

**Universidad Politécnica de Valencia  
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)**



**UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA**



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**PROYECTO FINAL  
“MÁSTER QUÍMICA SOSTENIBLE”**

**ESTUDIOS DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA  
LA TRANSFORMACIÓN DE METANOL EN  
PRESENCIA DE O<sub>2</sub>**

Presentado por:

**Segundo Zamora Blanco**

Dirigido por:

**Prof. José Manuel López Nieto**

y

**Dr. Francisco Ivars Barceló**

VALENCIA 2011



# ÍNDICE

<b>1.- INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes y aspectos generales	1
1.2. Importancia del metanol en la industria petroquímica	3
1.3. Procesos industriales para la obtención de formaldehído y dimetiléter	6
1.3.1. Formaldehído (CH <sub>2</sub> O)	6
1.3.2. Dimetiléter (CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> )	7
1.4. Importancia de la oxidación selectiva de alcoholes en fase gas	8
1.5. Oxidación selectiva de metanol sobre superficies catalíticas	9
1.6. Catalizadores multicomponentes MoVTe(Sb)NbO	14
1.7. Objetivos	17
<b>2.- EXPERIMENTAL</b>	<b>18</b>
2.1. Reactivos empleados	18
2.2. Preparación de catalizadores	18
2.2.1. Óxidos básicos Mo-V-Sb-O	18
2.2.2. Óxidos básicos Mo-V-Sb-X-O (X = Cs, Nb)	19
2.2.3. Óxidos Mo-V-Sb-(Nb) preparados con sílice coloidal	19
2.2.4. Materiales W-V-O	20
2.3. Técnicas de caracterización	21
2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	21
2.4. Ensayos catalíticos en la oxidación parcial de metanol	22
2.4.1. Sistema de reacción	22
2.4.2. Descripción del ensayo catalítico	23
2.4.3. Análisis de los productos de reacción	23
<b>3.- RESULTADOS</b>	<b>27</b>
3.1. Caracterización de catalizadores	27
3.1.1. Catalizadores con wolframio (WO <sub>x</sub> y WVO <sub>x</sub> )	31
3.1.2. Conclusiones	33
3.2. Resultados catalíticos	33
3.2.1. Catalizadores MoVSb	34
3.2.2. Catalizadores básicos Mo-V-Sb-X-O (X = Cs <sup>+</sup> , Nb <sup>+2</sup> )	34

3.2.3. Catalizadores máxicos y MoVSb(Nb)/SiO <sub>2</sub> soportados	35
3.2.4. Catalizadores con wolframio (WO <sub>x</sub> y WVO <sub>x</sub> )	36
3.2.5. Estudio de las propiedades catalíticas en la transformación de metanol en presencia de oxígeno.....	38
3.2.6. Cálculo de los coeficientes de temperatura.....	44
<b>Conclusiones</b> .....	<b>45</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>47</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Antecedentes y aspectos generales

Previamente al descubrimiento de los combustibles fósiles, la sociedad dependía de fuentes de biomasa para sus demandas energéticas. El descubrimiento del petróleo en el siglo XIX favoreció el empleo de los combustibles líquidos de precio razonable que ayudó a industrializar el mundo y a mejorar los estándares de vida. Según los expertos, dado que las fuentes de petróleo tienden a desaparecer, mientras que aumenta su demanda, se hace necesario buscar nuevas alternativas de obtención de energía, es decir, se necesitan otras fuentes energéticas [1] y/o mejorar los procesos de obtención ya existentes (fracciones del crudo) con nuevas rutas sintéticas catalíticas.

El petróleo (también conocido como “crudo”) es una mezcla de compuestos orgánicos de origen fósil. Se encuentra en los estratos superiores de la corteza terrestre y en condiciones normales se presenta como un líquido bituminoso. Sin embargo, también puede existir en forma gaseosa, líquida (crudo) o sólida (asfalto). Está compuesto mayoritariamente por una compleja mezcla de hidrocarburos que comprende desde compuestos con un átomo de carbono (metano) hasta de 70 carbonos, aunque el rango de  $C_1$ - $C_{40}$  es el más abundante. Los tres grandes grupos de hidrocarburos que lo constituyen son: parafinas, naftenos y aromáticos. Las olefinas, que no están presentes originariamente en el petróleo, se obtienen mediante las operaciones de refino del mismo. Como *refino* se conoce al conjunto de procesos que transforman el crudo en productos comercializables (**Figura 1**).



Figura 1.- Tratamiento general por refino [2]

Los productos que se obtienen del refino (**Figura 1**) se clasifican en diferentes fracciones atendiendo al número de átomos de carbono, composición y temperaturas de ebullición empleadas en el proceso de destilación del crudo. En la **Figura 2** se presenta una clasificación de las diferentes fracciones que se obtienen por destilación del crudo y los procesos de refino aplicados para obtener las fracciones más demandadas las cuales se destinan fundamentalmente al sector de la automoción.

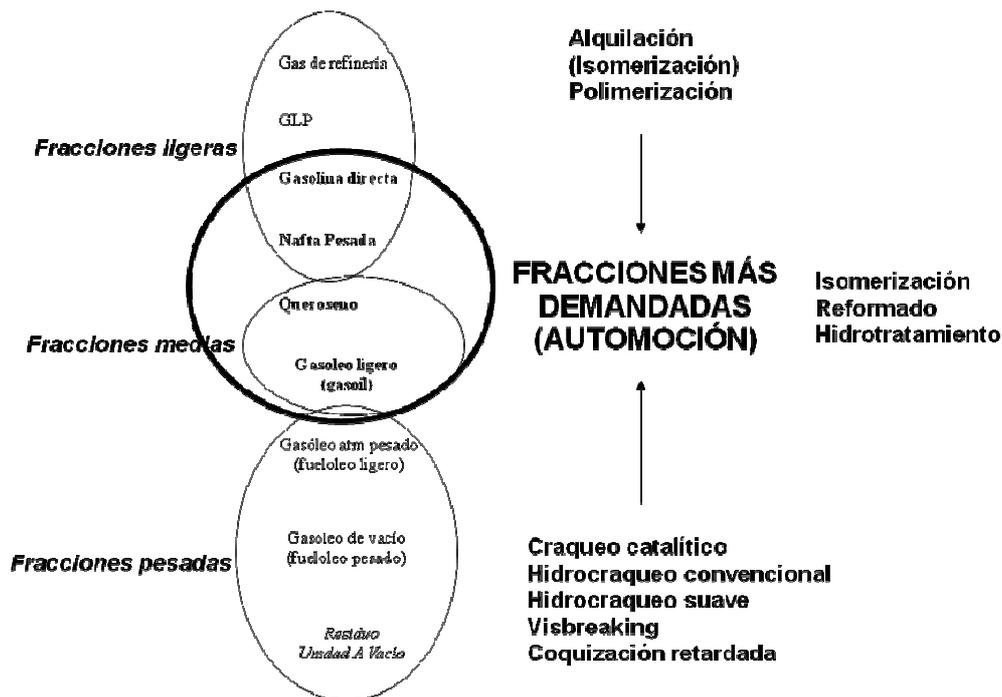


Figura 2.- Procesos de refino aplicados a las diferentes fracciones del crudo destilado [2]

En algunos de estos procesos de refino se emplean catalizadores con el fin de mejorar el rendimiento del proceso químico, como es el caso del craqueo catalítico. Este proceso consiste en romper las cadenas de hidrocarburo más pesadas para transformarlas en otras de menor peso molecular, que presentan un mayor valor añadido y son las más demandadas. Actualmente, los catalizadores más empleados en este tipo de procesos son las zeolitas (aluminio-silicatos microporosos). En algunos procesos de hidrotratamiento se emplean catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt soportados) o sulfuros de metales no nobles (W, Mo, Ni, Co soportados).

Mientras que la mayor parte del petróleo se emplea para la industria de refino, el 7% restante se destina a la industria petroquímica (**Figura 3**). La industria petroquímica es la encargada de obtener productos químicos a partir de las materias primas obtenidas del petróleo, subproductos de refinerías o del gas natural. En la **Figura 3** se detallan algunos de los productos químicos más importantes que se obtienen del petróleo, así como la relación entre el precio de los productos de refino y el de los productos petroquímicos, normalizados con respecto al precio del petróleo.

Uno de los procesos más importantes de la industria petroquímica, para la valorización del petróleo y sus derivados, son los procesos de oxidación selectiva en fase heterogénea. En estos procesos se emplean mayoritariamente olefinas e hidrocarburos aromáticos como materia prima. Sin embargo, en la mayoría de los casos las reacciones de oxidación tienen considerables limitaciones en la selectividad de los productos deseados, debido

fundamentalmente a que la reacción de formación de óxidos de carbono y agua está muy favorecida termodinámicamente. Por esta razón es necesario el uso de catalizadores que favorezcan la formación de productos parcialmente oxigenados inhibiendo a su vez las reacciones de oxidación total. Los catalizadores más utilizados en las reacciones de oxidación selectiva son los basados en óxidos mixtos de metales de transición con estructura de tipo bronce. Los procesos catalíticos de oxidación selectiva ofrecen grandes ventajas frente a los procesos convencionales de pirólisis en fase vapor, especialmente desde el punto de vista medioambiental, ya que requieren de menor energía, se obtienen menos subproductos costosos y difíciles de separar y se genera menos CO<sub>2</sub>.

<b>Estos productos incluyen entre otros.</b>		Precio
- Compuestos químicos industriales		
- CQ domésticos		
- Fertilizantes		
- Pinturas		
- Tejidos		
- Plásticos		
- Gomas		
- Explosivos		
- Productos farmacéuticos		
- Detergentes		
- Disolventes		
- Adhesivos		
- Perfumes		
- Polímeros		
.... Hasta más de 3000 productos		
	Petróleo	1
	Productos de Refino	3-10
	Productos Petroquímicos	15-100
	<b>Petróleo</b>	
	Petroquímica	7%
	Refino (energía-combustión)	93%

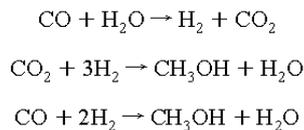
**Figura 3.- Productos de industria petroquímica, estimación del precio y consumo en petróleo [2]**

En los últimos sesenta años la industria petroquímica ha crecido de forma significativa (hasta alrededor del 50 %), aunque, en la actualidad, es probable que se haya frenado ligeramente este crecimiento, debido al efecto de la crisis económica [2]. Los retos actuales de la industria petroquímica se centran en desarrollar nuevos procesos que permitan una disminución significativa de los costes de producción y disminuir la generación de residuos. Una estrategia para lograr estos objetivos es el cambio de materia prima. En este sentido, el empleo de alcanos (metano, etano, propano, butano...) se presenta como una alternativa interesante, dada su mayor disponibilidad y menor precio (se obtienen directamente de las fracciones ligeras del petróleo, LPG, y del gas natural) en comparación con las materias primas convencionales, olefinas y aromáticos.

## 1.2. Importancia del metanol en la industria petroquímica

El metanol se encuentra entre los diez primeros productos químicos que más se producen a nivel mundial. Los antiguos egipcios ya lo obtenían a partir de la pirólisis de la madera. Aunque tradicionalmente el metanol se ha obtenido del reformado de metano con vapor de agua, en la actualidad su producción proviene principalmente del gas de síntesis, CO + H<sub>2</sub>, empleando normalmente como catalizador Cu/ZnO a temperaturas del orden de 220-300 °C y a 50-100 bares de presión [3]. Originariamente, este proceso, descubierto por científicos de la BASF en 1923, requería de presiones y temperaturas mucho más altas y se utilizaba como catalizador un óxido de Cr y Mn.

La síntesis de metanol es una combinación de dos reacciones exotérmicas, la reacción de "Water Gas Shift" y la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol [5-8], según se muestra en la **Figura 4**.



**Figura 4.- Síntesis de metanol**

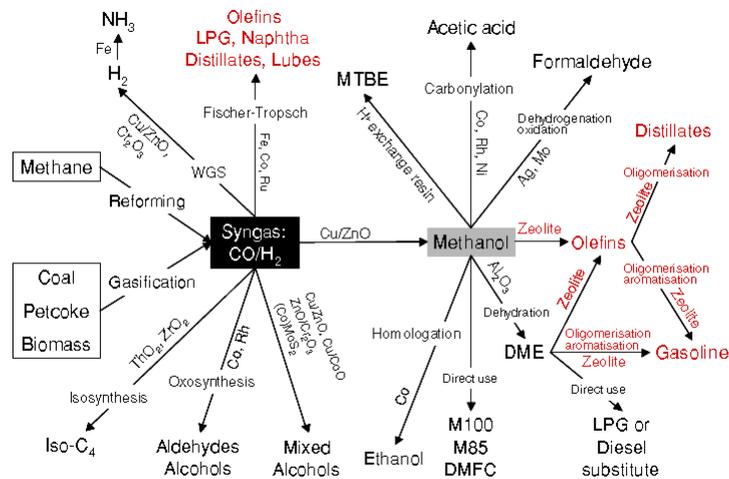
El metanol puede formarse a partir de mezclas H<sub>2</sub>+CO ó H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>, pero la velocidad de producción de metanol es siete veces más elevada en mezclas H<sub>2</sub>+CO+CO<sub>2</sub> [9]. La síntesis de metanol es favorable termodinámicamente a bajas temperaturas y a altas presiones. Entre los productos secundarios que se pueden obtener de la reacción de síntesis de metanol se incluye el metano, dimetiléter (DME), formiato de metilo, alcoholes de cadena larga y acetona.

En los últimos años, los catalizadores empleados normalmente para este proceso contienen cobre, pero experimentan una lenta desactivación por sinterización y envenenamiento. Esto se debe a que los catalizadores de Cu son sensibles al envenenamiento por sulfuro y el gas de síntesis purificado que se emplea para la reacción contiene al menos el 0.1 % de sulfuro [3].

El metanol es uno de los compuestos químicos más importantes en la industria química que, tras diversas reacciones, puede transformarse en otros combustibles y productos químicos de interés entre los que se incluyen olefinas, gasolina, dimetiléter (DME), metilterbutiléter (MTBE, aditivo para la gasolina de combustión limpia), ácido acético, hidrógeno, formaldehído, M85 (contiene 85% de metanol anhidro y 15% de gasolina súper sin plomo por volumen), M100 (metanol anhidro 100% utilizado en motores originalmente diseñados para diesel). Dependiendo del tipo de ruta sintética y del catalizador empleado se obtienen los distintos productos de interés. La **Figura 5** presenta las distintas rutas de producción de productos químicos a partir del gas de síntesis y las rutas de funcionalización del metanol en productos de mayor valor añadido.

El gas de síntesis se puede también obtener de otras maneras (**Figura 5**), las más clásicas son a partir de la combustión parcial del gas natural en presencia de vapor de agua o bien a partir de la combustión parcial de mezclas de hidrocarburos líquidos o carbón en presencia de agua. En fase experimental se encuentra, en la actualidad, los procesos de gasificación de la biomasa, a partir de lignocelulosas o celulosas de materias primas vegetales, teniendo lugar una compleja combinación de reacciones en las fases sólida, líquida y gas como son los procesos de pirolisis, oxidación parcial, gasificación con vapor y metanización [16-17].

A partir del gas de síntesis se pueden llegar a obtener una gran variedad de productos químicos y combustibles (**Figura 5**). Además de metanol, se pueden obtener: isobutano, etanol, aldehídos, otros alcoholes, alcanos y olefinas.



**Figura 5.- Rutas para la producción de combustibles de transporte a partir del gas de síntesis (adaptado de Spath y Dayton) [4].**

El metanol puede emplearse directamente como combustible en los motores de combustión interna (automoción) [10-12], como alimentación directa en las pilas de combustible [13-14] o para producir hidrógeno para dichas pilas. Con respecto a su toxicidad, es soluble en agua, baja presión de vapor y su fase de separación ha limitado su uso como combustible directo [15]. Además, presenta un número de cetano inferior al del diesel convencional, con lo cual no es el mejor sustituto para reemplazarlo [28].

La industria de metanol produjo 34 millones de toneladas en 2004 [19] y 40 millones de toneladas en 2007 [29]. En 2010 creció cerca de un 13 % con respecto al 2009, produciéndose aproximadamente unos 45 millones de toneladas. Su producción se ha empleado principalmente en el área de fabricación del ácido acético, formaldehído y MTBE. El rápido crecimiento económico en China ha obligado a redefinir el mapa de demanda mundial de metanol, especialmente en el contexto de reducción del uso de MTBE en los EEUU. En 2004 los países asiáticos aumentaron sus demandas en formaldehído y ácido acético lo que supuso una fuerte demanda en metanol. La demanda en formaldehído fue debida al fuerte crecimiento económico soportado en la construcción [19]. También hubo aumentos de demanda de los derivados del metanol tradicionales en otras regiones, como Europa, América Latina y América del Norte. En los últimos años los altos precios de la energía han impulsado un fuerte crecimiento en demanda de metanol en aplicaciones de energía, como las mezclas de gasolina y el DME en China. Durante 2010, la mezcla de metanol en la gasolina en China fue particularmente fuerte y continúa con el apoyo de las normas introducidas por el gobierno nacional y provincial [18].

De los productos que se obtienen a nivel industrial por transformación del metanol, nos centraremos básicamente en dos: *formaldehído* [22] y *dimetiléter* (DME).

### 1.3. Procesos industriales para la obtención de formaldehído y dimetiléter

#### 1.3.1. Formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ )

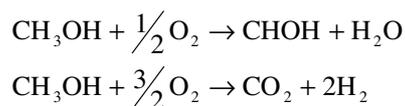
En la actualidad, el *formaldehído* ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) se produce con un elevado rendimiento mediante un proceso de oxidación parcial de metanol, empleando catalizadores de Ag (obteniendo formaldehído de alta pureza) o  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{SiO}_2$  (obteniendo un formaldehído más diluido) [20, 33]. Para el proceso de oxidación con plata se suelen emplear temperaturas entre 627 y 680 °C, operando en un reactor adiabático con vapor de metanol en exceso con respecto al oxígeno (estequiometría, típicamente entre 2.3-2.5) alcanzando selectividades del 90-92 % de formaldehído y casi completas conversiones del metanol [47]. Sin embargo, en la mayoría de las plantas de reciente construcción para la producción de formaldehído (más del 70 %) se utilizan catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos (de Fe-Mo-O), obteniendo conversiones de metanol superiores al 99 %, y selectividades a formaldehído del 95 % [34, 35]. El proceso se lleva a cabo mediante una reacción exotérmica, a presión atmosférica, y a temperaturas entre 300-400 °C [32]. El rendimiento global de la reacción es del 91-93 %.

