanol. En todos los casos se

observa que los catalizadores Na-V-O son altamente selectivos a la formación de dimetoximetano a bajas conversiones de metanol (< 10%), esto se debe a la fuerte quimisorción del formaldehído a baja temperatura de reacción que da lugar a reacciones consecutivas del formaldehído con una segunda molécula de metanol.

Por otro lado, la selectiva hacia la formación de productos ácidos tales como el dimetiléter (**Figura 5.5-C**) es menor del 20% en todos los casos y disminuye con la conversión de metanol. Los valores de selectividad a DME para los catalizadores estudiados varían en el orden: $V_2O_5 > NA-CL-85 > NA-ACE-17 > NA-CL-51 \approx NA-CL-17$.

A altas conversiones de metanol, se observó para todos los catalizadores altas selectividades hacia la formación de óxidos de carbonos, es decir, productos resultantes de la oxidación total de metanol. En la **Figura 5.5-D** podemos ver que la selectividad a la formación de óxidos de carbono (CO_x) aumenta cuando los valores de conversión de metanol exceden el 50%, presentando los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17 selectividades entorno al 70% para un 90% de conversión.

Sin embargo, la formación de los óxidos de carbono (CO_2 y CO), se debe mayoritariamente a la formación de CO (**Figura 5.6**), siendo la selectividad a CO_2 menor del 3% para todos los catalizadores.

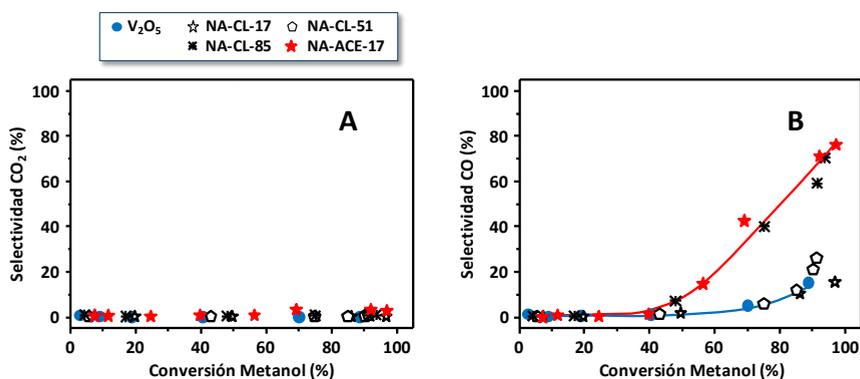


Figura 5.6. Variación de la selectividad a óxidos de carbono (CO_2 y CO) con la conversión de metanol para los catalizadores Na-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

A continuación, se muestra la posible influencia de la relación molar Na/V en los catalizadores NA-CL-z sobre la distribución de los productos de reacción (**Figura 5.7**). En la **Figura 5.7-A** se presenta la variación de la selectividad a los productos redox tales como formaldehído (FA) y dimetoximetano (DMM) en función de la relación Na/V de síntesis. De estos resultados se desprende que la formación de formaldehído está favorecida cuando $\text{Na/V} = 0,17$; mientras que la formación de dimetoximetano se favorece sólo a bajas conversiones de metanol.

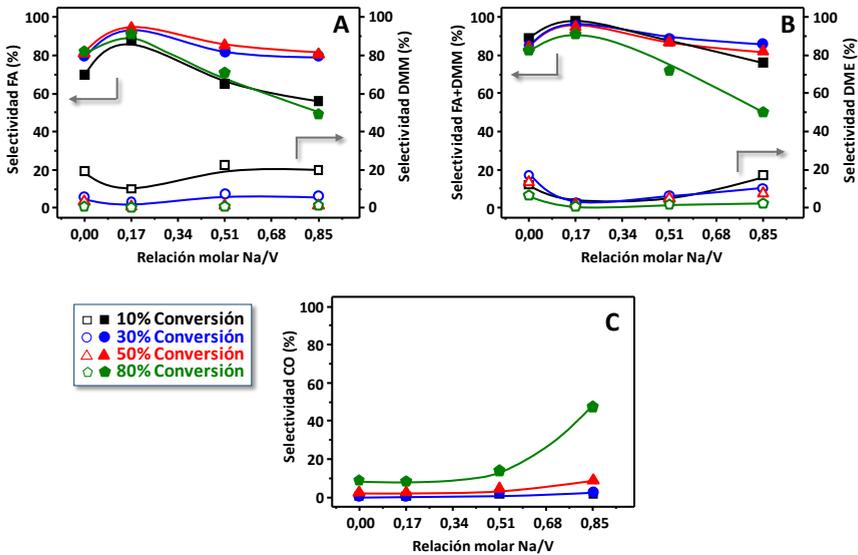


Figura 5.7. Variación de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción con la relación Na/V de síntesis (serie NA-CL-z) para una conversión de metanol de 10, 30, 50 y 80%: A) formaldehído (FA) y dimetoximetano (DMM); B) productos de oxidación (FA + DMM) y dimetiléter (DME); y C) CO.

Por otro lado, en la **Figura 5.7-B** se muestra la selectividad hacia la formación de productos redox (formaldehído + dimetoximetano) junto a la selectividad a dimetiléter (DME) frente a la relación molar Na/V. En dicha figura se puede ver que la selectividad a productos redox está favorecida cuando la relación de síntesis $\text{Na/V} = 0,17$ y, la selectividad a DME es mayor para bajas conversiones de metanol.

Por último, en la **Figura 5.7-C** se representa los valores de selectividad de monóxido de carbono (CO) en función de la relación Na/V, observándose que la selectividad a CO está favorecido a altas conversiones y para una relación Na/V = 0,85.

Por lo tanto, en vista de los resultados catalíticos obtenidos, los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17 fueron los más activos con valores de selectividad a formaldehído similar al V₂O₅ (en torno a 80%), pero dicha selectividad decae drásticamente a partir del 60% de conversión, dando lugar a la formación de CO. En cambio, el catalizador NA-CL-17 presenta una actividad catalítica similar al V₂O₅, pero su selectividad a formaldehído es mayor (con valores entorno al 90%) y estable con el aumento de la conversión.

5.3.1.2. Oxidación parcial de etanol

A continuación, se presenta el comportamiento catalítico de los mismos catalizadores Na-V-O estudiados en el apartado anterior para la reacción de oxidación parcial de etanol.

En la **Figura 5.8** se muestra la evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-V-O. En general se observa menos diferencias de actividad catalítica de la observada para la oxidación de metanol (**Fig. 5.4**), si bien el catalizador más activo en ambos casos ha sido el catalizador NA-ACE-17.

Tanto el catalizador NA-CL-85 como el catalizador sin promotor (V₂O₅) muestran la misma actividad catalítica, la cual es ligeramente superior a la del resto de catalizadores estudiados.

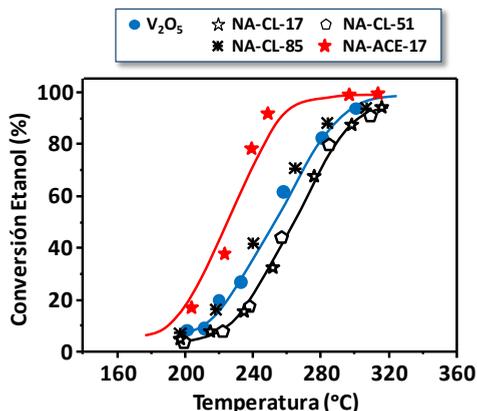


Figura 5.8. Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

Con los catalizadores Na-V-O, el etanol puede ser transformado en acetaldehído, ácido acético, dietiléter, etileno y óxidos de carbonos (CO₂ y CO) con diferente selectividad, ya que, como se puede ver en la **Figura 5.9** y **Figura 5.10**, la distribución de productos depende de la conversión y con ello de la temperatura de reacción.

En la **Figura 5.9** se representa los valores de selectividad para los productos resultantes de la oxidación parcial o total de etanol (acetaldehído, ácido acético, CO₂ y CO) en función de la conversión. Todos los catalizadores demuestran alta selectividad a acetaldehído con valores próximo al 85%, pero a partir del 80% de conversión dicha selectividad decae drásticamente obteniéndose valores del 20% de selectividad para un 100% de conversión aproximadamente.

Hay que destacar el hecho de que los catalizadores Na-V-O, al igual que el V₂O₅ puro, son poco selectivos a la formación de ácido acético, no excediendo el 10% (**Figura 5.9-B**). Por otro lado, el producto mayoritario de formación a altas conversiones de etanol es el CO, alcanzando valores del 50% de selectividad para el catalizador NA-ACE-17. Se puede ver en la **Figura 5.9-C** que la selectividad a CO es mayor para los catalizadores Na-V-O con respecto al V₂O₅.

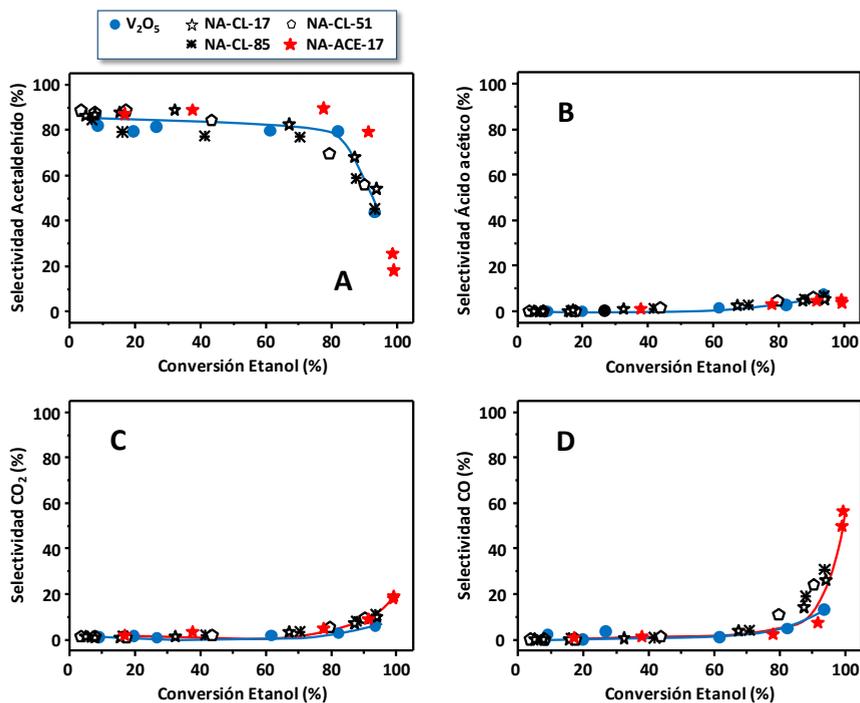


Figura 5.9. Variación de la selectividad a productos de oxidación en función de la conversión de etanol para catalizadores Na-V-O: A) acetaldehído; B) ácido acético; C) CO_2 ; y D) CO. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

Además de entre los productos de oxidación observados, se detectó la formación de productos resultantes de la reacción de etanol con centros ácidos (Brönsted y Lewis), tales como dietiléter y etileno. En efecto, en la **Figura 5.10-A** se observa que la selectividad a dietiléter es menor del 20%, siendo el catalizador sin sodio (V_2O_5) el más selectivos a dietiléter. En cuanto a la formación de etileno, la selectividad aumenta con la conversión (o la temperatura), probablemente, como consecuencia de la deshidratación del etanol (**Figura 5.10-B**). En ese sentido, es conocido que el V_2O_5 muestra centros ácidos, mientras que la incorporación de sodio facilitaría la eliminación de estos centros ácidos disminuyendo la formación de dietiléter y etileno.

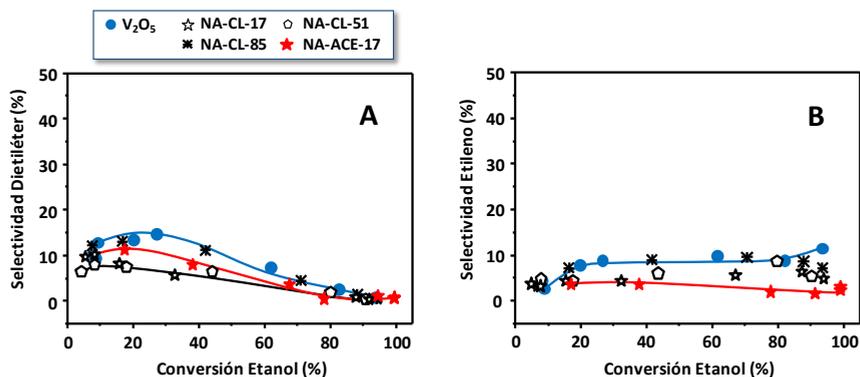


Figura 5.10. Variación de la selectividad a los productos de reacción A) dietiléter y B) etileno con la conversión de etanol para los catalizadores Na-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

Los resultados catalíticos presentados en este apartado han mostrado que los catalizadores Na-V-O tienen propiedades catalíticas (es decir, una distribución de productos de reacción) similar al V₂O₅, siendo el acetaldehído el producto mayoritario de reacción para conversiones de etanol de hasta el 80%, si bien a partir de esta conversión de etanol aumenta de forma importante la formación de óxidos de carbono (CO_x). Sin embargo, el catalizador NA-ACE-17, el cual muestra la mayor actividad catalítica, es el catalizador que presenta menor selectividad a acetaldehído para altas conversiones de etanol.

5.3.1.3. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

Para entender mejor el mecanismo de reacción y las especies de vanadio activas del catalizador involucradas en la reacción, empleamos la técnica DRIFTS junto al espectrómetro de masas para estudiar in-situ las especies intermedias formadas durante la oxidación de etanol en condiciones anaeróbicas.

Mediante la técnica DRIFTS in-situ se estudia las especies adsorbidas en la superficie del catalizador durante la reacción de oxidación de etanol. Para ello, las

muestras estudiadas fueron previamente tratadas a 450 °C con un flujo de He (10 mL/min) durante 90 minutos para eliminar cualquier molécula adsorbida en sus superficies. Después, las muestras se enfrían a 300 °C y se alimenta el equipo con etanol diluido en He ($F_{\text{EtOH}} = 0,36 \mu\text{L/h}$ y $F_{\text{He}} = 8 \text{ mL/min}$) durante 2 horas.

En la **Figura 5.11** se muestran los espectros DRIFTS obtenidos in-situ para el catalizador V_2O_5 antes y durante la adsorción de etanol a 300 °C a diferente tiempo de reacción (TOS). Como la estructura del catalizador cambia con el tiempo debido a su reducción con el etanol, no es posible restar el espectro inicial. Se puede observar que a partir de los 10 minutos de reacción se aprecia los modos de vibración $\nu(\text{C-H})$ características de las moléculas de etanol adsorbidas y las especies etóxido formados en la superficie del catalizador (2970, 2933 y 2896 cm^{-1}) [93].

Por otro lado, se puede observar la formación de especies etóxido en la superficie, lo cual va acompañada de la disminución del modo de vibración $\nu(\text{V=O})$ propio del V_2O_5 cristalino a 2016 y 1970 cm^{-1} . Además, en este proceso, se forman nuevos enlaces de hidrógeno que se refleja en una banda ancha a 3260 cm^{-1} . Todo esto significa que el grupo V=O (con carácter ácido de Lewis) está involucrado en la adsorción de etanol dando lugar a la formación de especies etóxido y grupos $-\text{OH}$, junto a la reducción de especies V^{5+} a V^{4+} y/o V^{3+} .

También, conforme transcurre la reacción, se aprecia la aparición de la banda de vibración $\nu(\text{C=O})$ entre 1600 y 1800 cm^{-1} , que corresponde a especies de acetaldehído adsorbido, y de la banda asignada a la vibración $\nu_s(\text{COO})$ a 1447 cm^{-1} , debida a la formación de especies acetatos [93].

Después de 30 minutos de adsorción, se observa como las bandas a baja frecuencia cambian y aparecen las bandas a 853 y 1015 cm^{-1} atribuidas al estiramiento V=O de los enlaces vanadilos cortos propios de unidades VO_4 distorsionadas, por lo que se confirma la reducción de las especies vanadio, que va acompañada de la disminución de las bandas del acetaldehído y acetato [93].

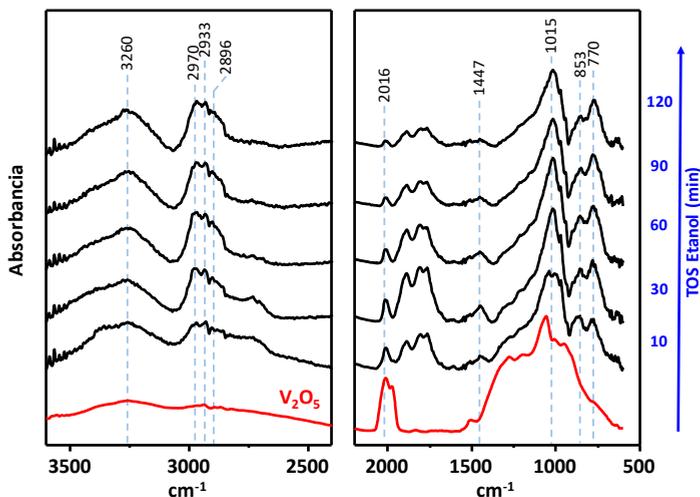


Figura 5.11. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador V_2O_5 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.

A continuación, se estudia los espectros DRIFTS obtenidos para el catalizador NA-CL-85 (que mostró mayoritariamente la fase cristalina del bronce β - $Na_{0,33}V_2O_5$). En la **Figura 5.12** se puede ver que, al igual que para el V_2O_5 , presenta las bandas características de especies etanol adsorbida, especies etóxido y la formación de enlaces de hidrógeno.

Los espectros DRIFTS obtenidos a partir de los 10 min presentan una banda del modo $\nu(C=O)$ propia del acetaldehído adsorbido a 1745 cm^{-1} y otra banda asignada al modo de estiramiento $\nu(C=C)$ del crotonaldehído adsorbido a 1625 cm^{-1} [93]. Siendo el crotonaldehído un producto resultante de la condensación del acetaldehído mediante la formación de carbanión en centros nucleofílicos (base de Lewis, O^*) e interacción de este con una molécula de aldehído adsorbida en un centro ácido de Lewis. Al igual que para el V_2O_5 , a partir de 30 min la intensidad de dichas bandas disminuye debido a la reducción parcial del catalizador.

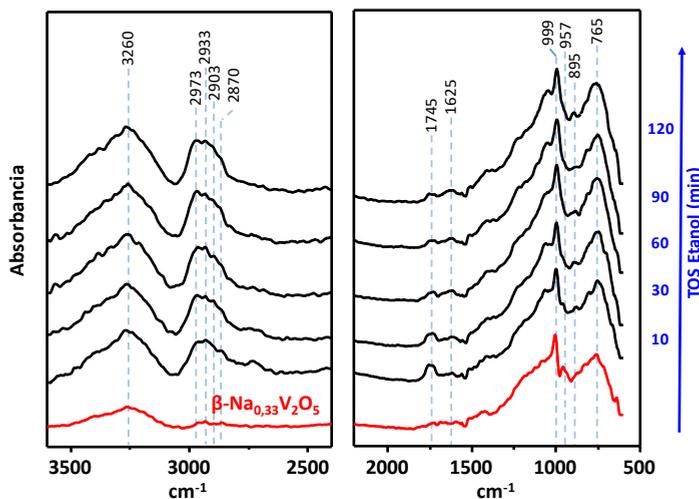


Figura 5.12. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador NA-CL-85 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.

Por otra parte, el catalizador NA-CL-85, a diferencia del V_2O_5 , no presenta la banda de vibración $\nu(V^{5+}=O)$ propia del V_2O_5 a 2016 cm^{-1} , indicándonos que el catalizador NA-CL-85 no presenta impurezas de V_2O_5 en su estructura y existen otras especies de vanadio involucradas en la reacción de oxidación como pueden ser los pares activos $V^{4+}-O-V^{5+}$.

Para entender mejor el mecanismo de reacción, se complementó la técnica DRIFTS con la espectrometría de masa para analizar los diversos productos formados en la transformación anaeróbica de etanol en función del tiempo. En la **Figura 5.13** se observa mayoritariamente las señales de las especies: etanol, acetaldehído, agua, etano, etileno e hidrógeno. En la figura se puede ver que las señales de etano como las de etanol aumentan con el tiempo, mientras que la señal de acetaldehído, junto a la del agua, disminuye. Esto se debe a que durante la reacción se produce la reducción del catalizador y con ello disminuye la contribución de la deshidrogenación oxidativa del etanol a acetaldehído y aparece un aumento de la desproporción del etanol a etano y acetaldehído.

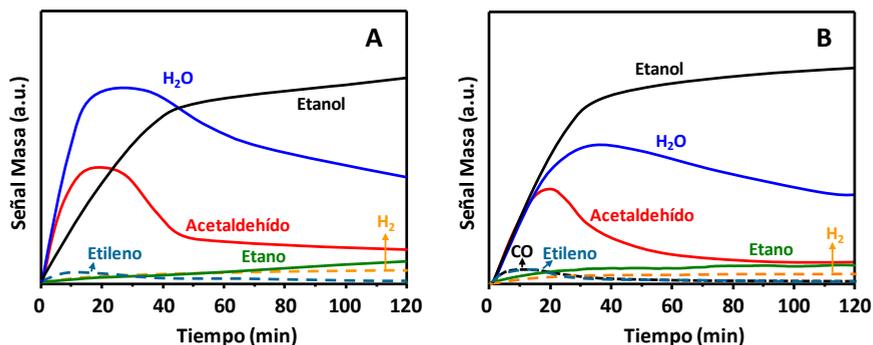


Figura 5.13. Señal del espectrómetro de masa en función del tiempo de reacción para los catalizadores A) V_2O_5 y B) NA-CL-85 durante la transformación anaeróbica de etanol a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos, se puede decir que en los primeros 30 minutos el etanol se adsorbe en la superficie del catalizador interactuando con las especies activas $V=O$ (ácido de Lewis), formando un grupo etóxido y un enlace $V-OH$, y el estado de oxidación del vanadio cambia de V^{5+} a V^{4+} . A continuación, el acetaldehído se forma en una etapa posterior a través de una transferencia de un protón desde el grupo CH_2 de una especie etóxido adsorbida a un átomo de oxígeno nucleofílico (base de Lewis, O^*) de la red y adyacente como se muestra en la **Figura 5.14** [94].

En el caso del V_2O_5 , el acetaldehído formado puede permanecer adsorbido en la superficie y reaccionar con átomos de oxígeno de la red para formar especies acetato adsorbidas, acompañado con la reducción adicional del vanadio a V^{3+} y formación de vacante de oxígeno [94].

Mientras que para el caso del bronce $\beta-Na_{0,33}V_2O_5$, los pares $V^{4+}-O-V^{5+}$ actúan como centros redox con un carácter selectivo a la formación de acetaldehído, pero, además, se puede producir la condensación del acetaldehído a crotonaldehído. Esto nos indican que en los materiales $\beta-Na_{0,33}V_2O_5$ existen especies activas de $V^{4+}=O$ con comportamiento nucleofílico (base de Lewis, O^*) que pueden abstraer un protón del grupo metilo ($-CH_3$) del etanol (formando un carbanión) que reaccionaría con un

acetaldehído adyacente, adsorbido, para formar una molécula de crotonaldehído. Por lo tanto, estos pares de V^{4+} - O - V^{5+} pueden favorecer, en ciertas condiciones, la reacción de condensación aldólica del acetaldehído para formar crotonaldehído (a altas conversiones de etanol), ya que la condensación aldólica necesita una base de Lewis como el $V^{4+}=O$.

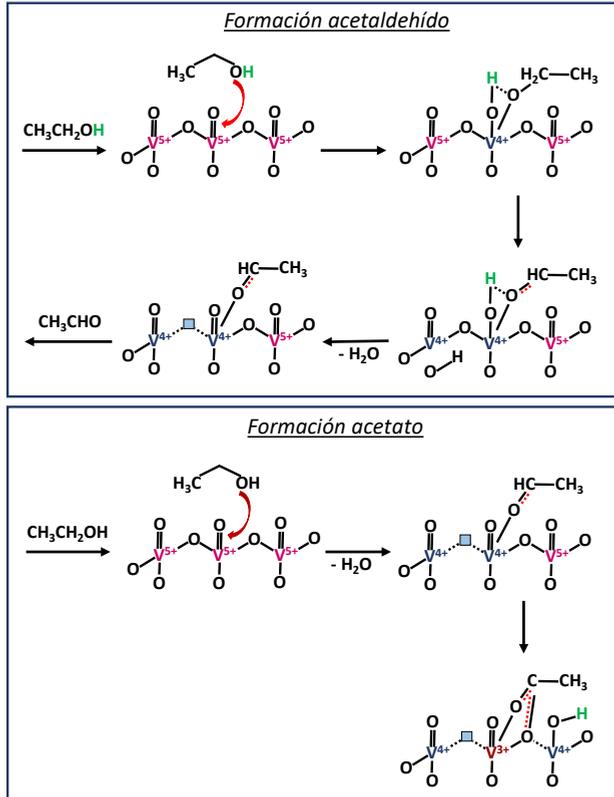


Figura 5.14. Mecanismo de oxidación selectiva de etanol sobre V_2O_5 [94].

