

Resumen de la Tesis doctoral titulada: “SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BRONZE-TYPE MIXED OXIDES FOR THE SELECTIVE ACTIVATION OF HYDROCARBONS”, que presenta AGUSTIN DE ARRIBA MATEOS

La presente tesis doctoral se encuentra enmarcada en un momento crucial como es el de la transición energética, en la que se pretende sustituir fuentes no renovables como son el carbón o el petróleo por alternativas renovables para la producción de energía y productos químicos de interés. Por lo tanto, el desafío es doble. Por un lado, anticiparse a la futura desaparición de fuentes fósiles en un contexto de inagotable demanda de suministro de energía, por otro, limitar de manera urgente las emisiones de gases de efecto invernadero con consecuencias nefastas tanto para la humanidad como para el planeta.

En este sentido, el uso de gas natural puede considerarse de manera estratégica como una materia prima de transición entre las demás fuentes fósiles y las fuentes renovables como el hidrógeno o la biomasa, mientras que a su vez es posible disminuir las emisiones de óxidos de carbono derivadas de los procesos industriales actuales.

De entre los compuestos químicos producidos industrialmente destaca el etileno por ser el precursor del polímero plástico más importante, el polietileno. Lamentablemente, industrialmente, el etileno se produce a través del craqueo con vapor (*Steam Cracking*) de hidrocarburos, que constituye el proceso industrial con mayor demanda de energía actualmente. En contraposición a esto, la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano, un proceso exotérmico que requiere de mucha menor cantidad de energía ha aparecido como una alternativa interesante al *Steam Cracking*, siendo los catalizadores basados en óxidos de molibdeno y vanadio, que presentan la fase cristalina conocida como M1, los que mejores propiedades catalíticas ofrecen.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo sobre la síntesis, caracterización y reactividad de óxidos metálicos mixtos que presentan la fase ortorrómbica M1, con el fin de conocer la influencia de la composición en las propiedades catalíticas de dichos materiales.

En primer lugar, se ha estudiado la síntesis hidrotermal de óxidos bimetálicos, Mo-V-O que presentan la fase M1, considerando diferentes parámetros sintéticos como la

temperatura de síntesis, atmósfera, pH del gel de síntesis, temperatura de activación o post tratamientos de purificación. Los resultados de caracterización indican que la combinación de estos parámetros es clave en la obtención no solo de la fase M1, si no de catalizadores óptimos en la ODH de etano, observándose diferencia de hasta 25 puntos porcentuales en la selectividad a etileno dependiendo de la composición de las especies en la superficie del catalizador.

En segundo lugar, se ha investigado la síntesis y caracterización de óxidos trimetálicos, Mo-V-Te-O, que presentan la fase M1 con diferentes proporciones de telurio en la estructura ($0 < \text{Te/Mo} < 0,17$), con el fin modular la acidez, la estabilidad térmica y el comportamiento catalítico de estos catalizadores. Se ha observado que la incorporación de telurio en la estructura de la fase M1 supone un aumento considerable de la estabilidad térmica de los catalizadores, así como de la selectividad a etileno.

Posteriormente, se ha llevado a cabo un estudio comparativo entre catalizadores bi-, tri- y tetrametálicos (Mo-V-Te-Nb-O), de la influencia de la composición y/o la activación térmica de los diferentes materiales sobre las propiedades catalíticas. Los resultados obtenidos sugieren una correlación entre la composición superficial y temperatura de activación de los catalizadores con la selectividad a etileno. Así, se ha encontrado una relación directa entre la concentración relativa de especies V^{4+} en la superficie del catalizador (obtenida mediante de espectroscopia de fotoemisión de rayos-X, XPS) y la selectividad a etileno. Además, y dado que todos estos óxidos mixtos pueden considerarse como semiconductores, se llevó a cabo un estudio electroquímico de los catalizadores. Estos resultados sugieren que, materiales que mostraron una mayor selectividad a etileno, (el catalizador Mo-V-O activado a 400 °C; y los catalizadores Mo-V-Te-O y Mo-V-Te-Nb-O activados a 600 °C), presentan una mayor concentración de especies V^{4+} en la superficie y mayores valores de resistencia eléctrica.

Por último, se ha llevado a cabo un estudio comparativo entre los sistemas catalíticos que, en la literatura, presentan los mejores resultados catalíticos para ODH de etano: i) óxido de vanadio soportado sobre alúmina ($\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$); ii) óxido de níquel promovido con estaño (Sn-NiO); y iii) el catalizador Mo-V-Te-Nb-O (M1) optimizado en este trabajo. Los resultados catalíticos obtenidos, así como los resultados de caracterización (mediante técnicas de caracterización convencionales e in situ), muestran importantes diferencias en la selectividad a etileno a altas conversiones de etano, como consecuencia de la mayor o menor degradación de etileno en cada catalizador. En ese sentido, el catalizador basado

en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb-O presenta una muy baja reactividad a la combustión de etileno (lo que favorece una alta selectividad durante la ODH de etano), mientras que los otros dos sistemas catalíticos presentan una reactividad para la combustión de etileno mucho mayor (lo que reduce sustancialmente la selectividad a etileno durante la ODH de etano, especialmente a altas conversiones de etano). Estos resultados se discuten en función de las propiedades de adsorción de etano y etileno en cada catalizador.