Otros catalizadores estudiados para este proceso incluyen otros metales de transición, tales como:  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  [40],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [41,42],  $\text{Mo-V-O}$  [43],  $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$  [44], etc,

El formaldehído, molécula reactiva y la primera en la serie de aldehídos alifáticos [23], es uno de los compuestos de mayor importancia en la industria química. Su consumo ha crecido en torno al 2-3 % por año en la actualidad con respecto a la media de los últimos 20 años, debido fundamentalmente al aumento de demanda en el sector de la construcción, de la madera (muebles fabricados con resinas basadas en formaldehído) [24]. La producción anual mundial es de 25-27 millones de toneladas (calculado como el 37 % de solución) [25]. Su obtención es ampliamente predominante para la síntesis de resinas fenólicas [21], empleado en gran parte para: adhesivos, revestimientos, resinas plásticas, explosivos, pigmentos colorantes, productos farmacéuticos, plaguicidas, etc [19].

En las últimas décadas, diversos investigadores han estudiado la cinética de la oxidación parcial de metanol a formaldehído. Jiru et al. [36] sugirió un mecanismo redox similar al observado para el mecanismo de reacción tipo Mars-van Krevelen descrito en la oxidación de hidrocarburos aromáticos sobre  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Descubrieron que la concentración de formaldehído afecta a la velocidad de reacción mientras que la concentración de agua no [24].

El formaldehído se obtiene industrialmente a partir de una sola etapa de oxidación, **Figura 6**:



**Figura 6.- Obtención de formaldehído**

La etapa determinante de velocidad de formación de formaldehído, viene determinada por la ruptura del enlace C-H del grupo metoxi del metanol adsorbido en el catalizador [37,38,39], permitiendo la formación de la forma adsorbida de formaldehído.

### 1.3.2. Dimetiléter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ )

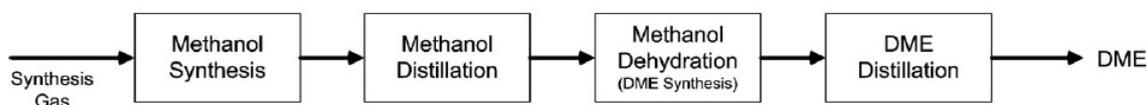
En cuanto al *dimetiléter* ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) se le está prestando cada vez más atención como combustible limpio, debido a la existencia en todo el mundo de serios problemas con la contaminación del aire y por las limitadas reservas de petróleo. Se obtiene fundamentalmente de carbón o de gas natural. Es el más simple de todos los éteres, incoloro, no corrosivo [29], compuesto orgánico volátil, no cancerígeno, no teratogénico, no mutagénico y no tóxico [31]. Es usado en la industria para la producción de valiosos compuestos orgánicos (dimetil sulfato, acetato de metilo y olefinas ligeras) sustituyendo a los denominados compuestos CFCs (clorofluorocarbonos), gases perjudiciales para la capa de ozono de la atmósfera. El DME puede ser empleado como combustible en automoción como sustituto del diesel. Presenta un elevado número de cetanos (55-60), superior al de los combustibles diesel convencionales (40-55) y también al del metanol [28], y una elevada volatilidad, cero contenido en sulfuros, bajas emisiones en  $\text{NO}_x$ , hidrocarburos y CO, mínima generación de humos y reduce el ruido del motor. El DME también puede ser utilizado como combustible de elevada calidad en hogares familiares en lugar del gas licuado de petróleo (LPG) [26,27], ya que tiene propiedades físicas similares. También puede ser utilizado como combustible en turbinas de gas para generación de energía, como fuente de  $\text{H}_2$  para pilas de combustible o como materia prima para la fabricación de otros productos químicos derivados [3].

En los últimos años ha crecido la demanda de DME, especialmente en China, con una capacidad de producción anual en 2007 superior a 1.5 millones de toneladas/año. La capacidad de producción anual en 2010 se estimó en 15 millones de toneladas [30]. Mayoritariamente, la producción de DME se realiza a partir de *syngas* en dos etapas: 1) *síntesis de metanol por medio del gas de síntesis* ( $\text{CO}/\text{H}_2$  obtenido por reformado de  $\text{CH}_4$  con vapor de agua, gasificación de carbón) sobre *catalizadores*  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ; 2) *la deshidratación del metanol empleando catalizadores ácidos porosos tales como zeolitas, sílices-alúminas, alúmina* ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Los dos procesos tienen lugar a temperaturas similares en el rango de (250 - 400 °C). La conversión de metanol es del 70-85 % dependiendo de la temperatura y del contenido de agua en el reactor [46]. Sin embargo también se puede obtener DME directamente del gas de síntesis en un único reactor mediante un proceso de una sola etapa,

proceso conocido como (STD), empleando catalizadores bifuncionales basados en compuestos de cobre [45], es decir, catalizadores híbridos con dos tipos de centros activos, uno para la formación del metanol y el otro para la deshidratación del metanol formado.

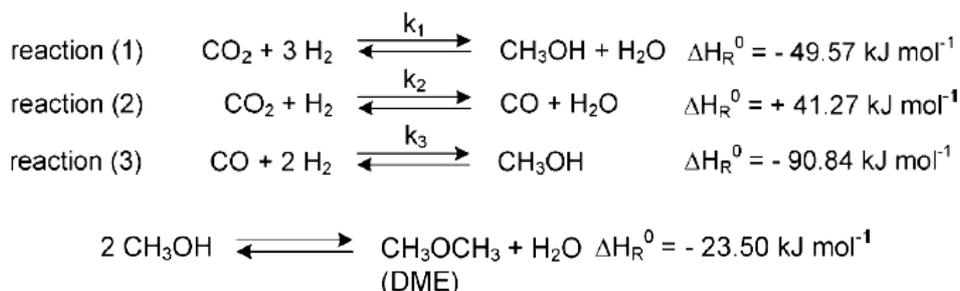
En la **Figura 7** se muestra el esquema del proceso convencional de producción industrial de DME a partir de *syngas*, mientras que en la **Figura 8** se presentan las reacciones que tienen lugar en dicho proceso.

**Conventional Methanol to DME Process**



**Figura 7.- Proceso tradicional de obtención de DME [46]**

La *hidrogenación de CO<sub>2</sub>*, la *reacción "water gas shift"* y la *hidrogenación de CO* son las principales reacciones cinéticas para la *deshidratación de metanol a DME* [46].



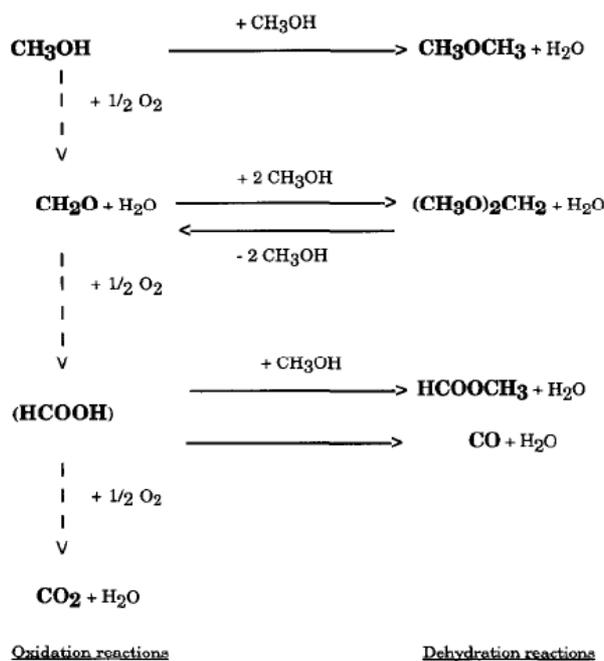
**Figura 8.- Reacciones cinéticas de obtención de DME**

#### 1.4. Importancia de la oxidación selectiva de alcoholes en fase gas

La oxidación catalítica de alcoholes a carbonilos en fase gaseosa, es una de las transformaciones químicas más importantes en la industria química mundial. Compuestos carbonílicos tales como cetonas y aldehídos son los precursores de muchos fármacos, vitaminas y fragancias y son también compuestos intermedios importantes para otras muchas síntesis más complejas [48,49]. Actualmente los procesos de oxidación de alcoholes se centran en dos tipos de reacciones tal y como se detalla en la **Figura 9** [59]: i) la oxidación selectiva de monoalcoholes (**reacción 1**) [55,56], y ii) la oxidación selectiva de alcoholes polihídricos (varios grupos OH en la molécula) (**reacción 2**) [57,52,58].



oxidación de metanol. Sin embargo, la formación de ácido fórmico (HCOOH) raramente se observa [60,61]. Este producto se considera un intermedio en la formación del formiato de metilo [62-65] u óxidos de carbono. Por otro lado, no se observa la formación de hidrógeno cuando se emplea oxígeno molecular como oxidante, pero sí se detecta la formación de agua. En la **Figura 10** se describen las diferentes vías que pueden desarrollarse durante la transformación catalítica del metanol en fase gaseosa.



**Figura 10.- Rutas sintéticas de oxidación parcial de metanol y deshidratación [69]**

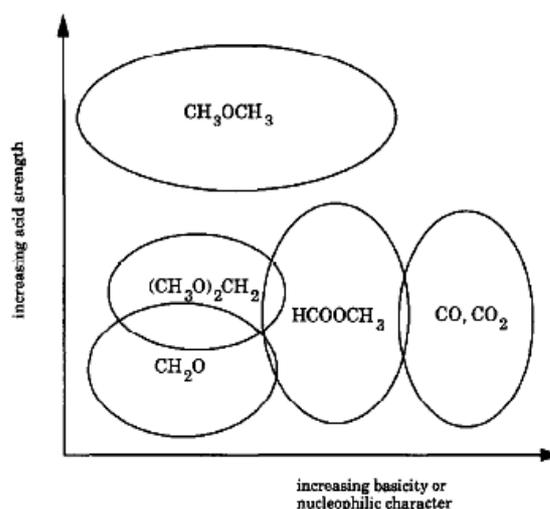
Estas reacciones pueden clasificarse en dos rutas principales:

- (i) Reacciones de oxidación, las cuales necesitan aporte de oxígeno molecular o el suministrado por el propio catalizador (su masa o volumen).
- (ii) Reacciones de deshidratación, las cuales no necesitan oxígeno.

La obtención de un producto u otro dependerá a su vez de las características redox o ácidas de los centros activos del catalizador (adsorción disociativa del “grupo metoxi” del metanol sobre un punto dual ácido-base formado por un catión accesible del catalizador y un ión oxígeno superficial). Cada ruta determinada dependerá de las propiedades específicas del catalizador: i) la acidez (Lewis o Brønsted), ii) característica redox, iii) diferente configuración de los átomos superficiales del catalizador (sensibilidad de la estructura) [69].

La formación de los diferentes productos, puede resumirse en un diagrama de fuerza ácida y básica según la **Figura 11**. Tres principales zonas pueden distinguirse: i) zona que corresponde aproximadamente a la formación de dimetiléter (elevado carácter ácido), ii) zona

de formación de óxidos de carbono (elevado carácter básico) y iii) zona de formación de productos de oxidación moderados (carácter ácido-base bifuncional).



**Figura 11.- Representación esquemática de los principales productos de reacción como función del carácter ácido-básico de los sitios activos del catalizador [69]**

Si en la superficie del catalizador están presentes sitios ácidos fuertes y centros básicos muy débiles, se formará solamente la especie *dimetiléter* [70,71,72]. La formación selectiva de *formaldehído* requerirá sitios básicos y ácidos débiles que limiten la abstracción de H, previniendo también la adsorción fuerte de formaldehído [69]. Si ambos sitios ácidos y básicos son más fuertes que aquellos necesarios para la formación de dimetoximetano, entonces las especies dioximetilenos se oxidarán para formar especies formiato, las cuales rápidamente reaccionan con metanol para formar formiato de metilo o productos de combustión (óxidos de carbono) [60,65,73,74]. Un aumento en la conversión del metanol, favorecerá las reacciones consecutivas, a elevados niveles de conversión, predominará la formación de óxidos de carbono, los cuales son los productos más favorecidos termodinámicamente.

En la siguiente **Tabla 1** se recogen datos termodinámicos de los productos de reacción en la oxidación de metanol. La velocidad de reacción en conjunto puede suministrar interesante información sobre la superficie catalítica en relación con la naturaleza y concentración de centros activos.

Tabla 1.- Datos termodinámicos [66] de los productos envueltos en la oxidación de metanol (fase gaseosa)

Compound	$\Delta H_{f(298\text{ K})}^{\circ}$ (kJ/mol)	$S_{(298\text{ K})}^{\circ}$ (J/(K·mol))
CH <sub>3</sub> OH	-201.2	237.7
CH <sub>2</sub> O	-115.9	218.7
HCOOH	-362.8	251.0
HCOOCH <sub>3</sub>	-338.9 <sup>a</sup>	292.7 <sup>a</sup>
(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-384.4 <sup>b</sup>	335.7 <sup>a</sup>
CO	-110.5	197.9
CO <sub>2</sub>	-393.5	213.6
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-185.4	266.6
H <sub>2</sub> O	-241.8	188.7
O <sub>2</sub>	0	205.0

<sup>a</sup> de Ref. [67]; <sup>b</sup> de Ref [68].

Las **Tablas 2a y 2b** muestran diferentes sistemas catalíticos investigados y citados en la bibliografía. Se puede observar que el metanol puede dar lugar a varios productos de reacción en función de la naturaleza del catalizador y de las condiciones de reacción.

Tabla 2a.- Resultados catalíticos con diferentes catalizadores en la reacción de oxidación de metanol

Catalizador	T (°C)	X <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> <sup>a</sup> (%)	S <sub>CH<sub>2</sub>O</sub> <sup>b</sup> (%)	S <sub>p-CH<sub>2</sub>O</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>FM</sub> <sup>d</sup> (%)	S <sub>DME</sub> <sup>e</sup> (%)	S <sub>DMM</sub> <sup>f</sup> (%)	Ref.
Sn-Mo-O	180	22.1	43		30.8	26.2		[134]
	190	60	28.8		49.6	20.1		"
Mo <sub>0.65</sub> V <sub>0.25</sub> W <sub>0.10</sub> O <sub>x</sub>	350	85	60-65					[135]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	280	90	79			1		[136]
VT10	250	75	47		31	4		"
Fe-Mo-O	256	90	90					[137]
VO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	21.4		30.2			23.3	[138]
VO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	200	12.2		71.2			20.5	"
VO <sub>x</sub> /MgO	200	22.4		0			0	"
MoO <sub>3</sub>	350	80	95					[139]
MoO <sub>2</sub>	350	99	45					"
PMoH-x (10 wt% Mo)	240	inyección continua	28		12	51	9	[140]
Mo-V-W-Fe-O	366.9	99	79					[141]
FeMo <sub>6</sub> O <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	83	91			3		[142]
CoMo <sub>6</sub> O <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	99	80			5		"
NiMo <sub>6</sub> O <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	98	76			10		"
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	185	32.3	63.4		15.9		14.4	[143]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (VTiS-623)	200	63	61		27	11	1	[144]

<sup>a</sup> Conversión Metanol; Selectividades: <sup>b</sup> Formaldehído; <sup>c</sup> Para-formaldehído; <sup>d</sup> Formiato de Metilo; <sup>e</sup> Dimetiléter y <sup>f</sup> Dimetoximetano.

Tabla 2b.- Principales productos de reacción de la oxidación de metanol sobre varios catalizadores [69]

Catalyst	Main product
Ag	CH <sub>2</sub> O
Fe-Mo-O	CH <sub>2</sub> O
V-Ti-O	HCOOCH <sub>3</sub>
Sn-Mo-O	HCOOCH <sub>3</sub>
MoO <sub>3</sub> (orthorhombic)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
MoO <sub>3</sub> (single crystal orthorhombic)	face (010): CH <sub>2</sub> O face (100): (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> faces (001 + 101): CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
MoO <sub>3</sub> (hexagonal)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
Mo/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CO
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (powder)	low conversion: (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 50% conversion: CH <sub>2</sub> O high conversion: HCOOCH <sub>3</sub> total conversion: CO, CO <sub>2</sub> (001) face: (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (single crystal)	
Mo-V-O	low conversion: (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> high conversion: CH <sub>2</sub> O
V/TiO <sub>2</sub> (anatase)	CH <sub>2</sub> O, HCOOCH <sub>3</sub>
V/TiO <sub>2</sub> (rutile)	CH <sub>2</sub> O, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
Mo/SiO <sub>2</sub>	grafted: HCOOCH <sub>3</sub> impregnated: CH <sub>2</sub> O, HCOOCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (unsupported or silica supported)	
H <sub>3+n</sub> PV <sub>n</sub> Mo <sub>12-n</sub> O <sub>40</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> O low conversion: CH <sub>2</sub> O high conversion: CO <sub>2</sub>
CrO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> CO
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO
CeO <sub>2</sub>	CO, CO <sub>2</sub>

## 1.6. Catalizadores multicomponentes MoVTe(Sb)NbO

Al igual que en el caso de la oxidación de metanol a formaldehído, los resultados catalíticos más interesantes en reacciones de oxidación selectiva y deshidrogenación oxidativa de olefinas, hidrocarburos aromáticos y alcanos ligeros, se han obtenido empleando como catalizadores, óxidos mixtos de metales de transición [75].

Los procesos de oxidación de olefinas en fase gaseosa han presentado en las últimas décadas un avance muy importante en la obtención de monómeros para la industria del plástico. En este caso, los catalizadores multicomponentes de Mo-Bi han representado un claro avance durante los últimos 50 años en procesos de oxidación de propileno a acroleína, amoxidación de propileno a acrilonitrilo, deshidrogenación oxidativa de butenos a butadieno o en la oxidación de isobuteno a metacroleína.

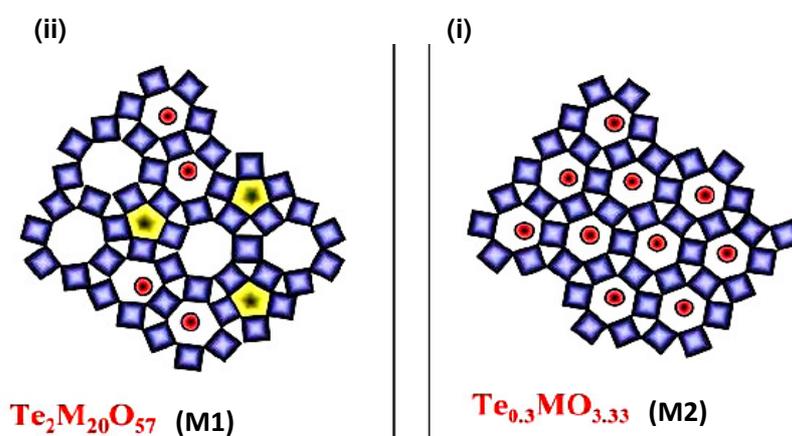
Sin embargo estos procesos podrían reemplazarse en los próximos años por procesos en los que se produzca una transformación directa del alcano correspondiente, dado que los alcanos son materias primas en excedentes (en la actualidad sólo se emplean en procesos de combustión o de pirólisis), con un precio menor que el de las olefinas. Pero, para ello, se requieren sistemas catalíticos eficaces.