Con el transcurso de la reacción el catalizador se reduce, por lo que las moléculas de etanol podrían adsorberse: i) formando un grupo etóxido y un enlace $V-OH$, o ii) mediante puentes de hidrógeno con enlaces $V-OH$ formados durante la reacción. Los catalizadores V_2O_5 y NA-CL-85 presentan una disminución con el

tiempo de las bandas asociada a los productos resultante de la deshidrogenación oxidativa del etanol debido a la reducción de las especies activas $V=O$ a $V^{3+}-OH$ y $V^{3+}=O$. La presencia de V^{3+} en las estructuras hace que estos materiales sean activos en la producción equimolar de acetaldehído y etano (desproporción del etanol), donde dos moléculas de etanol son adsorbidas en centros próximos, una como etóxido (a través de especies $V^{3+}=O$) y otra formando enlaces de hidrógeno (mediante especies $V^{3+}-OH$), facilitando la transferencia de H de una molécula a la otra y la desproporción en etano y acetaldehído, tal y como se muestra en la **Figura 5.15** [93].

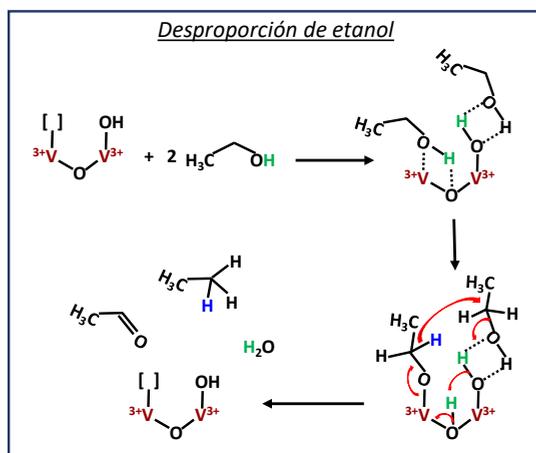


Figura 5.15. Mecanismo de desproporción de etanol sobre óxidos de vanadio reducidos [93].

5.3.1.4. Discusión de los resultados

En la **Tabla 5.3** se puede ver que conforme aumenta la relación molar Na/V presente en los catalizadores se favorece la reducción parcial de las especies de V^{5+} a V^{4+} , siendo mayor la relación V^{4+}/V^{5+} para los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17. Además, la reducibilidad es mayor para dichos catalizadores, lo que explicaría que sean más activos para la reacción de oxidación selectiva de metanol que el óxido de vanadio puro (V_2O_5).

Los catalizadores Na-V-O, al igual que el V_2O_5 , son selectivos a la formación de formaldehído. Pero en el caso de los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17 la selectividad a formaldehído decae a partir de un 60% de conversión y aumenta rápidamente la selectividad a CO.

Por otro lado, los catalizadores Na-V-O presentan un comportamiento catalítico similar al V_2O_5 para la reacción de oxidación selectiva de etanol, con alta selectividad a acetaldehído. Pero, a altas conversiones de etanol, disminuye la selectividad a acetaldehído y aumenta la formación de CO.

Tabla 5.3. Características generales de los catalizadores Na-V-O

Catalizador	Relación Na/V		XPS [c]		TPR-H ₂	
	Gel [a]	EDX [b]	Na/V	V ⁴⁺ /V ⁵⁺	TCM [d]	H ₂ consumido [e] (mmol g ⁻¹)
V ₂ O ₅	-	-	-	-	600-730	12,8
NA-CL-17	0,17	0,09	0,07	0,12	692	13,3
NA-CL-51	0,51	0,23	n.d.	n.d.	765	12,6
NA-CL-85	0,85	0,26	0,16	0,20	691	12,6
NA-ACE-17	0,17	0,21	0,16	0,32	672	12,5

^a Relación molar utilizada en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^c Resultados XPS de catalizadores frescos (tratados térmicamente a 500 °C).

^d TCM, temperatura de consumo máximo de hidrógeno (en °C).

^e Hidrógeno consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

En la **Figura 5.16** se muestran los difractogramas de rayos-X de los catalizadores usados en la reacción de oxidación de metanol y en ellos se observa que la fase cristalina del bronce β -Na_{0,33}V₂O₅ es estable durante la reacción de oxidación. En cambio, la fase V₂O₅ se reduce durante la reacción, formándose V₄O₉ y VO₂.

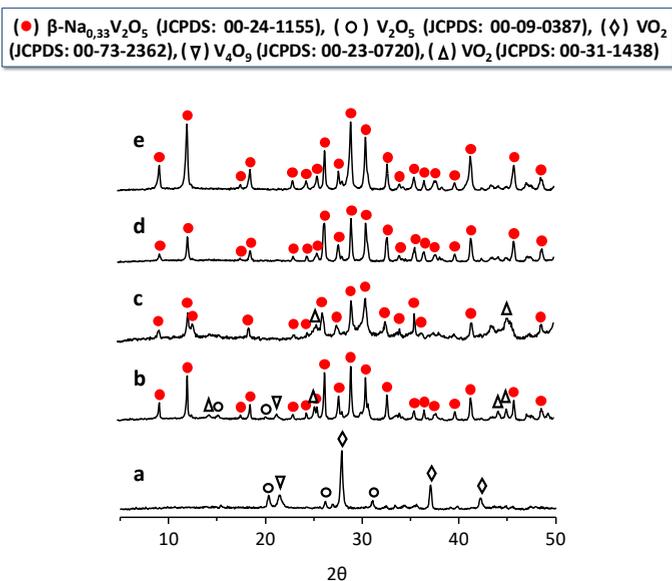


Figura 5.16. DRX de los catalizadores Na-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de metanol: a) V_2O_5 ; b) NA-CL-17; c) NA-CL-51; d) NA-CL-85; y e) NA-ACE-17.

Por otro lado, y a partir de los estudios DRIFTS con etanol, se observa que la presencia de pares $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$ favorece la condensación del acetaldehído a altas conversiones debido a la mayor nucleofilicidad de los centros $\text{V}^{4+}=\text{O}$, que actuaría en este caso como una base de Lewis fuerte.

En este sentido, los catalizadores NA-CL-85 y NA-ACE-17 presenta mayoritariamente la fase del bronce β - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ con una mayor relación $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ (y una mayor concentración de pares $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$). Esto explicaría que dichos catalizadores sean estables, pero también activos y selectivos para la oxidación parcial de metanol a formaldehído y de etanol a acetaldehído. Sin embargo, la selectividad a aldehído disminuye a altas conversiones debido a que la presencia de centros $\text{V}^{4+}=\text{O}$ (centros nucleofílicos), interaccionan fuertemente con las moléculas de aldehído favoreciendo reacciones consecutivas hasta la formación de CO.

5.3.2. Oxidación parcial de alcoholes con catalizadores Ag-V-O

En la **Tabla 5.4** se representan las características generales de los catalizadores Ag-V-O estudiados en la reacción de oxidación parcial de alcoholes para conocer las propiedades ácidas/redox del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$, el cual se ha preparado a partir de diferentes precursores metálicos. Además, se estudia la posible influencia del precursor de síntesis y la presencia/ausencia de V_2O_5 en el comportamiento catalítico de los materiales promovidos con plata.

Tabla 5.4. Características generales de los catalizadores Ag-V-O

Catalizador	Relación Ag/V		Fases cristalinas		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
	Gel ^[a]	EDX ^[b]	Mayoritaria	Minoritaria	
V_2O_5	-	-	-	-	5,9
AG-CL-17	0,17	0,17	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{Ag}$	4,4
AG-NIT-9	0,09	0,07	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	-	23,4
AG-NIT-17	0,17	0,18	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	-	8,3
AG-ACE-9	0,09	0,07	V_2O_5	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	8,2
AG-ACE-17	0,17	0,16	$\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$	-	8,1

^a Relación molar utilizado en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

5.3.2.1. Oxidación parcial de metanol

En la **Figura 5.17** se muestra la influencia de la temperatura de reacción en la conversión de metanol para los catalizadores Ag-V-O. En ella se puede observar que la actividad catalítica disminuye de acuerdo con la tendencia siguiente (en paréntesis la temperatura para alcanzar el 50% de conversión de metanol): AG-NIT-9 \approx AG-NIT-17 ($T_{50\%} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$) > AG-ACE-9 \approx AG-ACE-17 ($T_{50\%} = 267 \text{ }^\circ\text{C}$) > AG-CL-17 \approx V_2O_5 ($T_{50\%} = 290 \text{ }^\circ\text{C}$).

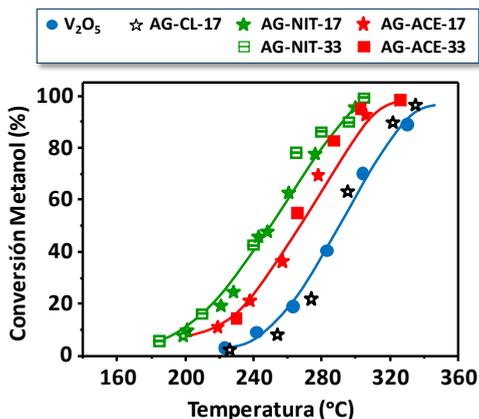


Figura 5.17. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Ag-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

Los principales productos formados durante la reacción de oxidación de metanol son el formaldehído, dimetoximetano, dimetiléter y óxidos de carbono (donde el CO es mayoritario con respecto al CO₂). En la **Figura 5.18** se muestra, comparativamente, la variación de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (formaldehído, dimetoximetano, dimetiléter y óxidos de carbono (CO_x)) con la conversión de metanol para los catalizadores Ag-V-O.

La selectividad a formaldehído depende del precursor y de la relación Ag/V empleada en la síntesis de estos materiales (**Figura 5.18-A**), siendo los catalizadores AG-CL-17, AG-ACE-9 y AG-ACE-17 (con una selectividad a formaldehído entre el 85-90%) más selectivos que el óxido puro (V₂O₅). Sin embargo, la selectividad a formaldehído disminuye a medida que aumenta la conversión de metanol, es decir, disminuye con la temperatura de reacción. Mientras que, para el V₂O₅, la selectividad a formaldehído permanece casi constante a altas conversiones de metanol.

Por otro lado, los catalizadores preparados a partir del nitrato de plata (AG-NIT-9 y AG-NIT-17) muestran una menor selectividad a formaldehído (entorno

al 60-70%), disminuyendo la selectividad a formaldehído para conversiones de metanol superiores al 50%.

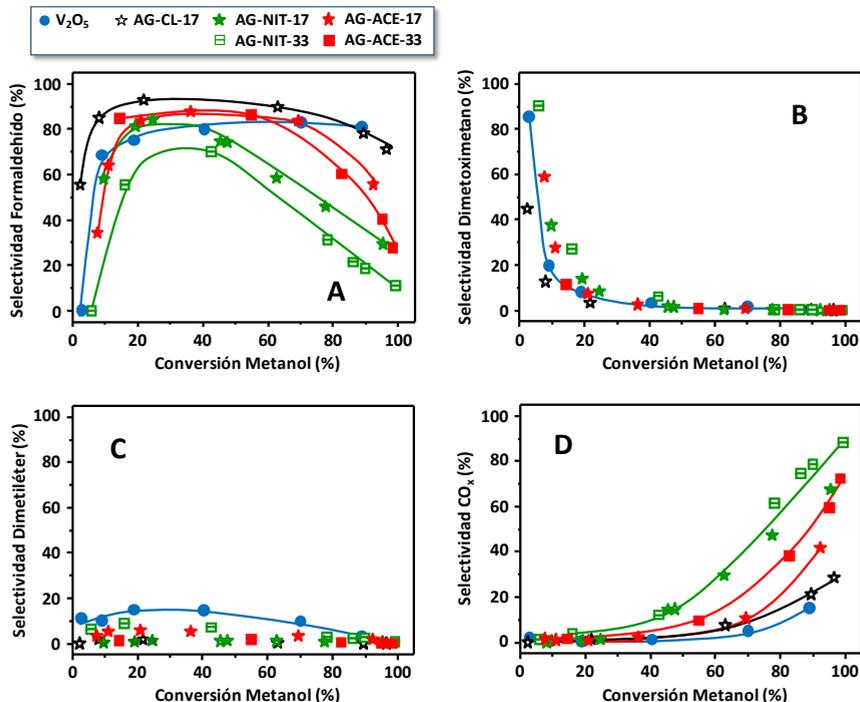


Figura 5.18. Variación de la selectividad a los productos de reacción en función de la conversión de metanol para los catalizadores Ag-V-O: A) formaldehído; B) dimetoximetano; C) dimetiléter; y D) óxidos de carbono (CO_x). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

Debemos señalar que, para conversiones de metanol inferiores al 20%, el producto mayoritario de reacción es el dimetoximetano (**Figura 5.18-B**), producto resultante de la condensación entre especies metóxido y formaldehído adsorbidos en la superficie del catalizador y próximos entre sí.

También, durante la reacción se observó la formación de dimetiléter (minoritario) con una selectividad inferior al 10% (**Figura 5.18-C**). Así, la formación de dicho producto, resultante de la interacción del metanol con centros ácidos de

Brönsted presente en la superficie del catalizador, sugiere que la incorporación de cationes Ag^+ al catalizador favorece una ligera disminución de la concentración de centros ácidos de Brönsted.

En la **Figura 5.18-D** se observa que la selectividad hacia CO_x aumenta drásticamente a partir de una conversión de metanol del 50-70% para los catalizadores AG-NIT-z y AG-ACE-z. Si bien, es importante señalar que, tal y como se observó en el caso de los catalizadores Na-V-O, el producto de reacción más importante es el CO (observándose una selectividad máxima de CO_2 inferior al 4%).

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede concluir que los catalizadores Ag-V-O son más activos para la reacción de oxidación selectiva de metanol que el óxido de vanadio (V_2O_5), presentando también una selectividad mayor a productos de oxidación parcial (principalmente formaldehído) que el óxido de vanadio. Sin embargo, la selectividad a formaldehído depende del grado de conversión del metanol. Así, para una conversión de metanol inferior al 20%, los catalizadores muestran una alta selectividad a dimetoximetano, mientras que para conversiones de metanol superiores al 70% se favorece la reacción de combustión del formaldehído, favoreciéndose la selectividad a CO.

5.3.2.2. Oxidación parcial de etanol

De acuerdo con los resultados de metanol, se ha estudiado además la reactividad y distribución de productos para la reacción de oxidación parcial de etanol con catalizadores Ag-V-O. En este caso, se ha estudiado comparativamente los materiales preparados con una misma relación molar $\text{Ag/V} = 0,17$ y diferentes precursores metálicos: AG-CL-17, AG-NIT-17 y AG-ACE-17.

En la **Figura 5.19** se representa la evolución de la conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. En ella se puede ver que los catalizadores AG-CL-17 y AG-ACE-17 muestran una actividad catalítica similar a la observada para el óxido de

vanadio (V_2O_5), mientras que el catalizador AG-NIT-17 presenta una actividad catalítica superior.

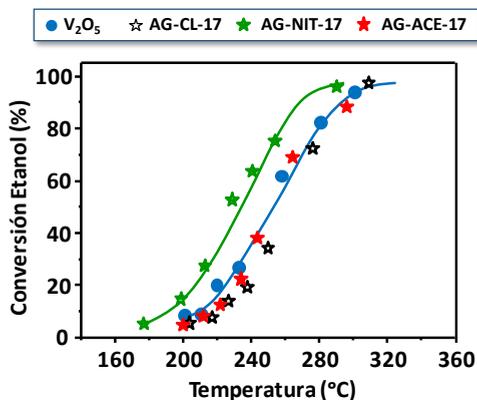


Figura 5.19. Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Ag-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

En la **Figura 5.20** se muestra la selectividad a los productos mayoritarios de reacción. Se puede observar que los catalizadores AG-CL-17 y AG-ACE-17 muestran una selectividad a acetaldehído similar a la observada para el V_2O_5 , mientras que el catalizador AG-NIT-17 es el catalizador más selectivo a acetaldehído (entorno al 95%) (**Fig. 5.20-A**).

Por otra parte, en todos los casos se observa que la selectividad a acetaldehído disminuye con el aumento de la conversión de etanol, en especial para valores de conversión de etanol superiores al 80%, aumentando la selectividad a CO (**Fig. 5.20-D**). Sin embargo, la formación de CO_2 (**Fig. 5.20-C**) fue en todos los casos muy baja. Por otra parte, y aunque se observa la formación de ácido acético (**Fig. 5.20-B**), minoritaria, los valores de selectividad a ácido acético son inferiores al 15%.

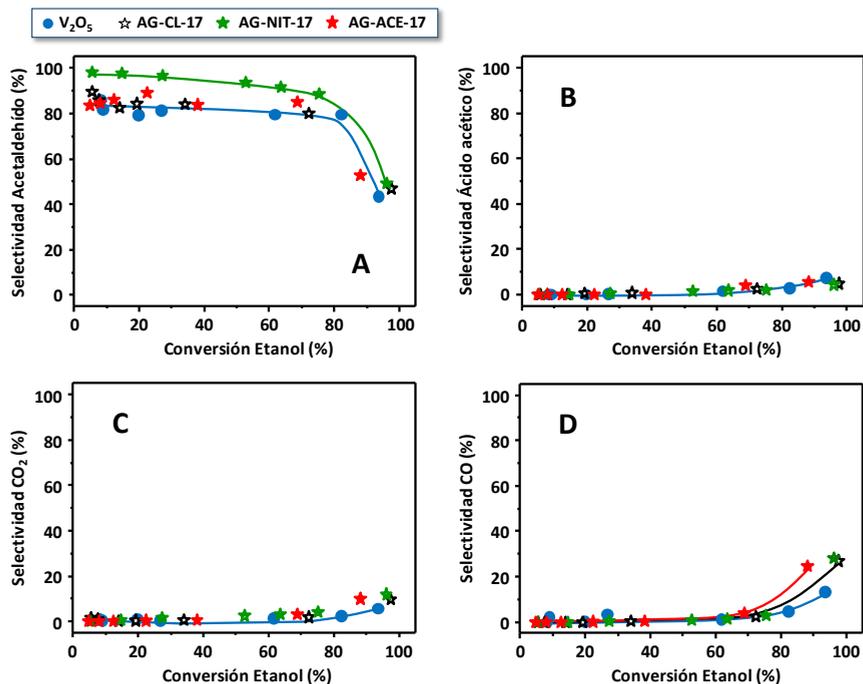


Figura 5.20. Variación de la selectividad a productos de oxidación en función de la conversión de etanol para catalizadores Ag-V-O: A) acetaldehído; B) ácido acético; C) CO_2 ; y D) CO. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

Debemos señalar que, en estos experimentos también se detectó la formación de productos resultantes de la interacción del etanol con centros ácidos (**Figura 5.21**), dietiléter y etileno. Así, mayor selectividad a dietiléter (inferior al 20% a baja conversión de etanol) y a etileno (inferior al 15% a alta conversión de etanol) fue para el catalizador V_2O_5 . Sin embargo, la menor selectividad a dietiléter y a etileno fue para el catalizador AG-NIT-17.

Por lo tanto, los catalizadores Ag-V-O presentan comportamiento catalítico muy similar al V_2O_5 con alta selectividad a acetaldehído (>80%), excepto el catalizador AG-NIT-17 que presenta mayor actividad y selectividad a acetaldehído (>95%). En todos los casos, cuando la conversión es mayor del 80%, la selectividad a acetaldehído disminuye, aumentando la selectividad a CO, debido a la oxidación

consecutiva del acetaldehído. Sin embargo, estos catalizadores no son selectivos para la formación de ácido acético.

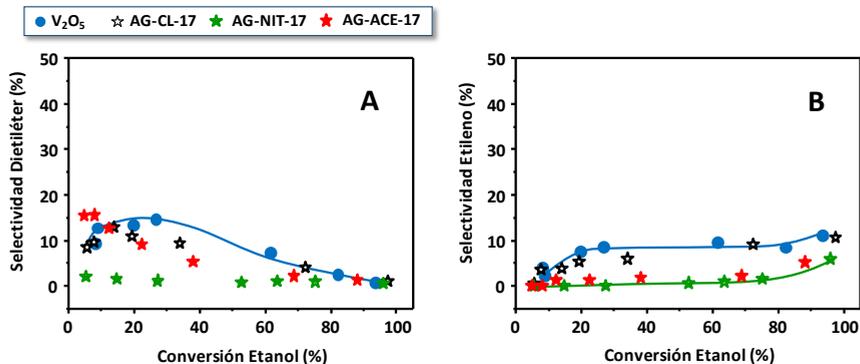


Figura 5.21. Variación de la selectividad a los productos de reacción A) dietiléter y B) etileno con la conversión de etanol para los catalizadores Ag-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

5.3.2.3. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

Por DRIFTS identificamos los intermedios de reacción envuelto en la oxidación de etanol. Las condiciones de reacción fueron las mismas que para los catalizadores Na-V-O y V₂O₅ descrito anteriormente (**Apartado 5.3.1.3**).

En las **Figuras 5.22 y 5.23** se muestran los espectros DRIFTS registrados in-situ a diferente tiempo de reacción (TOS) para los catalizadores AG-NIT-17 y AG-ACE-17, respectivamente. En ellos se observan la presencia de las bandas características de especies etóxido adsorbidas (en el rango 3000-2800 cm⁻¹). También se observa el aumento de intensidad de la banda a 3620 cm⁻¹, propia de grupos –OH. Esto nos indica que las moléculas de etanol interaccionan con los grupos activos V=O (ácido de Lewis) para formar especies etóxido adsorbidas y grupos –OH.

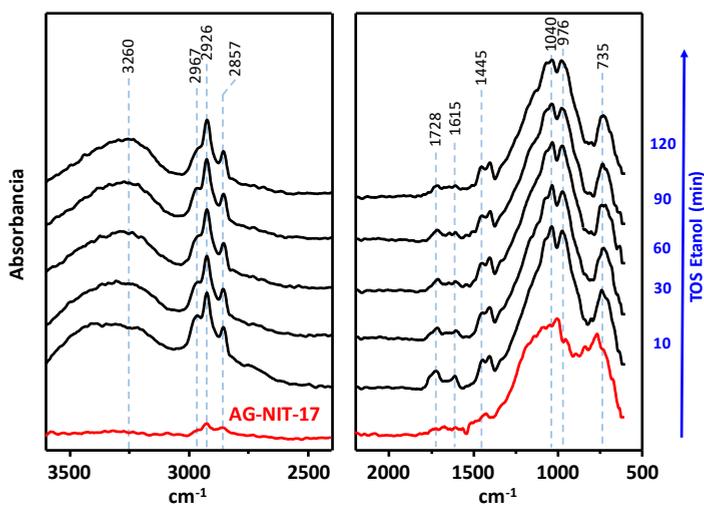


Figura 5.22. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador AG-NIT-17 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.

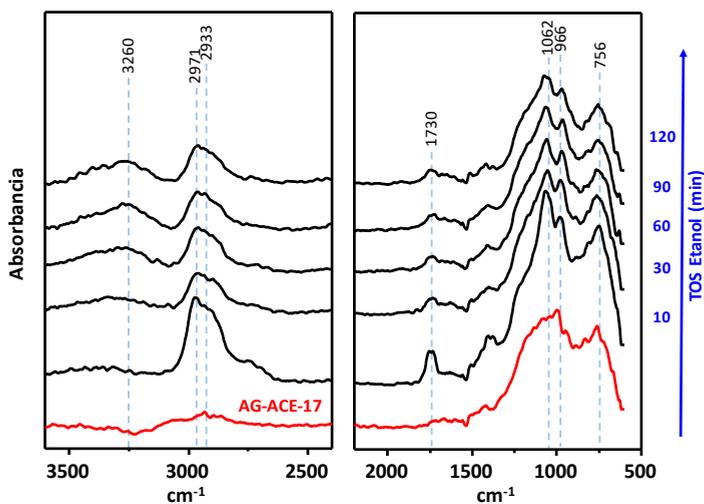


Figura 5.23. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador AG-ACE-17 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.

Además, el catalizador AG-NIT-17 muestra, en los primeros 30 minutos, las bandas características de especies acetaldehído y crotonaldehído adsorbidos (1728 y 1615 cm^{-1} , respectivamente). Sin embargo, el catalizador AG-ACE-17 solo presenta una banda intensa a 1730 cm^{-1} característica del acetaldehído. Estas bandas disminuyen en intensidad durante la reacción como consecuencia de la reducción de las especies de vanadio a V^{3+} . También, en los espectros de ambos catalizadores aparece una banda en torno a 1040 cm^{-1} característica del modo de vibración $\nu(\text{C-O})$ de la especie etóxido bidentada adsorbidas [95].