Aunque inicialmente se estudiaron materiales del tipo MoVNb [76-80] o multicomponentes con V-Sb-O [81-88], su eficacia no ha sido excesivamente alta. Sin embargo, a principio de los años 90, Mitsubishi desarrolló un nuevo sistema catalítico de óxidos de metal mezclados, MoVTeNbO, presentando rendimientos a acrilonitrilo del 60 % a temperaturas de reacción entre 400 – 450 °C [89,90-93], con una clara ventaja con respecto a los catalizadores basados en V-Sb-O [91]. Después de estos, se desarrollaron catalizadores similares, activos y selectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico, con rendimientos del 42 % [93], los cuales podrían ser una alternativa interesante al proceso en dos etapas a partir de propileno.

Con el propósito de explicar el comportamiento catalítico de estos catalizadores, Ushikubo et al. [93] propusieron la presencia de dos fases cristalinas (denominadas M1 y M2), relacionadas en la activación oxidativa de propano para formar propileno y en la amoxidación selectiva de propano a acrilonitrilo o ácido acrílico, respectivamente. Millet et al. Propusieron, inicialmente, las estructuras de las dos fases cristalinas ( $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_3$  and  $\text{Te}_{0.2}\text{MO}_{3.2}$  with  $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ) que se observaban en los catalizadores selectivos y activos para la amoxidación de propano [94a], aunque, posteriormente, y con una mejor resolución, se encontró que estas fases cristalinas son [94b]: (i) una fase hexagonal  $(\text{TeO})\text{M}_3\text{O}_9$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ), también denominada fase M2, isomorfa con un bronce de wolframio hexagonal (HTB)  $\text{K}_{0.13-0.33}\text{WO}_3$  [95]; y (ii) una fase ortorrómbica  $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ), también denominada fase M1,

isomorfa con  $\text{Cs}_{0.7}(\text{Nb,W})_5\text{O}_{14}$  [96]. Las dos estructuras cristalinas, mostradas comparativamente en la **Figura 12**, han sido confirmadas por otros autores [89,97–105].

En el caso de la fase pura  $(\text{TeO})M_3\text{O}_9$  (con  $M = \text{Mo}$  y  $\text{V}$  o  $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$  y  $\text{Nb}$ ) el estudio por microscopía electrónica de alta resolución revela que los cristales de  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  están formados por estructuras dominantes de una célula unidad distorsionada ortorrómbicamente, y derivada de la estructura basada en un bronce hexagonal, HTB [100]. Esta fase (M2) está compuesta por octaedros de  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Mo}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ), formando canales hexagonales ocupados por cationes de telurio, en los que el telurio se encuentra en coordinación  $\text{TeO}_4$  pirámide trigonal, formando cadenas infinitas  $[\text{Te-O}]_\infty$  [94b].



**Figura 12.- Estructura propuesta en  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  y  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  [75]**

Por otra parte, la fase pura ortorrómbica M1  $(\text{Te}_2\text{O})M_{20}\text{O}_{56}$  ( $M = \text{Mo}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ) [103–107], que también se ha obtenido sin Te en materiales Mo-V-O [98,101] y sin Nb en materiales Mo-V-Te(Sb)-O [98,101,104], lo que sugiere que el procedimiento de preparación y composición tienen una gran influencia en el carácter de dichas fases cristalinas. En este caso, la red estructural formada es más complicada, formando no sólo canales hexagonales, sino también canales pentagonales y heptagonales [94b,108,101]. En los canales pentagonales se sitúa preferencialmente el niobio pero también V o Mo, aunque su presencia no es esencial para la formación de la fase. En los canales hexagonales se localiza el telurio, en coordinación  $\text{TeO}_3$  bipirámide trigonal formando dímeros  $[\text{Te-O-Te}]$ ; mientras que los canales heptagonales permanecen vacíos (**Figura 12**).

Además de estas fases, y dependiendo de la composición y/o método de preparación se pueden observar, otras fases como  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  o  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  con V y/o Nb, o bronce tetragonales (TTB) [76].

En los últimos años, se ha dedicado una intensa actividad investigadora para estudiar el papel de estas dos fases cristalinas sobre el rendimiento catalítico de estos sistemas multicomponentes. Solsona y col. [105] estudiaron el comportamiento catalítico de la fase pura, del  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ , con y sin Nb (caracterizado por la presencia en los difractogramas de rayos X

de picos de difracción a  $2\theta = 22.1, 28.2, 36.2, 45.2, 50.5, 54.2, 55.4, 58.5$ ) y descubrieron que esta fase es activa y selectiva durante la oxidación de propileno a acroleína (catalizador sin Nb) o ácido acrílico (catalizador con Nb), pero inactivo en la oxidación de propano. De acuerdo con estos resultados se concluyó que la fase  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  corresponde a la fase M2., propuesta por Ushikubo.

Los resultados más recientes apuntan que la fase cristalina  $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ) inicialmente denominada como fase M1 es por sí misma activa y selectiva en la oxidación y amoxidación de propano y propileno a acrilonitrilo/ácido acrílico [106-110], mientras la presencia de  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  tiene una influencia positiva sobre la actividad y selectividad, especialmente a elevados niveles de conversión de propano [106,107]. Por consiguiente se concluye que, existe un efecto sinérgico entre ambas fases que podrían explicar los altos rendimientos de acrilonitrilo o ácido acrílico. Sin embargo, una migración parcial de telurio procedente de la fase  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  a la superficie de  $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$  podría también ser responsable para mejorar las propiedades catalíticas de los catalizadores conteniendo mezclas de fases [109]. En este caso, la fase  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  podría actuar como una reserva de telurio para equilibrar la pérdida de este elemento en la fase activa  $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$  [109]. No obstante, la composición química de la fase tipo  $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$  parece cambiar dependiendo del proceso de preparación [110], y los mejores resultados catalíticos son alcanzados sobre cierto rango de composiciones.

Más recientemente, se han estudiado los materiales del tipo Mo-V-Sb-O como catalizadores eficientes en la oxidación de propano a ácido acrílico [111,112,109,113-120] y en la DHO de etano [121], los cuales presentaron fases cristalinas similares a las observadas en catalizadores con contenido de Te: (i)  $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ) conocida como la fase M1 [114], y (ii)  $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{19}$  (con  $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ) conocida como la fase M2 [114].

Sin embargo, los catalizadores de Mo-V-Sb-O con o sin Nb, son menos selectivos a ácido acrílico y más selectivos a ácido acético durante la oxidación de propano que los catalizadores con Te [89,97-99,114,115,122-124,118a]. Esto se ha explicado en base a las diferencias en el número y fortaleza de los centros ácidos de ambos sistemas catalíticos [118a,108]. La presencia de iones Nb en ambos tipos de catalizadores con favorece una mejora en las reacciones de oxidación selectiva, al provocar una disminución en el número de centros ácidos Brønsted y Lewis, por lo que favorece un aumento de la selectividad a ácido acrílico y una disminución a la formación de ácido [108,120]. En ese sentido, se ha demostrado que la incorporación de potasio en los catalizadores con Sb aumenta la actividad y selectividad, debido a la eliminación de centros ácidos Brønsted de la superficie del catalizador [118,119].

La fase M1 puede ser obtenida directamente por síntesis hidrotermal [127,101,128,112] o por un tratamiento post-síntesis de los correspondientes óxidos de metales mezclados

[109,113,130,131], aunque en la mayoría de estos casos, la preparación de la fase M1 tiene lugar cuando el Nb está presente en el catalizador.

## 1.7. Objetivos

Los catalizadores multicomponentes del tipo MoVTe(Sb)NbO, presentando fases cristalinas determinadas (en especial M1) son activas y selectivas en la oxidación parcial de alcanos, mientras que aquellos materiales que presentan la fase M2 son activos y selectivos en la oxidación parcial de olefinas. El objetivo del presente trabajo es el estudio de las propiedades catalíticas en la oxidación de metanol a formaldehído de óxidos mixtos de Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-X (X= Nb ó Cs), máxicos o soportados en sílice. Para ello se han preparado varios catalizadores por el método de precipitación, tratados térmicamente a 600 °C en corriente de N<sub>2</sub>. La caracterización estructural se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X.

Además de la formación de formaldehído (y óxidos de carbono) que nos dará idea del grado de selectividad en la reacción de oxidación, se pondrá también especial atención en la formación de dimetiléter dado que se forma por catálisis ácida.

Se trata por tanto, de emplear la reacción de oxidación de metanol no sólo por su interés industrial, y ese es un primer objetivo, sino también de valorar la posibilidad de emplear esta reacción como una técnica de caracterización para evaluar en condiciones de reacción, la actividad catalítica de centros ácidos y/o redox.

En ese sentido, y con fines comparativos, se estudiarán las propiedades catalíticas de óxidos de wolframio (WO<sub>x</sub> y WV<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>) con estructura de bronce hexagonal similar a la fase M2. Estos materiales, que presentan centros ácidos y/o centros redox, dependiendo de la composición, son activos y selectivos en la transformación directa de glicerol a acroleína y ácido acrílico [145].

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Reactivos empleados

- Heptamolibdato amónico tetrahidrato (MERCK),  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ .
- Oxalato de niobio (ABCR),  $[\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20}]$ .
- Metavanadato de amonio (SIGMA-ALDRICH),  $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ .
- Sulfato de vanadilo hidrato (SIGMA-ALDRICH),  $[\text{VOSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}]$ .
- Sulfato de antimonio (III) (FLUKA),  $[\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3]$ .
- Óxido de antimonio (III) (ALDRICH),  $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ .
- Sulfato de cesio (ABCR),  $[\text{Cs}_2\text{SO}_4]$ .
- Sílica sol gel-sílice, 30 % (SIGMA-ALDRICH),  $[\text{SiO}_2]$ .
- Agua oxigenada, 30 % (SIGMA-ALDRICH),  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ .
- Ácido oxálico (ALDRICH),  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]$ .
- Amoníaco (5 L), 25 % (PANREAC),  $[\text{NH}_3]$ .
- Ácido nítrico (5 L), 85 % (PANREAC),  $[\text{HNO}_3]$ .
- Agua milli Q (MILLIPORE).
- Nitrógeno (ABELLO-LINDE),  $[\text{N}_2]$ .
- Oxígeno (ABELLO-LINDE),  $[\text{O}_2]$ .
- Metanol (SCHARLAU),  $[\text{CH}_3\text{OH}]$ .

### 2.2. Preparación de catalizadores

#### 2.2.1. Óxidos básicos de Mo-V-Sb

Los catalizadores Mo-V-Sb-O se prepararon por el método de co-precipitación o slurry. Para ello se preparó un gel acuoso a partir de las sales metálicas correspondientes: heptamolibdato amónico tetrahidratado, metavanadato amónico o sulfato de vanadilo y sulfato de antimonio (III). La síntesis tuvo lugar a 80 °C de temperatura durante una 1 h y 30 min de reacción, dejando enfriar posteriormente la solución hasta temperatura ambiente. Finalmente el gel se lleva a sequedad, evaporando la totalidad del disolvente (agua) mediante el uso de un evaporador rotatorio a vacío y con el recipiente de síntesis en un baño a 50 °C. El sólido obtenido termina de secarse en estufa a 100 °C durante aproximadamente 12 h. El sólido seco se extrae del matraz de reacción y se molió enérgicamente empleando un mortero de porcelana. Finalmente, y si no se indica nada más, los sólidos se someten a un tratamiento de activación térmica a 600 °C en corriente de  $\text{N}_2$  durante 2 h.

### 2.2.2. Óxidos máxicos de Mo-V-Sb-X (X = Cs ó Nb)

Los catalizadores Mo-V-Sb-X-O (donde X = Cs, Nb) también se prepararon por el método de co-precipitación *o slurry*, siguiendo un procedimiento similar al empleado para la preparación de los materiales Mo-V-Sb-O descrito en el apartado anterior. En el caso de las muestra con Cs, se emplearon como reactivos el heptamolibdato amónico tetrahidrato, sulfato de vanadilo, sulfato de antimonio (III) y sulfato de cesio. La síntesis se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C durante 1 h y 30 min., dejando enfriar posteriormente la solución hasta temperatura ambiente

En cuanto a los catalizadores con Nb, la síntesis se llevó a cabo por un procedimiento de preparación diferente a los anteriores. Así, se prepararon en paralelo dos soluciones acuosas: Solución A) mezcla de heptamolibdato amónico tetrahidrato, metavanadato de amonio, óxido de antimonio (III), y Solución B) con oxalato de niobio. La solución A se mantuvo durante 2 h a 100 °C. Después, dejamos enfriar la solución hasta 50 °C y seguidamente se añadió agua oxigenada al 5 %, dejando reaccionar todo ello durante 1 h a 50 °C.

Por otro lado, la solución de oxalato de Nb (solución B) fue preparada a 60 °C y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Finalmente, la solución B se adicionó lentamente sobre la solución A a 50 °C (en agitación) y se dejó reaccionar la mezcla durante aproximadamente 30 min.

Tanto en las síntesis con Cs como con Nb, una vez obtenido el gel de síntesis como se describe en los párrafos anteriores, se procedió a la eliminación del disolvente empleando un evaporador rotatorio a vacío con un baño a 50 °C. Los sólidos se terminaron de secar en estufa a 100 °C durante aproximadamente 12 h. Los sólidos obtenidos se extrajeron de los matraces y se molturaron enérgicamente en mortero de porcelana. Finalmente, los sólidos fueron activados a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub> durante 2 h.

### 2.2.3. Óxidos Mo-V-Sb-(Nb) preparados con sílice coloidal

La preparación de los catalizadores soportados de Mo-V-Sb-(Nb)-O/SiO<sub>2</sub>, preparados con y sin Nb, se llevó a cabo mediante un método de co-precipitación similar el descrito en el apartado anterior para los catalizadores con Nb. Así, se prepararon dos soluciones acuosas: Solución A) heptamolibdato amónico tetrahidrato, metavanadato de amonio y óxido de antimonio (III), y Solución B) con oxalato de Nb.

La solución A se mantuvo durante 2 h a 100 °C. Posteriormente se incorporó la sílice (sol gel, SiO<sub>2</sub>-45 % wt) a la solución A y se dejó reaccionar la mezcla durante 30 min. Luego enfriamos la solución hasta 50 °C y se añadió agua oxigenada al 5 %, dejando reaccionar todo ello durante 1 h.

Por otro lado, la solución de oxalato de Nb (solución B) fue preparada a 60 °C y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Finalmente, la solución B se adicionó lentamente sobre la solución A a 50 °C (en agitación) y se dejó reaccionar la mezcla durante aproximadamente 30 min.

Una vez obtenido el gel de síntesis se procedió a la eliminación del disolvente empleando un evaporador rotatorio a vacío con un baño a 50 °C. Los sólidos se terminaron de secar en estufa a 100 °C durante aproximadamente 12 h. Los sólidos obtenidos se extrajeron de los matraces y se molturaron enérgicamente en mortero de porcelana. Finalmente, los sólidos fueron activados a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub> durante 2 h.

En la **Tabla 3** se muestra la nomenclatura empleada para designar los catalizadores preparados, así como sus características de síntesis más representativas.

**Tabla 3.- Composiciones de los materiales y fuentes de vanadio y antimonio**

Muestras	Composición <sup>a</sup>	Fuente de V <sup>b</sup>	Fuente de Sb <sup>c</sup>
<b>SA-1</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,15</sub> O <sub>n</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
<b>SA-2</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,15</sub> O <sub>n</sub>	VOSO <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
<b>SA-3</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,15</sub> O <sub>n</sub>	VOSO <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
<b>SA-4</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,10</sub> O <sub>n</sub>	VOSO <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
<b>SB-1</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,10</sub> Cs <sub>0,05</sub> O <sub>n</sub>	VOSO <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
<b>SB-3</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,05</sub> Cs <sub>0,10</sub> O <sub>n</sub>	VOSO <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
<b>SB-2</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>SB-4</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>SSB-4</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>SSB-5</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>SSA-1<sup>d</sup></b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>SSB-1</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>SSB-2</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>SSB-3</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Todas las muestras se han tratado térmicamente a 600 °C en corriente de N<sub>2</sub>, excepto el catalizador SA-3 que se trató a 280 °C durante 2h en corriente de aire y a 600 °C (2h) en corriente de N<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) y sulfato de vanadilo (VOSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O).

<sup>c</sup> Sulfato de antimonio (III) (Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) y Óxido de antimonio (III) (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

<sup>d</sup> No contiene Nb pero sí ácido oxálico.

Todos los materiales con sílice, contienen el 45 %wt.

#### 2.2.4. Materiales W-V-O

A diferencia de los catalizadores anteriores basados en óxidos mixtos de Mo-V, la preparación de los catalizadores basados en óxidos de W se llevó a cabo mediante un método de síntesis hidrotermal. El gel de síntesis se preparó a partir de una solución acuosa de metatungstato amónico, la cual se ajustó a pH = 1 con una disolución acuosa de HCl 1N. Posteriormente, se adicionó una disolución de sulfato de vanadilo. La mezcla de ambas

soluciones se dejó reaccionar a 80 °C en agitación durante 10 minutos. El gel de síntesis se introdujo en un recipiente de teflón, y éste a su vez en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se introdujo en una estufa a 175 °C durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo se sacó de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtró a vacío lavando con agua destilada, y se dejó secar a vacío en el mismo sistema. El sólido se terminó de secar en estufa a 100 °C durante aproximadamente 12 h. Finalmente, el sólido obtenido en cada síntesis fue activado a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub> durante 2 h.

Con fines comparativos, se preparó un catalizador de óxido de wolframio sin vanadio, para lo cual se empleó un procedimiento similar al empleado para la síntesis de los catalizadores W-V-O, pero empleando una pequeña cantidad de ácido oxálico (reductor) en el gel de síntesis, en lugar del reactivo de V.

### 2.3. Técnicas de caracterización

La caracterización físico-química de los catalizadores tiene como objetivo aportar información estructural, textural y el tipo de fases cristalinas y/o composición química de las especies presentes en los catalizadores previamente sintetizados. Como técnica se ha empleado la difracción de rayos X.

#### 2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

El equipo utilizado fue un Phillips X'Pert-PW-3719 con un monocromador de grafito, operando a 40 kV y 30 mA.

Los difractogramas de rayos X son característicos de cada material analizado, por lo que puede usarse para identificar la fase o fases presentes en la muestra por comparación con patrones de fases puras, que pueden estar almacenados en bases de datos o en archivos.

El fundamento de la difracción de rayos X es la siguiente: se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra sólida a analizar. Cuando el ángulo de incidencia sobre los planos reticulares de la muestra satisface la ecuación de Bragg, se produce la difracción de rayos X.

$$\text{Ecuación de Bragg: } n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

En esta expresión,  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $d$  es la separación entre los planos del cristal y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X.

Los rayos X se dirigen hacia la muestra en polvo con un ángulo que irá variando, siendo detectados después de la difracción por un detector. El difractograma resultante contiene picos que corresponden a un plano de átomos en la muestra, que satisface la ecuación de Bragg. Es conveniente que la muestra se encuentre como polvo, pues de este

modo se asegura que algunos cristales estén orientados cumpliéndose la ley de Bragg, produciéndose el fenómeno de difracción.

## 2.4. Ensayos catalíticos en la oxidación parcial de metanol

### 2.4.1. Sistema de reacción

El sistema de reacción utilizado para las pruebas de reacción catalíticas con metanol es el esquematizado en la **Figura 13**.

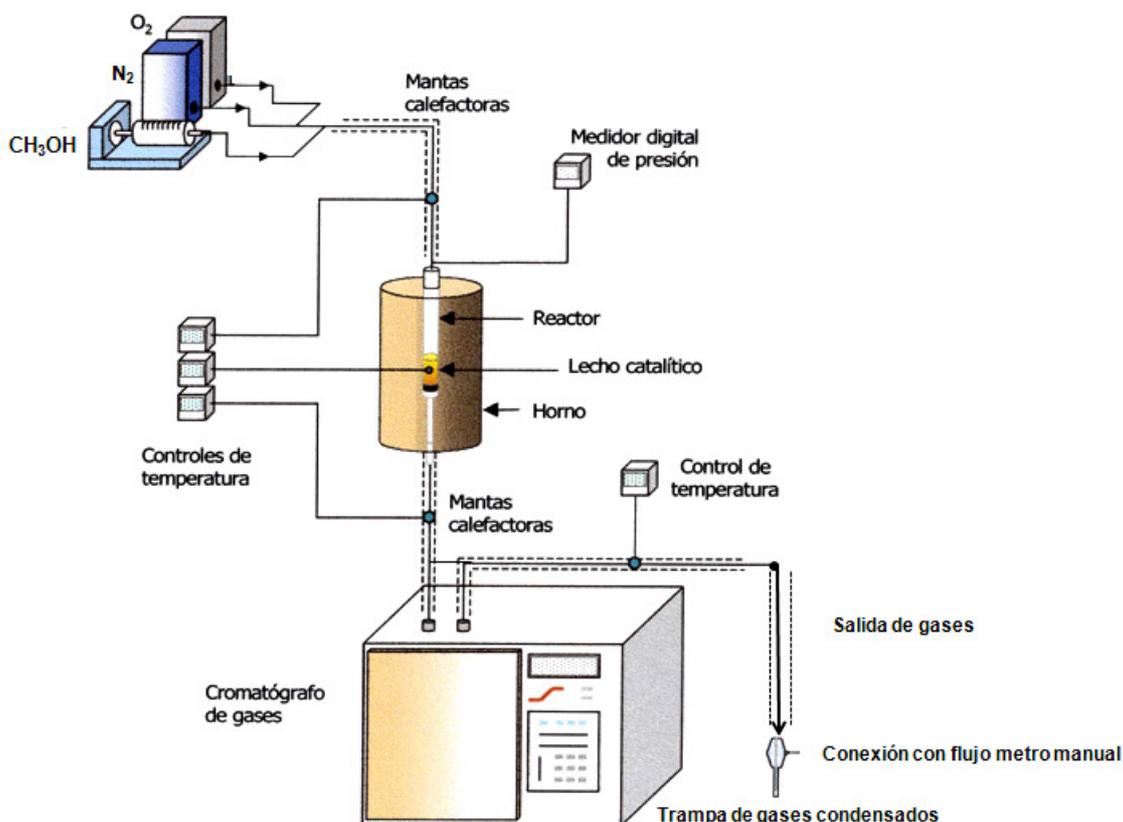


Figura 13.- Equipo de reacción para estudios catalíticos en la reacción de oxidación con metanol

Se utiliza 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, provisto de una vaina cilíndrica hueca (dentro de la sección del diámetro interno) que parte del lado superior (cuello del reactor) hasta el lecho donde se deposita el catalizador, por donde se introduce un termopar coaxial hasta la mitad del lecho catalítico, lugar donde se alcanzan los perfiles de temperatura en el lecho durante la reacción. En el interior del reactor, se encuentra una placa porosa donde se deposita el catalizador, permitiendo el paso de los gases de la alimentación pero nunca el del catalizador. Al reactor lo recubre un horno, proporcionando el calor necesario, con el fin de mantener la temperatura a la cual se desea que se lleve la reacción.

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en el rango de temperaturas 117 - 400 °C, manteniéndose las líneas calefactadas de entrada y salida del reactor a 150 °C.

#### 2.4.2. Descripción del ensayo catalítico.

Los catalizadores se tamizan con un tamaño de partícula entre 0.25 y 0.60 mm y se introducen en el reactor. El reactor se coloca verticalmente en el interior del horno y en línea con el sistema de reacción y se introduce un termopar por el interior de la vaina interna de dicho reactor hasta llegar al centro del lecho del catalizador.

El metanol es alimentado como líquido al sistema de reacción por medio de una bomba perfusora, y se vaporiza (fase gas) mediante calefacción de la conducción (150 °C) antes de entrar en contacto con el resto de gases de la mezcla de reacción.

Se selecciona una temperatura del horno a la cual no se observe reacción para realizar el blanco. Posteriormente, se selecciona la primera temperatura a la que se desea realizar el ensayo catalítico y una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio se procede a la realización del análisis de reactivos y productos mediante el cromatógrafo de gases colocado en línea con el sistema de reacción. Se repite la misma operación para el resto de temperaturas, realizando los análisis por triplicado para cada temperatura de reacción. Tanto las conducciones de salida como de entrada del reactor se encuentran calefactadas a 150 °C para evitar la condensación de los reactivos y productos de reacción.

#### 2.4.3. Análisis de los productos de reacción

Tanto los reactivos como los productos obtenidos, son analizados en un cromatógrafo de gases AGILENT 7890A, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). El aparato consta de dos columnas cromatográficas para la separación de los componentes a analizar. Las columnas empleadas son:

- Columna 1: RESTEK Rt<sup>®</sup>-U-BOND, 30 m, 0.53 mm DI, 20 µm df, ( $T_{\text{max. prog}} = 190$  °C). Separa el formaldehído, dimetiléter, metanol, formiato de metilo, dimetoximetano, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.
- Columna 2: Tamiz molecular, HP-PLOT Q 5Å, 30 m, 0.53 mm y 25 µm. Separa el O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y el CO.

El gas portador que arrastra los componentes de la muestra a través de las columnas, es el He. La temperatura del detector y del inyector es de 250 °C. Con el fin de una mejor separación de los componentes en el tiempo de análisis, se estableció una rampa de temperaturas en el horno del cromatógrafo.

El fundamento de la separación cromatográfica gaseosa es la diferente velocidad de difusión de los distintos componentes a través de la columna cromatográfica. Para ello, cada producto analizado abandona la/s columna/s en un tiempo determinado, que se denomina tiempo de retención y que podemos seguir evolutivamente en pantalla. Este tiempo realmente nos informa, cuando los componentes de las muestras circulando en columna, abandonan ésta para ser detectados y analizados, la salida de cada componente se va haciendo de forma escalonada, dependiendo de la conductividad térmica de cada componente, volatilidad (nº átomos de carbono), tensión superficial, etc. Una vez el componente ha atravesado la columna, el TCD lo detecta y emite una señal que es proporcional a la cantidad del componente en la muestra, donde es difícil que todos los componentes de una muestra tengan una misma respuesta en el detector. Esta señal es recogida por un integrador que nos da un pico por cada producto. El área que está encerrada en dichos picos determina la cantidad de compuesto. Para relacionar la concentración de un componente con el área de un pico se necesita un factor de corrección, que se denomina factor de respuesta o factor de respuesta absoluto, siendo dicho parámetro constante en ese mismo detector y columna cromatográfica, independientemente de la concentración empleada en la muestra.

$$C_i = A_i \cdot F_i \rightarrow F_i = \frac{C_i}{A_i}$$

donde:  $C_i$  es la concentración del compuesto  $i$ ;  $A_i$  es el área encerrada bajo el pico correspondiente al compuesto  $i$  (es decir, según esta ecuación sería la pendiente de la recta para cada concentración de  $i$  aplicada a la muestra de  $n$  componentes); y  $F_i$  es el factor de respuesta del compuesto  $i$  en el detector, siendo un valor constante.

En la **Tabla 4** se detallan los tiempos de retención y factores de respuesta relativos al metanol, hallados experimentalmente para cada componente.

**Tabla 4.- Tiempos de retención y factores de respuesta relativos al metanol**

Productos	$t_{\text{retención}}$ (min)	Factores respuesta relativos
CO <sub>2</sub>	4.39	1.46
O <sub>2</sub>	8.28	1.03
N <sub>2</sub>	9.02	1.10
CO	12.66	1.16
HCHO <sup>a</sup>	12.00	0.76
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	20.25	3.24
CH <sub>3</sub> OH <sup>c</sup>	23.58	1.00
HCOOCH <sub>3</sub> <sup>d</sup>	26.44	2.58
(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>e</sup>	29.51	2.21
HCOOH <sup>f</sup>	> 30	1.40

<sup>a</sup> Formaldehído; <sup>b</sup> Dimetiléter; <sup>c</sup> Metanol; <sup>d</sup> Formiato de metilo; <sup>e</sup> Dimetoximetano; <sup>f</sup> Ácido fórmico

En definitiva, los factores de respuesta dependen del detector empleado, pero sin embargo, son prácticamente independientes del tipo y caudal del gas portador, de la temperatura, de la presión y de la concentración del producto (analito) a analizar.

Se determina el factor de respuesta relativo para cada analito con respecto al patrón interno, siendo éste la unidad en una muestra de n componentes, con la siguiente expresión:

$$F_{\text{analito con respecto al patrón interno}} = \frac{Fr_{\text{analito}}}{Fr_{\text{patrón interno}}} = \frac{\frac{C_{\text{analito}}}{A_{\text{analito}}}}{\frac{C_{\text{patrón interno}}}{A_{\text{patrón interno}}}}$$

donde:

j se refiere al reactivo; i se refiere al producto de reacción.

$A_i$  es el área encerrada bajo el pico correspondiente al componente i.

$X_j$  es la conversión del reactivo j.

$w_i$  es el número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular de i.

Se define la selectividad de un producto i respecto del alimento j, como la proporción del reactivo j reaccionado, que se ha transformado en el producto i, la suma de selectividades de todos los productos de reacción con átomos de carbón ha de ser 100.

$$S_{ij} = \frac{\frac{A_i \cdot w_i}{F_{ij} \cdot w_j}}{\sum \text{productos} \frac{A_i \cdot w_i}{F_{ij} \cdot w_j}}$$

donde  $S_{ij}$  es la selectividad del producto i respecto del reactivo j.

Se define el rendimiento de un producto i respecto del alimento reactivo j, como la proporción inicial del reactivo j que se ha convertido en el producto i. Se puede calcular multiplicando la conversión del componente j por la selectividad del producto i respecto del reactivo j.

$$R_{ij} = \frac{\frac{A_i \cdot w_i}{F_{ij} \cdot w_j}}{A_j + \sum \text{productos} \frac{A_i \cdot w_i}{F_{ij} \cdot w_j}}$$

donde  $R_{ij}$  es el rendimiento del producto i respecto del reactivo j.

Otro factor importante a tener en cuenta en la reacción de oxidación catalítica, es el denominado tiempo de contacto ( $W/F$ ), nos proporciona información del tiempo que tarda el alimento, mezcla gaseosa reactante o flujo molar total, en atravesar la masa del lecho catalítico.  $W/F$  en términos matemáticos se define como el cociente entre la masa del catalizador (gramos) y el flujo molar total de la mezcla reactante (moles/h). En condiciones normales de trabajo, la conversión del reactivo aumenta conforme aumentamos el tiempo de contacto.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterización de catalizadores

En la **Tabla 5** se presentan algunas de las características más importante de los catalizadores másicos basados en óxidos ternarios de Mo-V-Sb y los catalizadores óxidos cuaternarios Mo-V-Sb-X (X= Cs ó Nb), preparados por el método de co-precipitación.

**Tabla 5.- Características de los catalizadores MoVSbX (X = Cs<sup>+</sup>, Nb<sup>+</sup>) preparados por el método slurry y activados a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub>**

Muestras <sup>a</sup>	Composición <sup>b</sup>	Fases Cristalinas <sup>c</sup>
SA-1	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,15</sub> O <sub>n</sub>	M2, MoO <sub>3</sub> -orto, Sb <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>31</sub>
SA-2	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,15</sub> O <sub>n</sub>	M2, Sb <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>31</sub> , (VO)MoO <sub>4</sub>
SA-3	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,15</sub> O <sub>n</sub>	M2, MoO <sub>3</sub> -orto, Sb <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>31</sub>
SA-4	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,10</sub> O <sub>n</sub>	M2, Sb <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>31</sub> , V <sub>0,95</sub> Mo <sub>0,97</sub> O <sub>5</sub> , (V <sub>0,07</sub> Mo <sub>0,93</sub> ) <sub>5</sub> O <sub>14</sub>
SB-1	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,10</sub> Cs <sub>0,05</sub> O <sub>n</sub>	M1, M2, (VO)MoO <sub>4</sub>
SB-3	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,05</sub> Cs <sub>0,10</sub> O <sub>n</sub>	V <sub>0,95</sub> Mo <sub>0,97</sub> O <sub>5</sub> , Cs <sub>0,13</sub> (Mo <sub>1-x</sub> V <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>
SB-2	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub>	M1, M2, (V <sub>0,07</sub> Mo <sub>0,93</sub> ) <sub>5</sub> O <sub>14</sub> , (V <sub>0,95</sub> Mo <sub>0,97</sub> )O <sub>5</sub>
SB-4	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub>	M2, V <sub>0,95</sub> Mo <sub>0,97</sub> O <sub>5</sub> , (V <sub>0,07</sub> Mo <sub>0,93</sub> ) <sub>5</sub> O <sub>14</sub>

<sup>a</sup> Las muestras SA-1, SA-2 y SA-3 se prepararon con sulfato de vanadilo y la muestra SA-4 con metavanadato amónico.

<sup>b</sup> Relación molar empleada en la preparación del gel de síntesis.

<sup>c</sup> Fases cristalinas mayoritarias determinadas por DRX.

Por otro lado, las características de los catalizadores soportados en sílice, MoVSb(Nb)/SiO<sub>2</sub>, se muestran en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.- Características de los catalizadores MoVSb(Nb)/SiO<sub>2</sub> preparados por el método slurry y activados a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub>**

Muestras <sup>a</sup>	Composición <sup>b</sup>	Fases Cristalinas <sup>c</sup>
SSA-1*	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	M2, Sb <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>31</sub>
SSB-1	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	M1, M2, SiO <sub>2</sub>
SSB-2	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	M1, M2, SiO <sub>2</sub>
SSB-3	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	M1, M2, SiO <sub>2</sub>
SSB-4	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	M1, M2, SiO <sub>2</sub> , (V <sub>0,07</sub> Mo <sub>0,93</sub> ) <sub>5</sub> O <sub>14</sub>
SSB-5	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	M1, M2, SiO <sub>2</sub>

<sup>a</sup> Los catalizadores SSB-1 y SSB-4 se diferencian en el ajuste del pH<sub>final</sub> de la síntesis. El método de preparación de la muestra SSB-3 fue idéntico al de la muestra SSB-2, salvo que la primera fue además molidura tras el tratamiento térmico de activación.

\* El catalizador SSA-1 se ha preparado con ácido oxálico.

<sup>b</sup> Relación molar empleada en la preparación del gel de síntesis. Todos los materiales contienen un 45 % wt en SiO<sub>2</sub>.

<sup>c</sup> Fases cristalinas mayoritarias determinadas por DRX.

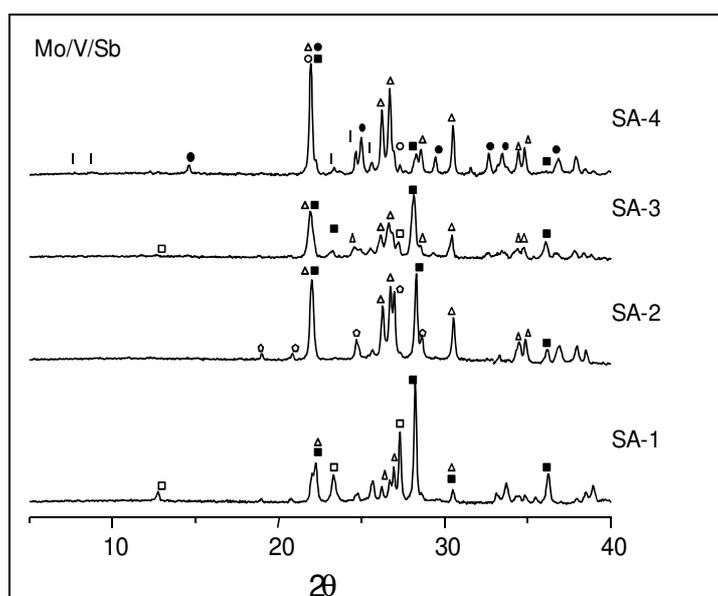
Dado que el método de síntesis empleado (co-precipitación) favorece la formación de un sólido compuesto por la mezcla homogénea de la totalidad (número y masa) de los elementos no volátiles que componen el gel de síntesis, las relaciones atómicas de los metales

en cada catalizador obtenido coinciden con las composiciones empleadas en la preparación del correspondiente gel de síntesis que se detallan en las **Tablas 5 y 6**.

En la **Figura 14** se muestran los difractogramas de DRX de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb activados a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub>. Recordar que, como fuente de vanadio, se empleó sulfato de vanadilo (SA-2, SA-3 y SA-4) o metavanadato de amonio (SA-1). Los catalizadores SA-2 y SA-3 con la misma composición, se diferencian en que uno se ha calcinado en N<sub>2</sub>, mientras que el segundo se ha calcinado primero en aire (a 280 °C 2h) y posteriormente en N<sub>2</sub>.