Por lo tanto, en los primeros 30 minutos de reacción se da la oxidación del etanol a acetaldehído, e incluso se da la condensación de aldehídos a crotonaldehído debido a la formación de especies carbaniónicas a partir del etanol en los centros nucleofílicos como el $\text{V}^{4+}=\text{O}$. La oxidación del etanol en condiciones anaeróbicas da lugar a la reducción del catalizador, es decir, las especies de vanadio se reducen a V^{3+} y con ello la reacción de deshidrogenación oxidativa del etanol a acetaldehído disminuye y aparece la desproporción del etanol a etano y acetaldehído (**Figura 5.15**).

5.3.2.4. Discusión de los resultados

En la **Tabla 5.5** se ve que la reducibilidad de los catalizadores Ag-V-O aumenta con la relación molar Ag/V, presentando menor TCM los catalizadores con mayor relación $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$. Esto explicaría que los catalizadores preparados a partir de nitrato y acetato de plata sean más activos para la reacción de oxidación parcial de metanol.

Los catalizadores Ag-V-O son selectivos a la formación de productos redox, presentando mayor selectividad a formaldehído. Pero cuando la conversión es mayor del 70%, la selectividad a formaldehído decae debido a la oxidación consecutiva del formaldehído a ácido fórmico como producto redox intermedio que descompone rápidamente a CO.

Tabla 5.5. Características generales de los catalizadores Ag-V-O

Catalizador	Relación Ag/V		XPS [c]		TPR-H ₂	
	Gel [a]	EDX [b]	Ag/V	V ⁴⁺ /V ⁵⁺	TCM [d]	H ₂ consumido (mmol g ⁻¹) [e]
V ₂ O ₅	-	-	-	-	600-730	12,8
AG-CL-17	0,17	0,17	0,21	0,25	452	11,7
AG-NIT-9	0,09	0,07	n.d.	n.d.	516	10,8
AG-NIT-17	0,17	0,18	0,25	0,37	403	11,5
AG-ACE-9	0,09	0,07	n.d.	n.d.	495	12,9
AG-ACE-17	0,17	0,16	0,20	0,33	420	11,8

^a Relación molar utilizada en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^c Resultados XPS de catalizadores frescos (tratados térmicamente a 500 °C).

^d TCM, temperatura de consumo máximo de hidrógeno (en °C).

^e Hidrógeno consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

Por otro lado, los catalizadores Ag-V-O presentan comportamiento catalítico semejante al V₂O₅ en la reacción de oxidación parcial de etanol, excepto el catalizador AG-NIT-17 que presenta mayor actividad y a su vez mayor selectividad a acetaldehído (>95%). Dicha selectividad decae a partir de un 80% de conversión debido a la oxidación consecutiva a CO. En condiciones de reacción anaeróbicas se observó la formación de acetaldehído y crotonaldehído en los catalizadores AG-NIT-17 y AG-ACE-17 durante los primeros 30 minutos de reacción y después disminuye como consecuencia de la reducción de las especies de vanadio a V³⁺. Esto nos indica que la existencia de enlaces Ag⁺...V⁴⁺=O (especies con oxígeno nucleofílico) en dichos catalizadores favorecen las reacciones consecutivas tanto en condiciones aeróbicas (formando ácido acético y CO) como en condiciones anaeróbicas (formando crotonaldehído).

En la **Figura 5.24** se muestran los difractogramas de rayos-X de los catalizadores Ag-V-O después de la reacción de oxidación selectiva del metanol. En ellos se puede ver que los catalizadores que presentaron la fase V₂O₅ (AG-CL-17 y

AG-ACE-9), este se reduce a V_3O_7 y VO_2 . Mientras que la fase del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ es estable durante la reacción.

(●) $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ (JCPDS: 00-81-1740), (○) V_2O_5 (JCPDS: 00-09-0387), (◇) VO_2 (JCPDS: 00-73-2362), (▽) V_4O_9 (JCPDS: 00-23-0720), (△) V_3O_7 (JCPDS: 00-27-0940), (★) SiC (JCPDS: 00-29-1129)

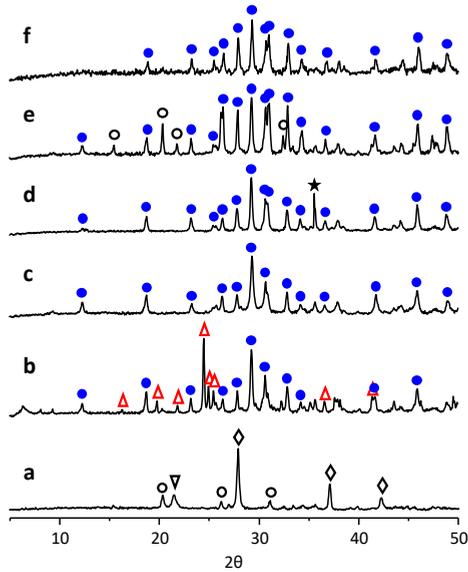


Figura 5.24. DRX de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación parcial de metanol: a) V_2O_5 ; b) AG-CL-17; c) AG-NIT-9; d) AG-NIT-17; e) AG-ACE-9; y f) AG-ACE-17.

Por lo tanto, la fase cristalina del bronce $\beta\text{-Ag}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ es una fase cristalina estable, activa y selectiva hacia la formación de aldehídos. Pero dicha selectividad decae para altas conversiones de alcohol (metanol y etanol) debido a la presencia de centros nucleofílicos $V^{4+}=\text{O}$ que interacciona fuertemente con las moléculas de aldehído, favoreciendo reacciones de oxidación consecutivas del aldehído a ácido y CO.

5.3.3. Oxidación parcial de alcoholes con catalizadores Ca-V-O

En la **Tabla 5.6** se representan las propiedades de los catalizadores Ca-V-O estudiados para las reacciones de oxidación parcial de metanol y etanol. En esta sección se compara la influencia del precursor metálico y la relación molar Ca/V de síntesis en la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores que presentaron mayoritariamente la fase cristalina del bronce de vanadio β -Ca_{0,17}V₂O₅. Además, se observará como afecta la presencia de otras fases cristalinas tales como CaV₂O₆ en el comportamiento catalítico del bronce β -Ca_{0,17}V₂O₅.

Tabla 5.6. Características generales de los catalizadores Ca-V-O

Catalizador	Relación Ca/V		Fases cristalinas		S _{BET} (m ² g ⁻¹)
	Gel ^[a]	EDX ^[b]	Mayoritaria	Minoritaria	
V ₂ O ₅	-	-	-	-	5,9
CA-ACE-17	0,17	0,15	β -Ca _{0,17} V ₂ O ₅	CaV ₂ O ₆	8,2
CA-OXA-17	0,17	0,15	β -Ca _{0,17} V ₂ O ₅	-	13,4
CA-OXA-33	0,33	0,30	β -Ca _{0,17} V ₂ O ₅	-	16,7

^a Relación molar utilizado en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

5.3.3.1. Oxidación parcial de metanol

En la **Figura 5.25** se muestra la variación de la actividad catalítica para los diferentes catalizadores Ca-V-O. En todos ellos, la conversión de metanol aumenta con el incremento de la temperatura de reacción. Además, los catalizadores CA-OXA-17 y CA-OXA-33, que presentan mayoritariamente la fase cristalina del bronce β -Ca_{0,17}V₂O₅ (Tabla 5.6), son los más activos para la reacción de oxidación de metanol. Por último, el catalizador CA-ACE-17, que presenta como fase minoritaria el CaV₂O₆, es más activo que el óxido de vanadio puro (V₂O₅).

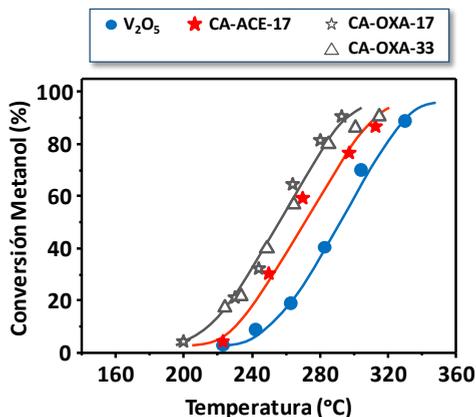


Figura 5.25. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Ca-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

Durante la reacción se observó mayoritariamente la formación de los productos resultantes de la interacción del metanol con centros redox del catalizador; formaldehído (mayoritario) y dimetoximetano (minoritario). Así, los catalizadores CA-OXA-17 y CA-OXA-33 son los más selectivos a la formación de formaldehído (entorno 85-90%) (**Figura 5.26-A**), aunque la selectividad a formaldehído disminuye para altas conversiones de metanol. Por otro lado, el catalizador CA-ACE-17 fue el menos selectivo (80% de selectividad a formaldehído) y, además, la selectividad a formaldehído empieza a disminuir a valores de conversión de metanol del 60%. Por otro lado, la disminución de la selectividad a formaldehído se debe, principalmente, a la formación de CO a altas conversiones de reacción (< 80%), siendo el catalizador CA-ACE-17 el más selectivo para la formación de CO (**Figura 5.26-D**).

En cuanto a la selectividad a dimetoximetano (**Figura 5.26-B**), estos catalizadores resultaron ser relativamente selectivos, si bien para una conversión de metanol menor del 10%. Esto se debe, muy probablemente, a una fuerte quimisorción del formaldehído a baja temperatura de reacción, que favorece la formación de dimetoximetano.

En la reacción también se observó, minoritariamente, la formación de dimetiléter (a bajas conversiones de metanol), con selectividades menor al 20% (**Figura 5.26-C**). Esto sugiere una pequeña concentración de centros ácidos en la superficie del catalizador.

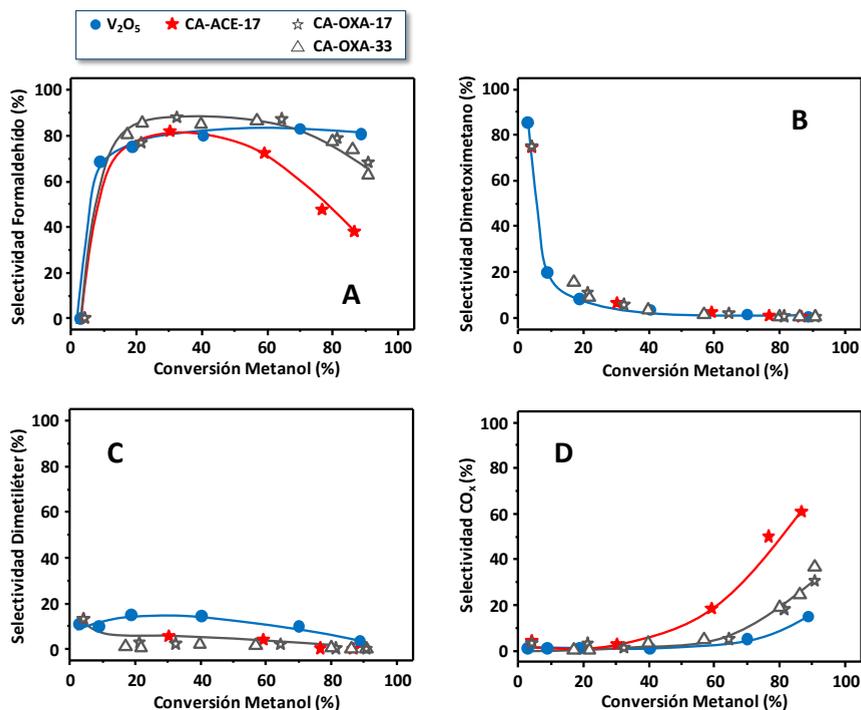


Figura 5.26. Variación de la selectividad a los productos de reacción en función de la conversión de metanol para los catalizadores Ca-V-O: A) formaldehído; B) dimetoximetano; C) dimetiléter; y D) óxidos de carbono (CO_x). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

Por lo tanto, los catalizadores CA-OXA-17 y CA-OXA-33 (formados mayoritariamente por la fase del bronce β -Ca_{0,17}V₂O₅) presentan una actividad catalítica similar, lo que indicaría una pequeña influencia de la relación molar Ca/V en el gel de síntesis. Además, estos catalizadores son activos y selectivos a la formación de formaldehído, pero a altas conversiones de metanol, la selectividad a

formaldehído disminuye (aumentando la formación de CO). En cambio, el catalizador CA-ACE-17, que presenta mezcla de fases cristalinas (Tabla 5.6), muestra una menor actividad catalítica y una menor selectividad a formaldehído, sugiriendo que la fase cristalina del CaV_2O_6 influye negativamente en el comportamiento catalítico del bronce $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$.

5.3.3.2. Oxidación parcial de etanol

A continuación, se estudia de forma comparativa la reactividad de los catalizadores CA-ACE-17 y CA-OXA-17 para la reacción de oxidación parcial de etanol. En la **Figura 5.27** se presenta la variación de la conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. En general, ambos catalizadores son más activos que el óxido de vanadio puro (V_2O_5), si bien no se observan diferencias apreciables entre ambos catalizadores.

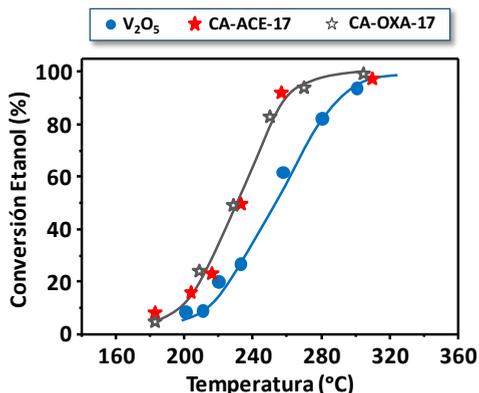


Figura 5.27. Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Ca-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

En cuanto a los productos de reacción, se observó mayoritariamente la formación de productos de oxidación: acetaldehído (mayoritario), ácido acético y óxidos de carbonos. En la **Figura 5.28-A** se observa que los catalizadores CA-ACE-17 y CA-OXA-17 son más selectivos a acetaldehído que el V_2O_5 , con valores de

selectividad entre 85-90%, si bien la selectividad a acetaldehído disminuye rápidamente para conversiones de etanol superiores al 80%. Por el contrario, la formación de CO aumenta para altas conversiones de etanol (**Figura 5.28-D**). También se observa la formación minoritaria de ácido acético a altas conversiones de etanol, pero la selectividad es menor del 20% (**Figura 5.28-B**).

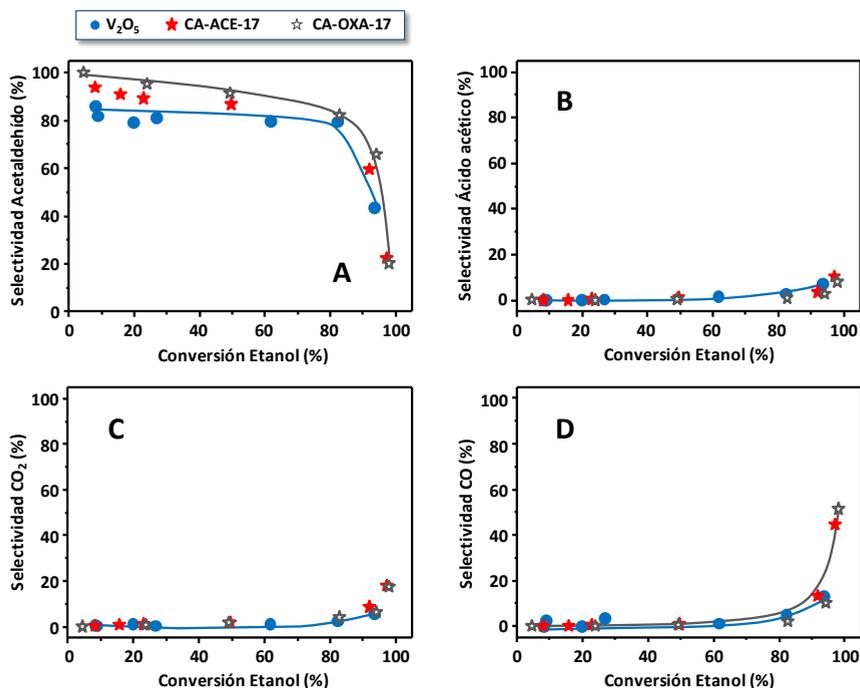


Figura 5.28. Variación de la selectividad a productos de oxidación en función de la conversión de etanol para catalizadores Ca-V-O: A) acetaldehído; B) ácido acético; C) CO_2 ; y D) CO. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

En cuanto a la formación de productos de reacción provenientes de la interacción de etanol con centros ácidos, se observa que la selectividad a dietiléter y etileno es inferior al 15% (**Figura 5.29**), observándose además que la selectividad a dietiléter disminuye y la selectividad a etileno aumenta ligeramente con la conversión de etanol.

Por lo tanto, los catalizadores CA-ACE-17 y CA-OXA-17 presentan un comportamiento catalítico similar: ambos catalizadores son catalizadores activos y selectivos a acetaldehído.

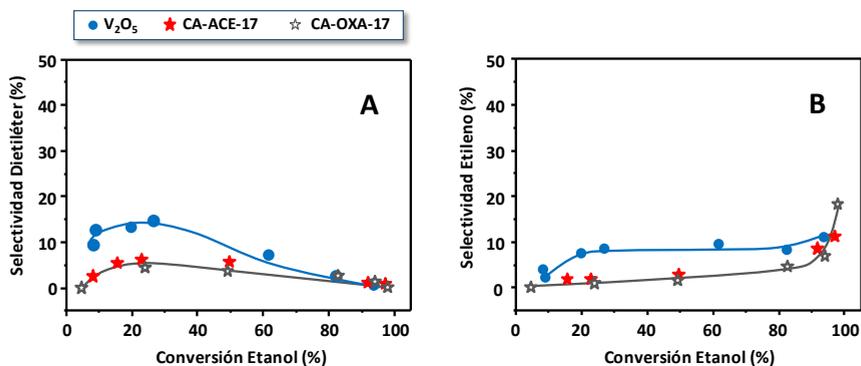


Figura 5.29. Variación de la selectividad a los productos de reacción A) dietiléter y B) etileno con la conversión de etanol para los catalizadores Ca-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

5.3.3.3. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

Para comprender la forma en que el etanol se adsorbe e interacciona con la superficie del bronce de vanadio β -Ca_{0,1}V₂O₅ estudiamos los espectros DRIFTS in-situ para distintos tiempos de reacción (TOS) del catalizador CA-OXA-17 (**Figura 5.30**). Con el tiempo de reacción se observa que las bandas a 2960, 2933 y 2868 cm⁻¹ aumenta en intensidad y corresponden a los modos de estiramiento CH₃ y CH₂ de especies etóxido. Además, aparece una banda ancha entre 3500-3000 cm⁻¹ propia de los grupos -OH, que al igual que para los casos anteriores, el etanol interacciona con centros V=O (ácido de Lewis) del catalizador formando un grupo etóxido y un grupo -OH.

En el rango de 2000-1500 cm⁻¹ se puede ver una banda a 1744 cm⁻¹ atribuida al estiramiento C=O del acetaldehído, que con el transcurso del tiempo disminuye su

intensidad, mientras aparece otra banda a 1610 cm^{-1} propia del modo de estiramiento C=C de especies resultante de la condensación de una molécula de aldehído adsorbida con un carbanión formado a partir del etanol en centros nucleofílico (base de Lewis, O^*). Con el TOS, las intensidades de dichas bandas disminuyen debido a la reducción del catalizador.

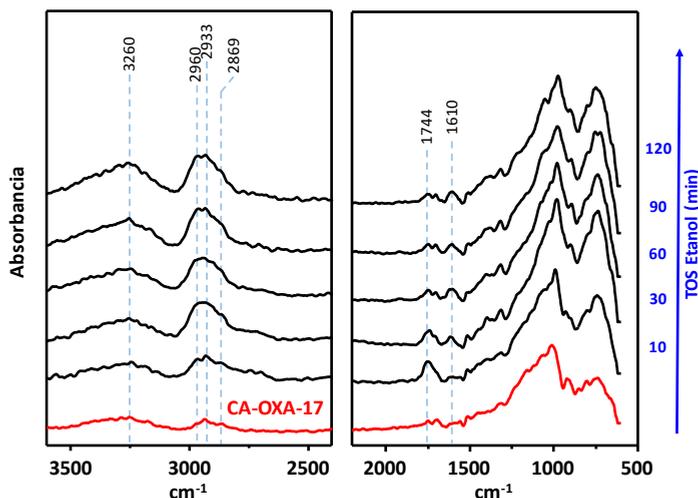


Figura 5.30. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador CA-OXA-17 durante la transformación anaeróbica de etanol a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por tanto, el bronce $\beta\text{-Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ presenta centros redox (bases de Lewis, O^*) como el $\text{V}^{4+}=\text{O}$ que favorece la ruptura del enlace C-H de las especies etóxido adsorbidas para formar acetaldehído. Por otro lado, cuando en la superficie del catalizador existen centros ácidos (responsable de la formación de especies etóxido adsorbidas) y sitios básico (oxígeno nucleofílico como el $\text{V}^{4+}=\text{O}$) próximos entre sí, da lugar a la condensación aldólica formando productos como el crotonaldehído. Pero en condiciones anaeróbicas, el catalizador se va reduciendo (formando V^{3+}) y la reacción de deshidrogenación oxidativa disminuye mientras se favorece la reacción de desproporción del etanol (**Fig. 5.15**). Esto explicaría que a partir de 60 minutos

las bandas de acetaldehído y crotonaldehído disminuya, pero las bandas de las especies etóxido permanecen constante con el TOS durante dos horas de reacción.

5.3.3.4. Discusión de los resultados

De acuerdo con los resultados de la **Tabla 5.7**, los catalizadores CA-OXA-17 y CA-OXA-33 presentan mayor relación V^{4+}/V^{5+} y por ello mayor reducibilidad, presentando menor TCM con respecto al V_2O_5 y CA-ACE-17. Esto explica que sean catalizadores más activos para la oxidación parcial de metanol y etanol. Además, los catalizadores CA-OXA-17 y CA-OXA-33 son más selectivos a la formación de aldehído.

Tabla 5.7. Características generales de los catalizadores Ca-V-O

Catalizador	Relación Ca/V		XPS [c]		TPR-H ₂	
	Gel [a]	EDX [b]	Ca/V	V^{4+}/V^{5+}	TCM [d]	H ₂ consumido [e] (mmol g ⁻¹)
V_2O_5	-	-	-	-	600-730	12,8
CA-ACE-17	0,17	0,15	0,19	0,14	756	8,52
CA-OXA-17	0,17	0,15	0,23	0,19	618	9,42
CA-OXA-33	0,33	0,30	0,39	0,22	620	6,67

^a Relación molar utilizada en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^c Resultados XPS de catalizadores frescos (tratados térmicamente a 500 °C).

^d TCM, temperatura de consumo máximo de hidrógeno (en °C).

^e Hidrógeno consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

Los catalizadores se han caracterizado también después de reacción para conocer la estabilidad catalítica de las fases cristalinas. En la **Figura 5.31** se muestran los DRX de los catalizadores usados en la oxidación de metanol y en ellos se puede observar que las fases tanto el bronce β -Ca_{0,17}V₂O₅ como el vanadato de calcio (CaV₂O₆) son estables durante la reacción.

Por lo tanto, y de acuerdo con estos resultados, se puede concluir que la fase del bronce β -Ca_{0,17}V₂O₅ es una fase activa y selectiva a la formación de aldehído, y estable en las condiciones de reacción empleadas en la oxidación parcial de metanol,

mientras que la presencia de la fase CaV_2O_6 en el catalizador perjudica el comportamiento catalítico del bronce.

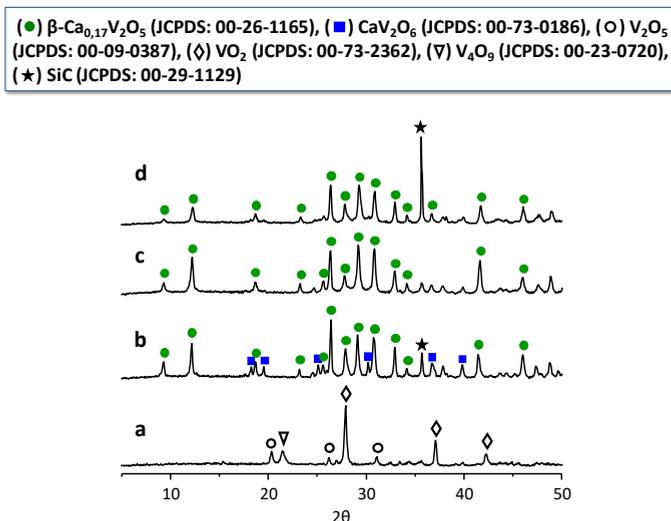


Figura 5.31. DRX de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación parcial de metanol: a) V_2O_5 ; b) CA-ACE-17; c) CA-OXA-17; y d) CA-OXA-33.

5.3.4. Oxidación parcial de alcoholes con catalizadores Cu-V-O

En el presente apartado se estudia las propiedades superficiales ácidas/redox de los catalizadores Cu-V-O sintetizados. En la **Tabla 5.8** se muestran las características de aquellos catalizadores que mostraban mayoritariamente la fase cristalina del bronce $\beta\text{-Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$, materiales que se prepararon a partir de diferentes precursores metálicos en el gel de síntesis.