Todos estos catalizadores tienen en común la presencia de las fases cristalinas M2 (reflexiones más características a  $2\theta = 22.1, 28.2$  y  $36.2^\circ$ ) y Sb<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>31</sub> [JCPDS: 33-105 y 33-103]. Las intensidades relativas de las reflexiones características de ambas fases son diferentes dependiendo de las características de cada material, lo que nos da una idea de la proporción relativa de cada fase en el catalizador. Así, la fase M2 parece ser más abundante en la muestra SA-1, mientras que la muestra SA-4, donde fase M2 se encuentra en una proporción muy baja, presenta mayoritariamente la fase Sb<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>31</sub>.

Por otro lado, también se observa la presencia minoritaria de otras estructuras cristalinas como la molibdita, MoO<sub>3</sub> ortorrómbica [JCPDS: 5-508] (**Figura 14**, catalizadores SA-1 y SA-3) y diversos molibdovanadatos (**Figura 14**, SA-2 y SA-4) tales como: (VO)MoO<sub>4</sub> [JCPDS: 74-1508], (V<sub>0.07</sub>Mo<sub>0.93</sub>)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> [JCPDS: 31-1437], V<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.97</sub>O<sub>5</sub> [JCPDS: 77-649].

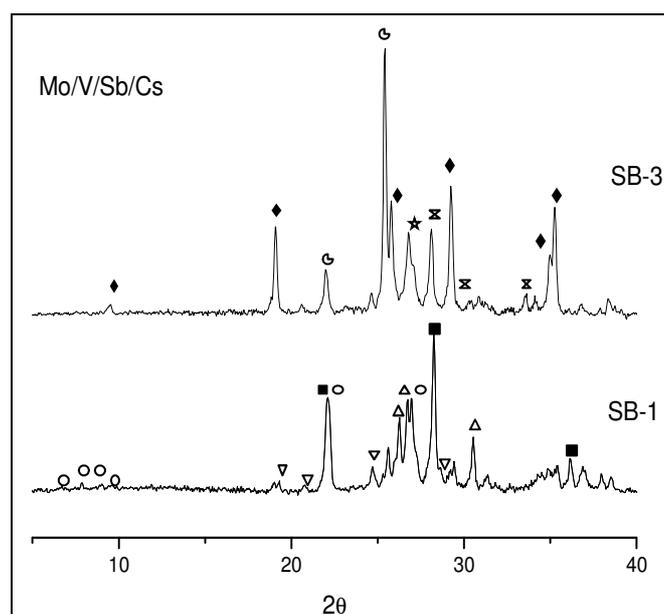


**Figura 14.-** Difractogramas de rayos-X de los materiales Mo-V-Sb activados a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub>. Símbolos: (○) M1, (■) M2, (□) MoO<sub>3</sub>-ortorrómbica, (△) Sb<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>31</sub>, (◻) (VO)MoO<sub>4</sub>, (■) (V<sub>0.07</sub>Mo<sub>0.93</sub>)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> y (●) V<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.97</sub>O<sub>5</sub>.

Por último, no se puede descartar la presencia de trazas de fase M1 en el caso de la muestra SA-4, para la cual se observaron reflexiones de muy baja intensidad en las posiciones características de dicha fase ( $2\theta = 6.6^\circ, 7.8^\circ, 8.9^\circ, 22.1^\circ, 27.1^\circ, 29.3^\circ$ ), las cuales no se observaron para el resto de catalizadores Mo-V-Sb.

Sin embargo, sí parece que influye tanto el contenido de antimonio como el método de calcinación para la formación de  $Sb_2Mo_{10}O_{31}$ . Así, los catalizadores calcinados en  $N_2$  (SA-2) o con menor contenido de antimonio (SA-4) mostraron una mayor formación de esta fase.

En la **Figura 15** se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb-Cs, mientras que las fases cristalinas mayoritarias determinadas se resumen en la **Tabla 5**. Así pues, en el catalizador preparado con menor cantidad de Cs (muestra SB-1) se observa la presencia de reflexiones características de la fase M2 ( $2\theta = 22.1^\circ, 28.2^\circ, 36.2^\circ$ ) y la fase M1 ( $2\theta = 6.6^\circ, 7.8^\circ, 8.9^\circ, 22.1^\circ, 27.1^\circ, 29.3^\circ$ ), mientras que en la muestra con mayor contenido de Cs (catalizador SB-3) únicamente se observa de la presencia de antimoniato de Cs y molibdatos de vanadio y/o Cs.



**Figura 15.-** Difractogramas de rayos-X de los materiales Mo-V-Sb-Cs activados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de  $N_2$ . Símbolos: (o) M1, (■) M2, (▽)  $(VO)MoO_4$ , (★)  $Cs_{0.13}(Mo_{1-x}V_x)O_3$  [JCPDS: 27-1092], (Ⓒ)  $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$ , (★)  $Cs_3SbO_4$  [JCPDS: 28-280] y (x)  $Cs_2(MoO_4)_3$  [JCPDS: 46-128].

Los difractogramas de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb-Nb (muestras SB-2 y SB-4), activado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de  $N_2$ , se presentan en la **Figura 16**. Según estos resultados de DRX ambos catalizadores están compuestos mayoritariamente por fase M2, con presencia minoritaria de otros molibdovanadatos:  $(V_{0.07}Mo_{0.93})_5O_{14}$  y  $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$ . No podemos descartar la presencia de trazas de fase M1 en el caso del catalizador SB-2.

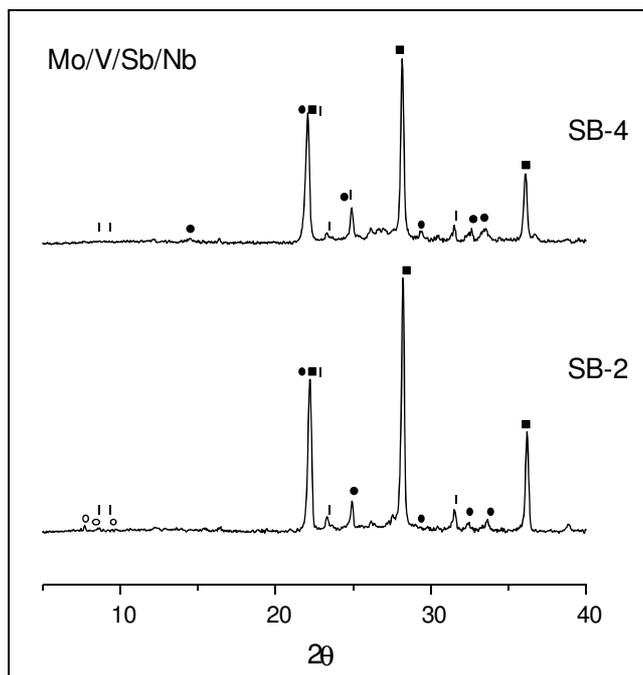


Figura 16.- Difractogramas rayos-X de los materiales Mo-V-Sb-Nb activados a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub>.  
 Símbolos: (○) M1, (■) M2, (■) (V<sub>0.07</sub>Mo<sub>0.93</sub>)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> y (●) V<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.97</sub>O<sub>5</sub>.

En la **Figura 17** se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb-(Nb) preparados con sílice coloidal. En el caso del catalizador Mo-V-Sb/SiO<sub>2</sub> preparado sin Nb (muestra SSA-1), el DRX parece indicar que está compuesto por una mezcla equitativa de fases M2 y Sb<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>31</sub>.

En el caso de los catalizadores preparados con Nb (serie SSB-), se observa mayoritariamente la presencia de picos de difracción característicos de la fase M2. Los catalizadores SSB-4 y SSB-5 presentan, además, la presencia de trazas de fase tipo (V<sub>0.07</sub>Mo<sub>0.93</sub>)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, mientras que en el catalizador SSB-1 se observa la formación minoritaria de fase M1. Aunque en el resto de catalizadores se observa la difracción a  $2\theta = 27.0^\circ$  relacionada con la estructura de la fase M1, ésta también está asociada a la presencia de SiO<sub>2</sub> (presente en la síntesis). Y dado que no se observan con claridad las reflexiones a bajo ángulo  $2\theta$  determinantes de la fase M1, no podemos afirmar ni negar la presencia de dicha fase en estos catalizadores.

Por último, es importante señalar, el pico a  $2\theta = 27.0^\circ$  que se observa en estos catalizadores. Aunque en el resto de catalizadores se observa también el pico alrededor de  $2\theta = 27.0^\circ$ , que puede estar relacionado con la fase M1, no se observan con claridad las reflexiones a bajo ángulo  $2\theta$ , que son también características de la fase M1. Por tanto, no se puede descartar la presencia de trazas de fase M1 en el resto de catalizadores con Nb.

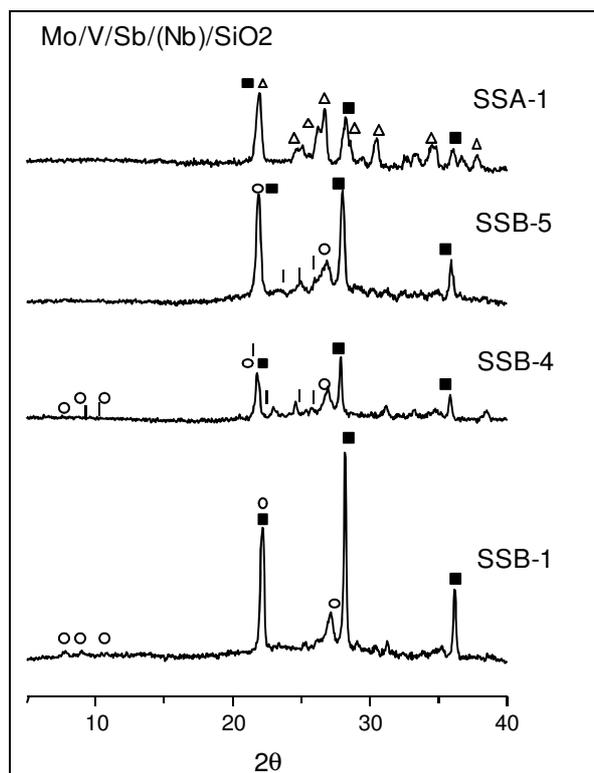


Figura 17.- Difractogramas de rayos X de los materiales Mo/V/Sb/(Nb)/SiO<sub>2</sub> activados a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub>. Símbolos: (○) M1, (■) M2, (▣) (V<sub>0.07</sub>Mo<sub>0.93</sub>)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> y (△) Sb<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>31</sub>.

### 3.1.1. Catalizadores con wolframio (WO<sub>x</sub> y WVO<sub>x</sub>)

En la **Figura 18** se presentan los difractogramas de rayos X de los catalizadores óxidos de W-O y W-V-O, activados térmicamente a 600 °C en flujo de N<sub>2</sub>. Los difractogramas son similares a los observados para otros bronce de wolframio reportados en la bibliografía [145], observándose reflexiones a  $2\theta = 23.0^\circ, 24.25^\circ, 27.22^\circ, 28.23^\circ, 33.95^\circ, 36.92^\circ, 43.13^\circ, 44.90^\circ, 49.66^\circ, 55.90^\circ$  y  $58.27^\circ$ , las cuales se han asociado a la estructura del bronce de wolframio hexagonal (HTB) [JCPDS: 33-1387]. Aunque en estos catalizadores no se observa la presencia de otras fases cristalinas distintas al HTB, los DRX de las muestras difieren en la intensidad relativa de las reflexiones de esta fase, las cuales varían en función del contenido en vanadio del óxido de wolframio preparado. Así, el catalizador W<sub>1</sub>V<sub>0.2</sub> presenta reflexiones significativamente más intensas que en el caso del catalizador WO<sub>x</sub>, lo que sugiere que la introducción de vanadio en la estructura del óxido de wolframio favorece un aumento de la estabilidad y de la cristalinidad de la estructura HTB.

Los materiales de óxido de wolframio con estructura de bronce hexagonal, ya se preparaban hace más de cinco décadas. Magneli [132] describió la estructura de los bronce de wolframio hexagonal M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, (M= K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup>) los cuales se preparaban por mezclas en caliente de WO<sub>3</sub> con wolframatos de K, Rb ó Cs en atmosfera reductora.

En estos materiales sometidos a elevadas temperaturas, se produce una compensación de carga, la carga negativa, debida a los átomos de wolframio pentavalente, donde la fórmula general podría ser escrita como  $M_xW_{6-x}O_3$ . El tipo de estructura que se forma depende del catión que ocupa las posiciones de los túneles, por lo que en general, los cationes pequeños (como  $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ) favorecen la formación de bronce cúbicos, los cationes intermedios (como el  $Na^+$ ) favorecen la formación de bronce tetragonales y los cationes de mayor tamaño (como  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ba^{2+}$ ) favorecen la formación de estructuras hexagonales.

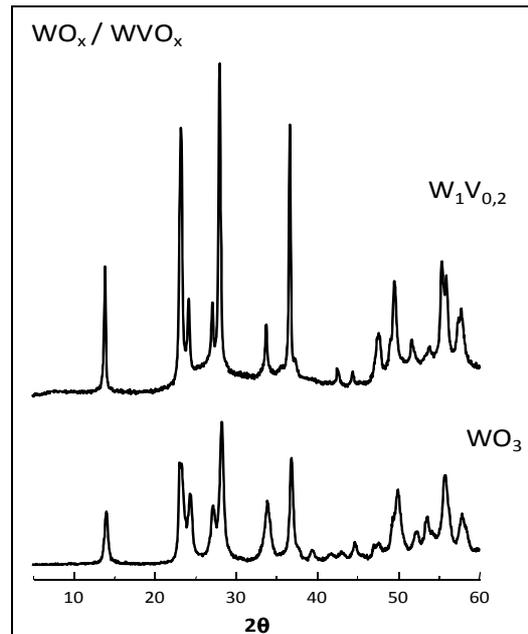


Figura 18.- DRX de los catalizadores de óxido de W con o sin V [133].

Estos materiales bronce de elevada temperatura tienen una insignificante capacidad de intercambio iónico y no pueden ser hidratados. En la **Figura 19** se muestra una simulación de la estructura cristalina de un material de bronce de wolframio hexagonal. Esta estructura se caracteriza por la presencia de canales hexagonales ocupados por iones amonio (en los catalizadores antes de calcinar) y vacíos (en los catalizadores calcinados).

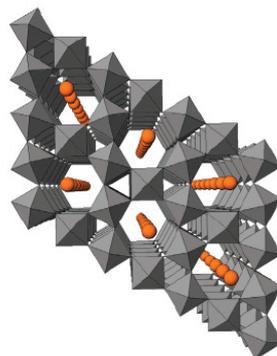


Figura 19.- Estructura de un óxido de wolframio microporoso con estructura bronce de wolframio hexagonal [133]

### 3.1.2. Conclusiones

En resumen, la síntesis de catalizadores MoVSbO con o sin sílice lleva a la formación de la fase cristalina denominada M2 (con estructura HTB), aunque dependiendo del procedimiento de síntesis y/o la relación Mo/Sb de síntesis favorece la formación minoritaria de otras fases cristalinas.

En el caso de los catalizadores MoVSbO soportados en sílice se observa de forma mayoritaria la formación de la fase M2, excepto en el caso del catalizador SSA-1 se observa de forma mayoritaria la presencia de la fase  $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ .

Sin embargo, la incorporación de Nb o Cs modifica en parte la naturaleza de las fases cristalinas. Así se observa que la incorporación de Nb favorece, aunque de forma minoritaria, la formación de la fase M1, siendo la fase M2 la mayoritaria. La presencia de oxalato (proveniente del oxalato de niobio) puede favorecer una cierta reducción del gel de síntesis favoreciendo la formación de la fase M1.

En el caso de la incorporación de Cs se favorece la formación de fases cristalinas de Cs con Mo y/o V, y sólo en el catalizador con poco Cs se observa la presencia de la fase M1.

Por otro lado, y tal y como se ha descrito previamente en el apartado 3.1.2, los catalizadores  $\text{WO}_x$  y  $\text{WV}_{0.2}\text{O}_x$  presenta una estructura de bronce hexagonal (HTB, hexagonal tungsten bronze).

Es importante indicar, que en todos los casos no se han observado cambios apreciables en los difractogramas de rayos X de los catalizadores después de reacción.

### 3.2. Resultados catalíticos

Para el estudio de las propiedades catalíticas de los materiales presentados en los apartados anteriores (3.1.1. y 3.1.2.), se han elegido, como reacción test, la transformación de metanol en presencia de  $\text{O}_2$ . Esto nos puede permitir conocer no sólo las propiedades catalíticas para la oxidación parcial de metanol a formaldehído (reacción que se lleva a cabo en presencia de oxígeno molecular) sino, también, conocer cómo pueden funcionar centros ácidos en condiciones de oxidación parcial. Para ello se ha empleado un reactor de lecho fijo (tal y como se describe en la parte experimental). Las condiciones de reacción usadas en este estudio han sido las siguientes: i) masa de catalizador: 100 mg; ii), alimentación de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2$ , con una relación molar (en %) de 6:13:81 respectivamente; iii) flujo total de los gases de 100 ml/min. Las líneas de conducción tanto a la entrada como a la salida del reactor, se mantuvieron calefactadas a 150 °C, variando tan solo la temperatura del lecho catalítico.

### 3.2.1. Catalizadores MoVSb

En la **Tabla 7** se muestra, de forma comparativa, los resultados de actividad catalítica para la transformación de metanol, en presencia de oxígeno, de los materiales de MoVSbO. Se puede observar la formación mayoritaria de formaldehído (con selectividades superiores al 90%), y óxidos de carbono. Sólo se observaron trazas de dimetiléter, dimetoximetano y formiato de metilo.

**Tabla 7.- Resultados catalíticos para los catalizadores basados en MoVSb**

Muestras	Catalizador	T <sub>reacción</sub> (° C)	X <sup>a</sup> (%)	Selectividad (%)				
				HCHO <sup>b</sup>	DME <sup>c</sup>	FM <sup>d</sup>	DMM <sup>e</sup>	CO <sub>x</sub> <sup>f</sup>
<b>SA-1</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,15</sub> O <sub>n</sub>	277	14,2	94,0	1,3	1,0	3,4	0,3
		302	29,1	96,2	1,1	0,8	1,3	0,5
		326	40,6	96,4	1,0	0,6	1,5	0,6
		358	66,1	97,9	0,5	0,3	0,5	0,8
		373	68,8	98,2	0,5	0,2	0,2	0,9
<b>SA-4</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,10</sub> O <sub>n</sub>	325	33,8	95,6	1,5	0,5	1,6	0,7
		370	60,2	97,3	0,8	0,2	0,8	1,0
		394	69,6	97,1	0,5	0,1	0,6	1,6

<sup>a</sup>X = Conversión de metanol; <sup>b</sup>HCHO = Formaldehído, <sup>c</sup>DME = Dimetiléter, <sup>d</sup>FM = Formiato de metilo, <sup>e</sup>DMM = Dimetoximetano; <sup>f</sup>CO<sub>x</sub> = CO<sub>2</sub> + CO.

### 3.2.2. Catalizadores máxicos MoVSbX (X = Cs<sup>+</sup>, Nb<sup>2+</sup>)

En la **Tabla 8** se muestran los resultados de actividad catalítica para los materiales de MoVSbCs producidos durante la reacción de oxidación de metanol. Se puede observar la formación mayoritaria de formaldehído (con selectividades superiores al 90%), y óxidos de carbono. Sólo se observaron trazas de dimetiléter, dimetoximetano y formiato metilo.

**Tabla 8.- Resultados catalíticos para los catalizadores basados en MoVSbCs**

Muestras	Catalizador	T <sub>reacción</sub> (° C)	X <sup>a</sup> (%)	Selectividad (%)				
				HCHO <sup>b</sup>	DME <sup>c</sup>	FM <sup>d</sup>	DMM <sup>e</sup>	CO <sub>x</sub> <sup>f</sup>
<b>SB-1</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,10</sub> Cs <sub>0,05</sub> O <sub>n</sub>	200	2,1	96,9	0,0	0,0	1,9	1,2
		295	7,1	93,2	0,9	0,5	3,4	2,0
		354	29,9	95,9	0,2	0,2	1,5	2,2
		409	56,4	95,0	0,1	0,1	0,6	4,2
<b>SB-3</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,05</sub> Cs <sub>0,10</sub> O <sub>n</sub>	200	0,1	0,0	0,0	0,0	74,9	25,1
		295	6,0	91,1	0,9	0,4	5,8	1,8
		354	21,6	94,6	0,3	0,2	3,7	1,3
		409	48,5	95,9	0,1	0,1	1,3	2,6

<sup>a</sup>X = Conversión de metanol; <sup>b</sup>HCHO = Formaldehído, <sup>c</sup>DME = Dimetiléter, <sup>d</sup>FM = Formiato de metilo, <sup>e</sup>DMM = Dimetoximetano; <sup>f</sup>CO<sub>x</sub> = CO<sub>2</sub> + CO.

En la **Tabla 9** se muestran los resultados catalíticos, para los materiales de MoVSbNb, producidos durante la reacción de oxidación de metanol. Se puede observar la formación mayoritaria de formaldehído (con selectividades superiores al 90%), y óxidos de carbono. Sólo se observaron trazas de dimetiléter, dimetoximetano y formiato de metilo.

En este caso, y dado que se alcanzaron conversiones de metanol elevados, se observa una mayor formación de óxidos de carbón, provenientes de la combustión parcial de los productos parcialmente oxidados.

**Tabla 9.- Resultados catalíticos para los catalizadores basados en MoVSbNb**

Muestras	Catalizador	T <sub>reacción</sub> (° C)	X <sup>a</sup> (%)	Selectividad (%)				
				HCHO <sup>b</sup>	DME <sup>c</sup>	FM <sup>d</sup>	DMM <sup>e</sup>	CO <sub>x</sub> <sup>f</sup>
<b>SB-2</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub>	295	7,3	95,1	0,8	0,7	3,1	0,4
		354	32,4	98,2	0,3	0,3	1,0	0,3
		409	57,2	98,2	0,1	0,1	0,9	0,7
<b>SB-4</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub>	229	3,3	58,1	4,8	2,0	34,1	1,1
		276	14,6	89,7	3,3	1,7	3,6	1,6
		295	34,6	94,0	1,8	0,9	1,1	2,2
		301	36,8	94,2	1,5	0,9	1,1	2,3
		316	49,3	92,9	1,2	0,7	1,0	4,3
		354	83,9	88,0	0,4	0,2	0,1	11,2

<sup>a</sup>X = Conversión de metanol; <sup>b</sup>HCHO = Formaldehído, <sup>c</sup>DME = Dimetiléter, <sup>d</sup>FM = Formiato de metilo, <sup>e</sup>DMM = Dimetoximetano; <sup>f</sup>CO<sub>x</sub> = CO<sub>2</sub> + CO.

### 3.2.3. Catalizadores MoVSb(Nb)/SiO<sub>2</sub> soportados

En la **Tabla 10** se muestran, de forma comparativa, los resultados catalíticos durante la reacción de oxidación de metanol con los materiales soportados en sílice, con o sin niobio (de MoVSb(Nb)/SiO<sub>2</sub>), producidos.

En general., se puede observar la formación mayoritaria de formaldehído (con selectividades superiores al 90%), y óxidos de carbono. Sólo se observaron trazas de dimetiléter, dimetoximetano y formiato de metilo.

Sin embargo, y a diferencia con los catalizadores no soportados, se observa una mayor formación de óxidos de carbón, provenientes de la combustión parcial de los productos parcialmente oxidados, para conversiones del 50 %. Estos resultados sugieren que, aunque son selectivos para la formación de formaldehído, también favorecen la oxidación posterior de formaldehído a óxidos de carbono.

Por otro lado, también se observan selectividades más altas a dimetoximetano a temperaturas de reacción bajas, sugiriendo la presencia de centros ácidos. Estos también podrían facilitar la reacción de combustión de los productos parcialmente oxidados a altas temperaturas.

Por tanto, y dado que estos materiales presentan la fase M1, se podría concluir que esta fase no es excesivamente selectiva para la formación de formaldehído.

**Tabla 10.- Resultados catalíticos para los catalizadores basados en MoVsb(Nb)/SiO<sub>2</sub>**

Muestras	Catalizador	T <sub>reacción</sub> (° C)	X <sup>a</sup> (%)	Selectividad (%)				
				HCHO <sup>b</sup>	DME <sup>c</sup>	FM <sup>d</sup>	DMM <sup>e</sup>	CO <sub>x</sub> <sup>f</sup>
<b>SSA-1</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> On/SiO <sub>2</sub>	294	2,6	92,8	1,2	1,0	3,1	1,9
		351	8,2	94,4	0,8	0,6	2,8	1,4
		420	29,6	95,8	0,4	0,2	2,8	0,8
<b>SSB-2</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> On/SiO <sub>2</sub>	246	0,1	0,0	0,0	0,0	61,9	38,1
		293	3,5	89,4	0,7	0,9	6,3	2,6
		351	16,1	91,1	0,3	0,3	3,6	4,8
		396	34,0	84,2	0,2	0,2	3,2	12,2
<b>SSB-3</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> On/SiO <sub>2</sub>	294	6,5	93,9	0,6	0,9	3,4	1,1
		353	21,3	92,4	0,3	0,3	2,1	4,9
		398	40,6	86,1	0,2	0,1	1,3	12,3
		435	57,3	75,1	0,1	0,1	0,8	23,9
<b>SSB-5</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,09</sub> On/SiO <sub>2</sub>	294	2,0	84,4	2,0	1,8	7,1	4,6
		353	16,7	90,7	0,4	0,4	2,0	6,4
		424	45,9	70,8	0,1	0,1	1,0	27,9

<sup>a</sup>X = Conversión de metanol; <sup>b</sup>HCHO = Formaldehído, <sup>c</sup>DME = Dimetiléter, <sup>d</sup>FM = Formiato de metilo, <sup>e</sup>DMM = Dimetoximetano; <sup>f</sup>CO<sub>x</sub> = CO<sub>2</sub> + CO.

### 3.2.4. Catalizadores con wolframio (WO<sub>x</sub> y WVO<sub>x</sub>)

La **Tabla 11** muestra los resultados de actividad catalítica para los materiales de wolframio producidos durante la reacción de oxidación de metanol. A diferencia de los catalizadores anteriores se observa una menor formación de formaldehído y una mayor formación de dimetiléter y óxidos de carbono.

Tabla 11.- Resultados catalíticos para los catalizadores basados en WO<sub>x</sub> y WVO<sub>x</sub>

Catalizador	T <sub>reacción</sub> (° C)	X (%)	Selectividad (%)				
			HCHO	DME	FM	DMM	CO <sub>x</sub>
WO <sub>3</sub>	251	5,4	38,3	57,9	0,3	1,6	1,9
	342	30,6	10,9	86,4	0,0	0,0	2,6
	365	43,5	12,6	85,1	0,0	0,0	2,3
	401	56,9	28,5	69,1	0,1	0,0	2,3
W <sub>1</sub> V <sub>0,2</sub>	242	5,4	54,4	23,7	1,7	17,0	3,3
	266	7,1	42,6	44,6	1,5	8,8	2,5
	305	26,1	66,9	28,7	0,5	1,4	2,5
W <sub>1</sub> V <sub>0,4</sub>	181	5,1	57,8	8,8	0,9	30,4	2,1
	259	15,2	69,8	19,8	2,1	3,3	5,1
	284	38,1	77,6	12,9	0,7	0,5	8,3

<sup>a</sup>X = Conversión de metanol; <sup>b</sup>HCHO = Formaldehído, <sup>c</sup>DME = Dimetiléter, <sup>d</sup>FM = Formiato de metilo, <sup>e</sup>DMM = Dimetoximetano; <sup>f</sup>CO<sub>x</sub> = CO<sub>2</sub> + CO.

### 3.2.5. Estudio de las propiedades catalíticas en la transformación de metanol en presencia de O<sub>2</sub>

Los resultados de conversión de metanol y la selectividad a los productos de reacción a diferentes temperaturas de reacción con los diferentes catalizadores estudiados se muestran en las **Tablas 7 a 11**.

En el caso de los materiales con antimonio se observa, de forma mayoritaria, la formación de formaldehído (con selectividades superiores al 90%). Debemos señalar la formación de di-metoxi-metano, a muy bajas conversiones de metanol, proveniente de la presencia de centros ácidos muy débiles en el catalizador. En todos los casos la selectividad a di-metoxi-metano, disminuye con la temperatura de reacción (o con la conversión de metanol). La formación de óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>) fue en todos los casos muy pequeñas, aunque mayor a elevadas temperaturas.

Sin embargo, si se observan diferencias en cuanto a la actividad catalítica de estos materiales. En las **Figuras 21, 23, 25 y 27** se muestran de forma comparativa la evolución de la conversión de metanol con la temperatura de reacción de los catalizadores más representativos de cada grupo: MoVSb, MoVSbCs, MoVSbNb y MoVSbNb/SiO<sub>2</sub>. En todos los casos se observa un incremento de la conversión con la temperatura. Por otro lado no se ha observado variaciones apreciables de la conversión con el tiempo de reacción (hasta 3 h en algunos casos), por lo que se puede descartar la desactivación de estos catalizadores, al menos en las condiciones de reacción empleadas.

Por otro lado, y tal y como se puede observar en las **Tablas 7 a 10**, y si consideramos la temperatura de reacción de 350 °C, la actividad catalítica de los catalizadores sin soportar disminuye de acuerdo con la secuencia siguiente: SB-4 > SA-1 > SA-4 > SB-2 > SB-3 > SB-1.

En las **Figuras 22, 24, 26 y 28** se muestran de forma comparativa la evolución de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción con la temperatura de reacción de los catalizadores más representativos de cada grupo: MoVSb, MoVSbCs, MoVSbNb y MoVSbNb/SiO<sub>2</sub>, respectivamente. En todos los casos se observa una selectividad muy alta a formaldehído. Además la selectividad no varía con la conversión de metanol, excepto a altas temperaturas. Por tanto podemos concluir que el formaldehído es un producto primario inestable.

Por el contrario, la formación de óxidos de carbono ha sido muy baja, si bien la selectividad a óxidos de carbono, en especial monóxido de carbono, aumenta con la conversión de metanol, de forma inversa a la variación de la selectividad a formaldehído. Por tanto, los óxidos de carbono son productos primarios (muy minoritarios) y secundarios (en especial CO). La formación de otros compuestos tales como dimetoximetano es muy minoritaria.

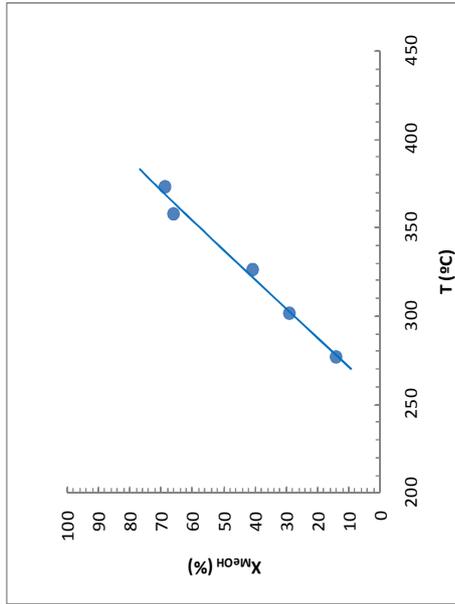


Figura 21.- Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción.

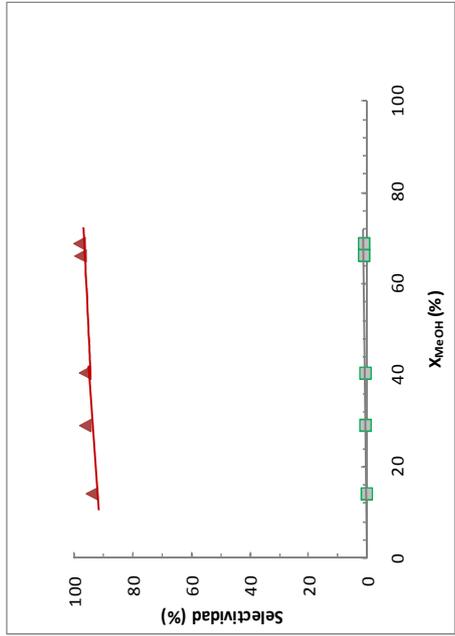


Figura 22.- Variación de la selectividad de los productos mayoritarios de reacción con la conversión de metanol. Símbolos: (▲) CH<sub>2</sub>O, (■) CO<sub>x</sub>.

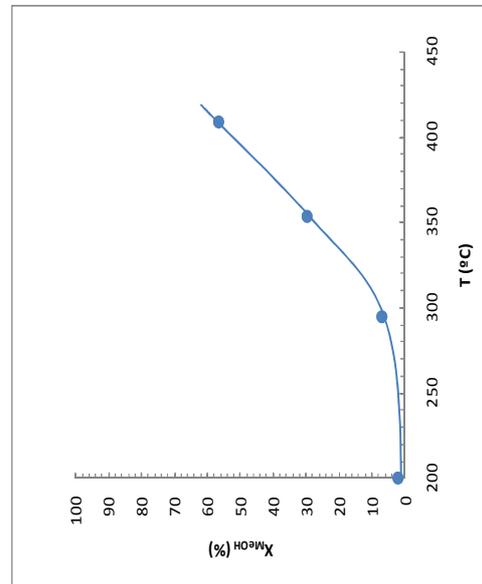


Figura 23.- Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción.

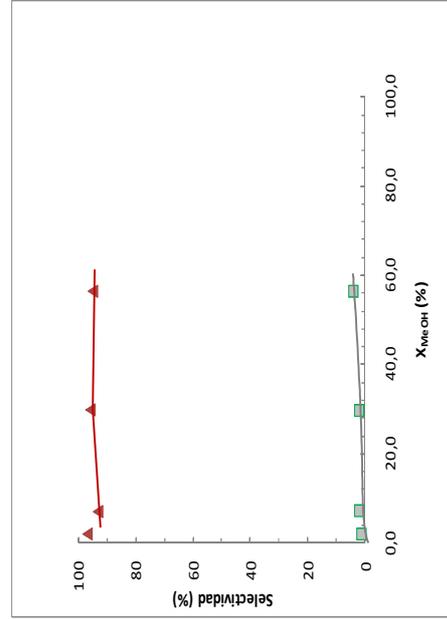


Figura 24.- Variación de la selectividad de los productos mayoritarios de reacción con la conversión de metanol. Símbolos: (▲) CH<sub>2</sub>O, (■) CO<sub>x</sub>.

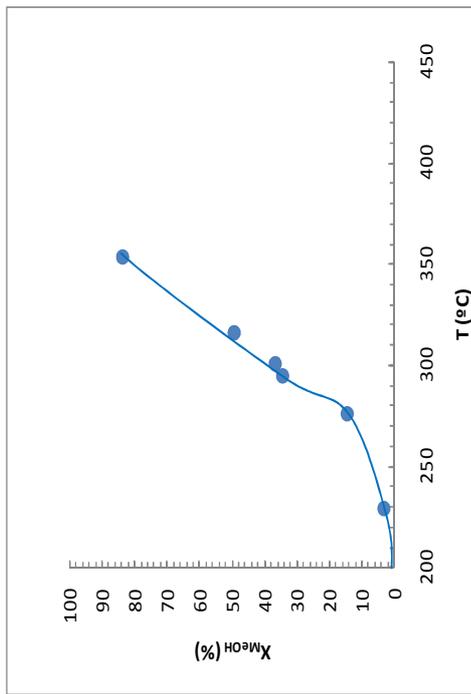


Figura 25.- Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción.

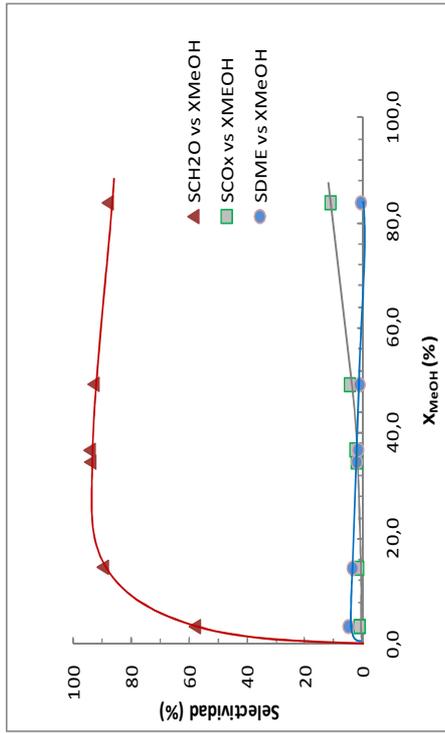


Figura 26.- Variación de la selectividad de los productos mayoritarios de reacción con la conversión de metanol. Símbolos: (▲) CH<sub>2</sub>O, (■) CO<sub>x</sub>, (●) DME.