Como se puede ver, ninguno de los catalizadores estudiados presenta únicamente la fase del bronce $\beta\text{-Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$, sino que se observa la presencia de otras fases cristalinas (V_2O_5 y/o CuV_2O_6). Por tanto, en este apartado se estudiará la posible influencia de la presencia de V_2O_5 y/o CuV_2O_6 en el comportamiento catalítico de materiales en los que la fase mayoritaria es el bronce $\beta\text{-Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$.

Tabla 5.8. Características generales de los catalizadores Cu-V-O

Catalizador	Relación Cu/V		Fases cristalinas		S _{BET} (m ² g ⁻¹)
	Gel [a]	EDX [b]	Mayoritaria	Minoritaria	
V ₂ O ₅	-	-	-	-	5,9
CU-CL-17	0,17	0,02	V ₂ O ₅	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	n.d.
CU-CL-33	0,33	0,06	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ + CuV ₂ O ₆	n.d.
CU-ACE-17	0,17	0,11	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	n.d.
CU-ACE-33	0,33	0,28	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	CuV ₂ O ₆	8,8

^a Relación molar utilizado en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

5.3.4.1. Oxidación parcial de metanol

En la **Figura 5.32** se muestra la variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción en materiales Cu-V-O. La actividad catalítica de los catalizadores preparados a partir del cloruro de cobre (catalizadores CU-CL-17 y CU-CL-33) es menor que para aquellos preparados con acetato de cobre.

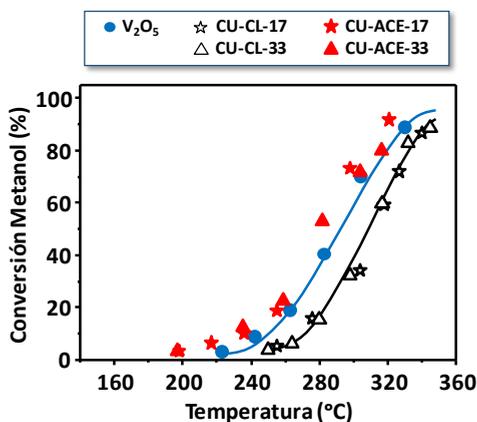


Figura 5.32. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Cu-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

Por otra parte, la actividad catalítica de los catalizadores preparados a partir de acetato de cobre (es decir, los catalizadores CU-ACE-17 y CU-ACE-33) es similar a la observada para el óxido de vanadio puro (V_2O_5).

Por otra parte, la **Figura 5.33** muestra la variación de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción con la conversión de metanol. Se puede observar que el producto mayoritario es el formaldehído, con valores de selectividad del 80-85% (**Figura 5.33-A**).

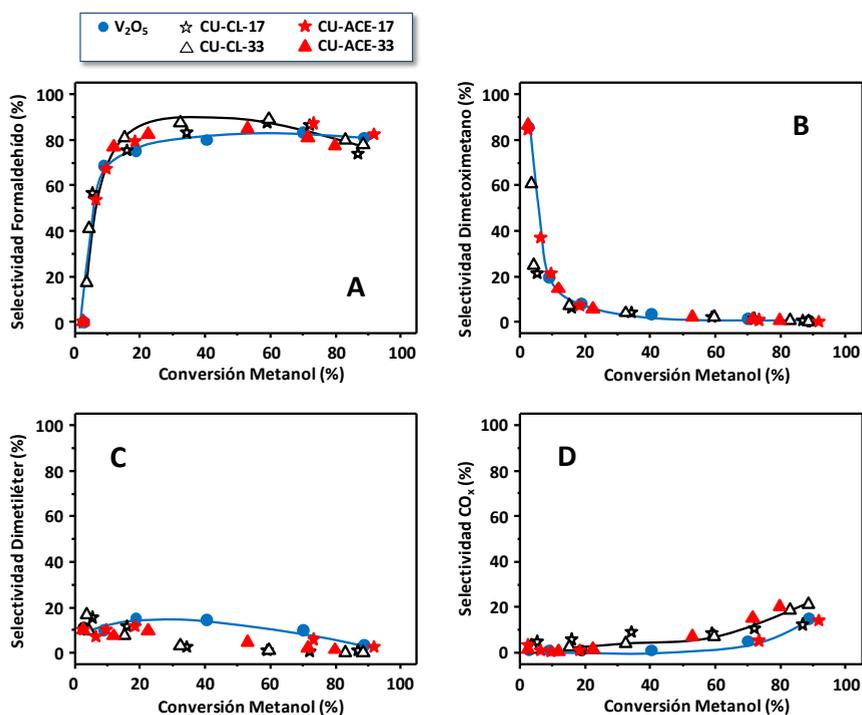


Figura 5.33. Variación de la selectividad a los productos de reacción en función de la conversión de metanol para los catalizadores Cu-V-O: A) formaldehído; B) dimetoximetano; C) dimetiléter; y D) óxidos de carbono (CO_x). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

Al igual que en casos anteriores, el dimetoximetano es el producto más importante a bajas conversiones de metanol (es decir, bajas temperaturas de reacción), como consecuencia de la fuerte interacción del formaldehído con los centros ácidos a bajas conversiones. Sin embargo, al comparar los diferentes catalizadores con cobre, no se observan variaciones significativas en la selectividad a dimetoximetano (**Figura 5.33-B**).

Hay que destacar que los catalizadores Cu-V-O presentan una baja selectividad a CO (incluso a altas conversiones de metanol) y a dimetiléter, por lo que los catalizadores CU-ACE-17 y CU-ACE-33 pueden considerarse como los más activos y selectivos a la formación de formaldehído.

5.3.4.2. Oxidación parcial de etanol

A continuación, se estudia la reactividad de los catalizadores CU-ACE-17 y CU-ACE-33 para la reacción de oxidación selectiva de etanol. En la **Figura 5.34** se observa que ambos catalizadores presentan conversiones de etanol similares al V_2O_5 , aunque la actividad del catalizador CU-ACE-33 es ligeramente inferior.

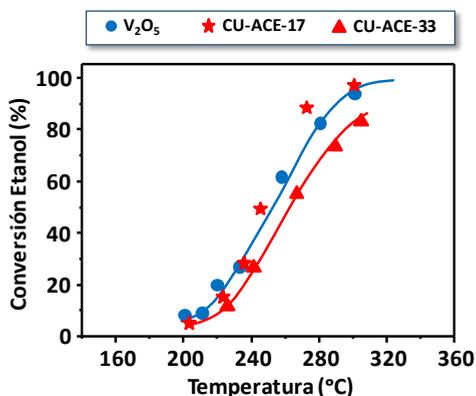


Figura 5.34. Variación de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Cu-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

En cuanto a la selectividad a los productos de reacción, el acetaldehído fue el producto mayoritario (**Fig. 5.35**). Cabe destacar que en la **Figura 5.35-A** se puede ver que la selectividad a acetaldehído para el catalizador CU-ACE-17 es muy similar a la observada para el V_2O_5 , mientras que la selectividad a acetaldehído para el catalizador CU-ACE-33 sugiere que la reacción consecutiva (en especial hacia la formación de CO) es mucho más importante.

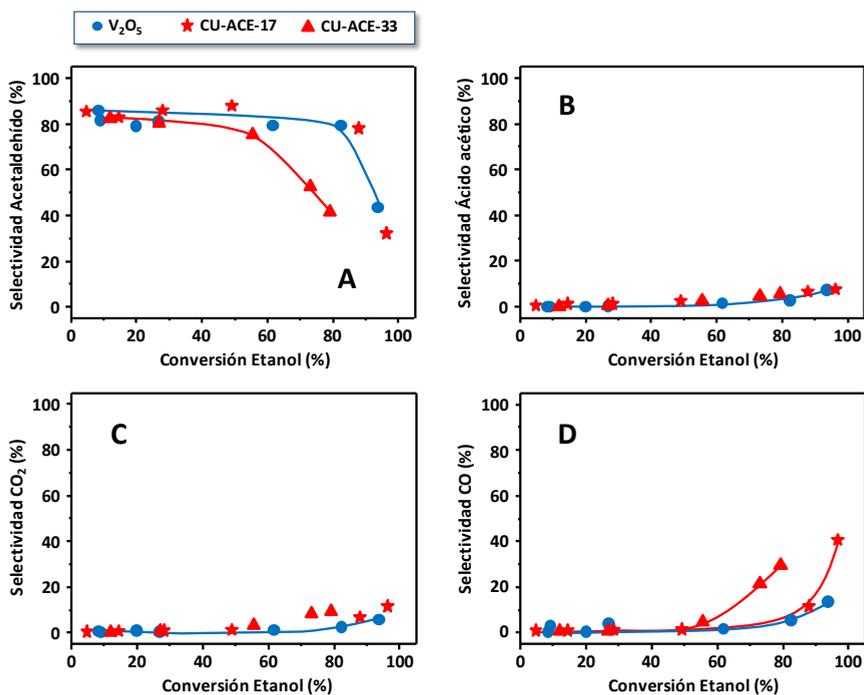


Figura 5.35. Variación de la selectividad a productos de oxidación en función de la conversión de etanol para catalizadores Cu-V-O: A) acetaldehído; B) ácido acético; C) CO₂; y D) CO. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.

También se ha observado la formación minoritaria de ácido acético; si bien la selectividad fue en todos los casos inferior al 15% (**Fig. 5.35-B**).

Durante la reacción también se detectaron productos resultantes de la reacción sobre centros ácidos, dietiléter y etileno (**Figura 5.36**), similares a los

observados para el V_2O_5 , si bien en el caso del catalizador CU-ACE-17 no se ha observado la formación de etileno.

Por lo tanto, en vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que los catalizadores CU-ACE-17 y CU-ACE-33 muestran un comportamiento catalítico similar al observado para el V_2O_5 , si bien el catalizador CU-ACE-33 es menos selectivo a acetaldehído cuando la conversión de etanol es superior al 60% (por tanto, favorece la reacción consecutiva en dichas condiciones de reacción).

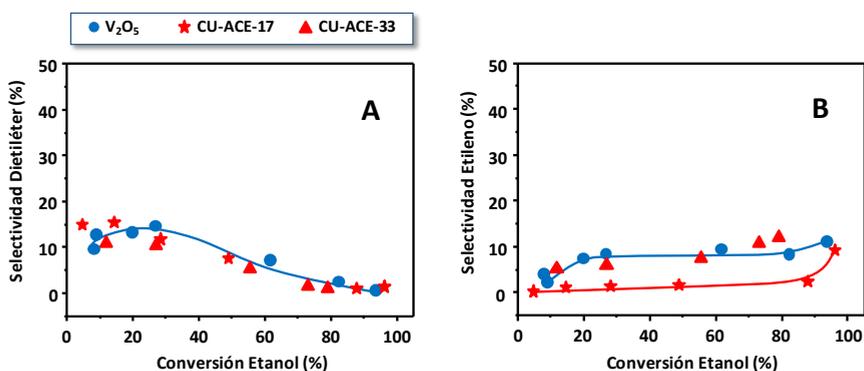


Figura 5.36. Variación de la selectividad a los productos de reacción A) dietiléter y B) etileno con la conversión de etanol para los catalizadores Cu-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

5.3.4.3. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

En la **Figura 5.37** se muestran los espectros DRIFTS, en condiciones in-situ, para diferentes tiempos de reacción (TOS) para el catalizador CU-ACE-33. Se puede observar la presencia de bandas características de las especies etóxido quimisorbidos y de grupos -OH en el rango $3500-2750\text{ cm}^{-1}$, cuyas intensidades aumentan con el tiempo de reacción.

Por otro lado, en el rango 2000-1500 cm^{-1} se aprecia una banda intensa a 1749 cm^{-1} característica del acetaldehído.

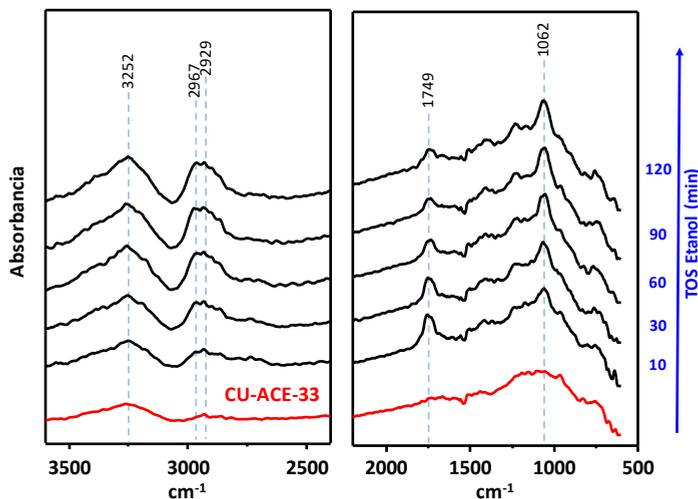


Figura 5.37. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador CU-ACE-33 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.

5.3.4.4. Discusión de los resultados

En vista a las características generales de los catalizadores Cu-V-O (Tabla 5.9), se observa que los catalizadores preparados a partir del acetato presentan mayor inserción del cobre en la estructura, favoreciendo la formación del bronce β' - $\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$ y con ello mayor relación $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$. Por lo tanto, esto explicaría que sean catalizadores más reducibles y activos para la reacción de oxidación de metanol. Los catalizadores CU-ACE-17 y CU-ACE-33 son a su vez selectivos a la formación de formaldehído, incluso para altas conversiones.

Por otro lado, estos catalizadores muestran similitud de actividad con respecto al V_2O_5 cuando reacciona con el etanol debido a que el etanol es más reducible con respecto al metanol. Durante la reacción de oxidación de etanol se observó que el CU-ACE-17 es más selectivo a acetaldehído que el CU-ACE-33.

Tabla 5.9. Características generales de los catalizadores Cu-V-O.

Catalizador	Relación Cu/V		XPS [c]		TPR-H ₂	
	Gel [a]	EDX [b]	Cu/V	V ⁴⁺ /V ⁵⁺	TCM [d]	H ₂ consumido [e] (mmol g ⁻¹)
V ₂ O ₅	-	-	-	-	600-730	12,8
CU-CL-17	0,17	0,02	-	-	560	13,2
CU-CL-33	0,33	0,06	-	-	657	13,8
CU-ACE-17	0,17	0,11	0,20	0,15	476	13,4
CU-ACE-33	0,33	0,28	0,47	0,12	423	13,2

^a Relación molar utilizada en el gel de síntesis.

^b Calculado por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDX).

^c Resultados XPS de catalizadores frescos (tratados térmicamente a 500 °C).

^d TCM, temperatura de consumo máximo de hidrógeno (en °C).

^e Hidrógeno consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

En la **Figura 5.38** se muestra los DRX de los catalizadores usados en la reacción de oxidación parcial de metanol para conocer la estabilidad de las fases cristalinas durante la reacción. Aquellos catalizadores frescos, que presentaban de forma mayoritaria la fase V₂O₅ (es decir, los catalizadores V₂O₅ y CU-CL-17) son menos estables en condiciones de reacción, presentando la formación de óxidos parcialmente reducidos (V₄O₉ y VO₂) después de reacción (**Fig. 5.38, a y b**). Por otro lado, en el caso del catalizador CU-ACE-33, en el que se observa de forma minoritaria la fase del vanadato de cobre, CuV₂O₆ (Tabla 5.8), el DRX del catalizador usado sugiere que el vanadato de cobre se transforma en el bronce β'-Cu_{0,261}V₂O₅ durante la reacción (**Fig. 5.38, e**), mientras que el bronce β'-Cu_{0,261}V₂O₅ es estable en las condiciones de reacción usadas en este estudio.

Por tanto, el bronce β'-Cu_{0,261}V₂O₅ es una fase activa y selectiva para la formación de aldehído, pero también estable en condiciones de reacción. Sin embargo, el vanadato de cobre (CuV₂O₆) se reduce durante la reacción de oxidación de metanol, por lo que la alta actividad y selectividad del catalizador CU-ACE-33 en reacción se debe probablemente a dicha transformación y, por tanto, la actividad

catalítica de estos catalizadores está relacionada con la presencia del bronce β' - $\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$.

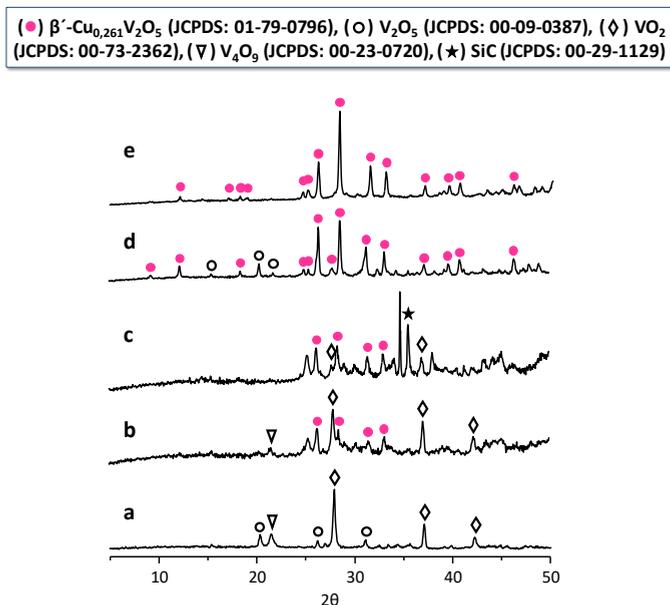


Figura 5.38. DRX de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación parcial de metanol: a) V_2O_5 ; b) CU-CL-17; c) CU-CL-33; d) CU-ACE-17; y e) CU-ACE-33.

5.4. CONSIDERACIONES FINALES

Como se ha comentado anteriormente, existen un buen número de trabajos y patentes para la oxidación parcial de metanol a formaldehído y de etanol a acetaldehído, más numerosos en el primer caso dado que existen catalizadores industriales (bien los catalizadores basados en molibdato de hierro o los de plata). Sin embargo, existen muy pocos ejemplos de estudios comparativos de la oxidación parcial de metanol y etanol sobre óxidos metálicos, o de éstos con otros hidrocarburos.

Por una parte, es generalmente aceptado que la distribución de los productos de reacción de la oxidación de alcoholes de cadena corta (C_1 - C_3) podría emplearse para determinar la naturaleza de los centros activos (propiedades redox y/o ácidas) en la superficie de un catalizador [27, 28, 50, 66, 79]. En catalizadores basados en óxido de vanadio soportado, la selectividad inicial a formaldehído puede ser superior al 90% [36], si bien a altas conversiones depende fuertemente de las características del soporte. Como se ha mencionado anteriormente (**Esquema 5.2**), la posibilidad de llevarse a cabo varias reacciones dependiendo de la naturaleza de los centros activos en la superficie del catalizador, hace que la selectividad varíe en gran medida dependiendo del soporte y/o del contenido de vanadio.

También, la selectividad a acetaldehído en catalizadores basados en óxido de vanadio soportado es generalmente alta, pero disminuye a medida que aumenta la temperatura de reacción y/o la conversión de etanol [66]. Además, se ha propuesto que, en la oxidación de etanol sobre una serie de catalizadores soportados (con diferentes contenidos de vanadio), la actividad específica y la selectividad a acetaldehído no varían significativamente con la dispersión, lo que indicaría que la reacción es insensible a la estructura (ver **Esquema. 5.3**). En ese sentido, y de acuerdo con los resultados para la oxidación de etanol a acetaldehído sobre catalizadores VO_x/Al_2O_3 , se propuso un posible esquema de reacción (**Fig. 5.39**) [52], (**Fig. 5.39**), el cual se asemeja al propuesto para la oxidación de metanol a formaldehído [37, 88, 96]. Sin embargo, la velocidad de reacción para la oxidación de metanol es proporcional a la presión de metanol e independiente de la presión de O_2 [88, 96], mientras que la velocidad de reacción para la oxidación de etanol es independiente de la presión de etanol y de O_2 [52]. Esta diferencia refleja las coberturas más bajas de los grupos metóxido en las condiciones de reacción de la oxidación de metanol en relación con las de los grupos etóxido. El etanol forma grupos etóxido en concentraciones cercanas a la saturación porque la constante de adsorción para el etanol es mayor que la del metanol y la temperatura para la oxidación de etanol es menor que la necesaria para la oxidación de metanol [52].

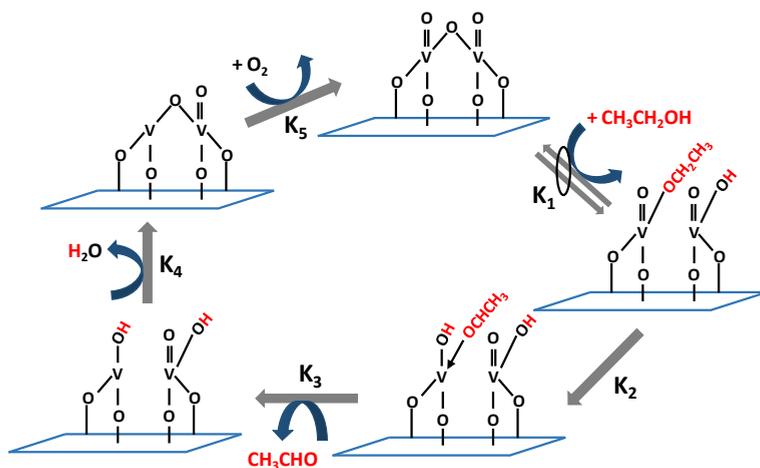


Figura 5.39. Esquema de reacción para la oxidación parcial de etanol sobre catalizadores de vanadio [52].

Sin embargo, cuando se alcanzan altas conversiones de etanol (y a ciertas temperaturas) se puede modificar el catalizador. Así, después de la reacción de oxidación parcial de etanol sobre un catalizador $V_2O_5/\alpha-Al_2O_3$ se observó la presencia de un óxido de vanadio parcialmente reducido (V_4O_9) [97], pero, también cambios en la dispersión del óxido de vanadio sobre la superficie del soporte inducido por la propia reacción [70].

En el caso del isopropanol, la reacción a bajas conversiones sobre óxidos metálicos puros refleja también la naturaleza de los centros activos en la superficie (redox o ácidos) de los catalizadores [79]. En este caso, los centros con características redox producen acetona y los centros ácidos producen propileno, si bien a veces también se observan pequeñas cantidades de formación de éter isopropílico a través de la recombinación bimolecular de especies isopropóxido en sitios ácidos.

En un estudio reciente de la oxidación de alcoholes sobre óxidos de metales de transición [98] se ha comparado las propiedades catalíticas para la oxidación parcial de metanol, etanol, propanol e isopropanol de un catalizador basado en

molibdato de hierro con exceso de molibdeno (relación atómica Mo/Fe = 2,2), de características similares al catalizador industrial para la oxidación de metanol a formaldehído [98]. El catalizador mostró un rendimiento óptimo a la formación de formaldehído (rendimiento del 96%) a partir de metanol. Sin embargo, en el caso de la reacción de etanol, dicho catalizador mostró a 120 °C una conversión de etanol del 20% con una selectividad a etileno y acetaldehído del 65 y 35%, respectivamente [98]. A medida que la temperatura de reacción aumenta se observa cierto descenso de la selectividad a etileno y aumento de la selectividad a acetaldehído, con rendimientos máximos a etileno del 60% (a 215 °C) y a acetaldehído del 85% (a 240 °C), siendo CO y CO₂ mayoritarios a altas temperaturas.

Por otra parte, la oxidación de propanol sobre catalizadores basado en molibdato de hierro (Mo/Fe = 2,2) da lugar a propano (100% selectividad a 100 °C), con un rendimiento máximo a propano del 80% (a 200 °C) [98], mientras que, a mayores temperaturas de reacción se forman mayoritariamente CO y CO₂. Y, en el caso del isopropanol se observa la formación de acetona como primer producto (100% acetona a 5% de conversión de isopropanol), y a mayores temperaturas se forma propeno (entre 100 y 275 °C) y propano (entre 300 y 400 °C, con un máximo de selectividad del 5%), mientras que la formación de CO y CO₂ aumenta con la temperatura de reacción. Es decir, la presencia de centros ácidos se hace más importante (y la de centros redox menos influyente) a medida que aumenta la longitud de la cadena del alcohol. Esto podría deberse al hecho de que el aumento de la longitud de la cadena favorece la transformación del alcohol a menores temperaturas, en las que estarían menos favorecidas las reacciones de oxidación parcial vía proceso redox.

Respecto a la reacción de deshidratación de alcoholes, que puede ocurrir durante las reacciones de oxidación parcial de alcoholes si el catalizador presenta centros ácidos, ocurre a través de un mecanismo de eliminación bimolecular E2 que involucra grupos -O y/o -OH de la superficie de los óxidos metálicos [99]. En ese sentido, *Ilin y col.* estudiaron la reactividad de materiales basados en fosfatos de litio

complejos dopados con Mo y Nb (con estructura de tipo NASICON, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$) para la conversión de metanol y etanol [100]. Observaron que tanto los factores termodinámicos como la capacidad dopante del metal incorporado modifican el grado de oxidación y las características ácidas de los catalizadores. Así, varios catalizadores del tipo $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{0,5}\text{Zr}_2\text{P}_{2,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{12}$ mostraron una actividad y selectividad alta para la formación de dimetiléter (a partir de metanol), dietiléter y etileno (64 y 49%, respectivamente, a partir de etanol). Sin embargo, estos autores no encuentran una tendencia general respecto a la actividad catalítica del metanol y etanol.

De acuerdo con lo expuesto, en este apartado se intenta mostrar un estudio comparativo del comportamiento catalítico de los bronce de vanadio. Para ello se estudiará, de forma comparativa, la posible influencia del metal incorporado en el bronce de vanadio $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (Na, Ag, Ca y Cu) sobre el comportamiento catalítico. En primer lugar, empleando catalizadores que presentan la fase del bronce de óxido de vanadio pura, es decir, los catalizadores: NA-ACE-17, AG-ACE-17, CA-OXA-17 y CU-ACE-33. Para, a continuación, estudiar la influencia de la presencia de otras fases cristalinas, tales como V_2O_5 o vanadato, en el comportamiento catalítico del bronce. En este caso, empleamos los catalizadores: NA-CL-17, AG-CL-17, CA-ACE-17 y CU-ACE-17. Y, con fines comparativos, se estudiará también el comportamiento del óxido de vanadio puro (V_2O_5).

En la **Tabla 5.10** se muestran las características de los catalizadores seleccionados, antes y después de la reacción de oxidación parcial de metanol. Se puede observar que la fase cristalina del bronce $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ es estable durante la reacción de oxidación parcial de metanol, mientras que el V_2O_5 se reduce parcialmente a V_4O_9 y VO_2 . Por otro lado, el vanadato de calcio (CaV_2O_6) permanece estable durante la reacción. En cambio, el vanadato de cobre CuV_2O_6 se reduce a la fase del bronce $\beta'\text{-Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$.

Tabla 5.10. Características de los catalizadores M-V-O, antes y después de la reacción de oxidación parcial de metanol

Catalizador	Antes de reacción				Después de reacción	
	Fases cristalinas ^[a]			M/V ^[b] V ⁴⁺ /V ⁵⁺ ^[b]	Fases cristalinas ^[a]	
	mayoritaria	otras			mayoritaria	otras
V ₂ O ₅	α-V ₂ O ₅	-	-	0,09	VO ₂	V ₂ O ₅ V ₄ O ₉
NA-CL-17	V ₂ O ₅	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	0,07	0,12	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	VO ₂ V ₂ O ₅
NA-ACE-17	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	-	0,16	0,32	β-Na _{0,33} V ₂ O ₅	-
AG-CL-17	β-Ag _{0,333} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ Ag	0,21	0,25	β-Ag _{0,333} V ₂ O ₅	V ₃ O ₇
AG-ACE-17	β-Ag _{0,333} V ₂ O ₅	-	0,20	0,33	β-Ag _{0,333} V ₂ O ₅	-
CA-ACE-17	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	CaV ₂ O ₆	0,19	0,14	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	CaV ₂ O ₆
CA-OXA-17	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	-	0,23	0,19	β-Ca _{0,17} V ₂ O ₅	-
CU-ACE-17	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	0,20	0,15	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
CU-ACE-33	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	CuV ₂ O ₆	0,47	0,12	β'-Cu _{0,261} V ₂ O ₅	-

^a Determinado por difracción de rayos-X (DRX).

^b Calculado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

En la **Figura 5.40** se muestra los valores de conversión de metanol frente a la temperatura de reacción para los catalizadores de la **Tabla 5.10**. Por una parte, para aquellos catalizadores que presentan de forma mayoritaria el bronce de óxido de vanadio (**Fig. 5.40-A**) o, para aquellos catalizadores que presentan mezclas de fases cristalinas (β-M_xV₂O₅ y V₂O₅ o vanadato) (**Fig. 5.40-B**).

En general, los bronce de óxido de vanadio puros son más activos que el V₂O₅ (**Fig. 5.40-A**), excepto en el caso del catalizador CU-ACE-33 (que presenta impurezas de la fase del vanadato, CuV₂O₆) que muestra valores de conversión de metanol similares al V₂O₅. Por otro lado, los catalizadores que presentan mezclas de fases (siendo importante la presencia de V₂O₅ o de vanadatos) muestran una actividad catalítica similar al V₂O₅ (**Fig. 5.40-B**).

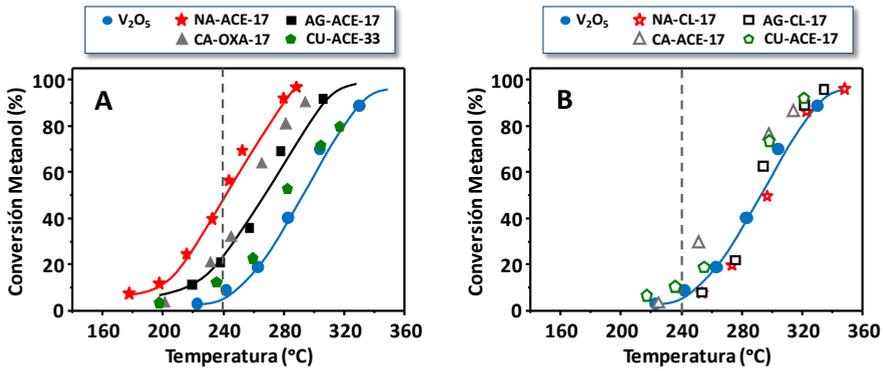


Figura 5.40. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores: A) con fase mayoritaria del bronce $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$; y B) con mezcla de fases ($\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ y V_2O_5 o vanadato). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

Por otra parte, en la **Figura 5.41** se muestra los valores de conversión de etanol frente a la temperatura de reacción para los mismos catalizadores empleados en la figura anterior.

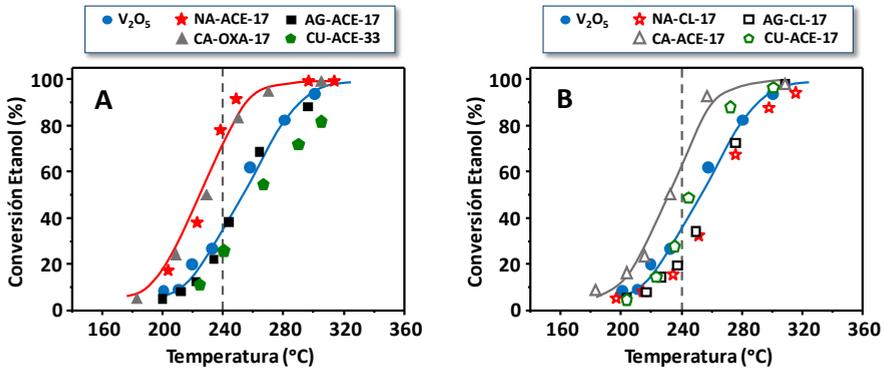


Figura 5.41. Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores: A) con fase mayoritaria del bronce $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$; y B) con mezcla de fases ($\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ y V_2O_5 o vanadato). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

Al igual que para la oxidación de metanol (**Fig. 5.40**), los catalizadores que muestran mayoritariamente los bronce de óxido vanadio ($\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$) son los que muestran una mayor actividad catalítica para la oxidación de etanol (**Fig. 5.41-A**), superior a la observada para el V_2O_5 , excepto el catalizador CU-ACE-33 que muestra valores de conversión de etanol similares al V_2O_5 (**Fig. 5.41-A**). Por otro lado, el catalizador CA-ACE-17 (con mezcla de las fases $\beta\text{-Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$ y CaV_2O_6) muestra valores de conversión superiores al V_2O_5 (**Fig. 5.41-B**).

Cuando se compara la actividad catalítica de los catalizadores para la reacción de oxidación de metanol y etanol se observa que existe una mayor reactividad del etanol con respecto al metanol. Así, para alcanzar una conversión del 80% de alcohol (metanol o etanol), la temperatura necesaria en el caso del etanol es inferior a la observada en el metanol.

En la **Figura 5.42** se muestra un diagrama con la distribución de los productos mayoritarios de reacción (formaldehído, CO_x y DME) formados durante la oxidación parcial de metanol, para una conversión de metanol del 80%. Aunque, como se mencionó anteriormente, a bajas conversiones todos los catalizadores son selectivos a la formación de formaldehído (ver apartados anteriores), para una conversión del 80%, la selectividad a formaldehído en los catalizadores que presentan sólo la fase del bronce de óxido de vanadio es ligeramente inferior a la observada para el V_2O_5 . Solos aquellos que presentaron mezclas de fases mostraron una selectividad a formaldehído ligeramente mayor que el V_2O_5 , excepto los catalizadores NA-ACE-17 y CA-ACE-17 que fueron los menos selectivos. Quizás, en estos dos catalizadores, un pequeño exceso de Na^+ o Ca^{2+} en la superficie favorece la combustión a CO a altas conversiones de metanol.

Por el contrario, el óxido de vanadio (V_2O_5) muestra una mayor selectividad a dimetiléter (del 8%) que el resto de catalizadores, debido a una mayor concentración de centros ácidos en la superficie del óxido.

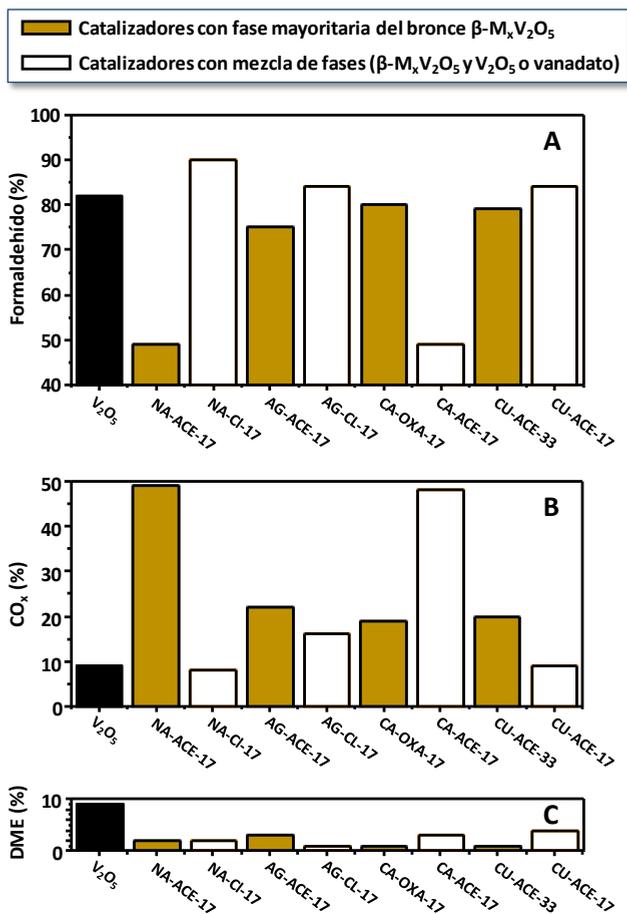


Figura 5.42. Distribución de los productos de la reacción de oxidación parcial de metanol para una conversión del 80%: A) Formaldehído; B) CO_x ; y C) Dimetiléter (DME). Se muestran de forma separada los catalizadores con fase mayoritaria del bronce $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ y aquellos con mezclas de fases ($\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ y V_2O_5 o vanadato). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

Por otro lado, en la **Figura 5.43** se muestra la distribución de productos para la oxidación de etanol, a un nivel de conversión del 80%. En general, la selectividad a acetaldehído es similar al V_2O_5 , siendo ligeramente superior en los catalizadores NA-ACE-17 y CA-OXA-17. Es decir, la tendencia observada para el metanol es completamente diferente a la observada para el etanol.

Por otra parte, el catalizador CU-ACE-33 muestra una selectividad muy baja a acetaldehído y alta a etileno, lo cual podría deberse a una reacción en paralelo llevada a cabo sobre centros de cobre.

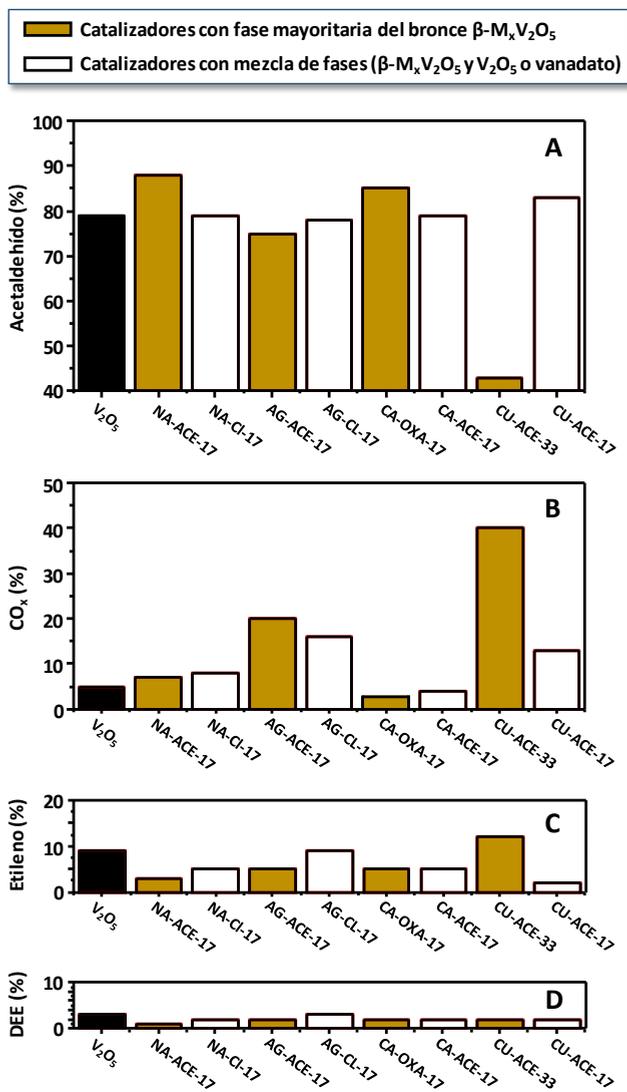
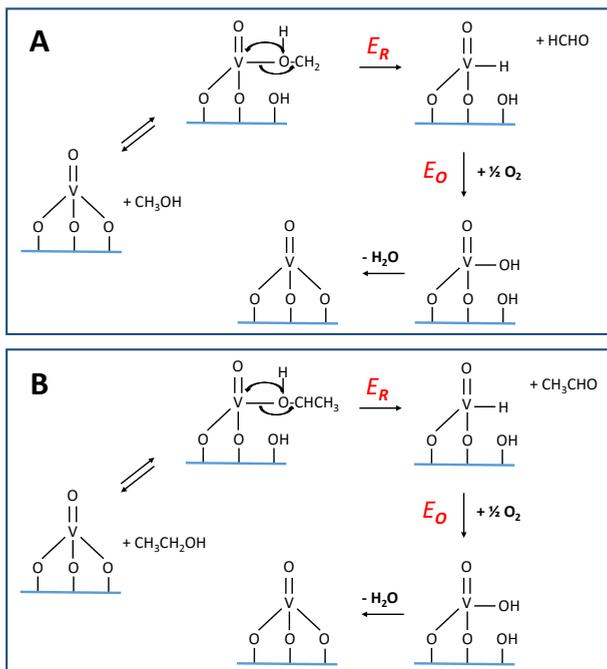


Figura 5.43. Distribución de los productos de la reacción de oxidación parcial de etanol para una conversión del 80%: A) Acetaldehído; B) CO_x; C) Etileno; y D) Dietiléter (DEE). Catalizadores con fase mayoritaria del bronce $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ y con mezcla de fases ($\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ y V_2O_5 o vanadato). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5 .

Cozzolino y col. [101] sugieren un mecanismo redox para la oxidación parcial de metanol similar al observado para el mecanismo de Mars-van Krevelen descrito en la oxidación de hidrocarburos. Este mecanismo consta de cuatro etapas (**Esquema 5.4-A**) donde la reoxidación de las especies de vanadio es la etapa limitante. Esto explica la reducción parcial del V_2O_5 a V_4O_9 durante la reacción de oxidación [62].



Esquema 5.4. Mecanismo de reacción de oxidación parcial de metanol (A) y etanol (B).

Por otro lado, en estudios previos de reacción de oxidación de etanol sobre catalizadores de VMgO [68] se observó que a mayor temperatura de reacción mayor es la conversión con un pequeño descenso en la selectividad a acetaldehído. Por otro lado, a mayor presión parcial de oxígeno mayor es la conversión de etanol. Por tanto, la oxidación parcial de etanol sobre catalizadores VMgO sigue un mecanismo de reacción de oxidación-reducción (redox o de Mars-van Krevelen) tal y como se describe en el **Esquema 5.4-B**. En este caso, se han considerado dos tipos de centros

activos: a) centros oxidados, y b) centros reducidos. El etanol reacciona con los centros oxidados reduciéndolos con una constante K_R , y los centros reducidos son oxidados por el oxígeno de la alimentación con una constante K_O (implicando una adsorción disociativa de oxígeno en la etapa de reoxidación). Además, se calcularon la energía de activación $E_R = 16,2$ y $E_O = 23,5$ kcal/mol, lo que sugiere que la etapa limitante de la reacción es la reoxidación del catalizador y, a mayor temperatura de reacción se favorece una mayor concentración de centros oxidados.

Por lo tanto, los bronce de óxido de vanadio son catalizadores activos y selectivos para la reacción de oxidación parcial de etanol. Y las propiedades catalíticas para la oxidación de etanol dependen de la habilidad, en el ciclo de oxidación-reducción (redox), de las especies vanadio para estabilizar los diferentes estados de oxidación.

Por lo tanto, y dado que la reacción de oxidación del etanol se lleva a cabo a menores temperaturas de reacción, es posible que la etapa de reoxidación del catalizador pueda ser la etapa limitante. Esto daría lugar a una mayor reducción de las especies vanadio durante la oxidación de etanol. Un ejemplo claro es el caso del catalizador CU-ACE-33, en el que se observa claramente la formación del bronce de vanadio β' - $\text{Cu}_{0,261}\text{V}_2\text{O}_5$ a partir del vanadato CuV_2O_6 durante la reacción de oxidación parcial de metanol.

En ese sentido, tal y como se vio en la transformación anaeróbica de etanol, las especies reducidas de vanadio pueden dar lugar a una reacción de desproporción del etanol (en condiciones de reacción en las que se puedan dar un consumo casi total del oxígeno) (**Figura 5.15**) formando acetaldehído y etano (que se transforma en etileno). Esto podría explicar el hecho de que la selectividad a acetaldehído sea alta (y superior a la observada para el metanol) para una conversión de etanol del 80%.

En efecto, la mayor formación de óxidos de carbono observada durante la oxidación de metanol tiene que ver con la menor reactividad del metanol y la

necesidad de trabajar a mayores temperaturas de reacción, lo que podría también facilitar una mayor combustión de los productos de reacción.

REFERENCIAS

- [1] S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis, *Green Chem.* 15 (2013) 17.
- [2] T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* 104 (6) (2004) 3037.
- [3] Methanol Institute; <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>
- [4] M. Alvarado, "The changing face of the global methanol industry", IHS Chemical Bulletin (2016); <https://cdn.ihs.com/www/pdf/IHS-Chemical-Bulletin-2016-Issue-3.pdf>
- [5] Q. Qian, J. Zhang, M. Cui, B. Han, *Nature Commun.* 7 (2016) 11481.
- [6] H. Batenia, Ch. Ableb, *Catal. Industry* 11 (2019) 7.
- [7] F. J. Keil, *Micropor. Mesopor. Mat.* 29 (1999) 49.
- [8] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud; *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5810.
- [9] I. Yarulina, A. D. Chowdhury, F. Meirer, B. M. Weckhuysen, J. Gascon, *Nature Catal.* 1 (2018) 398.
- [10] a) Kh. A. Ali, Ah. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 44 (2015) 508; b) D. S. Marlin, E. Sarron, O. Sigurbjörnsson, *Front. Chem.* 8 (2018) 446.
- [11] a) T. L. LeValley, A. R. Richard, M. Fan, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 16983; b) K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C. V. Ovesen, N. C. Schjødt, J. Sehested, S. G. Thomsen, *J. Natural Gas Sci. Eng.* 3 (2011) 423.
- [12] M. Behrens, R. Schlögl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639 (2013) 2683.
- [13] a) G. J. Millar, C. H. Rochester, K. C. Waugh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 2257; b) G. J. Millar, C. H. Rochester, S. Bailey, K. C. Waugh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 1109.
- [14] A. P. Douglas, A. F. A. Hoadley, *Appl. Therm. Eng.* 26 (2006) 338.
- [15] <https://mcgroup.co.uk/news/20140627/formaldehyde-production-exceed-52-mln-tonnes.html>
- [16] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt, "Formaldehyde", in *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 15, WILEY-VCH Publishers, Weinheim (2012)
- [17] G. J. Millar, M. Collins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 9247.
- [18] a) G. J. Millar, M. L. Nelson, P. J. R. Uwins, *J. Catal.* 169 (1997) 143; b) M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, *Appl. Catal. A: Gen.* 238 (2003) 211.
- [19] a) A. N. Pestryakov, *Catal. Today* 28 (1996) 239; b) A. Nagy, G. Mestl, T. Rühle, G. Weinberg, R. Schlögl, *J. Catal.* 179 (1998) 548; c) W. L. Dai, Q. Liu, Y. Cao, J. F. Deng, *Appl. Catal. A: Gen.* 175 (1998) 83; d) A. Nagy, G. Mestl, *Appl. Catal. A: Gen.* 188 (1999) 337; e) G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Appl. Catal. A: Gen.* 85 (2004) 85; f) G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Appl. Catal. A: Gen.* 266 (2004) 257.
- [20] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 47 (2004) 125.
- [21] M. P. House, A. F. Carley, M. Bowker, *J. Catal.* 252 (2007) 88.
- [22] K. I. Ivanov, D. Y. Dimitrov, *Top. Catal.* 52 (2009) 813.
- [23] L. J. Burcham, I. E. Wachs, *Catal. Today* 49 (1999) 467.

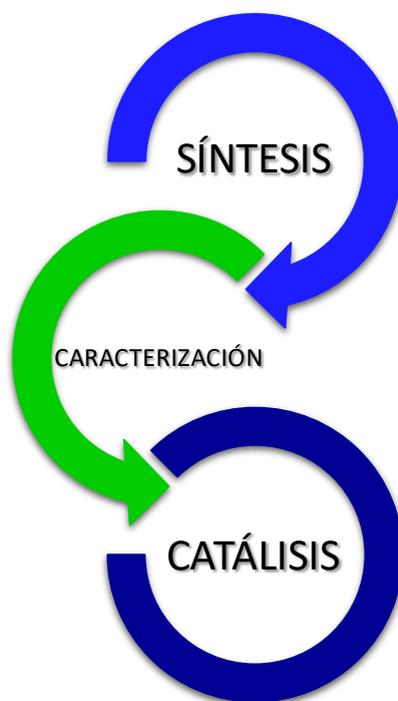
- [24] a) K. V. Raun, L. F. Lundegaard, J. Chevallier, P. Beato, Ch. Cl. Appel, K. Nielsen, M. Thorhauge, A. D. Jensen, M. Høj, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 4626; b) Y. Huang, L. Cong, J. Yu, P. Eloy, P. Ruiz, *J. Mol. Catal. A Chem.* 302 (2009) 48; c) C. Brookes, P. P. Wells, G. Cibin, N. Dimitratos, W. Jones, D. J. Morgan, M. Bowker, *ACS Catal.* 4 (2014) 243.
- [25] a) M. Bowker, R. Holroyd, A. Elliott, P. Morrall, A. Alouche, C. Entwistle, A. Toerncrona, *Catal. Lett.* 83 (2002) 165; b) C. Brookes, P. P. Wells, N. Dimitratos, W. Jones, E. K. Gibson, D. J. Morgan, G. Cibin, Ch. Nicklin, D. Mora-Fonz, D. O. Scanlon, C. R. A. Catlow, M. Bowker, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 26155.
- [26] C. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", 2nd. Ed. Mc Graw-Hill, New York (1985) p. 286.
- [27] J. M. Tatibouët, *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1997) 213.
- [28] G. Deo, I. E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 323.
- [29] P. Forzatti, E. Tronconi, A. S. Elmi, G. Busca, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 387.
- [30] I. E. Wachs, Y. Chen, J. M. Jehng, L. E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* 78 (2003) 13.
- [31] P. R. Shah, I. Baldychev, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Appl. Catal. A: Gen.* 361 (2009) 13.
- [32] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* 78 (2003) 25.
- [33] K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely, I. E. Wachs, *ACS Catal.* 1 (2011) 54.
- [34] H. Golinska, P. Decyk, M. Ziolek, *Catal. Today* 169 (2011) 242.
- [35] H. Golinska-Mazwa, P. Decyk, M. Ziolek, *J. Catal.* 284 (2011) 109.
- [36] I. E. Wachs, *Appl. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 36.
- [37] L. J. Burcham, J. Badlani, I. E. Wachs, *J. Catal.* 203 (2001) 104.
- [38] L. E. Briand, W. E. Farneth, I. E. Wachs, *Catal. Today* 62 (2000) 219.
- [39] P. Deshlahra, R. T. Carr, S. -H. Chai, E. Iglesia, *ACS Catal.* 5 (2015) 666.
- [40] M. Badlani, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* 75 (2001) 137.
- [41] I. E. Wachs, *Dalton Trans.* 42 (2013) 11762.
- [42] S. Benomar, A. Massó, B. Solsona, R. Issaadi, J. M. López Nieto, *Catalysts* 8 (2018) 126.
- [43] K. Kähler, M. C. Holz, M. Rohe, A. C. van Veen, M. Muhler, *J. Catal.* 299 (2013) 162.
- [44] J. M. R. Gallo, J. M. C. Bueno, U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 2229.
- [45] R. Jira, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 9034.
- [46] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt, K. Golka, "Acetaldehyde", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 1, WILEY-VCH Publishers, Weinheim (2012)
- [47] T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, *Catal. Surv. Asia* 15 (2011) 80.
- [48] N. T. H. Thuy, Y. Kikuchi, H. Sugiyama, M. Noda, M. Hirao, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 30 (2011) 675.
- [49] Z. Skoufa, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *J. Catal.* 322 (2015) 118.
- [50] L. Wang, K. Eguchi, H. Arai, T. Seiyama, *Appl. Catal.* 33 (1987) 107.
- [51] T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, *Catal. Surv. Asia* 15 (2011) 80.
- [52] B. Kilos, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2830.