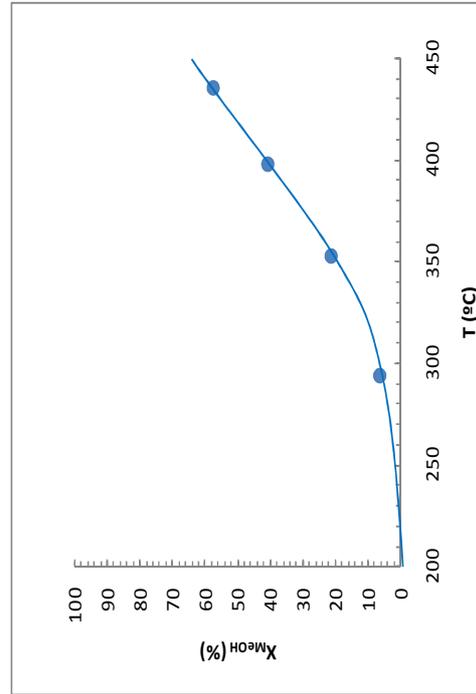


Figura 27.- Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción.

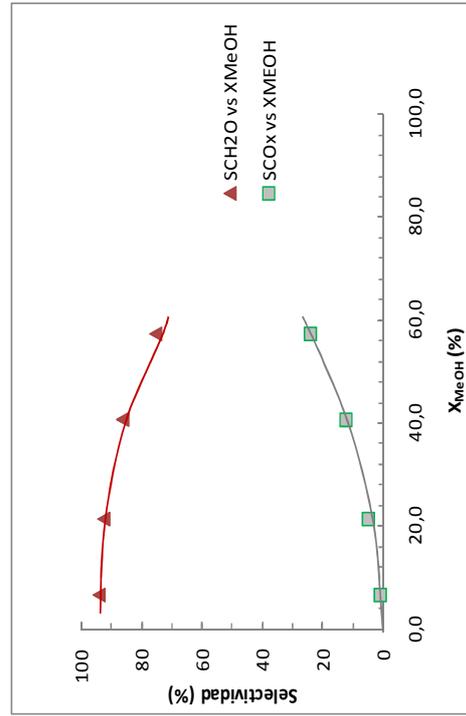


Figura 28.- Variación de la selectividad de los productos mayoritarios de reacción con la conversión de. Símbolos: (▲) CH<sub>2</sub>O, (■) CO<sub>x</sub>.

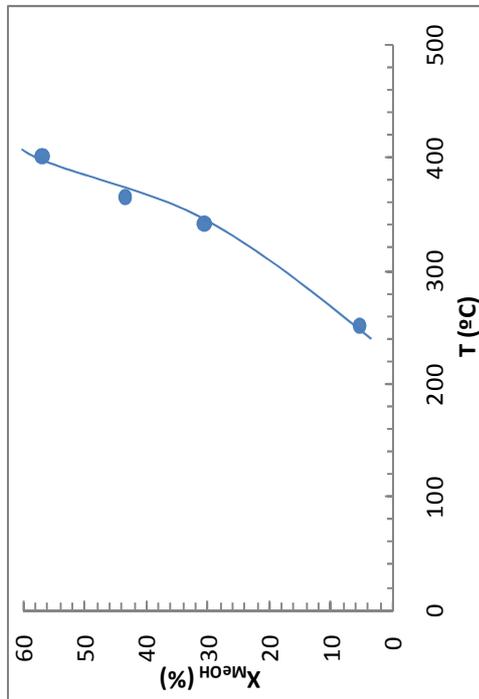


Figura 31.- Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción.

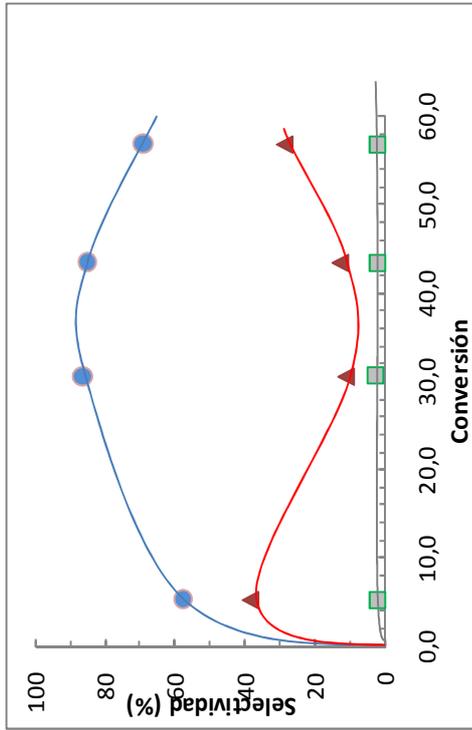


Figura 32.- Variación de la selectividad de los productos mayoritarios de reacción con la conversión de metanol. Símbolos: (▲) CH<sub>2</sub>O, (■) CO<sub>x</sub>, (●) DME.

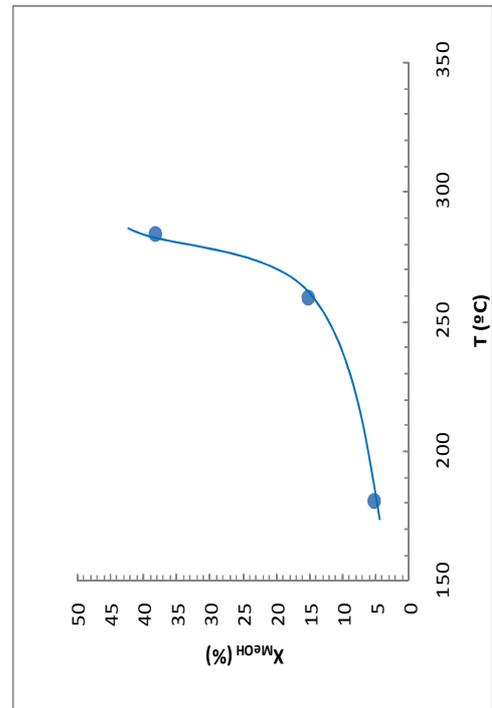


Figura 29.- Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción.

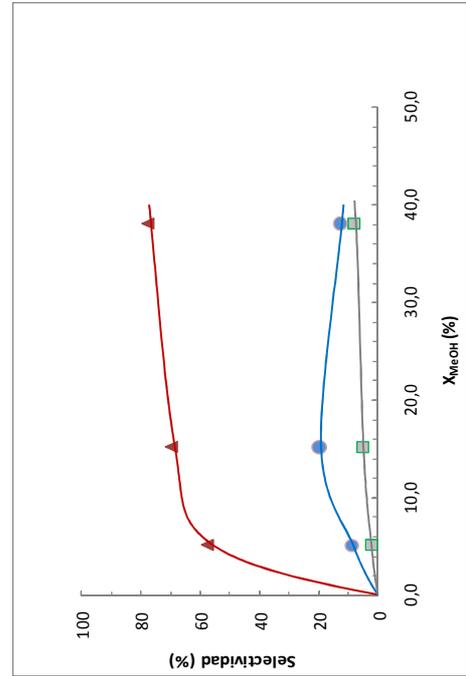


Figura 30.- Variación de la selectividad de los productos mayoritarios de reacción con la conversión de metanol. Símbolos: (▲) CH<sub>2</sub>O, (■) CO<sub>x</sub>, (●) DME.

Cabe destacar que en el caso de los catalizadores con niobio (no soportados ó soportados en sílice) existe cierta degradación del formaldehído con la conversión de metanol, que es mucho más significativa que la observada en los otros catalizadores. Estos materiales han sido en los que se ha observado las mayores selectividades a CO (inferiores al 10%).

En vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que tanto la fase M2 (con estructura HTB) como la fase  $Sb_2Mo_{10}O_{31}$  son activas y selectivas en la oxidación parcial de metanol a formaldehído. Sin embargo, no está claro el posible papel de la fase M1, dado que ha sido una minoritaria. Sin embargo, sólo en los catalizadores en los que se observó la fase M1 (en los catalizadores con Nb) se observó una mayor degradación de formaldehído.

En el caso de los catalizadores soportados en sílice (**Tabla 10**), la conversión de metanol es inferior a los correspondientes catalizadores sin soportar (**Tablas 7-9**). Sin embargo, este descenso de actividad catalítica no puede sólo achacarse a una disminución de fase activa (un 60% del catalizador sin soportar), dado que la actividad catalítica observada es muy inferior. Sin embargo el comportamiento de estos catalizadores respecto a la selectividad a formaldehído fue similar a la observada en los catalizadores sin soportar.

En la **Tabla 11** se muestran los resultados catalíticos para la transformación de metanol en presencia de oxígeno obtenidos para los materiales con wolframio (con o sin vanadio) que presentan la estructura HTB.

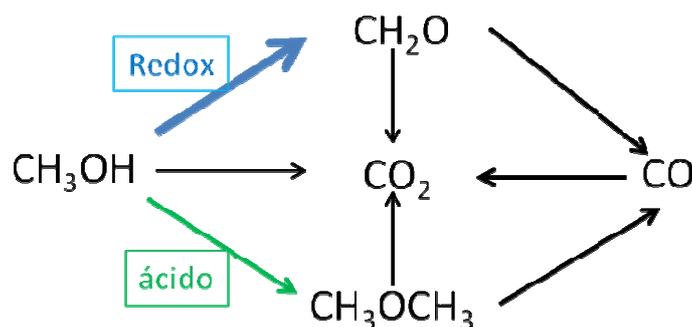
En el caso del catalizador  $WO_x$ , se observa la formación de dimetiléter (como producto de reacción más importante), y de formaldehído (minoritario y a altas temperaturas). La formación de dimetil-eter se debe producir en los centros ácidos que tiene el catalizador, mientras que la formación de formaldehído podría deberse a la presencia minoritaria de especies  $W^{5+}$ , detectadas previamente por XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos).

La distribución de productos de reacción es diferente en el caso del catalizador con vanadio ( $WV_{0.2}O_x$ ). Se observa una reducción drástica en la formación de dimetiléter y una mayor formación de formaldehído. Sin embargo la selectividad a formaldehído ha sido inferior a la observada con los catalizadores Mo-V-Sb o Mo-V-Sb-X (X puede ser Cs, Nb o  $SiO_2$ ).

Al considerar las propiedades, la diferencia más significativa entre los materiales Mo/V/Sb (con o sin Nb) que presentan la fase M2 (con estructura HTB) y los materiales con wolframio (con o sin vanadio) que también presentan una estructura HTB, es que mientras en los últimos, los canales hexagonales están vacíos (y presentan centros ácidos [145]), la fase M2 con Mo-V-Sb tiene los canales hexagonales ocupados con átomos de antimonio (no presentando centros ácidos).

La ausencia de centros ácidos favorece la obtención de altas selectividades a formaldehído, mediante un mecanismo redox, tal y como se observa en los catalizadores Mo-V-Sb. En este caso, y teniendo en cuenta la literatura, los centros activos podrían ser tanto las especies vanadio [138, 143, 144] como las especies molibdeno [134, 135, 137, 140, 141, 142]. Sin embargo, en presencia de centros ácidos, se observa la transformación de metanol por catálisis ácida, observándose claramente la formación de dimetiléter en los catalizadores con wolframio.

Otro aspecto de interés es la posible competitividad entre la catálisis ácida y la catálisis redox cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de  $O_2$ . En efecto, en los resultados catalíticos con el catalizador  $WV_{0.2}O_x$ , material que presenta ambos tipos de centros [145], se observa una situación intermedia entre los resultados obtenidos con los catalizadores Mo-V-Sb (formación de formaldehído por catálisis redox) y los obtenidos para el catalizador  $WO_x$  (formación de dimetiléter por catálisis ácida). Por tanto el esquema global de reacción para la transformación de metanol en presencia de  $O_2$  podría ser el mostrado en la **Figura 20**.



**Figura 20.-** Esquema de reacción en la transformación de metanol en presencia de oxígeno.

Sin embargo, aparentemente, la presencia de centros ácidos no tiene un efecto importante sobre la descomposición de formaldehído, dado que, a medida que aumenta la conversión de metanol aumenta también la selectividad a formaldehído. Por otro lado, la selectividad a dimetiléter muestra un máximo. Esto probablemente indica que la velocidad de reacción para la formación de dimetiléter ( $V_{DME}$ ) es menor que la velocidad de formación de formaldehído ( $V_{FOR}$ ) y que la relación  $V_{FOR}/V_{DME}$  aumenta con la temperatura de reacción.

En el caso del catalizador sin vanadio ( $WO_x$ ) se observa una selectividad a formaldehído muy baja y cierta estabilidad del dimetiléter, cuando aumenta la conversión de metanol.

### 3.2.6. Cálculo de los coeficientes de temperatura

Aplicando la ecuación de Arrhenius a los resultados obtenidos en la transformación de metanol, obtenemos los valores de energía de activación para cada catalizador probado en la reacción de oxidación de metanol, teniendo en cuenta las conversiones y temperaturas del lecho catalítico.

$$X = e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \rightarrow \ln(X) = -\frac{E_a}{R} + \frac{1}{T}$$

Dados que, en nuestro caso se han empleado los resultados de la conversión de metanol, los valores obtenidos sólo se pueden considerar como coeficientes de temperatura, aunque estos valores no deberían ser muy diferentes a los de las energías de activación. Así, los resultados obtenidos para los diferentes catalizadores estudiados se muestran en la **Tabla 12**.

**Tabla 12.- Coeficientes de temperatura para la oxidación de metanol a formaldehído.**

	<b>Catalizador</b>	<b>Ea (kJ/mol)</b>
<b>SA-1</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,15</sub> O <sub>n</sub>	54,1
<b>SA-4</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,10</sub> O <sub>n</sub>	35,7
<b>SB-1</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,10</sub> Cs <sub>0,05</sub> O <sub>n</sub>	59,1
<b>SB-3</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,05</sub> Cs <sub>0,10</sub> O <sub>n</sub>	59,3
<b>SB-2</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub>	58,8
<b>SB-4</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub>	70,8
<b>SSB-5</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	78,7
<b>SSB-2</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	70,4
<b>SSB-3</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,26</sub> Nb <sub>0,09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	55,8
<b>SSA-1</b>	Mo <sub>1</sub> V <sub>0,23</sub> Sb <sub>0,16</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub>	63,0
<b>WO<sub>3</sub></b>	WO <sub>x</sub>	47,8
<b>W<sub>1</sub>V<sub>0,2</sub></b>	W <sub>1</sub> V <sub>0,2</sub> O <sub>x</sub>	63,8
<b>W<sub>1</sub>V<sub>0,5</sub></b>	W <sub>1</sub> V <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub>	69,7

Estos resultados son similares a los obtenidos recientemente en otros catalizadores basados en óxidos mixtos, tales como los comerciales de Fe-Mo citados en bibliografía [146]. Scwedock et al. [147] realizó un estudio completo a diferentes condiciones de operación, sobre la oxidación parcial de metanol en un reactor de lecho empaquetado, concluyendo que los valores de energía de activación obtenidos, se situaban en torno 42-71 kJ/mol, teniendo en cuenta en la expresión cinética redox, la formación de CO [146, 147].

## CONCLUSIONES

En resumen, la síntesis de catalizadores MoVSbO con o sin sílice lleva a la formación de la fase cristalina denominada M2 (con estructura HTB), aunque dependiendo del procedimiento de síntesis y/o la relación Mo/Sb de síntesis favorece la formación minoritaria de otras fases cristalinas.

En el caso de los catalizadores MoVSbO soportados en sílice se observa de forma mayoritaria la formación de la fase M2, excepto en el caso del catalizador SSA-1 se observa de forma mayoritaria la presencia de la fase  $Sb_2Mo_{10}O_{31}$ . Sin embargo, la incorporación de Nb o Cs modifica en parte la naturaleza de las fases cristalinas.

Por otra parte, la presencia de oxalato puede favorecer una cierta reducción del gel de síntesis favoreciendo la formación de la fase M1.

Aunque la fase M2 de catalizadores MoVSbO es similar a la observada en los catalizadores  $WO_x$  y  $WV_{0.2}O_x$  presenta una estructura de bronce hexagonal (HTB, hexagonal tungsten bronze), la diferencia más importante está en el hecho de que la fase M2 tiene los canales hexagonales ocupados por iones  $Sb^{3+}$  y/o  $Sb^{5+}$ , mientras que en los catalizadores  $WVO_x$  estos canales están vacíos (mostrando centros ácidos).

Ambos materiales presentan, por otro lado centros redox, excepto en el caso del catalizador  $WO_x$ .

Por otro lado, los resultados catalíticos para la transformación de metanol en presencia de oxígeno muestran resultados muy diferentes dependiendo de la naturaleza de los catalizadores.

En óxidos de Mo-V-Sb (con o sin Nb), mássicos o soportados, se observa la formación mayoritaria de formaldehído, indicando que en estos catalizadores existen mayoritariamente centros redox selectivos para esta reacción.

Sólo en aquellos materiales que presentaban la fase M1 (materiales con Nb) se observa una mayor degradación de formaldehído (y la mayor formación de óxidos de carbono), lo que puede sugerir la presencia de centros ácidos de fortaleza ácida moderada. Sin embargo, este aspecto se estudiará en una etapa siguiente.

Los resultados catalíticos llevados a cabo con materiales  $WO_x$  o  $WV_2O_x$  sugieren que es posible estudiar en un mismo experimento las propiedades de centros redox y centros ácidos. En efecto, el aumento del número de centros redox favorece un aumento de la

selectividad a productos de oxidación parcial (especialmente formaldehído) y un descenso de la selectividad a productos formados en centros ácidos (especialmente dimetiléter).

Por tanto, los resultados catalíticos obtenidos en esta reacción pueden emplearse para hacer una primera valoración (en condiciones de reacción) de la actividad catalítica de centros ácidos y centros redox. Aunque se deberán estudiar a la vez de comparar los resultados catalíticos con características físico-químicas.