- [53] J. L. Lakshmi, N. J. Ihasz, J. M. Miller, *J. Mol. Catal. A Chem.* 165 (2001) 199.
- [54] M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, Y. Kiyozumi, K. Maeda, A. Annila, V. Komppa, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 585.
- [55] J. L. Lakshmi, T. R. B. Jones, M. Gurgi, J. M. Miller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 152 (2000) 99.
- [56] S. Kannan, T. Sen, S. Sivasanker, *J. Catal.* 170 (1997) 304.
- [57] H. -M. Lin, S. -T. Kao, K. -M. Lin, S. -G. Chang, S. -G. Shyu, *J. Catal.* 224 (2004) 156.
- [58] B. Jorgensen, S. B. Kristensen, A. J. Kunov-Kruse, R. Fehrmann, C. H. Christensen, A. Riisager, *Top. Catal.* 52 (2009) 253.
- [59] V. V. Kaichev, Y. A. Chesalov, A. A. Saraev, A. Y. Klyushin, A. Knop-Gericke, T. V. Andrushkevich, V. I. Bukhtiyarov, *J. Catal.* 338 (2016) 82.
- [60] Y. -C. Lin, C. -H. Chang, C. -C. Chen, J. -M. Jehng, S. -G. Shyu, *Catal. Commun.* 9 (2008) 675.
- [61] E. Santacesaria, A. Sorrentino, R. Tesser, M. D. Serio, A. Ruggiero, *J. Mol. Catal. A Chem.* 617 (2003) 204.
- [62] N. E. Quaranta, J. Soria, V. Cortés Corberán, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* 13 (1997) 1.
- [63] M. D. Soriano, J. M. López Nieto, F. Ivars, P. Concepcion, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Today* 192 (2012) 28.
- [64] G. C. Bond, S. F. Tahir, *Appl. Catal.* 71 (1991) 1.
- [65] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A Gen.* 157 (1997) 67.
- [66] S. T. Oyama, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5022
- [67] N. E. Quaranta, J. Soria, V. Cortes Corberan, J. Fierro, *J. Catal.* 171 (1997) 1.
- [68] M. F. Gómez, L. A. Arrua, M. C. Abello, *Ind. Eng. Chem., Res.* 36 (1997) 3468.
- [69] R. J. Chimentao, J. E. Herrera, J. H. Kwak, F. Medina, Y. Wang, C. H. F. Peden, *Appl. Catal. A: Gen.* 332 (2007) 263.
- [70] Ch. -B. Wang, Y. Cai, I. E. Wachs, *Langmuir* 15 (1999) 1223.
- [71] M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
- [72] G. Deo, I. E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 335.
- [73] J. C. Vedrine, I. Fechete, *C. R. Chim.* 19 (2016) 1203.
- [74] J. M. Tatibouet, J. E. Germain, J. C. Volta, *J. Catal.* 82 (1983) 240.
- [75] a) L. Lietti, P. Forzatti, G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 (1993) 13;
b) P. Rybarczyk, H. Berndt, J. Radnik, M. -M. Pohl, O. Buyevskaya, M. Baerns, A. Brückner, *J. Catal.* 202 (2001) 45.
- [76] G. Garcia Cortes, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Catal. Today* 78 (2003) 219.
- [77] J. P. Dum, H. G. Stanger Jr., I. E. Wachs, *Catal. Today* 301 (1999) 51.
- [78] A. Martin, U. Bentrup, G. U. Wolf, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 131.
- [79] D. Kulkarni, I. E. Wachs, *Appl. Catal. A: Gen.* 237 (2002) 121.
- [80] H. -L. W. Zhong, X. Duan, X. -C. Fu, *J. Catal.* 129 (1991) 426.
- [81] H. Nair, J. E. Gatt, J. T. Miller, C. D. Baertsch, *J. Catal.* 279 (2011) 144.
- [82] B. S. Jiang, R. Chang, Y. C. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 37.

- [83] W. E. Franeth, E. M. McCarron, A. W. Sleight, R. H. Staley, *Langmuir* 3 (1987) 217.
- [84] B. Mehloimakulu, T. T. N. Nguyen, P. Delichère, E. van Steen, J. M. M. Millet, *J. Catal.* 289 (2012) 1.
- [85] B. Beck, M. Harth, N. G. Hamilton, C. Carrero, J. J. Uhlrich, A. Trunschke, S. Shaikhutdinov, H. Schubert, H. -J. Freund, R. Schlögl, J. Sauer, R. Schomäcker, *J. Catal.* 296 (2012) 120.
- [86] A. Chierogato, M. D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. B: Environ.* 150-151 (2014) 37.
- [87] T. Feng, J. M. Vohs, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2120.
- [88] J. Döbler, M. Pritzsche, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10861.
- [89] S. Tanabe, H. E. Davis, D. Wei, R. S. Weber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 337.
- [90] Y. Nakamura, T. Murayama, W. Ueda, *ChemCatChem.* 6 (2014) 741.
- [91] U. Bentrup, A. Martin, G. -U. Wolf, *Thermochim. Acta* 398 (2003) 131.
- [92] M. Calatayud, C. Minot, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6411.
- [93] A. Malmusi, J. Velasquez Ochoa, T. Tabanelli, F. Basile, C. Lucarelli, S. Agnoli, F. Carraro, G. Granozzi, F. Cavani, *Appl. Catal. A: Gen.* 570 (2019) 139.
- [94] T. V. Andrushkevich, V. V. Kaicheva, Y. A. Chesalov, A. A. Saraev, V. I. Bukhtiyarov, *Catal. Today* 279 (2017) 95.
- [95] V. V. Kaichev, Y. A. Chesalov, A. A. Saraev, A. Y. Klyushin, A. Knop-Gericke, T. V. Andrushkevich, V. I. Bukhtiyarov, *J. Catal.* 338 (2016) 82.
- [96] A. Goodrow, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14753.
- [97] N. E. Quaranta, R. Martino, L. Gambaro, H. Thomas, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994) 811.
- [98] A. Alshehri, "Methanol oxidation on transition elements oxides", PhD Thesis, School of Chemistry, Cardiff University (2013).
- [99] P. Kostestkyy, J. Yu, R. J. Gorte, G. Mpourmpakis, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3861.
- [100] A. B. Ilin, M. M. Ermilova, N. V. Orekhova, M. Cretin, A. B. Yaroslavtsev, *J. Alloys Comp.* 748 (2018) 583.
- [101] M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, P. D'Onofrio, E. Santacesaria, *Catal. Today* 128 (2007) 191.

CONCLUSIONES

Capítulo 6



En la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo un estudio sobre la síntesis y caracterización de catalizadores basados en bronce de óxido de vanadio del tipo $M_xV_2O_5$ (donde $M = Na, Ag, Ca$ y Cu), en especial aquellos con estructura β - $M_xV_2O_5$. Además, se presenta un estudio comparativo sobre las propiedades catalíticas de estos materiales como catalizadores para la reacción de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre y para la oxidación parcial de etanol o metanol a acetaldehído o formaldehído, respectivamente.

La preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos, $M_xV_2O_5$ (donde $M = Na, Ag, Ca$ y Cu), se ha llevado a cabo mediante síntesis hidrotermal, empleando diferentes sales de los metales incorporados (cloruros, nitratos, acetatos u oxalatos) y diferentes relaciones M/V en el gel de síntesis. Finalmente, los sólidos obtenidos se trataron térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera inerte.

A partir de los estudios de síntesis y caracterización de catalizadores (mediante diferentes técnicas físico-químicas) se concluye que la síntesis de la fase β y/o β' de los bronce de vanadio, es decir, del tipo β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$, depende del metal incorporado, del precursor metálico y de la relación M/V en el gel de síntesis. En todos los casos, la solubilidad del precursor metálico parece ser clave a la hora de favorecer una mayor/menor incorporación del metal a la estructura del óxido de vanadio. En ese sentido, el empleo de sales orgánicas (tales como acetato u oxalato) con relaciones molares $M/V = 0,17$; cercanas a la estequiometría del bronce de óxido de vanadio, favorece: i) la reducibilidad parcial de las especies V^{5+} en disolución (y la formación de especies V^{4+}) durante la síntesis hidrotermal; ii) una mayor incorporación del catión a la estructura; y iii) una mayor formación del bronce de óxido de vanadio.

Por otro lado, los bronce de óxido de vanadio de los materiales $Ag-V-O$ y $Cu-V-O$ muestran una mayor reducibilidad (debido a la interacción $M-O-V$) que el óxido de vanadio, presentando valores de TCM (Temperatura de consumo máximo

de hidrógeno) menores que los observados para el V_2O_5 durante los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR- H_2).

Respecto a las propiedades catalíticas, podemos concluir que los bronce de óxido de vanadio estudiados son materiales activos, selectivos y estables para la reacción de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. En general, existe una buena correlación entre: i) la reducibilidad del catalizador (que depende del metal incorporado, $M = Na, Ag, Ca$ y Cu) y la actividad catalítica; y ii) la relación final V^{4+}/V^{5+} en el catalizador con la selectividad para la oxidación parcial de H_2S a azufre. Los pares $V^{4+}-O-V^{5+}$ presentes en los bronce de óxido de vanadio ($\beta-M_xV_2O_5$), centros activos para la oxidación de H_2S , son también selectivos para la formación de azufre, ya que no sólo catalizan la formación de azufre, sino que favorecen una disminución de la combustión de azufre (y la consiguiente formación de SO_2).

Por último, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de la oxidación parcial de metanol y etanol (para la formación de formaldehído o acetaldehído, respectivamente) sobre aquellos catalizadores que mostraban mayoritariamente la presencia de bronce de óxido de vanadio, del tipo $\beta-Na_{0,33}V_2O_5$, $\beta-Ag_{0,333}V_2O_5$, $\beta-Ca_{0,17}V_2O_5$ o $\beta'-Cu_{0,261}V_2O_5$. Estos resultados nos han permitido conocer la viabilidad del empleo de estos materiales en dichas reacciones y dilucidar la naturaleza de los centros activos (y la importancia de la presencia de centros redox y/o ácidos) en la superficie del catalizador.

De los resultados obtenidos se desprende que, los bronce de óxido de vanadio con estructura $\beta-M_xV_2O_5$ son catalizadores estables, activos y selectivos para las reacciones de oxidación parcial de metanol o etanol, si bien la selectividad al aldehído correspondiente (formaldehído o acetaldehído) depende del alcohol alimentado y de la naturaleza de las fases cristalinas o de las impurezas presentes en la superficie del catalizador (por ejemplo: Na^+ o Ca^{2+}).

En general, la reactividad del etanol sobre estos catalizadores es mayor que la reactividad del metanol, es decir, para alcanzar el mismo nivel de conversión, la oxidación de metanol requiere de temperaturas de reacción superiores a las empleadas para la reacción de etanol.

Por una parte, existe una relación entre selectividad a aldehído y conversión del alcohol. Así, para bajas conversiones de metanol o etanol, los bronce de óxido de vanadio son, en general, ligeramente más selectivos a la formación del correspondiente aldehído (formaldehído o acetaldehído) que la observada para el óxido de vanadio puro (V_2O_5). Cuando la conversión del alcohol es superior al 70%, la selectividad al aldehído disminuye como consecuencia de la aparición de reacciones consecutiva (principalmente de la combustión del aldehído para la formación de CO). En este sentido, tanto en el caso de la oxidación de metanol a formaldehído como de etanol a acetaldehído, los catalizadores que presentan el bronce de óxido de vanadio son ligeramente más selectivos que el óxido de vanadio puro (V_2O_5). Si bien, en algunos casos, se observó una mayor formación de CO para altas conversiones del alcohol.

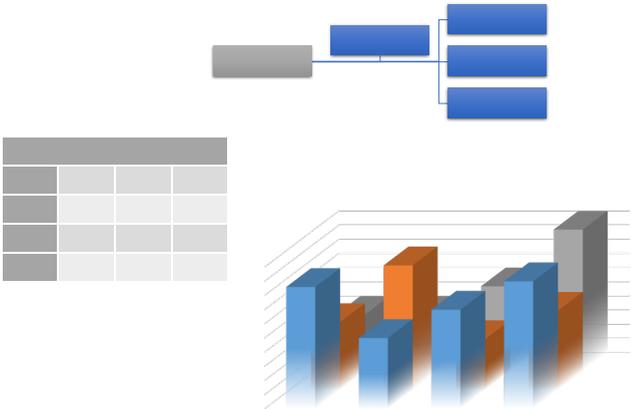
Por otra parte, los bronce de óxido de vanadio presentan centros redox $M^{n+}\dots V^{4+}-O-V^{5+}$ más reducibles y más activos para la reacción de oxidación parcial que el óxido de vanadio puro (V_2O_5 con pares $V^{5+}-O-V^{5+}$), lo que sugiere que la ruptura del enlace C-H de los alcoholes absorbidos y la formación del aldehído estarían más favorecido en ese tipo de centros redox.

Por último, la etapa de reoxidación del catalizador podría ser la etapa limitante de la velocidad de reacción en la oxidación de alcoholes, dando lugar a una mayor reducción del catalizador respecto a la observada para la oxidación de sulfuro de hidrógeno, lo que justificaría las menores selectividades a productos de oxidación parcial observadas para el etanol y, sobre todo, para el metanol. Por tanto, el comportamiento catalítico de estos catalizadores depende de la habilidad para la reducción y reoxidación (mecanismo redox) de las especies vanadio presentes en el

catalizador, en la que la reactividad de la molécula reactante y la temperatura de reacción juegan también un papel importante.

ÍNDICE DE TABLAS, ESQUEMAS Y FIGURAS

Anexo 1



ÍNDICE DE TABLAS**1. INTRODUCCIÓN**

Tabla 1.1. Mercado mundial de catalizadores 2003-2009 (en millones de dólares).....	7
Tabla 1.2. Principales procesos industriales en petroquímica usando catalizadores de óxidos metálicos o soportados.....	8
Tabla 1.3. Ejemplos de reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos.....	15

2. PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 2.1. Gases empleados.....	57
Tabla 2.2. Líquidos empleados.....	57
Tabla 2.3. Sólidos empleados.....	58
Tabla 2.4. Precursores metálicos usados en la síntesis y nombre utilizado para los catalizadores.....	60
Tabla 2.5. Tiempo de retención y factores de respuestas relativos al C_xH_nOH para el detector TCD.....	80
Tabla 2.6. Tiempo de retención y factores de respuestas relativos al H_2S	84

3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Tabla 3.1. Características generales de los catalizadores Na-V-O activados térmicamente.....	97
Tabla 3.2. Modos de vibración por espectroscopia Raman del α - V_2O_5	105
Tabla 3.3. Modos de vibración por espectroscopia Raman del β - $Na_{0,33}V_2O_5$	105
Tabla 3.4. Características generales de los catalizadores Ag-V-O activados térmicamente	112
Tabla 3.5. Características generales de los catalizadores Ca-V-O activados térmicamente	125
Tabla 3.6. Características generales de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente.....	139

Tabla 3.7. Fases cristalinas observadas por DRX en los materiales Na-V-O, frescos y activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ durante 2 h.....150

Tabla 3.8. Fases cristalinas observadas por DRX en los materiales Ag-V-O, frescos y activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ durante 2 h.....151

Tabla 3.9. Fases cristalinas observadas por DRX en los materiales Ca-V-O, frescos y activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ durante 2 h.....153

Tabla 3.10. Fases cristalinas observadas por DRX en los materiales Cu-V-O, fresco y activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ durante 2 h.....154

4. OXIDACIÓN PARCIAL DE SULFURO DE HIDRÓGENO

Tabla 4.1. Tecnologías de tratamiento del gas de cola del proceso Claus.....168

Tabla 4.2. Características generales de los catalizadores Na-V-O.....174

Tabla 4.3. Resultados XPS de los catalizadores Na-V-O.....181

Tabla 4.4. Resultados XPS de los catalizadores Na-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S.....184

Tabla 4.5. Características generales de los catalizadores Ag-V-O.....187

Tabla 4.6. Resultados XPS de los catalizadores Ag-V-O.....195

Tabla 4.7. Resultados XPS de los catalizadores Ag-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S.....198

Tabla 4.8. Características generales de los catalizadores Ca-V-O.....201

Tabla 4.9. Resultados XPS de los catalizadores Ca-V-O.....207

Tabla 4.10. Resultados XPS de los catalizadores Ca-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S.....210

Tabla 4.11. Características generales de los catalizadores Cu-V-O.....212

Tabla 4.12. Resultados XPS de los catalizadores de la serie **CU-ACE-z**.....217

Tabla 4.13. Resultados XPS de los catalizadores de la serie **CU-ACE-z** después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S.....219

Tabla 4.14. Características de los catalizadores, antes y después de la reacción de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno.....223

5. OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCOHOLES

Tabla 5.1. Oxidación selectiva de etanol a acetaldehído sobre catalizadores de óxidos simples y óxidos binarios ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/1/3$, $W/F = 13,6 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$).....	242
Tabla 5.2. Características generales de los catalizadores Na-V-O.....	251
Tabla 5.3. Características generales de los catalizadores Na-V-O	266
Tabla 5.4. Características generales de los catalizadores Ag-V-O.....	268
Tabla 5.5. Características generales de los catalizadores Ag-V-O.....	277
Tabla 5.6. Características generales de los catalizadores Ca-V-O.....	279
Tabla 5.7. Características generales de los catalizadores Ca-V-O.....	286
Tabla 5.8. Características generales de los catalizadores Cu-V-O.....	288
Tabla 5.9. Características generales de los catalizadores Cu-V-O.....	294
Tabla 5.10. Características de los catalizadores M-V-O, antes y después de la reacción de oxidación parcial de metanol.....	300

ÍNDICE DE ESQUEMAS

1. INTRODUCCIÓN

Esquema 1.1. Mecanismo Mars-van Krevelen (MvK).....	12
Esquema 1.2. Mecanismo de oxidación del <i>n</i> -butano a anhídrido maleico (AM) en catalizadores de pirofosfato de vanadilo (VPO).....	22
Esquema 1.3. Estructura de un catalizador VPO.....	24
Esquema 1.4. Reacción de amoxidación de propano a acrilonitrilo en catalizadores (M)VSbO con estructura tipo rutilo.....	25

2. PARTE EXPERIMENTAL

Esquema 2.1. Síntesis de los catalizadores.....	60
--	-----------

3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Esquema 3.1. Transformación estructural del pentóxido de vanadio ortorrómbico (α -V₂O₅) en las fases monoclinicas β -V₂O₅ y β -M_xV₂O₅.....95

Esquema 3.2. Transformación estructural de las fases δ -Ca_{0,24}V₂O₅·H₂O y CaV₆O₁₆·3H₂O en la fase cristalina β -Ca_{0,17}V₂O₅ durante la activación térmica a 500 °C en N₂.....130

Esquema 3.3. Transformación de la fase Cu₃(OH)₂V₂O₇·2H₂O en la fase cristalina CuV₂O₆ durante la activación térmica a 500 °C en N₂.....143

4. OXIDACIÓN PARCIAL DE SULFURO DE HIDRÓGENO

Esquema 4.1. Procesos de desulfuración de una refinería de petróleo.....162

5. OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCOHOLES

Esquema 5.1. Mecanismo de oxidación de metanol sobre óxidos metálicos.....237

Esquema 5.2. Transformación aeróbica de metanol.....239

Esquema 5.3. Oxidación/deshidratación de etanol.....247

Esquema 5.4. Mecanismo de reacción de oxidación parcial de metanol (A) y etanol (B).....305

ÍNDICE DE FIGURAS

1. INTRODUCCIÓN

Figura 1.1. Los 12 principios de la Química Verde.....4

Figura 1.2. Sectores de la industria química que emplean catalizadores.....6

Figura 1.3. Mecanismos de oxidación selectiva en fase gaseosa.....14

Figura 1.4. Diagrama de Pourbaix del vanadio, mostrando las diferentes especies de vanadio en función del pH de la disolución y el potencial a 25 °C para una disolución 1M.....16

Figura 1.5. Diagrama de fase vanadio-oxígeno (las partes resaltadas representan las regiones de fase única).....	17
Figura 1.6. Diagramas de fases para los óxidos de vanadio en función de la temperatura de calcinación.....	18
Figura 1.7. Estructuras cristalinas empleadas en procesos de oxidación selectiva: A) pirofosfato de vanadilo (VPO); B) fase rutilo V-Sb-O; C) polioxometalatos tipo Keggin; D) bronce de molibdeno, fase M1, (Te ₂ O)M ₂₀ O ₅₆ ; E) bronce tetragonal M ₅ O ₁₄ ; F) bronce de molibdeno, fase M2, (TeO)M ₃ O ₉ ; y G) bronce de wolframio hexagonal <i>h</i> -WO _x	21
Figura 1.8. A) Activación del enlace C-H del <i>n</i> -butano; y B) Reoxidación de los sitios activos en catalizadores de pirofosfato de vanadilo (VPO).....	23
Figura 1.9. Formación de la estructura tetragonal M ₅ O ₁₄ y la fase M1.....	30
Figura 1.10. Transformación de la fase α-V ₂ O ₅ en V ₄ O ₉ durante la reacción de oxidación parcial de H ₂ S.....	32
Figura 1.11. Estructura cristalina del β-M _x V ₂ O ₅	32
Figura 1.12. Representación de la celda unidad del α-V ₂ O ₅ y los tres tipos de oxígeno (O _I , O _{II} y O _{III}).....	34
Figura 1.13. Síntesis hidrotermal del bronce de óxido de vanadio β-M _x V ₂ O ₅ a partir del α-V ₂ O ₅	35
Figura 1.14. Estructuras cristalinas del óxido de vanadio y de los bronces de óxido de vanadio: α-V ₂ O ₅ ; α'-M _x V ₂ O ₅ ; γ-M _x V ₂ O ₅ ; δ-M _x V ₂ O ₅ ; δ-M _x V ₂ O ₅ ·xH ₂ O; β(β')M _x V ₂ O ₅	37
Figura 1.15. Estructura cristalina del β(β')-M _x V ₂ O ₅ y los tres tipos de vanadio (V ₁ , V ₂ y V ₃).....	39
 2. PARTE EXPERIMENTAL	
Figura 2.1. Planos reticulares <i>hkl</i> de una estructura cristalina.....	61
Figura 2.2. Deducción de la Ley de Bragg.....	62
Figura 2.3. Tipos de vibraciones moleculares: a) vibración de tensión; y b) vibración de flexión.....	65

Figura 2.4. Diagrama de niveles de energía que representa la absorción infrarroja, los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.....	67
Figura 2.5. A) Proceso fotoeléctrico; y B) Proceso Auger.....	69
Figura 2.6. A) Electrón desapareado aislado; B) Efecto Zeeman; y C) Interacción Spin-Orbital.....	70
Figura 2.7. Interacciones electrón-muestra.....	72
Figura 2.8. Diagrama representativo del reactor empleado en la reacción de oxidación parcial de alcoholes (metanol y etanol).....	77
Figura 2.9. Diagrama representativo del reactor empleado para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre.....	82
Figura 2.10. Interacción de la radiación infrarroja con las partículas de un material.....	86
Figura 2.11. Equipo DRIFTS: A) Aparato para mediciones de reflexión difusa; B) Portamuestra; y C) Cúpula.....	87

3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Figura 3.1. Bronces de óxido de vanadio formados a 400 °C en función del estado de oxidación del vanadio y/o de la composición de los materiales ($x = M^{n+}/V$).....	94
Figura 3.2. DRX de los materiales Na-V-O de síntesis, sin activación térmica. A) Materiales de la serie NA-CL-z : a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. B) Materiales de la serie NA-ACE-z : a) NA-ACE-9; b) NA-ACE-17; c) NA-ACE-33; y d) NA-ACE-51.....	99
Figura 3.3. DRX de los materiales Na-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N ₂ (2h). A) Materiales de la serie NA-CL-z : a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. B) Materiales de la serie NA-ACE-z : a) NA-ACE-9; b) NA-ACE-17; c) NA-ACE-33; y d) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el DRX del V ₂ O ₅ ortorrómbico.....	100
Figura 3.4. Resultados de TG (A) y DTG (B) de los materiales Na-V-O de síntesis, sin activación térmica: (1) NA-CL-17, (2) NA-CL-33, (3) NA-CL-85, (4) NA-ACE-17 y (5) NA-ACE-51. Condiciones de operación: atmósfera de N ₂ (50 mL min ⁻¹) y velocidad de calentamiento de 10 °C min ⁻¹	101

Figura 3.5. Imágenes SEM de los materiales NA-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h): a) NA-CL-17; b) NA-CL-51; c) NA-CL-85; d) NA-ACE-9; e) NA-ACE-17; y f) NA-ACE-33.....**103**

Figura 3.6. Espectros Raman de los catalizadores Na-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. B) Materiales de la serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-17; y b) NA-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.....**104**

Figura 3.7. Espectros FTIR de los catalizadores Na-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. B) Materiales de la serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-17; b) NA-ACE-33; y c) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.....**106**

Figura 3.8. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **NA-CL-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; d) NA-CL-68; y e) NA-CL-85. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.....**108**

Figura 3.9. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **NA-ACE-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) NA-ACE-17; b) NA-ACE-33; y c) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico..... **109**

Figura 3.10. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂) de los catalizadores Na-V-O activados térmicamente. A) Materiales de la serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-51; y c) NA-CL-85. B) Materiales de la serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-17; y b) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el perfil de TPR-H₂ del V₂O₅ ortorrómbico.....**110**

Figura 3.11. DRX de los materiales Ag-V-O de síntesis, sin activación térmica. A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; b) AG-CL-17; y c) AG-CL-33. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17 y c) AG-ACE-33.....**113**

Figura 3.12. DRX de los materiales Ag-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h). A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; b) AG-CL-17; y c) AG-CL-33. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y

c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el DRX del V_2O_5 ortorrómbico.....**114**

Figura 3.13. Resultados de TG (A) y DTG (B) de los materiales Ag-V-O de síntesis, sin activación térmica: (1) AG-CL-17, (2) AG-NIT-17, (3) AG-NIT-33, (4) AG-ACE-17 y (5) AG-ACE-33. Condiciones de operación: atmósfera de N_2 (50 mL min^{-1}) y velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$**115**

Figura 3.14. Imágenes SEM de los materiales Ag-V-O activados térmicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 (2h): a) AG-CL-17; b) AG-CL-17; c) AG-NIT-17; d) AG-NIT-33; e) AG-ACE-17; y f) AG-ACE-33.....**117**

Figura 3.15. Micrografías TEM y STEM de los catalizadores a) AG-CL-17 y b) AG-ACE-17.....**118**

Figura 3.16. Espectros Raman de los catalizadores Ag-V-O activados térmicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en N_2 . A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; y b) AG-CL-17. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.....**118**

Figura 3.17. Espectros FTIR de los catalizadores Ag-V-O activados térmicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en N_2 . A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; y b) AG-CL-17. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.....**120**

Figura 3.18. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **AG-CL-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango $550\text{-}800 \text{ nm}$ (B): a) AG-CL-9; y b) AG-CL-17. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.....**121**

Figura 3.19. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **AG-NIT-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango $550\text{-}800 \text{ nm}$ (B): a) AG-NIT-9; b) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.....**122**

Figura 3.20. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **AG-ACE-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango $550\text{-}800 \text{ nm}$ (B): a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.....**122**

Figura 3.21. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂) de los catalizadores Ag-V-O activados térmicamente. A) Materiales de la serie **AG-CL-z**: a) AG-CL-9; y b) AG-CL-17. B) Materiales de la serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-9; c) AG-NIT-17; y c) AG-NIT-33. C) Materiales de la serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-9; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el perfil de TPR-H₂ del V₂O₅ ortorrómbico.....**123**

Figura 3.22. DRX de los materiales Ca-V-O de síntesis, sin activación térmica. A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17; b) CA-CL-33; y c) CA-CL-51. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51.....**126**

Figura 3.23. DRX de los materiales Ca-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h). A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17; b) CA-CL-33; y c) CA-CL-51. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51. Con fines comparativos se ha incluido el DRX del V₂O₅ ortorrómbico.....**127**

Figura 3.24. Estructura cristalina del vanadato de calcio (CaV₂O₆).....**128**

Figura 3.25. Resultados de TG (A) y DTG (B) de los materiales Ca-V-O de síntesis, sin activación térmica: (1) CA-CL-51, (2) CA-ACE-17, (3) CA-OXA-17 y (4) CA-OXA-33. Condiciones de operación: atmósfera de N₂ (50 mL min⁻¹) y velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.....**129**

Figura 3.26. Imágenes SEM de los materiales Ca-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h): a) CA-CL-51; b) CA-ACE-9; c) CA-ACE-17; d) CA-ACE-33; e) CA-OXA-17; y f) CA-OXA-51.....**131**

Figura 3.27. Espectros Raman de los catalizadores Ca-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; y c) CA-OXA-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.....**133**

Figura 3.28. Espectros FTIR de los catalizadores Ca-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17; b) CA-CL-33; y c) CA-CL-51. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17;

c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.....134

Figura 3.29. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CA-CL-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CA-CL-17; b) CA-CL-33; y c) CA-CL-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.....136

Figura 3.30. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CA-ACE-z**, activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.....136

Figura 3.31. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CA-OXA-z**, activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V_2O_5 ortorrómbico.....137

Figura 3.32. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2) de los catalizadores Ca-V-O activados térmicamente. A) Materiales de la serie **CA-CL-z**: a) CA-CL-17; y b) CA-CL-51. B) Materiales de la serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-9; b) CA-ACE-17; y c) CA-ACE-33. C) Materiales de la serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; c) CA-OXA-33; y d) CA-OXA-51. Con fines comparativos se ha incluido el TPR- H_2 del V_2O_5 ortorrómbico.....138

Figura 3.33. DRX de los materiales Cu-V-O de síntesis, sin activación térmica. A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33.....140

Figura 3.34. DRX de los materiales Cu-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N_2 (2h). A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el DRX del V_2O_5 ortorrómbico.....141

Figura 3.35. Resultados de TG (A) y DTG (B) de los materiales Cu-V-O de síntesis, sin activación térmica: (1) CU-CL-17, (2) CU-CL-33, y (3) CU-ACE-33. Condiciones de operación: atmósfera de N_2 (50 mL min^{-1}) y velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1}142

Figura 3.36. Imágenes SEM de los materiales Cu-V-O activados térmicamente a 500 °C en atmósfera de N₂ (2h): a) CU-CL-17; b) CU-CL-33; c) CU-ACE-9; d) CU-ACE-17; e) CU-ACE-25; y f) CU-ACE-33.....144

Figura 3.37. Espectros Raman de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.....145

Figura 3.38. Espectros de FTIR de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente a 500 °C en N₂. A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.....146

Figura 3.39. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CU-CL-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.....147

Figura 3.40. Espectros DR UV-Vis de los catalizadores **CU-ACE-z** activados térmicamente (A), así como los correspondientes espectros ampliados en el rango 550-800 nm (B): a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el espectro del V₂O₅ ortorrómbico.....148

Figura 3.41. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂) de los catalizadores Cu-V-O activados térmicamente. A) Materiales de la serie **CU-CL-z**: a) CU-CL-17; b) CU-CL-25; y c) CU-CL-33. B) Materiales de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33. Con fines comparativos se ha incluido el TPR-H₂ del V₂O₅ ortorrómbico.....149

4. OXIDACIÓN PARCIAL DE SULFURO DE HIDRÓGENO

Figura 4.1. Esquema del proceso Claus Modificado.....166

Figura 4.2. Evolución de la fase cristalina V₂O₅ a V₄O₉ durante la reacción de oxidación selectiva de H₂S.....171

Figura 4.3. Variación de la conversión de H₂S con el tiempo de reacción para los catalizadores Na-V-O: A) Serie **NA-CL-z**; y B) Serie **NA-ACE-z**. Con fines comparativos se han incluido los resultados para el óxido de vanadio puro (V₂O₅).....176

Figura 4.4. Valores de la selectividad a SO₂ en función del tiempo de reacción de los catalizadores Na-V-O: A) Serie **NA-CL-z**; y B) Serie **NA-ACE-z**. Con fines comparativos se muestra los resultados para el V₂O₅.....177

Figura 4.5. Valores de selectividad a azufre en función de la conversión de H₂S para los catalizadores Na-V-O: A) Serie **NA-CL-z**; y B) Serie **NA-ACE-z**. Con fines comparativos se representa los resultados para el V₂O₅.....178

Figura 4.6. Espectros EPR (A) y XPS de la señal V 2p_{3/2} (B), de los catalizadores Na-V-O: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-85; y d) NA-ACE-17.....180

Figura 4.7. DRX de los catalizadores Na-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S. A) Serie **NA-CL-z**: a) NA-CL-17; b) NA-CL-33; c) NA-CL-51; y d) NA-CL-85. B) Serie **NA-ACE-z**: a) NA-ACE-17; b) NA-ACE-33; y c) NA-ACE-51. Con fines comparativos se ha incluido el DRX de la fase V₄O₉.....183

Figura 4.8. Espectros XPS de la señal V 2p_{3/2} (A) y S 2p_{3/2} (B), de los catalizadores: V₂O₅ (a); NA-CL-85 (b); y NA-ACE-17 (c) después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S.....184

Figura 4.9. Estructura cristalina del β-Na_{0,33}V₂O₅.....185

Figura 4.10. Variación de la conversión de H₂S con el tiempo de reacción para los catalizadores Ag-V-O: A) Serie **AG-CL-z**; B) Serie **AG-ACE-z**; y C) Serie **AG-NIT-z**. Con fines comparativos se han incluido los resultados para el V₂O₅.....189

Figura 4.11. Valores de la selectividad a SO₂ en función del tiempo de reacción de los catalizadores Ag-V-O: A) Serie **AG-CL-z**; B) Serie **AG-ACE-z**; y C) Serie **AG-NIT-z**. Con fines comparativos se muestra los resultados para el V₂O₅.....190

Figura 4.12. Valores de selectividad a azufre en función de la conversión de H₂S para los catalizadores Ag-V-O: A) Serie **AG-CL-z**; B) Serie **AG-ACE-z**; y C) Serie **AG-NIT-z**. Con fines comparativos se representa los resultados para el V₂O₅.....191

Figura 4.13. Espectros EPR de los catalizadores Ag-V-O. A) Serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-17; y b) AG-NIT-33. B) Serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-17; y b) AG-ACE-33. Con fines comparativos se muestra el espectro EPR de la fase V₄O₉.....193

Figura 4.14. Espectros XPS de la señal Ag 3d (A), Ag MNN (B) y V 2p_{3/2} (C), de los catalizadores Ag-V-O: a) AG-NIT-17; b) AG-NIT-33; c) AG-ACE-17; y d) AG-ACE-33.....194

- Figura 4.15.** DRX de los catalizadores Ag-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrogeno. A) Serie **AG-NIT-z**: a) AG-NIT-17; y b) AG-NIT-33. B) Serie **AG-ACE-z**: a) AG-ACE-17; y b) AG-ACE-33. Se representa el V_4O_9 para comparar.....**196**
- Figura 4.16.** Espectros XPS de la señal V $2p_{3/2}$ (A) y S $2p_{3/2}$ (B), de los catalizadores Ag-V-O: a) AG-NIT-17; b) AG-ACE-17; y c) AG-ACE-33 después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S**197**
- Figura 4.17.** Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción para los catalizadores Ca-V-O: A) Serie **CA-CL-z**; B) Serie **CA-ACE-z**; y C) Serie **CA-OXA-z**. Con fines comparativos se han incluido los resultados para el V_2O_5**202**
- Figura 4.18.** Valores de selectividad a SO_2 en función del tiempo de reacción de los catalizadores Ca-V-O: A) Serie **CA-CL-z**; B) Serie **CA-ACE-z**; y C) Serie **CA-OXA-z**. Con fines comparativos se muestra los resultados para el V_2O_5**203**
- Figura 4.19.** Valores de selectividad a azufre en función de la conversión de H_2S para los catalizadores Ca-V-O: A) Serie **CA-CL-z**; B) Serie **CA-ACE-z**; y C) Serie **CA-OXA-z**. Con fines comparativos se representa los resultados para el V_2O_5**204**
- Figura 4.20.** Valores de conversión H_2S (%), para un tiempo de reacción de 120 min (A) y 300 min (B), en función de la temperatura de consumo máximo de hidrógeno (TCM) para los catalizadores Ca-V-O. Con fines comparativos se representa el V_2O_5**205**
- Figura 4.21.** Espectros EPR (A) y XPS de la señal V $2p_{3/2}$ (B), de los catalizadores Ca-V-O: a) CA-ACE-17; b) CA-OXA-17; y c) CA-OXA-33. Con fines comparativos se muestra el espectro EPR del V_4O_9**206**
- Figura 4.22.** DRX de los catalizadores Ca-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrogeno. A) Serie **CA-ACE-z**: a) CA-ACE-17; y b) CA-ACE-33. B) Serie **CA-OXA-z**: a) CA-OXA-9; b) CA-OXA-17; y c) CA-OXA-33. Se representa el V_4O_9 para comparar.....**208**
- Figura 4.23.** Espectros XPS de la señal V $2p_{3/2}$ (A), S $2p_{3/2}$ (B) y Ca $2p_{3/2}$ (C), de los catalizadores Ca-V-O: a) CA-ACE-17; b) CA-OXA-17; y c) CA-OXA-33 después de ser empleados en la oxidación parcial de H_2S**209**
- Figura 4.24.** Variación de la conversión de H_2S con el tiempo de reacción para los catalizadores Cu-V-O: A) Serie **CU-CL-z**; y B) Serie **CU-ACE-z**. Con fines comparativos se han incluido los resultados para el V_2O_5**213**

Figura 4.25. Valores de selectividad a SO₂ en función del tiempo de reacción de los catalizadores Cu-V-O: A) Serie **CU-CL-z**; y B) Serie **CU-ACE-z**. Con fines comparativos se muestra los resultados para el V₂O₅.....**214**

Figura 4.26. Valores de selectividad a azufre en función de la conversión de H₂S para los catalizadores Cu-V-O: A) Serie **CU-CL-z**; y B) Serie **CU-ACE-z**. Con fines comparativos se representa los resultados para el V₂O₅.....**215**

Figura 4.27. A) Espectros EPR de los catalizadores V₄O₉ (a); CU-ACE-17 (b); CU-ACE-25 (c); y CU-ACE-33 (d). Espectros XPS de la señal Cu 2p_{3/2} (B) y V 2p_{3/2} (C) para los catalizadores CU-ACE-9 (a); CU-ACE-17 (b); CU-ACE-25 (c); y CU-ACE-33 (d).....**216**

Figura 4.28. DRX de los catalizadores Cu-V-O de la serie **CU-ACE-z**: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33 después de ser empleados en la oxidación parcial de sulfuro de hidrogeno. Se representa el V₄O₉ para comparar.....**218**

Figura 4.29. Espectros XPS de la señal V 2p_{3/2} (A) y S 2p_{3/2} (B), de los catalizadores: a) CU-ACE-9; b) CU-ACE-17; c) CU-ACE-25; y d) CU-ACE-33 después de ser empleados en la oxidación parcial de H₂S.....**221**

Figura 4.30. Valores de conversión H₂S (A) y selectividad SO₂ (B) a 120 min de reacción de oxidación parcial de H₂S para los catalizadores con relación M/V de 0,17 (azul) y 0,33 (rojo). Con fines comparativos se representa los resultados para el V₂O₅.....**224**

Figura 4.31. A) Variación de la conversión H₂S (a un tiempo de reacción de 120 y 300 min) frente a la temperatura de consumo máximo de hidrógeno (TCM) para los catalizadores con relación M/V = 0,17. B) Variación de la conversión H₂S (a un tiempo de reacción de 120 min) frente a la relación V⁴⁺/V⁵⁺ en la superficie de los catalizadores con relación M/V = 0,17. Con fines comparativos se presenta los resultados para el V₂O₅.....**225**

5. OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCOHOLES

Figura 5.1. Demanda mundial de metanol.....**233**

Figura 5.2. A) Usos del metanol en el año 2016 [4]; B) Monómeros derivados del formaldehído.....**235**

Figura 5.3. Tres tipos de enlaces V-O presente en especies monoméricas VO₄ (A) y especies poliméricas VO_x (B), caracterizado por V=O, V-O-V y V-O-Soporte.....**243**

Figura 5.4. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el óxido de vanadio (V₂O₅).....**252**

Figura 5.5. Variación de la selectividad a los productos de reacción en función de la conversión de metanol para los catalizadores Na-V-O: A) formaldehído; B) dimetoximetano; C) dimetiléter; y D) óxidos de carbono (CO_x). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.....**253**

Figura 5.6. Variación de la selectividad a óxidos de carbono (CO₂ y CO) con la conversión de metanol para los catalizadores Na-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.....**254**

Figura 5.7. Variación de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción con la relación Na/V de síntesis (serie **NA-CL-z**) para una conversión de metanol de 10, 30, 50 y 80%: A) formaldehído (FA) y dimetoximetano (DMM); B) productos de oxidación (FA + DMM) y dimetiléter (DME); y C) CO.....**255**

Figura 5.8. Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.....**257**

Figura 5.9. Variación de la selectividad a productos de oxidación en función de la conversión de etanol para catalizadores Na-V-O: A) acetaldehído; B) ácido acético; C) CO₂; y D) CO. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.....**258**

Figura 5.10. Variación de la selectividad a los productos de reacción A) dietiléter y B) etileno con la conversión de etanol para los catalizadores Na-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V₂O₅.....**259**

Figura 5.11. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador V₂O₅ durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.....**261**

Figura 5.12. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador NA-CL-85 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.....**262**

Figura 5.13. Señal del espectrómetro de masa en función del tiempo de reacción para los catalizadores A) V₂O₅ y B) NA-CL-85 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.....**263**

Figura 5.14. Mecanismo de oxidación selectiva de etanol sobre V_2O_5	264
Figura 5.15. Mecanismo de desproporción de etanol sobre óxidos de vanadíos reducidos.....	265
Figura 5.16. DRX de los catalizadores Na-V-O después de ser empleados en la oxidación parcial de metanol: a) V_2O_5 ; b) NA-CL-17; c) NA-CL-51; d) NA-CL-85; y e) NA-ACE-17.....	267
Figura 5.17. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Ag-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5	269
Figura 5.18. Variación de la selectividad a los productos de reacción en función de la conversión de metanol para los catalizadores Ag-V-O: A) formaldehído; B) dimetoximetano; C) dimetiléter; y D) óxidos de carbono (CO_x). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5	270
Figura 5.19. Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Ag-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5	272
Figura 5.20. Variación de la selectividad a productos de oxidación en función de la conversión de etanol para catalizadores Ag-V-O: A) acetaldehído; B) ácido acético; C) CO_2 ; y D) CO. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5	273
Figura 5.21. Variación de la selectividad a los productos de reacción A) dietiléter y B) etileno con la conversión de etanol para los catalizadores Ag-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5	274
Figura 5.22. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador AG-NIT-17 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.....	275
Figura 5.23. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador AG-ACE-17 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.....	275
Figura 5.24. DRX de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación parcial de metanol: a) V_2O_5 ; b) AG-CL-17; c) AG-NIT-9; d) AG-NIT-17; e) AG-ACE-9; y f) AG-ACE-17.....	278

Figura 5.25. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Ca-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5**280**

Figura 5.26. Variación de la selectividad a los productos de reacción en función de la conversión de metanol para los catalizadores Ca-V-O: A) formaldehído; B) dimetoximetano; C) dimetiléter; y D) óxidos de carbono (CO_x). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5**281**

Figura 5.27. Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Ca-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5**282**

Figura 5.28. Variación de la selectividad a productos de oxidación en función de la conversión de etanol para catalizadores Ca-V-O: A) acetaldehído; B) ácido acético; C) CO_2 ; y D) CO. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5**283**

Figura 5.29. Variación de la selectividad a los productos de reacción A) dietiléter y B) etileno con la conversión de etanol para los catalizadores Ca-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5**284**

Figura 5.30. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador CA-OXA-17 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.....**285**

Figura 5.31. DRX de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación parcial de metanol: a) V_2O_5 ; b) CA-ACE-17; c) CA-OXA-17; y d) CA-OXA-33.....**287**

Figura 5.32. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Cu-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5**288**

Figura 5.33. Variación de la selectividad a los productos de reacción en función de la conversión de metanol para los catalizadores Cu-V-O: A) formaldehído; B) dimetoximetano; C) dimetiléter; y D) óxidos de carbono (CO_x). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5**289**

Figura 5.34. Variación de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores Cu-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V_2O_5**290**

Figura 5.35. Variación de la selectividad a productos de oxidación en función de la conversión de etanol para catalizadores Cu-V-O: A) acetaldehído; B) ácido acético;

C) CO ₂ ; y D) CO. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V ₂ O ₅	291
Figura 5.36. Variación de la selectividad a los productos de reacción A) dietiléter y B) etileno con la conversión de etanol para los catalizadores Cu-V-O. Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V ₂ O ₅	292
Figura 5.37. Espectros FTIR obtenidos in-situ del catalizador CU-ACE-33 durante la transformación anaeróbica de etanol a 300 °C.....	293
Figura 5.38. DRX de los catalizadores después de ser empleados en la oxidación parcial de metanol: a) V ₂ O ₅ ; b) CU-CL-17; c) CU-CL-33; d) CU-ACE-17; y e) CU-ACE-33.....	295
Figura 5.39. Esquema de reacción para la oxidación parcial de etanol sobre catalizadores de vanadio.....	297
Figura 5.40. Evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores: A) con fase mayoritaria del bronce β-M _x V ₂ O ₅ ; y B) con mezcla de fases (β-M _x V ₂ O ₅ y V ₂ O ₅ o vanadato). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V ₂ O ₅	301
Figura 5.41. Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores: A) con fase mayoritaria del bronce β-M _x V ₂ O ₅ ; y B) con mezcla de fases (β-M _x V ₂ O ₅ y V ₂ O ₅ o vanadato). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V ₂ O ₅	301
Figura 5.42. Distribución de los productos de la reacción de oxidación parcial de metanol para una conversión del 80%: A) Formaldehído; B) CO _x ; y C) Dimetiléter (DME). Se muestran de forma separada los catalizadores con fase mayoritaria del bronce β-M _x V ₂ O ₅ y aquellos con mezclas de fases (β-M _x V ₂ O ₅ y V ₂ O ₅ o vanadato). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V ₂ O ₅	303
Figura 5.43. Distribución de los productos de la reacción de oxidación parcial de etanol para una conversión del 80%: A) Acetaldehído; B) CO _x ; C) Etileno; y D) Dietiléter (DEE). Catalizadores con fase mayoritaria del bronce β-M _x V ₂ O ₅ y con mezcla de fases (β-M _x V ₂ O ₅ y V ₂ O ₅ o vanadato). Con fines comparativos se incluyen los resultados para el V ₂ O ₅	304

REVISTAS CIENTÍFICAS

- [1] L. Ruiz Rodríguez, T. Blasco, E. Rodríguez Castellón, J. M. López Nieto, “*Partial oxidation of H₂S to sulfur on V-Cu-O mixed oxides bronzes*”, in *Catal. Today* 333 (2018) 237.
- [2] D. Delgado, A. Chierigato, M. D. Soriano, E. Rodríguez Aguado, L. Ruiz Rodríguez, E. Rodríguez Castellón, J. M. López Nieto, “*Influence of phase composition of bulk tungsten-vanadium oxides on the aerobic transformation of methanol and glycerol*”, in *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2018) 1204.
- [3] N. La Salvia, D. Delgado, L. Ruiz Rodríguez, L. Nadjji, A. Massó, J. M. López Nieto, “*V- and Nb-containing tungsten bronzes catalysts for the aerobic transformation of ethanol and glycerol. Bulk and supported materials*”, in *Catal. Today* 296 (2017) 2.
- [4] B. Solsona, R. Sanchis, A. M. Dejoz, T. García, L. Ruiz Rodríguez, J. M. López Nieto, J. A. Cecilia, E. Rodríguez Castellón, “*Total oxidation of propane using CeO₂ and CuO-CeO₂ Catalysts prepared using templates of different nature*”, in *Catalysts* 7 (2017) 96.
- [5] D. P. DePuccio, L. Ruiz Rodríguez, E. Rodríguez Castellón, P. Botella, J. M. López Nieto, C. C. Landry, “*Investigating the influence of Au nanoparticles on porous SiO₂-WO₃ and WO₃ methanol transformation catalysts*”, in *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 27954.