## REFERENCIAS

- (1) George W. Huber, Sara Iborra and Avelino Corma, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4044-4098.
- (2) Benjamín S.E., Apuntes Química Industrial, Ing. Química, (2008-2009) Univ. Valencia.
- (3) Farrauto, R. J.; Bartholomew, C. *Introduction to Industrial Catalytic Processes*; Chapman & Hall, London, UK, **1997**.
- (4) W. Vermeiren, J.-P. Gilson, *Top Catal.*, **2009**, *52*, 1131–1161.
- (5) Chinchén, G. C.; Denny, P. J.; Jennings, J. R.; Spencer, M. S.; Waugh, K. C. *Appl. Catal.*, **1988**, *36*, 1.
- (6) Liu, G.; Willcox, D.; Garland, M.; Kung, H. H. *J. Catal.*, **1984**, *90*, 139.
- (7) Klier, K. *Adv. Catal.*, **1982**, *31*, 243.
- (8) Greeley, J.; Gokhale, A. A.; Kreuser, J.; Dumesic, J. A.; Topsoe, H.; Topsoe, N. Y.; Mavrikakis, M. *J. Catal.*, **2003**, *213*, 63.
- (9) Klier, K.; Chatikavanij, V.; Herman, R. G.; Simmons, G. W. *J. Catal.*, **1982**, *74*, 343.
- (10) Reed, T. B.; Lerner, R. M. *Science*, **1973**, *182*, 1299.
- (11) Klausmeier, R. F.; Billick, I. F. *Energy Fuels*, **1993**, *7*, 27.
- (12) Specht, M.; Staiss, F.; Bandi, A.; Weimer, T. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, *23*, 387.
- (13) Arico, A. S.; Srinivasan, S.; Antonucci, V. *Fuel Cells*, **2001**, *1*, 133.
- (14) Dillon, R.; Srinivasan, S.; Arico, A. S.; Antonucci, V. *J. Power Sources*, **2004**, *127*, 112.
- (15) Brown, L. F. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, *26*, 381.
- (16) Rostrup-Nielsen, J. R. *Catal. Today*, **2002**, *71*, 243.
- (17) Rostrup-Nielsen, J. R. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **2004**, *46*, 247.
- (18) Xiaojun Hu, Shiyang Chang, Jingjie Li, Yining Qin, *Energy* **35**, **2010**, 4289–4301.
- (19) A. Mansur, M. Masih, Khaled Albinali, Lurion De Mello, *Energy Policy* **38**, **2010**, 1372–1378.
- (20) Jean-Luc Dubois; *Catalysis Today* **99**, **2005**, 5-14.
- (21) J.F. Walker, Formaldehyde, Reinhold, New York, **1964**.
- (22) T. H. Kim et al., *Catal. Lett.*, **2004**, *98*, 161.
- (23) A. P. V. Soares, M. Farinha Portela, A. Kiennemann, *Catal. Rev.*, **2005**, *47* (1), 125.
- (24) G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Appl. Catal., A* **2004**, *266*, 257.
- (25) M. Qian, M. A. Liauw, G. Emig, *Appl. Catal., A* **2003**, *238*, 211.
- (26) Gholamreza Moradi, Javad Ahmadpour, Mahdi Nazari, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *4*, 7672-7679.
- (27) Yu. I. Pyatnitskii, P.E. Strizhak, and N.K. Lunev, *Theor. and Exp. Chemistry*, Vol. 45, No. 5, **2009**.
- (28) Arcoumanis, C.; Bae, C.; Crookes, R.; Kinoshita, E. *Fuel*, **2008**, *87*, 1014.
- (29) George A. Olah, Alain Goepfert, and G. K. Surya Prakash, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 487–498.
- (30) Mario Marchionna, Renata Patrini, Domenico Sanfilippo, Gabriele Migliavacca, *Fuel Processing Technology*, **89**, **2008**, 1255-1261.
- (31) Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup, Howard L. Greene, *Journal of Power Sources* **156**, **2006** 497–511.
- (32) L. E. Wade, R. B. Gengelbach, J. L. Trumbley, W. L. Hallbauer, in *Encyclopedia of Chemical Technology* (Eds: H. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, G. T. Seaborg), John Wiley & Sons, New York **1981**, pp. 398-415.
- (33) A. Andersson, M. Hernelind, O. Augustsson, *Catal. Today*, **2006**, *112*, 40.
- (34) S. A. R. K. Deshmukh, M. van Sint Annaland, J. A. M. Kuipers, *Appl. Catal., A* **2005**, *289*, 240.
- (35) R. L. McCormick, M. B. Al-Sahali, G. O. Alptekin, *Appl. Catal., A* **2002**, *226*, 129.
- (36) P. Jiru, B. Wichterlova, J. Tichy, in *Proc. of the 3rd Int. Congress on Catalysis*, Royal Dutch Chemical Society, Amsterdam, **1965**, p. 1.

- (37) T.J. Yang and J.H. Lunsford, *J. Catal.*, **1987**, *103*, 55.
- (38) C.J. Machiels and A.W. Sleight, *J. Catal.*, **1982**, *76*, 238.
- (39) W.E. Fameth, F. Ohuchi, R.H. Staley, U. Chowdhry and A.W. Sleight, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 2493.
- (40) K. Brbckman, B. Grzybowska, M. Che and J.M. TatibouEt, *Appl. Catal. A* **1993**, *96*, 279.
- (41) A.J. van Hengstum, J.G. van Ommen, H. Bosch and P.J. Gellings, in Proc. 8th Int. Congr. Catal., Vol. 4, Verlag Chemie and Dechema, Berlin, **1984**, p. 297.
- (42) J.M. Tatibouet and J.E. Germain, C.R. Acad. Sci. Paris, C **1979**, *289*, 305.
- (43) J.M. Tatibouet and J.E. Germain, Bull. Sot. Chim. Fr., I **1980**, *9-10*, 343.
- (44) D.S. Kim, J.M. Tatibouet and I.E. Wachs, *J. Catal.*, **1992**, *136*, 209.
- (45) Gholamreza Moradi, Javad Ahmadpour, Mahdi Nazari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*,7672-7679.
- (46) Florian Pontzena, Waldemar Liebner, Veronika Gronemann, Martin Rothaemel, Bernd Ahlers, *Catalysis Today*, **2011**, *171*, 242– 250.
- (47) Geoffrey I.N. Waterhouse, Graham A. Bowmaker, James B. Metson, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *266*, 257–273.
- (48) Sheldon, R. A., and Kochi, J. K., "Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds." Academic Press, New York, **1981**.
- (49) Hudlicky, M., "Oxidations in Organic Chemistry." Am. Chem. Soc., Washington, DC, **1990**.
- (50) Larock, R.C., "Comprehensive Organic Transformations." VCH, New York, **1989**.
- (51) Cainelli, G., and Cardillo, G., "Chromium Oxidations in Organic Chemistry." Springer, Berlin, **1984**.
- (52) Unnikrishnan R. Pillai and Endalkachew Sahle–Demessie, *Journal of Catalysis*, **2002**, *211*, 434–444.
- (53) Ive Hermans, Eyal S. Spier, Ulrich Neuenschwander, Natascia Turra, Alfons Baiker, *Top Catal*, **2009**, *52*,1162–1174.
- (54) Franz G, Sheldon RA (**2005**) Oxidation, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH, Weinheim.
- (55) M. Qian, M.A. Liauw, G. Emig, *Appl. Catal. A* **2003**, *238*, 211.
- (56) B.M. Abu-Zied, *Appl. Catal. A* **2000**, *198*, 147.
- (57) J. Shen, W. Shan, Y.-H. Zhang, J.-M. Du, H.-L. Xu, K.-N. Fan, W. Shen, Y. Tang, *Chem. Commun.*, **2004**, *24*, 2880.
- (58) O.V. Vodyankina, S.V. Koscheev, V.T. Yakushko, A.N. Salanov, A.I. Boronin, L.N. Kurina, *J. Mol. Catal. A*, **2000**, *158*, 381.
- (59) Jiang Shen, Wei Shan, Yahong Zhang, Junming Du, Hualong Xu, Kangnian Fan, Wei Shen, Yi Tang, *Journal of Catalysis*, **2006**, *237*, 94–101.
- (60) G. Busca, *J. Mol. Catal.*, **1989**, *50*, 241.
- (61) M. Ai, *J. Catal.*, **1978**, *54*, 426.
- (62) J.M. Tatibouet and J.E. Germain, C.R. Acad. SC. Paris, C **1979**, *289*, 301.
- (63) Y.C. Liu. G.L. Griffin, S.S. Ch an and I.E. Wachs, *J. Catal.*, **1985**, *94*,108.
- (64) J.M. Tatibouet, C.R. Acad. SC. Paris, **1984**, *298*, 339.
- (65) AS. Elmi, E. Tronconi, C. Cristiani, J.P. Gomez Martin, P. Forzatti and G. Busca, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1989**, *28*, 387.
- (66) Handbook of Chemistry and Physics, 61st Ed., CRC Press, **1980 &1981**.
- (67) M. Kh. Karapet'yants and M.L. Karapet'yants, Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds, Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, MI, **1970**.
- (68) J.B. Pedley, R.D. Naylor and S.P. Kirby, Thermodynamical Data of Organic Compounds, 2nd Ed., Chapman & Hall, London, **1986**.
- (69) J.M. Tatibouët, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, *148*, 213-252.

- (70) I. Carrizosa, G. Munuera and S. Castanar, *J. Catal.*, **1977**, *49*, 265.
- (71) C. Chauvin, J. Saussey, J.C. Lavalley, H. Idriss, J.P. Hindermann, A. Kienneman, P. Chaumette and P. Courty, *J. Catal.*, **1990**, *121*, 56.
- (72) J.M. Parera and N.S.Figoli, *J. Catal.*, **1969**, *14*, 303.
- (73) G. Busca, *Catal. Today*, **1996**, *27*, 457.
- (74) R. Miranda, J.S. Chung and C.O. Bennett, in Proc. 8th Int. Congr. Catal., Vol.3, Verlag Chemie and Dechema, Berlin, **1984**, p. 347.
- (75) Jose M. López Nieto, *Topics in Catalysis*, December **2006**, Vol. *41*, Nos. 1–4.
- (76) E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young and P.H. Kasai, *J. Catal.*, **1978**, *52*, 116; US Patent 4,250,236 (**1981**) assigned to Union Carbide.
- (77) (a) K. Ruth, R. Kieffer and R. Burch, *J. Catal.*, **1998**, *175*, 16; (b) K. Ruth, R. Burch and R. Kieffer, *J. Catal.*, **1998**, *175*, 27.
- (78) M. Mezourki, B. Taouk, L. Tessier, E. Bordes and P. Courtine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, *75*, 753.
- (79) P. Botella, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez y A. Martínez-Arias, *Catal. Today*, **2003**, *78*, 507.
- (80) J.H. McCain, US Patent 4,524,236, **1985** assigned to Union Carbide.
- (81) A.T. Gutterman, R.K. Grasselli and J.F. Brazdil, US Patents 4,788,317 and 4,746,641, **1988**.
- (82) R. Catani, G. Centi, F. Trifiró and R.K. Grasselli, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, *31*, 107.
- (83) (a) R.K. Grasselli, *Catal. Today*, **1999**, *49*, 141; (b) G. Centi, R.K. Grasselli and F. Trifiró, *Catal. Today* **1992**, *13*, 661.
- (84) J. Nilsson, A.R. Landa-Cánovas, S. Hansen and A. Andersson, *J. Catal.*, **1999**, *186*, 442.
- (85) H.W. Zanthoff, W. Grunert, S. Buchholz, M. Heber, L. Stievano, F.E. Wagner and G.U. Wolf, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *162*, 443.
- (86) G. Centi, S. Perathoner and F. Trifiró, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1997**, *157*, 143.
- (87) M.O. Guerrero-Perez and M.A. Banares, *Catal. Today*, **2004**, *96(4)*, 265; M.O. Guerrero-Perez, M.A. Banares, *Chem. Común.*, **2002**, 1292.
- (88) G. Centi, F. Marchi and S. Perathoner, *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *149*, 225.
- (89) T. Ushikubo, *Catal. Today*, **2003**, *78*, 43.
- (90) T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, I. Sawaki, EP Patent 0,529, 853 A2, **1992**, assigned to Mitsubishi.
- (91) M. Vaarkamp and T. Ushikubo, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, *174*, 99.
- (92) T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki, US Patent 5,380,933, **1995** assigned to Mitsubishi.
- (93) T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo and M. Hatano, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *112*, 473.
- (94) (a) M. Aouine, J.L. Dubois and J.M.M. Millet, *Chem. Commun.*, **2001**, 1180; (b) J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois and J.C. Jumas, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *232*, 77-92.
- (95) A. Magnelli, *Acta Chem. Acnd.*, **1953**, *7*, 315.
- (96) M. Lundberg and M. Sundberg, *Ultramicroscopy*, **1993**, *52*, 429.
- (97) R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto, C.G. Lugmair, A.F. Volpe and T. Weingand, *Topics Catal.*, **2003**, *23*, 5.
- (98) D. Vitry, J.L. Dubois and W. Ueda, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *220*, 67.
- (99) H. Tsuji, K. Oshima and Y. Koyasu, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 2112.
- (100) (a) E. García-González, J.M. López Nieto, P. Botella and J.M. González -Calbet, *Chem. Matter.* **2002**, *14*, 4416; (b) E. García- González, J.M. López Nieto, P. Botella, B. Solsona and J.M. González - Calbet, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, *755*, 327.
- (101) D. Vitry, Y. Morikawa, J.L. Dubois and W. Ueda, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *251*, 411.

- (102) (a) P. DeSanto, D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, B.H. Toby, T. Vogt and Z. Krist **2004**, *219*, 152; (b) P. DeSanto, D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe and B.H. Toby, *Topics Catal.*, **2003**, *23*, 23.
- (103) R.K. Grasselli, *Catal. Today*, **2005**, *92–93*, 23–31.
- (104) J.N. Al -Saeedi, V.K. Vasudevan and V.V. Guliants, *Catal. Comm.*, **2003**, *4*, 537.
- (105) P. Botella, J.M. López Nieto and B. Solsona, *Catal. Lett.*, **2002**, *78*, 383.
- (106) M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois and J.M.M. Millet, *Topics Catal.*, **2003**, *23*, 39.
- (107) J. Holmberg, R.K. Grasselli and A. Andersson, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, *270*, 121.
- (108) M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois and J.M.M. Millet, *Catalysis Communications* **2005**, *6*, 215-220.
- (109) M. Baca, M. Aouine, J.L. Dubois and J.M.M. Millet, *J. Catal.*, **2005**, *233*, 234.
- (110) P. Botella, E. García-González, J.M. López Nieto y J.M. González -Calbet, *Solid State Sci.*, **2005**, *7*, 507.
- (111) P. Korovchenko, N.R. Shiju, A.K. Dozier, U.M. Graham, M.O. Guerrero-Perez, V.V. Guliants, *Top. Catal.*, **2008**, *50*, 43.
- (112) W. Ueda, K. Oshihara, D. Vitry, T. Hisano, Y. Kayashima, *Catal. Surv. Jpn.*, **2002**, *6*, 33.
- (113) B. Deniau, G. Bergeret, B. Jouguet, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *Top. Catal.*, **2008**, *50*, 33.
- (114) J.M.M. Millet, M. Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda, J.L. Dubois, *Appl. Catal. A*, **2003**, *244*, 359.
- (115) J.C. Vedrine, E.M. Novakova, E.G. Derouane, *Catal. Today*, **2003**, *81*, 27.
- (116) J.N. Al-Saeedi, V.V. Guliants, O. Guerrero-Perez, M.A. Banares, *J. Catal.*, **2003**, *215*, 108.
- (117) V.V. Guliants, R. Bhandari, H.H. Brongersma, A. Knoester, A.M. Gaffney, S. Han, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 10234.
- (118) (a) T. Blasco, P. Botella, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, A. Martinez-Arias, C. Prieto, *J. Catal.*, **2004**, *228*, 362; (b) P. Botella, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, B. Solsona, *Catal. Lett.*, **2003**, *89*, 249.
- (119) W. Ueda, Y. Endo, N. Watanabe, *Top. Catal.*, **2006**, *38*, 261.
- (120) P. Concepcion, P. Botella, J.M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, *278*, 45-56.
- (121) P. Botella, A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, P. Concepcion, M.I. Vazquez, *Appl. Catal. A Gen.*, **2006**, *298*, 16.
- (122) H. Tsuji and Y. Koyasu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5608.
- (123) (a) M. Hatano, K. Kayou, EP 318,295, **1988**; (b) H. Hinago, K. Hiroyuki, DE Patent 10,145,958 A1, **2001**.
- (124) W. Ueda and K Oshihara, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, *200*, 135.
- (125) Francisco Ivars, Benjamin Solsona, Enrique Rodriguez-Castellon, Jose M. Lopez Nieto, *Journal of Catalysis*, **2009**, *262*, 35–43.
- (126) F. Ivars, B. Solsona, M. D. Soriano, J. M. López Nieto, *Top. Catal.*, **2008**, *50*, 74-81.
- (127) P. Botella, J.M. Lopez Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Marquez, *J. Catal.*, **2002**, *209*, 445.
- (128) D. Vitry, Y. Morikawa, J.L. Dubois, W. Ueda, *Top. Catal.*, **2003**, *23*, 47.
- (129) A. Celaya Sanfiz, T.W. Hansen, A. Sakthivel, A. Trunschke, R. Schlögl, A. Knoester, H. Brongersma, M.H. Looi, S.B.A. Hamid, *J. Catal.*, **2008**, *258*, 35.
- (130) H. Hibst, F. Rosowski, G. Cox, *Catal. Today*, **2006**, *117*, 234.
- (131) M. Baca, J.M.M. Millet, *Appl. Catal. A Gen.*, **2005**, *279*, 67.
- (132) Magneli, A. *Acta Chem. Scand.* **1953**, *7*, 315.
- (133) Christopher S. Griffith and Vittorio Luca, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4992-4999.
- (134) N.Graciela Valente, Luis A. Arrúa, Luis E. Cadús, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *205*, 201-214.

- 
- (135) B.Ramachandra, Jung Sik Choi, Ko-Yeon Choo, Jae-Suk Sung, Sun-Dal Song, *Catalysis Letters*, November **2005**, *Vo.I 105*. Nos. 1-2.
- (136) Laura Briand, Luis Gambaro and Horacio Tomas, *Journal of Catalysis*, **1996**, *161*, 839-860.
- (137) Emma Söderhjelm, M. P. House, N. Cruise, *Top Catal*, **2008**, *50*, 145-155.
- (138) D. Zeng, H. Fang, A. Zheng, J. Xu, L. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A*, **2007**, *Chemical 270*, 257-263.
- (139) M. Bowker, A. F. Carley, M. House, *Catal Lett*, **2008**, *120*, 34-39.
- (140) Claude Rocchiccioli-Deltcheff, Ahmed Aouissi, Suzanne Launay, Michel Fournier, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, *114*, 331-342.
- (141) B. Ramachandra Bhat, Jung-Sik Choi and Tae-Hwan Kim, *Catalysis Letters*, **2007**, *Vol. 117*, Nos. 3-4.
- (142) Y. Kera, T. Oonaka, K. Yamanaka, S. Hirayama, H. Kominami, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *276*, 187.195.
- (143) J. M. Tatibouët, Hélène Lauron-Pernot, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *171*, 205-216.
- (144) H. Zhao, S. Bennici, J. Shen, A. Auroux, *Journal of Catalysis*, **2010**, *272*, 176-189.
- (145) M. D. Soriano, P. Concepción, J.M. L. Nieto, F. Cavani, S. Guidetti and C. Trevisanut, *Green Chemistry*, **2011**, *xxx*, 1-9.
- (146) S.A.R.K. Deshmukh, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *289*, 240–255.
- (147) M.J. Schwedock, L.C. Windes, W.H. Ray, *Chem. Eng. Commun*, **1989**, *78*, 45–71.