CONGRESOS INTERNACIONALES

- [1] **Autores:** L. Ruiz Rodríguez, T. Blasco, A. de Arriba, E. Rodríguez Castellón, J. M. López Nieto. **Título:** Bronces de óxido de vanadio como catalizadores para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICat 2020). **Lugar celebración:** Puerto Vallarta (México). **Fecha:** 7-12 junio 2020.
- [2] **Autores:** L. Ruiz Rodríguez, W. G. Cortés Ortiz, T. Blasco, J. M. López Nieto. **Título:** Oxidación parcial de alcoholes sobre catalizadores basados en bronzes de vanadio. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** XXVI Congreso Ibero-americano de Catálise (CICat 2018). **Lugar celebración:** Coímbra (Portugal). **Fecha:** 9-14 septiembre 2018.

[3] **Autores:** L. Ruiz Rodríguez; T. Blasco; E. Rodríguez Castellón, J. M. López Nieto. **Título:** Gas phase partial oxidation of H₂S to sulfur over vanadium bronzes catalysts. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** 8th World Congress on Oxidation Catalysis. **Lugar celebración:** Cracovia (Polonia). **Fecha:** 3-8 septiembre 2017.

[4] **Autores:** L. Ruiz Rodríguez; T. Blasco; E. Rodríguez Castellón, J. M. López Nieto. **Título:** On the aerobic selective transformation of ethanol over Me-containing vanadium oxide bronzes. **Tipo de participación:** Póster. **Congreso:** ACS National Meeting. **Lugar celebración:** San Francisco (Estados Unidos de América). **Fecha:** 2-6 abril 2017.

[5] **Autores:** N. La Salvia; L. Ruiz Rodríguez; D. Delgado Muñoz; J. M. López Nieto. **Título:** Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas para la transformación aeróbica de etanol de bronzes de wolframio soportado en KIT-6. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICat 2016). **Lugar celebración:** Montevideo (Uruguay). **Fecha:** 18-23 septiembre 2016.

[6] **Autores:** D. Delgado Muñoz, L. Ruiz Rodríguez, M. D. Soriano Rodríguez, N. La Salvia, J. M. López Nieto. **Título:** The influence of V-content in W-Nb-V-O hexagonal bronzes for selective aerobic transformation of bio-alcohols. **Tipo de participación:** Póster. **Congreso:** The 16th International Congress on Catalysis: Catalysis for the Sustainable Development of the World (16th ICC). **Lugar celebración:** Beijing (China). **Fecha:** 3-8 julio 2016.

[7] **Autores:** D. P. DePuccio, L. Ruiz-Rodríguez, P. Botella, J. M. López Nieto, C. C. Landry. **Título:** Influencing the reactivity of porous SiO₂ and WO₃ catalysts with gold nanoparticles. **Tipo de participación:** Póster. **Congreso:** Catalysis at the Confluence of Science and Technology (NACS). **Lugar celebración:** Pittsburg (Estados Unidos de América). **Fecha:** 14-19 junio 2015.

CONGRESOS NACIONALES

[1] **Autores:** L. Ruiz Rodríguez, T. Blasco; E. Rodríguez Castellón, J. M. López Nieto. **Título:** Bronces de óxido de vanadio como catalizadores para la oxidación parcial de H₂S a azufre. **Tipo de participación:** Flash-Oral. **Congreso:** Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'17). **Lugar celebración:** Oviedo (España). **Fecha:** 26-28 junio 2017.

[2] **Autores:** L. Ruiz Rodríguez, N. La Salvia, D. Delgado Muñoz, J. M. López Nieto. **Título:** Transformación aeróbica de etanol con bronce de wolframio soportados en KIT-6. **Tipo de participación:** Flash-Oral. **Congreso:** II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. **Lugar celebración:** Ciudad Real (España). **Fecha:** 27-29 junio 2016.

[3] **Autores:** D. Delgado Muñoz, L. Ruiz Rodríguez, M. D. Soriano Rodríguez, A. Chieragato, J. M. López Nieto. **Título:** Catalizadores basados en óxidos de wolframio para la transformación selectiva de alcoholes. **Tipo de participación:** Póster. **Congreso:** II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. **Lugar celebración:** Ciudad Real (España). **Fecha:** 27-29 junio 2016.

[4] **Autores:** L. Ruiz Rodríguez, M.D. Soriano, T. Blasco, A. Vidal; E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto. **Título:** Oxidación parcial de metanol con catalizadores basados en bronce de óxido de vanadio. **Tipo de participación:** Póster. **Congreso:** Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'15). **Lugar celebración:** Barcelona (España). **Fecha:** 13-15 julio 2015.

[5] **Autores:** D. Delgado Muñoz, L. Ruiz Rodríguez, M.D. Soriano, J. M. López Nieto. **Título:** Estudio de las propiedades ácidas y redox de bronce hexagonales WNbVO utilizando la transformación selectiva de metanol. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'15). **Lugar celebración:** Barcelona (España). **Fecha:** 13-15 julio 2015.



Partial oxidation of H₂S to sulfur on V-Cu-O mixed oxides bronzes

Lidia Ruiz-Rodríguez^a, Teresa Blasco^a, Enrique Rodríguez-Castellón^b, José M. López Nieto^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Campus Universidad Politécnica de Valencia, Avenida de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain
^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071, Málaga, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrogen sulfide oxidation
Sulfur
Vanadium oxide bronze
Copper

ABSTRACT

The present paper shows the influence of Cu-content in Cu-promoted V₂O₅ catalysts on both the physicochemical characteristics of catalysts and their catalytic performance in the partial oxidation of hydrogen sulfide. Both, the catalytic activity for H₂S conversion and the selectivity to sulfur increased when increasing the Cu/V ratio of catalysts. The best catalyst gives a selectivity to sulfur at ca. 98% at total conversion of H₂S. According to the characterization results (XRD, FTIR), V₂O₅ is partially transformed into vanadium oxide bronze, i.e. β-Cu_{0.30}V₂O₅, up to Cu/V ratios of 0.25. For higher Cu/V ratios, CuV₂O₅ and β-Cu_{0.25}V₂O₅ are observed. In the same way, the reducibility of V-species increased when increasing the Cu/V ratio of catalysts. On the other hand, the characterization of used catalysts indicates the transformation of V₂O₅ into V₄O₉, whereas the vanadium oxide bronze is stable under the studied reaction. The catalytic results are explained on the basis of the nature of crystalline phases and the presence of V⁵⁺-O-V⁴⁺ pairs in the more selective catalysts.

1. Introduction

Hydrogen sulfide (H₂S) is one of the most toxic chemical compounds emitted from chemical industries, and then, sulfur-containing gases must be treated prior to its emission into the atmosphere. The most widely used technology now is the Claus process, which recovers elemental sulfur from sulfur-containing gases. Nevertheless, reasonably efficient removal of H₂S from the gas flow is difficult because of thermodynamic limitations [1]. Partial oxidation of hydrogen sulfide is an interesting alternative for H₂S transformation [1–14], including biogas purification [12–14]. However, the key feature will be the development of effective catalysts preventing the undesired reactions, i.e. the reverse Claus reaction and the deep oxidation of elemental sulfur to SO₂ [1–5].

Vanadium oxide based materials have been extensively studied in the last decades and they were reported as potential catalysts for the partial oxidation of H₂S to sulfur [8–11,13–17]. In both unsupported and supported V₂O₅-containing catalysts, the partially reduced V₄O₉ phase is formed in situ during the catalytic tests as revealed by operando and in-situ Raman and XAS spectroscopies, respectively [10,11], suggesting that V₄O₉ is stable under reaction conditions. But, in addition, it is also observed that the selectivity to sulfur increases when increasing the formation of V₄O₉ in the catalyst because of the presence of V⁵⁺-O-V⁴⁺ pairs [10]. According to these results, the characteristics of vanadium oxide-based catalysts should be tailored in order to improve the catalytic behavior [10,11,15]. In this way, alkali metal

promoted vanadium oxide catalysts have been found to be active, selective and relatively stable during the partial oxidation of hydrogen sulfide at low reaction temperatures (i.e. 160–200 °C) [16]. The better catalytic performance of Na-promoted catalysts has been related to the presence of Na-containing vanadium oxide bronzes such as β-Na_{0.30}V₂O₅ (also named as NaV₂O₁₅) as a consequence of the presence of V⁴⁺-O-V⁵⁺ pairs, being V⁴⁺ species stabilized by the presence of Na⁺ cations [17].

The M_xV₂O₅ vanadium oxide bronzes (VOBs) represent an interesting family of crystalline compounds presenting different structures and physicochemical properties, strongly related to the stoichiometry and the nature of the M elements (alkali, alkaline earth, but also Ag, Cu, etc.) and as a consequence of the presence of the mixed valence of the vanadium (V⁴⁺ and V⁵⁺) [18,19]. In fact, the incorporation of cations between 2D sheets of the V₂O₅ framework induces partial reduction of the framework vanadium atoms. These materials are attractive for technological applications in areas ranging from photocatalysis to memristors, adsorbents, or for low friction coatings [19–20]. Among these, the copper vanadium bronze family has been studied in the last two decades [20–23]. Although they are usually prepared by solid-state reaction, they can be also obtained from hydrothermal synthesis as reported recently [24].

In this paper, we present the synthesis, characterization and catalytic performance of V-Cu-O mixed oxide catalysts. The materials have been prepared by hydrothermal synthesis (using Cu/V molar ratios in

* Corresponding author.

E-mail address: jmllopez@itq.upv.es (J.M.L. Nieto).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.050>

Received 22 December 2017; Received in revised form 5 July 2018; Accepted 24 July 2018

Available online 24 July 2018

0920-5861/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Mixed-Oxide Catalysts

Influence of Phase Composition of Bulk Tungsten Vanadium Oxides on the Aerobic Transformation of Methanol and Glycerol

Daniel Delgado,^[a] Alessandro Chieragato,^{[a][§]} M. Dolores Soriano,^[a]
Elena Rodríguez-Aguado,^[b] Lidia Ruiz-Rodríguez,^[a] Enrique Rodríguez-Castellón,^[b] and
José M. López Nieto^{*[a]}

Abstract: A series of W–V–O catalysts with different m-WO₃ and h-WO₃ phase contents were hydrothermally synthesized by employing different tungsten, vanadium, and ammonium precursors and characterized by powder XRD, N₂ adsorption, SEM, X-ray energy-dispersive spectroscopy, thermogravimetric analysis, Raman and FTIR spectroscopy, NH₃ temperature-programmed desorption, H₂ temperature-programmed reduction, and XPS. Finally, the acid/redox properties were analyzed by using aerobic transformation of methanol as a characterization reaction. A correlation between phase composition as well as acid and redox properties was observed, which were correlated to the catalytic performance of the title materials in a one-pot

oxydehydrogenation reaction of glycerol. The hexagonal tungsten bronze (h-WO₃) phase shows a significantly higher concentration of acid sites than monoclinic m-WO₃, so that the acid properties of W–V–O oxides are directly related to the presence of h-WO₃ crystals. The presence of a higher concentration of acid sites in V-containing h-WO₃ crystals is a key factor to achieve high selectivity to both acrolein and acrylic acid during one-pot glycerol oxydehydrogenation. Also, V sites in h-WO₃ show higher selectivity in the consecutive reaction (partial oxidation of acrolein to acrylic acid), while V sites in the m-WO₃ phase fundamentally lead to the formation of carbon oxides.

Introduction

Tungsten oxides have received special attention in the last decades since they have potential uses in a wide variety of fields, such as electrochromic displays, gas sensing, superconductivity, and catalysis.^[1–6] In particular, they have emerged in the last years as interesting materials for several catalytic applications. Indeed, they are well-known multifunctional materials for fuel cells, in which they are employed as electrocatalysts and supports.^[5–8] Oxygen-deficient tungsten oxide based materials, known as tungsten bronzes, are catalysts for the electrochemical oxidation of C₂–C₃ alcohols^[9–11] and hydrogen in acid media.^[12] Tungsten oxide bronzes have also been used as electrocatalysts for oxygen reduction,^[13] photocatalysts,^[14] and as efficient catalysts in the hydrogenation of linear and cyclic alkenes, nitroarenes, and unsaturated organosulfur compounds.^[15] Moreover, they have been widely studied as acid catalysts for different processes,^[16,17] but also as acid/redox multifunctional

materials, due to their ability to accommodate different kinds of metals and nonmetals within their structures. Recently, mixed-metal oxides with tetragonal tungsten bronze structure have shown high activity and selectivity for the gas-phase partial oxidation of olefins,^[18] whereas materials having h-WO₃ structures have been proposed as active and selective catalysts in the aerobic transformation of alcohols, such as the one-pot oxydehydrogenation of glycerol to acrylic acid.^[19,20] In this way, a parallelism between the selectivity to acrylic acid from glycerol and the catalytic behavior of the corresponding catalysts during the aerobic transformation of methanol was proposed.^[21]

From the synthetic point of view, the control of key parameters of the synthesis, such as pH, organic additives, and the precursors used in the formulation, made it possible to obtain different phase compositions, particle sizes, and crystal shapes. All these features can have an important influence on their functionality, specifically on their catalytic performance.^[22–25]

Herein, we report on the preparation and characterization of a series of W–V–O mixed oxides and their catalytic behavior in both the aerobic transformation of methanol and the oxydehydrogenation of glycerol. Depending on the W, V, and ammonium precursors, different morphologies, thermal stabilities, and ratios of monoclinic (m-WO₃) to hexagonal (h-WO₃) phases were obtained. The analysis of the selectivity profiles in the aerobic transformation of methanol shed light on the acid–redox properties of the materials, which appear to be correlated with the m-WO₃/h-WO₃ phase ratio. To corroborate these findings, catalysts were finally tested in the oxydehydrogenation of glycerol, for which both acid and redox sites are necessary to achieve a

[a] Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain
E-mail: jmllopez@itq.upv.es

[b] Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

[§] Current address: R&D Department of Catalysis for Refining and Base Chemicals, Total Research & Technology,

Zone Industrielle Feluy C, 7181 Senefle, Belgium

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.201800059>.



V- and Nb-containing tungsten bronzes catalysts for the aerobic transformation of ethanol and glycerol. Bulk and supported materials



N. La Salvia^{a,*}, D. Delgado^b, L. Ruiz-Rodríguez^a, L. Nadji^{b,c}, A. Massó^a, J.M. López Nieto^{b,c}

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. Naranjos s/n, 46102 Valencia, Spain
^b On leave from Université de Blida 1, Faculté de Technologie, Blida, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Ethanol glycerol
 Hexagonal tungsten bronze
 Mesoporous KIT-6

ABSTRACT

This work report the applicability of reflux to the synthesis of supported tungsten bronzes (i.e. W-V-O and W-Nb-O), using mesoporous KIT-6 as inert support. For comparison, the corresponding bulk materials prepared by reflux or by hydrothermal synthesis have been also prepared. The catalysts were characterized by several techniques (X-ray diffraction, N₂ adsorption, temperature programmed desorption (NH₃), and Raman and FTIR spectroscopies) and tested in the selective aerobic transformation of ethanol and glycerol. These results demonstrate the formation of V- and Nb-containing tungsten oxide bronzes in all of the heat-treated samples (bulk and supported materials), as well as the effective incorporation of metals (V or Nb) in the framework of tungsten bronzes. During the aerobic transformation of ethanol, diethyl ether and ethylene (in Nb-containing catalysts) and acetaldehyde, diethyl ether and ethylene (in V-containing catalysts) were the main reaction products, with very small formation of carbon oxides. During the aerobic transformation of glycerol, acrolein was mainly formed over Nb-containing catalysts, whereas acrylic acid, acrolein and CO₂ were mainly observed over V-containing catalysts. The differences between bulk and supported catalysts have been explained according to changes in their physico-chemical properties: V-containing catalysts presenting both acid and redox sites; and Nb-containing catalysts presenting acid sites. In this way, supported materials seems to be effective in both redox and acid reactions due to the small modifications of the acid characteristics of catalysts.

1. Introduction

Catalytic science goes hand in hand with industrial and environmental needs and challenges. In fact, catalysis plays a key role in all the chemical industry [1,2], and in the recent decades great attention has been paid to issues concerning the production of olefins. In this context, light olefins constitute one of the most important raw materials for the petrochemical industry, especially ethylene and propylene [3,4]. They are widely used as building blocks in polymer industry (e.g. polyethylene and polypropylene production), but also as precursors of commodity chemicals, such as ethylene oxide, propylene oxide, 1,2-dichloroethane, acrolein, acetic acid, acrylic acid, or ethylbenzene among others [5]. However, ethylene and propene are mainly obtained via steam cracking and/or fluid catalytic cracking (FCC), which are high-energy demanding processes [6,7]. Since both propylene and ethylene markets are steadily expanding and growing each year, several strategies have been proposed to cope with the increasing demand, such as maximizing the selectivity to light olefins in the current processes [8]. Besides alternative processes for the production of

olefins, such as DH and ODH of light alkanes [4,7], another possibility could consist in producing either the olefins or their corresponding derived platform molecules from cleaner bio-based renewable feedstocks. In this sense bio-alcohols like ethanol (obtained through fermentation processes) or glycerol (a by-product in the transesterification of fatty acids in biodiesel production) represent interesting molecules from the sustainable chemistry point of view [9,10]. Depending on the catalytic system, ethanol can be transformed into ethylene and/or diethyl ether via acid catalysis [11,12], or into partial oxidation products such as acetaldehyde or acetic acid, via redox catalysis [13,14]. On the other hand, glycerol can efficiently be transformed into basic chemical products, such as acrolein (using acid catalysts) [15–18], or into acrylic acid (using multifunctional acid-redox materials) [19–23]. Over the last years a great deal of interest has been focused on the catalytic properties of partially reduced non-stoichiometric W-based oxides, also known as tungsten bronzes. They constitute very interesting materials when the aim is attaining different chemical functionalities for specific applications, since they can accommodate a great amount of elements in different oxidation states within

* Corresponding author.

E-mail addresses: nalsalvia@iq.uv.es (N. La Salvia), jmlopez@itq.upv.es (J.M.L. Nieto).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.009>

Received 17 January 2017; Received in revised form 21 March 2017; Accepted 4 April 2017

Available online 25 April 2017

0920-8861/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Article

Total Oxidation of Propane Using CeO₂ and CuO-CeO₂ Catalysts Prepared Using Templates of Different Nature

Benjamin Solsona ^{1,*}, Rut Sanchis ¹, Ana M. Dejoz ¹, Tomas García ², Lidia Ruiz-Rodríguez ³, José Manuel López Nieto ³, Juan Antonio Cecilia ⁴ and Enrique Rodríguez-Castellón ^{4,*}

¹ Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València, C/ Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain; rutsan@alumni.uv.es (R.S.); ana.m.dejoz@uv.es (A.M.D.)

² Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain; tomas@icb.csic.es

³ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain; liruired@doctor.upv.es (L.R.-R.); jmlopez@itq.upv.es (J.M.L.N.)

⁴ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain; jacecilia@uma.es

* Correspondence: benjamin.solsona@uv.es (B.S.); castellon@uma.es (E.R.-C.); Tel.: +34-963-543-735 (B.S.); +34-952-131-873 (E.R.-C.)

Academic Editor: Keith Hohn

Received: 16 January 2017; Accepted: 17 March 2017; Published: 23 March 2017

Abstract: Several CeO₂ and CuO-CeO₂ catalysts were prepared using different methods, i.e., a homogeneous precipitation with urea, a nanocasting route using CMK-3 carbon as a hard template and a sol-gel process using Poly(methyl methacrylate) (PMMA) polymer as a soft template, and tested in the total oxidation of propane. The catalysts were characterized by a number of physicochemical techniques (XRD, N₂ adsorption, TPR, XPS, Raman spectroscopy) showing distinct characteristics. For each series, Cu-Ce-O catalysts with low Cu-loadings (5 wt % CuO) showed the highest activity, higher than those samples either without copper or with high Cu-loading (13 wt % CuO). The incorporation of copper leads to an increase of the concentration of bulk defects but if the Cu-loading is too high the surface area drastically falls. The highest activity in the total oxidation of propane was achieved by Cu-containing ceria catalysts synthesized using a polymer as a template, as this method yields high surface area materials. The surface area and the number of bulk/sub-surface defects of the ceria seem to be the main properties determining the catalytic activity.

Keywords: Cu-ceria catalysts; propane oxidation; templates; VOCs elimination

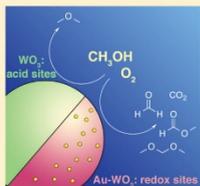
1. Introduction

The release of volatile organic compounds (VOCs) into the atmosphere has been related to long term environmental impacts such as the formation of ground level ozone and ozone depletion, and they also act as greenhouse gases [1,2]. There are a number of methods for conversion of VOCs but one of the most efficient is the catalytic oxidation as low temperatures are required for elevated conversions [3]. VOCs are widely emitted by numerous different sources as they are a primary source of fuel, but not all VOCs affect the environment on the same scale because longer carbon chain VOCs are much easier to remove than smaller VOCs such as short chain alkanes (methane, ethane and propane) [4,5]. For example, methane is the second most abundant greenhouse gas and has a global warming potential ca. 20 times that of CO₂. Another common short chain alkane is propane, which, although more reactive than methane, requires intermediate/high reaction temperatures to be activated. Propane is increasing in usage as a fuel in transport vehicles although to a lesser extent

Investigating the Influence of Au Nanoparticles on Porous $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ and WO_3 Methanol Transformation CatalystsDaniel P. DePuccio,[†] Lidia Ruiz-Rodríguez,[‡] Enrique Rodríguez-Castellón,[§] Pablo Botella,[‡] José M. López Nieto,[‡] and Christopher C. Landry^{*†1}[†]Department of Chemistry, University of Vermont, 82 University Place, Burlington, Vermont 05405, United States[‡]Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain[§]Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: Analyzing the structural and chemical properties of materials at the interface of metal nanoparticles and metal oxide supports is important for catalytic applications. Tungsten oxide (WO_3) is a widely studied catalyst, but changing the catalytic reactivity at the surface of this oxide with metal nanoparticles is of interest. In this work, we sought to modify the redox properties of porous WO_3 and $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ catalysts with sonochemically deposited gold nanoparticles (Au NPs) in order to access and study this reaction pathway. Characterization using powder X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) confirmed that crystalline Au NPs with diameters of 5–12 nm were distributed throughout the catalysts. Temperature-programmed desorption (TPD) was used to probe the surface acidity of the catalysts. The physico-chemical characteristics of catalysts have been also discussed by considering the catalytic performance of these materials in the aerobic transformation of methanol. Catalysts containing nanocrystalline WO_3 but no Au NPs displayed very high selectivity to DME (>60%) at all conversions with minor oxidation reactivity, which highlighted the acidic nature of these catalysts. No effect on the acidity of the catalysts was observed by TPD when Au NPs were loaded in the catalysts. The reducibility of the crystalline WO_3 species, however, increased significantly due to the interaction with Au NPs, as observed by temperature-programmed reduction (TPR). In the gas-phase transformation of MeOH under aerobic conditions, catalysts modified with Au NPs showed greater activity compared to nonmodified catalysts. In addition, oxidation selectivity to products such as methyl formate as well as formaldehyde, dimethoxymethane, and carbon oxides became heavily favored with only minor dehydration selectivity. The redox properties of these WO_3 catalysts could be tuned by changing the Au loading. More labile lattice oxygen and enhanced redox properties at the surface of WO_3 modified with Au NPs clearly altered these traditional dehydration catalysts to potential oxidation catalysts. Thus, modification of WO_3 with Au is an effective way to expand the MeOH transformation product distribution beyond DME to other useful, oxidized products not typically observed over pure WO_3 .



INTRODUCTION

Supported tungsten oxide (WO_3) materials are highly efficient dehydration catalysts, and they have been mainly studied as dispersed monomers, oligomers, and clusters on various supports.^{1–11} These previous studies have established a good understanding of the performance of these catalysts as a function of WO_3 domain size and support effects. The acid site reactivity of WO_3 catalysts is commonly probed using the selective transformation of methanol (MeOH) to dimethyl ether (DME).¹² Unlike dispersed WO_3 catalysts, crystalline nanoparticles of WO_3 have received little attention as an acid catalyst.^{13,14} The bulk particles behave similarly to their dispersed counterparts, with dehydration serving as the major reaction pathway. The MeOH dehydration reaction to yield DME is very appealing due to the potential widespread use of

DME as an alternative fuel to help meet our future energy needs.^{15–18} Industrially, this reaction is usually carried out over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or zeolites such as ZSM-5,^{19,20} which possess strong acid sites that are prone to rapid deactivation. Weaker acid sites on WO_3 are expected to have lower rates of deactivation at the expense of lower activities compared to these industrial catalysts.¹⁶ Some studies suggest, however, that crystalline WO_3 catalysts may perform better than WO_3 dispersed on MCM-41 in the dehydration of 1-butanol.¹⁴

In addition, selective oxidations are also desirable over transition metal oxide catalysts. For example, oxidations of aryl

Received: August 11, 2016

Revised: November 14, 2016

Published: November 15, 2016

